



Universitetet
i Stavanger

DET TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE FAKULTET

MASTEROPPGAVE

Studieprogram/spesialisering:
Konstruksjoner og Materialer
Maskinkonstruksjon

Vår semesteret, 2013

Åpen

Forfatter:
Anita Gjerde

Anita Gjerde
.....
(signatur forfatter)

Fagansvarlig:
Professor Vidar Hansen
Veileder(e):
Linda Bolstad (Det Norske Veritas)

Tittel på masteroppgaven:
Korrosjon og mikrostruktur i super-dupleks rør

Engelsk tittel:
Corrosion and microstructure in super duplex stainless steel pipe

Studiepoeng:
30

Emneord:
G48 korrosjonstest
Sekundær austenitt
Super-dupleks
Diffraksjonskontrast
Koherensspenninger

Sidetall: 35

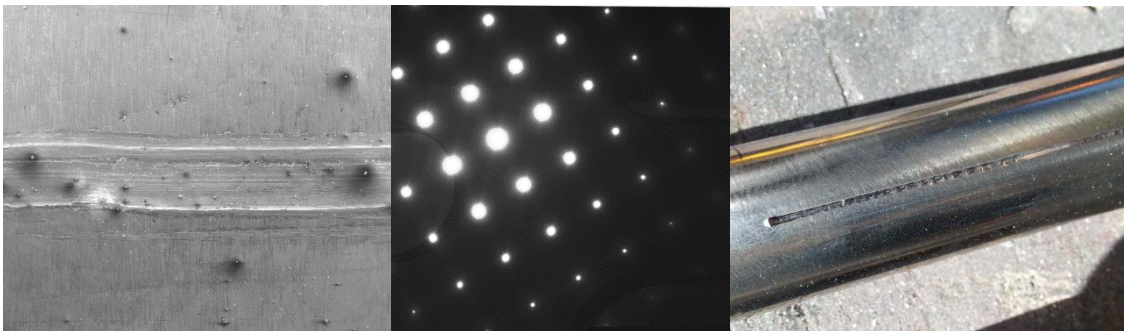
+ vedlegg/annet:

Stavanger, 14.juni 2013
dato/år

Universitetet i Stavanger

Korrosjon og mikrostruktur i super-dupleks rør

Masteroppgave våren 2013



Anita Gjerde
14.06.2013

Sammendrag

Et super-dupleks stålrør (SAF 2507) har blitt varmet opp til 1300 °C og holdt der i 2 minutter, deretter ble det umiddelbart bråkjølt i saltvann. Etterpå ble noen prøver fra dette røret varmebehandlet i smeltet tinn ved 500 °C i henholdsvis 8 og 15 sekunder, så ble de bråkjølt i vann. Dette ble gjort for å se om kort tids varmepåvirkning ved en relativt lav temperatur kunne føre til endringer i mikrostrukturen. Spesielt ble det sett etter sekundær austenitt som kan dannes ved en diffusjonsløs transformasjon som minner om martensittdannelse.

I prøvene som ble varmebehandlet ved 1300 °C og deretter 500 °C ble det funnet noen små utfellinger som var omgitt av koherensspenninger i ferrittkornene. I diffraksjonsbildet var det streker mellom refleksene langs $\langle 100 \rangle$ -retningene i $\{100\}$ -plan. I en prøve som kun ble varmet opp til 1300 °C og ikke noen etterfølgende varmebehandling ble det samme observert. Det ble ikke funnet noe som ble bestemt til å være sekundær austenitt.

Nye rør, av samme materiale, ble påført riper med forskjellig dybde for å se etter sammenheng mellom dybde på en ripe og motstand mot punktkorrosjon. Det ble utført en korrosjonstest etter standard ASTM G48 - 11 A prosedyre. Rørene ble lagt i en jernklorid løsning som holdt 37 °C i 72 timer. Ingen av de påførte ripene ga noe vesentlig reduksjon i motstanden mot punktkorrosjon.

Innhold

Sammendrag	1
Forord	4
1. Innledning.....	1
Bakgrunn for oppgaven	1
2. Teori.....	2
2.1. Dupleks og super dupleks rustfritt stål.....	2
2.1.1. Legeringselementene i dupleks rustfritt stål.....	2
2.1.2. Sekundær austenitt (γ_2).....	5
2.1.3. Sigma fase (σ)	7
2.1.4. Kromnitrid (Cr_2N , CrN)	8
2.1.5. Alfa merket (α')	8
2.1.6. Utfellingsherding	10
2.1.7. Mikroskopi.....	14
2.1.8. Vakanser	15
2.1.9. Varmebehandling	15
2.2. Korrosjon	17
2.2.1. Punktkorrosjon	19
2.2.2. Spaltkorrosjon	20
3. Eksperimentelt	21
3.1. Varmebehandling	21
3.1.1. Varmebehandling ved 1300 °C.....	21
3.1.2. Varmebehandling i tinnbad.....	21
3.2. Tilvirkning av TEM prøver	22
3.3. Prøvepreparering for optisk mikroskop	22
3.4. SEM prøver	23
3.5. Deformasjon	23
3.6. Korrosjon	23
4. Resultater	26
4.1. Lysoptisk	26
4.2. SEM.....	27
4.3. TEM.....	28
4.4. Korrosjon	31

5. Diskusjon	32
5.1. Varmebehandling	32
5.1.1. Utfellinger i ferritten	32
5.1.2. Fase i austenitten	33
5.1.3. Partikkel.....	33
5.1.4. Små partikler	33
5.1.5. Andre endringer i mikrostrukturen	33
5.2. Korrosjon	33
6. Konklusjon	34
6.1. Varmebehandling	34
6.2. Korrosjon	34
Referanser	35

Forord

Denne masteroppgaven er utført ved Institutt for Konstruksjoner og Materialer ved Universitetet i Stavanger, våren 2013. Oppgaven er utført i samarbeid med Det Norske Veritas (DNV).

Jeg vil rette en stor takk til min veileder Linda Bolstad ved DNV for god veiledning og inspirasjon underveis i arbeidet med oppgaven. Takk til faglig ansvarlig, professor Vidar Hansen. Jeg er virkelig takknemlig for at du alltid har vært tilgjengelig for spørsmål og hjelp i forbindelse med denne oppgaven. Videre vil jeg takke Jan Kåre Bording for hjelp i forbindelse med laboratoriearbeidet og en spesielt stor takk til Ingunn Cecilie Oddsen for god hjelp i forbindelse med SEM analyser. Jeg vil også takke masterstudent Alessandro Senocrate ved Universitetet i Oslo som utførte varmebehandling ved 1300 °C for meg.

Til slutt vil jeg takke mine medstudenter for innspill og gode diskusjoner.

Stavanger, 14. juni 2013

Anita Gjerde

1. Innledning

Rustfritt stål har et krominnhold på 11vt.% eller mer som fører til dannelse av en tynn overflatefilm. Dette passive sjiktet fører til at stålet ikke rustet i rene miljø, men rustfrie stål er likevel ikke immune mot korrosjon. Dupleks rustfritt stål brukes om stål som består av to faser, gjerne i noenlunde lik andel. Dupleks stål er sterke og har god korrosjonsmotstand sammenlignet med andre typer rustfritt stål. Betegnelsen «super-dupleks» brukes for dupleks stål med en PRE-verdi større enn 40⁵. PRE står for «Pitting Resistance Equivalent» og er en verdi som angir motstand mot punktkorrosjon, definert som (legeringselementer angitt i vektprosent):

$$1. \text{ PRE} = \%Cr + 3.3(\%Mo) + 16(\%N)$$

Bakgrunn for oppgaven

Et hydraulikkør har fått en skade i form av en lang ripe langs rørets lengderetning. Skaden antas å ha oppstått i forbindelse med retting av røret. Det var viktig å få avklart om denne skaden har påvirket rørets korrosjonsmotstand og mekaniske egenskaper. I denne oppgaven vil problemstillingen generaliseres, slik at skade som har oppstått som følge av deformasjon og eventuelle endringer i mikrostruktur grunnet friksjonsvarme, studeres separat. Et sentralt spørsmål har vært om deformasjon i kombinasjon med friksjonsvarme kan føre til uønskede utfellinger. Spesielt sekundær austenitt (γ_2) har vært interessant å studere nærmere, fordi denne fasen kan oppstå ved relativt lave temperaturer og etter kort tids varmepåvirkning.

To sentrale formål har vært:

- å vurdere innvirkning på korrosjonsmotstand av en ripe med varierende dybde
- å studere mikrostruktur etter varmebehandling ved lave temperaturer

Materialet er super-dupleks rustfritt stål SAF 2507 (UNS 32750) og prøvene er rør med ytre diameter 21,25 mm og tykkelse 1,1 mm.

Rapportens teoridel består av to hoveddeler; den første dreier seg om metallurgi og den andre handler om korrosjonsteori. Alt av laboratoriearbeid og utførelse er beskrevet under «Eksperimentelt». Bilder, tabeller og resultater er presentert i kapittel 4 og blir diskutert i kapittel 5. Konklusjonene er oppsummert i kapittel 6. Vedlegg 1 inneholder bilder fra SEM, vedlegg 2 inneholder TEM bilder og bilder fra lysoptisk mikroskop er i vedlegg 3.

2. Teori

2.1. Dupleks og super dupleks rustfritt stål

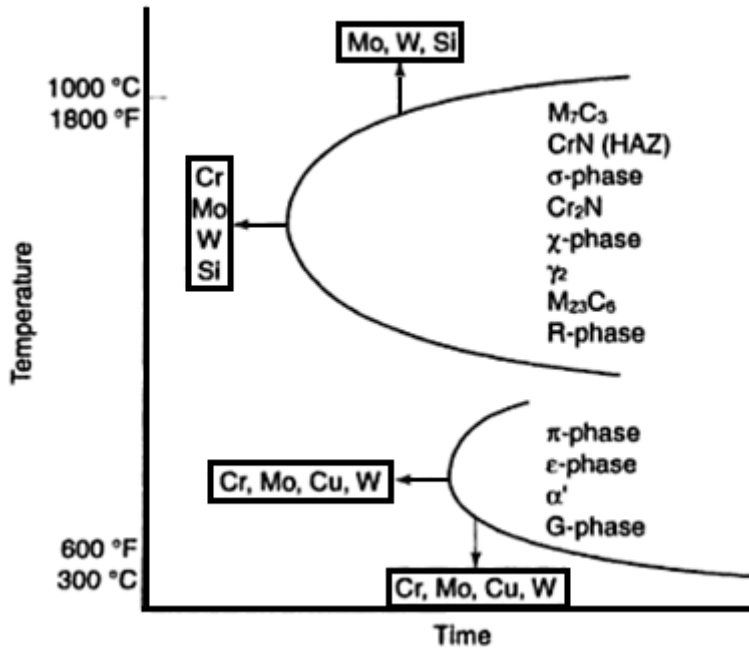
Rustfritt stål deles inn i forskjellige grupper, for eksempel austenittisk rustfritt stål, ferrittisk rustfritt stål, martensittisk rustfritt stål, osv. Dupleks er en gruppe rustfrie stål hvor strukturen består av både austenitt og ferritt, gjerne i omtrent like stor andel. Karakteristisk for dupleks rustfritt stål er høy styrke, god duktilitet og god korrosjonsmotstand. For å vurdere hvor godt stålet er beskyttet mot korrosjon, er det vanlig å angi en PRE-verdi (se definisjon 1). Dupleks rustfritt stål med en PRE-verdi høyere enn 40 kalles super dupleks. Denne gruppen rustfrie stål har blitt utviklet for å tåle mer aggressive miljøer, som saltvann.

Forskjellige legeringselementer tilsettes for å stabilisere de forskjellige fasene, for å bedre mekaniske egenskaper og for å gi korrosjonsbeskyttelse. Noen av de vanligste legeringselementene i dupleks og super-dupleks stål gjennomgås i neste avsnitt.

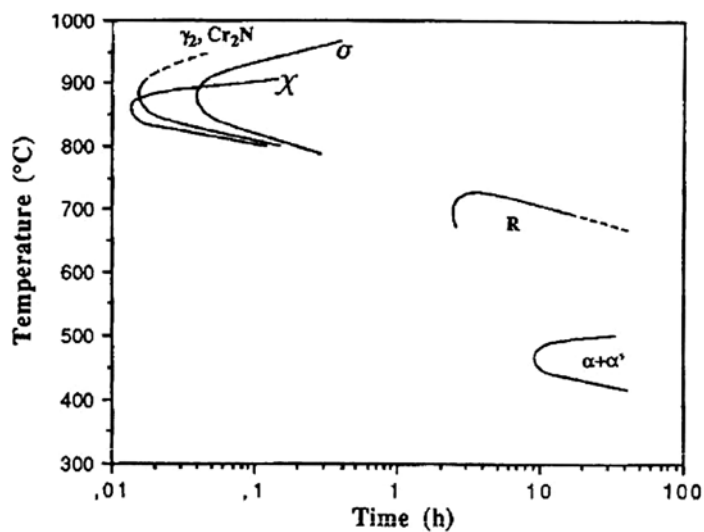
Siden stål av denne typen er så høylegert, er de spesielt utsatt for skadelige utfellinger ved varmebehandling. Noen av disse gjennomgås kort i avsnitt 2.1.2-2.1.5.

2.1.1. Legeringselementene i dupleks rustfritt stål

I dupleks stål vil legeringselementene føre til dannelse av forskjellige, uønskede faser/partikler i temperaturområdet 250-1100 °C¹³. Kurvene som markerer utfellingen av de forskjellige fasene i TTT-diagrammet, kalles C-kurver. Tilsats av legeringselementer kan forskyve disse C-kurvene slik at temperaturområdet og/eller tiden for utfelling endres. De forskjellige legeringselementene virker ulikt på C-kurvene, se Figur 1. C-kurvene til de forskjellige fasene/partiklene i SAF 2507 er gitt i Figur 2.



Figur 1: Legeringselementenes innvirkning på C-kurvene i dupleks stål⁸



Figur 2: TTT-diagram for SAF 2507¹¹

Følgende avsnitt er tatt fra R. Gunn (s.14-21)⁵.

Karbon (C)

Karbon er uønsket i stål, men vanskelig å unngå. Det er å betrakte som en forurensning. Karbon er et interstitielt element i stål og gir styrkebidrag, men det fører også til en risiko for sensibilisering¹⁵ (utfelling av kromkarbider). Områdene rundt disse partiklene blir fattige på krom (spesielt i austenitten) og blir dermed utsatt for intergranulær korrosjon. I dupleks stål er risikoen for sensibilisering liten ettersom det er austenittfasen som blir svekket av

kromkarbider og austenittandelen er lavere i dupleks stål. Diffusiviteten til krom er mye større i ferritt enn austenitt, så en kromkarbid som felles ut på en austenitt/ferritt korn grense vil vokse inn i ferritten. Kromkarbider som felles ut på austenitt/austenitt korn grenser vil utgjøre en risiko for sensibilisering.

Krom (Cr)

Krom tilsettes for å stabilisere ferritten og øke korrosjonsmotstand ved å danne et passivt lag som reduserer korrosjonshastigheten, i_{korr} (se Figur 19 og Figur 20). Etter definisjonen (1) vil økt krominnhold føre til økt korrosjonsmotstand, men for høyt innhold av krom kan også føre til utfelling av uønskede, intermetalliske faser. En sammenhengende passivfilm oppnås først ved et krominnhold på 10.5 %, men ved så lavt krominnhold er korrosjonsmotstanden dårlig. Korrosjonsmotstanden øker relativt raskt med økende innhold av krom.

Molybden (Mo)

Molybden utvider det passive området og reduserer korrosjonsstrømtettheten, i_{max} i det aktive området. I likhet med krom, er også molybden ferrittstabiliserende. I sjøvann anbefales minst 3 % molybden for å forhindre spaltkorrosjon. For høyt innhold av molybden kan føre til økt tendens til utfelling av sigmafase ved temperaturer over 1000 °C.

Nikkel (Ni)

Nikkel stabiliserer austenitten og er nødvendig for å opprettholde fasebalansen mellom austenitt og ferritt i dupleks stål. Ved for høyt innhold vil andelen austenitt overstige 50 % og føre til anrikning av krom og molybden i ferritten. Dette kan resultere i utfelling av uønskede faser in temperaturområdet 650-950 °C. For mye nikkel akselererer dannelse av alfa merket fase (α') som gir opphav til 475-sprøhet. Tilsats av nikkel bidrar litt til korrosjonsbeskyttelse ved at E_p flyttes mot edlere verdier og reduksjon av korrosjonshastigheten, i_{pass} . Se Figur 19.

Nitrogen (N)

Nitrogen går inn i interstitielle posisjoner og har lignende effekt på korrosjonsmotstanden som krom og molybden; E_p flyttes i edlere område og øker det passive området. Nitrogen fordeler seg helst til austenitt siden løsløsheten er større i denne fasen. Elementet gir bidrag til motstand mot spalt- og punktkorrosjon, det gir også styrkebidrag og fører til økt austenittinnhold. En annen fordel med å tilsette nitrogen er at det motvirker dannelse av intermetalliske faser (sigma, chi og nitrid). Dette fordi disse uønskede fasene felles ut i ferritten og siden nitrogen øker austenittinnholdet virker altså nitrogen hemmende mot disse fasene.

Mangan (Mn)

Tilsats av mangan øker motstanden mot slitasje, abrasjon og strekkfasthet uten å gå på bekostning av duktiliteten. I tillegg øker mangan løseligheten til nitrogen, men høyt innhold (>3-6 %) reduserer kritisk punktkorrosjon temperatur (CPT – critical pitting temperature).

Silisium (Si)

Silisium tilsettes under produksjon for å fjerne oppløst oksygen, svovel og fosfor fra smelten og er en ferrittdanner som er inkludert i kromekvivalenten¹⁵. Silisium forsterker dannelsen av sigmafase og innholdet bør dermed begrenses til ca. 1 %.

2.1.2. Sekundær austenitt (γ_2)

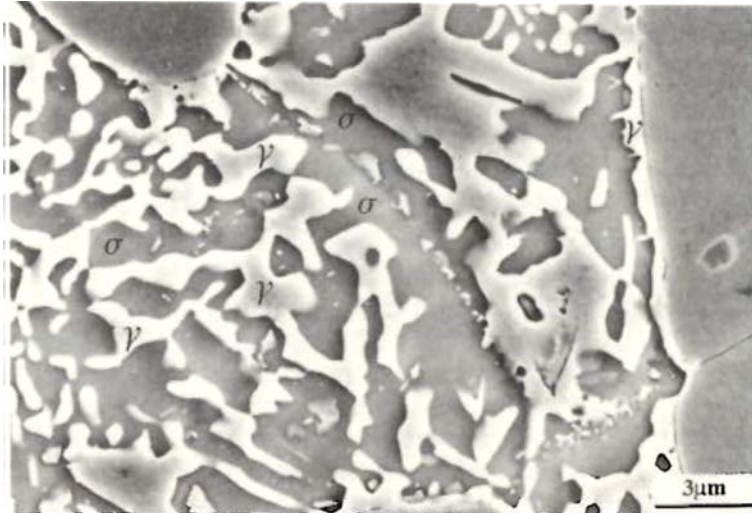
Dupleks rustfrie stål er nesten helt ferrittisk (α) ved temperaturer like under solidus. Når det størkner vil noe av ferritten omdannes til austenitt. Austenitten som dannes på denne måten, ved høye temperaturer, kalles primær austenitt. Begrepet «sekundær austenitt» brukes ved transformasjon fra ferritt til austenitt etter at den duplekse strukturen er etablert. For eksempel kan γ_2 oppstå ved etterfølgende isoterm varmebehandling eller oppvarming i forbindelse med sveis¹². Sekundær austenitt kan ha en litt annen kjemisk sammensetning enn primær austenitt, den er gjerne fattig på krom, spesielt hvis den felles ut parallelt med kromnitrider (Cr_2N). Sekundær austenitt er ugunstig for korrosjonsmotstanden grunnet lavere konsentrasjoner av krom, molybden og nitrogen i denne fasen¹².

Sekundær austenitt kan utfelles på følgende tre måter¹¹:

- Via eutektoid reaksjon; $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma$
- Som Widmanstätten utfellinger
- Via martensittisk skjær transformasjon

2.1.2.1. *Utfelling av γ_2 ved eutektoid reaksjon*

I temperaturområdet 700-900 °C skjer utfelling av γ_2 som en eutektoid reaksjon, dvs. en transformasjon hvor én fast fase blir til to andre faste faser. Hurtig diffusjon langs α/γ -korn grensene fører til en eutektoid struktur av sigma (σ) fase og sekundær austenitt^{5, 11}. σ -fase er rik på Molybden (Mo) og Krom (Cr) noe som fører til en annen fordeling av legeringselementene i ferritten og austenitten og reduserer korrosjonsmotstanden.



Figur 3: Eutektoid struktur av σ og γ ^{2 11}

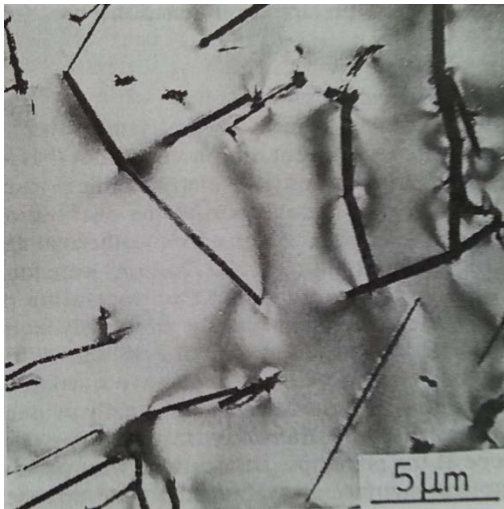
2.1.2.2. *Widmanstätten struktur*

Widmanstätten plater er nåleformede partikler som kan vokse fra en korn grense eller intergranulært. Karakteristisk for denne typen utfellinger er rask diffusjon og korte diffusjonsavstander. Vekstkinetikken til disse platene skyldes at radiusen til plattetuppene er små (10 -100 nm) og siden radius til tuppene er små, skjer diffusjonen over korte distanser¹⁶.

Sekundær austenitt kan dannes som Widmanstätten utfellinger i temperaturområdet 650-800 °C.

2.1.2.3. *Via martensittisk skjærtransformasjon*

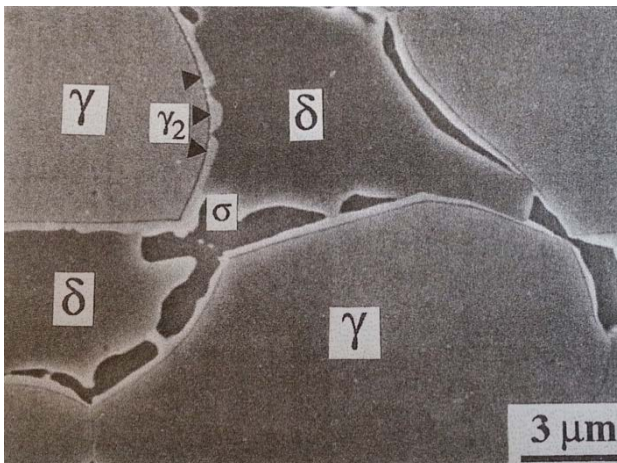
Sekundær austenitt kan oppstå diffusjonsløst via en skjærtransformasjon som minner om martensittdannelse. Honeycombe og Southwick¹⁹ observerte det de kaller «martensittisk austenitt» som tynne nåler i dupleks stål etter kort tids isoterm varmebehandling ved temperaturer under 650 °C, se Figur 4. Denne fasen er full av gitterfeil som gir utslag i diffraksjonsbildet, dvs. streker i mellom refleksene. De fant ved STEM analyser at austenitten var rik på nikkel og fattig på krom.



Figur 4: Sekundær austenitt i form av nåleformede partikler¹⁹

2.1.3. Sigma fase (σ)

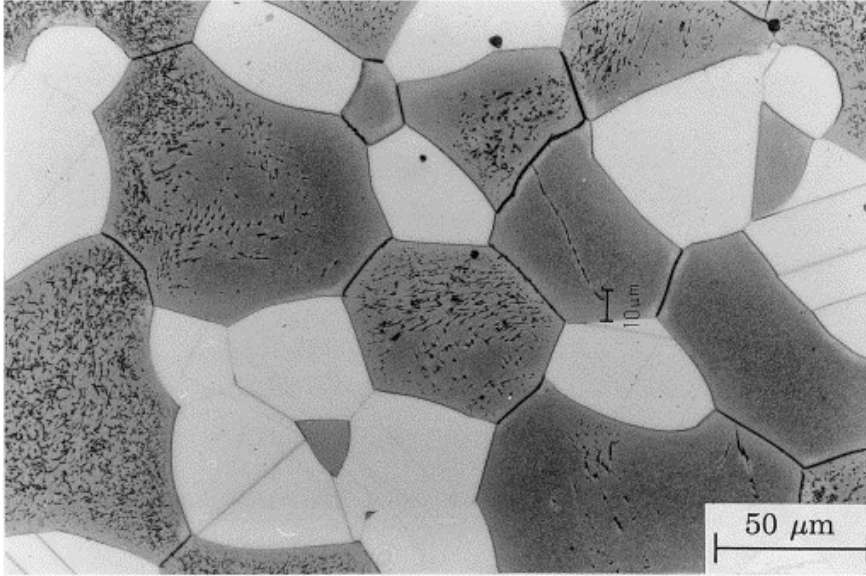
Sigma er en sprø fase som er rik på molybden og krom. Ferritt/ferritt/austenitt trippelpunkt korn grense er foretrukket sted for utfelling og veksten skjer langs ferritt/ferritt korn grensa. Dette fører til en karakteristisk sommerfugl form¹³, se Figur 5. Siden super duplex stål er rikere på Mo og Cr enn vanlig duplex stål er det også spesielt sensitivt for utfelling av σ og korrekt avkjølingshastighet er viktig¹¹. Ettersom denne fasen er rik på enkelte elementer, vil det omkringliggende området være fattigere på disse og materialet blir svekket. Som forklart i avsnitt 2.1.2.1 kan σ -fase vokse fram sammen med sekundær austenitt i tidligere ferrittkorn til en typisk eutektoid struktur¹¹. Dette skjer typisk i temperaturområdet 700-900 °C.



Figur 5: Sigma fase i super duplex rustfritt stål (SAF 2507) med karakteristisk sommerfugl form¹¹

2.1.4. Kromnitrider (Cr_2N , CrN)

Figur 6 viser et lysoptisk bilde av kromnitrider i ferrittkornene et dupleks rustfritt stål⁷.



Figur 6: Kromnitrider i ferritten (mørk grå) i et dupleks rustfritt stål⁷

Nitrogen går inn interstitielt i austenitt og ferritt. Ved romtemperatur er løseligheten til nitrogen mye høyere i austenitt enn ferritt noe som bidrar til å stabilisere austenitt ved romtemperatur⁵. Under oppvarming stiger løseligheten, spesielt i ferritten, og nitrogen diffunderer til sistnevnte. Ved tilstrekkelig hurtig avkjøling blir nå ferritten overmettet på nitrogen og utfelling av kromnitrider (Cr_2N) oppstår. Disse utfellingene har en heksagonal krystallstruktur med orienteringsforhold i ferritten¹⁰: $\langle 0001 \rangle_{\text{Cr}_2\text{N}} \parallel \langle 110 \rangle_{\alpha}$. Hvis dupleks rustfritt stål utsettes for temperaturer mellom 700-950 °C kan det oppstå intergranulære Cr_2N partikler. Områdene rundt disse partiklene blir fattige på krom, noe som kan føre til dannelse av sekundær austenitt¹ som igjen reduserer motstanden mot punktkorrosjon. I små ferrittkorn omgitt av austenitt ses få eller ingen utfellinger, dette skyldes at nitrogenet rekker å diffundere til austenitten som har høyere løselighet av Cr_2N ved lavere temperaturer. I større korn blir diffusjonsavstanden stor og disse korna får et større innhold av kromnitrider. Kromnitridene hindrer dislokasjonsbevegelse og medfører redusert evne til plastisk deformasjon, dvs. redusert slagseighet og duktilitet². I forbindelse med sveis, har det også blitt observert kromnitrider med en kubisk struktur (CrN). Disse hadde, i motsetning til Cr_2N , ikke betydelig innvirkningen på seighet og korrosjonsmotstand⁶.

2.1.5. Alfa merket (α')

α' felles ut i det laveste temperaturområdet som gir uønskede utfellinger i dupleks stål, det vil si mellom 300-525 °C⁵. Transformasjonen til denne harde, sprø fasen kan skje som såkalt spinodal avblanding. Det oppstår et blandbarhetsgap i Fe-Cr systemet som fører til utfelling en jernrik δ -ferritt fase og en kromrik α' -fase, se Figur 8. For å felle ut α' , spesielt ved lave

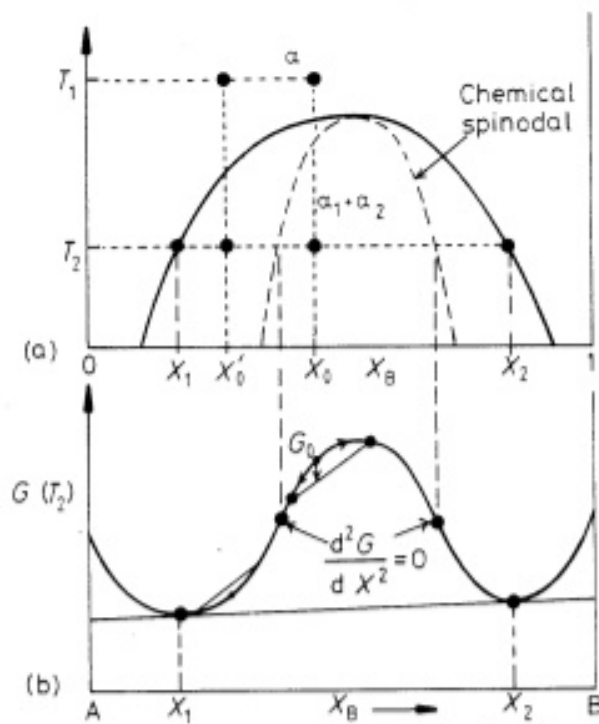
temperaturer, antas det vanligvis at det krever isoterm varmebehandling over lang tid (ca. ti til flere hundre timer).

Følgende avsnitt er inspirert av Porter og Easterling¹⁴ (s. 308-314):

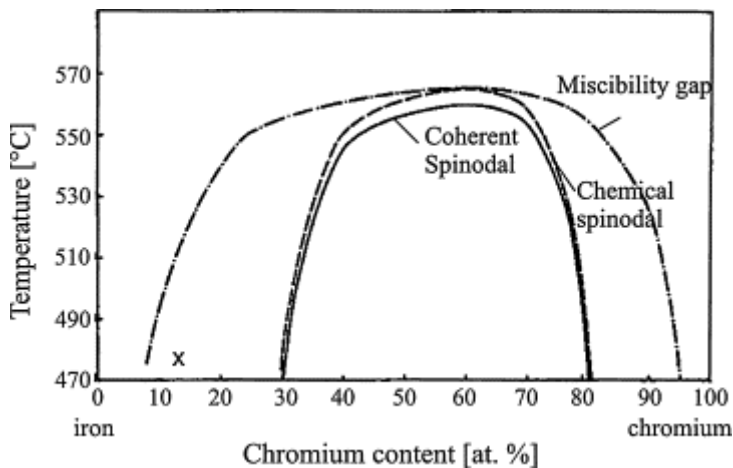
Når en legering (X_1) varmes opp til en temperatur, T_1 , for deretter å bråkjøles til en lavere temperatur (T_2) kan legeringen få en kjemisk sammensetning som ikke er stabil ved den lavere temperaturen (Figur 7a). Gibbs energi etter bråkjøling vil ha et høyere nivå enn likevektssammensetningen som vist i Figur 7b). Det vil skje diffusjon av de forskjellige elementene til det oppstår et område rikt på det ene elementet og et område som er rikt på det andre elementet¹⁴. Denne typen transformasjon er ikke avhengig av kimdannning og kan skje i systemer hvor krumningen til fri energi kurven er negativ, altså:

$$\frac{d^2G}{dX^2} < 0$$

G er Gibbs energi og X er den kjemiske sammensetningen.



Figur 7: Blandbarhetsgap i spinodal avblanding¹⁴



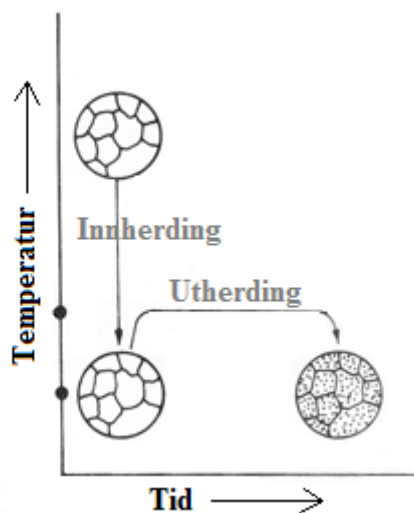
Figur 8: Blandbarhetsgap («Miscibility gap») i Fe-Cr systemet^{4 (ref. i 14)}

Utfelling av α' kan også skje ved kimdanning og vekst, da innenfor blandbarhetsgapet, men utenfor spinodalen.

2.1.6. Utfellingsherding

Følgende avsnitt er basert på D.A. Porter, K.E. Easterling¹⁴ (s. 291-302).

Innherding («solution heat treatment»): En legering varmes opp til en bestemt temperatur og holdes der til de aktuelle legeringselementene er i fast løsning etterfulgt av bråkjøling. Innherding kan føre til at legeringen blir overmettet på enkelte elementer i romtemperatur. Under *utharding* («ageing») felles disse elementene ut som partikler i en sekvens av faser (se Tabell 1). Utharding kan skje ved romtemperatur (kaldutharding) eller ved høyere temperaturer (varmutharding). Figur 9 viser en skjematisk oversikt over prosessen.



Figur 9: Skjematisk illustrasjon over utfellingsherdingsprosessen¹⁷

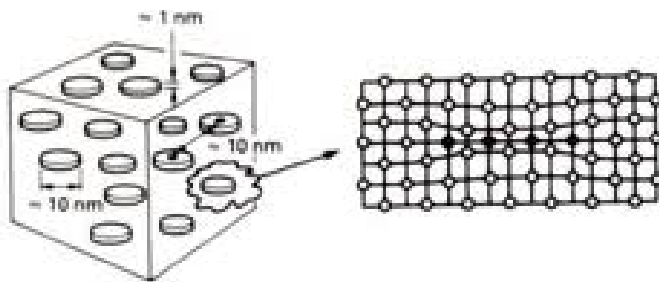
I legeringsystemer hvor løseligheten i fast løsning varierer med temperatur vil utharding kunne skje. I stål har ferritt lav løselighet for interstitielle elementer som karbon og nitrogen

og utherding kan oppstå. Tabell 1 viser hvordan utfellingssekvensene for disse elementene kan foregå.

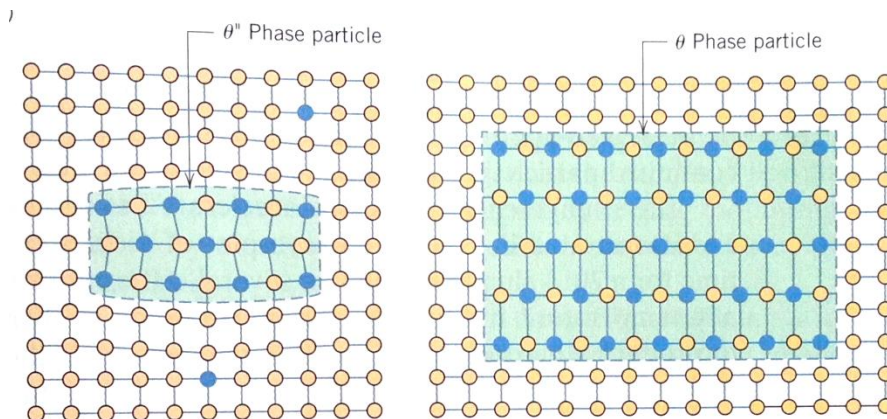
Tabell 1: Utherding av enkelte legeringssystemer¹⁴

Legering	Utfellingssekvens
Al - Cu	GP-soner (disker) → θ'' (disker) → θ' (plater) → θ (CuAl_2)
Fe - C	ϵ -karbid (disker) → Fe_3C (plater)
Fe - N	α'' (disker) → Fe_4N (plater)

Aluminium-kobber (Al-Cu) er en legering det finnes mye litteratur om i forhold til utfellingsherding. Som Tabell 1 viser, vil dette skje ved at det først dannes såkalte GP-soner (etter Guinier og Preston som oppdaget de uavhengig av hverandre i 1938). GP-sonene er svært små, dvs omtrent to atomlag i tykkelse og 10 nm i diameter. Det har blitt foreslått at utfelling av GP-soner kan skje via spinodal avblanding⁹. Etter innherdingen er materialet overmettet på kobber og det er en drivende kraft for å utfelle likevektsfasen (θ) CuAl_2 .



Figur 10: GP-soner og mistilpasning i gitteret grunnet koherens



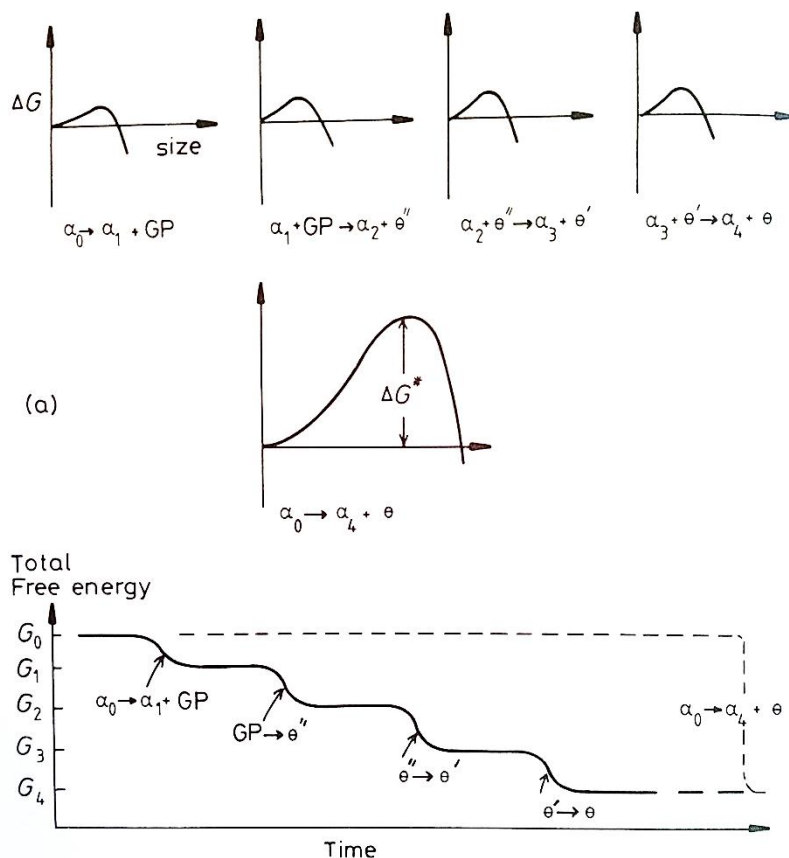
Figur 11: Koherent θ'' til venstre og inkoherent θ til høyre³

Dersom legeringen etter innherding holdes ved en konstant temperatur under 180 °C vil det imidlertid først felles ut koherente, Cu-rike GP-soner, se Figur 10. Deretter felles den koherente, metastabile θ'' -fasen ut (Figur 11), etterfulgt av θ' som er koherent eller delvis koherent i $\langle 001 \rangle$ retningene og inkoherent i de andre retningene. Tilslutt felles

likevektsfasen θ har en kompleks krystallstruktur og danner inkoherente grenseflater med høy grenseflateenergi.

Aktiveringsenergien for å danne en koherent grenseflate er lavere enn for inkoherente partikler. To forklaringer på hvorfor utfellingen av likevektsfasen skjer i flere trinn er:

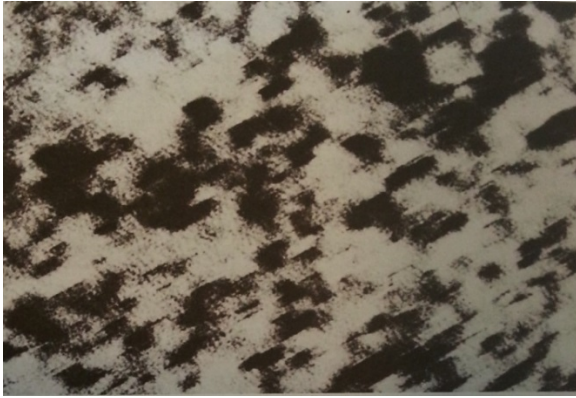
- Aktiveringsenergibarrieren for dannelse av hver enkelt fase er lavere enn direkte utfelling fra overmettet fast løsning til likevektsfasen som vist i Figur 12
- Sonene minimerer sin spenningsenergi ved at de inntar diskform normalt på de elastiske 100 retningene i FCC strukturen



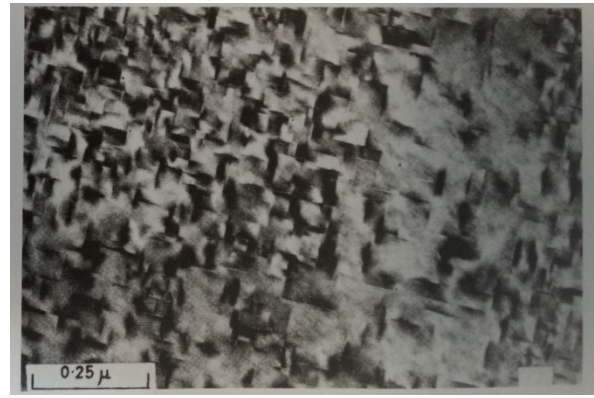
Figur 12: Figuren viser fri energi for utfellingsprosessen av de metastabile fasene kontra direkte utfelling av likevektsfasen¹⁴

Etter GP-soner dannes fasene θ'' og θ' som har høyere fri energi enn likevektsfasen og dermed er mindre stabile (metastabile) faser.

For å oppsummere: Den drivende kraften for å danne likevektsfasen er større enn for å danne GP-soner, men barrieren mot kimdannelse av GP-soner er mindre.



Figur 13: GP-soner x 720 000 (primær)

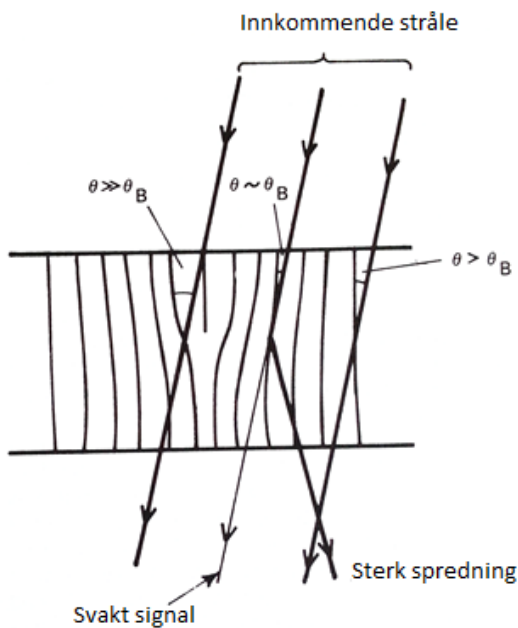


Figur 14: θ'' i Al-Cu x 63000 (primær)

Figur 13 viser et TEM bilde av GP-soner i en Al-Cu legering. GP-sonene ses på grunn av koherens spenninger som forårsakes av mistilpasning i gitteret normalt på platene. θ'' er vist i Figur 14, også her er fasen synlig grunnet gitterfeil.

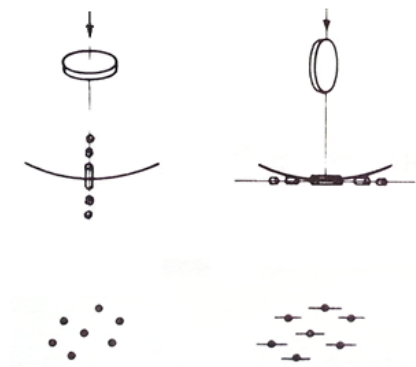
2.1.7. Mikroskopi

Veldig små partikler omgitt av koherensspenninger kan ses i transmisjonselektronmikroskopet grunnet diffraksjonskontrast. Figur 15 viser skjematisk diffraksjonskontrast grunnet tøyninger i gitteret rundt en dislokasjon. Også andre mekanismer som fører til koherensspenninger kan avbildes med diffraksjonskontrast. Bare de krystallplanene som har en orientering som oppfyller Braggs lov vil gi opphav til spredning (θ_B er Bragg vinkelen).



Figur 15: Mistilpasninger i gitteret gir opphav til diffraksjonskontrast (mørke og lyse områder)¹⁸

Veldig små partikler som for eksempel GP-soner vil være synlig også i diffraksjonsbildet. Dersom de har en orientering som vist til høyre i Figur 16, vil de føre til streker i diffraksjonsbildet. På grunn av elektronets bølgenatur vil diffraksjon av en elektronstråle gjennom en bred flate spres som punkter, mens gjennom et smalt objekt vil det spres som streker. Denne effekten er tilsvarende som når en laserstråle sendes gjennom en liten spalt, da blir diffraksjonen en strek i stedet for et punkt.



Figur 16: Påvirkning av små partikler på diffraksjonsbildet²⁰

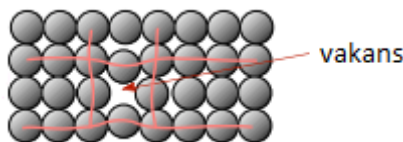
2.1.8. Vakanser

Vakanskonsentrasjonen øker eksponentielt med temperatur etter følgende formel:

$$2. N_v = N \cdot \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right)$$

Hvor N er totalt antall atomplasser (avhengig av temperatur), Q_v er energien som kreves for å danne en vakans, k er Boltzmann's konstant og T er temperatur (K).

Vakanser kan samle seg i klynger og dermed danne volumdefekter. I FCC strukturen kan de ha form som et oktaeder på $\langle 110 \rangle$ -retningene¹⁸. Vakansene er omgitt av koherensspenninger siden atomene rundt vil forskyves mot tomrommet som oppstår, som illustrert i Figur 17. I likhet med andre gitterfeil som er omgitt av spenninger i strukturen, kan dette gi opphav til kontrast i TEM.



Figur 17: Spenninger i gitter grunnet en vakans

Økt vakanskonsentrasjon medfører at diffusjonshastigheten til atomer også øker.

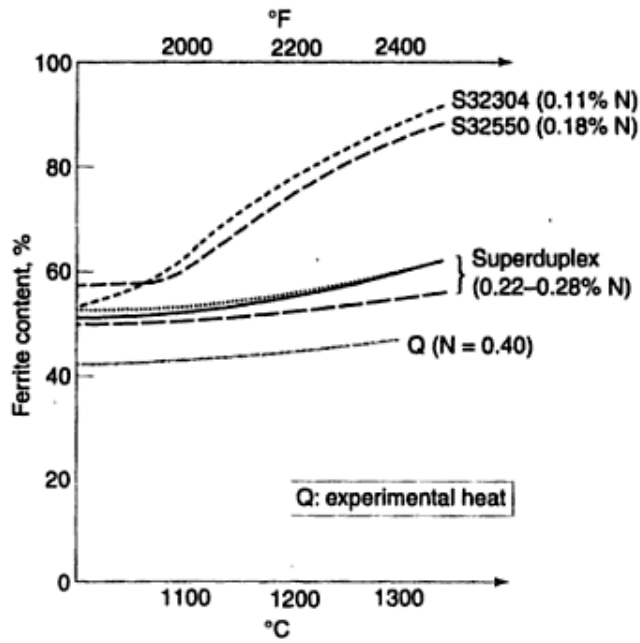
2.1.9. Varmebehandling

2.1.9.1. Varmebehandling ved 500 °C

For å oppnå tilstrekkelig hurtig oppvarming av materialet, ble varmebehandlingen ved 500 °C utført i tinnbad. I en smelte vil det være en stor kontaktflate mellom prøven og smelta som bidrar til at varmeoverføringen skjer raskere enn i luft. Tinn har en lav smeltetemperatur og er i flytende fase ved den aktuelle temperaturen. Ved denne temperaturen vil enkelte faser kunne oppstå i dupleks stål. Som Figur 1 viser gjelder dette π -fase, α' , G-fase og ϵ -fase. Men utfellingen av disse starter ikke før lang tids varmepåvirkning. I tillegg har det vært diskutert¹⁹ om utfelling av sekundær austenitt kan skje ved denne temperaturen, da via diffusjonsløs transformasjon som beskrevet i avsnitt 2.1.2.3.

2.1.9.2. Varmebehandling ved 1300 °C

Når et super-dupleks rustfritt stål varmes opp til 1300 °C vil andelen ferritt øke noe som vist i Figur 18.



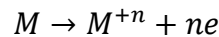
Figur 18: Variasjon av ferritt innhold som en funksjon av temperatur for utvalgte stålkvaliteter⁸

Som nevnt i avsnitt 2.1.6 øker blant annet løseligheten til interstitielle elementer som nitrogen og karbon i ferritten. Denne varmebehandling medfører også kornforgroving og en kraftig økning i vakanskonsentrasjon, se ligning 2.

2.2.Korrosjon

Rustfrie stål beskyttes mot korrosjonsangrep ved at legeringselementer fører til dannelse av en tynn overflatefilm som kalles passiv film. Dersom dette sjiktet ikke er kontinuerlig og tykt nok, kan enkelte områder i stålet bli utsatt for oksiderings- og reduksjonsprosesser.

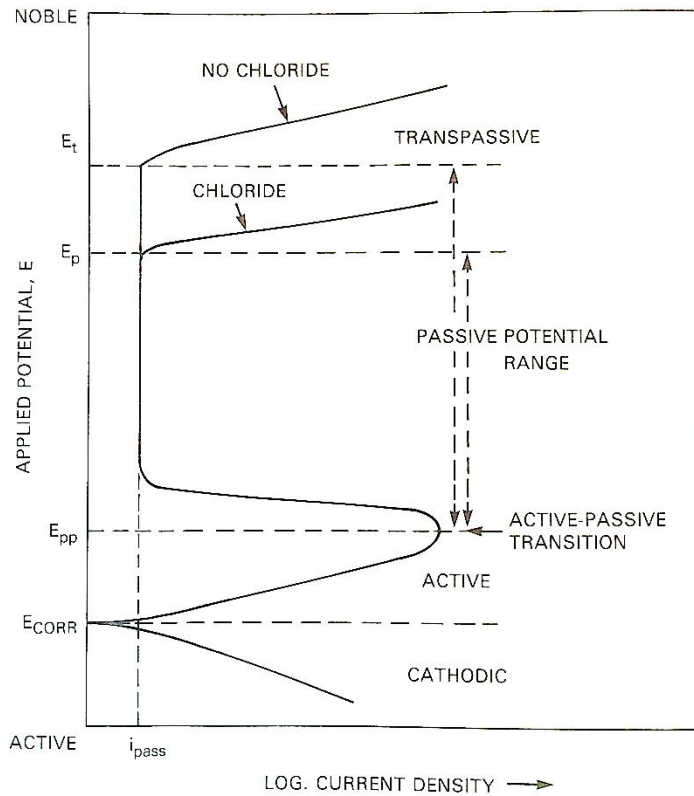
Oksidering kan skje på anodiske områder. En generalisert oksideringsreaksjon kan skrives som:



Hvor n er antall valenser til metallionet som blir produsert. Elektronene som frigjøres ved oksidering vil bli tatt opp av reduksjonsreaksjoner på katodiske områder. De katodiske reaksjonene kan skje på forskjellige måte avhengig elektrolytten og av metallet som korroderer. De mest vanlige reaksjonene er:

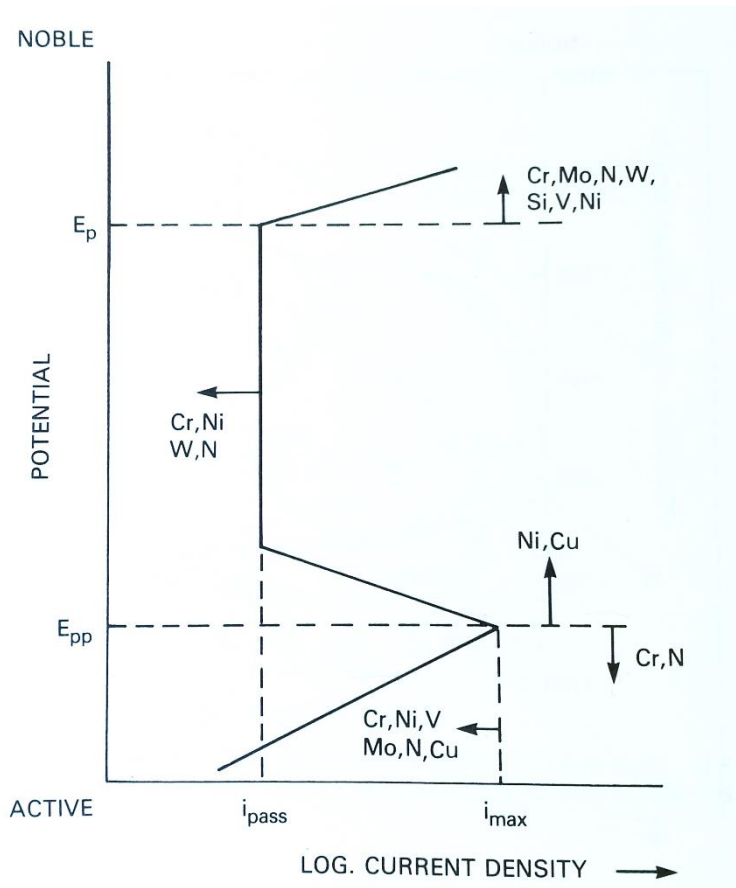
- Reduksjon av hydrogenioner: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$
- Oksygenreduksjon (sure løsninger): $O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$
- Oksygenreduksjon i basiske eller nøytrale løsninger: $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$
- Metall-ion reduksjon: $M^{+n} + e \rightarrow M^{+(n-1)}$
- Metalldeponering: $M^n + ne \rightarrow M$

Flere anodiske og katodiske reaksjoner vil foregå samtidig, ved å eliminere én eller flere av disse, vil strømtettheten, i_{korrr} , gå ned og dermed reduseres korrosjonsraten. Figur 19 viser hvordan strømtettheten (logaritmisk) varierer med potensialet i et diagram (polariseringskurve). Potensialet som svarer til krysningpunktet mellom den katodiske og den anodiske reaksjonskurven, kalles E_{korrr} med tilhørende strømtetthet, i_{korrr} . Som figuren viser, stiger strømtettheten med økende potensial i det aktive området opp til E_{pp} (primær passiveringspotensial). E_{pp} markerer overgangen mellom aktivt og passivt område. Ved potensialer like over E_{pp} , faller strømtettheten raskt og holder seg lav over et stort område med økende potensial. I dette passive område er korrosjonsraten veldig lav. En videre økning i potensial medfører initiering av punktkorrosjon, E_p . Strømtettheten begynner å øke slik det oppstår små brudd i overflatefilmen og metallet blir utsatt for punktkorrosjon på disse stedene.



Figur 19: Skjematisk polariseringskurve¹⁵

Som nevnt i avsnitt 2.1.1 virker forskjellige legeringselementer inn på stålets korrosjonsmotstand. Figur 20 viser hvordan legeringselementene påvirker polariseringskurven. Krom og nitrogen øker det passive området mot mer aktive potensialer og senker dessuten strømtettheten i det passive området. Molybden utvider også det passive området og reduserer strømtettheten i det aktive området.



Figur 20: Legeringselementenes innvirkning på polariseringskurven¹⁵

2.2.1. Punktkorrosjon

Punktkorrosjon skyldes metallurgiske faktorer som²¹:

- Lokale brudd i den passive overflatefilmen
- Glideplan forårsaket av dislokasjoner
- Mikrostruktur (partikler og faser)

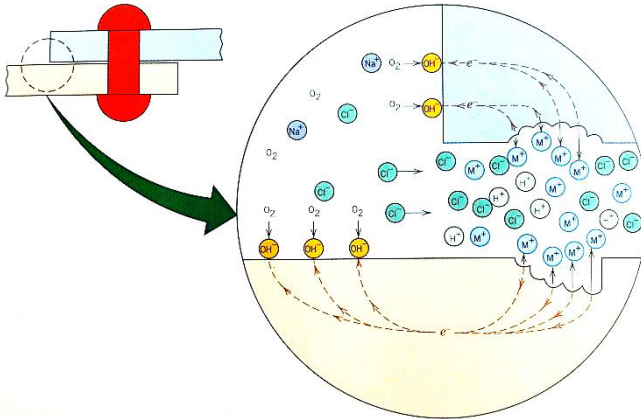
Initieringen av punktkorrosjon skjer hvis det elektrokjemiske potensialet overstiger E_p . Svake punkter som nevnt over vil være typiske steder for angrep av punktkorrosjon. pH-verdien vil ha en viss innvirkning på korrosjonsmotstanden hvor en lav pH-verdi vil være mer aggressiv⁵. Det er spesielt i bunnen av en grop av pH-verdien kan bli lav¹⁵. Tilstedeværelse av jernioner fører blant annet til at flere anodiske og katodiske reaksjoner skjer samtidig, noe som øker korrosjonstrøttheten.

Ved varmebehandling av duplex rustfritt stål kan en rekke sekundær faser og partikler utfelles. Dette kan føre til en ujevn fordeling av legeringselementer og det kan oppstå områder som er fattige på de elementene som gir god korrosjonsmotstand. De sekundære utfellingene som er beskrevet i 2.1.2-2.1.5 vil alle kunne svekke korrosjonsmotstanden lokalt.

2.2.2. Spaltkorrosjon

Spaltkorrosjon kan oppstå i små sprekker eller innesluttede områder hvor tilstrømningen av elektrolytten har begrenset tilgang som i Figur 21. Området tømmes for oppløst oksygen og fører til oksidering av metallet. Elektronene som frigjøres av oksideringen ledes vekk mot områder rundt sprekken som opptrer som en katode og reduksjonsprosesser oppstår.

Skrueforbindelser, nagleforbindelser, pakninger og lignende er spesielt utsatt for denne typen korrosjon.



Figur 21: Illustrasjon av spaltkorrosjon³

3. Eksperimentelt

Prøvematerialet er super duplex rustfritt stål SAF 2507 (UNS 32750) typisk sammensetning av legeringselementer er presentert i Tabell 2.

Tabell 2: Legeringselementene i SAF 2507

Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	N
25 %	7 %	4 %	1.2 %	0.8 %	0.03 %	0.3 %

3.1. Varmebehandling

3.1.1. Varmebehandling ved 1300 °C

Siden utfelling av sekundær austenitt via diffusjonsløs skjærtransformasjon antas å skje svært hurtig, er det en fordel med store korn. Legeringselementer rekker ikke å diffundere over store avstander for så korte varmebehandlingstider som brukes her. Varmebehandling ved 1300 °C fører til kornforgroving og kan også medføre en større andel ferritt (avhengig av kjemisk sammensetning).

To av rørene ble delt i to på langs i en «Struers Discotom 5» til fire prøvestykker med lengde på ca. 3 cm og bredde tilsvarende rørdiameteren og det ble boret et lite hull i enden på to av disse prøvene. En platinatråd ble brukt til å feste prøven til en korund stav. Staven med prøven i enden (bunnen) ble senket ned i en Elite Thermal Systems Limited (modell TSVH16/40/300) ovn når temperaturen i ovnskammeret hadde nådd 1300 °C. Prøven ble holdt i kammeret i 2 minutter før den umiddelbart ble bråkjølt ved å senkes ned i en bøtte med saltvann som sto under ovnen. To prøver ble varmebehandlet på denne måten. Seks nye prøver ble laget; tre av de som hadde blitt varmebehandlet ved 1300 °C og tre av de ubehandlede prøvene, se oversikt over varmebehandlingen i Tabell 3.

3.1.2. Varmebehandling i tinnbad

Tinnet ble levert kveilet rundt små spoler og ble smeltet i en kokille i en Nabertherm ovn, modell TS/1. Et termometer ble brukt for å forsikre om at temperaturen i smelten var riktig. Prøvene ble festet i en selvklemmende tang med langt skaft og ble manuelt senket ned i smelten. Umiddelbart etter varmebehandling ble prøvene bråkjølt i vann. Se Tabell 3 for oversikt over varmebehandlingen som ble utført på de forskjellige prøvene.

Tabell 3: Varmebehandlingstider for de forskjellige prøvene

Prøve nr.	1300 °C	500 °C
1	-	-
2	2 min	-
3	2 min	8 sek
4	2 min	15 sek
5	-	8 sek
6	-	15 sek

3.2. Tilvirkning av TEM prøver

Det ble laget TEM prøver av alle de seks som er presentert i Tabell 3.

Prøvestykkene ble først støpt inn i epoxy og deretter planslipt på den ene siden med SiC slipepapir med økende finhet fra 80 til 4000 grid. For å slipe fra motsatt side ble prøvene lagt i flytende nitrogen for å fjerne epoxyen og deretter ble prøven festet til en glassplate med smeltet voks. Prøvene ble vasket i vann med bomull og tørket mellom hvert trinn i sliping. Når prøvene var tilstrekkelig tynne (ca. 0,1 mm) ble rester etter voks fjernet med aceton før prøvene ble vasket i sprit. Deretter ble de stanset ut til disker med 3 mm diameter og så elektropolert i Struers Tenupol-3. Innstillingene som ble brukt er presentert i Tabell 4. Prøvene ble etset til det gikk hull og deretter grundig vasket i tre trinn med gradvis renere metanol. Et JEOL-200CX transmisjonselektronmikroskop ble brukt til å studere og avbilde prøvene.

Tabell 4: Parametere for elektropolering av TEM prøver

Elektrolytt	15 % perklorosyre 85 % metanol
Temperatur	-22 °C
Spenning	20 V
Strøm	0.3 A
Strømråde	7
Fotosensitivitet	9

3.3. Prøvepreparering for optisk mikroskop

Prøver for lysoptisk analyse ble slipt på samme måte som beskrevet i 3.2 og deretter polert med henholdsvis 6, 3 og 1 µm diamantpolering. Prøvene ble vasket med vann og bomull, deretter skylt med sprit og tørket før hvert trinn i poleringen.

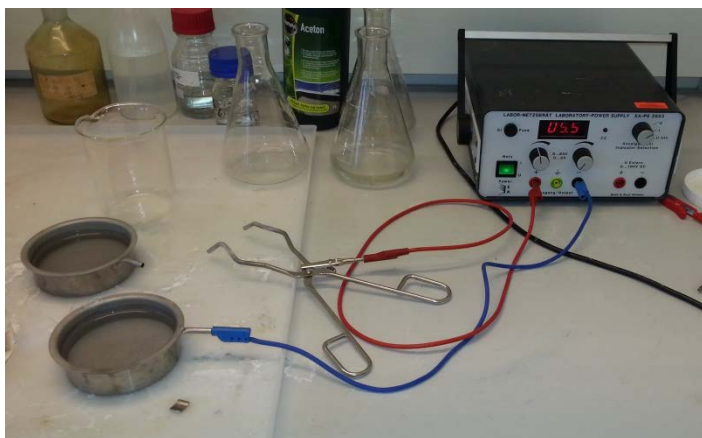
Elektrolytisk etsing ble utført i hhv. oksalsyre og lut med et Labor-Netzgerät batteri, se Tabell 5.

Tabell 5: Ets med oksalsyre og lut

	Oksalsyre	Lut
Elektrolytt	10 % oksalsyre 90 % vann	20% NaOH 80% vann
Spenning	5.5 V	2.9 V
Tid	5 sek	3-4 sek
Prøve nr. 1	5 sek	4 sek
Prøve nr. 2	5 sek	3 sek

Oksalsyre vil være effektiv for å få fram kromnitrid og lut gir bedre kontrast mellom austenitt og ferritt i duplex stål ved at ferritt får en brun farge og austenitt blir hvit/lys.

Blanding av elektrolyttene og etseprosessen ble utført med fullt verneutstyr, i et avtrekksskap. Når lut blandes med vann oppstår en eksoterm reaksjon. Spesielt oksalsyren var vanskelig å løse i vann, så en magnetrører ble brukt for å få løøsningene homogene.



Figur 22: Elektrolytisk etsing

Prøvene ble holdt med en tang tilkoblet positiv pol og ble senket ned i løsningen som vist i Figur 22. De ble først etset i oksalsyre og deretter i lut. Prøvene ble skylt i destillert vann etter hver ets.

Et Reichert-Jung MeF3 lysoptisk mikroskop ble brukt til å studere og avbilde mikrostruktur og overflate.

3.4. SEM prøver

Alle prøvene som ble analysert i skanningelektronmikroskop (SEM) ble slipt og polert som beskrevet tidligere og noen ble i tillegg polert med OP-S. Prøvene ble lagt i ultralydbad i noen minutter for å få vekk forurensninger som kan legge seg på overflaten. Skanningelektronmikroskopet som ble brukt er et Zeiss Supra VP35 mikroskop.

3.5. Deformasjon

Rørene ble festet i en fres og en langsgående ripe ble påført av et verktøy laget av konstruksjonsstål¹. Hvert rør fikk påført riper med tre forskjellige dybder. Avtrykkene på rørene ble studert i lysmikroskop og dybden ble målt.

3.6. Korrosjon

Korrosjonstesten ble utført i henhold til ASTM G48 – 11 A korrosjonstest ved temperatur 37 °C i 72 timer. Prøvene ble festet i prøveholdere, se Figur 23.

¹ Såkalt kromstål med et krominnhold på 13-18 %



Figur 23: Prøve til korrosjonstest og prøveholder

Forberedelser og prøvepreparering

Rørene med de påførte ripene ble kappet til ni prøver med lengde på 29 cm og tverrsnittflatene ble slipt med SiC papir fra 80 til 4000 grid som beskrevet tidligere. Rørene ble grundig vasket etter sliping og ble lagt i ultralydbad i fem minutter. Deretter ble prøvene merket med sprittusj og veid med en Sartorius BP 221S vekt (nøyaktighet på 10^{-4} g).

Utførelse

60 g jernklorid (FeCl_3) ble blandet med 940 ml destillert vann i en magnetrører til all jernklorid var løst opp. Jernklorid løsningen ble blandet i et 2000 ml Borosilicate glass som ble satt ned i et vannbad med stabil temperatur på ca. 37 °C.



Figur 24: Prøvene i jernkloridløsning

Prøvene, montert i prøveholderne, ble satt oppreist ned i jernklorid løsningen og glasset ble dekket over med et glasslokk. Se Figur 24. Plastikkuler ble lagt over vannbadet for å minimere fordampning, som vist i Figur 25. Jevnlige kontroller ble utført for å sjekke om temperaturen holdt seg stabil.



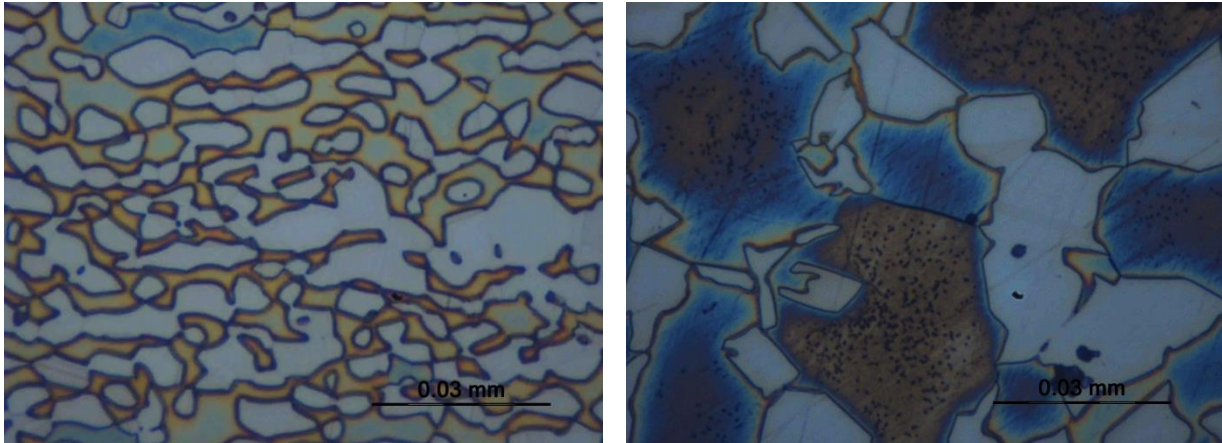
Figur 25: Korrosjonsforsøk

Etter 72 timer ble prøvene tatt ut av jernkloridløsningen og grundig vasket med vann og sprit før de ble lagt i ultralydbad i fem minutter, skylt med sprit og tørket med varm luft. Prøvene måtte merkes på nytt med sprittusj etter vasking. Deretter ble prøvene veid på nytt i samme vekt.

4. Resultater

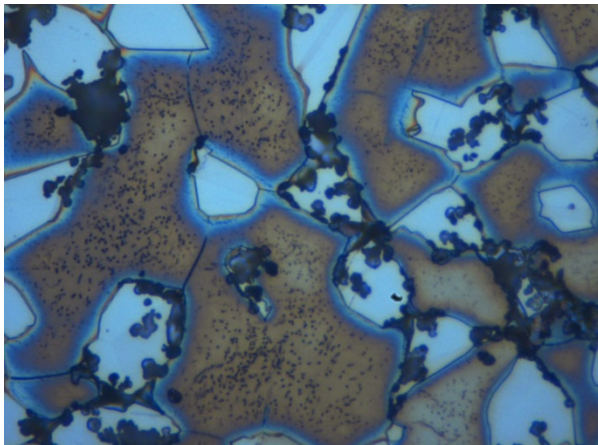
4.1. Lysoptisk

Figur 26 viser grunnmaterialet (prøve nr. 1) og prøven som ble varmebehandlet ved 1300 °C (prøve nr. 2) med 100 gangers primærforstørrelse.



Figur 26: Mikrostrukturen til henholdsvis prøve nr. 1 og 2 (grunnmaterialet og etter varmebehandling ved 1300 °C)

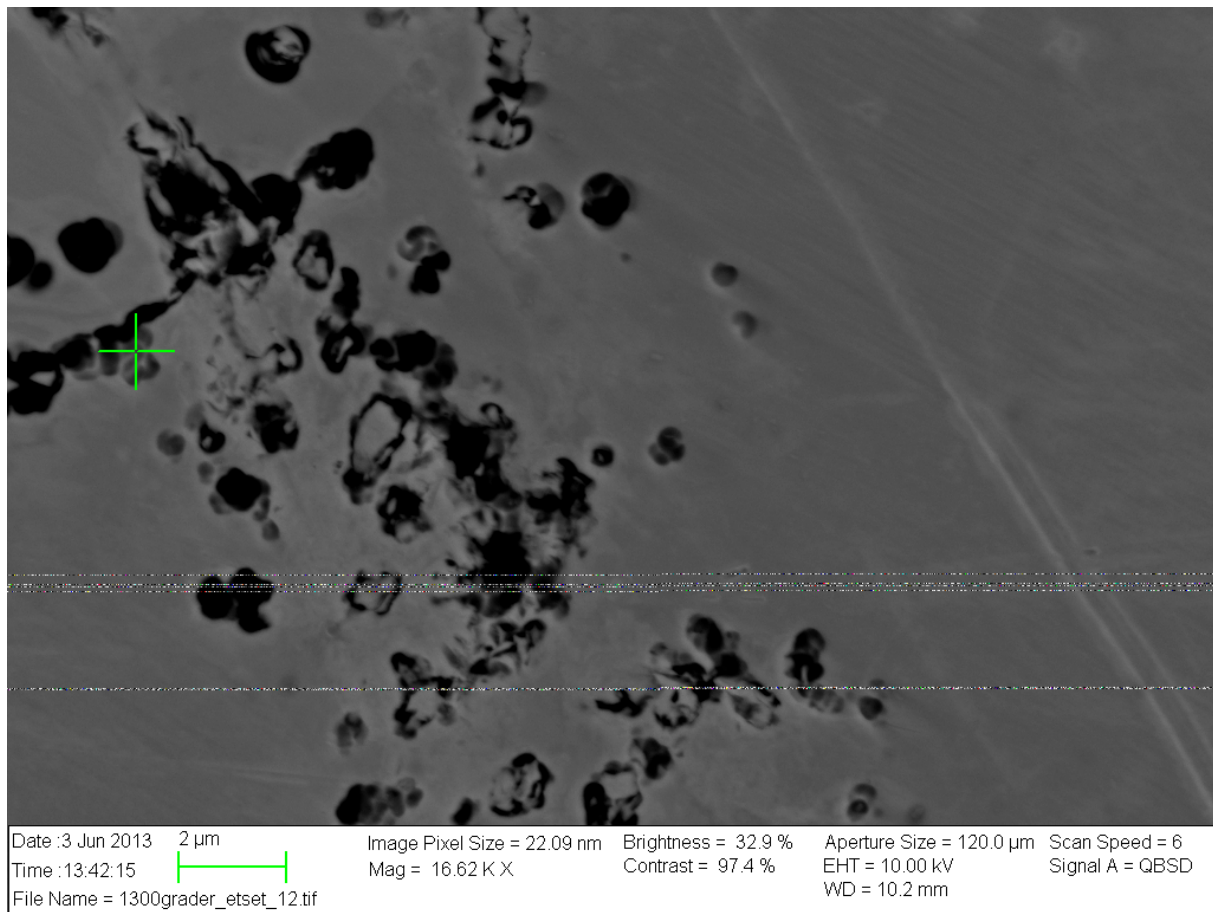
Mikrostrukturen til prøven som ble varmebehandlet ved 1300 °C i 2 min etterfulgt av bråkjøling i saltvann er vist i Figur 27. Prøven er etsset med oksalsyre og lut og avbildet i lysoptisk mikroskop med en primærforstørrelse på 80 ganger.



Figur 27: Mikrostruktur og utfellinger i ferritten (80x primærforstørrelse)

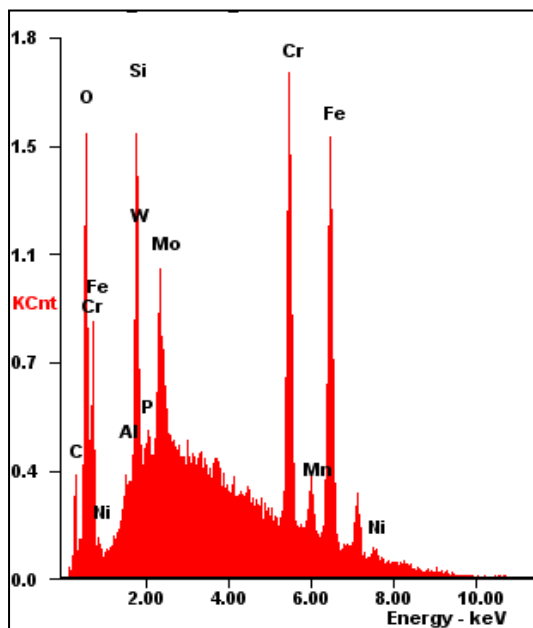
4.2.SEM

Figuren under viser en prøve som har vært varmebehandlet ved 1300 °C i 2 min. Prøven er etset.



Figur 28: Figuren viser et område hvor etsen har angrepet

Tabell 6: Elementanalyse av punktet i Figur 28

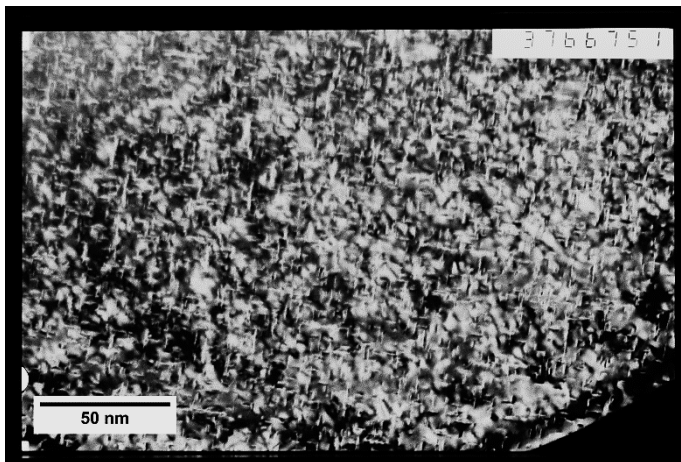


Figur 29: EDS analyse av punktet i Figur 28

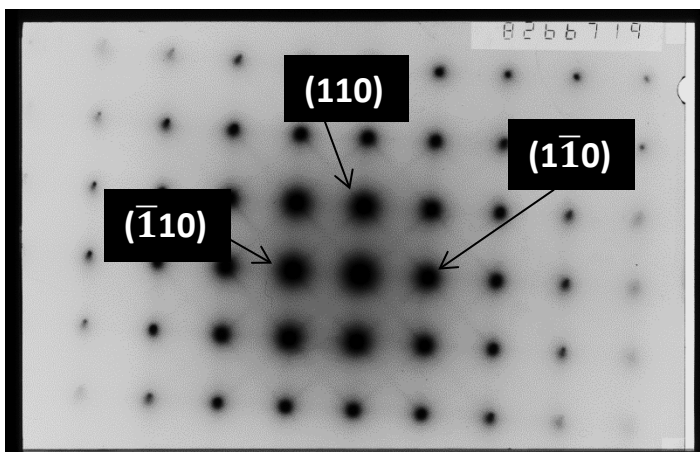
Element (skall)	Vektprosent	Atomprosent
Si (K)	02.78	05.37
Mo (L)	04.46	02.52
Cr (K)	27.49	28.69
Fe (K)	65.27	63.42

4.3.TEM

Høy diffraksjonskontrast grunnet koherensspenninger rundt små partikler i ferritten er vist i Figur 30.

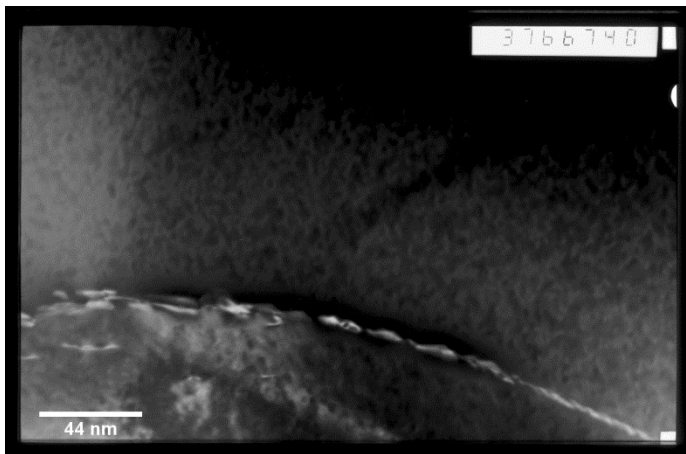


Figur 30: Diffraksjonskontrast på grunn av små, koherente partikler i ferritten x 37 000 (primær)



Figur 31: Streker mellom refleksene langs $\langle 100 \rangle$ -retningene i $[001]$ -projeksjon BCC

Det ble observert korn grensepartikler langs en ferritt/ferritt korn grense i prøven som hadde vært ved 1300 °C med etterfølgende varmebehandling i 8 sekunder ved 500 °C. Figur 32 viser et TEM bilde av disse partiklene med 37 000 gangers primærforstørrelse.



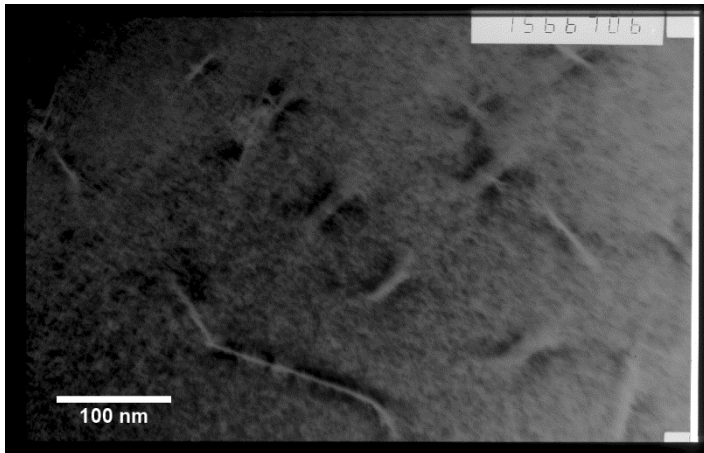
Figur 32: Korn grensepartikler

Figuren under viser utfellinger i ferritten i en prøve som ble varmebehandlet ved 1300 °C med primærforstørrelse på 15 000 ganger.



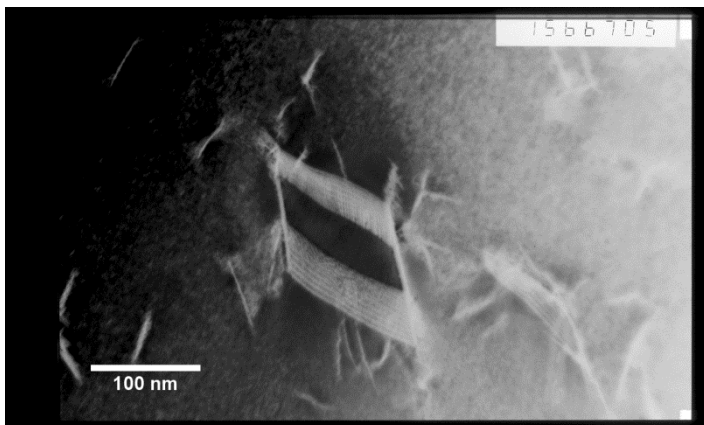
Figur 33: Utfellinger i ferritten

I en prøve som ble varmebehandlet, først ved 1300 °C, deretter i 8 sek. ved 500 °C ble det også observert noen partikler i ferritten. Disse er vist i Figur 30.

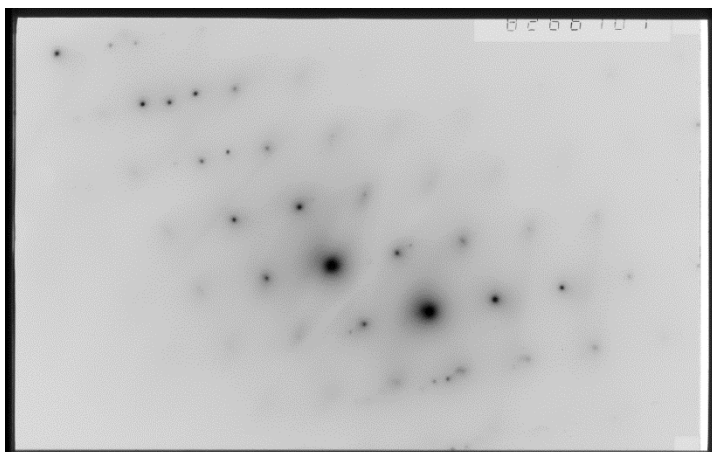


Figur 34: Partikler i ferritten x15 000 (primær)

En partikkel ble funnet i et ferrittkorn i prøve nr. 3, se Figur 35 og diffraksjon av partikkelen i Figur 36.



Figur 35: Stor partikkel x15 000 (primær)



Figur 36: Diffraksjon av partikkelen i Figur 35

4.4.Korrosjon

Ingen synlig korrosjon ble observert på noen av prøvene etter korrosjonstesten. Vekt og mål for de forskjellige prøvene er gitt i Tabell 7.

Tabell 7: Vekt og mål på prøvene som ble brukt til korrosjonsforsøk

	Ripedybde [mm]	Lengde [cm]	Vekt før [g]	Vekt etter [g]
1	0,01	30	16,3797	16,3795
2	0,02	31,1	16,8506	16,8503
3	0,05	31,2	17,3623	17,3614
4	0,01	28	15,4376	15,4374
5	0,04	31,1	17,0220	17,0216
6	0,06	28,5	15,7236	15,7233

5. Diskusjon

5.1. Varmebehandling

Det ble ikke funnet noe sekundær austenitt, en mulig forklaring på dette er at C-kurven for γ_2 til SAF 2507 er forskjøvet oppover i TTT-diagrammet. En varmebehandling i smeltet aluminium ved ca. 850-900 °C utført på tilsvarende måte som beskrevet i avsnitt 3.1.2 kunne vært interessant å utføre i forhold til videre forskning på denne fasen.

Varmebehandlingen ved 1300 °C har medført en betydelig kornforgroving. Figur 26 sammenligner mikrostrukturen etter denne varmebehandlingen med grunnmaterialet. Her kan man tydelig se forskjellen i kornstørrelse. I tillegg har varmebehandlingen blant annet medført noen utfellinger i ferrittkornene som vil bli diskutert i følgende avsnitt.

5.1.1. Utfellinger i ferritten

Det har blitt felt ut noe i ferrittkornene i alle prøvene som ble varmebehandlet ved 1300 °C (prøve nr. 2, 3 og 4). Disse utfellingene var synlige som mørke partikler i lysmikroskopet og er sannsynligvis kromnitrider. Som Figur 2 viser, felles kromnitrider ut i SAF 2507 ved temperaturer over ca. 800 °C og selv ved bråkjøling er det vanskelig å unngå kromnitrider ved avkjøling fra disse temperaturene. Kromnitrider er beskrevet i avsnitt 2.1.4.

Figur 30 viser at noe i ferrittkornene gir mye kontrast. Bildet er et typisk eksempel på hvordan koherensspenninger gir diffusjonskontrast. En rekke forskjellige mekanismer kan gi opphav til slike spenninger, blant annet:

- Små partikler
- Vakansklynger
- Dislokasjoner

Med små partikler menes små utfellinger av for eksempel metastabile faser tilsvarende GP-soner eller θ'' . Hvis Figur 30 sammenlignes med bilder av θ'' i Al-Cu legeringer som vist i Figur 14, ses klare likhetstrekk. Når prøvene har vært utsatt for 1300 °C og deretter blitt bråkjølt har ferritten blitt overmettet på interstitielle elementer som ikke rekker å diffundere til austenitten. Dette kan virke som en drivende kraft for utfelling av en ny fase; for eksempel Fe_4N -nitrid eller Fe_3C -karbid. Utfellingssekvensene for disse fasene er vist i Tabell 1.

Utfellingene i Figur 30 ga også utslag i diffraksjonsbildet, som streker mellom refleksene. Utfellingene er tynne skiver og noen av disse er orientert slik at elektronstrålen treffer utfellingene som vist til høyre i Figur 16. Den tynne skiven fungerer som en smal spalt og sprer elektronene til en strek i stedet for et punkt i diffraksjonsbildet. I Figur 36 ligger disse strekene som kryss mellom refleksene fra matriks. Bildet er tatt i en [001] projeksjon og strekene ligger i $\langle 100 \rangle$ -retningene, det vil si at utfellingene ligger på $\{100\}$ -plan.

En annen konsekvens av varmebehandling ved 1300 °C, er høy vakanskonsentrasjon. Vakansene kan samles og danne klynger. Disse vil også kunne ses med diffraksjonskontrast i TEM. Dersom vakanser er kilden til kontrasten i Figur 30, er det få eller ingen vakansklynger i austenitten, ettersom det kun var ferrittkornene som viste denne kontrasten.

5.1.2. Fase i austenitten

Prøve nr.2 (Tabell 3) er avbildet i lysmikroskop i Figur 27. Det ser ut som etsen har angrepet noe i austenitten. Til og med austenitt subkorn i ferritt har blitt selektivt angrepet. Samme prøve ble slipt og polert i andre enden for å undersøke i SEM om det var felt ut en fase, se Figur 28. EDS analyse nær et område hvor etsen har angrepet er vist i Figur 29 og Tabell 6, men fasene er for små for å trekke noen konklusjoner om sammensetningen. Det var mye støy i røntgenanalysen, dette kan skyldes at punktet sto nær en grop.

Siden ferrittkornene inneholder mye kromnitrid, kan det være områder i austenitten, nær korgrensene til ferritt, som er fattige på krom og nitrogen. Dermed etses disse områdene på en annen måte.

5.1.3. Partikkel

I prøven som ble varmebehandlet først ved 1300 °C og så ved 500 °C i 8 sekund (prøve nr. 3) ble en partikkel observert i ferritten. Den er morfologisk lik μ -fase, ref. Ping Liu¹⁰ s. 120. Et TEM bilde er vist i Figur 35 og Figur 36 viser diffraksjon av denne partikkelen.

5.1.4. Små partikler

Noen litt mindre partikler kunne også ses i TEM, se Figur 33. Morfologien og den tette fordelingen av disse partiklene i ferrittkornene ligner på kromnitridene som ble observert i lysoptisk mikroskop (Figur 27).

5.1.5. Andre endringer i mikrostrukturen

Det ble også funnet noen andre utfellinger som skiller seg fra partiklene nevnt i forrige avsnitt. Disse var litt mindre og kontrasten rundt utfellingene kan tyde på at de er omgitt av koherensspenninger. Honeycombe og Southwick¹⁹ utførte en tilsvarende varmebehandling på et rustfritt stål som er gjort i denne oppgaven. Der observerte de noen utfellinger som har visse likhetstrekk til de som er vist i Figur 34. Se avsnitt 2.1.2.3 i teoridelen.

5.2. Korrosjon

Som vi ser av Tabell 7 er vekttapet etter korrosjonstest neglisjerbart. Ingen av de påførte ripene har nedsatt materialets korrosjonsmotstand mot punktkorrosjon.

Det ble brukt et butt verktøy for å oppnå stor grad av deformasjon i ripa. Det krevde dermed en stor kraft å påføre de dypeste ripene og røret begynte å gi etter. Den største dybden som ble oppnådd var 0,06 mm. Dypere riper kunne vært oppnådd dersom et skarpere verktøy hadde blitt brukt. Dette ville kanskje gitt mer utslag i korrosjonstesten.

6. Konklusjon

6.1.Varmebehandling

Varmebehandling ved 500 °C uten noen tidligere varmebehandling ga ingen endringer i mikrostruktur. Det ble ikke gjort noen funn noe som skulle tilsi at materialet har blitt svekket ved hurtig oppvarming til 500 °C og varmebehandling ved denne temperaturen i 8-15 sekunder.

Ved oppvarming til 1300 °C og etterfølgende bråkjøling ble det funnet en rekke utfellinger og endringer i mikrostrukturen. Det er vanskelig å avgjøre om enkelte endringer har oppstått som følge av denne varmebehandlingen eller om det kan ha skjedd etter oppvarming til 500 °C. Det var ingen påfallende forskjeller mellom referanseprøven som kun hadde vært varmet opp til 1300 °C og de prøvene som ble varmebehandlet i tinnbad etterpå.

Varmebehandlingen medførte følgende:

- Kornvekst
- Utfelling av kromnitrid i ferrittkorn
- Koherente utfellinger som gir sterk diffraksjonskontrast
- Presipitاتفrie soner ved kornrensene
- Streker i diffraksjonsbildet i en [001]-projeksjon langs <100>-retningene i ferritt
- Små kornrensепartikler på ferritt/ferritt kornrense
- Ingen utfellinger eller andre endringer ble observert i TEM av austenittfasen
- Soner nær kornrensene i austenitt ble angrepet av ets

6.2.Korrosjon

Påførte riper med stor grad av deformasjon men liten dybde ga ingen vesentlig reduksjon i korrosjonsmotstand. 72 timer ved 37 °C resulterte i neglisjerbar reduksjon i vekt for alle ripedybder. Det ble ikke observert noe synlig korrosjon på noen av prøvene.

Referanser

- 1 J.-O. Nilsson B. Josefsson, A. Wilson, 'Duplex Stainless Steels', (Les Ulis, France: Les Editions de Physique, 1991), p. 67.
- 2 Harry Bhadeshia, and Robert Honeycombe, *Steels: Microstructure and Properties: Microstructure and Properties* (Butterworth-Heinemann, 1995).
- 3 WD Callister, 'Materials Science and Engineering, an Introduction', (2007).
- 4 L. H. SCHWARTZ D. CHANDRA, 'Mössbauer Effect Study of the 475~ Decomposition of Fe-Cr', *Metallurgical Transactions*, 2 (1971), 511-19.
- 5 Robert N. Gunn, *Duplex Stainless Steels* (England: Abington Publishing, 1997).
- 6 S Hertzman, W Roberts, and M Lindenmo, 'Microstructure and Properties of Nitrogen Alloyed Duplex Stainless Steel after Welding Treatments', in *Proc. Conf. Duplex Stainless Steels '86* (1986), pp. 257-67.
- 7 W Horvath, W Prantl, H Stroißnigg, and EA Werner, 'Microhardness and Microstructure of Austenite and Ferrite in Nitrogen Alloyed Duplex Steels between 20 and 500 C', *Materials Science and Engineering: A*, 256 (1998), 227-36.
- 8 Charles J, 'Duplex Stainless Steels', (Beaune: Les éditions de physique, 1991), pp. 3-48.
- 9 KT Kashyap, and Praveennath G Koppad, 'Small-Angle Scattering from Gp Zones in Al-Cu Alloy', *Bulletin of Materials Science*, 34 (2011), 1455-58.
- 10 Ping Liu, *Phase Analysis in Steel Using Analytical Transmission Electron Microscopy* (Sandvik AB, 2004).
- 11 J. O. Nilsson, 'Super Duplex Stainless-Steels', *Materials Science and Technology*, 8 (1992), 685-700.
- 12 J. O. Nilsson, L. Karlsson, and J. O. Andersson, 'Secondary Austenite Formation and Its Relation to Pitting Corrosion in Duplex Stainless-Steel Weld Metal', *Materials Science and Technology*, 11 (1995), 276-83.
- 13 JO Nilsson, and A Wilson, 'Influence of Isothermal Phase Transformations on Toughness and Pitting Corrosion of Super Duplex Stainless Steel Saf 2507', *Materials Science and Technology*, 9 (1993), 545-54.
- 14 David A Porter, and Kenneth E Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys* (CRC Press LLC, 1992).
- 15 A John Sedriks, 'Corrosion of Stainless Steel, 2', (1996).
- 16 SINTEF, 'Fasettransformasjoner I Fast Fase', SINTEF, (http://www.google.no/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&sqi=2&ved=0CC0QFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.uio.no%2Fstudier%2Femner%2Fmatnat%2Ffys%2FFYS3310%2Fv10%2Fundervisningsmateriale%2FK12-ferritt.ppt&ei=sESOUfHnOoaK4ATmjoHwBQ&usq=AFQjCNGrgZXAAkw6znYFogNjdHe99cq0Gw&sig2=u1_dxcv5kriRXCusURZCDQ&bvm=bv.46340616,d.bGE) [Accessed 11. mai 2013].
- 17 Per Skjerpe, 'Forelesningsnotater, Bim160 Materialteknologi', (2006), p. 1.
- 18 Raymond Edward Smallman, and Ray J Bishop, *Metals and Materials: Science, Processes, Applications* (Butterworth-Heinemann Oxford, 1995).
- 19 PD Southwick, and RWK Honeycombe, 'Decomposition of Ferrite to Austenite in 26% Cr-5% Ni Stainless Steel', *Metal Science*, 14 (1980), 253-61.
- 20 Gareth Thomas, and Michael J Goringe, *Transmission Electron Microscopy of Materials* (Wiley New York, 1979).
- 21 Kenneth R Trethewey, and John Chamberlain, 'Corrosion for Science and Engineering', (1995).