


76nr 06804



Universitetet  
i Stavanger

**DET TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE FAKULTET  
MASTEROPPGAVE**

|  |   |
|--|---|
| Studieprogram/spesialisering:<br>Master Offshore Materialteknologi   | Vår semesteret, 2007<br><br>Åpen  |
| Forfatter: Frank Voll  |   |
| Faglig ansvarlig: Prof. Vidar Hansen UiS<br>Veileder(e): Prof II. Torfinn Havn Aker Kværner/ UiS   |   |
| Tittel på masteroppgaven: "Cr <sub>2</sub> N utvikling ved isoterm varmebehandling og korrosjons egenskaper for UNS S322003"<br>Engelsk tittel: " Cr <sub>2</sub> N development in isomeric heat treatment and corrosion properties for UNS S322003" |   |
| Studiepoeng:30   |   |
| Emneord:<br>Cr <sub>2</sub> N<br>σ-fase<br>Pitting<br>Utfellinger  | Sidetall: 71<br><br><br>Stavanger, 14/06/2007 |

Masteroppg.  
Materialtekn.,  
2007 VOL

## Sammendrag

I denne oppgaven er materialet UNS S32003 (AL 2003<sup>TM</sup>) isotermt varmebehandlet ved 800 °C, ved tidene 0.25, 0,5, 1, 2, 3,10, 100 timer. Det ble sett på korrosjonsegenskapene og forandring i mikrostrukturen med hovedvekt på Cr<sub>2</sub>N og σ-fasen. Korrosjonstesten som ble utført var syklisk polarisasjons test, formålet var ikke å bestemme pittingkorrosjonspotensialet eller beskyttelsespotensialet, men å se på arealet på kurven som representerer antall initierte pitting-groper.

Når det gjelder korrosjonstesting kom det frem at fra 0.25 til 10 timer er det mer eller mindre konstant antall initierte groper, noe som tyder på at tiden ikke har mye å si for antallet initierte groper i dette temperatur intervallet. Ved 100 timer dropper antallet initieringsgroper betraktelig

Når det gjelder mikrostrukturen viser den store forandringer ved de forskjellige temperaturene. Etter 15 min dannes Cr<sub>2</sub>N langs ferritt-ferritt (α/α) korngrensene, denne trenden er tilstede opp til 3 timer. Fra 10 til 100 timer viser det at Cr<sub>2</sub>N går i oppløsning i σ-fasen. I ferritten ved 100 timer utgjør σ-fasen 30-40 % av volumfraksjonen. Austenitt viser nesten ingen tegn til forandring, men det har kommet noen få utfellinger som er Cr-rike.

## Innhold

|   |    |
|---|----|
| Sammendrag .....  | 1  |
| Innhold .....   | 2  |
| Forord.....   | 4  |
| 1 Innledning .....  | 5  |
| 2 Teori.....  | 6  |
| 2.1 Innledning i Duplex Stainless Steel .....                   | 6  |
| 2.1.1 Gjennomgang av tidligere oppgaver.....                    | 6  |
| 2.1.2 Duplex rustfritt stål .....                               | 6  |
| 2.2 Korrosjon .....   | 8  |
| 2.2.1 Innledning til korrosjon.....                             | 8  |
| 2.2.2 Pitting korrosjon.....                                    | 8  |
| 2.2.3 Elektrolytt .....   | 9  |
| 2.2.4 Metaller .....  | 9  |
| 2.3 Pitting mekanismer .....                                    | 10 |
| 2.3.1 Spaltekorrosjon .....                                     | 10 |
| 2.4 Initieringsfasen.....                                       | 12 |
| 2.4.1 Pitting initiering .....                                  | 12 |
| 2.5 Initieringsmekanismer.....                                  | 13 |
| 2.5.1 Defekter.....   | 13 |
| 2.5.2 Kloridione løsnings .....                                 | 13 |
| 2.5.3 Diffusjon .....   | 13 |
| 2.5.4 Lokal celle.....  | 13 |
| 2.5.5 Spenning .....  | 14 |
| 2.5.6 Vakanser .....  | 14 |
| 2.5.7 Nedbryning og repassivering .....                         | 14 |
| 2.6 Elektrokjemisk testing .....                                | 15 |
| 2.6.1 Målinger.....   | 15 |
| 2.6.2 Syklisk pitting måling .....                              | 16 |
| 2.6.3 Polarisasjons kurve av passive materialer.....            | 16 |
| 2.7 Legeringselementer.....                                     | 19 |
| 2.7.1 Krom .....  | 19 |
| 2.7.2 Nikkel.....   | 19 |
| 2.7.3 Molybden .....  | 20 |
| 2.7.4 Nitrogen .....  | 20 |
| 2.7.5 Silisium .....  | 20 |
| 2.7.6 Karbon, svovel og fosfor.....                             | 21 |
| 2.8 Faser.....  | 22 |
| 2.8.1 Austenitt og Ferritt.....                                 | 22 |
| 2.8.2 Utfellinger og sekundære faser .....                      | 24 |
| Figur 2.8.3 Utfellinger som funksjon av tid og temperatur. .... | 24 |
| 2.8.3 Kromnitrid, Cr <sub>2</sub> N .....                       | 24 |
| 2.8.4 Sigma-fase, σ .....                                       | 26 |
| 3 Eksperimentelt .....  | 29 |
| 3.1 Materialdata .....  | 29 |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 3.2   | Varmebehandling .....   | 29 |
| 3.3   | Korrosjons tester .....                                       | 30 |
| 3.3.1 | Prøve prosedyre .....   | 30 |
| 3.3.2 | Elektrolytt og elektroder .....                               | 31 |
| 3.3.3 | Prøveparameteren for Gamry programmet .....                   | 32 |
| 3.3.4 | Grop dybde.....   | 32 |
| 3.3.5 | Antall initierte groper.....                                  | 32 |
| 3.4   | Lysmikroskop .....  | 33 |
| 3.5   | Scanning elektromikroskopet.....                              | 33 |
| 3.6   | Transmisjons mikroskopet .....                                | 33 |
| 4     | Resultater .....  | 34 |
| 4.1   | Korrosjonstester .....  | 34 |
| 4.2   | Resultater fra polarisasjonstest .....                        | 39 |
| 4.3   | Gropdybde.....  | 39 |
| 4.4   | Antall initierte groper og illustrasjon av resultater .....   | 40 |
| 4.5   | Bilder av overflaten i lysmikroskop.....                      | 42 |
| 4.6   | SEM bilder .....  | 44 |
| 4.7   | Etsede bilder fra lysmikroskopet .....                        | 53 |
| 4.8   | Bilder fra TEM.....   | 60 |
| 5     | Diskusjon .....   | 62 |
| 5.1   | Mikrostrukturen .....   | 62 |
| 5.2   | Pitting korrosjon.....  | 66 |
| 5.3   | Mikrostrukturens innvirkning på initierte pitting-groper..... | 67 |
| 5.4   | For fremtidige oppgaver .....                                 | 67 |
|       | Konklusjon.....   | 68 |
|       | Referanse.....  | 69 |
|       | Vedlegg .....   | 71 |

## **Forord**

Denne hovedoppgaven er avsluttende oppgave i Master Offshore Materialteknologi ved Universitetet i Stavanger. Oppgaven er gitt av Vidar Hansen og Torfinn Havn.

Jeg vil takke de ansatte ved Instetutt for Konstruksjon og Material ved Universitetet i Stavanger for fem fine år. Oppgaven har vært lærerik, jeg har berørt mange av de grunnleggende tingene jeg har lært i løpet av studietiden. Spesielt vil jeg takke Prof. Vidar Hansen for veiledning og hjelp med oppgaven. En stor takk går også til Prof. Per Skjerpe og Porf. II Torfinn Havn for hjelpen rundt emnene korrosjon og duplex stål.

Til alle dere andre:

Ingunn Oddesen, takk for all veiledning ved lab arbeidet

Ola Risvik, takk for tiden du hjalp meg i SEM, og for diskusjonene rundt kaffebordet

## 1 Innledning

I denne hovedoppgaven skal konstruksjonsstål av typen duplex bli studert. Dette er en gruppe av rustfritt konstruksjonsstål, der volumandelen av ferritt og austenitt er lik for begge faser. Vi skal se på et duplex stål fra produsenten ATI Allegheny Ludlum AL 2003 (UNS S32003).

Oppgaven bygger på tre tidligere oppgaver <sup>1,2,3</sup>.

De tre oppgavene tar utgangspunkt i en simulert sveiseprosess, der det ble foretatt Charpy, punkt korrosjonsmotstand test, hardhetsmålinger og TEM analyse av utfellinger. Eksperimentet ble utført ved forskjellige temperaturer og varmebehandlingstider.

Oppgaven forlater emnet simulert sveiseprosess, og går over i en ren ”teoretisk” oppgave. Grunnen til dette er at vi vil se om kromnitridene forandrer karakter over en lengre varmebehandlingstid, som ikke vil være representativt for en sveiseprosess. Varmebehandlingstiden vil gå fra 0,25 til 100 timer ved 800 °C.

## 2 Teori

### 2.1 Innledning i Duplex Stainless Steel

Alle elementprosent er wt-%, nå annet ikke oppgitt.

#### 2.1.1 Gjennomgang av tidligere oppgaver

Det er tidligere skrevet tre oppgaver om UNS S32003 (Al 2003<sup>TM</sup>) ved Uis<sup>1,2,3</sup>. Det ble bestemt at den kritisk varmebehandlingstemperatur for AL2003 var på 800 °C. Med hensyn på denne temperaturen ble det foretatt forskjellige varmebehandlingstider i tidsintervallet fra 0 min til 32 min. Største reduksjon i pitting korrosjonsmotstand viste seg å være et sted mellom 4 og 8 min.

#### 2.1.2 Duplex rustfritt stål

Duplex rustfritt stål (DSS= Duplex Stainless Steel) er et rustfritt stål som har en blanding av fasene ferritt og austenitt som har tilnærmet lik volumfraksjon av de to fasene. Stål som hører til denne gruppen inneholder normalt 22-25 %Cr, 0,2-0,4 %Mo, 4-7 %Ni og 0,1-0,27 %N. Det som er karakteristisk for DSS er den gode kombinasjonen mellom mekanisk styrke, hardhet og korrosjonsmotstand. Det som gjør DSS interessant i forhold til austenittiske stål, som er et alternativ, er at innholdet av nikkell og krom i mange tilfeller er lavere enn for austenittisk stål. Dette fører til at livsløpskostnadene (life cycle cost) for DSS er lavere en austenittisk.

DSS har vist seg å fungere bra mot pittingkorrosjon i kloride miljøer. Motstanden mot pittingkorrosjon kan estimeres ut fra den empiriske (PRE= Pitting Resistant Equivalent) formelen 2.1.

$$PRE = \%Cr + 3,3 X (\%Mo) + 16 X (\%N) \quad 2.1$$

Som formelen viser er innholdet av Cr, Mo og N avgjørende for pittingmotstanden, DSS som har en PRE-verdi over 40 blir kalt Super DSS.

I motsetning til austenittisk, stål som ofte brukes i høytemperatur områder, er ikke DSS å anbefale i områder over 250 °C. Grunnen er at den ferrittsike fasen er termisk ustabil i dette temperatur område.

I område 250-500 °C vil spinodal avblanding av ferritt foregå, ved eksponering rundt 475 °C over lengre tid, vil sprøheten i DSS øke. Området rundt 600-900 °C vil forskjellige former for utfellinger finn sted.

Mens spinodal avblanding av ferritt kun fører til redusert hardhet, fører utfellinger i de høyere temperaturområdene til redusert korrosjonsmotstand og/eller reduser hardhet.

Hvis stålet har blitt varmebehandlet i temperaturområdet hvor  $\sigma$ -fase utfelling skjer, vil både korrosjonsmotstand og hardhet bli påvirket. Dette skyldes trolig at utfelling av  $\sigma$ -fasen finner sted i store volumfraksjoner, men andre faser som  $\chi$ ,  $\gamma_2$  og Cr<sub>2</sub>N kan muligens også være noe av årsaken. I området 600 °C vil R- og JI fasene ha stor innflytelse på materialet <sup>9</sup>.

Da DSS brukes i temperaturområdet under 250 °C vil derfor transformasjonen som er beskrevet ovenfor skje utenfor bruksområdet til DSS. Reaksjonen som er beskrevet ovenfor, kan derimot skje i produksjon av materialet og i sveising (HAZ), der materialet er utsatt for stigende temperaturer i kortere eller lenger tid.

Det er da viktig å ha kunnskap om kritisk avkjølingshastighet og kontroll på produksjonsbetingelsene for å unngå uønskede fase transformasjoner. Det er da viktig å ha kontroll på tid - temperatur - transformasjon (TTT) diagram og kontinuerlig avkjøling transformasjon (CCT) <sup>9</sup>.



## 2.2 Korrosjon

### 2.2.1 Innledning til korrosjon

DSS er utviklet med henblikk på god motstand mot korrosjon i kloride miljøer, ulempen med DSS er faren for pitting-korrosjon. Det som kan redusere pitting korrosjonsmotstanden til passive materialer er:

- Skader eller skraper som går gjennom den beskyttende filmen
- Dislokasjoner eller slip-step forårsaket av ytre spenninger
- Inneslutninger eller utfelling i DSS

Det kan være vanskelig å skille mellom pitting- og spaltekorrosjon. Mekanismen er den samme, det som skiller dem er initierings fasen. Spaltekorrosjon initieres med forskjellig konsentrasjon av oksygen og ioner i elektrolytten, pitting initieres på overflaten av kun metallurgiske grunner. Etter initieringen vil pitting konvergerer mot oppførselen til spaltekorrosjon.

### 2.2.2 Pitting korrosjon

Pitting korrosjon oppstår i materialer som i utgangspunktet er passive som f. eks DSS og aluminium. Det er antatt at ioner initierer pitting korrosjon ved å trenge gjennom passivsjiktet på enkelte steder. Dette fører til at oksidfilmen blir ledende og dermed kan transportere ioner fra grunnmaterialet gjennom filmen og ut i elektrolytten. På denne måten oppstår lokal oppløsning og dermed fordypninger i metallet. Svekkelse av filmen vil være på korn grense eller urenheter som utfellinger.

Pitting korrosjon er en form for lokal korrosjon siden den ikke spredes horisontalt på overflaten, men raskt ned i materialet. Normalt vil det vokse med en vinkel på 90° grader på overflaten.

I starten var denne typen korrosjon kalt for makkhullskorrosjon, siden den på overflaten av metallet kunne minne om makkhull i tre. Pitting korrosjon er en farlig form for korrosjon fordi overflaten kan se relativt fin ut.

### 2.2.3 Elektrolytt

En stillestående elektrolytt vil føre til et ideelt miljø for pitting korrosjon. Tilstedeværelse av halogenid, klorid, fluoridbromid og jodidioner vil kunne føre til pitting av metaller. Intensiteten av pitting er en kombinasjon av ionene og materialet. For eksempel 304 rustfritt stål, vil kloridionene være de mest aggressive, mens for 316 vil derimot fluorid ionene være mer aggressive, enn kloridene. Kobber- og jernioner kan bli redusert dette fører til en katodisk reaksjon som kan gi videre pitting vekst. En oksygenfattig elektrolytt kan fortsatt gi pitting hvis kobber og jern ionene er tilstede i elektrolytten.

### 2.2.4 Metaller

De metallene som er mest utsatt for pitting er de metallene som i utgangspunktet er designet for å være passive metaller, som rustfrie stål, aluminiumslegeringer og nikkellegeringer. Grunnen til dette er at det er vanskelig å beholde den uniforme fordelingen av legeringselementene jevnt over i matriks. Dette fører til et inhomogent material med ulik korrosjonsegenskaper lokalt. Metaller som korroderer lett, er ikke utsatt for pitting korrosjon, siden de vil være utsatt for generell korrosjon mer homogent på overflaten.

For eksempel vil karbon eller et lavt legert stål korrodere uniformt i sjøvann, mens en 304 vil gi pitting. Men med et lavt nok klorid innhold, vil det være mulig for lokal pitting for et lavlegert stål.

## 2.3 Pitting mekanismer

Mekanismen for pitting korrosjon kan dels inn i to stadier, det er initieringsfase og vekstfasen. Vekstfasen er relativt godt forstått da den opptrer som spaltekorrosjon, mens initieringsfasen ikke så godt forstått.

### 2.3.1 Spaltekorrosjon

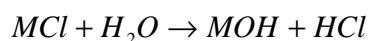
Fra et rent mekanisk ståsted kan pitting vekst betraktes som spaltekorrosjon. Den utsatte overflaten vil fungere som katodeiskbeskyttet ved å støtte reduksjonen av oksygen, når oksygenet er brukt opp inne i pitting gropen se figur 2.3.1, får en ikke lenger dannet OH<sup>-</sup>-ioner. Derimot kan oppløsning av metallet i gropen foregå videre idet anodereaksjonen opprettholdes av oksygenreduksjon utenfor gropen. Metallionekonsentrasjonen i spalten øker, og i mangel av OH<sup>-</sup> opprettholdes ladningslikevekten ved forflytning av Cl<sup>-</sup> inn i gropen.

Katodisk kreaksjon:  $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

Når denne katodiske prosessen beskytter overflaten på utsiden av gropen, vil metallopløsningen ikke kunne bevege seg horisontalt på overflaten. I tillegg til den store katodiske overflaten vil forholdet katode/anode akselerere den anodiske reaksjonen. Inne i gropen som nå ses på som en egen atmosfære i dette tidspunktet, vil metallopløsningen finne sted<sup>11</sup>. Dette fører til:

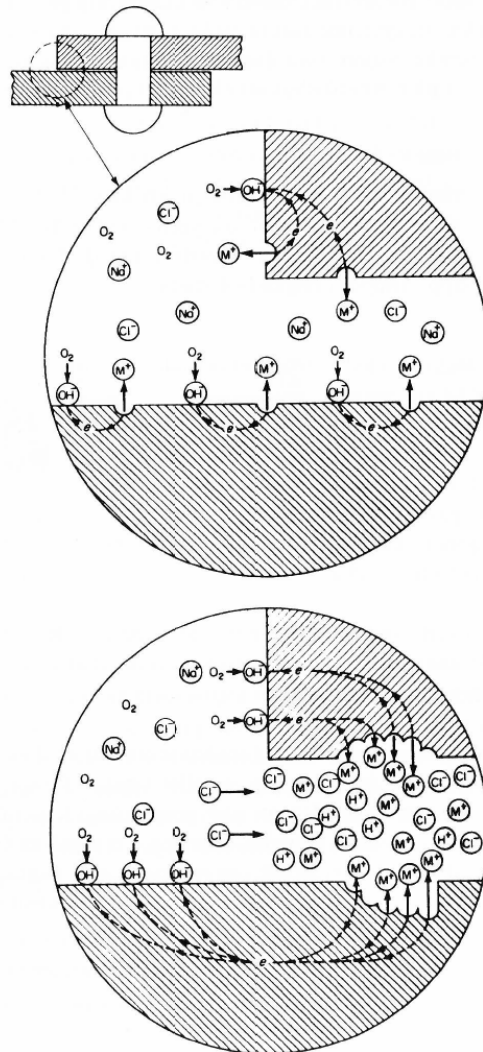
Anodisk reaksjon:  $M \rightarrow M^{n+} + e^{n-}$

Grunnen til at det er Cl<sup>-</sup> og ikke OH<sup>-</sup>-ioner som migrerer inn i gropen er at konsentrasjonen av OH<sup>-</sup>-ioner i nøytralt vann er meget liten, bortsett fra tett inntil katodeflaten. På denne måten fås en økning av klor- og matallioner i gropen. Disse reagerer med vann og danner matallhydroksid og saltsyre<sup>2,11</sup>:



Dannelsen av saltsyre fører til en gradvis synkende pH-verdi. Når miljøet i gropen har blitt tilstrekkelig aggressiv angripes oksidbelegget. Overflaten ned i gropen går over til en aktiv tilstand og korrosjonshastigheten øker. Som følge av økt korrosjon øker også

migrasjonen av Cl<sup>-</sup> og bidrar til videre akslerasjon av korrosjonshastigheten. Prosessen har nå blitt autokatalytisk. Siden pH-verdien i gropen har avtatt sterkt, kan det oppstå enn hydrogenreaksjon som ekstra katode reaksjon<sup>2</sup>:



Figur 2.3.1 Viser prinsippet for spaltekorrosjon, med reaksjonene.<sup>5</sup>

## 2.4 Initieringsfasen

### 2.4.1 Pitting initiering

Mekanismen som initierer pitting korrosjon er ikke helt forstått. Initieringstiden til pitting kan variere fra dager, til lang tid, som kan strekke seg over mange år. Små forandringer i forholdene, som konsentrasjonen i elektrolytten, kan være avgjørende for å få initiert pitting. Det er fremkommet flere forskjellige mekanismer for initiering av pitting. Dette blir en kort gjennomgang av noen av de mer forståtte mekanismene. Generelt er der ikke en mekanisme som kan sies å være årsaken til pitting korrosjon.

Initieringsmekanismen kan i noen tilfeller være, materialavhengig eller historieavhengig.

I andre tilfeller er en mer generell type pitting initieringsmekanisme, som er involvert. De fleste mekanismene involverer en nedbrytning av den passive filmen på metallet.

Den passive filmen er et komplisert lag på overflaten av metallet. Filmen antas å være i størrelsesorden 30 til 100 Ångstrøm ( $10^{-10}$  m) tykk. Da et atom er omtrent 2 Ångstrøm i diameter, er det passive laget 15 til 50 atomer tykk. Eksperimentelt er det meget vanskelig å undersøke. Spesielt når det kommer til pitting undersøkelser, da det er vanskelig/umulig å vite hvor pitting initieringen vil finne sted.

Den passive filmen består sannsynligvis av to faser der den ene fasen, som er nærmest metallet, har en krystallinsk struktur, mens laget nærmest elektrolytten mest sannsynlig består av en strukturløs blanding av metall ioner og OH<sup>-</sup> ioner (hydroksyl).

## 2.5 Initieringsmekanismer

### 2.5.1 Defekter

Tidlige trodde man at defekter i den passiviserende filmen førte til nedbrytning av metallet. Defektene i filmen var relatert til metalldefekter som korngrenser eller slip-step p.g.a. dislokasjoner som kom til syne i metalloverflaten. Disse stedene ville da bli lokale anoder. Initieringen ville skje fordi den passive filmen ikke har en tilfredsstillende effekt lokalt. Dessverre, selv om noen materialer viser denne sammenhengen mellom defekter og pitting, er det ikke en generell regel.

### 2.5.2 Kloridione løsning

Mange metallklorider er oppløselige i vann. En teori går ut på at der elektrolytten og det passive laget møtes vil kloridionene erstatte hydroksyl ionene og danner metallklorider som løses opp. Et annet kloridion i samme område vil da løse opp mer av den passive filmen, helt til rent metall er eksponert. Videre oppløsning av ioner vil da føre til pitting av metallet. Antakelsen i mekanismen som foreslås i denne modellen medfører at pitting prosess har startet, vil den fortsette. Dette er imidlertid ikke alltid tilfelle, da noen pitting-groper stopper opp.

### 2.5.3 Diffusjon

En modell som likner på den ovennevnte går ut på er at kloridionene diffunderer gjennom den passive filmen til metalloverflaten og fører til oppløsning av metallet. Flere klorid ioner vil fortsette å diffundere mot gropen for å fortsette veksten av pitting. Forskjellen mellom denne mekanismen og den i pkt. 2.5.2 er lokalisasjonen av prosessen. Ved diffusjon foregår prosessen mellom metallet og den passive filmen, mens for pkt. 2.5.2 foregår prosessen mellom den passive filmen og elektrolytten.

### 2.5.4 Lokal celle

I mange legeringer vil partikler av sekundære faser være tilstede, som vil oppføre seg elektrokjemisk forskjellig fra matriks. Noen vil være anodiske mens andre vil være katodiske i forhold til matriks. Et godt eksempel er aluminiumslegeringer som er legeret med kobber, kobberrike partikler Al<sub>2</sub>Cu utfelles først og er da katodiske i forhold til matriks. Disse lokale cellene kan bryte ned den passive filmen og initiere pitting. Dette er ikke en generell teori fordi pittingen kan dannes i veldig rene enkeltkrystaller.

### 2.5.5 Spenning

Den passive filmen er epitaxiell til matriks, der spenninger introduseres, siden filmen ikke har den samme krystalldimensjon som metallet de vokser på. Lokalt vil filmen sprekke og kloridionene kan nå frem til metalloverflaten og føre til oppløsning av metallet.

### 2.5.6 Vakanser

For at den passive filmen skal ta form, må metallioner diffundere fra metall og den passive filmen til den passive filmen og elektrolytten. Kationediffusjon kan ses på som hulrom der diffusjon av kationer til metall og den passive filmen, vil føre med mange nok diffunderte kationer til et stort hulrom og introdusere lokale spenninger. Denne spenningskonsentrasjonen i kombinasjon med spenningen filmen blir utsatt for vil føre til sprekker i filmen og initiere pitting. Det som gjør denne modellen god, er at den bruker standard elektro teori. Det er da mulig å beregne hastigheten på pitting initieringen. Denne teorien fungerer for mange systemer.

### 2.5.7 Nedbryning og repassivering

En av svakhetene med de nevnte teoriene er at de tar utgangspunkt i at den passive filmen er statisk før nedbrytning. I den senere tid er det blitt en stor grad av aksept for at den passive filmen er et dynamisk system. Til enhver tid vil filmen være godt etablert i noen områder, mens den i andre områder vil brytes ned ved hjelp av de overnevnte mekanismer fra kap. 2.5.1,2,3,4,5,6. Den passive filmen har den egenskapen at den kan repassivere områder som har vært utsatt for skader. Med en bestemt kombinasjon av filmtykkelse og kloridion konsentrasjon vil filmen ikke ha mulighet til repassivering og pitting vil bli initiert. Andre områder av filmen vil også initiere pitting der gropene vokser, mens andre vil repassiveres. I denne modellen passer dynamikken til en korrosjonsreaksjon og det faktum at noen initierte groper vokser, mens andre repassiveres. Den tar også hensyn til forskjellige legeringer.

## 2.6 Elektrokjemisk testing

### 2.6.1 Målinger

For elektrokjemiske målinger er det nødvendig med tre elektroder. De tre elektrodene er normalt en **arbeidselektrode**, **standardelektrod** og en **motelektrode**. Det er arbeidselektroden som skal undersøkes, det vil si metallet i denne elektroden, der de kjemiske prosessene skjer, som skal testes. Normalt sett gjøres testen for å bestemme den anodiske oppredenen, men av og til for å finne den katodiske oppførsel. Denne elektroden er koblet sammen med et multimeter til en **standardelektrode**, mest brukt er en mettet Calomel elektrode (SCE). Både arbeidselektrode og SCE er nedsunket i elektrolytten.

Hvis vanlig vann/sjøvann er brukt som elektrolytt vil noe oksygen være oppløst. For å få like forhold fra test til test og fra laboratorium til laboratorium, er ASTM G5 og ASTM G61 de standardtestene som brukes for lokale korrosjons målinger. ASTM G5 standarden spesifiserer at elektrolytten skal bobles med nitrogen en time før testen skal utføres.

Nitrogen vil fortrenge oksygen, dette fører til at et konstant likevektskonsentrasjonsnivå på ca. 8 ppm vil etableres. Spenningen som måles er da forskjellen mellom SCE potensialet i det reduserte oksygenet som er en katodisk reaksjon, og den anodiske reaksjonen på arbeidselektroden.

Dette potensialet blir kalt for et **åpent kretsspotensial**,  $E_0$ . For å kunne sammenlikne med standardhydrogen elektrode (SHE) skalaen, må en vite at SCE er + 0,242 V på SHE skalaen. Den tredje elektroden som er koblet med de to andre er en **motelektrode**. Denne elektroden er brukt til å måle strømmen som går til arbeidselektroden for enten katodiske eller anodiske målinger.

Strømmen som går mellom elektrodene er målt ved hjelp av et sensitivt ampermeter. Motelektroden er som regel et edelt metall som for eksempel platina. Dette er for å unngå oppløsning av elektroden.



## 2.6.2 Syklisk pitting måling

Testen som brukes i denne oppgaven er en syklisk pittingscanning test. Potensialet økes konstant med en bestemt hastighet pr. sekund i potensiostaten. Responsen fra arbeidselektroden det vil si strømsstyrken måles. Potensialet blir plottet som funksjon av logaritmen/strømtettheten i et polarisasjonsdiagram. Testparametrene er gitt fra ASTM G1. En lav scanning hastighet er ønskelig slik at likevekt skal stabiliseres for hver potensialøkning, spesielt når et passivt metall skal testes.

En syklisk pittingscan måling betyr fra det katodiske område inn i anodiske, til det oppnås en strømtetthet på mellom 10 til 100 mA/cm<sup>2</sup>. Når denne strømtettheten er oppnådd reverseres spenningen og returnerer i den katodiske retning. Strømtettheten måles igjen i den reverserende retning. Hvis strømtettheten forblir på et høyt nivå, vil materialet være utsatt for pitting korrosjon. Men hvis den derimot er lavere vil materialet ha god pitting motstand. Se figurene 2.3.6 og 2.3.7.

Måleapparatet som brukes for disse målingene kalles en potensiostat. Her kobles de tre elektrodene sammen for målingene som skal tas. Potensiostaten kontrollerer spenningen mellom arbeidselektroden og referanselektroden (SCE), samtidig måler den strømmen som går inn/ut mellom arbeidselektroden og motelektroden for å opprettholde et bestemt potensial.

## 2.6.3 Polarisasjons kurve av passive materialer

Polarisasjonstester blir brukt for å bestemme metallens sårbarhet mot pitting og spaltekorrosjon. Disse testene er svært nyttige når man skal sammenlikne ulike legerings pittingsmotstand, eller hva eksterne påvirkninger som en sveiseprosess gjør med materialet. Under ”normale” forhold er det som regel to verdier som er interessante, det er pittingpotensial ( $E_{pit}$ ) og repassiviseringspotensialet ( $E_{prot}$ ).

### **Pittingpotensial, $E_{pit}$**

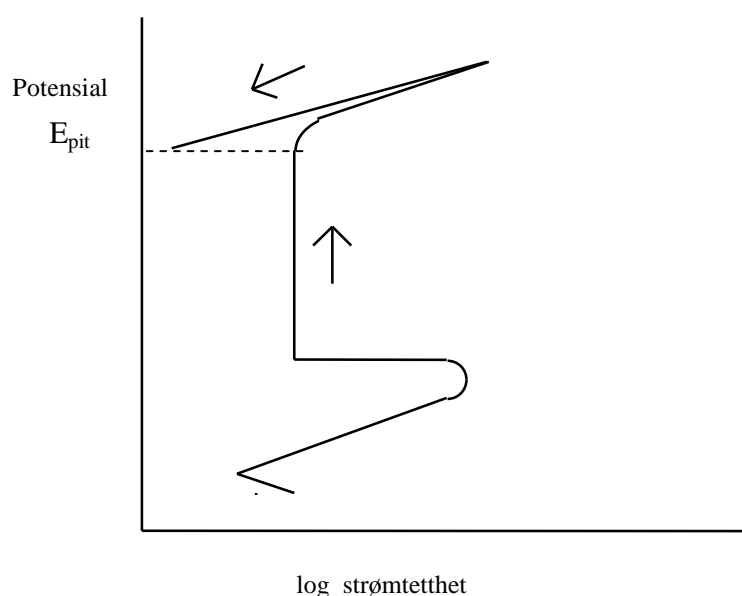
På figur 2.3.6 ser vi  $E_{pit}$  markert. Den blir bestemt av en brå økning av strømtettheten ved små økninger av spenningen. Dette skyldes at pittingen av metallens overflate har startet. Pittingen starter på grunn av nedbrytningen av den passiviserende filmen, noe som gir en

laver motstand i filmen, dette fører igjen til økning av strømmen i metallet. Det kan være andre grunner til økningen av strømmen, så derfor må pitting verifiseres visuelt.

### Repassiveringspotensial, $E_{prot}$

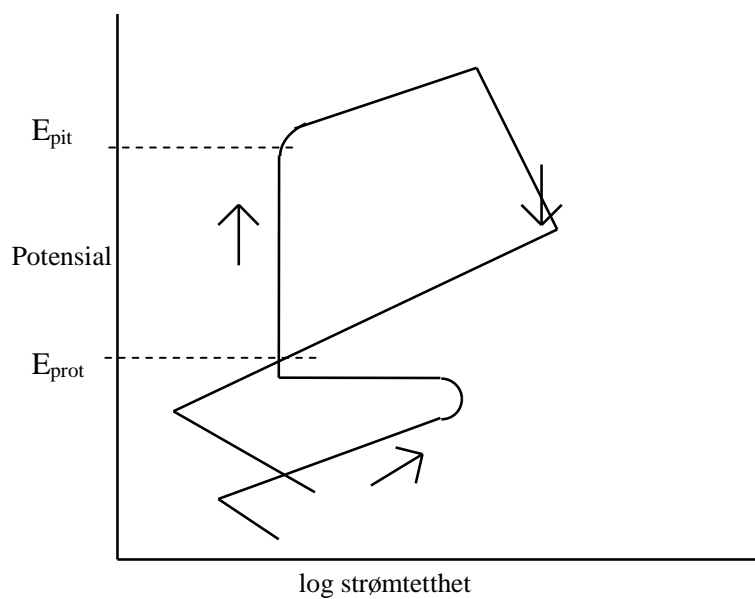
En metode for å finne ut om pitting har funnet sted, er å reversere scanningretningen etter en økning i strømstyrken. Reverseringsstrømpunktet er lagt inn som et parameter, der spenningen skal snu. Pitting-gropene vil fortsatt være aktive en stund etter scanning retningen er reversert. Dette fører til høy strøm ved lave spenninger, der det tidligere var registrert passivitet. Beskyttelsepotensialet ( $E_{prot}$ ) er det potensialet hvor repassiveringen inntreffer i løpet av det reverserte scannet og strømstyrken synker tilbake til passivstrømstyrken<sup>2</sup>.

I tillegg til  $E_{pit}$  og  $E_{prot}$  som normalt leses av, ligger det også informasjon i polarisasjonskurvens areal. Pourbaix definerte<sup>4</sup>  $E_{prot}$  som der den reverserte scanningen avskjærer forward scan, som danner en hystereseloop. Det ble definert at ”**potensial laver en dette ikke kunne danne pitting eller passivere eksisterende grop**”. En slik tolkning er nyttig, da det har vist seg at størrelsen på hysteresen representerer antall initierte pitting som dannes under en polarisasjonstest.



Figur 2.3.6 Polarisasjons kurve for en prøve med god pitting motstand.<sup>11</sup>

Figur 2.3.6 viser en idealisert test kurve når et material har god motstand mot pitting,



Figur 2.3.7 Polarisasjons kurve for en prøve med dårlig pitting motstand.<sup>11</sup>

Figuren 2.3.7 viser en hystereseløp der materialet har dårlig pittingmotstand. I tillegg er arealet til hysteresen beskrivende på hvor mange pitting initieringsgroper som har dannet seg under testen.

## 2.7 Legeringselementer

I DSS har de ulike legeringselementene forskjellige funksjoner, som korrosjonsmotstands fremmende, styrkefremmende, fasestabiliserende, osv. De mest vanlige legeringselementer er beskrevet nedenfor.<sup>6</sup>

### 2.7.1 Krom

Hovedfunksjonen til krom i DSS er å forbedre den lokale korrosjonsmotstanden, ved å danne en kromrik oksidfilm på overflaten. Krom høyner også fastheten, forbedrer varmefastheten og glødeskalbestandigheten. Ved å legere jern med krom beveges det primære passivpotensialet,  $E_p$ , i den aktive retningen se figur 2.7.6. I kloridløsning er krom innholdet i DSS med på å øke pitting potensialet  $E_p$ . Størrelsen på passivt område blir utvidet.

En økning i krominnholdet, kan balanseres ut ved å øke innholdet av nikkell for å sikre innholdet av lik volumandel mellom ferritt og austenitt. Men økningen har en øvre grense, siden krom fremmer dannelse av  $\sigma$ -fasen.  $\sigma$ -fasen reduserer seighet, smibarhet og korrosjonsegenskaper.

### 2.7.2 Nikkel

Nikkel høyner slagseigheten ved lave temperaturer. Nikkel er austenitt danner og øker seigheten i DSS. Nikkel øker bare i liten grad fastheten til stålet. Nikkel beveger pitting potensialet i den edlere retning og er dermed med på å utvide det passive potensialområdet. Effekten av nikkell er at den medvirker til å redusere pitting korrosjon i DSS. For å få omtrent like volumandeler mellom ferritt og austenitt bør nikkell innholdet ligge mellom 4% og 8% for 25% krom, og mellom 4% og 7% nikkell for 22% krom. Nikkel innholdet må tilpasses i dette området for å sikre dannelsen av 50% austenitt.

### 2.7.3 Molybden

Molybden høyner fastheten og spesielt varmekfastheten i DSS. Molybden brukes ofte sammen med krom. Både krom og molybden har sterk innvirkning på passiviteten til metallet. Det fremgår av figur 2.7.6 at tilsetning av molybden beveger pitting potensialet i edlere retning og øker området for det passive potensialet. Molybden øker motstanden mot generell korrosjon, pitting korrosjon og spenningskorrosjon i klorholdig løsning. Maksimumsnivået for molybden er 4%, over denne konsentrasjonen vil  $\sigma$ -fase felles ut.

### 2.7.4 Nitrogen

Nitrogen tilsettes bevisst i DSS for å øke fasthet og korrosjonsmotstanden. Nitrogenets gode virkning som legeringselement har vært en viktig grunn for interessen rundt DSS. Ved en tilsetning på 0,2% til 0,3% nitrogen øker korrosjonsmotstanden, og nitrogen i dette området vil også øke duktiliteten og seigheten. Dette er på grunn av at nitrogen er et kraftig austenitt dannende element. De elementene som har størst affinitet for nitrogen høyner sterkt løseligheten av nitrogen i DSS. Økende nitrogeninnhold gir bedre slagseighet, så lenge som mikrostrukturen består av Widemanståtten liknende austenitt i en grunnmasse av ferritt.

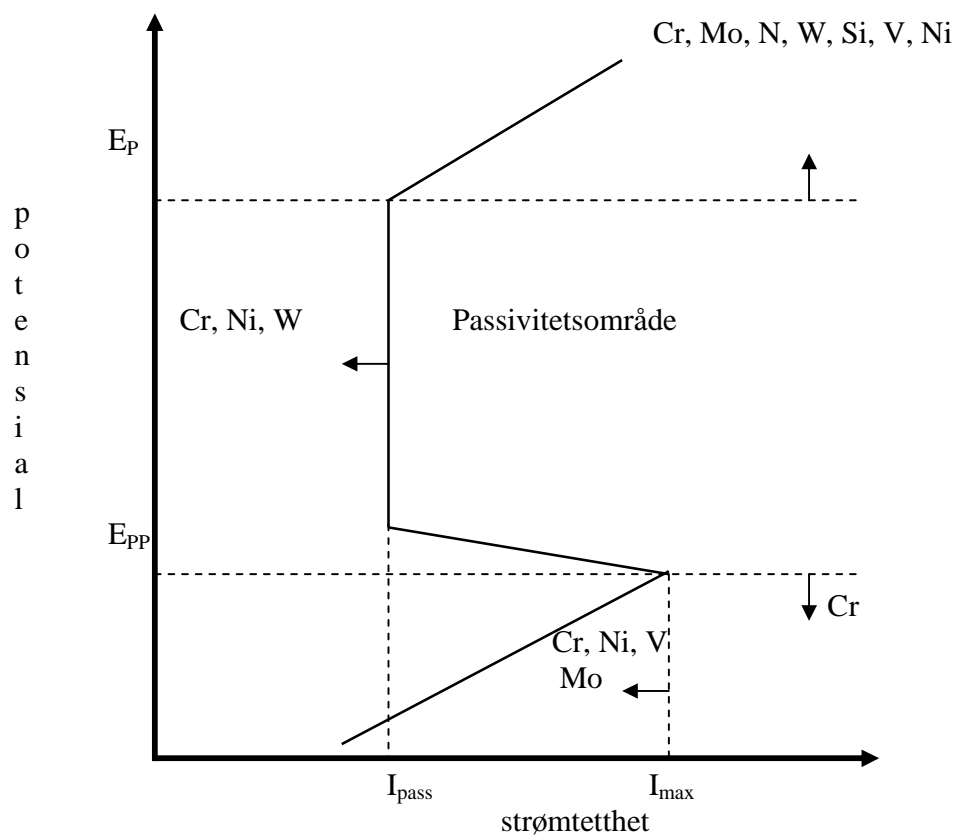
Ved forhøyt nitrogeninnhold blir det dannet en struktur med ferritt rundt austenittkornene. Dette er med på å redusere slagseigheten.

### 2.7.5 Silisium

Silisium tilsettes DSS førts og fremst som et deoksidasjonselement og sikrer et tett stål ved størkning. Silisium øker motstanden mot pitting ved høye temperaturer. Innholdet av silisium bør ikke oversige 1% i DSS på grunn av faren for  $\sigma$  utfelling.

## 2.7.6 Karbon, svovel og fosfor

Karbon løses interstisielt i DSS og bidrar til styrkeøkning. Karboninnholdet for DSS er satt til maksimum 0,030%. Lavt karbon innholdet er ønskelig for å hindre karbiddannelse i DSS.



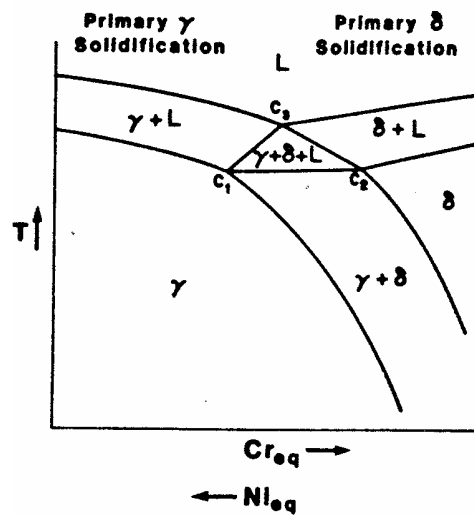
Figur 2.7.6 Legeringselementenes innvirkning på korrosjonsegenskapene

## 2.8 Faser

### 2.8.1 Austenitt og Ferritt

DSS består av to faser: ferritt og austenitt. For å få dannet lik volumandel av hver av fasene er det viktig å ha stabiliserende elementer som gjør prosessen kontrollerbar. Figuren under viser et "Constant Fe pseudobinary phase diagram".

Diagrammet illustrerer størkningen som funksjon av sammensetningen av ferrittdannere  $Cr_{eq}$  og austenittdannere  $Ni_{eq}$ . Det fremgår av figur 2.8.1 at når den nominelle sammensetningen består av et lavt innhold  $Cr_{eq}$  størkner stålet austenittisk. Ved et høyt  $Cr_{eq}$  innhold vil stålet størkne ferrittisk. I det eutektiske triangellet er størkningen mer komplisert.



Figur.2.8.1 Konstant Fe pseudobinary fase diagram.

$Cr_{eq}$  og  $Ni_{eq}$  er ekvalenter der elementene som inngår er<sup>6,17</sup>:

$$Cr_{eq} = \% Cr + \% Mo + 0,7 \times \% Nb \quad (2.8.1)$$

$$Ni_{eq} = \% Ni + 35 \times \% C + 20 \times \% N + 0,25 \times \% Cu \quad (2.8.2)$$

I figur 2.8.2 er det skravert inn sammensetningsområdet for DSS. Diagrammet viser at DSS størkner  $\delta$ -ferrittisk, og er fullstendig ferrittisk etter avsluttet størkning.

Ved videre avkjøling i fast tilstand skjer det partiell omvandling av ferritt til austenitt. Ved romtemperatur vil DSS bestå av en blanding av ferritt og austenitt. Strukturdannelsen fra flytende stål til fast tilstand ved romtemperatur kan således summeres opp på følgende måte:

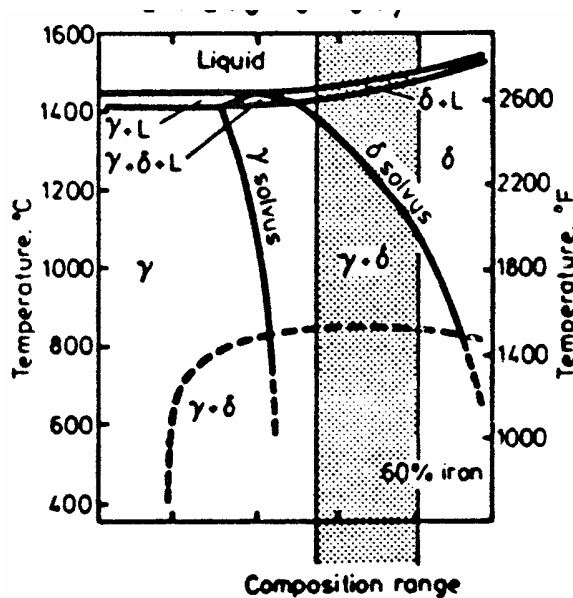
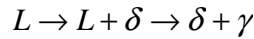


Figure.2.8.2 Likevekts diagram med 60 % Fe og Cr-Ni.<sup>11</sup>

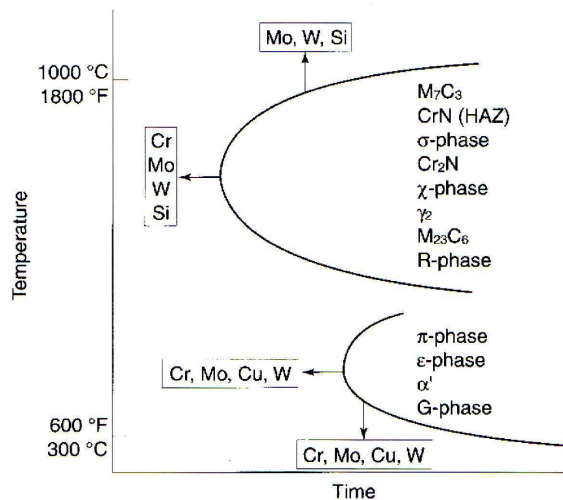
Figuren kan også bli brukt til å beskrive varmebehandling av DSS. Oppløsningsglødning er vanligvis ved 1050-1150 °C med etterfølgende rask avkjøling i vann. Denne varmebehandlingen vil før til tilnærmet lik andel austenitt og ferritt.

I forbindelse med transformasjon av ferritt til austenitt, ved oppvarming i temperaturområde 600-900 °C, vil det dannes sekundære faser<sup>10</sup>.



## 2.8.2 Utfelling og sekundære faser

Når DSS er utsatt for varmebehandling, vil det finne sted en fast fasetransformasjon. I denne transformasjonen vil det kunne felles ut forskjellige faser, som figur 2.8.3 viser i temperaturområde 800 °C. I de neste kapitlene, vil det gås gjennom de fasene og utfellingene som ble observert i forsøkene, unntatt R-fasen. Det vil ikke si at fasene som vises i figur 2.8.3 ikke var tilstede, men de ble ikke observert i SEM eller TEM.



Figur 2.8.3 Utfelling som funksjon av tid og temperatur.

## 2.8.3 Kromnitrid, Cr<sub>2</sub>N

Utfelling av Cr<sub>2</sub>N i DSS, som inneholder nitrogen, har vist seg å være lite gunstig for slagseigheten i materialet, spesielt ved lave temperaturer. Dette skyldes drenering av Cr som er tilstede i matriks før varmebehandlingen. Kommersielle DSS og super austenittiske stål har en høy verdi av N for å øke pitting motstanden (PRE= CR % +3.3 X % Mo + 16 X N). Utfelling av Cr<sub>2</sub>N ødelegger ikke bare slagseigheten, den reduserer også korrosjonsegenskapene. Når utfellingen av Cr<sub>2</sub>N finner sted vil det drenere ut Cr og N fra matriksen, noe som fører til at enkelte områder dreneres for Cr og N.<sup>18</sup>

Opphopning av Cr<sub>2</sub>N vil kunne skje under varmebehandling og under avkjøling. Når avkjølingens hastighet er stor vil dette hemme dannelsen av Cr<sub>2</sub>N.

Utfelling av Cr<sub>2</sub>N i ferritt skyldes at nitrogen har lavere løselighet i ferritt enn i austenitt.

Cr<sub>2</sub>N felles for det meste ut i ferrittområder og spesielt på ferritt-ferritt korn grensene, det er sjelden utfellinger på fasegrensene mellom ferritt og austenitt. Da nitrogen har høyere løselighet i austenitt enn i ferritt vil nitrogendiffundere til austenitt.

*” Utfellings hastigheten bestemmes av krom diffusjonen. Partiklene dannes gjerne på dislokasjoner. I en bcc celle, vil diffusjonen gå langsomt langs  $[1\bar{1}2]$ , dette vil gi rask vekst i denne retningen. Langs de tettpakkede retningene  $(110)_\alpha$  og  $(0001)_\beta$  vil gitter mistilpassningen være liten, og grenseflaten vil være tilnærmet koherent. Dette gjør at intergranulære utfellinger vil ha en avlang fasong. Langs korn grensen vil diffusjonen gå raskere å føre til større partikler.”<sup>3,s.24</sup>*

### Identifisering av Cr<sub>2</sub>N<sup>7</sup>

Krystallografiske data for Cr<sub>2</sub>N:

Romgruppe:  $P\bar{3}1m$  Nr.162 i det trigonale - heksagonale krystallsystemet

a=4.8113Å

c=4.4841Å

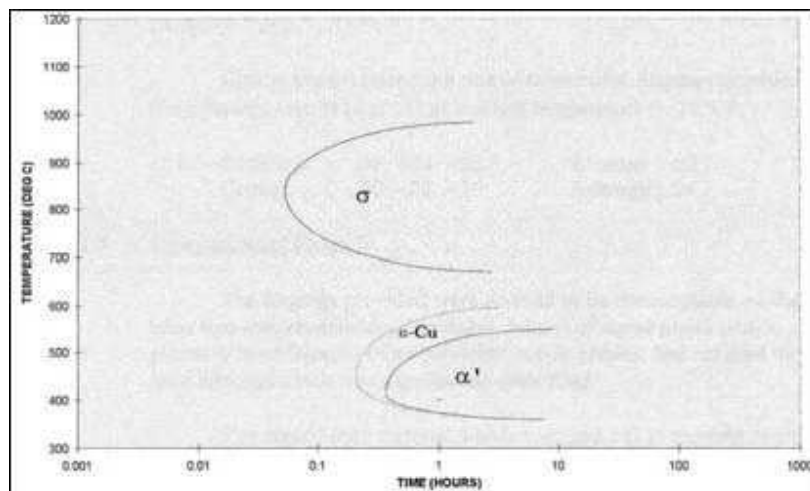
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$$

Ved EDS analyse i SEM vil Cr<sub>2</sub>N ha en klar nitrogentopp i forhold til de andre fasene<sup>19</sup>.

## 2.8.4 Sigma-fase, $\sigma$

Høylegerte duplex stål er spesielt utsatt for forandringer i mikrostruktur under avkjøling fra varmt til kaldt, dette gjelder etter sveising og varmebehandling. DSS inneholder som regel legeringene nikkel, magnesium, kobber, wolfram, molybden og nitrogen. Disse elementene kan kombineres, slik at det kan danne forskjellige utfellinger, avhengig av avkjølingshastighet fra opprinnelig varmebehandlingstemperatur.

Utfelling vil også avhenge av hvor lenge varmebehandlingen har pågått. Figur 2.8.4 er et tid-temperatur-transformasjons diagram (TTT-diagram) for et 25 % Cr DSS viser området hvor  $\sigma$ -fasen utfellinger starter å vokse.



Figur 2.8.4. TTT-diagram for  $\sigma$ -fase.<sup>16</sup>

Hvis det er mulig å få en rask avkjøling, ser vi ut fra figuren at det ikke er tid nok til å passere nesene på TTT-diagrammet, det vil da ikke felles ut  $\sigma$ -fase. Problemet er at i praksis er avkjølingshastigheten ofte ikke rask nok og dermed passerer gjennom området for utfelling av  $\sigma$ -fasen.

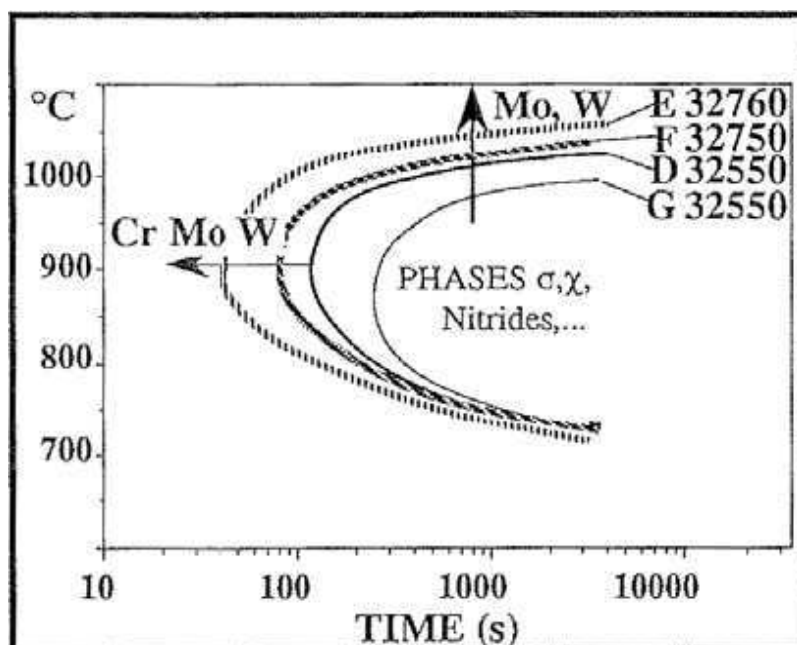
$\sigma$ -fasen er den mest ødeleggende utfellingen som dannes i DSS.  $\sigma$ -fasen fører til stort fall i slagseigheten, hardheten og korrosjonsmotstanden.

Tilstedeværelsen av  $\sigma$ -fasen og indre spenninger som følge av temperaturgradient, mellom senter og overflaten til materialet, fører til en intern sprekk som kalles "clinking" se figur 2.8.5. Dette kan forekomme under avkjøling, eller flere dager etterpå.



Figur 2.8.5 Sprekk forårsaket av clinking.<sup>16</sup>

Det som fremmer veksten av  $\sigma$ -fasen er den spesifikke kjemiske sammensetningen av DSS. Noen av elementene som molybden, krom og wolfram fremmer  $\sigma$ -fasen ved å korte ned reaksjonstiden for utfelling av  $\sigma$ -fasen, se figuren 2.8.6.



Figur 2.8.6 Elementenes innvirkning på reaksjonstiden.<sup>16</sup>

### Identifisering av $\sigma$ -fase<sup>7</sup>

Romgruppe P4<sub>2</sub>/mmm Nr 136.

A=8,7995 Å

c=4,54420 Å.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2}(h^2 + k^2) + \frac{1}{c^2}$$

Ved EDS analyse med SEM vil  $\sigma$ -fasen ha en markant Mo og Cr-topp<sup>19</sup>.

### 3 Eksperimentelt

Legeringen er varmebehandlet isotermt ved 800 °C med forskjellige varmebehandlingstider på 0.25, 0.5, 1, 3, 10 og 100 timer. I den eksperimentelle delen av oppgaven ble det utført korrosjonstester, mikroskopi og diffraksjon identifikasjon av utfellinger.

#### 3.1 Materialdata

Materialet som er undersøkt er Al 2003 (UNS S32003), materialet ble levert i plater på 30 x 30 x 0,6 cm.

|         | C     | Mn   | P     | S       | Si   | Ni   | Cr    | Mo   | N    |
|---------|-------|------|-------|---------|------|------|-------|------|------|
| Al 2003 | 0,016 | 1,32 | 0,025 | 0,00020 | 0,32 | 3,80 | 21,59 | 1,82 | 0,18 |

Tabell 3.1. Kjemisk sammensetning av Al 2003

#### 3.2 Varmebehandling

Prøvene ble lagt inn i en forvarmet ovnen ved 800 °C i 6 staver a 15 x 1,7 cm, å det ble stanset inn varmebehandlingstid 0.25, 0.5, 1, 3, 10, 100 timer på de enkelte prøver. Ovnene som ble brukt var en Heraus ovn, avkjølingen skjedde i romtemperatur.

## 3.3 Korrosjons tester

### 3.3.1 Prøve prosedyre

Korrosjonstesten er basert på ASTM G61 standard<sup>12</sup>. Siden vi mangler en del av utstyret og tidligere oppgaver<sup>2,3</sup> er basert på en modifisering av ASTM G61 standard ble samme prosedyre gjort i denne oppgaven. Metoden som ble brukt var potensiodynamisk polarisasjon ved hjelp av en Gamry PC14. Det er i alt 6 prøvesett a 3 pr. stk, det vil si 18 prøver som ble brukt i korrosjonsforsøket. Prøven ved 0 min var allerede kjørt to ganger tidligere<sup>2,3</sup> og ble ikke utført.

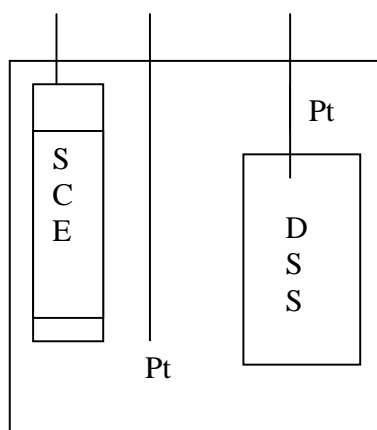
Polarisasjonsmålingene ble utført ved en modifisering av ASTM G61 standarden. Dette er betingelsene:

- **Prøveholder:** Standarden anbefaler en bestemt prøveholder som eksponerer prøven for elektrolytten på 1 cm<sup>2</sup>. Det ble brukt et eksponeringsareal på 15-17 cm<sup>2</sup>.
- **Fjerning av oksygen fra elektrolytten:** Standarden sier at oksygenet skal fjernes fra elektrolytten med en egnet gass. Dette ble ikke gjort.
- **Sliping av prøvene:** I følge standarden skal prøven slipes med 600-grid papir, 500-grid ble brukt.
- **Temperatur:** Standarden sier at prøvene skal tas med 25 ± 1 °C. Romtemperaturen under forsøkene var 20 ± 1 °C.
- **Rensing av prøvene før forsøket startet:** Standarden seier at prøvene skal renses med ultralyd først og deretter 5 minutter i vann. I disse forsøkene har prøven blitt renses i etanol og vann (sprut fra spruteflaske) rett etter sliping og rett før neddykking i elektrolytt.
- **Stabilisering:** Prøven ble stabilisert i elektrolytten i 60 minutter. Før målingen startet. Det ble også målt et åpent kretspotensial i 10 minutter før prøvetakning.

### 3.3.2 Elektrolytt og elektroder

Det ble blandet 5 liter destillert vann med en løsning på 0,5 M NaCl. Denne løsningen ble brukt under ett prøvesett dvs., for tre prøver som ble kjørt parallelt. Prøvebeholderen ble fylt opp til ca 800 ml.

Elektrodene var platina motelektrode, mettet calomel elektrode (SCE), som referanseelektrode og en arbeidselektroden som var festet med en platina streng for å unngå galvanisk korrosjon med prøven. Oppsettet er vist i figur 3.3.2.



Figur 3.3.2 Skjematisk illustrasjon av elektrodene



### 3.3.3 Prøveparameteren for Gamry programmet

Parametrene som ble lagt inn i programmet:

|           |         |           |              |                                 |          |             |
|-----------|---------|-----------|--------------|---------------------------------|----------|-------------|
| PSTAT     | PSTAT   | Pstat 1   | Potentiostat |                                 |          |             |
| VINIT     | POTEN   | -4,00E-01 | F            | Initial &E (V)                  |          |             |
| VAPEX     | POTEN   | 5,00E+00  | F            | Apex &E (V)                     |          |             |
| VFINAL    | POTEN   | -4,00E-01 | F            | Final &E (V)                    |          |             |
| ILIMIT    | QUANT   | 5,00E+01  |              | Apex &I (mA/cm <sup>2</sup> )   |          |             |
| SCANFWD   | QUANT   | 1,70E-01  |              | Forward Scan (mV/s)             |          |             |
| SCANREV   | QUANT   | 1,70E-01  |              | Reverse Scan (mV/s)             |          |             |
| SAMPLETIM |         |           |              |                                 |          |             |
| E         | QUANT   | 5,00E+00  |              | Sample Period (s)               |          |             |
| AREA      | QUANT   | 1,00E+00  |              | Sample &Area (cm <sup>2</sup> ) |          |             |
| DENSITY   | QUANT   | 7,87E+00  |              | Density (gm/cm <sup>3</sup> )   |          |             |
| EQUIV     | QUANT   | 2,79E+01  |              | Equiv. &Wt                      |          |             |
|           | TWOPARA |           |              | 1,50E+0                         | 0,00E+0  | Conditionin |
| CONDIT    | M       | F         |              | 1                               | 0        | g           |
|           | TWOPARA |           |              | 3,00E+0                         |          |             |
| DELAY     | M       | F         |              | 2                               | 1,00E-01 | Init. Delay |
| IRCOMP    | TOGGLE  | F         |              |                                 |          | IR Comp     |
| OCVCURVE  | TABLE   |           |              | 40                              |          |             |

Tabell 3.3.3. Data -parametrene som ble brukt i Gamry PC14 programmet.

### 3.3.4 Grop dybde

Dybden på gropene ble målt ved kontrollert nedsliping, til det kun var 5 groper som var visuelt synlige, arealet på prøvene var ca 6,5 cm<sup>2</sup>.

### 3.3.5 Antall initierte groper

Gropene ble telt ved hjelp av et lysmikroskop. Gropene ble talt opp innfor et kvadrat på 1 cm<sup>2</sup>. Kvadratet var skåret ut av et papir. Det ble målt på tre forskjellige plasser på den enkelte prøve for hver temperatur.

### 3.4 Lysmikroskop

Prøvene ble slipt på slipeautomaten, ned til en diamantstørrelse på 1µm. Deretter ble de polert elektrolytisk på Stuers Lectropol-5 med elektrolytt StruersA2-1 ved 20 V i 40 sekunder, med prøveholderen på 0,5 cm<sup>2</sup>. Etsningen ble gjort på samme maskin ved 2 V i 20 sekunder. Den etsende elektrolytten var 10 M NaOH. Prøvene ble deretter renset i destillert vann og sprit.

### 3.5 Scanning elektromikroskopet

Prøvene ble slipte på automaten ved hjelp av programmet "Stål". Det ble brukt 220 grid slipediamant skiver. Deretter ble de polert med Struers MD-Allegro og MD-Dac på henholdsvis 6 og 3 µm. Prøvene ble polert med OP-S for å få frem korn grensen. Prøvene ble undersøkt i Zeiss Supra 35VP scanning elektromikroskop bacsatter detektoren.

### 3.6 Transmisjons mikroskopet

Prøvene ble kuttet på Struers Accutom-2 til en tykkelse på ca 1 mm. Prøvene ble deretter limt på en holder og slipt på begge sider ned til 20-30 µm ned til en finhet på 4000 grid. Prøvene med diameter på 3 mm ble stanset ut ved hjelp av en spesial stanse. Diskene ble plassert i prøveholderen til Struers Tenupol-3. Apparatet ble innstilt som vist i tabell 3.6. Poleringen stopper når apparatet detekterer hull i prøven, ved hjelp av en fotodetektor. Deretter ble de studert i et Joel JEM-2000 CX transmisjonselektron mikroskop.

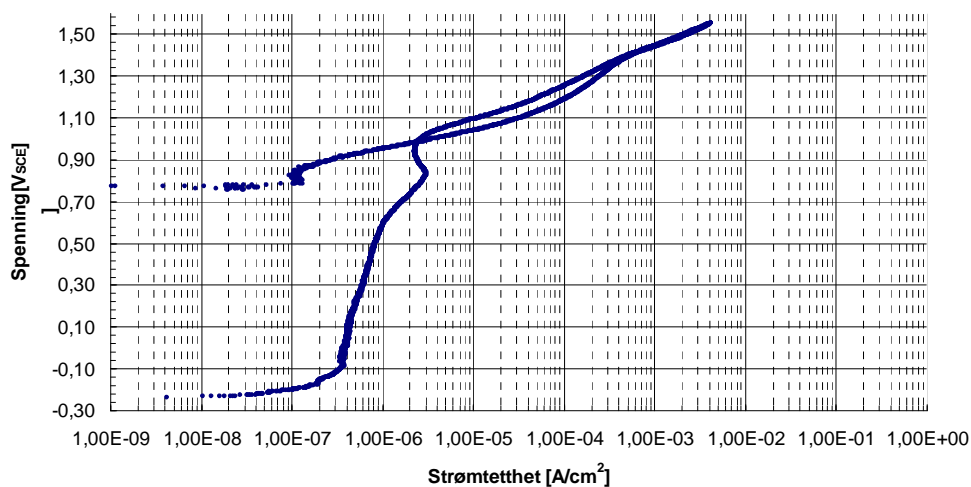
|                   |                      |
|-------------------|----------------------|
| Elektrolytt       | 15 % perklor-metanol |
| Temperatur        | Ca -20 °C            |
| Spenning          | 20 V                 |
| Strøm             | 0,3 A                |
| Flowrate          | 7                    |
| Photo sensitivity | 9                    |

Tabell 3.6 Preparerings parameter for TEM prøver

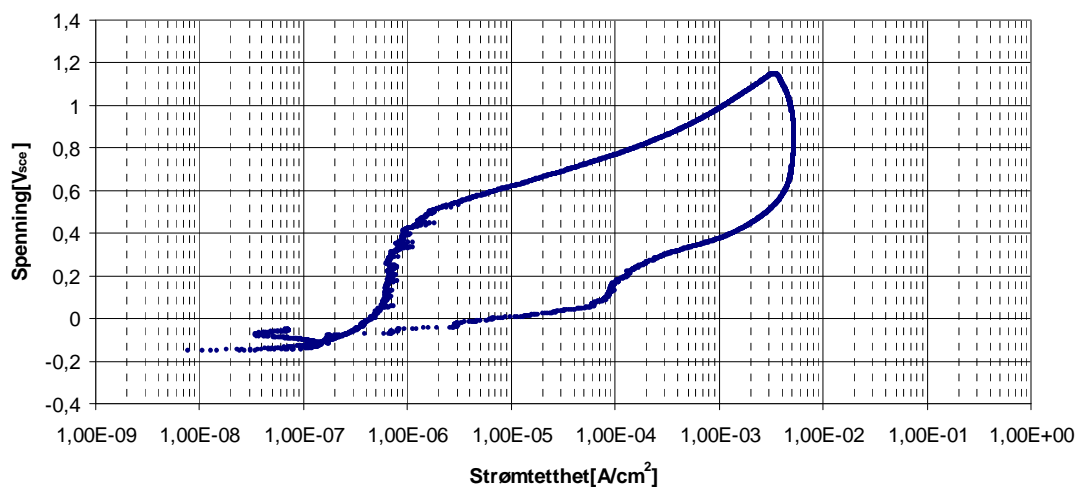
## 4 Resultater

### 4.1 Korrosjonstester

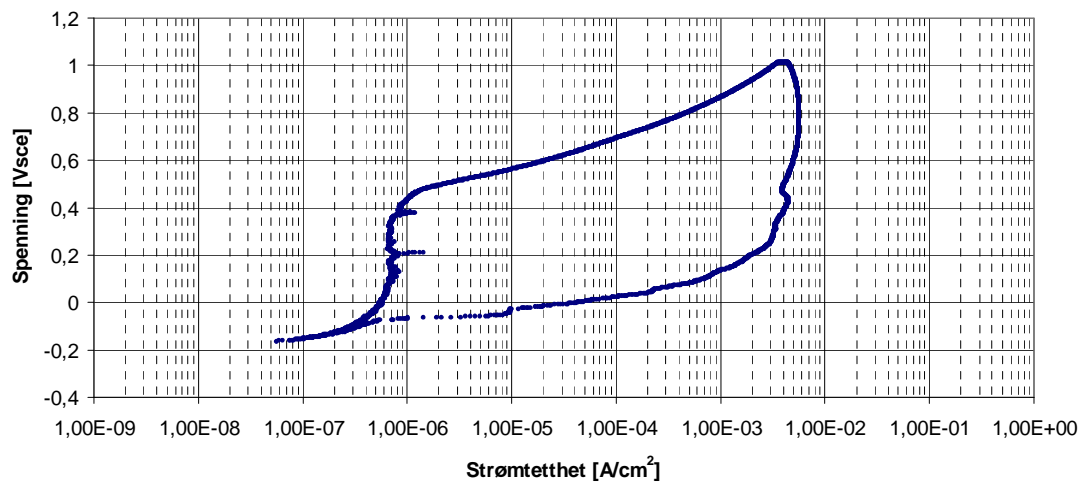
Resultatene av korrosjonstesten er grafisk fremstilt i figur 4.1 til 4.7. Grafene er gjennomsnittet fra tre parallelle forsøk, som alle er varmebehandlet ved 800 °C. Arealet av prøvene ble målt etter forsøket var avsluttet. Dette ble gjort da arealet som er utsatt for elektrolytten ikke er kjent når forsøket settes i gang.



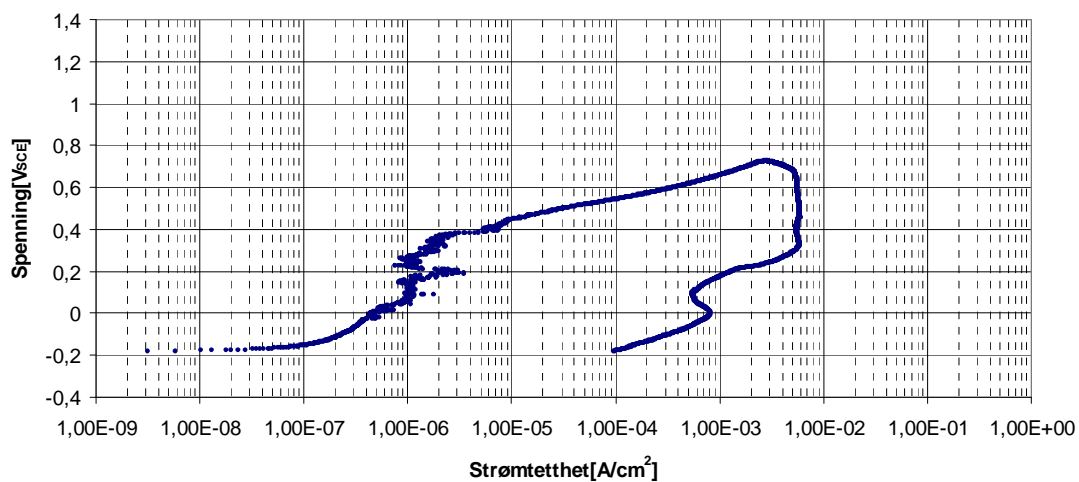
Figur 4.1 Polariseringskurve for UNS2003, før varmebehandling



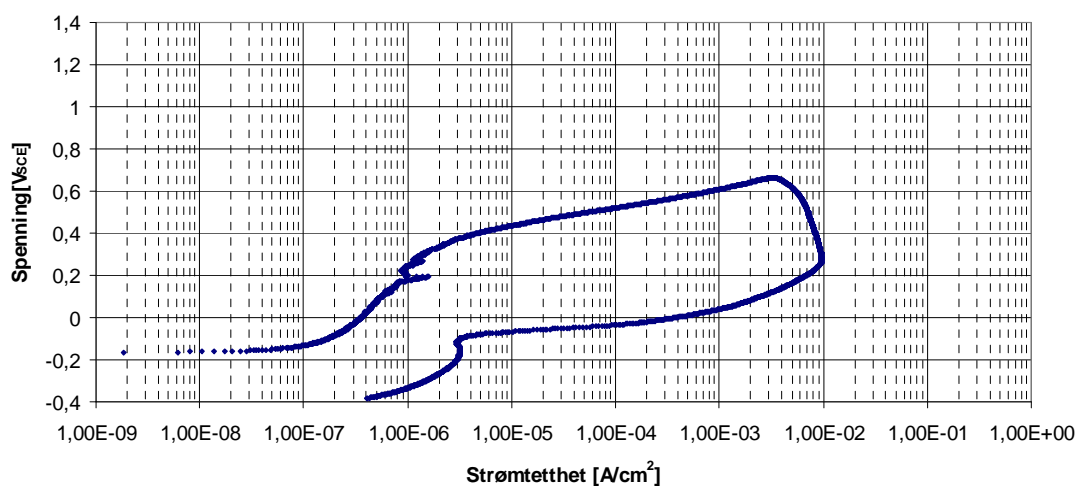
Figur 4.2 Polariseringskurve for UNS2003, varmebehandlet 0.25 timer ved 800 °C



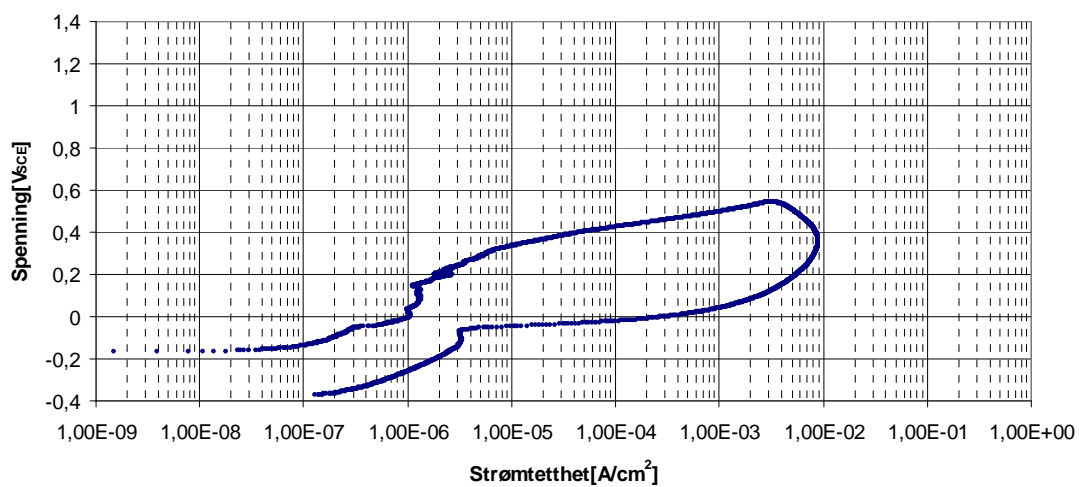
Figur 4.3 Polariseringskurve for UNS2003, varmebehandlet 0.5 timer ved 800 °C



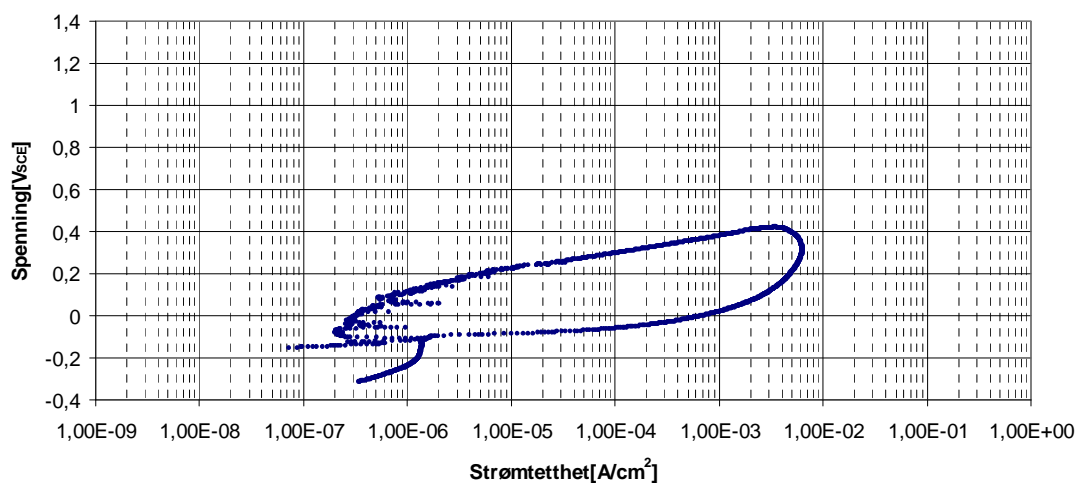
Figur 4.4 Polariseringskurve for UNS2003, varmebehandlet 1 time ved 800 °C



Figur 4.5 Polariseringskurve for UNS2003, varmebehandlet 3 timer ved 800 °C

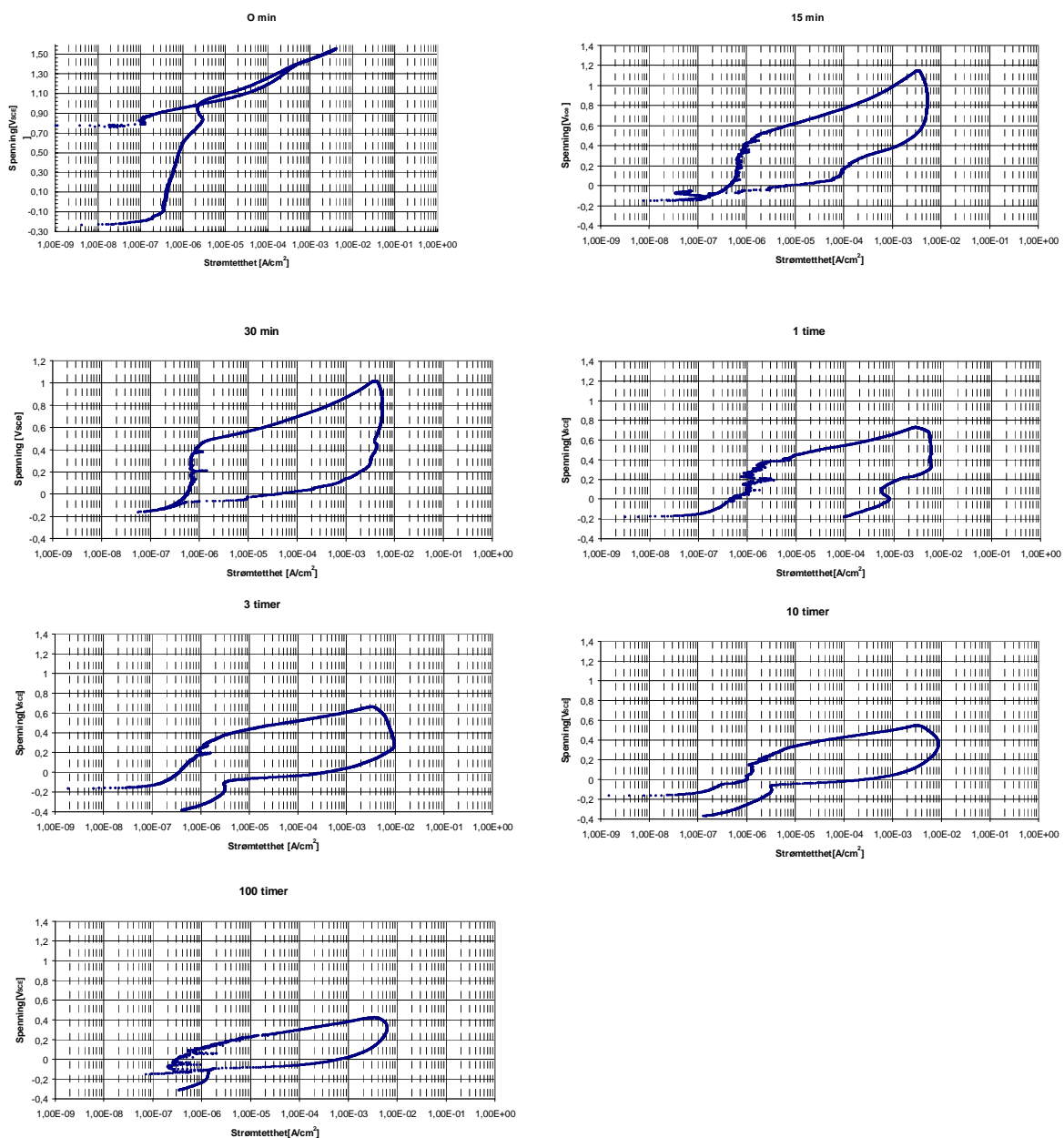


Figur 4.6 Polariseringskurve for UNS2003, varmebehandlet 10 timer ved 800 °C



Figur 4.7 Polariseringskurve for UNS2003, varmebehandlet 100 timer ved 800 °C

## Cr<sub>2</sub>N utvikling ved isoterm varmebehandling og korrosjonsegenskaper for UNS322003



Figur 4.8 Sammenstilling av figur 4.1 til 4.7

Fra figur 4.8 ser vi en utvikling av arealet til hysteresen, der det er en økende trend fra 0 til 0.5 timer. Fra 0.5 til 10 timer er grafene stabile. Hysteres arealet på 100 timer har lavest verdi.

## 4.2 Resultater fra polarisasjonstest

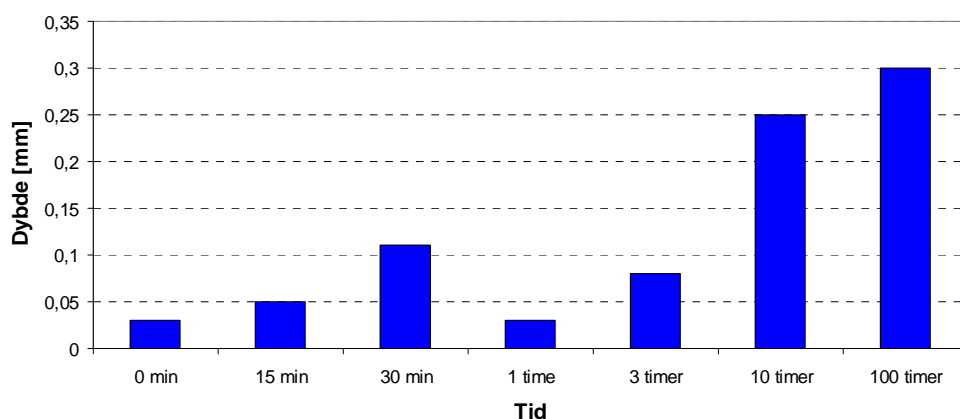
|                           | Punktkorrosjonspotensial<br>[V <sub>SCE</sub> ] | Beskyttelsepotensial<br>[V <sub>SCE</sub> ] |
|---------------------------|---|---|
| Uten varmebehandling      | 1.03 V  | 0.98 V                                      |
| Varmebehandlet 0.25 timer | 0.47 V  | - 0.04 V                                    |
| Varmebehandlet 0.5 timer  | 0.43 V  | - 0.06 V                                    |
| Varmebehandlet 1 timer    | 0.30 V  | *   |
| Varmebehandlet 3 timer    | 0.25 V  | *   |
| Varmebehandlet 10 timer   | 0.18 V  | *   |
| Varmebehandlet 100 timer  | - 0.05 V  | *   |

Tabell 4.2 Resultater fra korrosjonstesten.

\* Se diskusjonen pkt 5.2.

## 4.3 Gropdybde

Dybden på gropene ble målt ved å slippe ned, til det kun var 5 groper som var visuelt synlige, arealet på prøvene var ca 6,5 cm<sup>2</sup>.



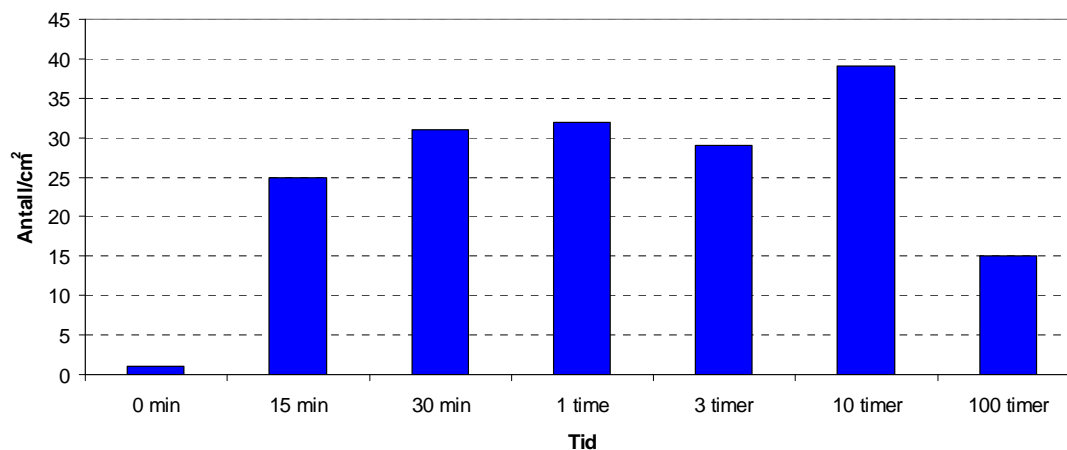
Figur 4.9 Dybden på pitting-gropene, etter forskjellig varmebehandlingstid på 800 °C.

Figur 4.9 viser en økende dybde fra 0 til 100 timer, men ved 1 og 3 timer ser man at verdiene ikke stemmer for å få en lineær vekst av dybden.

NB! Dybden som måles er ikke en objektiv måling, men vil avhenge av den som tar målingene.

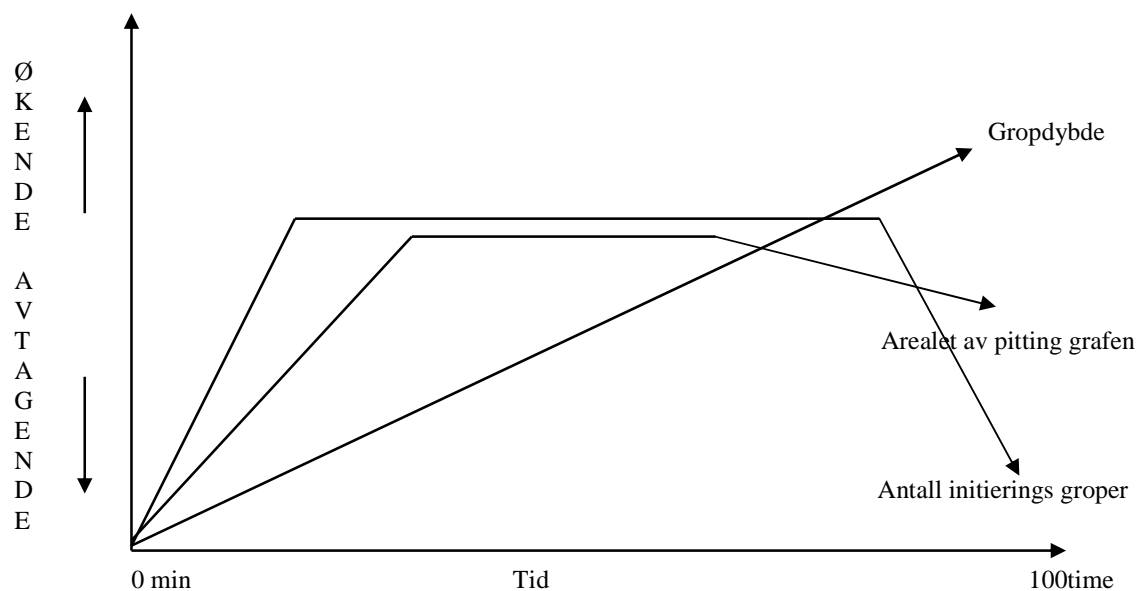


#### 4.4 Antall initierte groper og illustrasjon av resultater



Figur 4.10 Antall initierings groper pr.cm<sup>2</sup>, ved forskjellige varmebehandlings tid ved 800 °C.

Figur 4.10 viser en økning fra 0 til 0.25 timer i antall initierte pitting-groper. Antallet stabiliserer seg fra 0.25 til 10 timer. Ved 100 timer ser vi at antallet har sunket betraktelig.

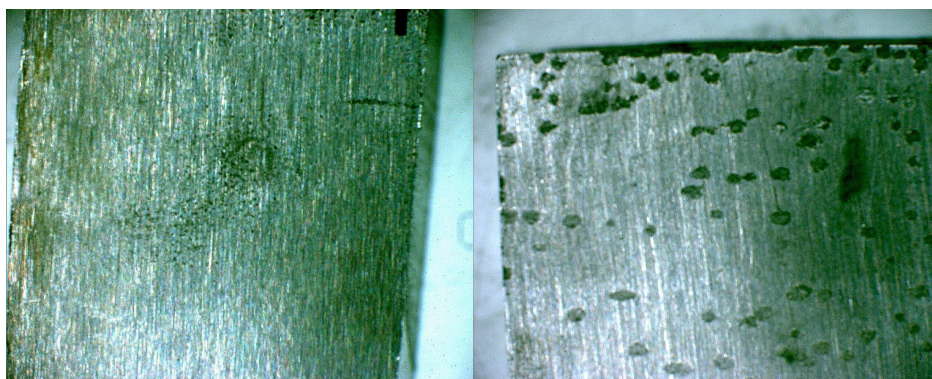


Figur 4.11 En tilnærmet funksjonsmessig fremstilling av areal, gropdybde og antall initierings groper.

Figur 4.11 er en beskrivelse av de målte resultatene som funksjon av tiden. Etter 100 timer ser vi at antallet initierte groper har sunket betraktelig i forhold til varmebehandlingstidene på 0.25 , 0.5, 1, 3, og 10 time. Målingen av gropdybde viser en trend mot dypere groper etter som varmebehandlingen øker. Arealet i hysteresekurvene minker markant i areal fra 10 timer til 100 timer dette stemmer godt med teorien<sup>4</sup>.

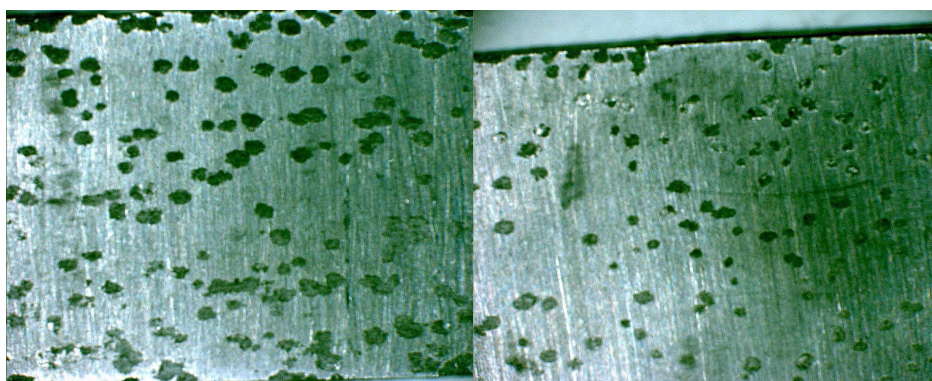
## 4.5 Bilder av overflaten i lysmikroskop

Figur 4.5.1 til 4.5.7 er resultatet etter pitting testene, prøvene er slipt ned ved hjelp av 600-grid sandpapir ca 0,10 mm. Dette ble kontrollert ved hjelp av mikrometer. Figurene under er tatt ved lysmikroskop og størrelsen er 1,7 cm x 2,2 cm.



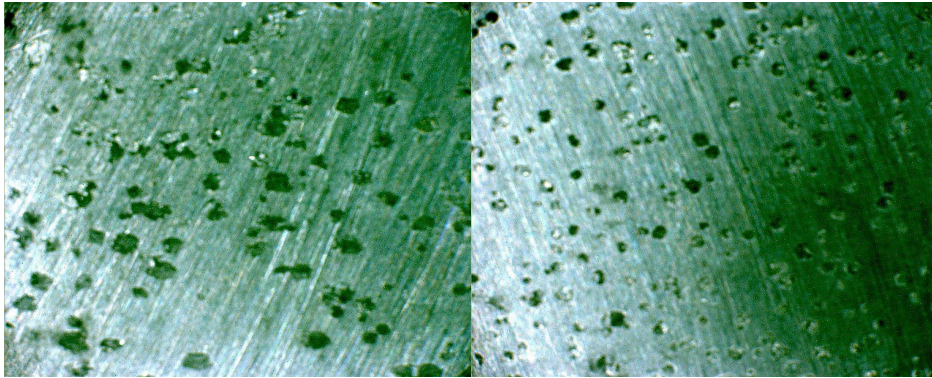
Figur 4.5.1 Ikke varmebehandlet

Figur 4.5.2 Varmebehandlet i 0.25 timer, ved 800 °C

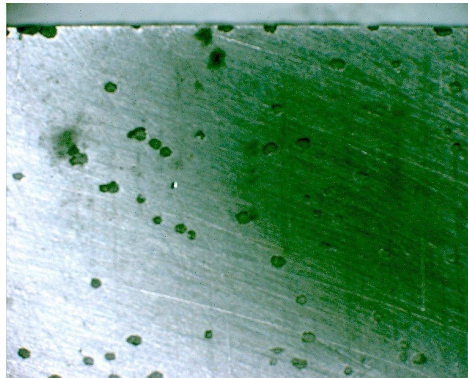


Figur 4.5.3. Varmebehandlet i 0.5 timer, ved 800 °C

Figur 4.5.4. Varmebehandlet i 1 time, ved 800 °C



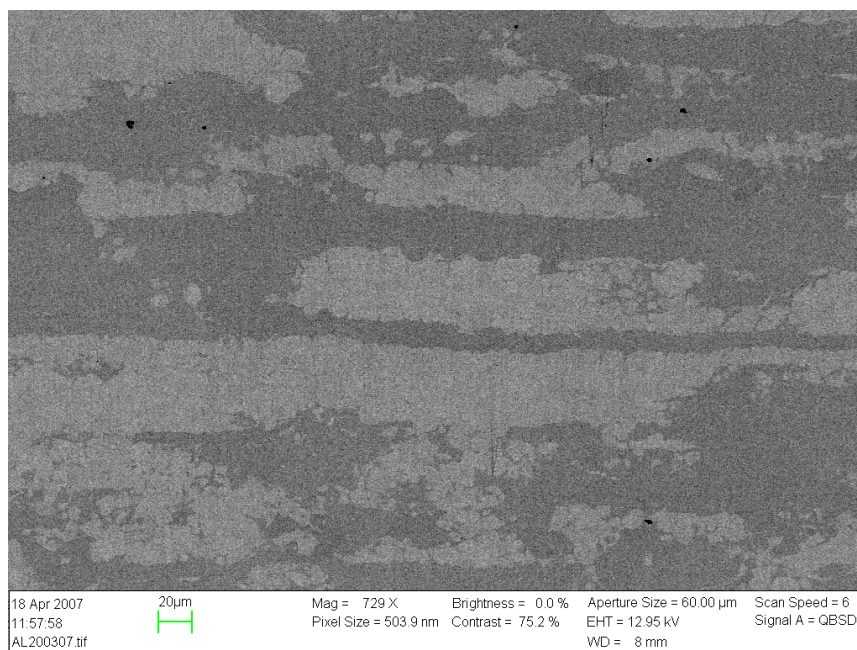
Figur 4.5.5. Varmebehandlet i 3 timer, ved 800 °C.      Figur 4.5.6. Varmebehandlet i 10 timer, ved 800 °C.



Figur 4.5.7. Varmebehandlet i 100 timer, ved 800 °C.

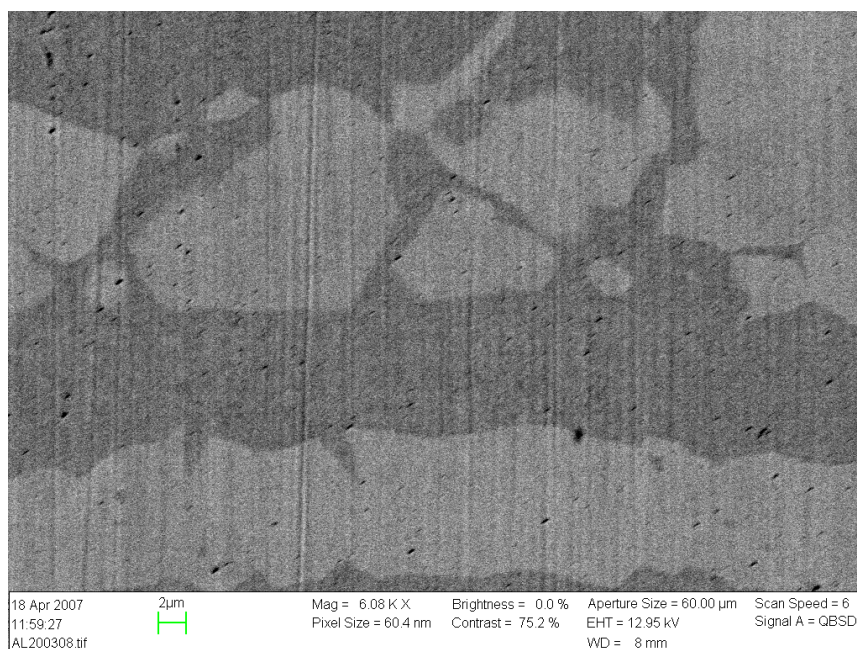
Figur 4.5.1 til 4.5.7 viser økningen av pitting-groper opp til 10 timer og den avtagende pittingen ved 100 timer varmebehandling.

## 4.6 SEM bilder



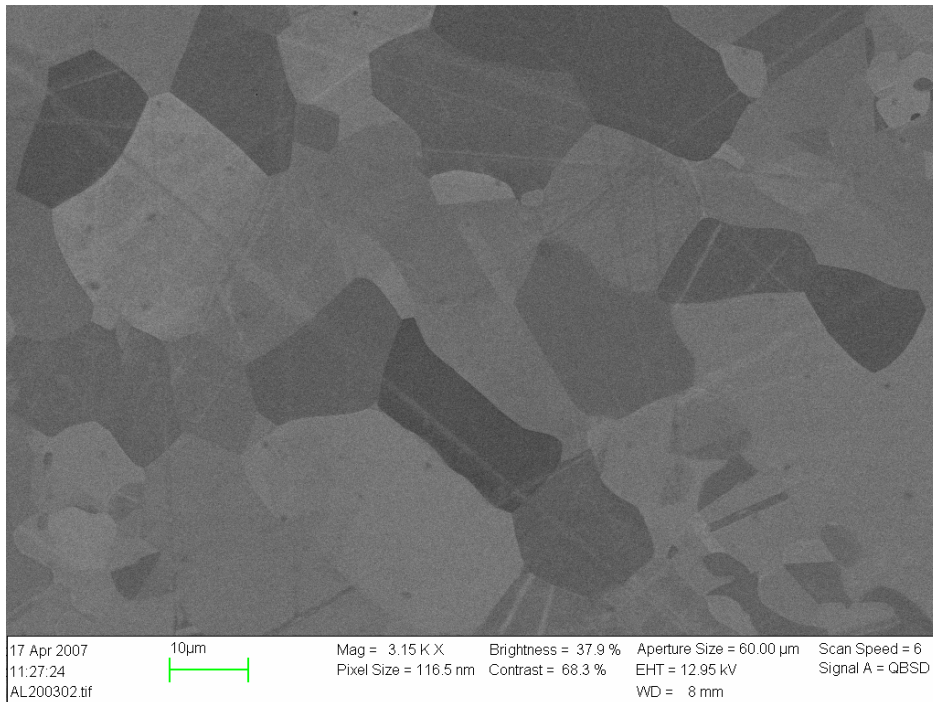
Figur 4.6.1. Før varmebehandling, uten OP-S

Figur 4.6.1. viser fase forskjellene, mørkt er ferritt og lyst er austenitt<sup>8</sup>. Prøven er ikke behandlet med OP-S. Vi ser at volumandelen er omtrent lik.



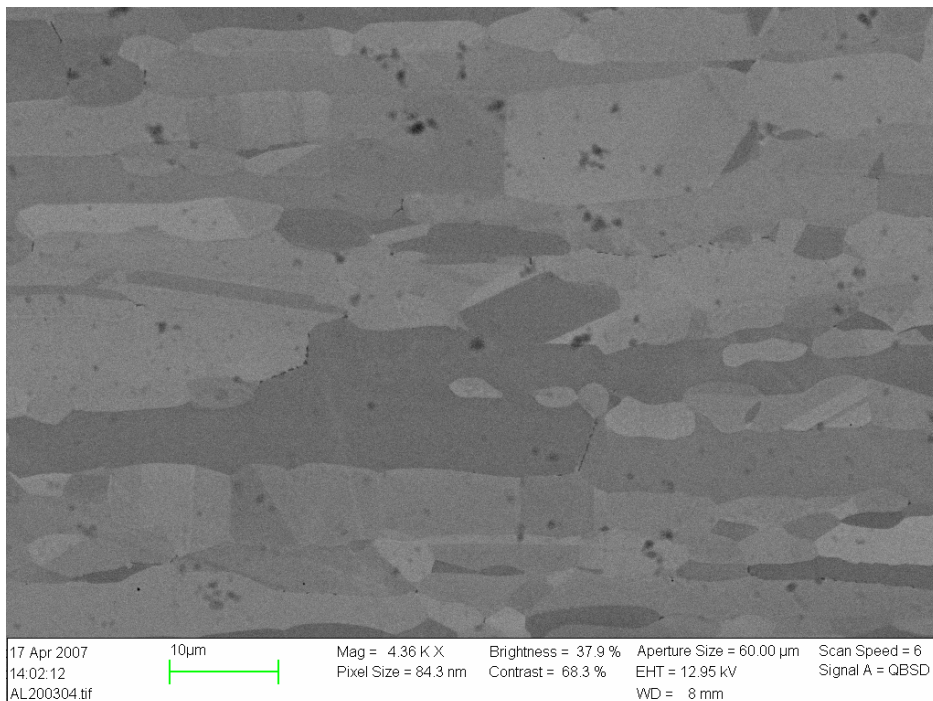
Figur 4.6.2 Før varmebehandling, uten OP-S

Figur 4.6.2 ser vi at den mørke fasen er sammenhengende og den lyse er fragmentert opp. Den mørke fasen er ferritt, mens den lyse er austenitt.



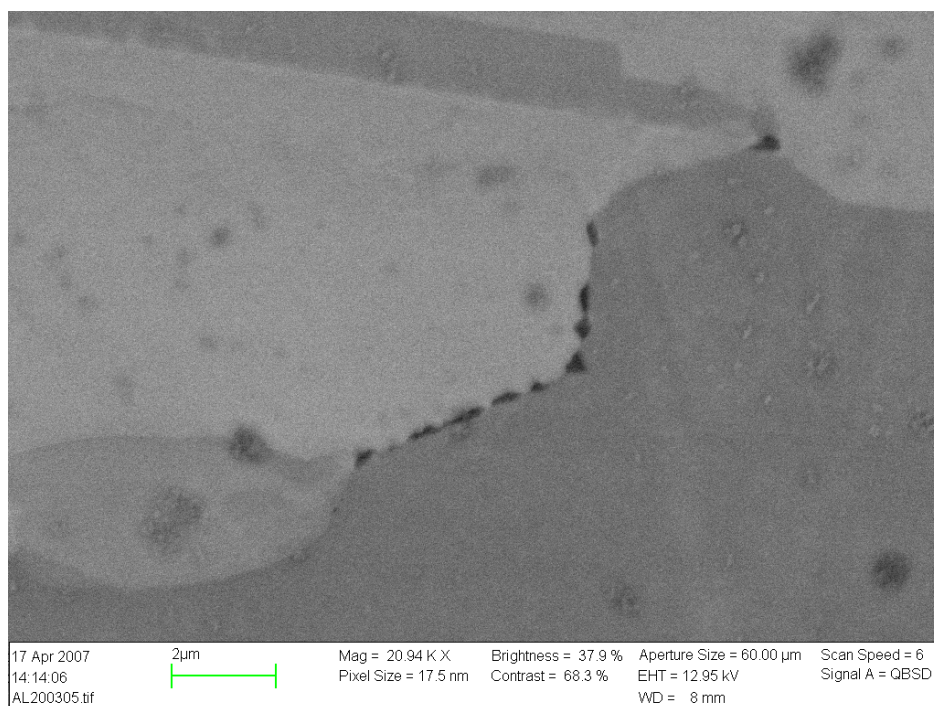
Figur 4.6.3. Før varmebehandling, med OP-S

Figur 4.6.3. viser hva som skjer når prøvene blir behandlet med OP-S, vi ser at det er vanskelig å skille ferritt fra austenitt.



Figur 4.6.4. Før varmebehandling, med OP-S

Figur 4.6.4. viser at utfelling har startet på korn grensene, enkelte steder.



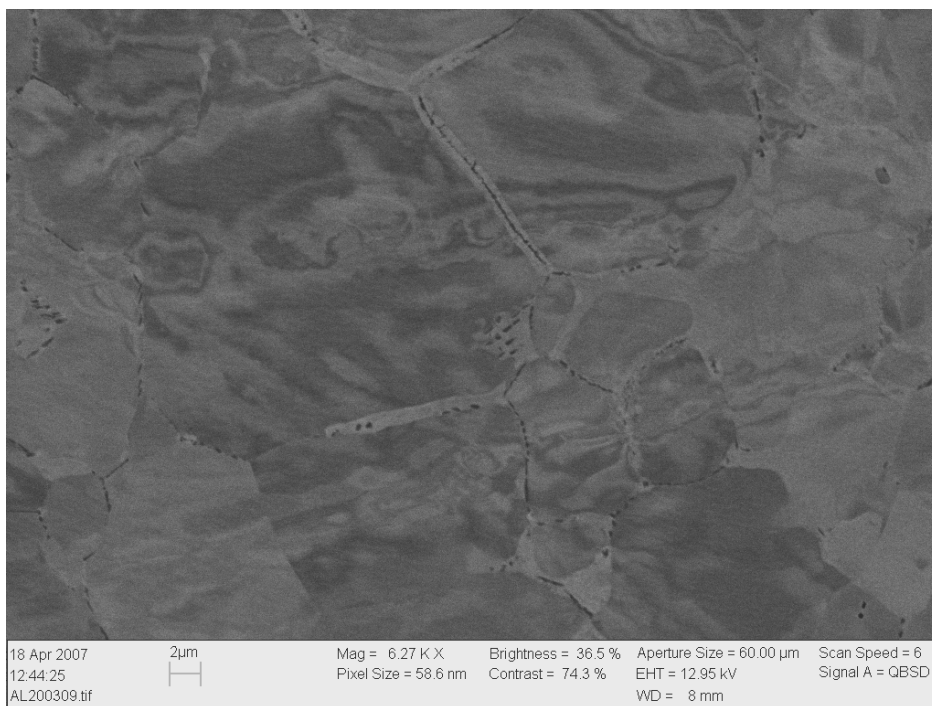
Figur 4.6.5. Varmebehandling 0.25 timer, med OP-S

Figur 4.6.5. er tatt etter 15 min, vi ser tydelig at Cr<sub>2</sub>N har blitt felt ut på korn grensene, det mørke feltet inneholder litt mer Mo enn det lyse derfor får vi denne kontrasten.



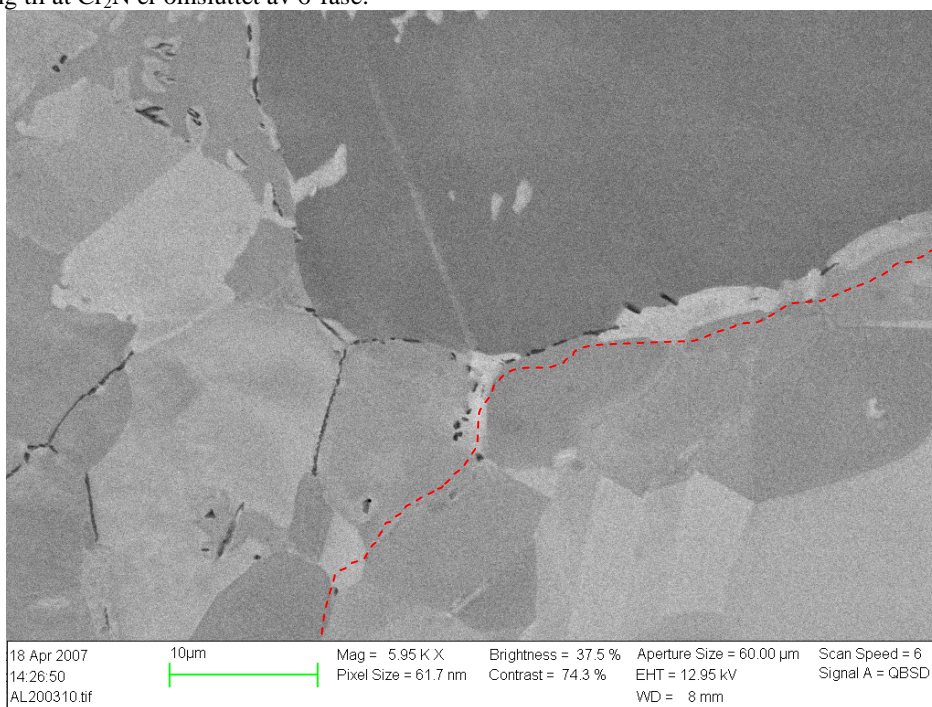
Figur 4.6.6. Varmebehandling 0.25 timer, med OP-S

Figur 4.6.6. På plane korn grenser, viste det seg gunstig for Cr<sub>2</sub>N å vokse.



Figur 4.6.7 Varmebehandling 0.5 timer, med OP-S

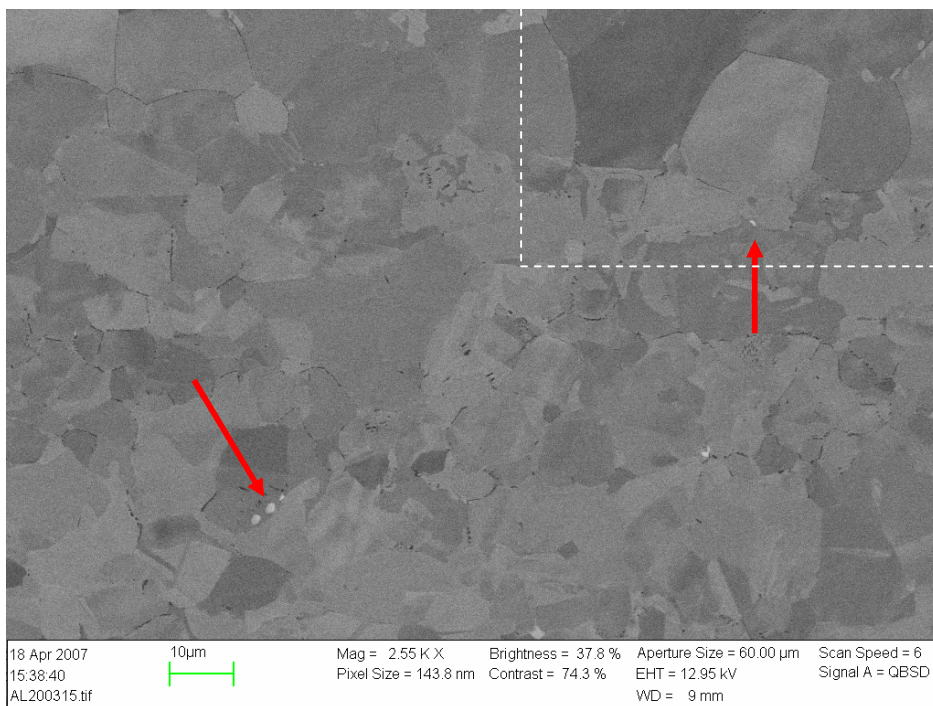
Figur 4.6.7. viser at etter 30 min varmebehandling begynner Cr<sub>2</sub>N å vokse rundt hele korn. Vi ser også antydning til at Cr<sub>2</sub>N er omsluttet av  $\sigma$ -fase.



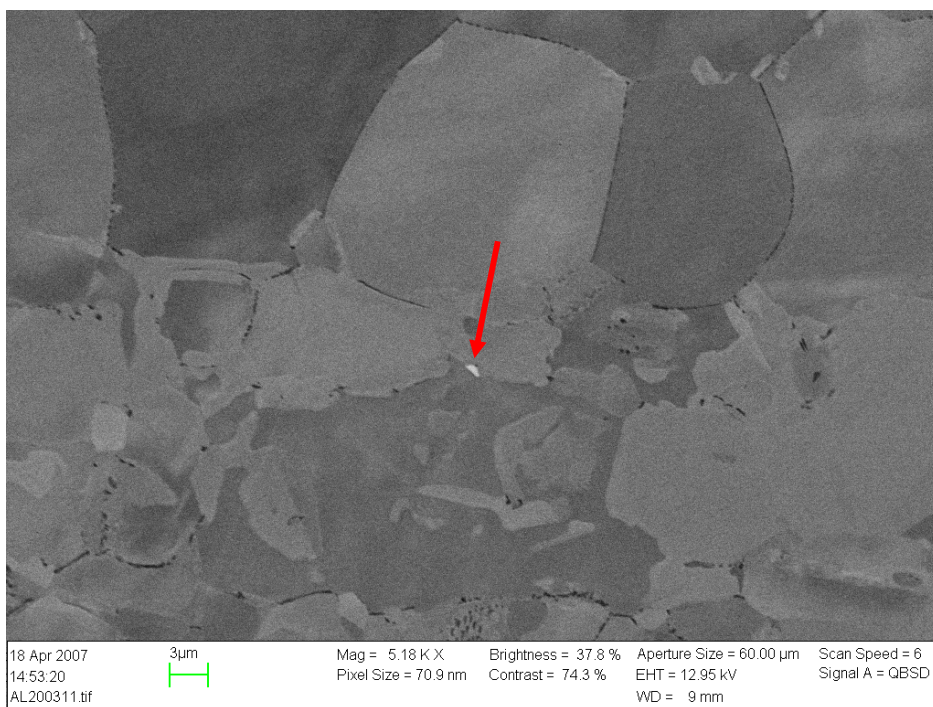
Figur 4.6.8. Varmebehandling 1 time, med OP-S

Figur 4.6.8. viser Cr<sub>2</sub>N som grenser til et austenittisk område. Det er ikke mulig å si om de vokse på ferritt-ferritt korngrenser eller ferritt-austenitt fasegrense. Men det er tydelig å se at område under den rød strekken er austenitt.



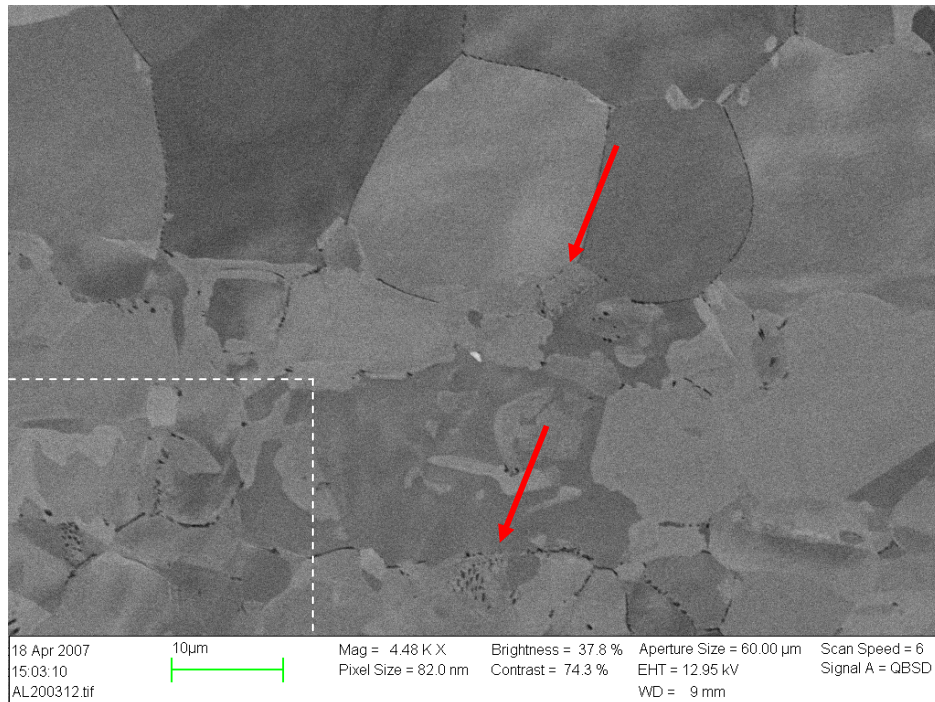


Figur 4.6.9. Varmebehandling 3 timer, med OP-S



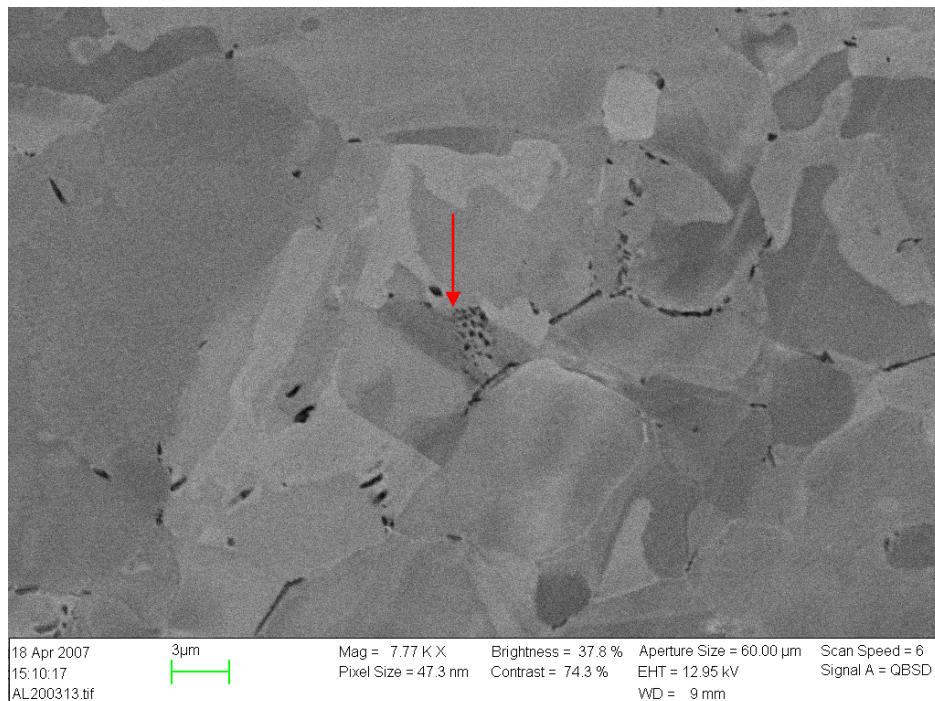
Figur 4.6.10. Varmebehandling 3 timer, med OP-S

Figur 4.6.9. og 4.6.10. viser R-fase, som er rik på Mo ca 15 wt % derfor fremstår de som lyse punkter



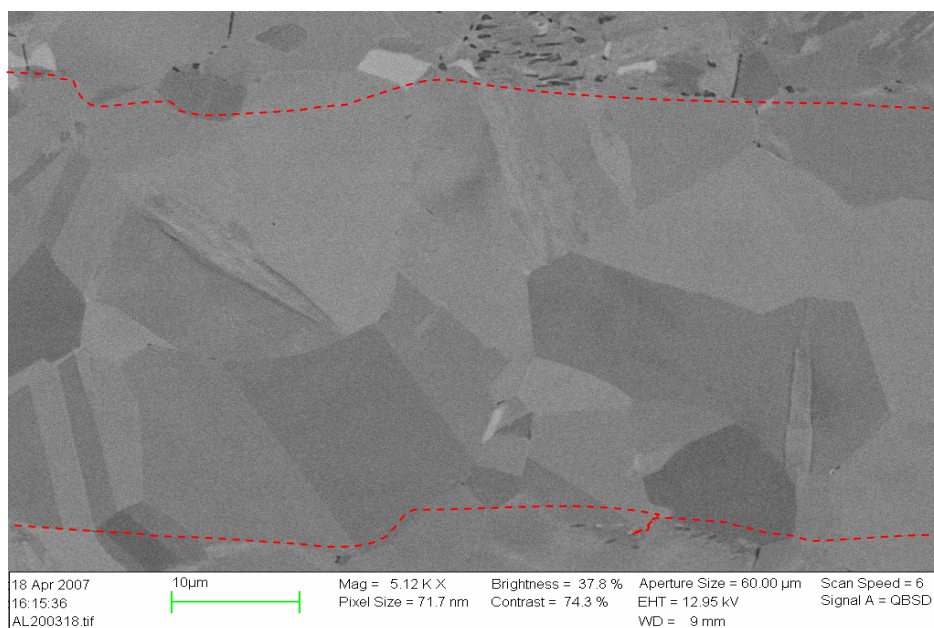
Figur 4.6.11. Varmebehandling 3 timer, med OP-S

Figur 4.6.11. viser pilene til klostere/grupper av Cr<sub>2</sub>N som har samlet seg på ett lite område.



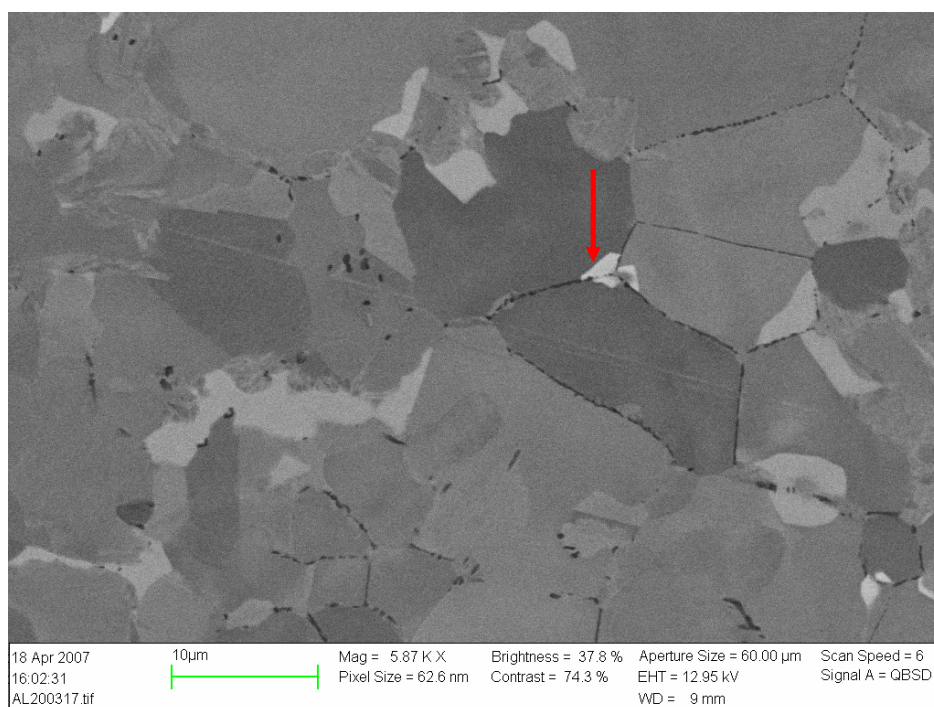
Figur 4.6.12. Varmebehandling 3 timer, med OP-S

Figur 4.6.12. viser kloster/grupper med Cr<sub>2</sub>N.



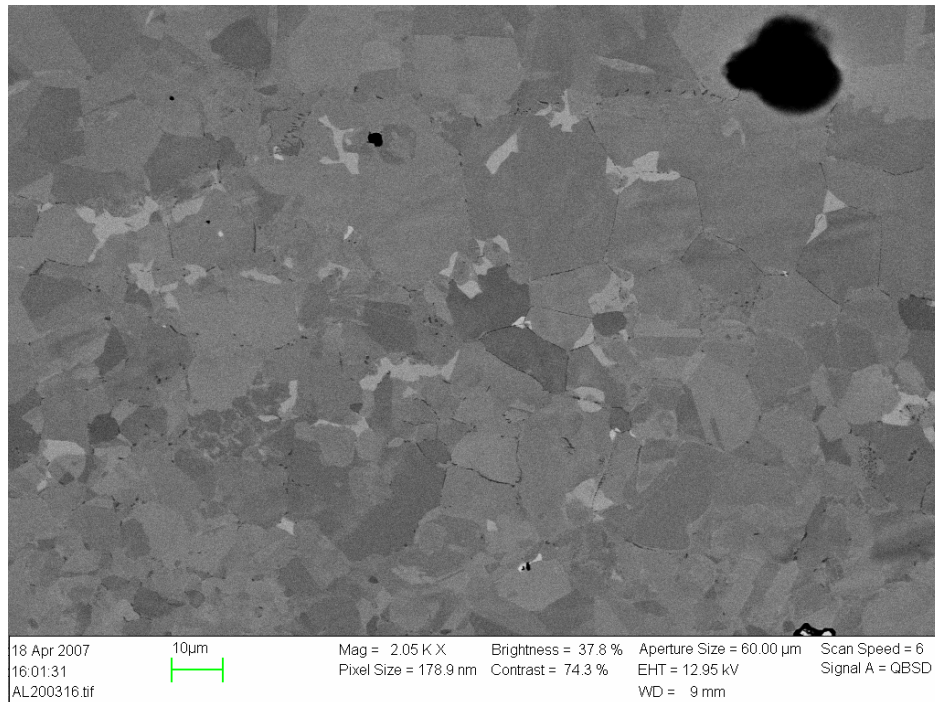
Figur 4.6.13. Varmebehandling 10 timer, med OP-S

Figur 4.6.13. viser et austenittisk område innenfor de røde linjene etter 10 timer, det er nesten ikke noen utfellinger på korgrensene i austenitt fasen.



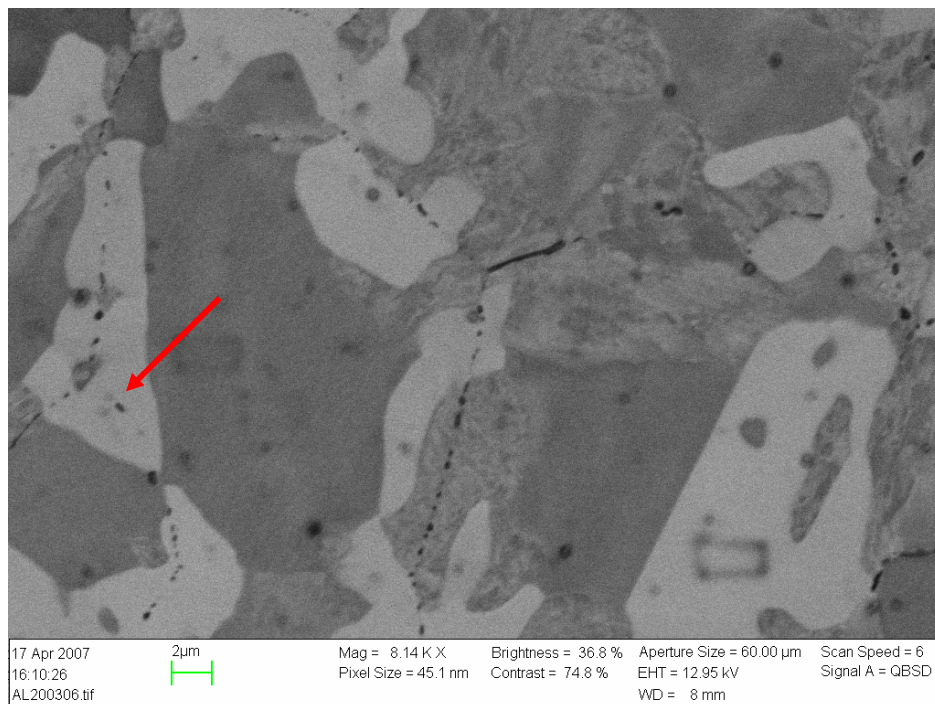
Figur 4.6.14. Varmebehandling 10 timer, med OP-S

Figur 4.6.14 viser klare tegn på at  $\sigma$ -fasen begynner å vokse i volumandel, og at det kan se ut som at de enkelte steder vokser ut fra trippel korgrensene der pile viser. De lyse områdene er  $\sigma$ -fase.



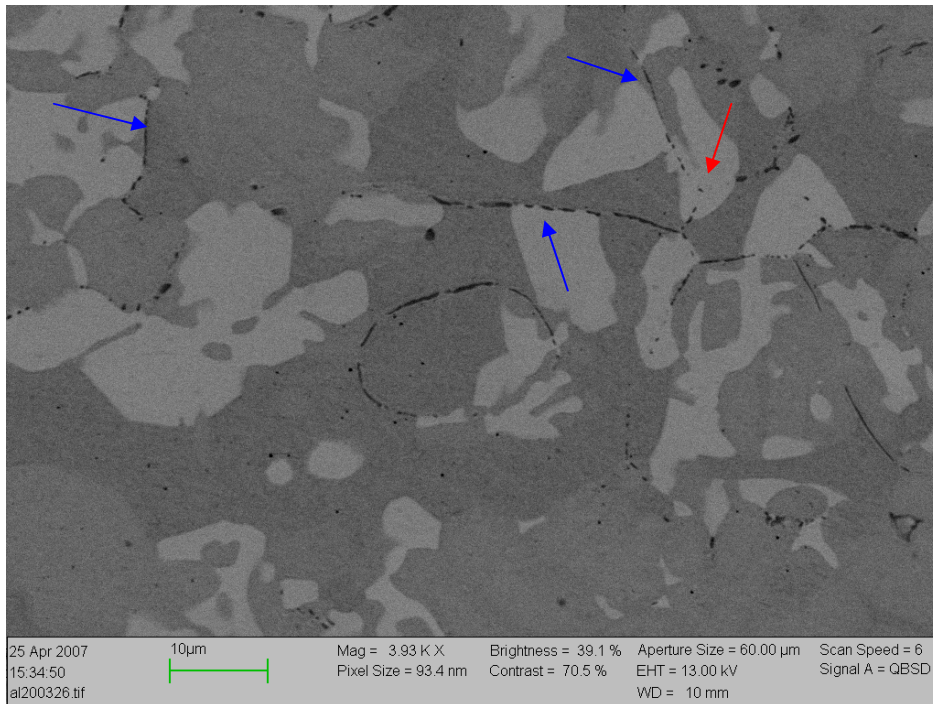
Figur 4.6.15. Varmebehandling 10 timer, med OP-S

Figur 4.6.15. viser et oversiktsbilde av ferrittfasen som er dekomponert, der de lyse områdene er  $\sigma$ -fase.



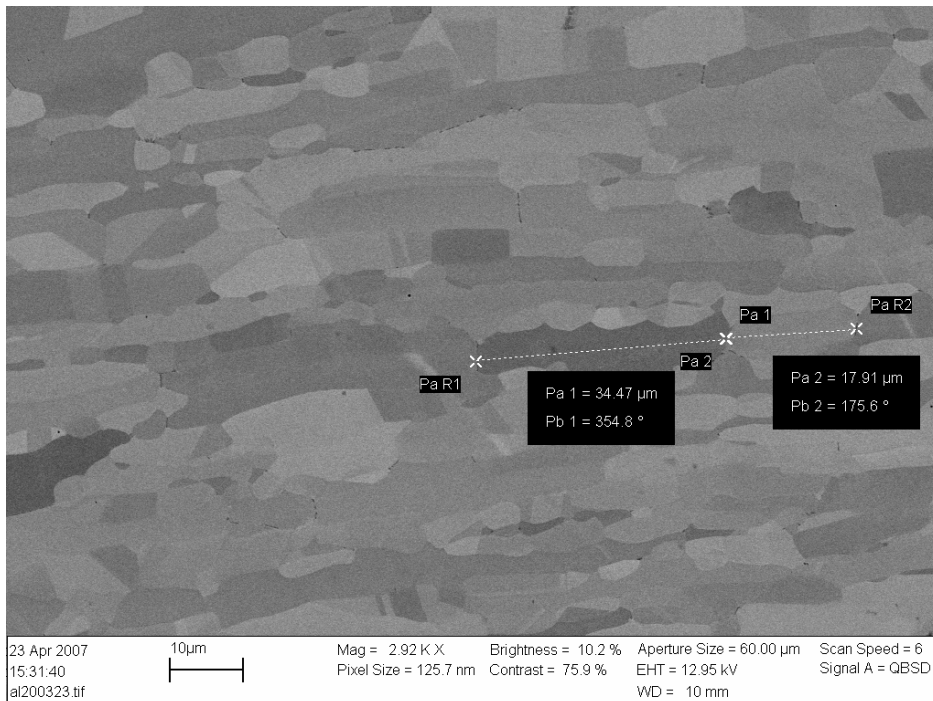
Figur 4.6.16. Varmebehandling 100 timer, med OP-S

Figur 4.6.16. viser Cr<sub>2</sub>N som har gått i oppløsning i  $\sigma$ -fasen, se pil.



Figur 4.6.17. Varmebehandling 100 timer, med OP-S

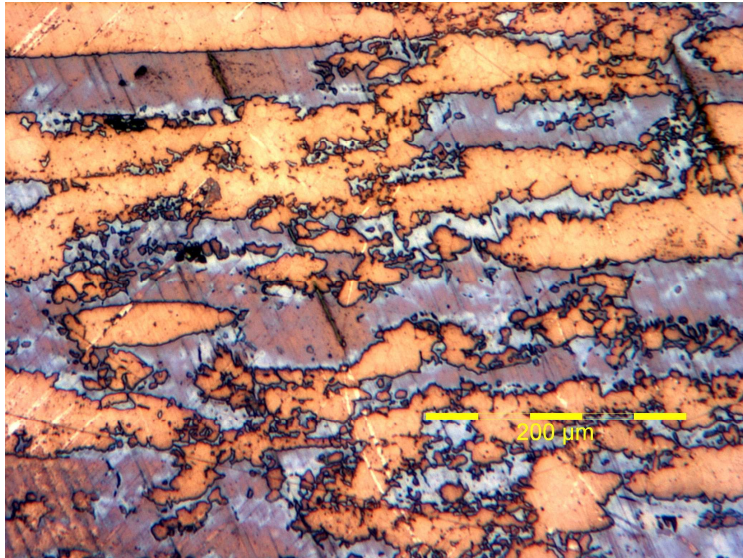
Figur 4.6.17. de lyse feltene er  $\sigma$ -fase og enkelte plasser kan en se gamle korngrenser, ut fra Cr<sub>2</sub>N se rød pil. Andre plasser ser vi at Cr<sub>2</sub>N ligger mer stabil, og det er spesielt der den mørke fasen grenser mot den lyse fasen, se blå piler.



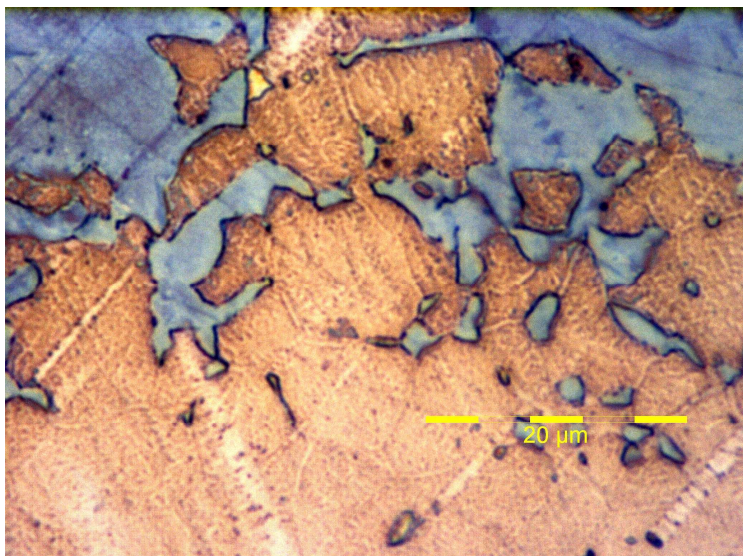
Figur 4.6.18. Før varmebehandling, med OP-S

Figur 4.6.18. viser størrelsesordenen til ferritt kornene.

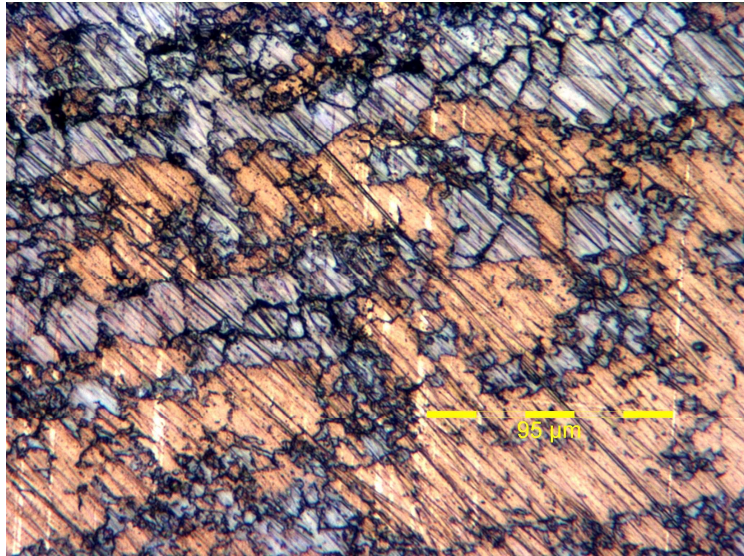
## 4.7 Etsede bilder fra lysmikroskopet



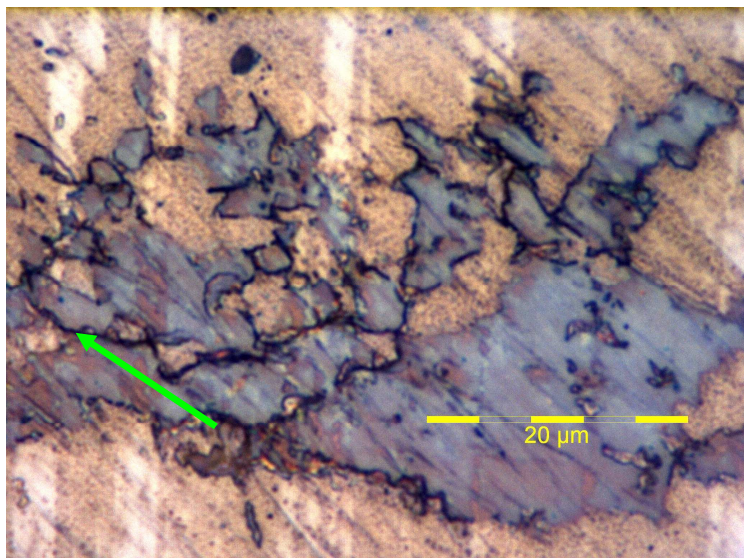
Figur 4.7.1 Før varmebehandling primærforstørrelse 250 X



Figur 4.7.2 Før varmebehandling 1250 primærforstørrelse X

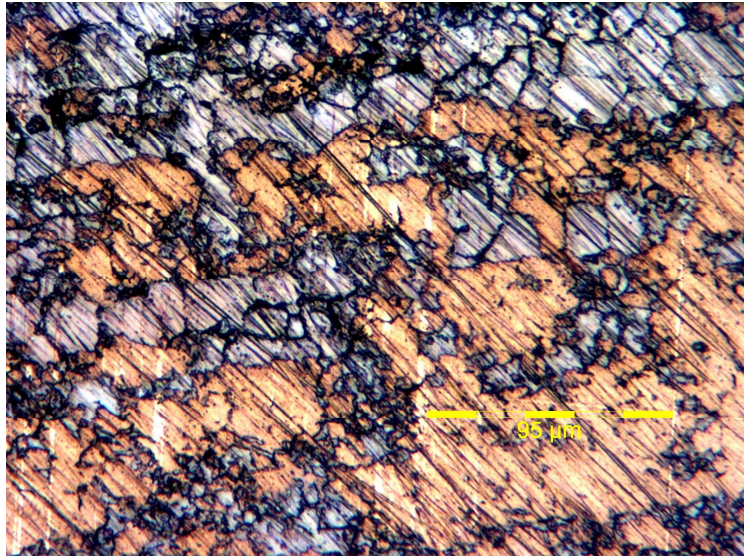


Figur 4.7.3. 0.5 timer varmebehandling primærforstørrelse 250 X

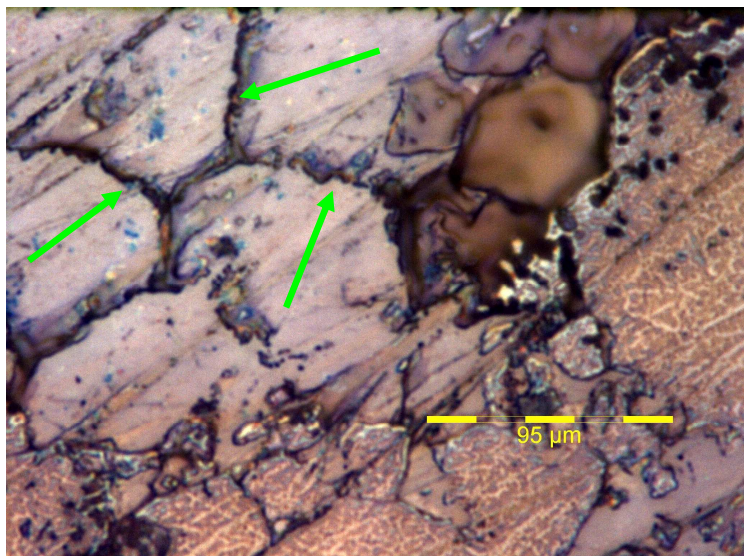


Figur 4.7.4. 0.5 timer varmebehandling primærforstørrelse 1250 X

I det blå område som er ferritt ser vi at Cr<sub>2</sub>N legger seg på krongrensene  $\alpha/\alpha$  som svarte partikler, se pil.



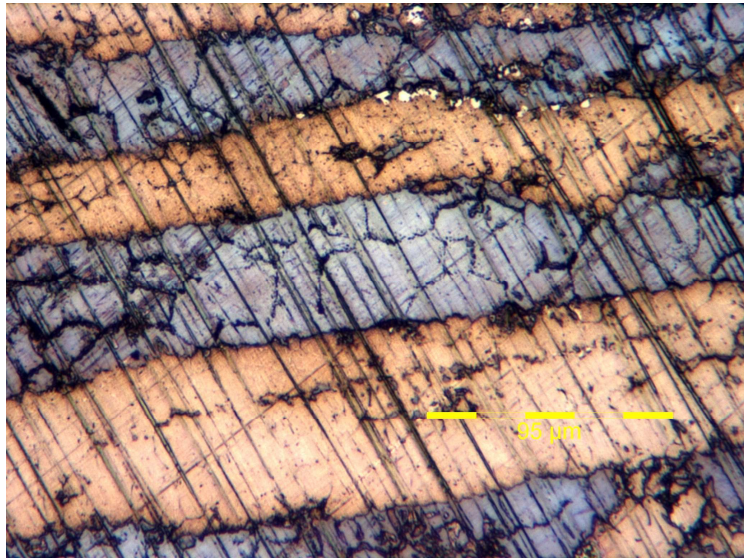
Figur 4.7.5. 1 time varmebehandling primærførstørrelse 250 X



Figur 4.7.6. 1 time varmebehandling primærførstørrelse 1250 X

I det blå område som er ferritt ser vi at Cr<sub>2</sub>N øker og legger seg på krongrensene  $\alpha/\alpha$ . Se pilene.





Figur 4.7.7. 3 timer varmebehandling primærforstørrelse 250 X

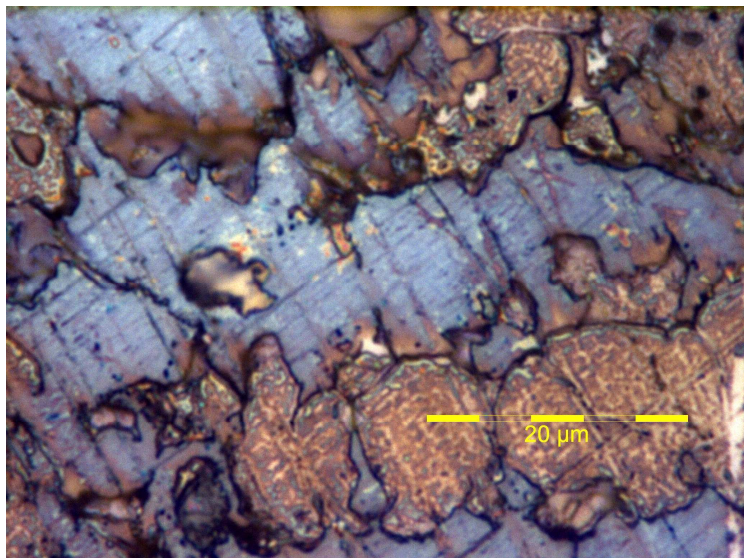
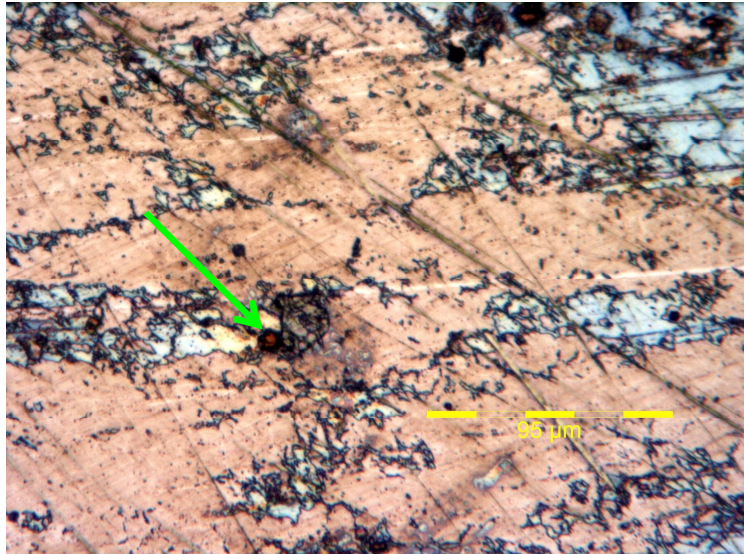
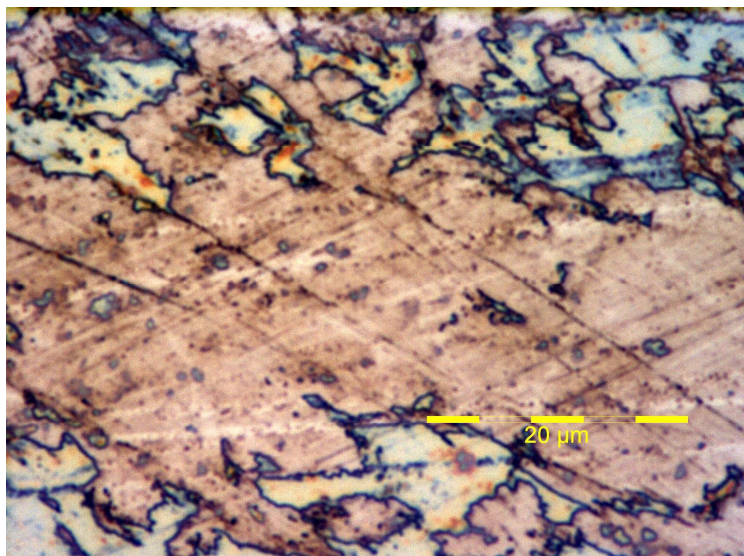


Figure 4.7.8. 3 timer varmebehandling primærforstørrelse 1250 X

Det ser ut til at antallet av Cr<sub>2</sub>N avtar eller stabiliserer seg på nivået med varmebehandling på 1 time.

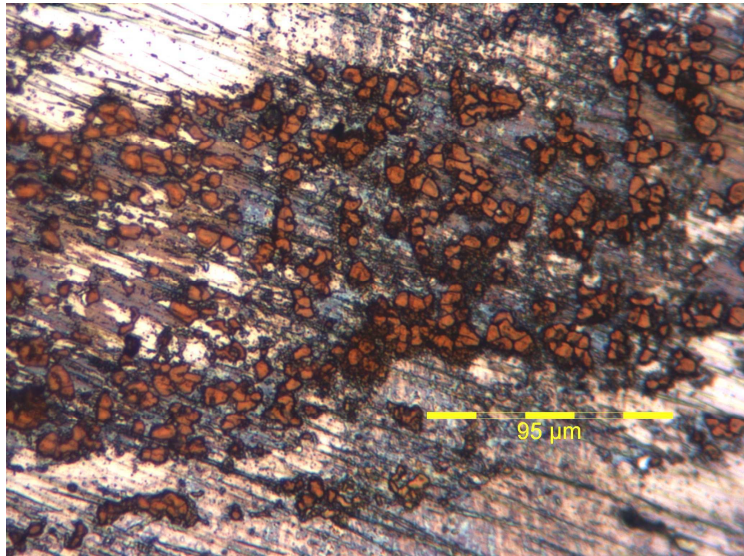


Figur 4.7.9. 10 timer varmebehandling primærforstørrelse 250 X

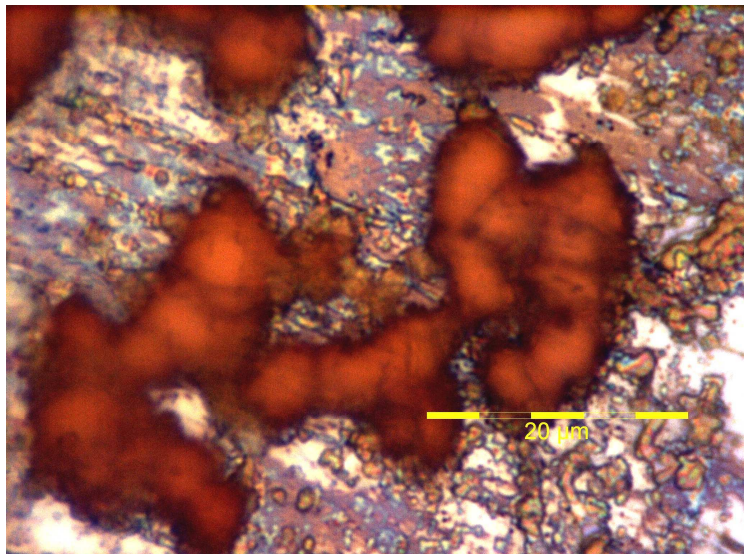


Figur 4.7.10. 10 timer varmebehandling for primærstørrelse 1250 X

På figur 4.7.9. og 4.7.10. ser vi  $\sigma$ -fasen har startet å utfelle i de blå område som er ferritt.  $\sigma$ -fasen er de små røde områdene som grønne pilen peker på. Cr<sub>2</sub>N ser ut til å diffundere, trolige inn i  $\sigma$ -fasen.

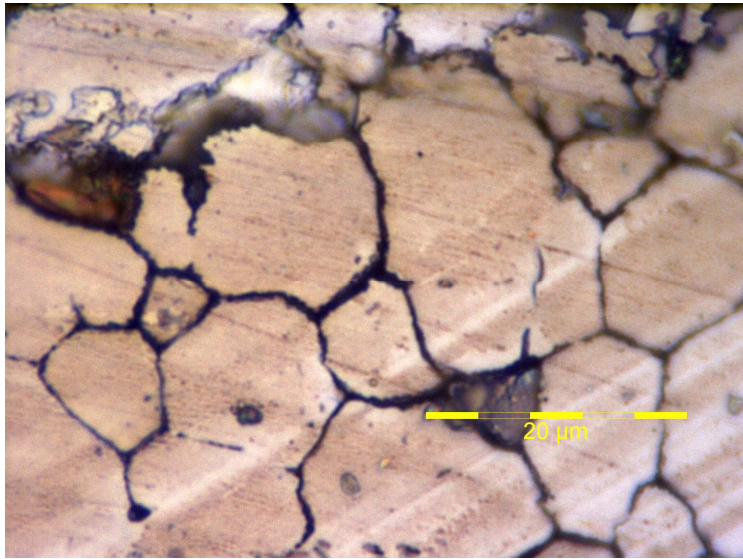


Figur 4.7.11. 100 timer varmebehandling primærforstørrelse 250 X



Figur 4.7.12. 100 timer varmebehandling primærforstørrelse 1250 X

De områdene som fremstår som røde områder er  $\sigma$ -fase, på figur 4.7.11 ser vi at de utgjør stor volumprosent.  $\sigma$ -fasen har dekomponert ferritten. Det er vanskelig å se Cr<sub>2</sub>N, men ut fra SEM Figuren ser vi at volum andelen er gått ned.



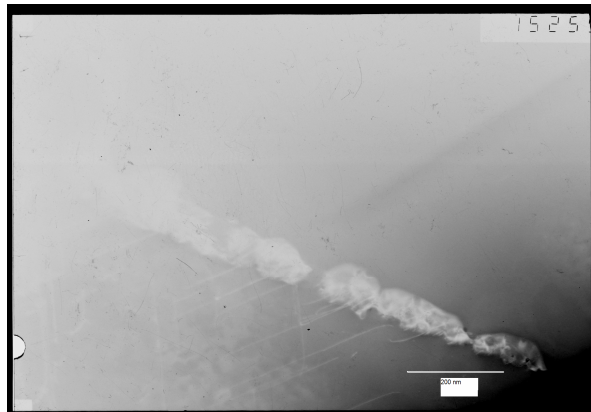
Figur 4.7.13. 100 timer varmebehandling primærforstørrelse 1250 X, austenitt.

Figur 4.7.13. viser at det har lagt seg noe på langs korn grensene, hva dette er ikke stadfestet.

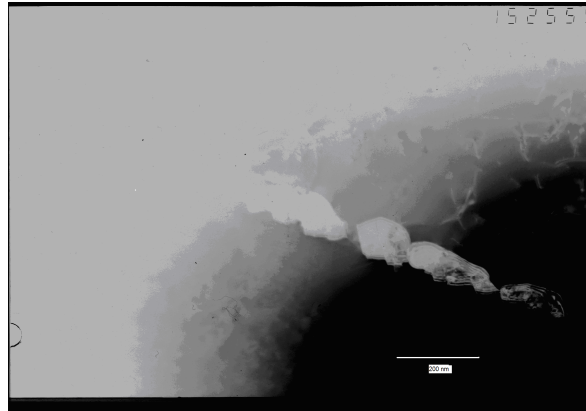
## 4.8 Bilder fra TEM



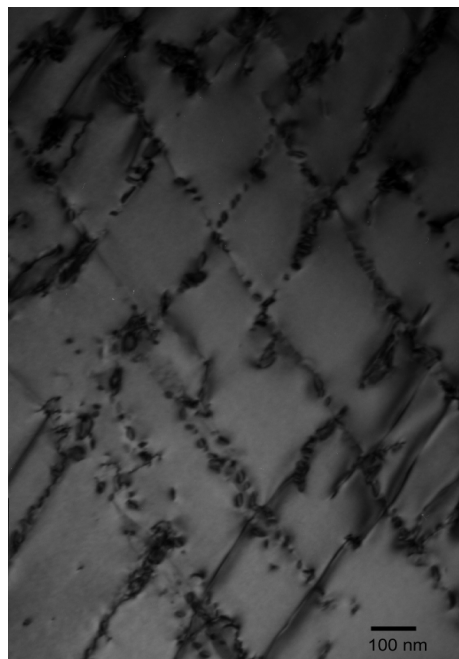
Figur 4.8.1 Lysfelt bilde av mikrostrukturen før varmebehandling



Figur 4.8.2 Utfelling av Cr<sub>2</sub>N-partikkel på ferritt-ferritt korgrenser etter 1 time varmebehandling.



Figur 4.8.3 Utfelling av Cr<sub>2</sub>N-partikkel på ferritt-ferritt korngrenser etter 10 timer varmebehandling



Figur 4.8.4: Intragranulære utfellinger i ferritt etter 16 minutters varmebehandling<sup>3</sup>

## 5 Diskusjon

### 5.1 Mikrostrukturen

Vi kan ved hjelp av scanning elektronmikroskopet og lysmikroskopet se at det har dannet seg store mengder Cr<sub>2</sub>N langs korn grensene  $\alpha/\alpha$  allerede etter 0.25 timer. Etter 0.5 timer varmebehandling har Cr<sub>2</sub>N langs korn grensen  $\alpha/\alpha$  økt ytterlig, i tillegg er det dannet  $\sigma$ -fase parallelt med Cr<sub>2</sub>N. Etter 1 time vokser  $\sigma$ -fasen og det ser ut til at Cr<sub>2</sub>N fortsetter å øke i volumfraksjon langs korn grensene. Etter 3 timers varmebehandlingstid ble det trolig observert R-fase som er rik på Mo, dette er ikke dokumentert ved hjelp av TEM. Det er ikke store forskjeller når det gjelder Cr<sub>2</sub>N og  $\sigma$ -fase.

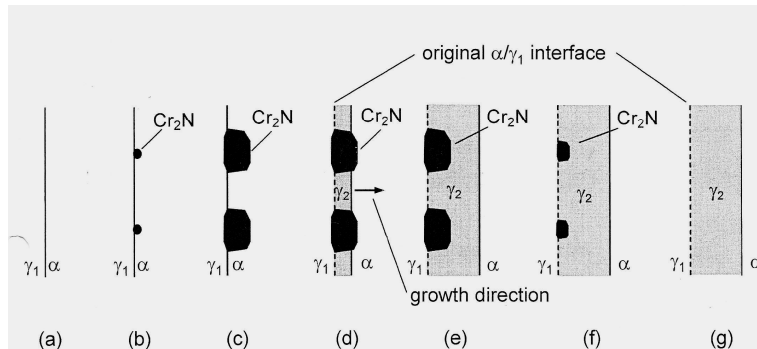
Etter 10 timer observeres det at Cr rike partikler felles ut i austenittområde, dette er ikke observert ved kortere varmebehandlingstid. Dette er trolig ikke Cr<sub>2</sub>N, da Cr<sub>2</sub>N har et atomnummerforhold 2:1 (se vedlegg 1, der er forholdet ca 2:1), ikke et forhold på 1:1 som disse partiklene har, det er da mest sannsynlig kubisk CrN<sup>15</sup>.

Det ser ut som om Cr<sub>2</sub>N nå starter å løse seg opp i  $\sigma$ -fasen. Det er indikasjoner på dette når en ser nærmere på SEM bildene. Det virker som  $\sigma$ -fasen etter at den har startet å vokse parallelt med Cr<sub>2</sub>N, også brer seg utover fra trippelkorn grensene i større hastighet en ved grensene.

Ved 100 timer ser de ut som  $\sigma$ -fasen har fullstendig dekomponert ferritten. Det sees spesielt godt i lysmikroskopet, der  $\sigma$ -fasen er etsert frem slik at den får en gullfarge. Det ser ut som om noen av Cr<sub>2</sub>N har gått i fullstendig oppløsning i  $\sigma$ -fasen, mens i andre områder er det mulig å se Cr<sub>2</sub>N som ligger igjen på gamle  $\alpha/\alpha$  korn grenser

J.C Lippold & Co<sup>13,14</sup> har beskrevet et liknende mekanisme mellom  $\alpha/\gamma_2$  der det utfelles Cr<sub>2</sub>N for deretter å løses opp i  $\gamma_2$ , se figuren 1. I resten av diskusjonen vil det bli behandlet som om Cr<sub>2</sub>N løses opp i  $\sigma$ -fase. Da dette virker sannsynlig.

Figur 5.1.1 viser prinsippet til Cr<sub>2</sub>N vekst på  $\alpha/\gamma$  korn grenser. Som figuren viser øker størrelsen på Cr<sub>2</sub>N med tiden til et vist punkt, for deretter å bli løst opp.



Figur 5.1.1 Skjematisk vekst av Cr<sub>2</sub>N på grensen  $\alpha/\gamma$

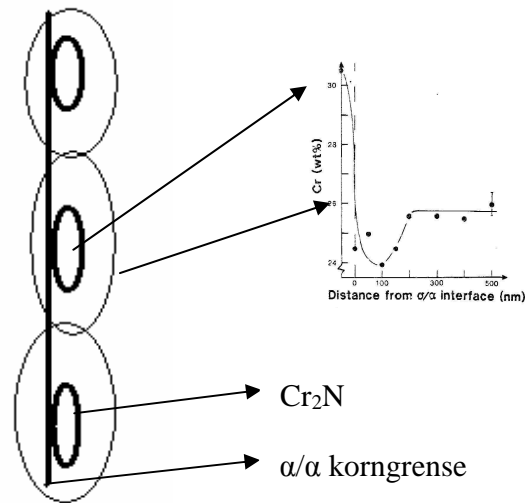
Et mulig vekstmekanisme av intergranulær Cr<sub>2</sub>N:

- Gibbs-Thomson effekten beskriver utviklingen av en fast inhomogen struktur. Når utfellinger felles ut i en fast løsning, vil grenseflate/volum energi føre til at større utfellinger vokser på bekostning av de mindre. Fortsetter denne prosessen vil det bli mindre, men større utfellinger i den faste løsningen. Dette fører til et mindre og mindre grenseflate/volum forhold, som gir lavere energi i systemet.
- Oppløsningen av intragranulær Cr<sub>2</sub>N i ferritten samt den lave løseligheten til nitrogen i ferritt og den raske diffusjonen av nitrogen i ferritten ved høye temperaturer, fører til at den oppløste nitrogen vil støtte opp veksten av intergranulære Cr<sub>2</sub>N på ferritt-ferritt korn grensen ved langrettet diffusjon<sup>13</sup>.

Figur 5.1.3 gjelder for grenseflaten  $\alpha/\gamma$ , men det er indikasjoner på at mekanismen er tilstede også på  $\alpha/\alpha$  korn grensene. Det vil si at Cr<sub>2</sub>N vil danne koherente grenser mot det ene kornet, mens det ser ut til å vokse inn i det andre. Den heterogene kimdanningen av Cr<sub>2</sub>N på ferritt-ferritt korn grensen kommer av den lav energetiske grenseflaten mellom ferritt-ferritt og Cr<sub>2</sub>N. Utfelling av Cr<sub>2</sub>N på korn grensen til ferritten-ferritt kommer av en kort og langrettet diffusjon av elementene intragranulært i ferrittkornene.<sup>12</sup>

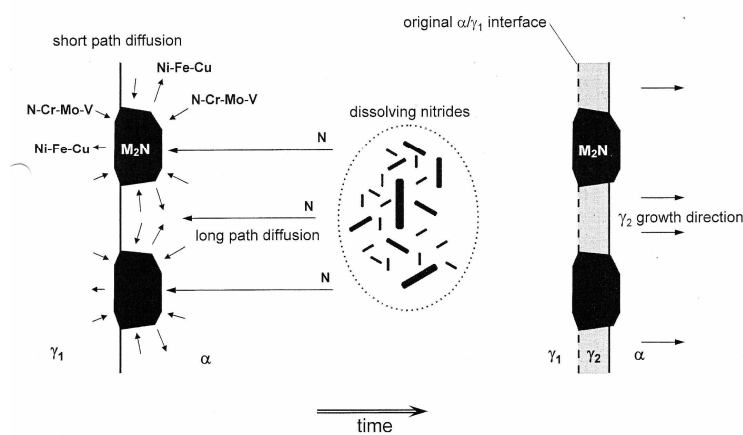
Fra tidligere oppgaver<sup>3</sup> og hva som er observert i denne, ser det ikke ut til at Cr<sub>2</sub>N vokser i størrelse, men stabiliserer seg. Det virker som de har en energigunstig størrelse. Dette kommer trolig av at Cr er drenert ut rundt Cr<sub>2</sub>N, slik at fortsatt vekst ville kreve diffusjon av Cr fra enn større avstand, siden Cr har en lav diffusivitet er dette vanskelig. Dette er trolig også med å forklare perle strukturen på ferritt-ferritt korn grensen, se figur 5.1.2





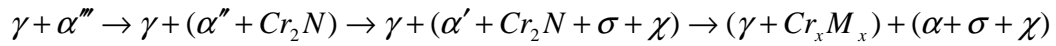
Figur 5.1.2 Drenering av Cr rundt Cr<sub>2</sub>N

Etter 1 times varmebehandling fantes det ikke Cr<sub>2</sub>N som ble oppdaget i ferritt matriks. Det kan tyde på at Cr<sub>2</sub>N har diffundert ut til korgrensene  $\alpha/\alpha$  som figur 5.1.3 viser for  $\alpha/\gamma$ . Figur 5.1.3 indikerer at kromnitridene er stabile over et vist tidsperspektiv. Dette stemmer med det som ble observert, opp til 10 timers varmebehandling. Etter 100 timers varmebehandling går Cr<sub>2</sub>N i oppløsning å det ser ut til at Cr<sub>2</sub>N er med på støtte opp veksten av  $\sigma$ -fasen som er kromrike.



Figur 5.1.3. Skjematisk skjema over diffusjon under varmebehandling.

Faselikningen under er en beskrivelse av fasetransformasjonene slik som de er blitt observert og tolket.



$\chi$  = andre intermetalliskefaser

$\gamma$  = austenitt

$\alpha$  = ferritt

( ) = beskriver opprinnelig volumfraksjon f. eks  $\alpha$ -fasen  $_{\text{trinn 1}} \rightarrow (\alpha + Cr_2N)_{\text{trinn 2}}$

M = forskjellige metall ioner f.eks Cr, Ni

Varmebehandlingen ved 3 timer viste tydelige tegn til kloster/grupper av Cr-rike partikler som i ferritt matriksen immigrer ut mot korn grensen, se figur 4.6.12. Det var ikke tegn til dette i noen av de andre varmebehandlingstidene, hva som forårsaker dette er uklart.

Det virker som en gjennomgående trend at austenittfasen ved 800 °C isoterm varmebehandling, nesten ikke gjennomgår noen forandringer. Det er tegn til noen små partikler etter 10 timer. Det ser ut til at austenitt er mer stabil en ferritt ved isoterm varmebehandling ved 800 °C noe som stemmer overens med andre kilder.

## 5.2 Pitting korrosjon

Når varmebehandlingstiden ved 800 °C øker, øker antall initierte pitting-groper fra 0 til 10 timer. Det ser ut som om antallet initierte groper stabiliserer seg fra 0.25 til 10 timer. Prøven som er varmebehandlet i 100 timer viser en markant reduksjon i initierte groper. Dette bekreftes både ved arealet på pitting scanning kurvene<sup>4.s.177</sup> og antall initierte groper.

Dybden på pitting-gropene, viser en gradvis økning i dybden fra 0.25 til 100 timer. Ut fra målingen er det liten tvil om at dybden øker med økende varmebehandlingstid. Diameteren på pitting-gropene synes å være uavhengig av varmebehandlingstiden.

For prøven på 3 timer stemmer ikke trenden på dybden på pitting-gropene overens med de andre prøvene, muligens kan enn forklaring på dette ligge i klosterene/grupene av Cr<sub>2</sub>N se figur 4.6.12.

Forsøkene som er gjort skal normalt gi informasjon om pitting korrosjonspotensialet og beskyttelsespotensialet. I forsøkene er det kun for prøvene 0, 0.25 og 0.5 timer som gir resultater som kan si noe om pitting korrosjonspotensialet og beskyttelsespotensialet. I forsøkene på prøvene som ble varmebehandlet i 1, 3, 10 og 100 timer krysser ikke den reverserende linjen den oppadgående linjen. Siden vi ikke får noe kryssningspunkt kan vi ikke lese av beskyttelsespotensialet. Startspenningen ble i et forsøk økt fra -0.4 V til -0.8 V. Dette ble gjort i et forsøk på fremprovosere et kryssningspunkt. Det som skjedde var at den reverserende linjen startet å oscillere. Årsaken til at målingene startet å oscillere er vanskelig å forstå. Mulige forklaringer kan være:

- For å få dette resultatet fra målingene må vi ha en vekselstrømskilde eller en RCL-effekt for å få oscillerende målinger. En RCL-krets krever i utgangspunktet tre komponenter a) R = motstand, b) C = kondensator og L = spole. En hypotese kan være at pitting-gropene vil kunne oppføre seg som en kondensator som blir ladet ut og oppladet når den er i likevekt med elektrolytten. Metallet representerer motstanden, samt spolen. En spole har den egenskapen at den motsetter seg spenningsforandringer ved å sette opp en motspenning.

Det er mulig å se oscillasjonen i figur 4.7 etter 100 timers varmebehandling. Det kan se ut som den oppadgående og den reverserte linjen krysses, men det gjør den ikke.

### 5.3 Mikrostrukturens innvirkning på initierte pitting-groper

Mikrostrukturen forandres under varmebehandlingen som vist i likningen for fasestransformasjonene. Ved varmebehandling på 0.25 timer ser vi at det dannes avlange intragranulære utfellinger av Cr<sub>2</sub>N i ferritten, og Cr<sub>2</sub>N langs korn grensen ferritt-ferritt, som fører til mindre Cr i matriks, til å passivere materialet. Antall initierte pitting-groper viser seg å være mer eller mindre stabil fra 0.25 til 10 timer. Dette bekreftes av arealet på kurvene til korrosjonstesten. En mulig årsak kan være at pittingen initieres på korn grensen ferritt-ferritt.

Selv om det felles ut Cr<sub>2</sub>N i ferritten, er dette ikke en plass for initieringen av pitting-groper. Skulle initieringen starte i ferritten ved 0.25 timer ville antall initierte groper vært større her, enn for de resterende varmebehandlingstemperaturene, siden antallet av intragranulære utfellinger er større ved 0.25 enn ved 10 timer. Dette er ikke tilfelle, og grunnen kan være at når varmebehandlingen øker vil de intragranulære Cr<sub>2</sub>N diffundere mot ferritt-ferritt korn grensen. Resultatet er at antallet intragranulære utfellinger minker ved hjelp av diffusjon ut mot korn grensen ferritt-ferritt.<sup>13,14</sup>

Selv om volumandel av Cr<sub>2</sub>N langs korn grensen til ferritt-ferritt øker med varmebehandlingstiden, ser dette ikke ut til å øke antallet initierte pitting-groper noe nevneverdig.

Ved 100 timer varmebehandling ser vi et stort fall i antall initierte pitting-groper, dette skyldes trolig at Cr<sub>2</sub>N har løst seg opp i  $\sigma$ -fasen, noe som fører til en anrikning av Cr. Dette fører til større områder som er anrikt på Cr i forhold til matriks, men antallet er lavere.

Det kan se ut som  $\sigma$ -fasen utgjør 30-40 % av volumfraksjonen i ferritt. Noe som fører til færre og større volumfraksjoner der Cr er utfelt. Dette er trolig grunnen til at antallet av pitting-groper har avtatt så mye.

### 5.4 For fremtidige oppgaver

For fremtidige oppgaver ville det vært interessant å utføre forsøk med varmebehandlingstid i intervallet mellom 10 og 100 timer, for å se på utviklingen av Cr<sub>2</sub>N intergranulært og intragranulært. I dette intervallet ville det vært interessant å få en bedre forståelse av utviklingen og oppløsningen av Cr<sub>2</sub>N. I tillegg skulle intervallet fra 100 timer og oppover blitt undersøkt. Det er trolig ikke behov å ta korrosjonstester for å se på pitting potensialet og beskyttelsespotensialet, siden beskyttelsespotensialet ikke fremkommer. Men testen kan brukes for å se på arealet av kurven for å tolke forandringer i mikrostrukturen.

## Konklusjon

- Antall pitting-groper øker opp til 1 time varmebehandling, for så å stabilisere seg, til 10 timer. Etter 10 timer faller antallet pitting-groper.
- Dybden på pitting-gropene øker med tiden prøvene var varmebehandlet.
- Diameteren på overflaten til pitting-gropene var konstant.
- Arealet til pitting scanning grafene viser at det er initiert mindre antall groper på 100 timer, enn for eksempel på 3 timer. Det stemmer overens med de observerte resultatene.
- Kromnitridene som ligger på ferritt-ferritt grensen er av typen Cr<sub>2</sub>N, dette ble bekreftet ved kjemisk analyse i SEM og TEM.
- Kromnitridene legger seg mer og mer langs korn grensene ferritt-fritt etter som varmebehandlingstiden øker.
- Etter 15 min ser man dannelse av  $\sigma$ -fase, som legger seg parallelt med kromnitridene.
- Etter 100 timer er ferritt fasen totalt dekomponert.
- Det er etter 100 timer dannet store områder med  $\sigma$ -fase, anslagsvis 30-40 % av ferritten er transformert til  $\sigma$ -fase.
- Austenitt fasen viser noen få tegn til utfellinger.
- En del Cr<sub>2</sub>N har gått i oppløsning ved 100 timers varmebehandling ved 800 °C i  $\sigma$ -fasen.

## Referanse

1. Ullrik Torp; "Slagseighet i standard duplex stål". Kandidatoppgave UIS 2005.
2. Kristian Eriksen; "Sammenligning av korrosjonsmotstanden mellom duplexstålene Al2205 og Al2003 etter en simulert sveiseoppgave". Hovedoppgave UIS 2005.
3. Linda Bolstad; "Punktkorrosjonsmotstand og mikrostruktur etter varmebehandling ved 800 °C i duplex stål UNS S32003". Hovedoppgave UIS 2006.
4. K Trethewey, J Chamberlain; "Corrosion for Science and Engineering". Pearson Education 2<sup>nd</sup> edition 1995.
5. Einar Bardal; "Korrosjon og Korrosjonsvern". Tapir Akademiske forlag 2.utg 1994.
6. Robert N Gunn; "Duplex Stainless Steels". Abington Publishing 2003.
7. Jan Ketil Solberg, Vidar Hansen; "Innføring i Transmisjons Elektronmikroskopi". Kompendium ved NTNU og UIS 2005.
8. J. Hjelen; "Scanning Elektron Mikroskopi". Kompendium ved NTH 1989.
9. J.O Nilsson and A. Wilson; "Influence of isothermal phase transformation on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507". Material Science and Technology July 1993 Vol.9 545.
10. Trude Maren Eide; "Varme påvikning av Duplex-stål i temperaturområde 600-900 °C". Høgskolen i Rogaland 1989.
11. <http://www.egr.uri.edu>
12. ASTM Standard G61- 86, ASTM International, United States, 2003
13. A.J. Ramirez, J.L Lippold and S.D Brandi; "The relationship between Chromium and Secondary Austenite Precipitation in Duplex Stainless Steel". Metallurgical and Materials , volume 34A, August 2003-1575
14. A.J. Ramirez, J.L Lippold and S.D Brandi; "Secondary austenite and nitride precipitation in simulated heat affected zones of duplex stainless steel". Sciences and Technology of welding and Joining 2004 Vol.9 No 4

- 15 Jinsun LIAO: "Nitride Precipitation in Weld HAZs of a Duplex Stainless Steel". ISIJ International, Vol. 41(2001), No 5, pp.460-467
- 16 <http://www.flowserve.com>
- 17 Tae-Hoe Lee & Co: "Precipitation of  $\sigma$ -phase in high-nitrogen austenitic 18Cr-18Mn-2Mo-0.9N stainless steel during isothermal aging". Scripta Materialia (2004) 1325-1328
- 18 T.H Chen, J.R Yang: "Microstructural characterization of simulated heat affected zone in a nitrogen-containing 2205 duplex stainless steel". Materials Science and Engineering A338 (2002) 166-181
- 19 Ping Liu: "Phase Analysis in steel using analytical transmission electron microscopy." Research and development, Sandvik Materials Technology, 2004

## Vedlegg

