

Vliv stavu povrchu vysoce legovaných žáropevných ocelí na jejich odolnost k oxidaci

Influence of surface state of high alloyed creep resistant steels on their oxidation resistance

Bystrianský J.^{1,2}, Šeřfl V.¹, Sajdl P.¹, Fojt J.¹, Bábková P.²

¹ VŠCHT Praha

² RMTVC VŠB TU Ostrava

E-mail: bystriaaj@vscht.cz

Podmínky aplikace vysoce legovaných austenitických ocelí lze rozdělit podle charakteru a mechanismu tvorby ochranné vrstvy, která brání jejich intenzivnější celkové korozi. Při vzniku ochranné, pasivační vrstvy mechanismem nízkoteplotní oxidace (tj. do teplot 200-300°C) mají oceli charakter materiálů korozivzdorných. Při vyšších aplikačních teplotách, kdy ochranná oxidická vrstva má charakter oxidu vysokoteplotního (při teplotách nad 300°C), slouží tyto oceli jako materiály žárovzdorné či žáropevné. Dosažení optimální korozní odolnosti v obou aplikačních oblastech závisí mj. na stavu povrchu, avšak odlišným způsobem. Rozhodující vlivy stavu povrchu jsou diskutovány v tomto článku.

The conditions of application of highly alloyed austenitic steels can be distinguished according to the character and mechanism of formation of the protective layer, which prevents them from more intensive corrosion. When the protective passive layer forms as a result of the low-temperature oxidation mechanism (i.e. up to the temperatures of 200-300 °C), the steels have a character of stainless materials. At higher application temperatures, when the protective oxidic layer has a character of a high-temperature oxide (at temperatures exceeding 300°C), the steels are used as heat-resistant materials. Achieving optimal corrosion resistance in both application areas depends on the state of the surface - but in different ways. The decisive impacts of the surface state are discussed in the article.

ÚVOD

Korozní odolnost vysoce legovaných austenitických ocelí (Fe – Cr – Ni) je vyvolána přítomností oxidické bariéry, vznikající v prostředí obsahujícím kyslík ve volné či vázané formě. Různé mechanismy vzniku bariéry jsou příčinou toho, že stav povrchu oceli se projeví odlišným způsobem. Zatímco ve vodném prostředí při teplotách do 280-300°C, kdy vzniká amorfni či nanokrystalická pasivující vrstva konstantní tloušťky (< 10 až 100 nm), je dominantním chemický stav povrchu, při teplotách vyšších, kdy krystalická vrstva roste difúzním mechanismem (zbrzděný růst), zpravidla rozhoduje fyzikální stav povrchu. Praktickým důsledkem výše uvedených závislostí je odlišný optimální způsob úpravy povrchu vysocelegovaných materiálů pro podmínky vody vysokých parametrů a přehřátou páru, tzn. prostředí s nimiž jsou tyto oceli ve styku v zařízeních jaderné a klasické energetiky.

EXPERIMENT

Stav povrchu vysoce legovaných austenitických ocelí

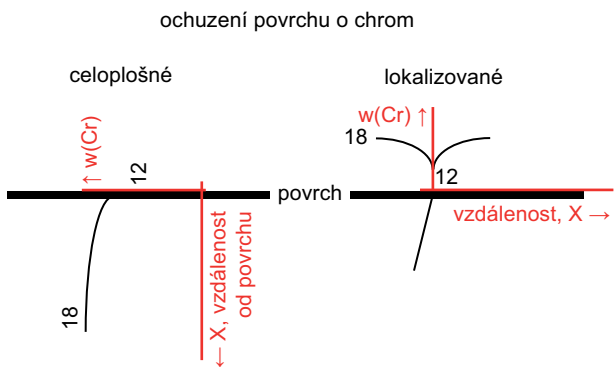
Ve vodných prostředích bez aktivátorů jsou vysoce legované austenitické oceli chráněny vůči celkové korozi oxidickou bariérou, různé povahy. Ochranný charakter vrstvy silně závisí na stavu povrchu, na němž příslušný oxid vzniká. K negativní změně povrchové kvality těchto materiálů, tj. snížení korozní odolnosti, může dojít nevhodným ovlivněním chemického a fyzikálního stavu povrchu. Podle podmínek (zejména teploty) expozice se to může projevit vznikem povrchové koroze, nadměrným únosem oxidů do vodného prostředí, či vysokou rychlostí růstu oxidické vrstvy v parní fázi, [1-7].

Chemický stav povrchu

Chemický stav povrchu je parametrem přímo určujícím korozní odolnost korozivzdorné slitiny, je vyjádřen

koncentrací základních legujících prvků na povrchu a chemickou homogenitou povrchových vrstev (v rovině povrchu i do hloubky materiálu), [2, 3]. Výskyt chemických heterogenit, tj. oblastí s koncentračním profilem některého z prvků matrice (nejčastěji ochuzených oblastí chromem nebo obohacených uhlíkem), přítom-

nost vměstků a cizorodých kontaminantů, může přímo nebo nepřímo (např. v kombinaci s nevhodným fyzikálním stavem nebo tepelným ovlivněním, zvl. svařováním) zásadně snížit korozní odolnost povrchu legovaného materiálu. Povrchová povaha tohoto jevu se však projeví tím, že po „odkorodování“ nebo po chemickém odstranění (mořením) takto negativně ovlivněného povrchu se korozní odolnost materiálu téměř nebo zcela vrátí na úroveň odpovídající nominálnímu obsahu Cr (Mo, aj.) na povrchu.

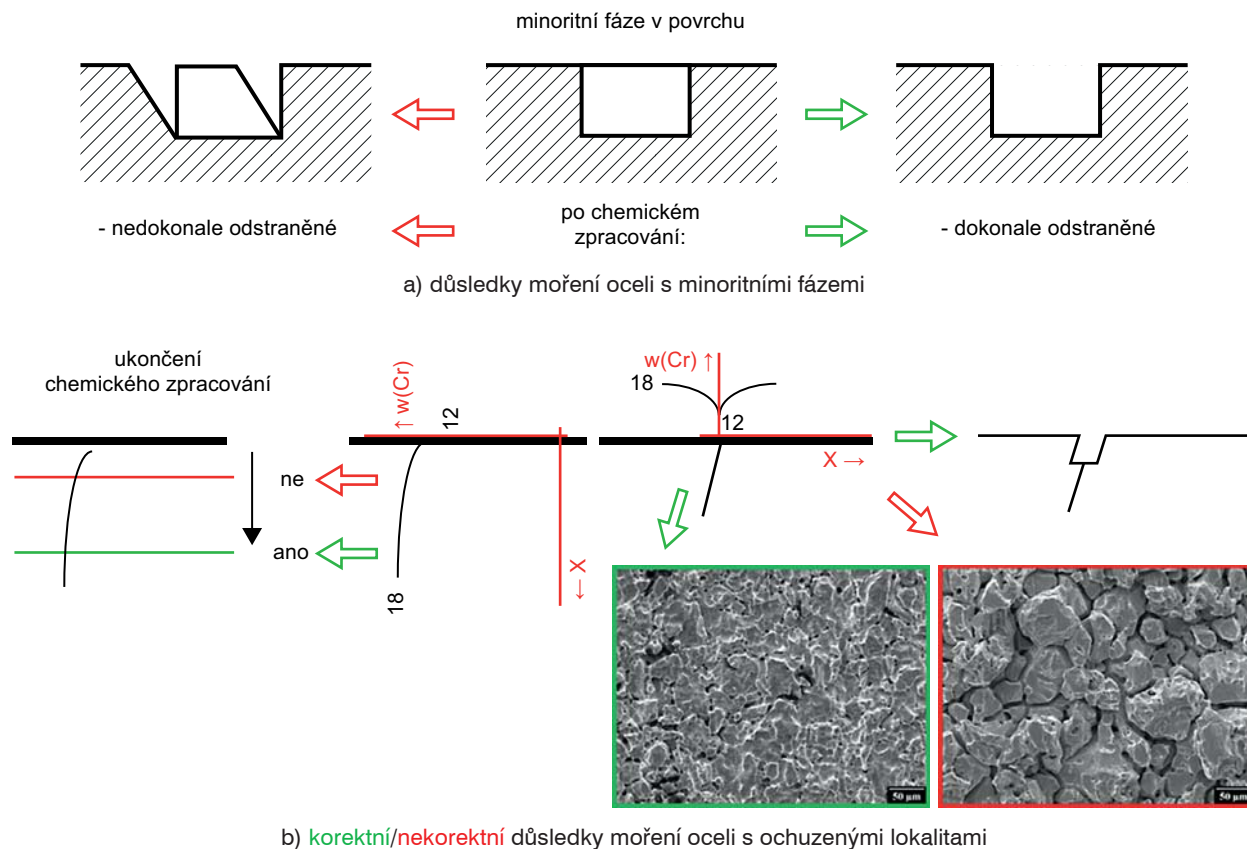


Obr. 1. Povaha povrchových oblastí ochuzených o legující prvek, nejčastěji o chrom, [2, 3]

Fig. 1. Surface area depleted of alloying element, most frequently Cr, [2, 3]

Fyzikální stav povrchu

Fyzikální stav povrchu je charakterizován zejména jeho makro- až mikromorfologií (konstrukční štěrbinny, rýhy, nečelistvosti povrchu, drsnost, vrypy, stopy po broušení, trhliny atp.) popř. přítomností částic, stínících povrch rovnoměrnému přístupu korozního prostředí, [2, 3]. Mikromorfologie povrchu, a tedy i jeho fyzikální stav, je ovlivněna zejména mechanickými postupy opracování, popř. nekorektními postupy chemického zpracování, Obr. 2.



Obr. 2. Tvorba optimálního chemického a fyzikálního stavu povrchu chemickým zpracováním a možné dopady nekorektního provedení této operace, [2,3]

Fig. 2. Optimal chemical and physical surface treatment and possible negative impacts of this procedure

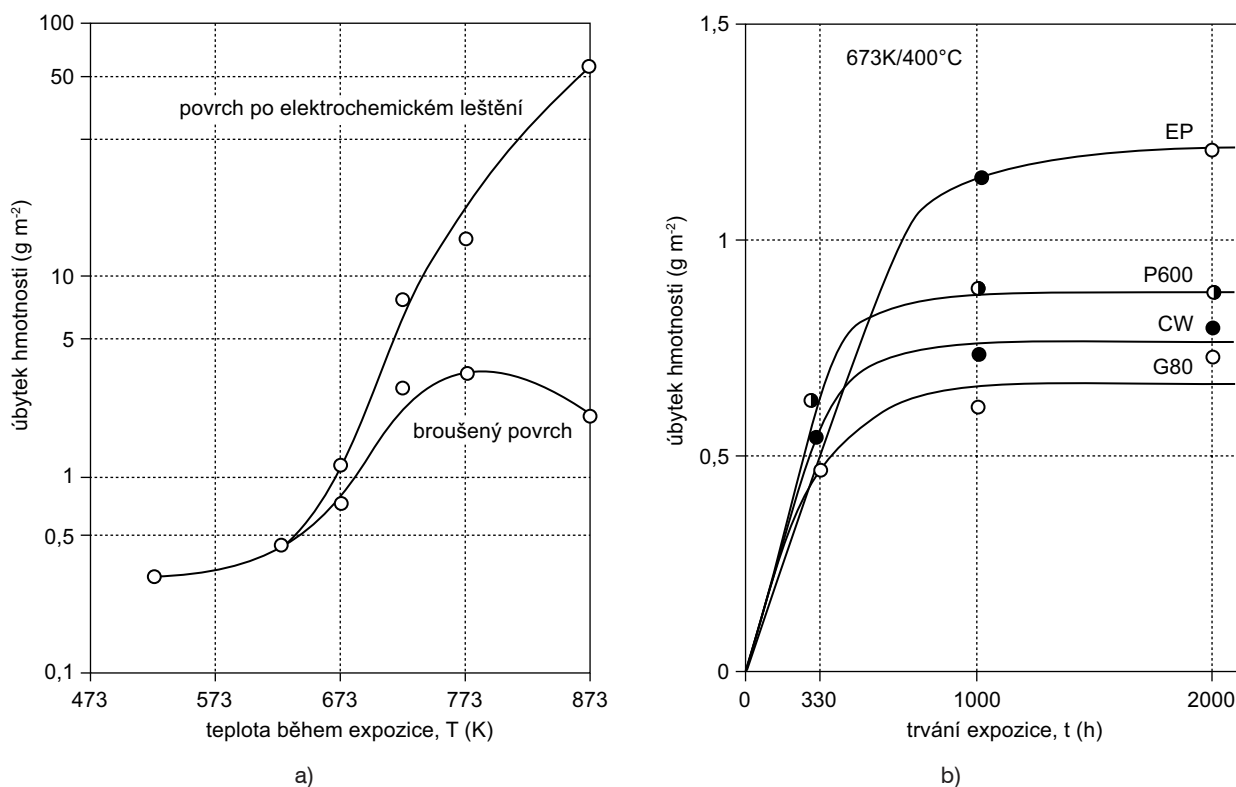
Stav povrchu vysoce legovaných ocelí zajišťující jeho optimální korozní odolnost

Dosažení optimálního stavu povrchu je možné vhodnou kombinací chemického složení oceli a dosažením optima ve stavu povrchu fyzikálního a chemického, Obr. 2, [2, 3]. Pro vysoce legované oceli je dosažení optima korozního chování závislé na očekávaných užitných vlastnostech, proto se mohou postupy lišit pro oceli korozivzdorné či žáruvzdorné.

Koroze austenitických ocelí při teplotách vodného prostředí do 250-300°C

Korozní odolnost vysoce legovaných austenitických ocelí (Fe – Cr – Ni) je vyvolána přítomností oxidické bariéry, vznikající v prostředí obsahujícím kyslík ve volné či vázané formě. Rychlost rovnoměrné koroze vysoce legovaných ocelí v neutrálních vodných prostředích bez aktivátoru, je při teplotách do 250-300°C velmi nízká, [5, 7]. Povrch je chráněn i při těchto teplotách amorfni

až nanokrystalickou oxidickou vrstvou. Její tloušťka se s časem nemění, dosahuje limitní hodnoty, která není obecně na teplotě příliš závislá, ($t < 10-100$ nm). Korozní odolnost korozivzdorných ocelí ve vodných prostředích za normálních a mírně zvýšených teplot je závislá jak na jejich základním chemickém složení, tj. obsahu legujících prvků, tak i na stavu povrchu, [3,7]. Vliv složení oceli se projevuje při tvorbě ochranné oxidické/pasivní vrstvy. Snížení korozní odolnosti povrchové vrstvy korozivzdorných materiálů se může negativně projevit již za poměrně mírných korozních podmínek (atmosféra, neutrální vodné roztoky atp.) výskytem povrchové nebo za přítomnosti aktivátorů i lokalizované koroze. Je známo (a využíváno), že chemické úpravy povrchu (chemické/elektrochemické leštění, moření), které umožňují odhalení bezdeformačního povrchu oceli, snižují množství korozních produktů vstupujících do vodného (l) prostředí při teplotách $t < 290^\circ\text{C}$, naopak plastická deformace povrchu, vedoucí až ke zjemnění zrna v podpovrchové oblasti oceli, se projevuje vyšší tvorbou suspendovaných oxidických produktů (oceli se chovají jako korozivzdorné), při vyšších teplotách a v parním prostředí je tato tendence opačná,



Obr. 3. Vliv úpravy povrchu na úbytek hmotnosti austenitické chromniklové oceli Cr18Ni10 po expozici vodě a páře; EP – povrch po elektrochemickém leštění, P600 – hrubé leštění (zrnitost 600), CW – povrch po tváření zastudena, G80 – povrch po hrubém broušení (zrnitost 80), [4, 5]

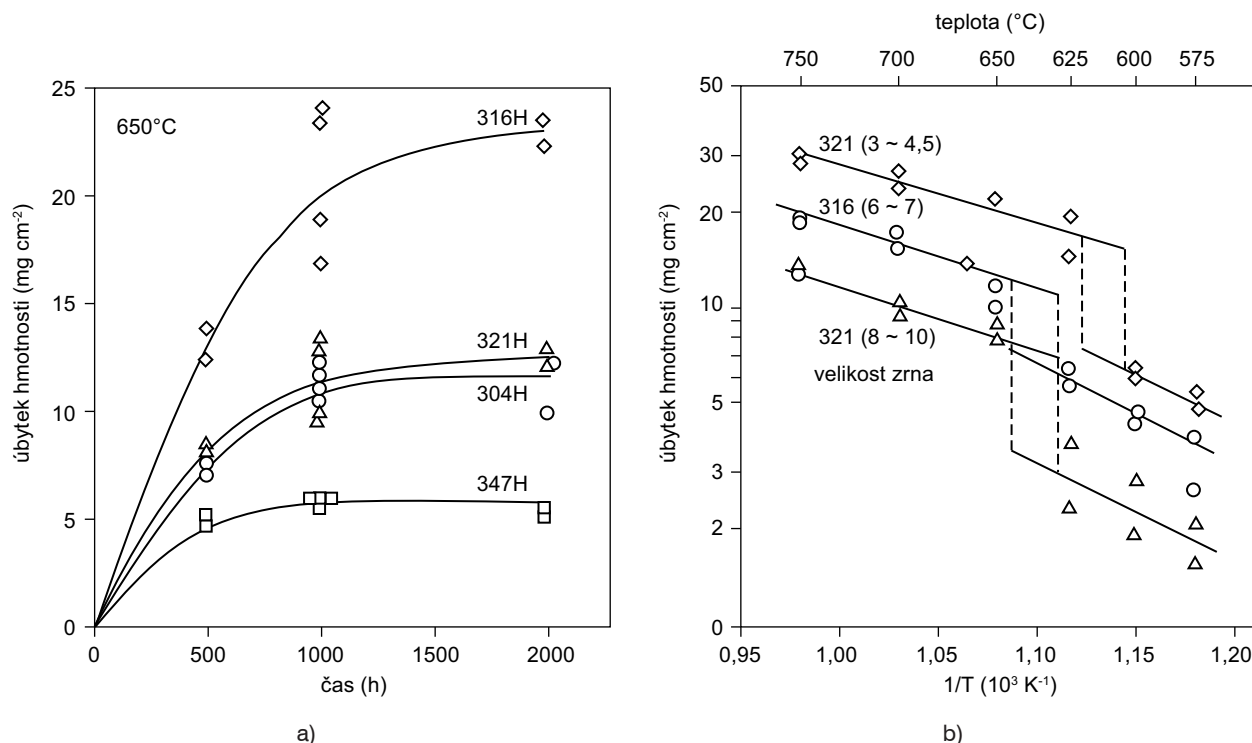
Fig. 3. Influence of surface treatment on mass loss of steel Cr18Ni10 after exposure in water and steam; EP – electrochemical polishing, P600 – rough polishing, CW – surface after cold working, G80 – rough grinding, [4, 5]

tzn. vysoce legovaná ocel se chová jako materiál žárovzdorný a zjemnění zrna v povrchové vrstvě plastickou deformací zlepšuje kvalitu rostoucí oxidické vrstvy a snižuje množství uvolněných oxidů, Obr. 3. Běžně se tohoto vlivu využívá pro zlepšování odolnosti vůči oxidaci austenitických vysoce legovaných ocelí při mnohem vyšších teplotách, panujících v přehřívácích (450-600°C).

Oxidace austenitických ocelí v přehřáté páře

Za teplot vodného prostředí vyšších než 300°C, se mění růstový mechanismus vrstvy (látkový transport ve vrstvě) a přirozená, nativní oxidická vrstva přechází na masivnější vrstvu vysokoteplotního oxidu, který je krystalický, a jehož tloušťka již je funkcí teploty a doby expozice. Je známo, že i v parním prostředí může být ovlivněno korozní chování vysoce legované austenitické CrNi oceli, úpravou jejího povrchu. Příznivý vliv mechanické předúpravy povrchu na korozní a erozní odolnost v přehřáté páře se zvyšuje s teplotou pracovního média. Pod teplotou (350°C) 623 K není rozdíl mezi úpravou povrchu broušením a elektrochemickým leštěním. Elektrochemicky leštěné oceli jsou méně výhodné než mechanicky upravený povrch oceli při teplotách nad (350°C) 623 K. Změna vlivu stavu povrchu se významně

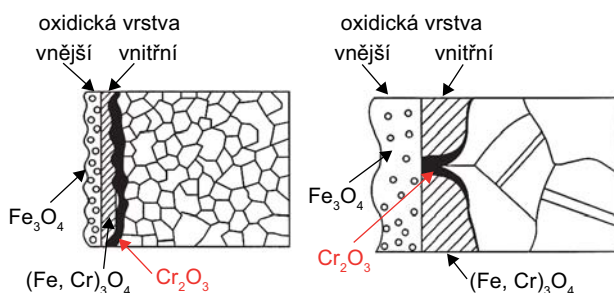
projeví pro oceli určené do přehříváků páry, v nichž jsou stabilní vysoce legované austenitické oceli (w(Cr) 16 až 22 hm.% + Ni), které mají vysokou creepovou pevnost. I přes velmi dobrou oxidační odolnost těchto ocelí bývá pozorováno jejich specifické poškození, vyvolané spontánním uvolněním části vzniklé oxidické vrstvy, epitaktické části, tzv. exfoliací; u ocelí s feritickou strukturou (nebo z ní odvozených) dochází spíše k prýskání oxidických vrstev, tzn. jejich uvolnění přes celou tloušťku, [1]. Tato problematika je známa a studována už poměrně dlouho, v 60. letech byly popsány případy nadměrné tvorby a uvolňování oxidů v jaderných elektrárnách a v současné době je stále jedním z častých procesů, jímž je snižována provozuschopnost pracujících elektráren, [14]. Příčinou poruch přehříváků jsou uvolněné oxidy, shromážděné v určitých pozicích přehříváků a blokujících průtok média trubkou. Z té doby je již znám fakt vlivu stavu povrchu na průběh vysokoteplotní oxidace u austenitických ocelí (Fe – Cr – Ni) a vliv kyslíku na rychlost a lokalizovaný průběh oxidace u legovaných ocelí [1,10,11]. Zatímco u povrchů exponovaných vodné fázi (l), dochází k menšímu únosu oxidů do vodné fáze na površích elektrochemicky opracovaných, v parní fázi naopak dochází k omezení oxidačního procesu zjemněním zrna v povrchové vrstvě např. plastickou deformací; tento efekt



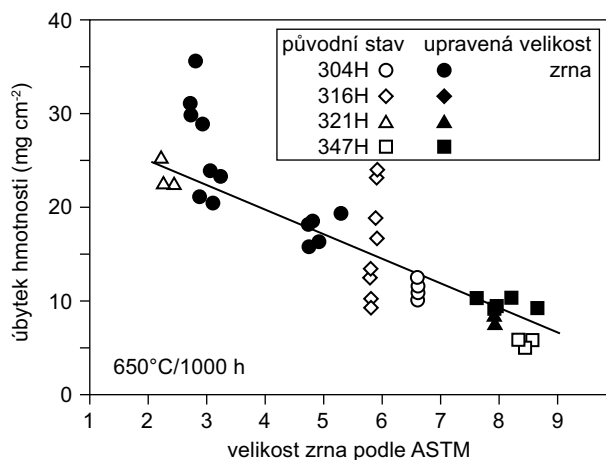
Obr. 4. Odolnost ocelí používaných pro přehřívákové trubky v páře a) v závislosti na čase; b) v závislosti na teplotě, doba oxidace 1000 h a velikosti zrna, [10]

Fig. 4. Oxidation resistance of steels used for superheater tubes in steam; oxidation period 1000 h; a) time dependence, b) temperature dependence

je z pochopitelných důvodů samozřejmě využitelný při teplotách páry od 550°C do 650°C. Ověřovány byly i další metody, kromě tryskání povrchu, zmírňující poškození oxidických vrstev na austenitických ocelích jako např. nitridace ocelí stabilizovaných, chromování nebo chromátování vnitřního povrchu, apod. U všech metod založených na úpravě povrchu (v současné době je nejvíce používáno tryskání, popř. hladicí převálcování), je však problémem narušení této úpravy na svarových spojích montážních. K nejčastějšímu výskytu mechanického poškození oxidické vrstvy v přehřáté vodní páře, v přehřívácích, dochází po době provozu 1 až 5 let; při teplotách páry pod 530-540°C je však výskyt tohoto jevu minimální. Režimem, kdy dochází většinou k mechanickému poškození oxidické vrstvy jsou režimy spojené s ochlazením teplosměnných ploch (regulační vstříky, snížení teploty páry, odstavení bloku apod.), [10,13, 14].



Obr. 5. Vliv velikosti zrna na tvorbu oxidické vrstvy, [10,14]
Fig. 5. Influence of grain size on oxidation, [10,14]



Obr. 6. Odolnost ocelí používaných pro přehřívákové trubky v páře 650°C / 1000 h v závislosti na velikosti zrna, [10]
Fig. 6. Oxidation resistance of steels for superheater tubes in steam at 650°C / 1000 h as function of grain size, [10]

Vliv teploty a doby expozice

Austenitické materiály používané do prostředí přehřáté páry (přehříváky) lze seřadit podle hmotnostních úbytků při 650°C při stejné době expozice takto: 347H < 304H < 321H < 316H, Obr. 4, Obr. 6. S rostoucí dobou expozice se rapidně zvyšují úbytky materiálu (do 1000 h), s maximem v čase kolem 2000 h expozice. Parabolický zákon se uplatňuje především v počátečních fázích oxidace, ovšem po překročení 1000 h expozice jsou již úbytky lineární; nalezení rovnic přesně popisujících rychlost oxidace je obtížné dokonce i u materiálů s upravenou velikostí zrna. Obr. 6 ukazuje hmotnostní úbytky jako funkci teploty (575-750°C), ke skokové změně dochází při teplotách 600-650°C. Odpovídá to i zkušenost z reálného provozu elektráren, u nichž bylo zjištěno, že k exfoliaci nedochází u bloků pracujících s parou o teplotě nižší než 538°C. Teplota tohoto přechodu se zvyšuje s klesající velikostí zrna.

Vliv velikosti zrna austenitických ocelí na kinetiku oxidace

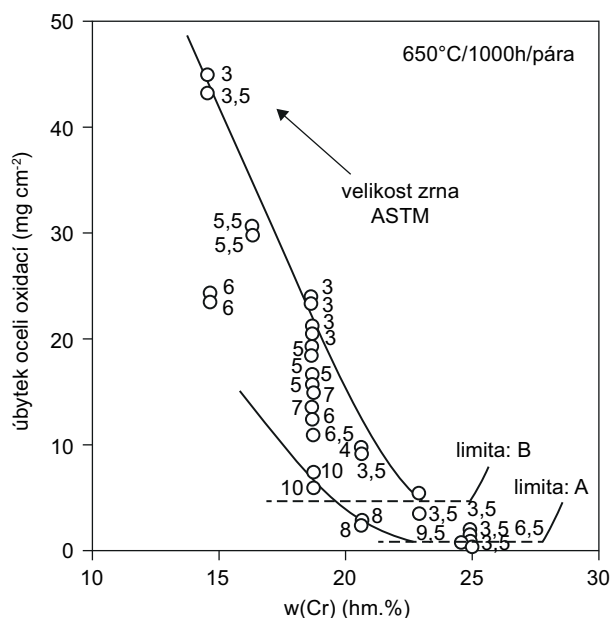
Vliv velikosti zrna u austenitických ocelí na průběh oxidace v páře je znám, Obr. 5, Obr. 6, Obr. 7, [10,14]. Rychlost oxidace je značně závislá na velikosti zrna, ale jen nevýznamně na typu použitého materiálu. Z porovnání materiálů AISI 321 a 316 při stejné velikosti zrna (ASTM 6) vykazují vyšší odolnost oceli na základě obsahu chromu (pozorovatelný je již vliv rozdílu o 1-1,5 hm.% Cr); zpravidla jsou to oceli typu 321, vzhledem k vyššímu střednímu obsahu Cr v těchto ocelích. Vliv zjemnění zrna souvisí se zvýšením toku Cr směrem k povrchu u oceli jemnozrnných, tzn. má funkci dalšího vnitřního zdroje Cr pro odolnost vůči oxidaci, [10].

U ocelí s nízkým obsahem Cr nebyl vliv zjemnění zrna a zpevnění povrchu pozorován. Při srovnání ocelí s konstantním obsahem Cr je taktéž patrný vliv obsahu křemíku. K posuzování odolnosti ocelí při zkrácených expozičních testech (650°C/1000 h/pára) byla stanovena limita podle níž je možné oceli srovnat podle odolnosti v závislosti na materiálových a dalších parametrech, (45 mg m⁻² h⁻¹), Obr. 4, Obr. 6, Obr. 7. Pro dosažení této limity je pro ocel s velikostí zrna ASTM 10 nutný obsah 19 hm.% Cr, pro ocel se velikostí zrna ASTM 4 až 23 hm.% Cr. Vliv velikosti zrna přestává být významný při překročení 25 % Cr, to zároveň vyžaduje zvyšování obsahu Ni pro zachování austenitické struktury, Obr. 7. Efektivní je i legování oceli křemíkem, zvláště u materiálů s nízkým obsahem Cr; 2% Si v oceli se 16% Cr vede k úplnému zamezení exfoliace v páře, Obr. 7. Křemík má mnohem menší vliv v oceli s 20% Cr než u oceli s 16% Cr.

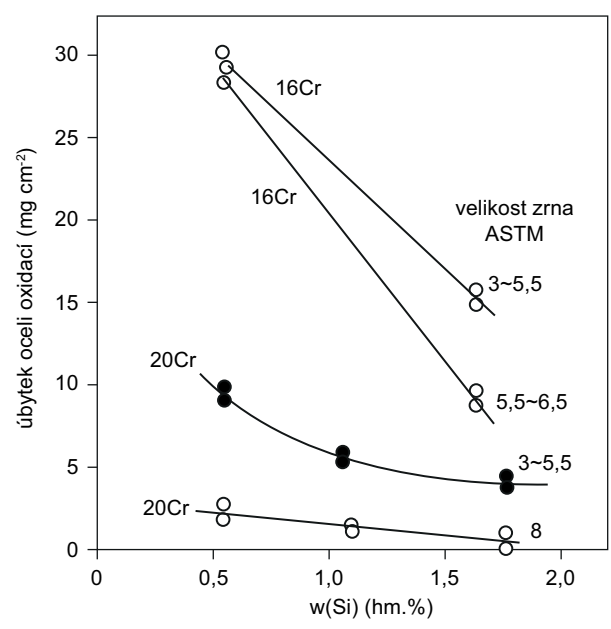
S využitím podkladů pro program DIALIFE byl odhadnut průběh intenzity oxidace ocelí s austenitickou strukturou standardního provedení a s upraveným vnitř-

ním povrchem, Obr. 8. Vliv speciálních povrchových úprav, vedoucích ke zjemnění zrna v podpovrchové oblasti oceli, je patrný, [8].

Kromě materiálových parametrů, úpravy povrchu je kinetika oxidace ovlivněna i parametry pracovního prostředí. Základní údaje o podmínkách růstu oxidické



a)

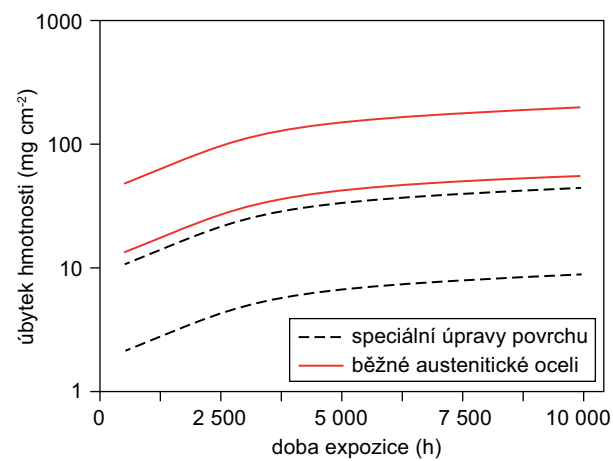


b)

Obr. 7. Vliv složení austenitických ocelí na odolnost vůči oxidaci v prostředí páry 650°C / 1000 h; vliv obsahu chromu, křemíku a velikosti zrna
Fig. 7. Influence of austenitic steels composition on oxidation resistance in steam environment 650°C / 1000 h; influence of Cr and Si content and grain size

vrstvy pro vysoce legované oceli exponované vodě vysokých parametrů, byly v minulosti ověřovány pro komponenty jaderné energetiky, [11-13]. Pro oceli komponent vystavených přehřáté páře byly využity poznatky hodnocení výřezů řádných či vynucených z provozovaných elektráren a tepláren, [15]. Výsledky těchto prací vyústily mj. v úpravu podmínek kyslíkového režimu v elektrárnách provozovaných ČEZ,a.s., [15,16]. Základním poznatkem bylo prokázání odlišného vlivu kyslíku na uhlíkové – nízkolegované oceli a oceli vysoce legované, které lze formulovat zkráceně takto:

- a) pro udržení dobré korozní odolnosti nelegovaných ocelí je nutná ve vodě (l) koncentrace kyslíku max. 150 µg kg⁻¹ (v nepřímé závislosti na pH) - v prostředích s vyšším obsahem soli (vodivostí κ* > 0,5 µS cm⁻¹) dochází k intenzifikaci koroze nelegovaných ocelí;
- b) vysoce legované oceli (Cr, Ni) se při zvýšené koncentraci kyslíku (podle teploty) dostávají do nebezpečné oblasti výskytu lokalizovaného poškození selektivní oxidací po hranicích zrn popř. až do oblasti korozního praskání;
- c) vliv kyslíku na rychlost růstu a stabilitu oxidické vrstvy nelze jednoduše vyhodnotit, rychlost oxidace na vzduchu (0,1 MPa) a v prostředí vodní páry je zhruba 10 až 20× rychlejší v páře; vyšší obsahy kyslíku v páře (>1mg kg⁻¹) zvyšují parabolickou konstantu 10-100× a vysoce legovaných ocelí;
- d) proniky kyslíku do přehřáté páry jsou pro oceli nízkolegované nepotřebné, pro vysoce legované oceli jsou škodlivé, z hlediska produkce transformačních pnutí a zvýšení lokalizovanost oxidace.



Obr. 8. Odhad rozdílného chování ocelí se speciální úpravou povrchu (jemné zrna, plastická deformace) a běžných austenitických ocelí; pára 600°C, [8]
Fig. 8. Estimation of different steel behaviour with special surface treatment (fine grain, plastic deformation) and common austenitic steels, steam 600°C, [8]

Experimentální ověření vlivu stavu povrchu na odolnost k oxidaci

Pro ověření některých vlivů byl realizován experimentální program, v němž byly využity X6CrNiMo17-13-2, X10CrNiCuNb18-9-3 ve formě trubek, které byly pro experimenty upraveny. Ověřován byl jednak vliv morfologie povrchu a jednak jeho zpevnění.

Vliv morfologie a zpevnění povrchu na odolnost austenitické oceli k oxidaci

K experimentům byly použity výřezy dvou trubek z oceli X6CrNiMo17-13-2 s různým stavem povrchu; byl použit jednak vzorek po standardně provedeném moření (vzorek označen N), Obr. 10, a vzorek s povrchem čtenitějším, s hlubším naleptáním hranic austenitických zrn, tj. klasickým projevem tzv. přemoření oceli (ozn. P),

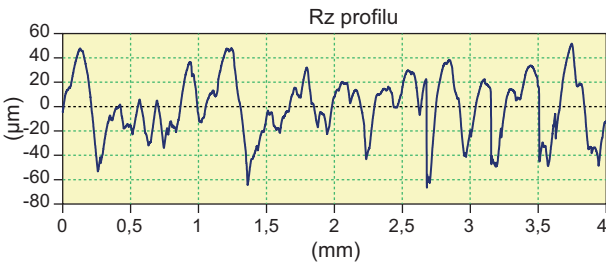
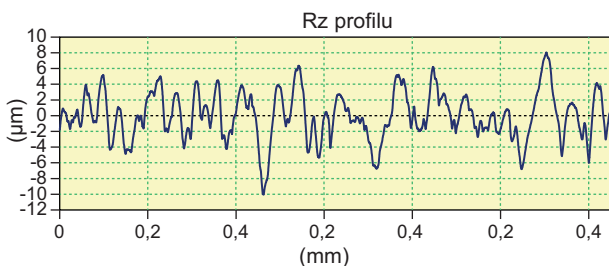
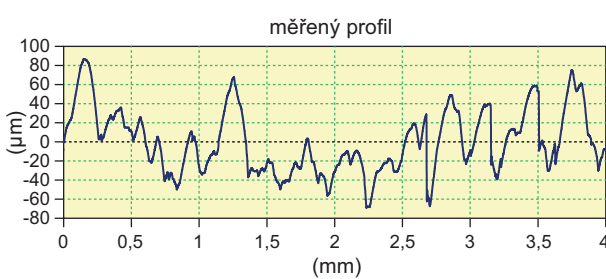
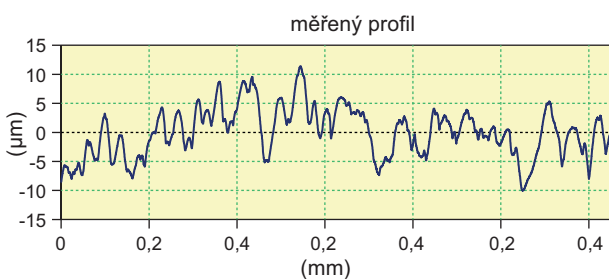
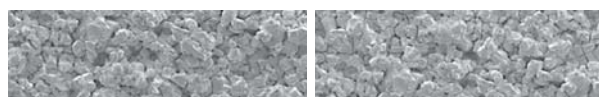
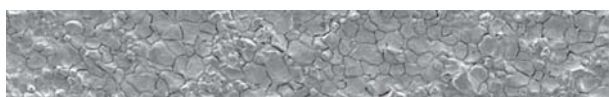
Obr. 11; u tohoto vzorku bylo patrné bylo i částečné odhalení austenitických zrn nebo jejich větších shluků, které se částečně uvolňovaly při otěru. U obou vzorků byla v podélném směru vyhodnocena drsnost a poměr mezi skutečnou a geometrickou plochou. Podle očekávání byly zjištěny významné rozdíly, Tab. 1, Obr. 9.

U vzorků byla provedena rovněž analýza povrchové vrstvy, jejímž cílem bylo ověření případného masivnější ochuzení povrchu o chrom, které by v první fázi expozice mohlo ovlivnit rychlost oxidace. Ochuzení povrchu o chrom však nebylo prokázáno, Tab. 2.

Vzorky se standardním povrchem (NORM) byly použity i pro experimenty k ověření vlivu tryskání. Trubkové vzorky byly ztenčeny z vnějšího povrchu soustružením (pro zvýšení citlivosti při detekci hmotnostních změn) na tloušťku stěny 1,2-1,6 mm. Po opracování byly vzorky tepelně přepracovány 1050°C/6 min /voda. Vzniklé oxidy byly z vnějšího i vnitřního povrchu

Tab. 1. Základní parametry drsnosti vnitřního povrchu trubek / Basic parameters of inner surface roughness of tubes

Charakteristika drsnosti povrchu, μm	Standardní, N			Přemořený, P		
R_a , střední aritmetická úchylka profilu	2,4	–	3,1	12	–	20
R_z , největší výška nerovností profilu	12	–	15	68	–	99
R_{Sm} , střední rozteč nerovností profilu	50	–	65	189	–	265
R_q , směrodatná odchylka od profilu	3	–	3,7	15	–	24
Poměr S_O (skutečný povrch : geometrický povrch)	1,8-2,2			7,8-10,2		



a) vzorek N

b) vzorek P

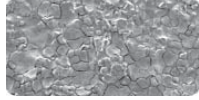
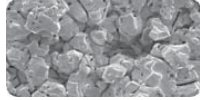
Obr. 9. Porovnání drsnosti vnitřního povrchu trubek
Fig. 9. Comparison of inner roughness of tubes

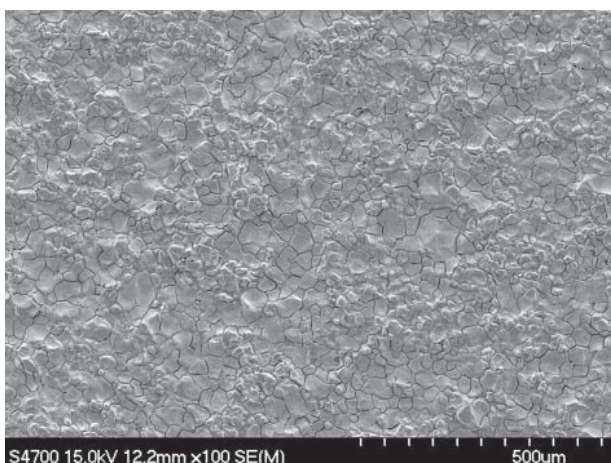
trubkových vzorků odstraněny mořením ve směsi HNO₃ + HF (18 + 2,5% hm.), jedna část vzorků byla tryskána na vnější i vnitřní straně pro zpevnění povrchu (balotina, 15 min), druhá část byla použita pouze v mořeném stavu.

Oxidační experimenty byly provedeny pro obě skupiny vzorků. Po určitých časových intervalech byla zaznamenávána změna hmotnosti, vzhledu vnitřního povrchu popř. přilnavost vzniklého oxidu. Po ukončení oxidačních experimentů byly oxidy šetrně odstraněny a zjištěna změna hmotnosti, a tak vyhodnocen úbytek oceli přechodem do oxidu.

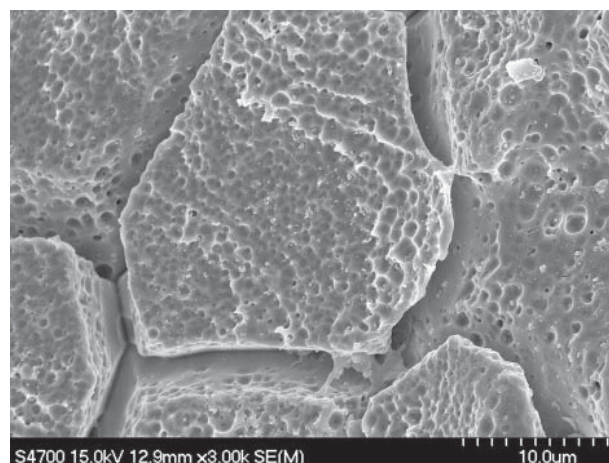
Zkoušky proběhly ve vzduchu při teplotě 650°C. Změna vzhledu povrchu byla sledována v počáteční fázi zejména u vzorků s odlišnou povrchovou morfológií, u nichž byly tyto změny nejvýraznější; zrnitá struktura byla oxidací vizuálně zvýrazněna a byly stále patrné částice vzhledu austenitických zrn; charakter povrchu zůstával zachován i během dalších cyklů.

Tab. 2. Výsledky lokální chemické analýzy povrchové vrstvy / Local analyses of surface layer

Prvek	Ocel	Obsah prvku, hm. %	
		Standardní – N	Přemořený – P
O	–	0,29	1,2
Si	0,47	0,42	0,53
Cr	16	17	17
Fe	70	67	67
Ni	9,5	8,6	9,1
Mo	4,1	6,8	4,2
Typ povrchu:		Standardní – N	Přemořený – P
Vzhled analyzovaného povrch			

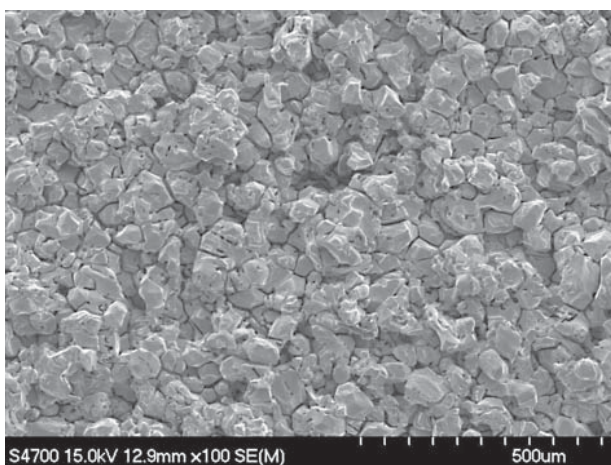


a)

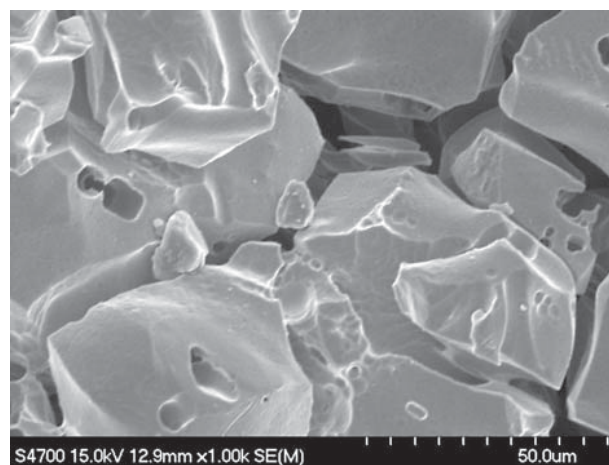


b)

Obr. 10. Vzhled povrchu se standardní morfológií – ozn. N
Fig. 10. Surface with standard morphology



a)



b)

Obr. 11. Vzhled přemořeného povrchu – ozn. P
Fig. 11. Overpickled surface

Změna kompaktnosti oxidické vrstvy nebyla v dosažených dobách expozice zjištěna.

Detailnějším hodnocením oxidovaného povrchu bylo zjištěno, že tenká oxidická vrstva překryje mírně naleptané hranic zrn, na nichž rostou větší částice oxidů, Obr. 12.

Členitější povrch po době oxidace do 422 h, se během oxidace pokrýval kubickými částicemi (spinel) rovněž, ovšem původní oddělené částice zůstaly zachovány, jejich hrany se zaoblily. Soudržnost oxidické vrstvy s povrchem nevykazovala náznaky extrémního chování.

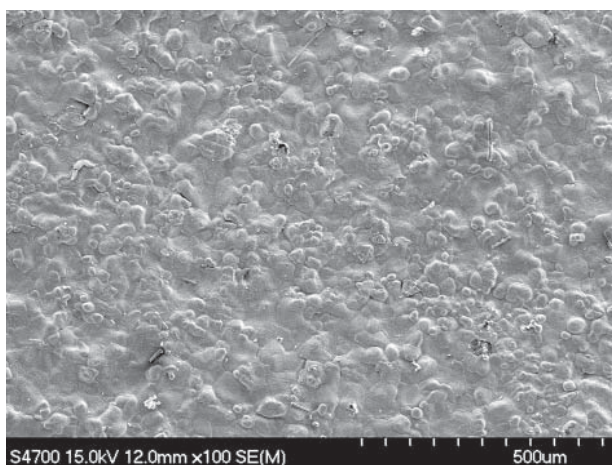
Průběh oxidace s časem, představující přírůstek oxidu mezi jednotlivými časy, nelze považovat za údaje pro porovnání kinetiky oxidace absolutně, ale relativně. Lze usoudit, že charakter závislost je řízen srovnatelnými zákonitostmi u obou typů vzorků s odlišným povrchem (NORM × PREM); o absolutní tloušťce oxidu rozhoduje

při jinak stejném chemickém složení povrchu (obsah Cr) spíše skutečný geometrický povrch, který je u členitějšího vzorku vyšší, Obr. 14.

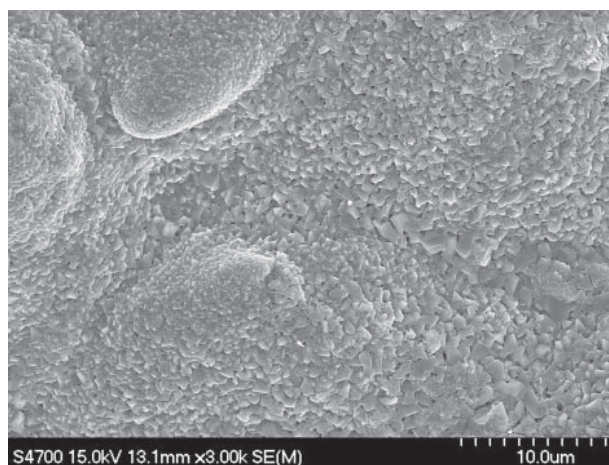
Vliv tryskání povrchu se podle očekávání projevil pozitivně, tj. snížením množství vznikajícího oxidu. Celková doba expozice byla 722 h. Po té byl povrch zbaven oxidů a vyhodnocen hmotnostní úbytek, Obr. 15.

Vliv podmínek počátečního stádia oxidace na vznik oxidické vrstvy

Počáteční stádium oxidace bylo sledováno u austenitických ocelí X10CrNiCuNb18-9-3 a X6CrNiMo17-13-2, v páře při teplotě $t = 549$ až 550°C , $p = 24,5$ MPa, době expozice 17 až 100 h, při nízkém ($< 5 \mu\text{g kg}^{-1}$) a zvýšeném ($1400 \mu\text{g kg}^{-1}$) obsahu kyslíku v páře. Analýza vznikajících vrstev se uskutečnila na spektrometru ESCAprobe P (Omicron Nanotechnology Ltd). Tlak v analyzační komoře se pohyboval v řádu 10^{-8} Pa. Měření



a)



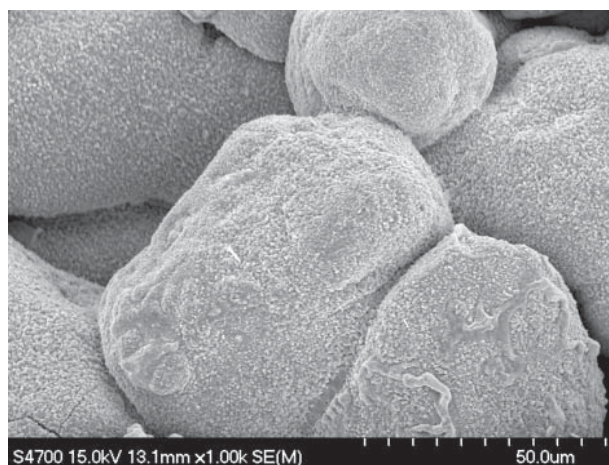
b)

Obr. 12. Vzhled povrch vzorku ozn. N po oxidační zkoušce $650^{\circ}\text{C}/720$ h/vzduch

Fig. 12. Standard surface after oxidation at $650^{\circ}\text{C}/720$ h/air



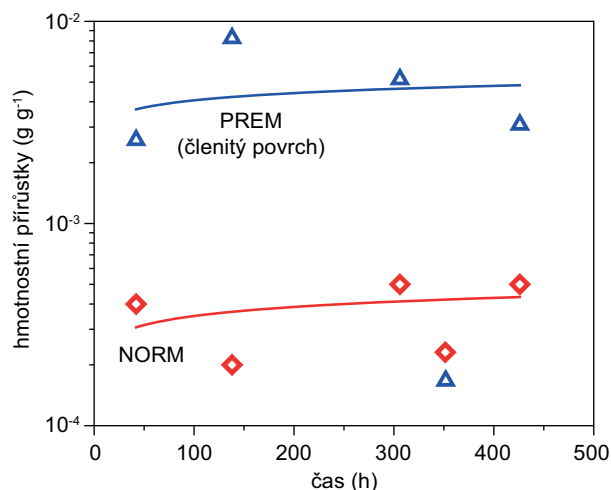
a)



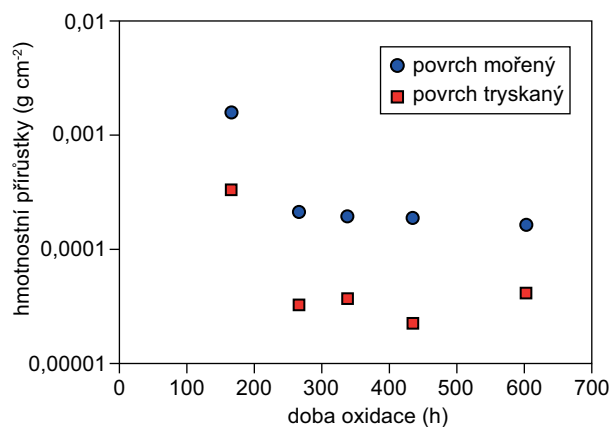
b)

Obr. 13. Vzhled povrch vzorku ozn. P po oxidační zkoušce $650^{\circ}\text{C}/720$ h/vzduch

Fig. 13. Overpickled surface after oxidation at $650^{\circ}\text{C}/720$ h/air

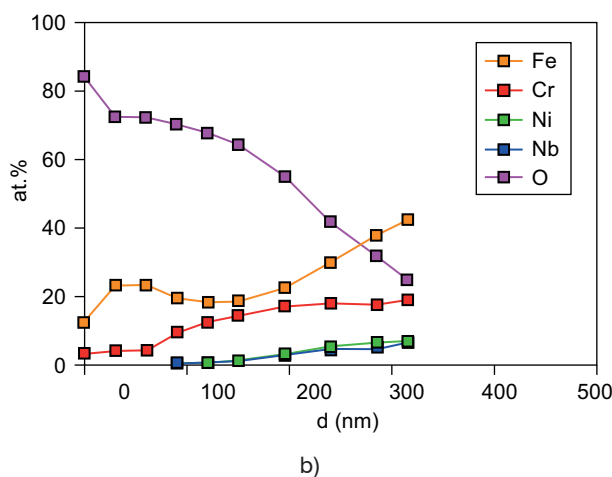
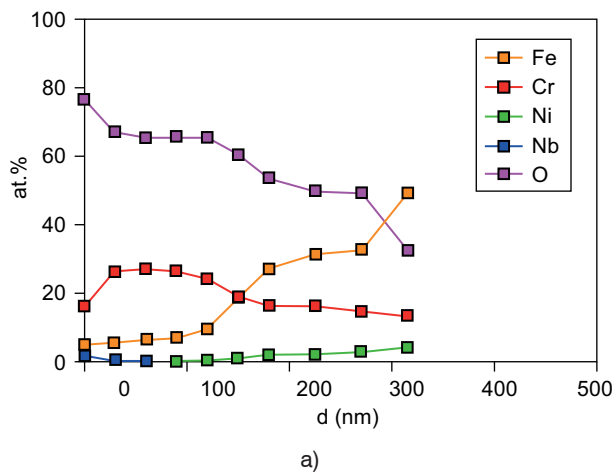


Obr. 14. Výsledky oxidačních zkoušek (650°C/vzduch/422 h) oceli X6CrNiMo17-13-2 s různou povrchovou morfologií (standardní/přemořený) N/P
Fig. 14. Oxidation rates of X6CrNiMo17-3-2 samples with different surface morphology (standard/overpickled)



Obr. 15. Výsledky oxidačních zkoušek (650°C/vzduch/722 h) trubkových vzorků s různým stavem povrchu (tryskaný/mořený)
Fig. 15. Oxidation rates of samples (650°C/722 h/air) with different surface state (blasted/pickled)

plocha vzorku byla 1,3 mm². Rychlost odprašování byla kalibrována měřením hloubky odprašené vrstvy pomocí profiloměru SJ-301 (Mitutoyo), ke kalibraci bylo použito šest měření, výsledky souhrnně uvádí Tab. 3.



Obr. 16. Výsledky základní oxidické vrstvy na dvou typech austenitických ocelí; oxidační režim s volným kyslíkem v páře, $t = 549^{\circ}\text{C}$, $p = 24,5 \text{ MPa}$
Fig. 16. Oxide layer element profiles of two types of austenitic steels; steam + oxygen, $t = 549^{\circ}\text{C}$, $p = 24,5 \text{ MPa}$

Tab. 3. Výsledky analýzy povrchu dvou typů austenitických ocelí po expozici parnímu prostředí 550°C/24,4 MPa / Surface analyses of two types of austenitic steels after exposure in steam environment 550°C/24,4 MPa

	X10CrNiCuNb18-9-3		X6CrNiMo17-13-2	
Obsah kyslíku v páře ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	< 5	≈ 1400	< 5	≈ 1400
Fe	1,1	5,2	0,8	12,5
Cr	16,5	16,3	11,7	3,3
Nb	5,6	1,9		
O	76,8	76,6	80,7	84,3
Tloušťka (nm)	210 \pm 50		\approx 420	\approx 350

Po expozici v páře při velmi nízkém obsahu kyslíku bylo zjištěno odlišné složení povrchu obou zkoušených ocelí v obsahu chromu a niobu, který přednostně do oxidu vstupoval. Složení oxidu na povrchu oceli X10CrNiCuNb18-9-3 bylo 1,1 at.% Fe, **16,5 at.% Cr**, 5,6 at.% Nb a 76,8 at.% O; chróm byl detekován v oxidačních stavech Cr^{III} (Cr₂O₃) až Cr^{VI} (CrO₃), detekovány byly rovněž oxo-hydroxidy chrómu. Železo bylo ve formě Fe₃O₄ a Fe₂O₃, niob jako Nb₂O₅. Na povrchu oceli X6CrNiMo17-13-2 bylo zjištěno 0,8 at.% Fe, **11,7 at.% Cr**, a 80,7 at.% O. Oxidační stavy železa a chrómu se významně nelišily od oceli s niobem, molybden však na povrchu detekován nebyl. U této oceli (X6CrNiMo17-13-2) byl překvapivě zjištěn nižší obsah chromu v oxidu na povrchu po tryskání (tryskaný povrch c(Fe) = 6,9 at.%, c(Cr) = 5,3 at.%, leštěný povrch c(Fe) = 0,8 at.%, c(Cr) = 11,7 at.%). Tloušťka oxidických vrstev vzniklých v režimu s nízkým obsahem kyslíku dosahovala 210 ± 50 nm. V režimu s vyšším obsahem kyslíku byla odhadnuta tloušťka oxidické vrstvy na ocelích X10CrNiCuNb18-9-3 resp. X6CrNiMo17-13-2 až ≈420 nm resp. ≈350 nm, Tab. 3.

Chemické složení povrchu vykazoval rovněž jisté odlišnosti. Oxid na povrchu na oceli X10CrNiCuNb18-9-3, obsahoval 5,2% at. Fe, 16,3% at. Cr, 1,9% at. Nb a 76,6 at.% O. Z hlediska výskytu oxidačních stavů nebyla zjištěna odlišnost od vzorku vystaveného páře s nízkým obsahem kyslíkem, odlišné bylo pouze zastoupení jednotlivých prvků v oxidické vrstvě. V průběhu odprašování docházelo, přibližně do 55 nm, k růstu povrchové koncentrace chrómu. V hloubce přibližně 60 nm došlo k vymizení signálu na vazebných energiích odpovídajících niobu. Do ukončení experimentu nebyl již niob detekován. Od 90 nm byl detekován nikl v oxidačním stavu Ni⁰.

Oxid na povrchu oceli X6CrNiMo17-13-2 obsahoval 12,5 at.% Fe, 3,3 at.% Cr, a 84,3 at.% O. Z hlediska oxidačních stavů se vzorek příliš nelišil od vzorku vystaveného páře s nízkým obsahem kyslíkem, avšak došlo přeci jen k výraznému ochuzení povrchu o chróm. V průběhu odprašování rostla koncentrace chrómu až k 19 at.%. Od hloubky 90 nm detekován molybden a nikl v kovovém stavu.

Rozdíly v obsazích chromu a železa v povrchu lze mj. přičítat konkurenčním jevům souvisejícím s přechodem prvků ve vyšším oxidačním stupně do parní fáze (Nb – Cr – Mo). Je rovněž patrné, že počáteční stádia expozice mohou dát vzniknout různě účinné oxidické bariéry (s různým obsahem Cr).

ZÁVĚR

Korozní odolnost vysoce legovaných austenitických ocelí (Fe – Cr – Ni) je vyvolána přítomností oxidické bariéry, vznikající v prostředí obsahujícím kyslík ve volné či vázané formě. Různé mechanismy vzniku bariéry jsou

příčinou toho, že stav povrchu oceli se projeví odlišným způsobem. Zatímco ve vodném prostředí při teplotách do 280-300°C, kdy vzniká amorfni či nanokrystalická pasivující vrstva konstantní tloušťky (< 10 až 100 nm), je dominantním chemický stav povrchu, při teplotách vyšších, kdy krystalická vrstva roste difúzním mechanismem (zbrzděný růst), zpravidla rozhoduje fyzikální stav povrchu. Praktickým důsledkem výše uvedených závislostí je odlišný optimální způsob úpravy povrchu vysocelegovaných materiálů pro podmínky vody vysokých parametrů, kdy se ocel chová jako materiál korozivzdorný a přehřátou páru, kdy se ocel chová jako materiál žárovzdorný/žárovevny.

Dosažení stavu povrchu, pro zajištění optimální korozní odolnosti vysoce legované oceli, je možné vytvořením vhodné kombinace chemického a fyzikálního stavu povrchu. U korozivzdorných ocelí toho lze dosáhnout kombinací mechanických úběrových operací (tryskání, broušení, lámání okují) a chemického zpracování. Možné dopady (i negativní při nekorektním moření) zpravidla finálního chemického zpracování jsou schematicky znázorněny na obrázku, Obr. 2, [2, 3]. Chemické zpracování, které následuje po vysokoteplotních ohřevech oceli (>900°C) přitom musí respektovat možnou přítomnost jak lokálních ochuzených oblastí, tak i ochuzení celoplošného. Nevhodný mořicí postup, může způsobit předčasné zastavení mořicího procesu, přičemž nedojde k úplnému odstranění vrstvy ochuzené o chrom.

U ocelí žárovevých, u nichž je ochranná vrstva tvořena difúzním mechanismem, napomáhají k její tvorbě postupy zpracování povrchu, které zvyšují hustotu rychlých difúzních drah v podpovrchové vrstvě oceli. Toho se dosahuje zjemněním zrna oceli v podpovrchové vrstvě.

Poděkování

Práce byly vykonány a publikace zpracována v rámci řešení projektů MPO FR-TII/086, TA 02011179 a CZ.1.05/2.1.00/01.0040 RMTVC.

LITERATURA

1. Warzee, M.; Hennaut, J.; Maurice, M.; Sonnen, C.; Watty, J.; Berg, P.: Effect of Surface Treatment on the Corrosion of Stainless Steels in High Temperature Water and Steam. *Journal of The Electrochemical Society* **1965**, 112, 670–674.
2. Bystrianský, J.; Gottwald, M.: „Pitting Corrosion of Austenitic Stainless Steels with Chemically Treated Surfaces“, 10TH ICMC, Madras, India, April 1988; Proceedings Vol.4, p.3107.
3. Bystrianský, J. Příčiny snížené korozní odolnosti korozivzdorných ocelí a slitin. *Koroze a ochrana materiálů* **2000**, 44 (3), 57–61.

4. Steam. DECHEMA Corrosion Handbook - Revised and Extended 2nd Edition. Aut. / Edit.: Kreysa, G.; Schütze, M. DECHEMA COPYRIGHT DATE 2008. ELECTRONIC ISBN 978-1-60119-403-9. KNOVEL RELEASE DATE 2008-03-14.
5. Materials Science and Technology, Volume 10B, Nuclear Material, Part II, Edited by R.W.Cahn, P.Haasen, E.J. Kramer, Volume Editor: Brian R.T. Frost.
6. Lacombe P., Bavoux B., Berenger G. : Stainless Steel., Les Editions de Physique Les Ulis, Paris 1993, 406–434.
7. Bystrianský, J. et al. Determination of conditions leading to localized corrosion initiation on UNS 32100 (AISI 321) stainless steels in nuclear power environments. *Nuclear Engineering and Design* **1995**, 157, 123-136.
8. Vejvoda, S.; Bystrianský, J. Program DIALIFE _ KE; Blok – vysokoteplotní oxidace austenitických ocelí.
9. Aspden, J.D. et al. Some Aspects of Combined Oxygenated Treatment, Proceedings of VGB Conference, Mittwoch, 2001.
10. Kowaka, M. Metal Corrosion Damage and Protection Technology. Ch 5.3 Steam oxidation. Allerton Press, 1990
11. Ericsson, T. Stratified oxide scale growth on two Cr-Ni steels oxidized in high-pressure steam at 800°C. *Oxidation of Metals* **1970**, 2(2), 173-205.
12. Caplan, D. Effect of cold work on the oxidation of FeCr alloys in water vapour at 600°C. *Corrosion Science* **1966**, 6 (11-12), 509-515.
13. Ruther, W.E. et al. Corrosion Behavior of Steels and Nickel Alloys in Superheated Steam. *Corrosion* **1966**, 22(5), 147-155.
14. Viswanathan, R. et al. Boiler Materials for Ultra-Supercritical Coal Power Plants - *Steamside Oxidation. Journal of Materials Engineering and Performance* **2006**, 5(3), 255-274.
15. Bystrianský, J. et al.: Vyhodnocení vlivu kyslíkového režimu na tvorbu oxidických vrstev na teplosměnných trubkách tlakového systému vybraných elektráren ČEZ,a.s., Zpráva VŠCHT Praha – Tediko Chomutov, evidenční číslo : 03-Z470-01/06-7/981, září 2003.
16. Bystrianský, J. et. al. Posouzení příčin nadměrného vzniku oxidů na vnitřním povrchu parovodů, Zpráva VŠCHT Praha vypracována pro objednavatele ČEZ,a.s. Elektrárna Mělník, v rámci smlouvy 01-8380-K/01235; leden 2002.