

Hodnocení odolnosti feriticko-austenitických ocelí vůči sulfidickému praskání pod napětím s přihlédnutím k drsnosti jejich povrchu

Evaluation of the Resistance of Ferritic-austenitic Steels to Sulphide Stress Cracking with Respect to their Surface Roughness

doc. Ing. Petr Jonšta, Ph.D., Ing. Petr Čížek, Ph.D.

MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o., Pohraniční 693/31, Ostrava – Vítkovice, 703 00, Česká republika, EU, korespondenční email: petr.jonsta@mmvyzkum.cz

Předložený příspěvek se zabývá vlivem drsnosti povrchu na odolnost feriticko-austenitických (duplexních) ocelí typu 2205 vůči sulfidickému praskání pod napětím (SSC). Hodnocení bylo provedeno na dvou tavných ocelí dodaných ve formě plechu. Ocel byla testována vždy v dodaném stavu, a to po válcování a rozpouštěcím žíhání a ve stavu po laboratorním žíhání různými režimy, které měly za následek precipitaci sigma fáze na rozhraní ferit/austenit a vedly tedy ke zcitlivění ocelí. Zkoušení vzorků v prostředí obsahujícím sulfan bylo provedeno pomocí tahových zkoušek dle metodiky uvedené v NACE TM 0177, při standardní době expozice 720 h (pokud nedošlo k porušení vzorku dříve). Dosažené výsledky naznačily, že vyšší drsnost povrchu zkušebních částí vzorků může hrát v případě hodnocení odolnosti duplexních ocelí vůči SSC nezanedbatelnou roli.

Klíčová slova: feriticko-austenitická ocel, sulfidické praskání pod napětím (SSC), mikrostruktura, mechanické vlastnosti, drsnost povrchu

The present paper deals with the effect of surface roughness on the resistance of ferritic-austenitic (duplex) steels of type 2205 to sulphide stress cracking (SSC). The evaluation was carried out on two steel heats supplied in form of 12 mm thick sheet. The steels were tested each time in the as-delivered condition, namely after rolling and dissolution annealing and in the condition after laboratory annealing, by different regimes that resulted in the precipitation of a sigma phase at the ferrite/austenite interface and thus led to the steel sensitization. The evaluation of the resistance of duplex steels to SSC was carried out according to NACE TM 0177. The essence of the testing is to evaluate the resistance of the materials in an acidified aqueous solution saturated with sulphane under simultaneous external loading, namely at room temperature and atmospheric pressure. Method A was selected for testing, which consists of loading a tensile test round bar with a stress below the yield stress, where a threshold stress can be determined that does not lead to fracture or defects on the specimen surface visible at 10x magnification on a microscope at a test time of 720 hours. In the evaluation of the resistance to SSC, the influence of microstructure was evident, where the resistance of the steels decreased when the sigma phase precipitated. Conflicting results were obtained when studying heat B compared to heat A, but these were most likely related to the poorly prepared surface of the test specimens. Here a rather important phenomenon appears, namely the influence of surface roughness on the resistance of steels to SSC. It appears that even small changes in roughness (presence of "micro-notches") can affect the results obtained and it is questionable whether the Ra parameter is a sufficient criterion for assessing the surface condition of the samples. The results obtained indicated that the higher surface roughness of the test specimens may play a non-negligible role in the evaluation of the resistance of duplex steels to SSC.

Key words: ferritic-austenitic steel, sulphide stress cracking (SSC), microstructure, mechanical properties, surface roughness

1. Úvod

Feriticko-austenitické (duplexní) korozivzdorné oceli představují perspektivní skupinu konstrukčních materiálů vyznačující se výjimečnou kombinací vysokých mechanických vlastností a značnou korozní odolností v široké škále prostředí. Jejich vysoká užitná hodnota je zajištěna zejména vyváženým poměrem dvoufázové feriticko-austenitické struktury. Zvýšený obsah chromu (cca 20 hm. %) a molybdenu (do 5 hm. %) výrazně přispívá ke zlepšené korozní odolnosti duplexních ocelí, zatímco

redukované množství niklu ve srovnání s běžnými austenitickými ocelmi činí duplexní oceli ekonomicky výhodnými. Nadusičení v koncentraci do 0,2 hm. % umožňuje zvýšení pevnostních charakteristik při zachování velmi dobrých plastických vlastností. [1-3]. Tyto moderní oceli nacházejí uplatnění zejména v chemickém, petrochemickém a plynárenském průmyslu, kde výrobky zhotovené z těchto ocelí musí často odolávat degradačním účinkům agresivních prostředí. Jednu z významných skupin agresivních prostředí tvoří ta, z nichž může do materiálu pronikat vodík, který za určitých podmínek

vyvolává degradaci materiálů označovanou jako vodíková křehkost. V předloženém článku je zaměřena pozornost na prostředí obsahující určitý podíl sulfanu (ropný průmysl), kde jedním z možných druhů degradace materiálů je sulfidické praskání pod napětím (SSC) [4-6].

Standardní aplikovaný přístup k hodnocení odolnosti ocelí vůči SSC často předpokládá přímou korelaci mezi mechanickými vlastnostmi, zejména tvrdostí, a schopností materiálu odolávat této formě degradace. Tento přístup je však značně zjednodušený, neboť opomíjí další kritické faktory, které mohou odolnost vůči SSC významně ovlivnit. Jedná se např. o chemické složení a mikrostrukturní charakteristiky oceli. Dalším faktorem, který systematicky nebývá zohledněn a mohl by mít rovněž nezanedbatelný vliv na odolnost ocelí vůči SSC je drsnost povrchu oceli. Posouzení vlivu drsnosti povrchu na odolnost duplexních ocelí vůči SSC je cílem předloženého příspěvku.

2. Experimentální materiál

Testování bylo provedeno na dvou tavbách (ozn. A, B) duplexní feriticko-austenitické oceli X2CrNiMoN 22.5.3 (dále v textu ozn. 2205). Obě oceli byly použity ve formě plechu o tloušťce 12 mm, vždy ve stavu po válcování a rozpouštěcím žíhání (výchozí stav) a ve stavu po laboratorním žíhání. Chemické složení duplexních ocelí je uvedeno v Tab. 1.

Základní mechanické vlastnosti jsou uvedeny v Tab. 2. Uvedené hodnoty představují aritmetický průměr ze dvou tahových zkoušek.

- Tavba A, výchozí stav (válcování a rozpouštěcí žíhání), **ozn. A 2205/AR**
- Tavba A, stav po laboratorním žíhání režimem 675 °C/5h/vzduch → precipitace fáze σ , **ozn. A 2205/AN**
- Tavba B, výchozí stav (válcování a rozpouštěcí žíhání), **ozn. B 2205/AR**
- Tavba B, stav po laboratorním žíhání režimem 800 °C/5h/vzduch → precipitace fáze σ , **ozn. B 2205/AN**

Tab. 1 Chemické složení duplexních ocelí 2205 (hm. %)

Tab. 1 Chemical composition of duplex steels 2205 (wt. %)

Tavba	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S	N
A	0,019	22,67	5,48	2,98	1,68	0,44	0,024	0,002	0,17
B	0,025	23,00	5,55	2,91	1,12	0,24	0,029	0,015	0,10

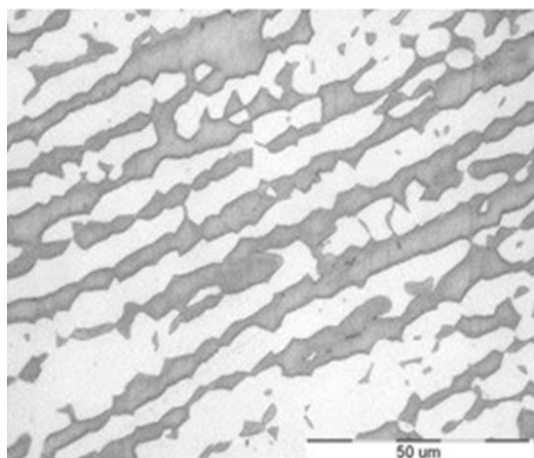
Tab. 2 Základní mechanické vlastnosti duplexních ocelí 2205 (směr podélný)

Tab. 2 Basic mechanical properties of duplex steels 2205 (longitudinal direction)

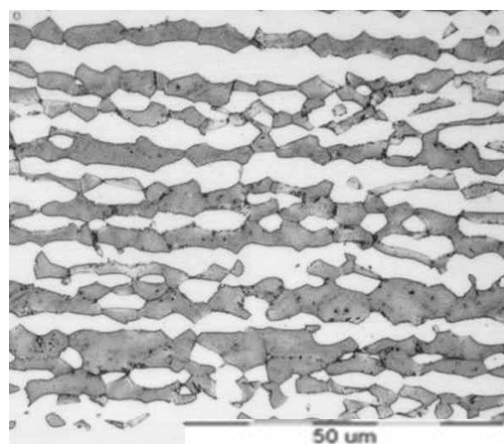
Ocel/stav	R _{p0.2} (MPa)	R _m (MPa)	A ₅ (%)	R _{p0.2} /R _m
A 2205/AR	540	741	33,5	0,73
A 2205/AN	534	714	28,5	0,75
B 2205/AR	485	708	30	0,69
B 2205/AN	480	753	18,5	0,64

Z Tab. 2 je patrné, že u tavby A ve stavu po žíhání došlo k mírnému poklesu hodnot všech mechanických vlastností,

Mikrostruktury duplexních ocelí 2205 po elektrolytickém naleptání 20 % vodným roztokem NaOH jsou uvedeny na



a) A 2205/AR



b) A 2205/AN (675 °C/5h/vzduch)

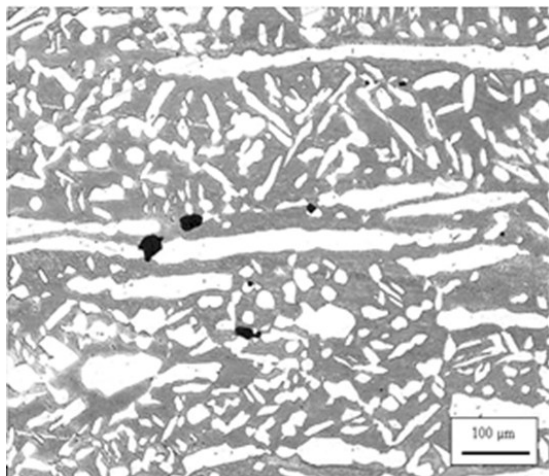
Obr. 1 Mikrostruktura duplexní oceli 2205 tavby A ve středu tloušťky

Fig. 1 Microstructure of duplex steel 2205, heat A, in the middle of the thickness

zatímco u tavby B vedlo laboratorní žíhání ke zvýšení pevnosti, ale k výraznému zhoršení plastických vlastností.

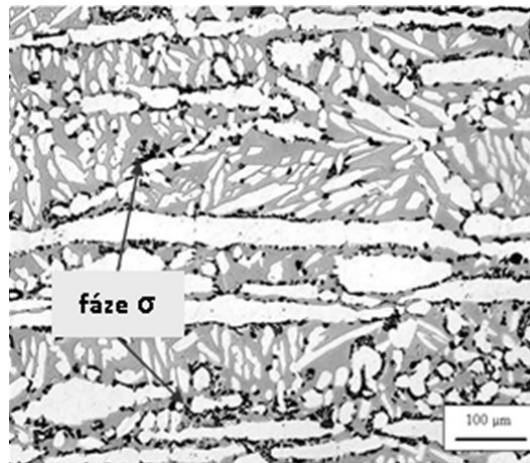
Obr. 1 a Obr. 2. Ve výchozím stavu se u obou taveb jedná o směsnou feriticko-austenitickou mikrostrukturu. U tavby

2205/AR (Obr. 1a) tvoří obě fáze převážně řádky orientované ve směru válcování. Mikrostruktura tavby B 2205/AR je prezentována na Obr. 2a). Ve stavu po laboratorním žíhání se v případě tavby A i B jednalo opět o směsnou feriticko-austenitickou strukturu, ale u části δ-feritu byl pozorován rozpad spojený se vznikem fáze σ.



a) B 2205/AR

Podíl fáze σ byl vyšší v případě tavby B, což bylo způsobeno vyšší teplotou žíhání. Přesný podíl fáze σ však stanoven nebyl. Charakteristické snímky mikrostruktur jsou na Obr. 1b pro tavbu A 2205/AN a na Obr. 2b pro tavbu B 2205/AN.



b) B 2205/AN (800 °C/5h/vzduch)

Obr. 2 Mikrostruktura duplexní oceli 2205 tavby B ve středu tloušťky
Fig. 2 Microstructure of duplex steel 2205, heat B, in the middle of the thickness

3. Výsledky hodnocení odolnosti duplexních ocelí vůči ssc a jejich diskuse

Hodnocení odolnosti duplexních ocelí vůči SSC bylo provedeno dle normy NACE TM 0177 [7]. Podstatou zkoušení je hodnocení odolnosti materiálů v okyseleném vodném roztoku nasyceném sulfanem za současného vnějšího zatěžování, a to za pokojové teploty a atmosférického tlaku. Ke zkoušení byla vybrána metoda A, která spočívá v zatížení vzorku tahové zkušební tyče napětím pod mezi kluzu, kdy lze určit prahové napětí, které při době zkoušky 720 hodin nevede k lomu nebo ke vzniku defektů na povrchu vzorku viditelných při desetinásobném zvětšení na mikroskopu. K testování byly použity menší

Výsledky hodnocení odolnosti duplexní oceli 2205, tavby A, vůči SSC jsou uvedeny v Tab. 3

Z Tab. 3. je zřejmé, že ve výchozím stavu (A 2205/AR) došlo k porušení pouze u dvou vzorků, které byly namáhány na úrovni meze kluzu materiálu. Protože se jedná o dvoufázovou feriticko-austenitickou strukturu, je pravděpodobné, že mohlo dojít k překročení meze kluzu místně ve feritu a mohl se tedy uplatnit mechanismus interakce vodík-plastická deformace, kdy dochází k výrazným interakcím mezi vodíkem a dislokacemi a je možný transport vodíku spolu s nimi [8]. Přitom ocel mírně překračuje hodnotu meze pevnosti doporučenou pro zajištění dobré odolnosti vůči SSC. Ta je udávána jako 690 MPa [9]. V praxi se vyskytuje zatížení téměř výhradně

Tab. 3 Výsledky hodnocení odolnosti duplexních ocelí 2205 vůči SSC
Tab. 3 Results of the evaluation of the resistance of duplex steels 2205 to SSC

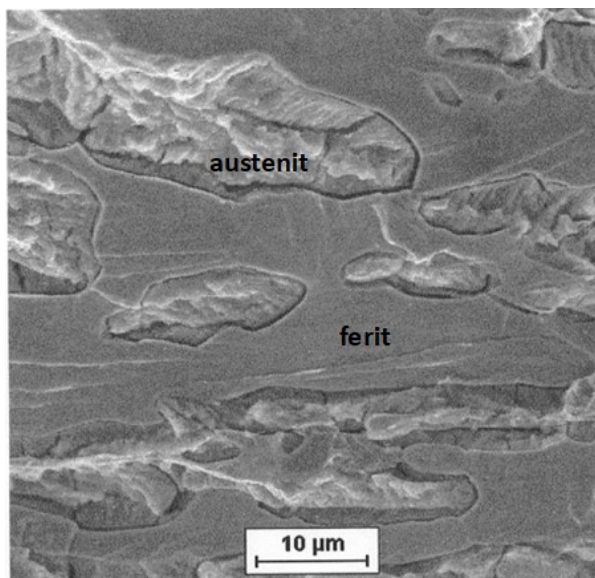
A 2205/AR			A 2205/AN		
Zatížení (% $R_{p0.2}$)	Absolutní hodnoty napětí (MPa)	Doba do lomu (h)	Zatížení (% $R_{p0.2}$)	Absolutní hodnoty napětí (MPa)	Doba do lomu (h)
102	551	35	101	539	6
97	524	60	99	529	3
91	486	720*	93	497	56
90	486	720*	92	491	20
79	427	720*	81	433	116
79	427	720*	79	422	256
73	394	720*	72	385	720*
72	389	720*	69	369	720*
61	329	720*	61	326	720*

zkušební tyče dle předpisu NACE. Drsnost zkušebních vzorků byla přeměřena profilometrem firmy Taylor-Hobson. Dle NACE musí být hodnota drsnosti, vyjádřena střední aritmetickou úchylkou profilu R_a 0,4 μm nebo lepší.

elastické, tzn. toto riziko nehrozí. Duplexní ocel 2205, tavba A s čistě austeniticko-feritickou strukturou tedy vykazovala velmi dobrou odolnost vůči SSC. Ve stavu po žíhání (A 22/05/AN), které vyvolalo precipitaci fáze σ,

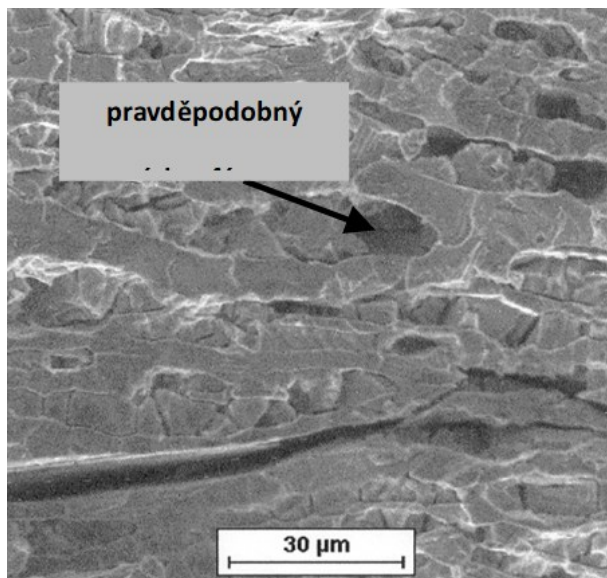
byla situace odlišná. Zde došlo k porušení při napětích na úrovni cca 80 % meze kluzu, tzn. došlo k výraznému snížení odolnosti vůči SSC. Porušené vzorky byly

podrobeny fraktografické analýze, jejíž výsledky jsou prezentovány na Obr. 3 a Obr. 4.



Obr. 3 Lomová plocha duplexní oceli, výchozí stav, (A 2205/AR), 97 % $R_{p0,2}$, doba do lomu 60 h

Fig. 3 Fracture surface of duplex steel A, 2205/AR, 97 % $R_{p0,2}$, time to rupture 60 h



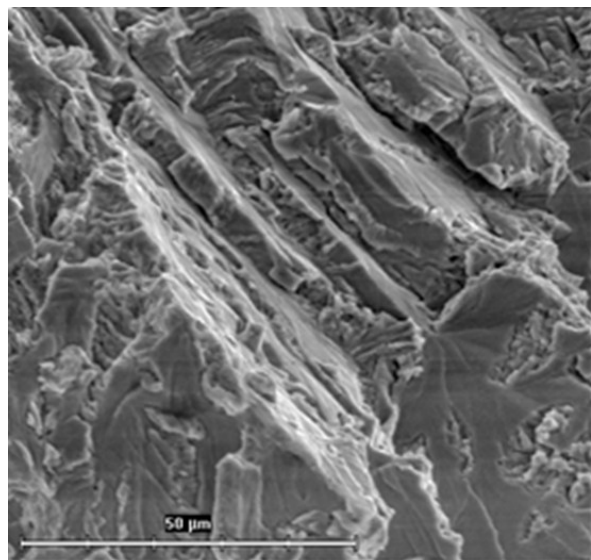
Obr. 4 Lomová plocha duplexní oceli, stav po žíhání (A 2205/AN), 92 % $R_{p0,2}$, doba do lomu 20 h

Fig. 4 Fracture surface of duplex steel A, 2205/AN, 92 % $R_{p0,2}$, time to rupture 20 h

Výsledky fraktografického rozboru ukázaly, že na porušených vzorcích převládají oblasti transkrystalického křehkého porušení, i když část lomu odpovídá porušení s jamkovou morfologií. Zatímco v oblastech austenitu existuje významnější členitost štěpných fazet, oblasti feritu

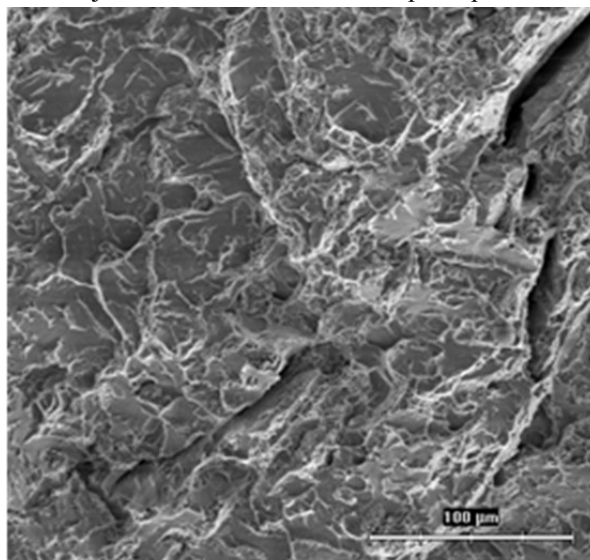
morfologie lomových ploch obdobná, ale vyskytovaly se oblasti, které svědčily o přednostním napadení oblastí, kde byla pravděpodobně přítomna fáze σ (Obr. 4).

Je tedy možno konstatovat, že precipitace fáze σ , která vznikla jako důsledek žíhání oceli při teplotě 675 °C,



Obr. 5 Lomová plocha duplexní oceli, výchozí stav, (B 2205/AR), 101 % $R_{p0,2}$, doba do lomu 24 h

Fig. 5 Fracture surface of duplex steel B, 2205/AR, 101 % $R_{p0,2}$, time to rupture 24 h



Obr. 6 Lomová plocha duplexní oceli, stav po žíhání, (B 2205/AN), 90 % $R_{p0,2}$, doba do lomu 691 h

Fig. 6 Fracture surface of duplex steel B, 2205/AN, 90 % $R_{p0,2}$, time to rupture 691 h

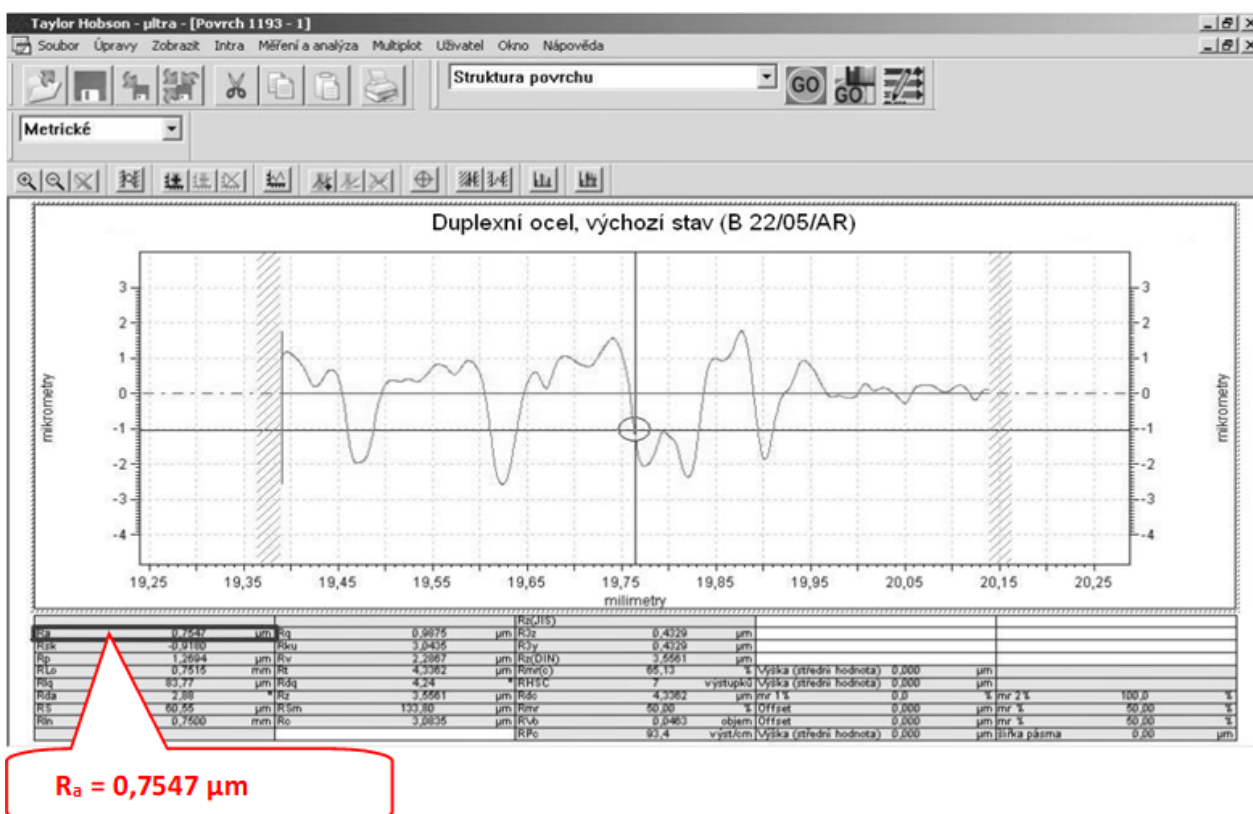
se jeví spíše jako hladké fazety, (Obr. 3). Ve výchozím stavu došlo k porušení jen u vzorků namáhaných na úrovni meze kluzu. Po žíhání, které vedlo k precipitaci fáze σ , byla

způsobila nezanedbatelný pokles odolnosti duplexní feriticko-austenitické oceli vůči SSC. I v případě duplexní oceli se tedy ukazuje, že odolnost vůči SSC závisí

významně na struktuře materiálu. Výsledky hodnocení odolnosti duplexní oceli 2205, tavby B, vůči SSC jsou uvedeny v Tab. 4.

Tab. 4. ukazuje, že u duplexní oceli ve výchozím stavu (B 22/05/AR) došlo k porušení u všech vzorků s výjimkou vzorků zatížených napětím 80 % meze kluzu. Ve stavu po žihání (B 22/05/AN), při kterém došlo k precipitaci fáze σ , vydržela ocel zatížení téměř až k mezi kluzu. Došlo tedy paradoxně ke zvýšení odolnosti vůči SSC oproti stavu výchozímu (A 2205/AR). Na všech porušených vzorcích byla opět provedena fraktografická analýza, jejíž výsledky jsou prezentovány na Obr. 5 a Obr. 6. Tavba B duplexní oceli vykázala velice překvapující a zcela opačné výsledky, než tavba A stejného typu oceli. Stav po žihání, který vyvolal precipitaci fáze σ způsobující zkřehnutí materiálu, se jevil jako odolnější než stav po válcování, u kterého se ve struktuře fáze σ nevyskytovala. Je velmi pravděpodobné, že vzorky tavby B, hodnocené ve výchozím stavu měly hůře připravený povrch než vzorky z předchozí tavby A, resp. vzorky tavby B ve stavu po žihání režimem 800 °C/5 h/vzduch. Jak bylo zmíněno výše, drsnost povrchu vzorků je jedním z klíčových faktorů při hodnocení odolnosti materiálů vůči SSC, a proto ta část vzorku, která je v kontaktu s agresivním prostředím obsahujícím sulfan, musí být velmi pečlivě obrobena. Před zkoušením tavby B duplexní oceli bohužel nebylo

k dispozici zařízení pro měření povrchových charakteristik, a tak nemohla být v tomto případě kvalita povrchu vzorků před zkouškou SSC detailně prozkoumána. Změření drsnosti povrchu vzorků duplexní oceli tavby B bylo tedy provedeno až po zkoušce SSC a vedlo ke zjištění, že skutečná drsnost vzorků z oceli B 2205/AR neodpovídala drsnosti požadované, jejíž hodnota se udává jako $R_a = 0.4 \mu\text{m}$. Příklad nevyhovující naměřené drsnosti R_a na vzorku z duplexní oceli tavby B ve výchozím stavu (B 2205/AR) ukazuje Obr. 7. Z Obr. 7 je zřejmé, že na povrchu vzorků oceli B 2205/AR byly přítomny „mikrovruby“ o hloubce až několika μm . Tyto mikrovruby mohly vyvolat iniciaci trhlin i při nízkém nominálním napětí, a to superpozicí koncentrace napětí v kořeni mikrovrubu a zvýšeného obsahu vodíku v této oblasti. Drsnost povrchu oceli B 2205/AN byla nižší, hodnota parametru R_a byla přibližně 0,2 μm . Při porovnání naměřených hodnot drsnosti R_a u vzorků z duplexní oceli ve stavu výchozím (B 2205/AR) a ve stavu po laboratorním žihání (B 2205/AN) bylo patrné, že vzorky z oceli B 2205/AR měly podstatně hůře připravený povrch zkušební části vzorku než vzorky z oceli B 2205/AN. Je tedy velmi pravděpodobné, že snížení odolnosti duplexní oceli B 2205/AR vůči SSC oproti duplexní oceli tavby A ve výchozím stavu (A 2205/AR), bylo důsledkem ne zcela kvalitně připravených povrchů zkušebních vzorků.



Obr. 7 Příklad naměřené drsnosti povrchu zkušebního tělesa 2205/AR
Fig. 7 Example of measured surface roughness of 2205/AR specimen

4. Závěr

Cílem práce bylo posoudit odolnost 2 taveb feriticko-austenitických duplexních ocelí 2205 vůči SSC,

s přihlédnutím k jejich charakteristikám drsnosti povrchu. Při hodnocení odolnosti vůči SSC se projevil vliv mikrostruktury, kdy odolnost ocelí se snižovala, docházelo-li v nich k precipitaci fáze σ . Při studiu tavby B

byly získány protichůdné výsledky oproti tavbě A, ale ty s největší pravděpodobností souvisely s nekvalitně připraveným povrchem zkušebních vzorků. Zde se objevuje poměrně závažný fenomén, a to vliv drsnosti povrchu na odolnost ocelí vůči SSC. Zdá se, že i malé změny v drsnosti (přítomnost „mikrovrubů“) mohou ovlivnit získané výsledky a je otázkou, zda parametr R_a je postačujícím kritériem pro posouzení stavu povrchu vzorků.

Poděkování

Tato práce vznikla v rámci čerpání a užití institucionální podpory na Dlouhodobý a koncepční rozvoj výzkumné organizace v roce 2025, poskytovatel Ministerstvo průmyslu a obchodu České republiky.

Použitá literatura

- [1] GIRONES, A., Llanes, L., ANGLADA, M., MATEO, A. Influence of Artificial Seawater on the Cyclic Response of Superduplex Stainless Steel. Int. J. Fatigue 2005, 27, pp.197 – 202.
- [2] Armas, Alberto. (2010). Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys. Recent Patents on Mechanical Engineering. 1. 51-57. 10.2174/1874477X10801010051.
- [3] Gupta, Deepak & Bansal, Amit & Jindal, Sandeep. (2024). Duplex Stainless Steel-2205; A short review of alloy addition and welding behavior. International Journal of Current Engineering and Technology. Vol.14, No.3. 113-119. 10.14741/ijcet/v.14.3.3.
- [4] El-YAZGLI, A., A., HARDIE, D. Stress Corrosion Cracking of Duplex and Superduplex Stainless Steel in Sour Environments. Corros. Sci 1998, 40, pp. 909 – 930.
- [5] LIU, R. et al. Effect of pH and H₂S concentration on sulfide stress corrosion cracking (SSCC) of API 2205 duplex stainless steel. International Journal of Materials Research, 2015, vol. 106, no. 6, pp. 608–613.
- [6] FISCHER, D. et al. Investigation of the Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking Behaviors of Duplex and Lean Duplex Stainless Steel Parent and Welded Materials in Sour Service. CORROSION 2016 Conference, Vancouver, NACE International, 2016. Paper No. NACE-2016-7325
- [7] NACE TM0177-2016: Laboratory testing of metals for resistance to specific forms of environmental cracking in H₂S environments.. Houston: NACE International, 2016.
- [8] MAGNIN, T. Corrosion sous contrainte, phénoménologie et mécanisme, Eds. DESJARDINS, D., OLTRA, R., Editions de Physique, Paris, France, 1992, pp. 345.
- [9] ISO 15156: Petroleum and natural gas industries – Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production. Geneva: ISO, 2015.

INFORMATIVNÍ ČLÁNEK

ArcelorMittal Polsko dočasně odstaví vysokou pec č. 3 v Dąbrowej Górniczej

24. července 2025

Po důkladné analýze se společnost ArcelorMittal Poland rozhodla dočasně odstavit vysokou pec č. 3 ve svém závodě v Dąbrowej Górniczej. Důvodem tohoto rozhodnutí jsou mimořádně obtížné a stále se zhoršující podmínky na trhu.

ArcelorMittal Poland, největší výrobce oceli v Polsku, plánuje od září 2025 dočasně odstavit vysokou pec č. 3 ve svém závodě v Dąbrowe Górnicze.

Rozhodnutí vysvětlil generální ředitel a předseda představenstva ArcelorMittal Poland Wojciech Koszuta:

„Čelíme jedněm z nejtěžších tržních podmínek, jaké jsme kdy zažili, a to v důsledku kombinace negativních faktorů. Patří mezi ně velmi vysoké ceny energií, skutečnost, že pouze evropští výrobci nesou náklady na nákup povolenek na emise CO₂ v rámci systému EU ETS, a nedostatečná obchodní ochrana, což vede k velmi vysokému objemu levných dovozů do Polska. Za poslední tři měsíce jsme zaznamenali výrazný pokles cen. Všechny tyto faktory negativně ovlivnily naše marže, takže provoz dvou vysokých pecí je za těchto podmínek ekonomicky neudržitelný.“

Podle Polské asociace pro ocel dovoz již pokrývá 80 % zjevné spotřeby oceli v Polsku. U plochých výrobků, například u teplých válcovaných svitků, je to až 95 %.

Celý článek na webu [ArcelorMittal Poland](https://www.arcelormittal.com/pl).