

Forskning

**Litteraturstudie – Sigmafas i
316L och 304L**

Anders Jarfors

December 2004

SKI-perspektiv

Bakgrund

De rostfria stål 316L och 304L förekommer rikligt i de flesta kärnkraftverk. Dessa material har ansetts ha låg känslighet för interkristallin spänningsskorrosion (IGSCC) på grund av materialens låga kolhalt. På senare tid har däremot flera fall av IGSCC observerats i nämnda material. I de flesta fall har uppkomsten av detta fenomen i lågkolhaltiga material kopplats ihop med lokalt högre hårdhet eller hållfasthet.

I ett försök att skanna för potentiella orsaker till IGSCC har även förekomst av sigmafas i materialen diskuterats. Även små mängder av sigmafas i rostfria stål förorsakar förändringar i materialets mekaniska egenskaper. Dessutom förändras materialets kemiska sammansättning i närområdet av den bildade sigmafasen.

En litteraturstudie har genomförts som behandlar förekomst och effekt av sigmafas i stål 304L och 316L (även nuclear grade).

Projektets syfte

Projektets mål är att med hjälp av en litteraturstudie redogöra för:

- Temperaturer och tider vid vilka man riskerar att få sigma fas i dessa stål
- Vad är en kritisk utskiljning med avseende på mekaniska- och korrosionsegenskaper?

Resultat

Litteraturstudien visade att utskiljningen av sigmafas och 23-karbid är intimt förknippade.

De mekaniska egenskaperna hos både 304L och 316L påverkas starkt av närvaron av sigmafas. De dominerade effekterna är följande:

- Sträckgränsen minskar på grund av minskad lösningshärdning
- Deformationshärdning ökar
- Brottgränsen ökar p g a närvaron av en hårdare fas
- Generellt minskar slagsegheten men detta är mikrostruktur- och processberoende. I vissa fall ökar slagsegheten p g a en förändring i sprickans propagerings väg.
- Duktiliteten minskar kraftigt

En ytterligare slutsats är att Huey testet är ett alltför konservativt sätt att identifiera en eventuell sensibilisering orsakad av sigmafas.

I material som innehåller ferrit kommer 23-karbid att skiljas ut vid svetsning (både 304L och 316L). Detta leder till att svetsat och glödgat förband kommer att få någon form av karbid sensibilisering.

Sigmafasen har liten motståndskraft mot oxiderande syror.

Det kan konstateras att det är av vikt att förstå samverkan mellan karbid sensibilisering (23-karbid) och duktilitetsförändringen vid närvaro av sigmafas. Detta beror i sin tur av kolhalt och av ferrithalt efter svetsning.

Projektets effekt på SKI-s arbete

De uppnådda resultaten är ett steg mot att bättre förstå varför och i vilka sammanhang, de rostfria lågkolhaltiga stålen blir känsliga för interkristallint spänningskorrosion, IGSCC.

Information om projektet

Behnaz Aghili har varit ansvarig för projektet inom SKI.

SKI-referens: 14.41-040776/20034003

Forskning

Litteraturstudie – Sigmafas i 316L och 304L

Anders Jarfors

Institutet för metallforskning
Drottning Kristinas väg 48
114 28 Stockholm

December 2004

Denna rapport har gjorts på uppdrag av Statens kärnkraftinspektion, SKI. Slutsatser och åsikter som framförs i rapporten är författarens/författarnas egna och behöver inte nödvändigtvis sammanfalla med SKI:s.

Sammanfattning

En litteraturstudie över förekomsten av sigmafas och dess bildande och kinetik har genomförts. Det konstaterades tidigt att utskiljningen av sigmafas och av 23-karbid var intimt förknippade och därför behandlas båda i redovisningen.

De mekaniska egenskaperna hos både 304L och 316L påverkas starkt av närvaron av sigmafas. De dominerande effekterna är följande:

- Sträckgränsen minskar på grund av minskad lösningshärdning
- Deformationshärdandet ökar
- Brottgränsen ökar på grund av närvaron av en hårdare fas
- Generellt minskar slagsegheten men detta är mikrostruktur beroende och processberoende. Det finns situationer där slagsegheten kan öka på grund av en förändring av sprickans propagerings väg
- Duktiliteten är kraftigt sänkt

En ytterligare slutsats är att Huey testet är ett alltför mycket konservativt och trubbigt instrument för att identifiera en eventuell sensibilisering orsakat av sigmafas.

I material som innehåller ferrit i någon form innan åldring kommer 23-karbid att skiljas ut för samtliga svetsade 316L och 304L enligt litteraturen. Klart är även att den första karbiden som skiljs ut är mycket tunn och att den uppträder före sigmafasen. Detta leder till att svetsat och glödgade förband kommer att följa någon form av karbid sensibilisering. Det som även framgått är att 23-karbiden minskar i andel när sigmafasen ökar i andel. Tiden till begynnande upplösning, vilken skulle minska sensibiliseringen, beror av temperaturen. Detta skulle till exempel kunna förklara varför det finns exempel på 304L stål som uppvisar mycket gott korrosionsmotstånd i sensibiliserat tillstånd.

Korrosionsangrepp direkt på sigmafasen är pH-beroende. Sigmafasen har liten motståndskraft mot oxiderande syror.

Det kan konstateras att det är av vikt att förstå samverkan mellan sensibiliseringen av materialet genom närvaron av 23-karbider och den duktilitetsförändring som sker med närvaron av sigmafas. Detta beror i sin tur primärt av kolhalt och av ferrithalt efter svetsning.

Abstract

A literature survey of the existence, formation and kinetics of the sigma phase has been made. It was early realised that the precipitation of the sigma phase and that of 23-carbide were intimately coupled, why both are treated.

The mechanical properties of both 304L and 316L are highly affected by the presence of sigma phase. The dominating features are:

- Yield strength is reduced, due to reduced solution hardening
- Deformation hardening increases
- Ultimate tensile stress increases, due to the presence of a hard phase
- Impact strength is generally decreased. This is however dependant on the micro-structure and processing. There are conditions where the impact strength can increase due to crack deflection
- Ductility is significantly reduced

An additional conclusion is that the Huey test is too a blunt and conservative instrument to identify sensitization, caused by sigma phase.

In a material that contains ferrite in some form, before aging, 23-carbide will precipitate in all welded 304L and 316L steels according to the literature. It is also clear that the first carbide to form is very fine and is precipitated before the sigma phase. This has the consequence that welded and annealed weldments will show some sensitization from 23-carbide. It is also clear that the amount of 23-carbide reduces as the amount of sigma phase increases. The time to the start of the dissolution, which could decrease the level of sensitization, depends on temperature. This could for instance explain why there are examples of sensitized 30L steel that showed excellent corrosion resistance.

Direct corrosion of the sigma phase is highly pH-dependant. The sigma phase has little resistance against oxidizing acids.

It is thus important to understand the coupling between the sensitization caused by the 23-carbide and the change in ductility caused by the 23-carbide with sigma phase present. This is in turn primarily depending on the carbon content and the ferrite content after welding.

Innehållsförteckning

1. Inledning	1
2. Metodik.....	1
3. Sigmafas vid jämvikt	2
3.1. Sigmafasens sammansättning.....	13
3.2. Inverkan av legeringsämnen på sigmafasens stabilitet	14
4. Sigmafasens kinetik	15
4.1. Inverkan av legeringselement på kinetiken.....	15
4.1.1. Utskiljning i 316-stål	16
4.1.2. Utskiljning i 304-stål	32
4.2. Inverkan av mekaniska spänningar på kinetiken.....	35
4.2.1. Utskiljning i 316-stål	35
5. Sigmafasens inverkan på mekaniska egenskaper	40
5.1. Mekaniska egenskaper i 316-stål	41
5.2. Mekaniska egenskaper i 304-stål	47
6. Sigmafasen och korrosion.....	53
6.1. Bedömning av olika testmetoders relevans för granskning av sensibilisering.....	53
6.1.1. Huey test (ASTM A 262-C)	54
6.1.2. Strauss test (ASTM A 262-E).....	54
6.1.3. Oxalsyraetsning (ASTM A 262-A)	54
6.1.4. Streicher test (ASTM A 262-B)	54
6.1.5. Electrochemical Potentiokinetic Reactivation (EPR).....	55
6.1.6. Anodisk polarisation, etsning vid konstant potential i perklorosyra och NaCl. 55	
6.2. Sigmafasens inverkan på korrosionsegenskaper	55
7. Existerande rekommendationer	65
7.1. Effekter vid svetsning av 316 och 316L	68
7.2. Effekter vid svetsning av 304 och 304L	71
7.3. Materialval i BWR-reaktorer	73
8. Slutsatser.....	74
9. Referenser	76

1. Inledning

SKI har noterat att det under senare tid har skett flera fall an IGSSC is rostfria rör vid svenska kärnkraftverk. För att skaffa ytterligare förståelse för problematiken önskar SKI därför att Institutet för Metallforskning genomför en litteraturstudie för att klarlägga följande:

- Kartläggning av temperaturer och tider som sigmafas bildas i 304L och 316L
- Vad är en kritisk utskiljning med avseende på mekaniska- och korrosionsegenskaper

Detta skall genomföras med följande moment

- Litteratursökning och inhämtning av litteraturreferenser
- Granskning av referenser
- Avstämning med SKI om viktiga områden
- Skriftlig rapport och kopior på det inhämtade materialet

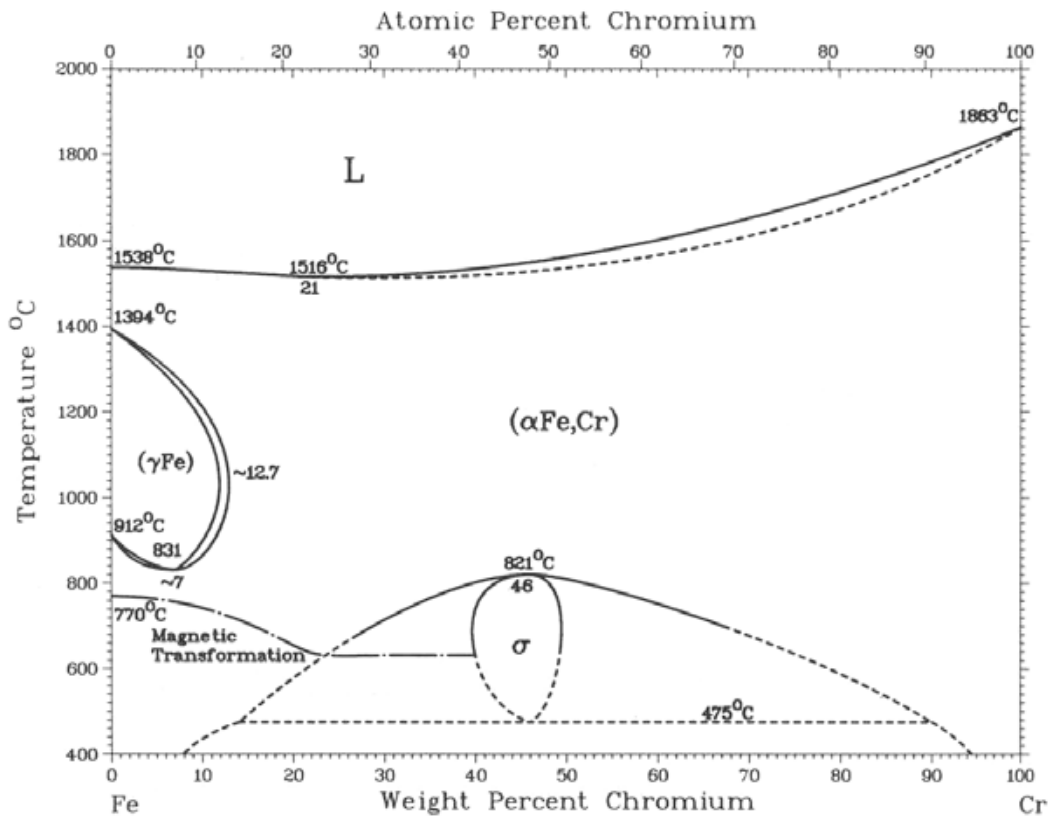
2. Metodik

Sökningen har dels genomförts i databasen Cambridge Scientific Abstracts (CSA), dels i IM's egen rapportdatabas, samt i dialog med andra forskare vid IM. Sökning i CSA har genomförts både med och utan IGSCC. Mängden artiklar som finns skrivna om sigmafas och om IGSCC konstaterades var många och sökningen var nödvändig att begränsas för att studien skulle kunna genomföras inom en rimlig tidsram.

I sökningen har en del litteraturöversikter påträffats, dessa har använts i befintligt skick och ingen djupare källspårning har gjorts utom i några kritiska sammanhang. En konsekvens av detta är att det inte alltid är ursprungskällan som är refererad till, utan referensen är litteraturöversikten. Till rapporten levereras även de använda referenserna i en separat pärm som ett komplement till denna rapport.

3. Sigmafas vid jämvikt

Sigmafas bildas i det binära Fe-Cr systemet genom en kongruent fasomvandling, figur 1. I det binära systemet är den stabil mellan 821°C och 475°C. Den nedre gränsen är inte välbestämmd. Sigmafasen innehåller 39-49 vikts% Cr och är centrerad kring 46 vikts% Cr. Kristallstrukturen är tetragonal. (T. B. Massalski 1986).

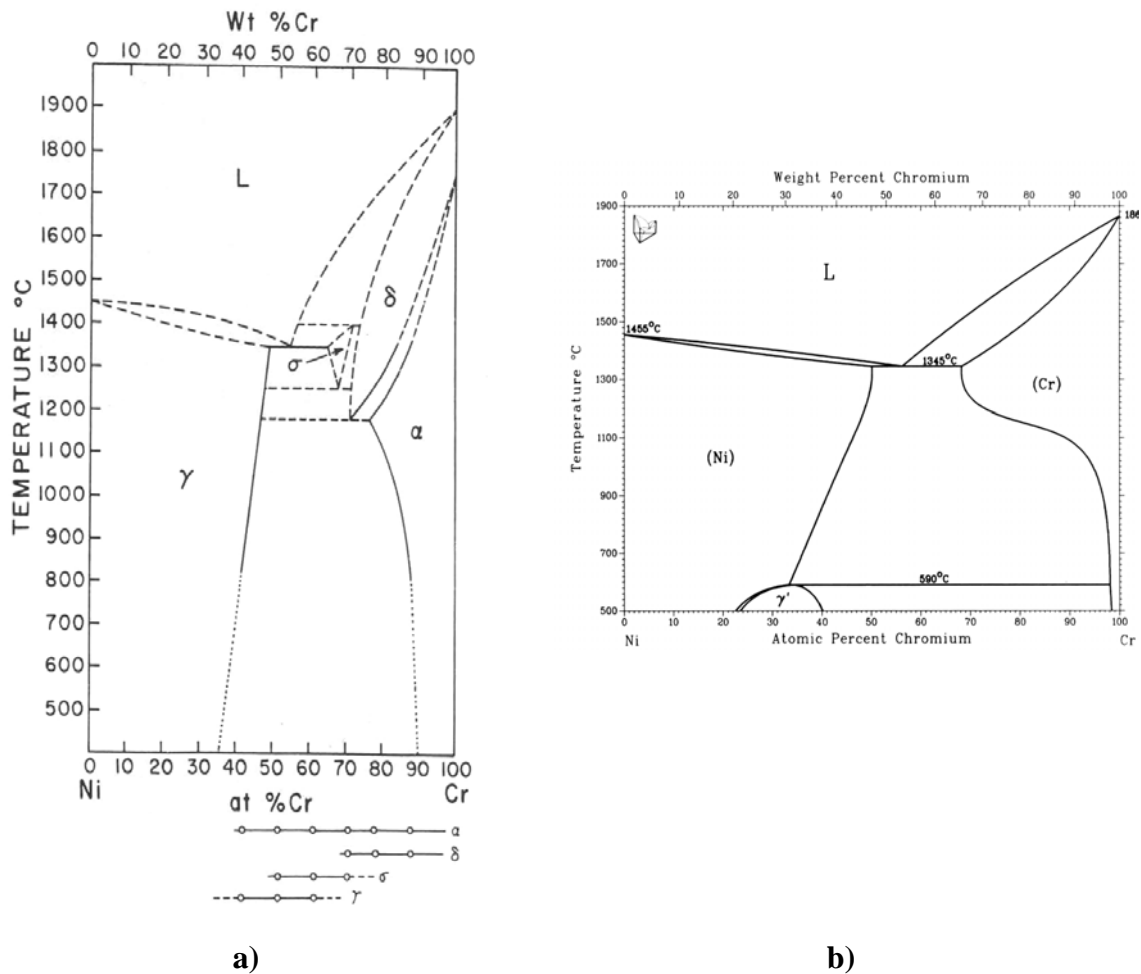


Figur 1: Binära Cr-Fe fasdiagrammet (T. B. Massalski 1986).

I en tidig heltäckande studie av Hertzman (1975) av förekomsten av sigmafas diskuterades först de binära systemen där sigmafas skulle kunna uppkomma, relevanta för rostfria stål. Då det finns potential för sigmafas i ett femtiotal system konstateras att de relevanta systemen är följande:

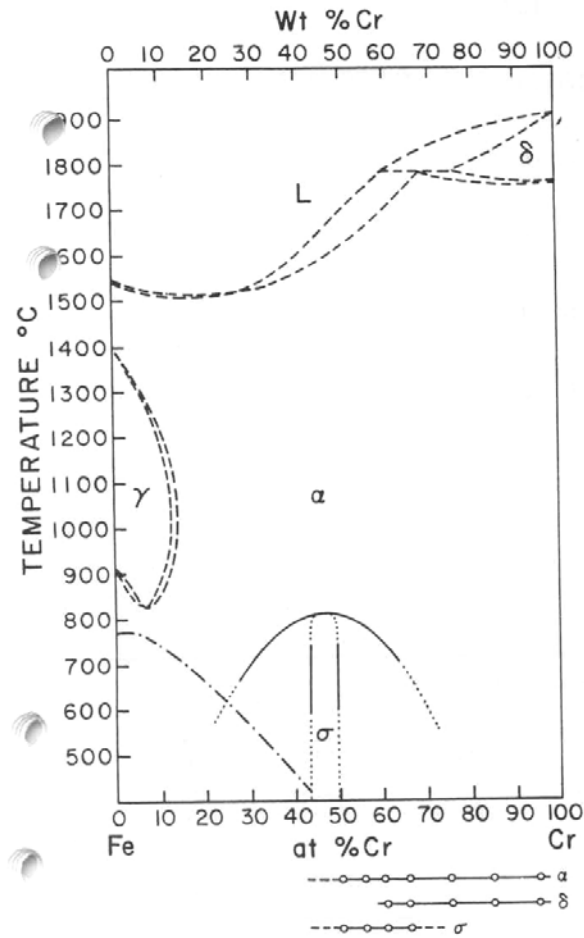
- Fe-Cr: Sigmafas har bekräftats. Det stabila temperaturintervallet ligger mellan 520°C och 810-820°C med en sammansättning mellan 46-52%Cr vilket är något snävare än rapporterat av Massalski (1986)
- Fe-Mo: Sigmafas har bekräftats. Sigmafas bildas genom en peritektoid reaktion vid 1540°C och faller sönder vid 1180°C i en eutektoid reaktion. Intervallet för sigmafasen är approximativt 53-63 % Mo
- Ni-Cr: Sigmafas har rapporterats men den experimentella tekniken har kritiserats
- Ni-Mo: Ingen sigmafas har upptäckts

Det system, där förekomsten är under debatt, är således Ni-Cr systemet. I en studie av Yukawa et al (1972) konstateras det att sigmafase existerar i Cr-Ni systemet i intervallet 50-68%Cr enligt en experimentell bestämning. Detta är ett tydligt tecken på att sigmafasen torde vara kontinuerligt till Ni-Cr sidan i det ternära Fe-Ni-Cr systemet. Det binära Ni-Cr systemet finns i figur 2a. Här framgår även att sigmafase uppkommer i intervallet 1250-1400°C. Ett alternativt fasdiagram visas i figur 2b. (Massalski, 1986)

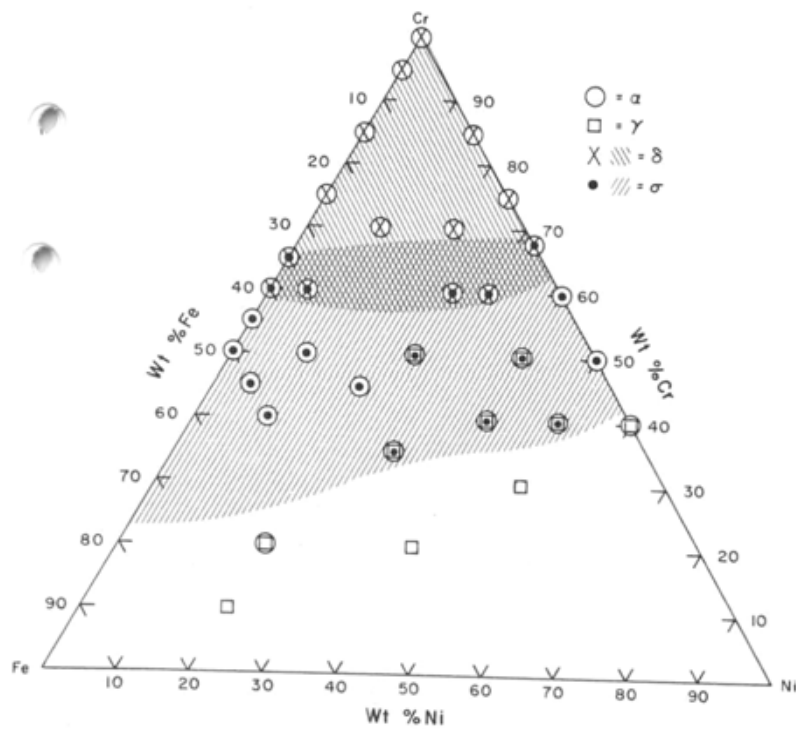


Figur 2: Det binära fasdiagrammet Ni-Cr, a) Med sigmafase (Yukawa et al. 1972) b) Utan sigmafase (Massalski, 1986)

Med samma experimentella teknik, som för Ni-Cr, studerade Yokawa et al (1972) Fe-Cr systemet och konstaterade att uppkommer sigmafasen i intervallet 48.2-63.4%Cr enligt experiment. I figur 3 finns Fe-Cr fasdiagrammet. Här framgår det att sigmafasen kan existera upp till 800°C. Detta är vid något högre halter än vad andra rapporterat ovan. En konsekvens av detta är att sigmafase skulle existera hela vägen till den binära Ni-Cr sidan i det ternära systemet. Yokawa et al (1972) studerade detta och i figur 4 framgår det inom vilka områden som sigmafase har experimentellt konstaterades.



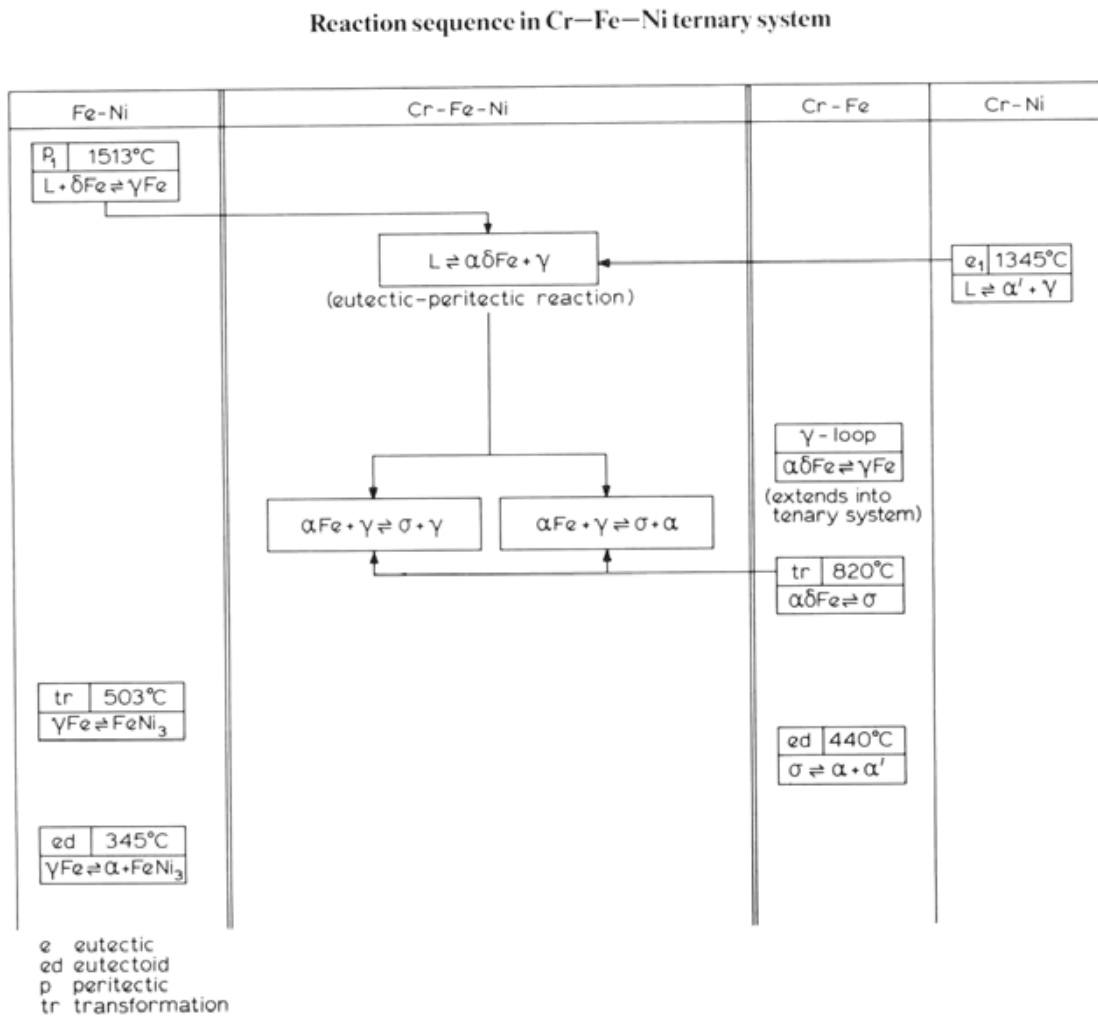
Figur 3: Det ternära fasdiagrammet Fe-Cr (Yukawa et al 1972)



Figur 4: Det binära fasdiagrammet Fe-Cr-Ni (Yukawa et al 1972)

Den uppfattning som Yokawa *et al* (1972) har om utbredningen i det ternära systemet delas dock inte av alla och som ett exempel kan Raynor och Rivlin (1988) tas.

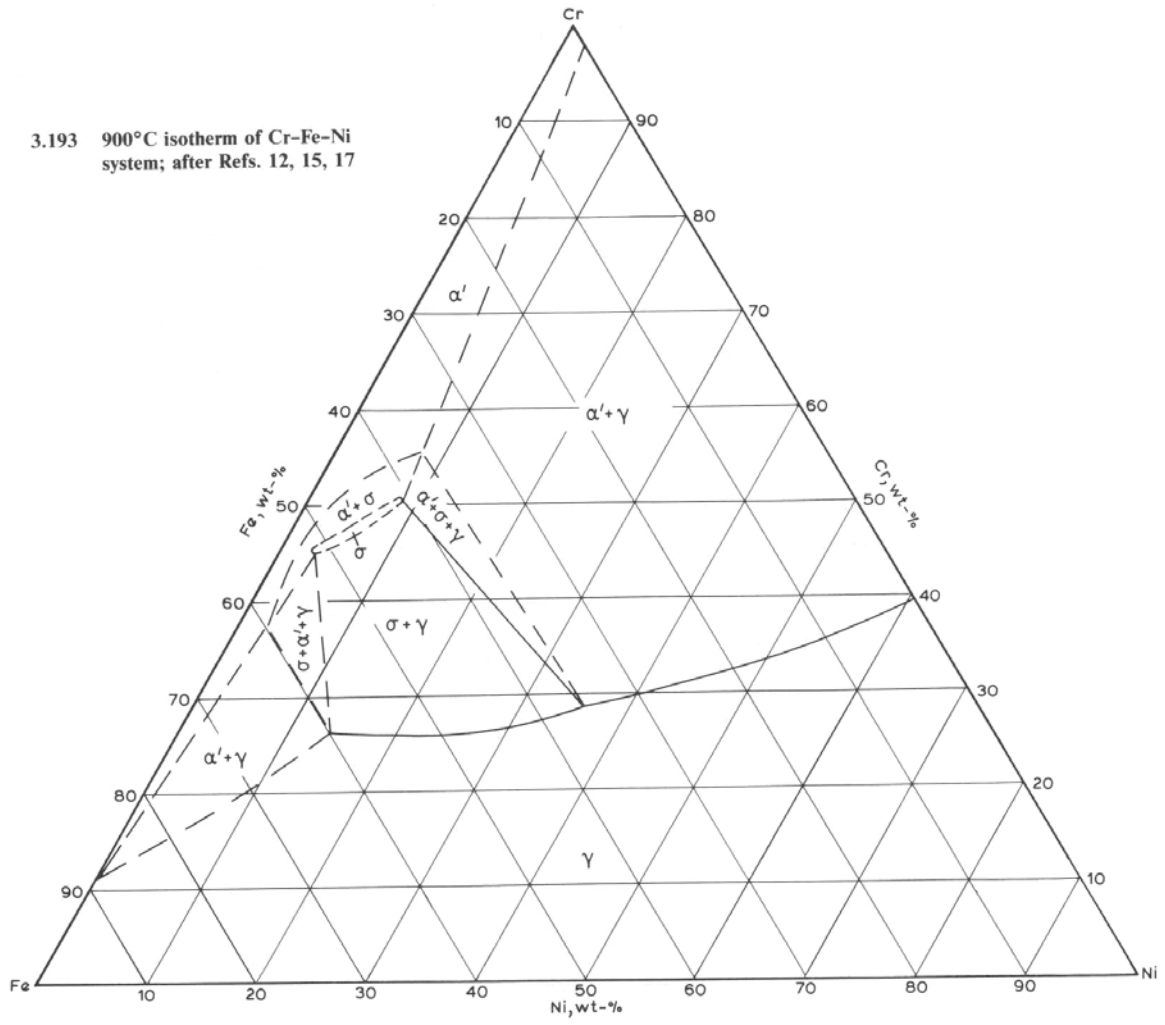
Utskiljningssekvensen enligt Raynor och Rivlin (1988) i det ternära Cr-Fe-Ni systemet visas i figur 5.



Figur 5: Utskiljningssekvens i det ternära Cr-Fe-Ni systemet (Raynor och Rivlin 1988)

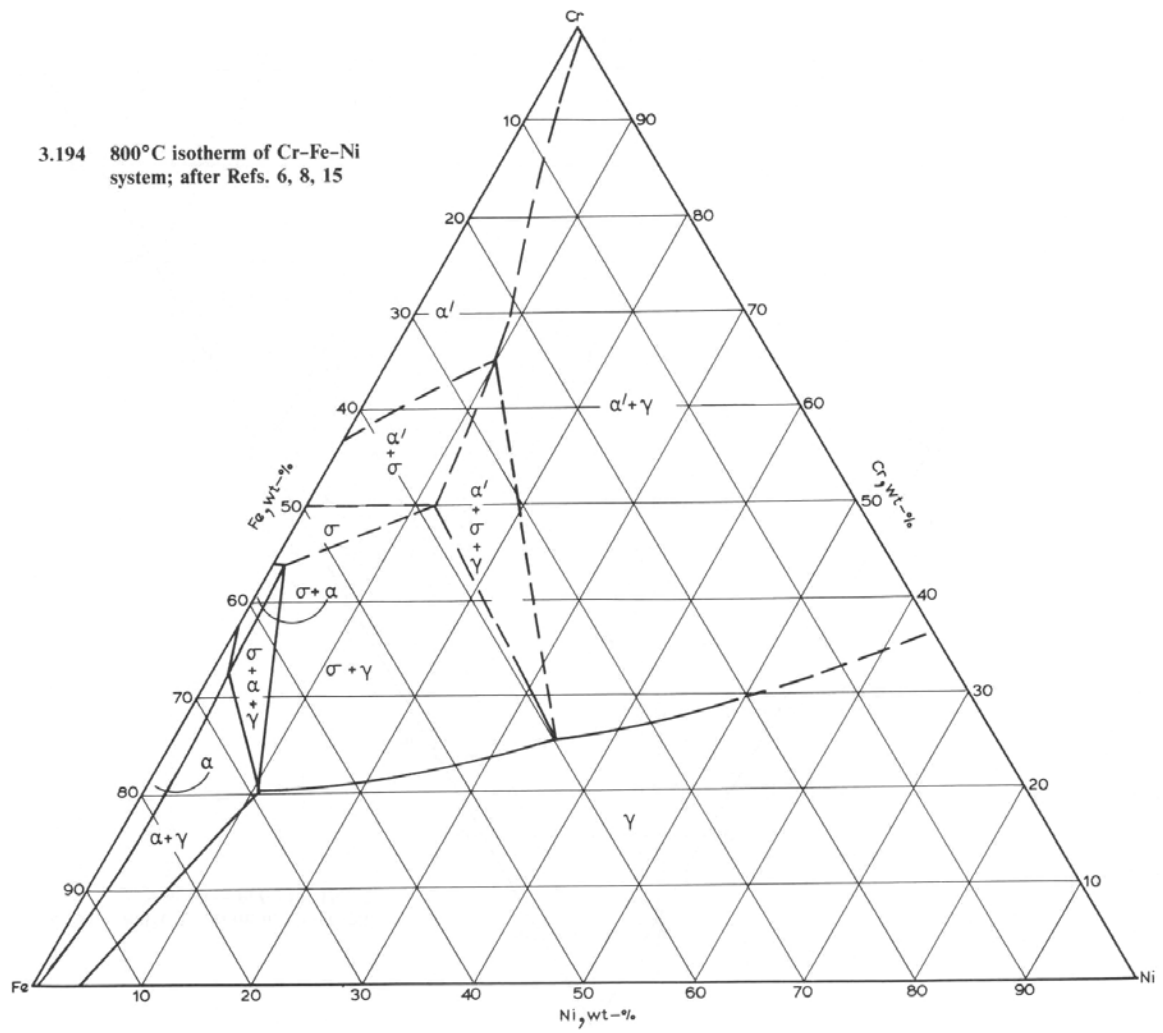
I det ternära Cr-Fe-Ni systemet är inte sammansättningen välbestämd vilket förklarar skillnaderna i rapporterad förekomst av sigmafase. Detta beror till stor del på att både kärnbildning och tillväxt är relativt långsam. Vid 900°C antas sigmafase existera som ett smalt intervall med mindre än 10 vikt% Ni, figur 6. Ytterligare isoterma snitt finns i figurerna 7 och 8. Baserat på sigmafases stabilitet i det binära systemet Cr-Fe så skall det existera en undre gräns för sigmafases existensområde. Ett accepterat värde på denna temperatur i det ternära Cr-Fe-Ni systemet är 440°C (Raynor och Rivlin 1988).

3.193 900°C isotherm of Cr-Fe-Ni system; after Refs. 12, 15, 17

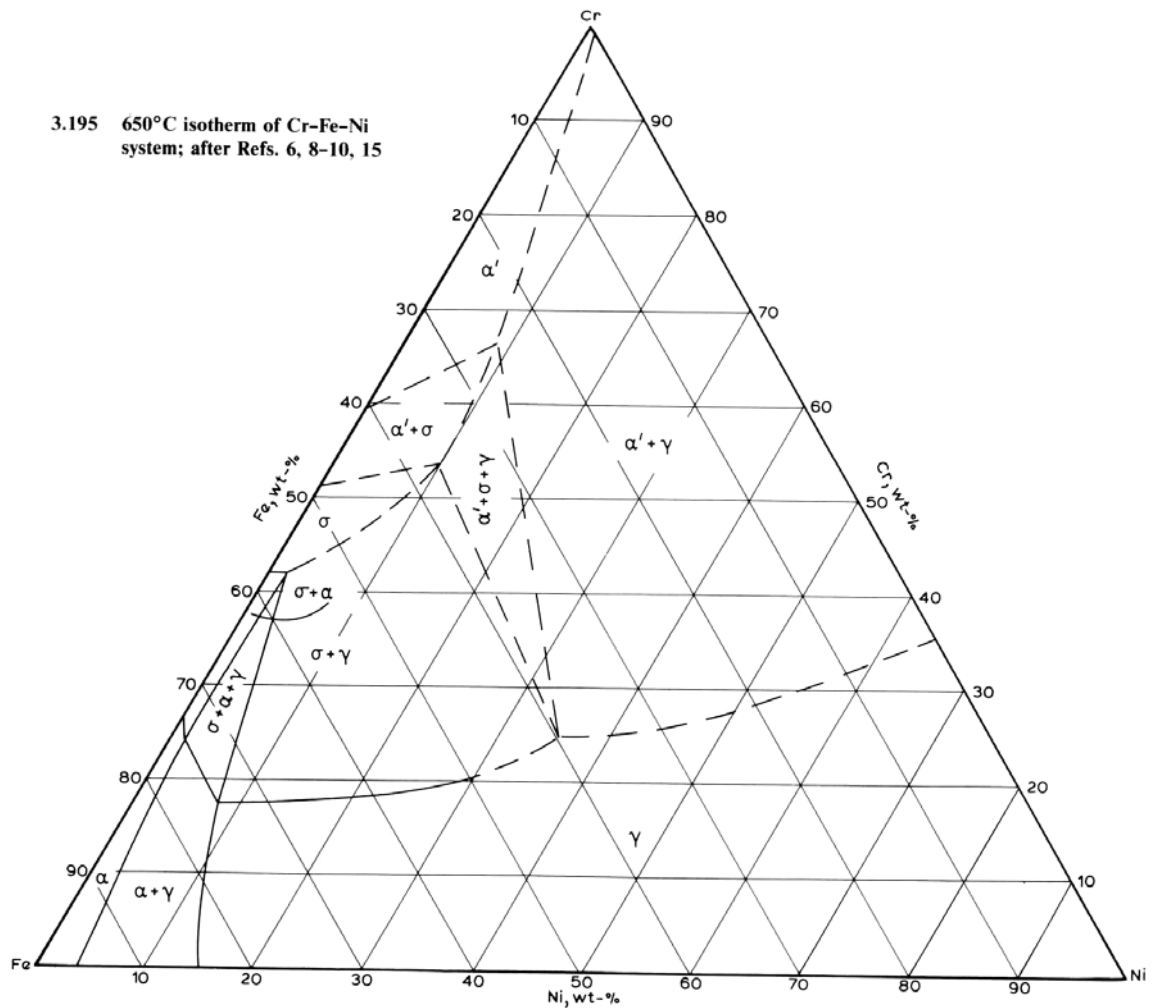


Figur 6: Isotermt snitt vid 900°C (Raynor och Rivlin 1988)

3.194 800°C isotherm of Cr-Fe-Ni system; after Refs. 6, 8, 15



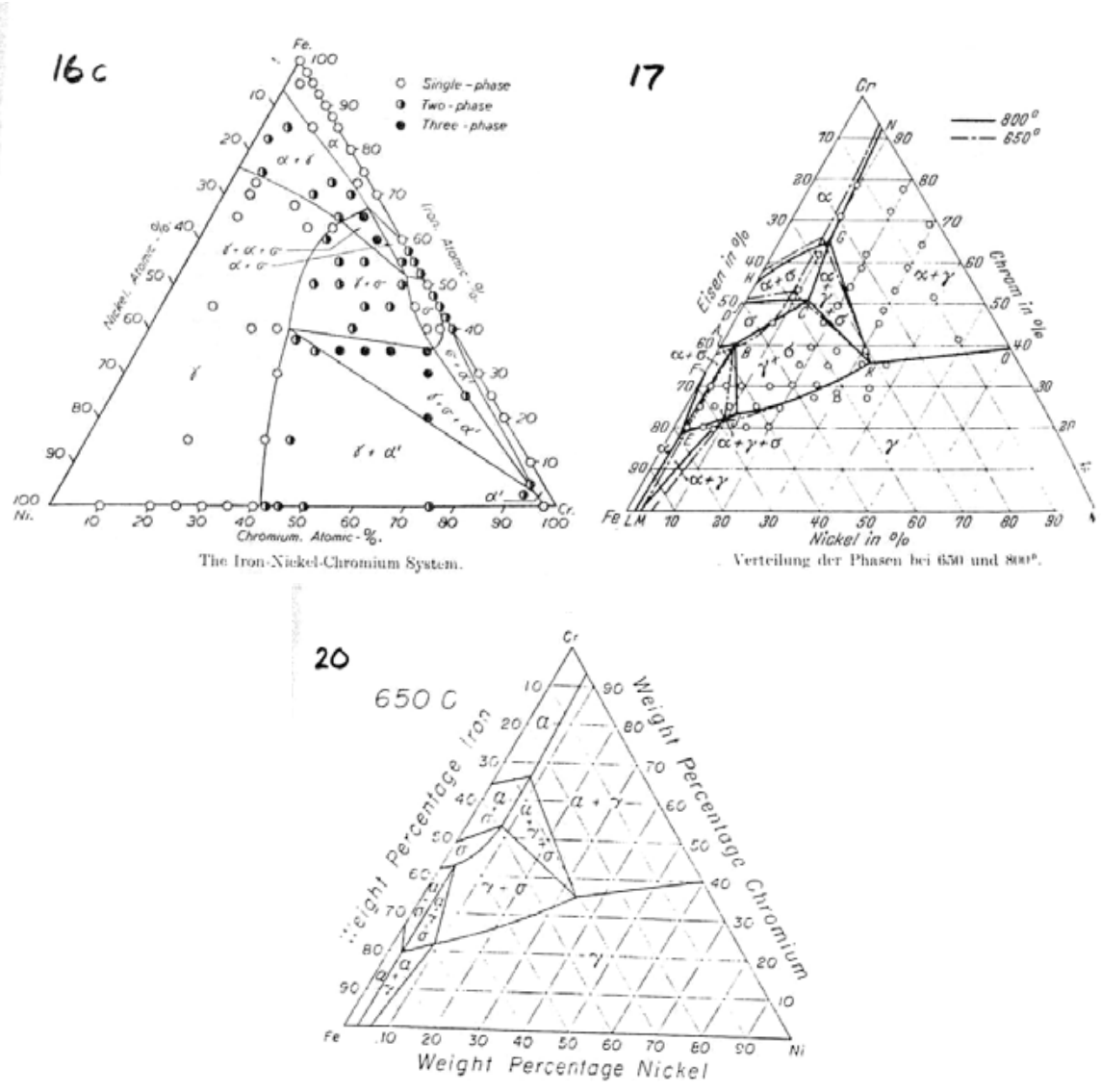
Figur 7: Isotermt snitt vid 800°C (Raynor och Rivlin 1988)



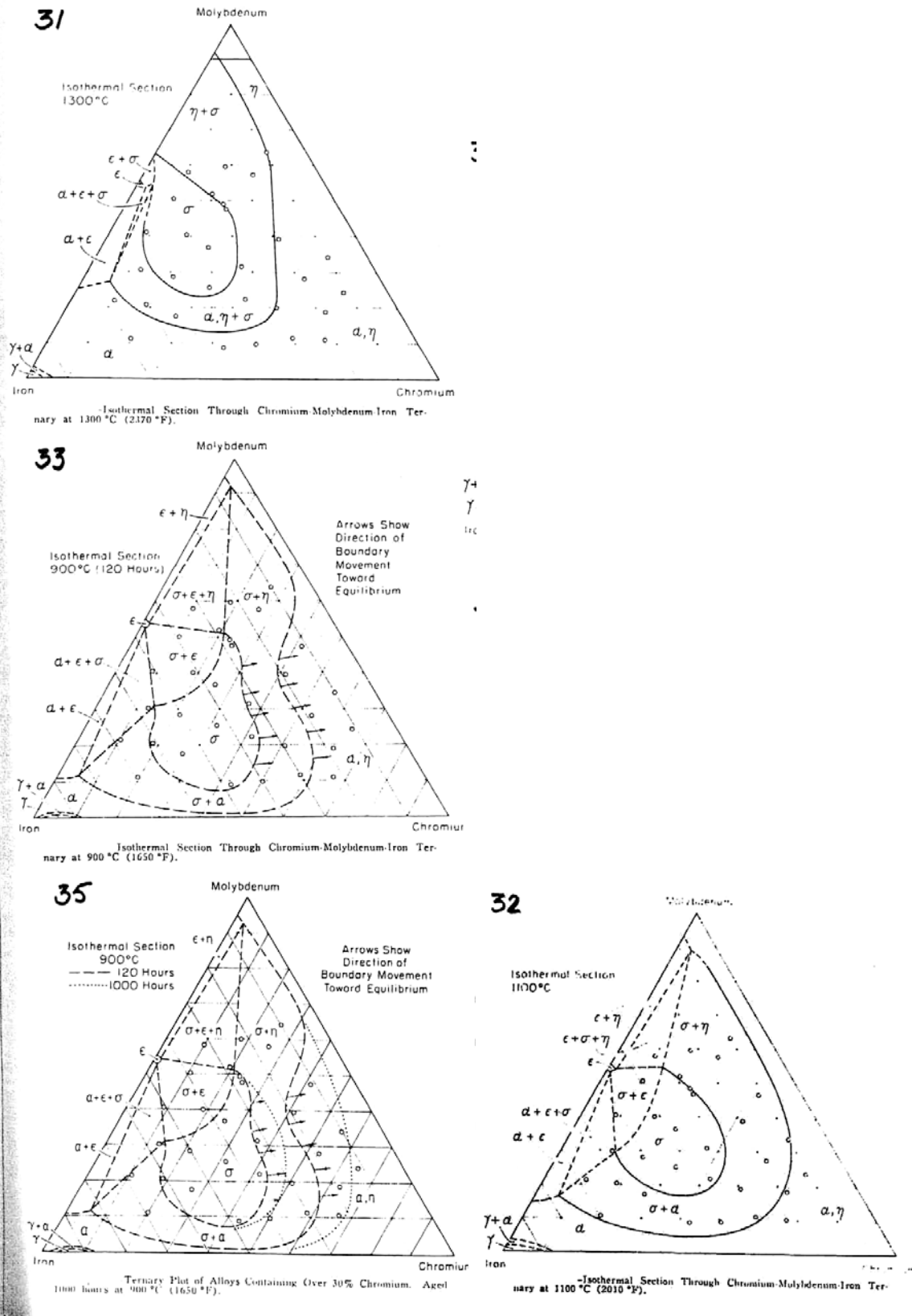
Figur 8: Isotermt snitt vid 650°C (Raynor och Rivlin 1988)

Hertzman (1975) konstaterar att för ternära system är förekomsten vanligen en direkt konsekvens av att sigmafas existerar i de binära systemen. Undantagen till detta är sigmafas i (Ni-Cr-Mo), (Ni-Cr-W), (Ni-Cr-Si), och (Ni-Cr-P). Av dessa har sigmafas konstaterats ha ett stort utbredningsområde i (Ni-Cr-Mo). Det bör här noteras igen att förekomsten av sigmafas i Ni-Cr är under debatt. De aktuella systemen är

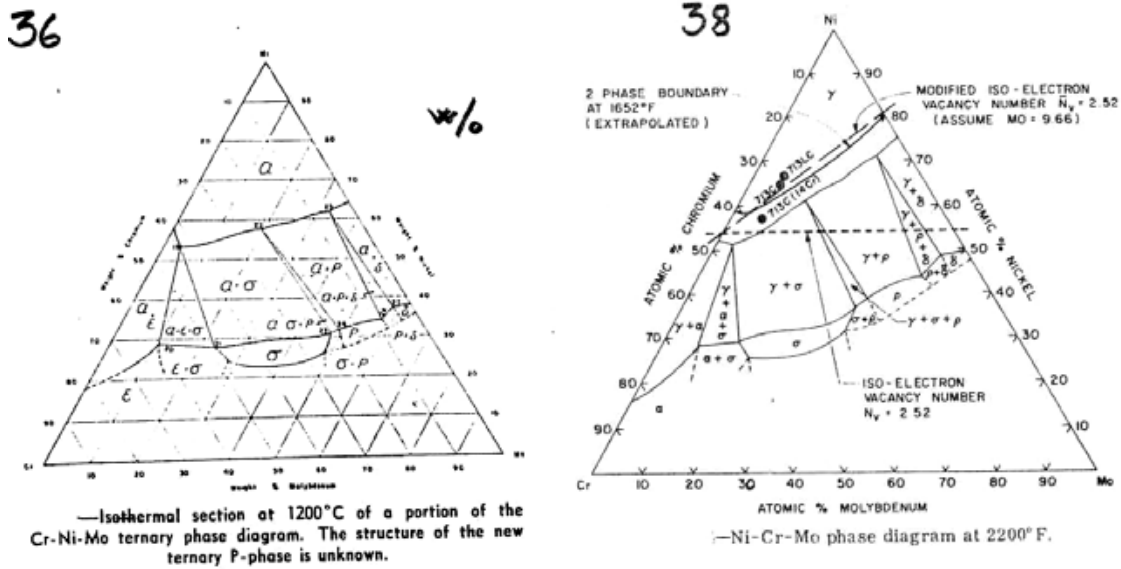
- Fe-Ni-Cr: Ni-tillsats ökar sigmafasens stabilitet och höjer den övre gränsen för sigmafasens existensområde. Sigmafas har även rapporterat ned till så låga temperaturer som 400°C, figur 9
- Fe-Cr-Mo: Mo stabiliserar sigmafasens existensområde vad avser både sammansättnings- och temperaturintervall, figur 10
- Ni-Cr-Mo: Sigmafas existerar i ett område i mitten av fasdiagrammet enligt figur 11



Figur 9: Tre isoterma snitt i Fe-Cr-Ni systemet (Hertzman 1975)

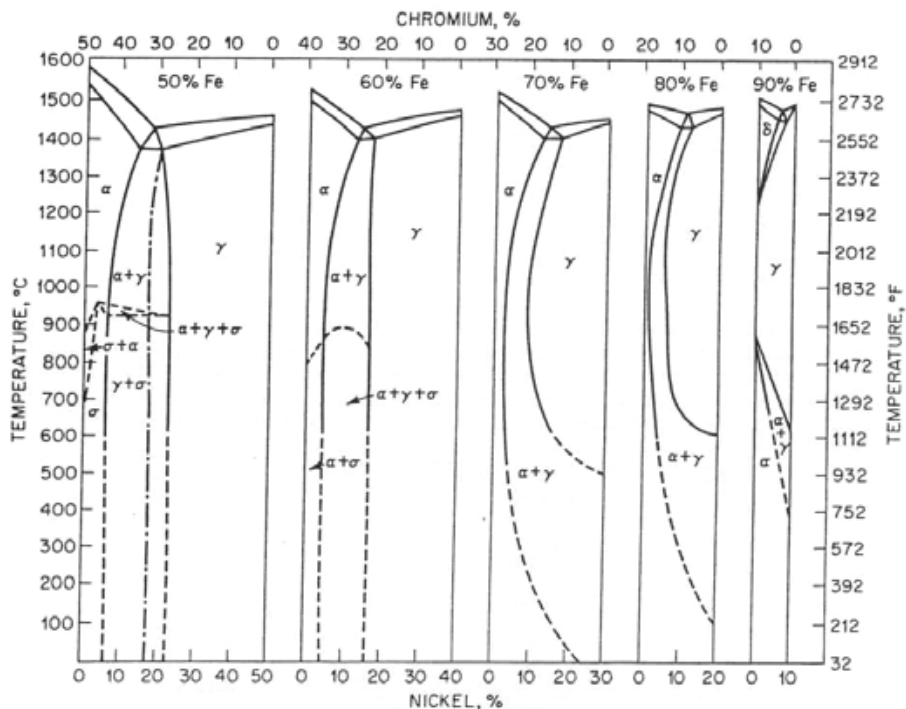


Figur 10: Fyra isoterma snitt i Fe-Cr-Mo systemet (Hertzman 1975)



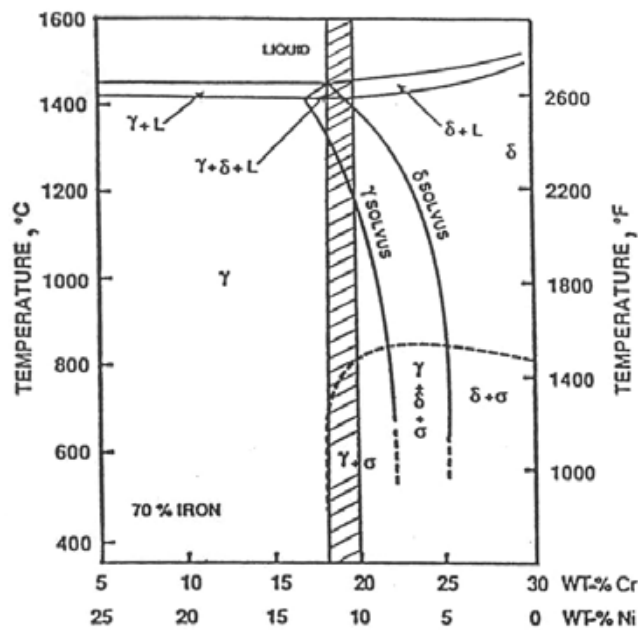
Figur 11: Två isoterma snitt i Ni-Cr-Mo systemet (Hertzman 1975)

I figur 12 visas vertikala snitt i det ternära Cr-Fe-Ni systemet, (Peckner och Bernstein, 1977). Om hänsyn tas till enbart Ni och Cr så innehåller 304 and 316 typiskt 68-74% Fe enligt specifikation. Sigmafás dyker upp i intervallet mellan 60-70% Fe. Ni minskar tendensen för bildande och Cr ökar tendensen för bildandet.



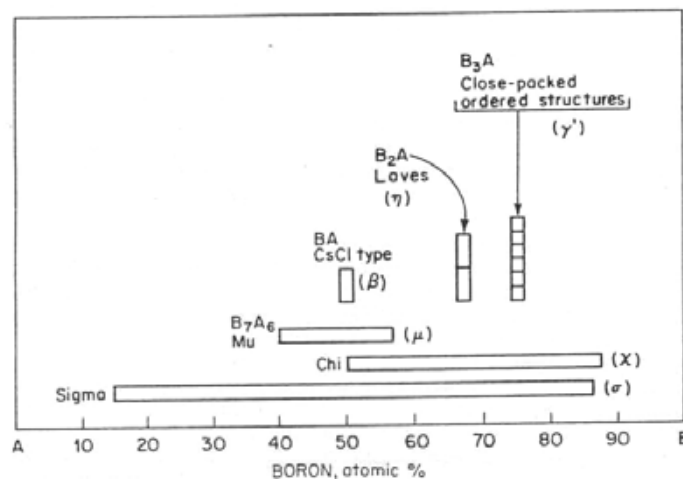
Figur 12: Vertikala snitt i Cr-Fe-Ni systemet (Peckner och Bernstein, 1977)

Tseng *et al.* (1994) rapporterar ett vertikalt snitt vid 70%Fe med sammansättningsintervallet för 304L stål indikerad, figur 13. Detta indikerar att sigmafás uppkommer något tidigare än vad Peckner och Bernstein, (1977) anger.

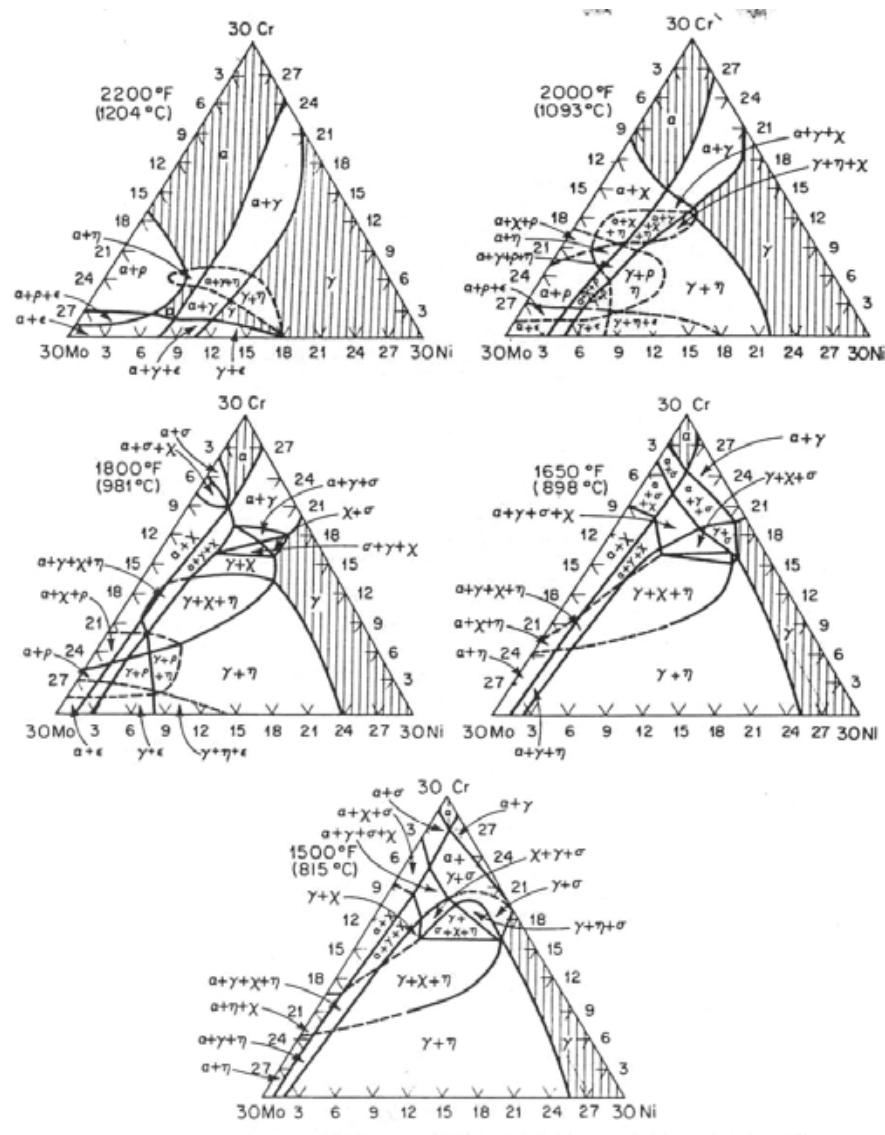


Figur 13: Vertikalt snitt vid 70%Fe med sammansättningsintervallet för 304L stål indikerad (Tseng et al. 1994)

Enligt Peckner och Bernstein (1977) bildas det i första hand 3 olika sorter av intermetalliska faser, sigma, chi och lavesfaser i rostfria stål. Dessa är alla kombinationer från övergångselementen (B) som Mn, Fe, Co, Ni och som innehåller en undergrupp (A) av element som Ti, V, Cr, figur 14. Eta och epsilonfas förekommer även de i rostfria stål, figur 15.



Figur 14: Schematisk illustration av olika fasers sammansättning (Peckner och Bernstein, 1977)



Figur 15: Fasjämvikter i Cr-Ni-Fe-Mo-Ni legeringar innehållande 70% Fe (Peckner och Bernstien, 1977)

3.1. Sigmafasens sammansättning

Jargelius-Petterson (1998) mätte sammansättningen hos de olika intermetalliska faserna i en serie med experimentella legeringar. Sammansättningen hos de olika faserna som uppkommer mättes i TEM prover. Resultatet finns i Tabell 1. Hertzman (1975) rapporterade även att sigmafasen hade sammansättningen (34.4Fe, 25.3Cr, 25.0Mo, 15.3Ni) i det kvarternära systemet Fe-Ni-Mo-Cr. Detta är något högre i Mo än vad som Jargelius-Petterson (1998) rapporterat.

Tabell 1: Uppmätt sammansättningen hos de olika faserna i austenitiska rostfria stål. (Jargelius-Petterson, 1998)

Fas	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
Sigma	0-1	27-32	1-9	35-43	8-15	10-16
Chi	0-1	25-32	1-8	29-45	7-13	18-25
Laves	1-2	14-20	0-5	27-35	7-12	39-44
T	1-2	25-39	1-2	25-30	7-12	27-35
Cr₂N epsilon	0	78-89	1-4	2-6	1-3	2-15
Pi	1	45-47	1-4	18-21	14-19	14-16
Eta	3-4	26-36	1-3	4-10	29-38	23-37
23-karbid	0-1	65-71	1-3	19-22	3-7	3-5
6-karbid	0-1	55-68	1-4	6-15	3-5	16-20

3.2. Inverkan av legeringsämnen på sigmafases stabilitet

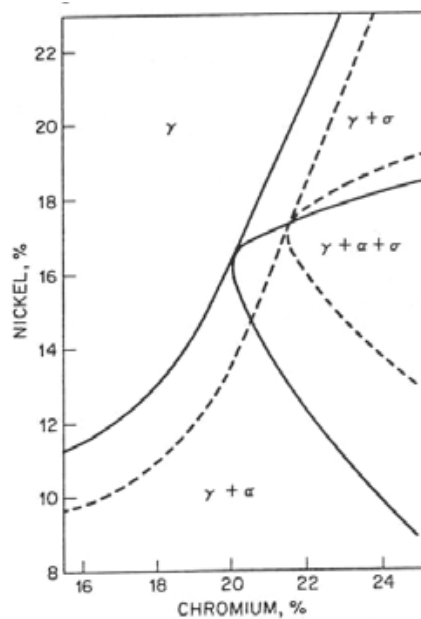
Inverkan av legeringsämnen som kväve diskuterades av Hertzman (1975). Kväve är austenitstabiliserande vilket leder till att andelen deltaferrit vid stelning minskar. Detta underlättar utjämnning av det segringsmönster som utskiljningen av deltaferriten orsakar. Kväve destabiliserar även intermetalliska faser som sigmafas, dvs. sänker den övre temperaturgränsen för existens. Generellt kan det även konstateras att kväve ökar halten av Cr i de utskiljda faserna vilket leder till att andelen Cr-utskiljningar minskar.

I Fe-Cr-C systemet uppträder sigmafas vid 900°C och en ökande kolhalt förskjuter jämvikten mot högre kromhalter. Kol stabiliserar även 23-karbid vilket leder till att sigmafases destabiliseras (Hertzman, 1975).

Peckner och Bernstein, (1977) konstaterar att förståelsen för kolets inverkan inte är helt kartlagd. Då kvävet inverkan är främst att förbättra mekaniska egenskaper har kvävehalten i rostfria stål som 304 och 316 höjts. 304 och 316 innehöll tidigare 0.03-0.06% N men i stål som 304N och 316N är halterna inom intervallet 0.06-0.09% N

Raynor och Rivlin (1988) konstaterar att föroreningar påverkar utskiljningsförloppet starkt. Kisel stabiliserar sigmafases vilket resulterar i att andelen sigmafas ökar och att solvus (löslighetsgränsen i fast fas) förskjuts mot lägre Cr-halter. Al och Ti har en liknande effekt. Närvaron av 0.3% C har en motsatt effekt genom att förskjuta solvus mot högre Cr-halter.

Peckner och Bernstein (1977) konstaterar att Mo är ferritstabiliserande och en liten förändring av Mo-halten uppåt förskjuter solvus mot lägre Cr of Ni halter, figur 16



Figur 16: Inverkan av Mo på jämviktsfaser i Cr-Fe-Ni legeringar (Peckner och Bernstein, 1977)

4. Sigmafasens kinetik

Vid genomgången av materialet framgick, med stor tydlighet, att det inte gick att diskutera sigmafaset separat. För att senare kunna göra kopplingen till korrosionsegenskaperna måste utskiljningen av 23-karbid behandlas samtidigt som utskiljningen av sigmafas.

4.1. Inverkan av legeringselement på kinetiken

Peckner och Bernstein, (1977) gick igenom prediktering av utskiljningen av sigmafas. Det enklaste sambandet är

$$K = \frac{[\%Cr] - 16[\%C]}{[\%Ni]} \quad (\text{Eq. 1})$$

Sigma fas bildas om $K > 1.7$

Peckner och Bernstein, (1977) beskriver även den elektronvakansteori där ett mått elektron vakanstal (Electron vacancy number) \bar{N}_v tagits fram. Detta är baserat på atom % lösta i matris och skrivs som:

$$\bar{N}_v = 0.66Ni + 1.71Co + 2.66Fe + 4.66(Cr + Mo + W) + 5.66V + 6.66Zr + 10.66Nb \quad (\text{Eq. 2})$$

Om $\bar{N}_v > 2.52$ så skall sigmafas bildas. Interstitiellt lösta element förekommer inte i detta uttryck eftersom det är antaget att dessa element redan skiljts ut. Detta gäller även Ti som ibland används för att stabilisera rostfria stål. Inverkan av Mo och W har föreslagits vara starkare och ett värde på 9.66 för dessa har föreslagits i stället för 4.66.

Det bör här noteras att Dean och Plumbridge (1982) som utvecklade teorin anger ekvationen som:

$$\bar{N}_v = 0.66Ni + 1.71Co + 2.66Fe + 3.6Mn + 4.66(Cr + Mo + W) + 5.66(V + Nb + Ta) + 6.66(Ti + Si + Zr) + 7.66Al \quad (\text{Eq 3})$$

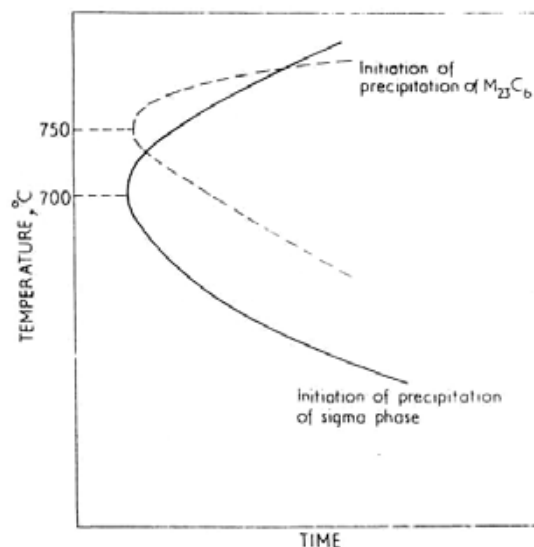
Beräkningsgången som anges bygger på att först räkna bort det som skiljts ut i form av borider och karbider när man de rätta halterna att sätta in i ekvationen nedan, dvs. de halter som matrisen skulle ha efter det att alla föreningar med snabb diffunderande element skiljts ut.

Peckner och Bernstein, (1977) noterar att även ett Ekvivalent Cr tal har utvecklats. Detta kan skrivas som

$$Cr_{ekv}^* = [Cr] + 0.31[Mn] + 1.76[Mo] + 0.79[W] + 2.02[V] + 1.58[Si] + 2.44[Ti] + 1.70[Nb] + 1.22[Ta] - 0.266[Ni] - 0.177[Co] \quad (\text{Eq 4})$$

4.1.1. Utskiljning i 316-stål

Hertzman (1975) rapporterade att sigmafasen kan bildas på två olika sätt. I helaustenitiska stål skiljs sigmafasen ut ur austeniten direkt medan i en duplex struktur skiljs den ut ur ferritfasen. I det binära Fe-Cr systemet sker tillväxten med största hastigheten vid 725°C. Kinetiken för utskiljning visas schematiskt för ett 316 figur 17. Enligt denna beskrivning skulle sigmafas skiljas ut före 23-karbid vid lägre temperaturer, med en maximal tillväxthastighet strax över 700°C. 23-karbid har en maximal utskiljningshastighet nära 750°C.

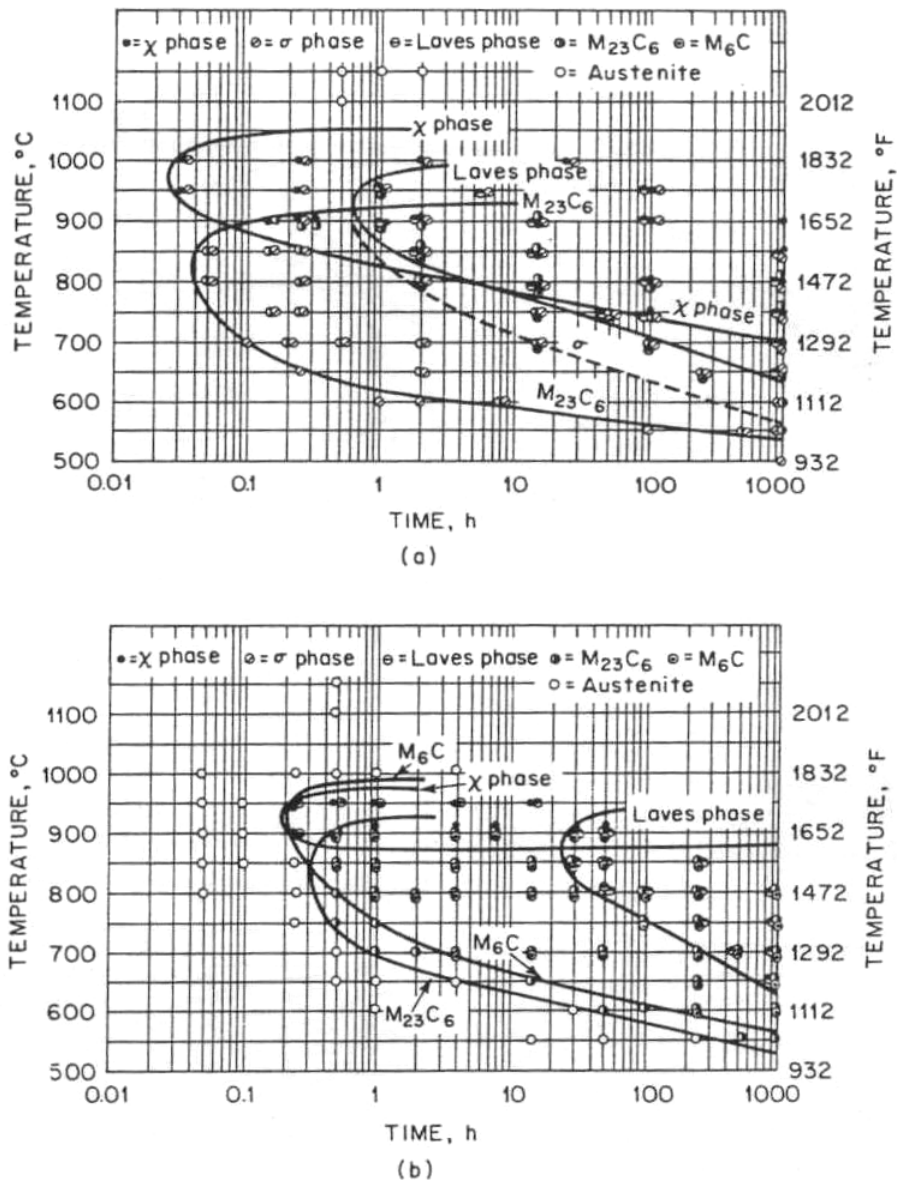


Figur 17: Schematiskt diagram för utskiljningskinetiken av 23-karbid och sigmafas i 316 rostfritt stål (Hertzman, 1975)

Tabell 2: Sammanställning av utskiljda faser i olika stål av 316-typ (Sasmal, 1987)

Stål	Kolhalt	Ekvivalent krom	Faser
316L	0.023	20.71	23-karbid, Eta, Chi, sigma, 6-karbid
316	0.066	19.05	23-karbid, Eta, Chi, sigma,
316	0.06	19.57	23-karbid, Eta, Chi, sigma
316TiM	0.057	19.99	TiC, 23-karbid, Chi, sigma
316	0.014	19.81	23-karbid, Eta, Chi, sigma
316 (0.77Nb)	0.057	18.23	23-karbid, NbC
316	0.03	19.40	23-karbid, sigma
-	0.008	19.36	23-karbid, sigma
-	0.008	20.15	23-karbid, sigma
316 TiM	0.09	19.16	TiC 23-karbid, sigma, alfa ferrit
316TiM	0.05	19.19	TiC, 23-karbid, sigma, chi, alfa ferrit
316TiM	0.05	19.29	TiC, 23-karbid, Eta, Chi, sigma, alfa ferrit
316TiM	0.07	21.19	TiC, 23-karbid, Eta, Chi, sigma, alfa ferrit
316NbM	0.078	16.93	NbC, 23-karbid
316NbM	0.062	19.32	NbC23-karbid, Eta, Chi
316NbM	0.055-0.061	20.93-25.95	NbC, 23-karbid, Eta, Chi, sigma
-	0.064-0.072	16.78-24.11	NbC, 23-karbid, Eta, Chi, G
$Cr_{ekv}^* = [Cr] + 0.31[Mn] + 1.76[Mo] + 0.79[W] + 2.02[V] + 1.58[Si] + 2.44[Ti] + 1.70[Nb] + 1.22[Ta] - 0.266[Ni] - 0.177[Co]$			

I ett arbete av Sasmal (1987) görs en översikt över vilka faser som konstaterats i stål i olika legeringar. I tabell 2 finns en sammanställning av 316 stål med kolhalt och ekvivalent kromhalt, samt de faser som bildats. Det kan konstateras att tendensen att bilda sigma minskar med minskande kromekvivalent. För stål i intervallet mellan 18-22% krom-ekvivalent så kan sigmafasa både bildas och inte bildas. Det bör noteras här att det även kan bildas andra intermetalliska faser. Lavesfas löser inte kol medan Chifasen löser något kol. Mo har god löslighet i 23-karbid och i sigmafasen. I de fall där stålet är stabiliserat skiljs inte sigmafasa ut trots att ekvivalent krom är tillräckligt hög. Argumentationen är att kromhalten efter utskiljningen av de föregående faserna måste kvarstå över ett visst kritiskt värde för att sigmafasa skall bildas.



Figur 18: Utskiljning av intermetalliska faser i 316 rostfritt stål med förhöjd Mo-halt (5% Mo) med olika N-halter (Jargelius, 1983)

a) 0.039%N anlöpt vid 1100°C

b) 0.145% N anlöpt vid 1150°C

Andra legeringsämnen som kväve påverkar även förloppet. Jargelius (1983) konstaterar att tillsats av kväve bromsar utskiljning av 23-karbid upp till löslighetsgränsen där kromrika nitrider skiljs ut, vanligen 0.2-0.3% N. Kväve bromsar även utskiljningen av sigmafas. Inverkan på utskiljningen av intermetalliska faser som Chi och Lavefas är inte lika klar, figur 18. Vad som framgår är även att en förhöjd Mo-halt kraftigt gynnar bildandet Chi fas. Vilken vanligen kommer efter utskiljningen av 23-karbid. Den övre temperaturgränsen för bildande av sigma Chi och Lavefas minskade i 316. Närvaron av kväve förskjuter även sammansättningen i fasgränsen mot högre kromhalter.

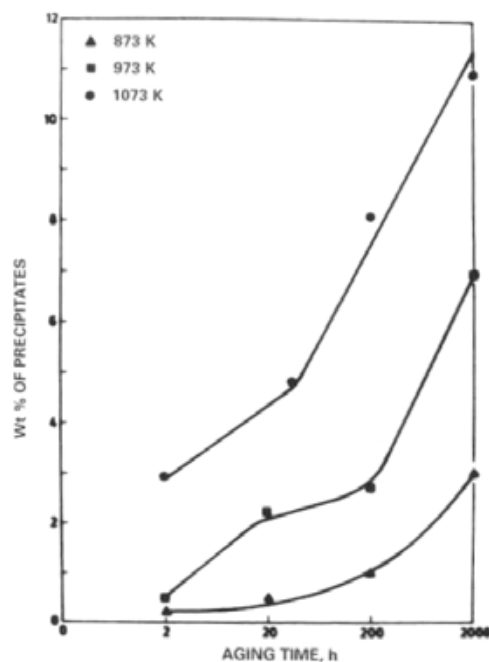
Peckner och Bernstein (1977) konstaterar att i titanstabiliserat tillstånd (316 med 0.29% Ti) bromsades bildandet av 23-karbid medan bildandet av sigma och Chi-fas var något snabbare än för 316 stål utan titantillsats.

Situationen är något annorlunda än i ett svetsförband. För att undvika sprickbildning svetsas austenitiska rostfria stål så att en begränsad mängd ferrit bildas (American Welding Society, 1986). Slattery och O'Riordan (1980) studerade effekten av avspänningsglödning efter svetsning. Vid anlöpning vid 850°C med 3, 6 och 24 timmars hålltid upptäcktes 23-karbid, sigmafas och Chi-fas tillsammans med en mindre mängd omvandlad ferrit. Hålltiden hade liten effekt på omvandlingshastigheten. En viktigt upptäckt var dock att 23-karbid omvandlades till Chi-fas och att det fortfarande fanns en del restferrit. Mängden Chi-fas var dock mindre än andelen ursprunglig ferrit varför en del ferrit måste ha omvandlats till austenit., dvs.

Ferrit ↔ 23-karbid+austenit

I korngränser där 23-karbid inte hade bildats fanns det sigmafas. Mängden sigmafas var inte tillräckligt stor för att svara mot mängden omvandlad ferrit varför en del av ferriten omvandlats till austenit

Ferrit ↔ sigmafas + austenit



Figur 19: Andelen sekundärfas som funktion av tid och åldringstemperatur (Shaik et al., 1994)

En konsekvens av detta är att dels är mängden ferrit i svetsförbandet viktig och dels är ferritens omvandlingshastighet av central betydelse. Shaik *et al.* (1994) studerade ferritens omvandling och de faser som bildades. Ferriten omvandlas till karbid/karbonitrid och sigmafas i första hand, samt även R-fas under vissa betingelser. Andelen sekundära faser visas i figur 19. Ferritens omvandlingsgrad som funktion av åldringstid och temperatur finns samlade i tabell 3, tillsammans med identifiering av de faser som bildats.

Tabell 3: Åldringstid och temperatur med resulterande omvandlingsgrad av ferriten samt utskilda faser rangordnade efter deras relativa förekomst, (Shaik *et al.* 1994)

Temperatur [K]	Åldringstid [Timmar]	Omvandlad ferrit [%]	Identifierade faser
873	2	11	$\delta > C$
	20	20	$C > R$
	200	55	$\sigma > C > R$
	2000	92	$\sigma > C > R$
948	2	30	...
	20	67	...
	200	95	...
	2000	100	...
973	2	38	$C > \sigma$
	20	78	$\sigma > C$
	200	100	$\sigma > C$
	2000	100	$\sigma > C$
1023	2	61	...
	20	90	...
	200	100	...
	2000	100	...
1073	1.25	32	...
	2	92	$\sigma > C$
	20	100	$\sigma > C$
	200	100	$\sigma > C$
	2000	100	$\sigma > C$
δ	Ferrit		
C	Karbid/karbonitrid		
σ	Sigmafas		
R	R-fas		

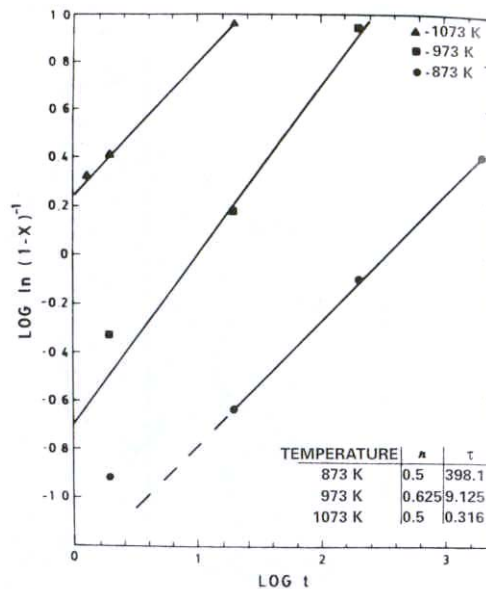
Shaik *et al.* (1994) beskriver ferritens omvandlingshastighet med ett Johnson-Mehl uttryck

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)^n \quad (\text{Eq. 5})$$

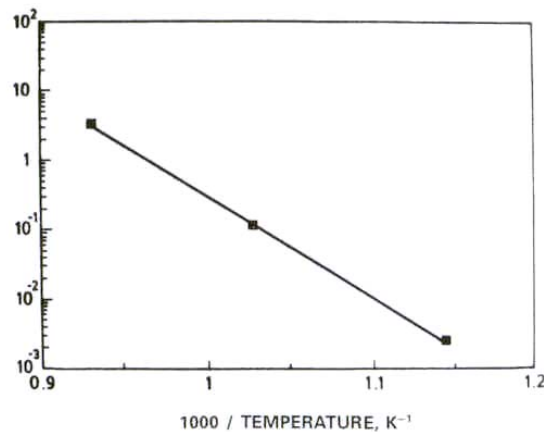
I figur 20 visas $\log(\ln(1 - X)^{-1})$ mot $\log(t)$ för utvärdering n och τ . I figur 21 visas en plot av $\ln(1/\tau)$ mot $1000/T$ för utvärdering av Q .

$$\frac{1}{\tau} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 6})$$

Vid analysen bestämdes att $n \approx 0.5$ och att $Q = 272\text{kJ/mol}$. Detta tyder på att omvandlingshastigheten är diffusionsstyrd och att aktiveringsenergin ligger i samma storleksordning som för aktiveringsenergin för självdiffusion i austenit.



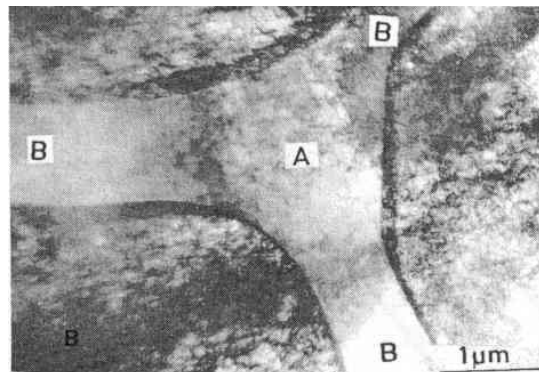
Figur 20: Utvärdering av n och τ i en plot av $\log(\ln(1 - X)^{-1})$ mot $\log(t)$ (Shaik *et al.*, 1994)



Figur 21: Utvärdering av Q i en plot av $\ln(1/\tau)$ mot $1000/T$ (Shaik *et al.*, 1994)

Wenman *et al.* (1999) studerade utskiljningen i 316 genom att valsa ihop 316L med ett ferritiskt rostfritt stål, E-Brite™. De kunde konstatera att omvandlingshastigheten för sigmafas var konsistent med aktiveringsenergin för diffusion av Ni i ferrit. Detta i kontrast till Shaik *et al.* (1994) som konstaterade att aktiveringsenergin var i paritet med självdiffusion i austenit. Detta skulle kunna tyda på att sigmafasen kan skiljas ut med olika styrande mekanismer beroende legering och termisk historia.

Gill *et al.* (1986, 1989) studerade påsvetsat 316L med en sammansättning på 0.015%C, 1.75%Mn, 0.31%Si, 19.10%Cr, 13.8%Ni, 2.59%Mo, 0.021%N, 0.004%S, 0.02%P. Upplösningssekvensen hos deltaferriten studerades. Den ursprungliga halten av deltaferrit var 6.2 %. Ferriten hade en vermikulär morfologi från början som var sammanhängande. Strukturen kunde delas in i primärstammar och sekundärarmar, figur 22. Under upplösningsförloppet var det möjligt att observera att sekundärarmarna upplöstes mycket snabbare än primärstammarna. I primärstamsområdet var det möjligt att observera att deltaferriten omvandlades direkt till austenit, figur 23.



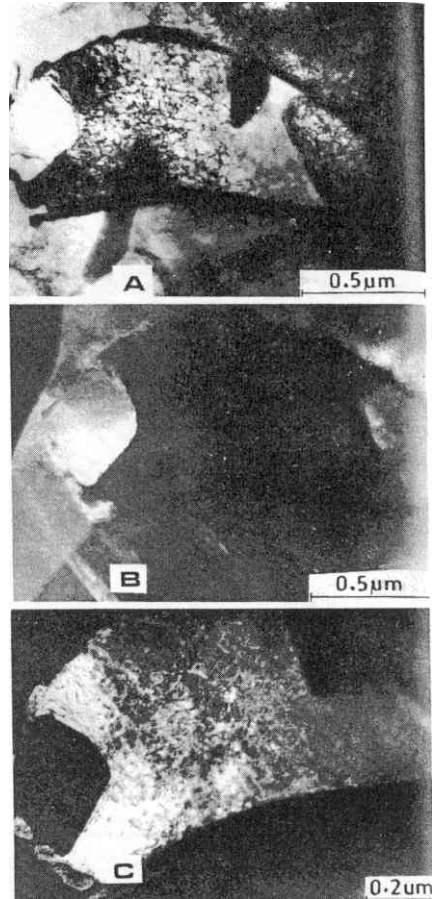
Figur 22: Primärstammar av deltaferrit (A) och sekundärarmar (B) (Gill *et al.* 1986)

I svetsat tillstånd, utöver austenit kunde endast ferrit observeras och inga andra sekundära partiklar var närvarande på grund av den höga svalningshastigheten.

Åldring vid 773 K resulterade i att delta ferrit nätverket började brytas upp och att sekundära faser skildes ut, primärt i deltaferritområden. En nära kontinuerlig film av 23-karbid hade skilts ut efter 5000 timmar i korngränsen mellan delta ferrit och austenit. Övriga sekundära faser som sigma och chi-fas hade skiljts ut inuti deltaferritområdena på grund av det högre Cr och Mo innehållet. I tabell 4 finns en sammanställning över tid, temperatur och faser. En viktig aspekt att notera är att 23-karbid finns närvarande i alla prov där sigmafas finns med

Åldring vid 873 K resulterade i att sigmafas i första hand skildes ut vid omvandlingen av ferriten. Morfologin hos deltaferriten tyder på att sigmafasen initialt är begränsad till deltaferritområdena. Sigmafasen växte i första hand längs med de områden som betecknas "sekundärarmar". Vid omvandlingen från delta ferrit till sigmafas och austenit kan austenitkorngränsen vandra förbi de 23-karbiderna som ligger i den ursprungliga ferrit/austenit korngränsen och lämna dessa isolerade inuti austenitkornen.

Åldring vid 973 K resulterade i att sigmafas och 23-karbid bildades. Den högre temperaturen undertryckte bildandet av chi-fas.

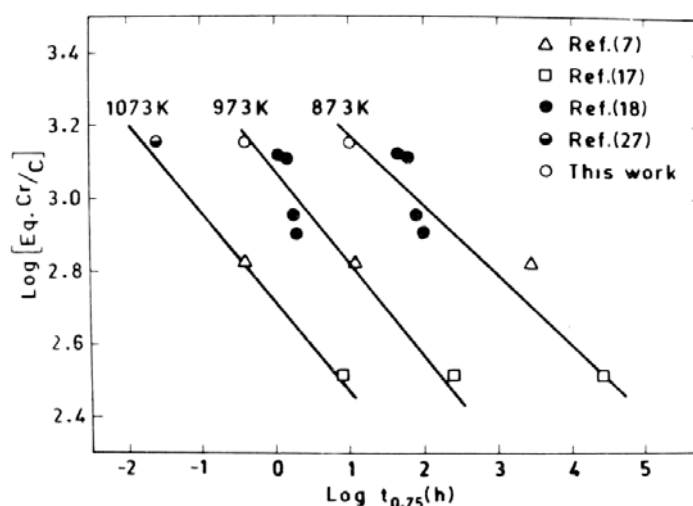


Figur 23. Tillväxt av austenit direkt ur deltaferrit (Gill et al. 1986)
 A) Ljusfältbild (TEM) visande både ferrit och austenit
 B) Mörkfältbild visande austenit som ljusa områden
 C) Mörkfältbild visande delta ferrit som ljusa områden

Vid en låg kolhalt kommer inte utskiljningen av 23-karbid att utarma ferriten på samma sätt som vid hög kolhalt. Ferritens sammansättning ligger då nära sigmafasens sammansättning vilket ger en lätt omvandling till sigmafas. Som en konsekvens verkar det vara så att omvandlingen till sigmafas är hastighetsbestämmande för omvandlingen av ferrit. Gill et al. (1986) föreslår därför att omvandlingen till sigmafas kan studeras med sk. ekvivalent Cr-halt. Genom att normalisera ekvivalent Cr-halt med kolhalten tas effekten av kol in då bildandet av karbider fördröjer bildandet av sigmafas och ett bättre mått på tendensen till sigmafas bildande kan erhållas.

$$Cr_{ekv}^{C*} = \frac{([Cr] + 0.31[Mn] + 1.76[Mo] + 0.79[W] + 2.02[V] + 1.58[Si] + 2.44[Ti] + 1.70[Nb] + 1.22[Ta] - 0.266[Ni] - 0.177[Co])}{[C]} \quad (\text{Eq. 7})$$

I figur 24 visas detta samband för tiden att omvandla 75% av deltaferriten.

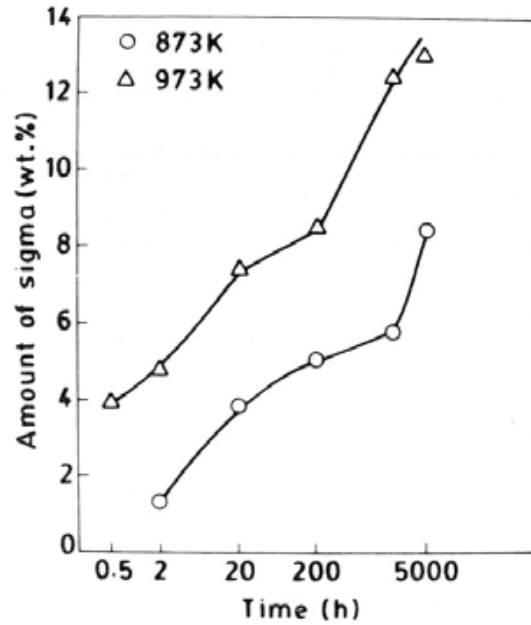


Figur 24 Utskiljd mängd av sigmafas Relation mellan Normaliserad ekvivalent kromhalt och tiden för att omvandla 75% av grundmassan (Gill et al. 1986)

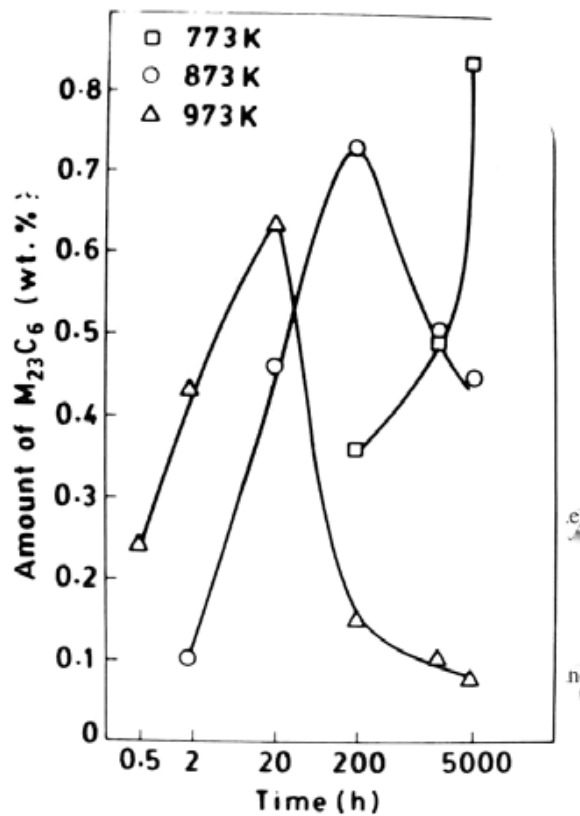
Tabell 4: Utskiljning vid åldring av 316L (0.015%C, 1.75%Mn, 0.31%Si, 19.10%Cr, 13.8%Ni, 2.59%Mo, 0.021%N, 0.004%S, 0.02%P) (Gill et al. 1986)

Åldrings-temperatur [K]	Åldringstid [Timmar]	Total mängd utskiljningar [vikts%]	Fraktion omvandlad ferrit	Närvarande faser
Svetsat	0	6.2	0.00	Delta
773	200	0.83	0.29	Delta, sigma, Chi, 23-karbid
	2000	0.87	0.35	Delta, sigma, Chi, 23-karbid
	5000	1.67	0.48	Delta, sigma, Chi, 23-karbid
873	2	1.46	0.58	Sigma, 23-karbid
	20	4.3	0.93	Sigma, Chi, 23-karbid
	200	5.8	1.00	Sigma, 23-karbid
	2000	6.31	1.00	Sigma, 23-karbid
	5000	8.96	1.00	Sigma, 23-karbid
973	0.5	4.22	0.78	Sigma, 23-karbid
	2	5.19	0.98	Sigma, 23-karbid
	20	8.04	1.00	Sigma, 23-karbid
	200	8.63	1.00	Sigma, 23-karbid
	2000	12.45	1.00	Sigma, 23-karbid
	5000	13.4	1.00	Sigma, 23-karbid

I figur 25 visas andelen sigmafas som funktion av temperatur och tid. I figur 26 visas utskiljd mängd 23-karbid som funktion av tid och temperatur. Sigmafasen ökar kontinuerligt och når högre andel vid högre temperatur. 23-karbiderna å andra sidan når högre halt vid lägre temperatur. Värt att notera är att 23-karbiderna börjar lösas upp. Mängden sigmafas verkar även öka snabbare när 23-karbiderna börjar lösas upp



Figur 25: Utskiljd mängd av sigmafas (Gill et al. 1989).



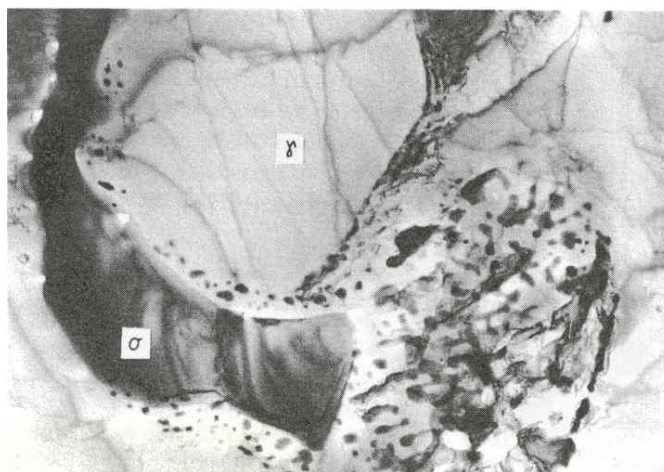
Figur 26: Utskiljd mängd av 23-karbid (Gill et al. 1989).

Farrar (1985) konstaterade, vid en översiktlig sammanställning, att 23-karbid skiljs ut först i 316-stål med kolhalter i intervallet 0.02-0.1%C oavsett temperatur. Generellt konstaterades även att utskiljning av sigmafás och chi-fás gynnades av höga Cr och Mo-halter, samt av temperaturer över 650°C. Lavesfás (Fe_2Mo) förekommer normalt inte i svetsförband. Inverkan av kol konstaterades vara komplex och bero av Cr och Mo-halterna vilket stöds av bland annat Gill (1986). Med detta som en bas genomfördes en studie av åldringsbeteendet vid 700°C. Två svetsförband tillverkades med sammansättning enligt tabell 5.

Tabell 5: Sammansättning av svetsförband, (Farrar, 1985)

Element	%C	%S	%Mn	%P	%Si	%B	%Ni	%Cr	%Mo	Cr-ekv.	Ni-ekv	Ferrit-halt (%)
Förband												
316-5	0.021	0.019	1.02	0.026	0.51	0.003	12.5	18.7	2.32	21.8	13.6	6
316-6	0.026	0.019	1.48	0.030	0.57	0.004	12.0	19.5	2.27	22.6	13.5	12

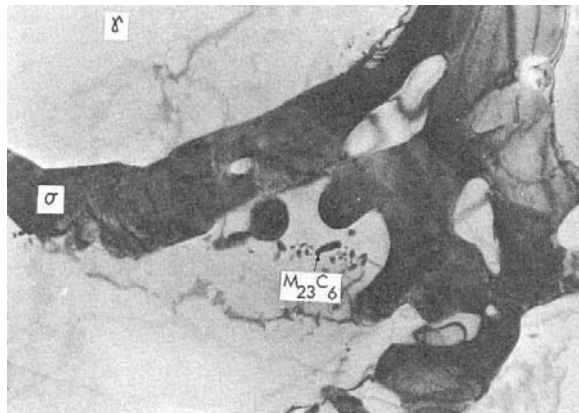
I 316-5 fanns det svaga indikationer på att en utskiljning i fasgränsen mellan delta ferrit och austenit hade bildats redan vid svetsning. Efter 0.5 timmars åldring vid 700°C hade 23-karbid bildats i korngränser och inuti delta ferriten. Karbider bildades även associerade med dislokationer. Efter 5 timmar kunde sigmafás och små mängder av Chi-fás observeras. Korngränser passerade även 23-karbid vilket ledde till isolerade 23-karbider i austenitfasen, figur 27.



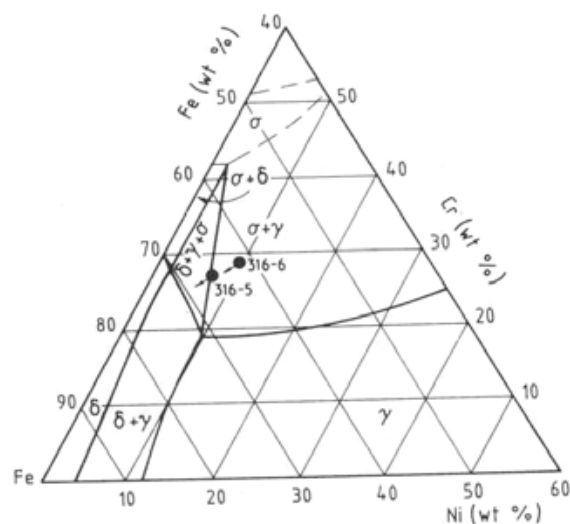
Figur 27: Sigmafás och 23-karbid i 316-5. 23-karbid har skiljts ut på ett eutektoidiskt vis efter 100 timmar vid 700°C förstoring approximativt 12500x, (Farrar, 1985)

I 316-6 skildes 23-karbid ut i svetsförbandet som små diskreta partiklar i korngränsen mellan deltaferrit och austenit. I motsats till 316-5 skiljdes det ut endast mindre mängd 23-karbid och sigmafás började skiljas ut på tidigt stadium. 23-karbid separerades helt från korngränserna och en upplösning av sfärodiserade partiklar kunde urskiljas, figur 28. Orsaken till denna skillnad förklarades genom att plotta Cr och Ni ekvivalenter i det isoterma snittet av Fe-Cr-Ni, figur 29. För prov 316-5 är delta ferriten stabil då den ekvivalenta sammansättningen ligger i trefasområdet ferrit, austenit och sigmafás. Detta betyder att ferrit, austenit och sigmafás är stabila. I prov 316-6 faller sammansättningen i tvåfasområdet sigmafás och austenit, dvs. ferriten är inte stabil. Då ferriten inte är stabil

löser den upp sig snabbare i prov 316-6 än i 316-5, där ferriten är stabil. Detta underlättar bildandet av sigmafas eftersom denna bildas ur ferriten. I 316-5 bildades stora mängder av 23-karbid som var rik på Mo. Denna omvandlades även till 6-karbid



Figur 28: Komplex omvandling till en blandning av intermetallisk sigmafas och 23-karbid i 316-6 värmebehandlat 100 timmar vid 700°C, förstoring approximativt 9200x (Farrar, 1985)



Figur 29: Isotermt snitt vid 700°C i det ternära Fe-Cr-Ni systemet med legeringarna 316-5 och 316-6 inlagda, (Farrar, 1985)

Farrar (1985) drog följande slutsatser:

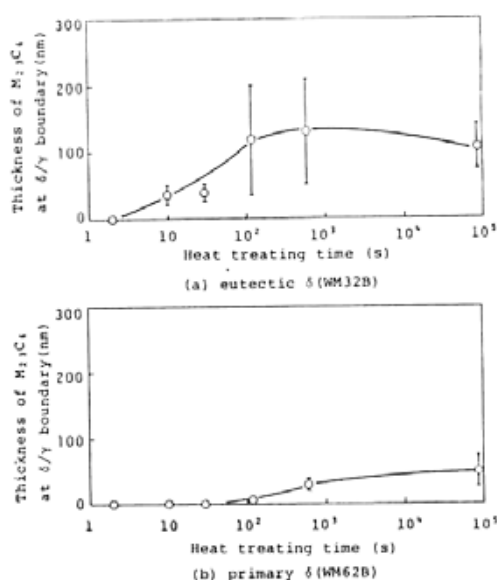
- Åldring vid 700°C resulterar i att deltaferrit omvandlas till 23-karbid och sigmafas
- Omvandlingshastigheten beror på den ursprungliga segringen av Cr och Mo.
- 23-karbid bildas i ferrit/austenitkorngränserna
- Om legeringen har en sammansättning i trefas området sigmafas/austenit/delta ferrit är omvandlingen långsam och resulterar primärt i austenit och 23-karbid
- Om sammansättningen är i tvåfasområdet austenit/sigmafas är omvandlingen snabb och resulterar i austenit och sigmafas
- Efter utarmning av kol i austeniten, genom utskiljningen av 23-karbid, vandrar austenitkorngränsen in i ferriten och lämnar 23-karbiderna isolerade i austenitkornen
- Vid mycket lång värmebehandling inkorporerades Mo i 23-karbiderna och denna omvandlades till 6-karbid

Gemensamt för de flesta studierna av svetsat 316 är att 23-karbid skiljs ut innan sigmafas. Onzawa *et al.* (1988) konstaterade att en tunn film av 23-karbid skiljs ut vid återvärmning av 316L. Tabell 6 visar kemisk sammansättning och ferrithalt i svetsarna. 23-karbidfilmen bildas först vid återvärmning i alla materialen som undersöktes. 23-karbid skildes även ut i ferriten, men då först efter det att en tunn karbidfilm skiljts ut i fasgränsen mellan austenit och ferrit. Tjockleken på denna tunna karbidfilm mättes upp för olika åldringstider för åldring vid 923K och 1123K figur 30a, b och 31 a, b. Värt att notera är att karbidfilmen är mycket tunn och kan ha missats i tidigare studier och i studier baserade på ljusoptisk mikroskopering. Den totala mängden karbid blir även liten varför den även kan hamna under detektionsgränsen vid extraktion och röntgenanalys.

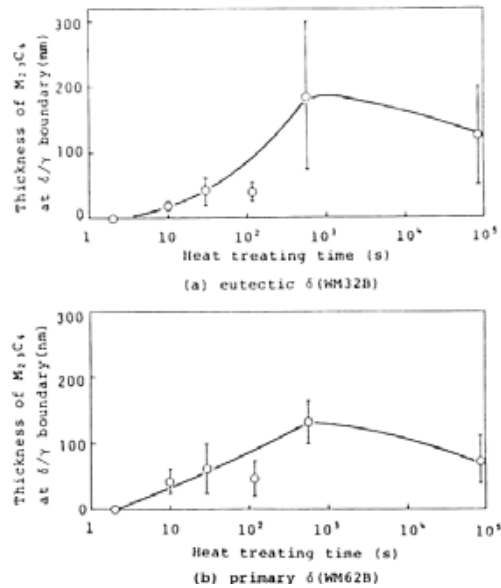
I WM32B skildes karbidfilmen ut redan efter 10 sekunder vid 923K och 1123K. Sigmafas uppträdde först efter 86400 sekunder vid 923k och 600 sekunder vid 1123K. I WM62B, med lägre kolhalt skildes karbidfilmen ut redan efter 120 sekunder vid 923K och 10 sekunder vid 1123K. Sigmafas uppträdde först efter 86400 sekunder vid 923k och 600 sekunder vid 1123K.

Tabell 6: Kemisk sammansättning på det undersökta svetsade materialet, (Onzawa *et al.*, 1988)

Typ	C	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	P	S	N	Ferrit
WM32B	0.030	18.71	13.65	2.13	0.59	1.37	0.024	0.009	0.031	2.7%
WM62B	0.025	18.19	12.12	2.20	0.57	1.38	0.024	0.008	0.033	6.3%



Figur 30: Tjocklek på karbidfilm vid uppvärmning till 923K, a) WM23B, b) WM62B (Onzawa *et al.*, 1988)



Figur 31: Tjocklek på karbidfilm vid uppvärmning till 1123K, a) WM23B, b) WM62B (Onzawa et al., 1988)

Betydelsen av ferrit framgår även i en studie av Wasnik *et al.* (2003) som utskiljningssekvensen i 316L undersöktes med avsikten att försöka identifiera orsaken till sensibilisering för IGC och IGSCC med utgångspunkten att kännedomen av de tidiga utskiljningstegen är okända. Materialet var ett helaustenitiskt material, dvs. helt utan ferrit. Det konstaterades att följande utskiljningssteg uppträdde i intervallet 400-500°C. Det bör här noteras att de två första skedena även kunde observeras vid 300°C inom ramen för 3 timmar.

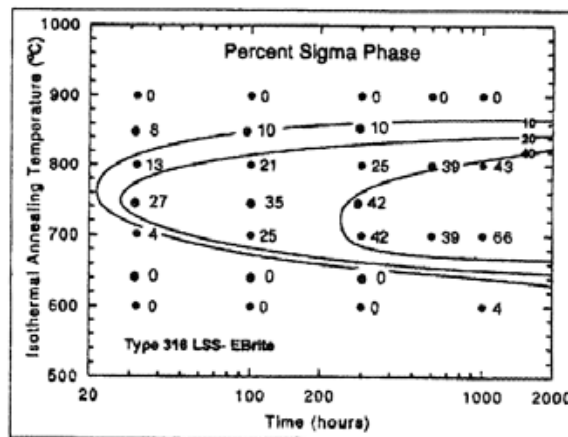
- Först skedet: Koherent utskiljning av okänd natur
- Andra skedet: Förgrovnig av den koherenta utskiljningen och initiering av korngränsutskiljning
- Tredje skedet: Utskiljning av sigmafasa
- Fjärde skedet: Utskiljning av 23-karbid

Koherent utskiljning rapporteras även av Sidhom och Portier (1989) En icosahedrisk fas (femfaldig symmetri, I-fasa) rapporterades ha skiljts ut i 316L anlöpt i 100 timmar vid 550°C i korngränsen vid ferritiska utskiljningar. I-fasen skiljs ut koherent med ferrit och är stabil vid 550°C. Vid högre temperaturer försvinner den i samband med att först 23-karbid skiljs ut och sedan skiljs sigmafasa ut. I-fasen konstaterades vara ett intermediärt steg för utskiljning av sigmafasen.

Wenman *et al.* (1999) studerade utskiljningen i 316 genom att valsa ihop 316L med ett ferritiskt rostfritt stål E-Brite™. Sammansättningen visas i tabell 7. Genom att analysera fasandelarna i fasgränsen kunde de konstruera ett tid-transformations diagram för sigmafasa, figur 32. De mätte även upp koncentrationsprofiler tvärs laminatgränsen. De profiler som mättes upp var kontinuerliga och visade inga anomaliteter som up-hill diffusion. Ingen uppgift om 23-karbid gavs.

Tabell 7: Sammansättningen hos 316L och E-Brite (Wenman et al., 1999)

Typ	C	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	P	S
E-Brite	0.0022	26.3	0.15	1.01	0.21	0.1	0.01	0.013
316L	0.018	16.16	10.1	2.61	0.67	1.68	0.034	0.12
	Al	Cu	Nb	Ti	N	Co	V	B
E-Brite	0.05	0.05	0.12	0.05	0.11	0.05	0.07	-
316L	-	0.37	-	0.002	0.035	-	-	-



Figur 32: Transformationsdiagram för 316L/E-Brite laminat (Wenman et al., 1999)

Gill *et al.* (1987) studerat sfärodiseringskinetiken hos sigma fasen för ett stål med sammansättningen i tabell 8. Det konstaterades att sfärodiseringshastigheten ökade med tiden och att ett mättnadsvärde nås. Minimitiden för sfärodisering påverkas av upplösningshastigheten hos delta ferriten och tillväxten av sigmafase vid alla temperaturer. Det gick att konstatera att vid 873K och 973K styrs sfärodiseringen av volymdiffusion medan den styrande mekanismen vid 1073K är ytdiffusion.

Tabell 8: Sammansättning på stål vid sfärodiseringsstudie och resultat (Gill et al., 1987),

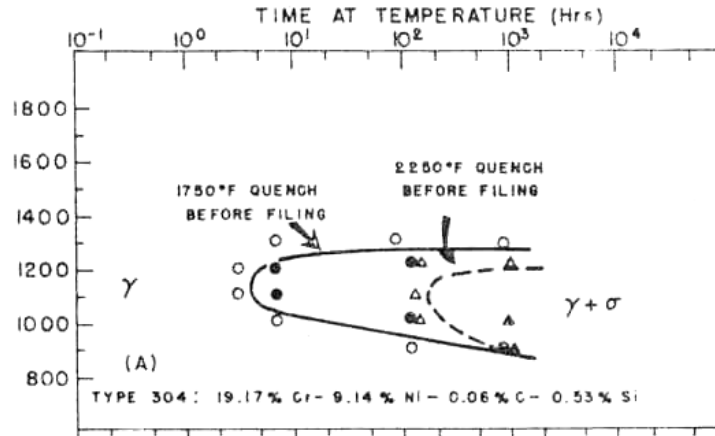
Typ	C	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	P	S	N
316L	0.02	18.96	11.26	2.59	0.31	1.75	0.02	0.01	0.052
Värmebehandling	Tid		I		S		L/R		
K	(Timmar)		(%)		(%)				
	873	20	50	10	5.4±0.8				
		200	50	16	3.5±0.3				
		2000	60	30	1.7±0.6				
		5000	70	40	1.6±0.1				
	973	20	60	20	3.4±0.4				
		200	60	20	2.9±0.4				
		2000	80	30	1.7±0.2				
		5000	80	30	1.9±0.2				
	1073	2	36	12	2.6±0.8				
		20	60	20	2.8±0.2				
		200	70	30	1.8±0.18				
		2000	90	40	1.5±0.15				
I=(Oberoendepartiklar)/(Totalt antal partiklar)									
S=(Antal sfärodiserade partiklar)/(Totalt anal partiklar)									
L/R=(Längd)/(Bredd)									

Daemen och Dept (1970) studerade påsvetsning av 316L. Vid svetsning anrikas Cr till deltaferriten till en nivå av 125% av austeniten. Mo anrikas på samma sätt till en nivå på 200%, medan Ni utarmas till en nivå på 60% av austeniten. Den maximala omvandlings-hastigheten för ferriten var vid 850°C, helt i enlighet med existerande Fe-Cr fasdiagram. Karbider skiljs ut i korngränser och då särskilt i korngränserna mellan deltaferrit och austenit. Omvandlingen till sigmafas bedömdes vara snabb under påsvetsning och följande karakteristika konstaterades:

- Omvandling till sigmafas sker utan att diffusion över längre avstånd sker.
- Omvandlingen startar i ferrit/austenit korngränser i de områden med högst Mo-halt
- ”Sigmafas-områdena” är en finskalig blandning av sigmafas och austenit med stor kontaktyta mellan austenit och sigmafas.
- Samansättningen hos denna finskaliga blandning är samma som för ursprunglig ferrit.
- Utskiljning av karbider verkar inte påverka utskiljningen av sigmafas
- Inga utarmade zoner har kunnat påvisas

4.1.2. Utskiljning i 304-stål

Kinetiken för utskiljningen av sigmafasen visas i figur 33 som ett tid-temperatur-transformations-diagram för ett helaustenitiska 304 stål (Hertzman, 1975).

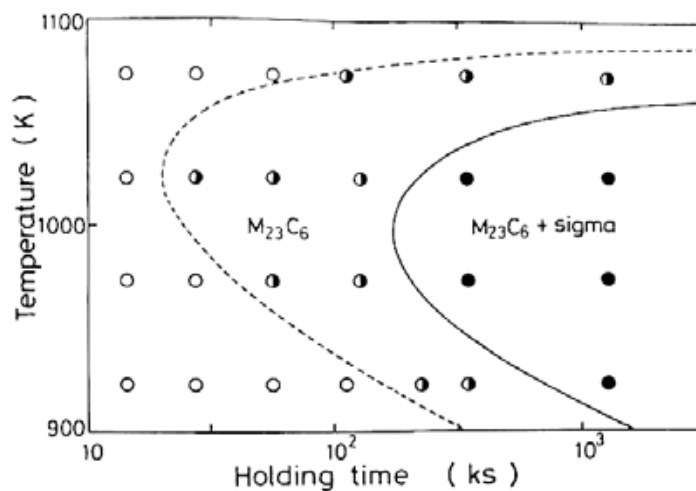


Figur 33: Kinetiken vid utskiljning av 23-karbid och sigmafas i 304 rostfritt stål. Temperaturen på Y-axeln är Fahrenheit (°F) (Hertzman 1975)

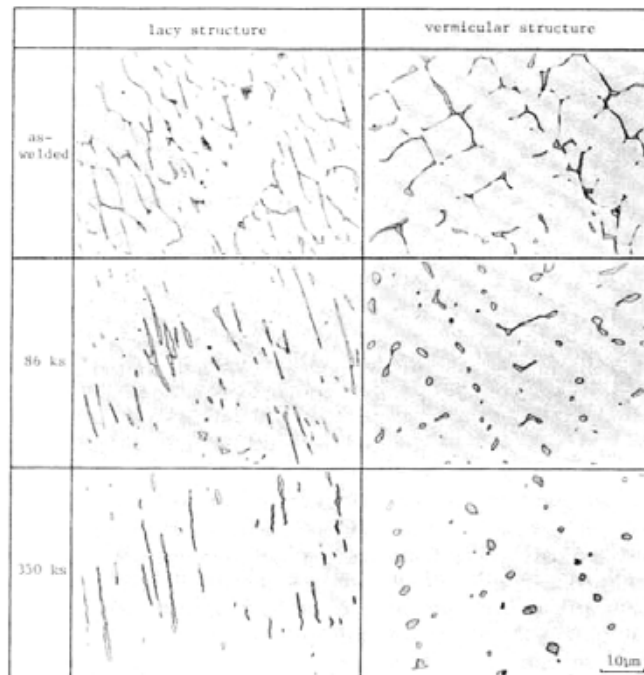
Kokawa *et al.* (1989) studerade utskiljningskinetiken hos sigmafasen och 23-karbid i ett 304L stål med sammansättningen i tabell 9. Svetsparametrarna var anpassade för att ge 8-11 % ferrit. Resultatet visas i figur 34. 23-karbid skiljs alltid ut före sigmafasen. Det visade sig att utskiljningen av sigmafasen var starkt kopplad till ferritens morfologi, figur 35. Utskiljningen av sigmafas börjar betydligt tidigare i vermikulär struktur ("vermiclar") vilket förklarades med skillnader i koherens mellan deltaferriten och austeniten.

Tabell 9: Sammansättning hos ett 304L stål (Kokawa *et al.*, 1989)

C	Cr	Ni	Si	Mn	P	S
0.025	18.4	9.54	0.61	0.95	0.034	0.007

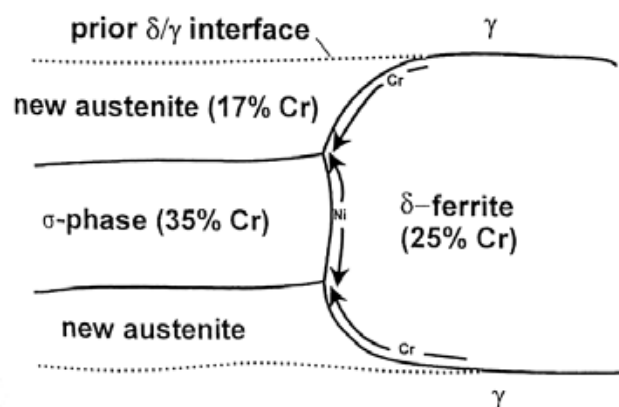


Figur 34: Tid-temperatur transformationsdiagram för ett 304L stål (Kokawa *et al.*, 1989)

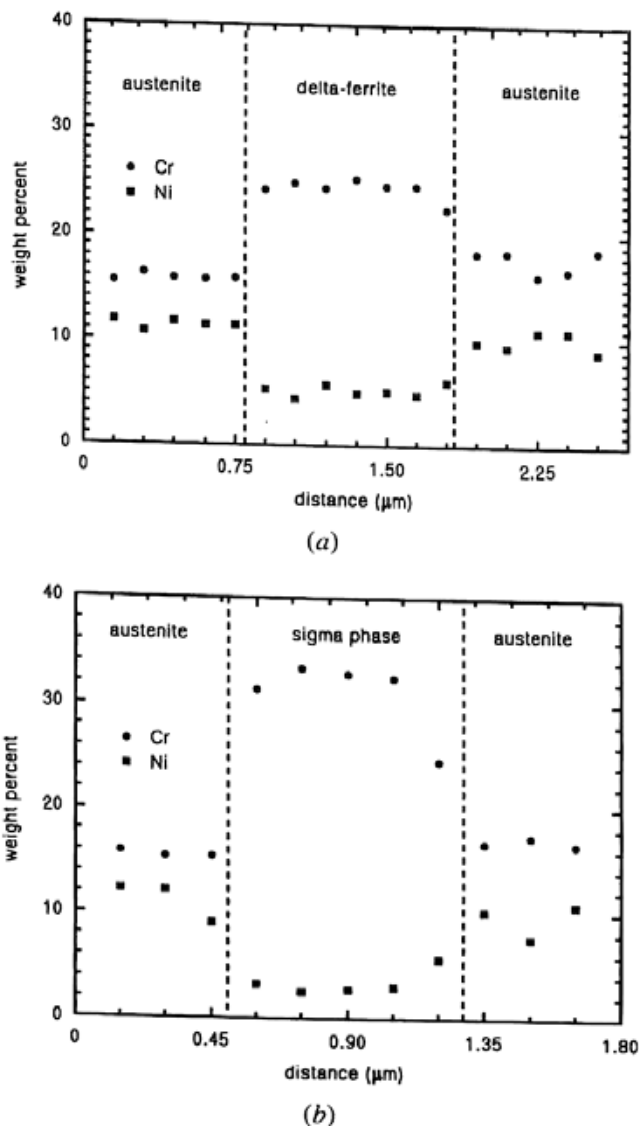


Figur 35: Mikrostrukturutveckling vid 973 K i "lacy"- och "vermicular"-ferrit (Kokawa *et al.*, 1989)

Tseng *et al.* (1994) studerade ett valsat och ferritstrimmigt 304L stålet (0.012%C, 18.99%Cr, 10.2%Ni, 1.7%Mn, 0.64%Si, 0.06%Co, 0.03%Mo, 0.03%N, 0.014P, <0.001%S). Utskiljningen skedde i två steg med en eutektoid utskiljning av austenit och 23-karbid från deltaferriten. En andra eutektoid reaktion skiljer ut austenit och sigmafas ut delta ferriten. Geometrin för denna reaktion var som visas i figur 36. Vid bildande av sigmafas sker en omfördelning av legeringselement illustrerat i figur 37. Ingen tydlig utarmad zon kan urskiljas.



Figur 36: Schematisk illustration av utskilningsförloppet i 304 L vid bildandet av sigmafas (Tseng *et al.*, 1994)



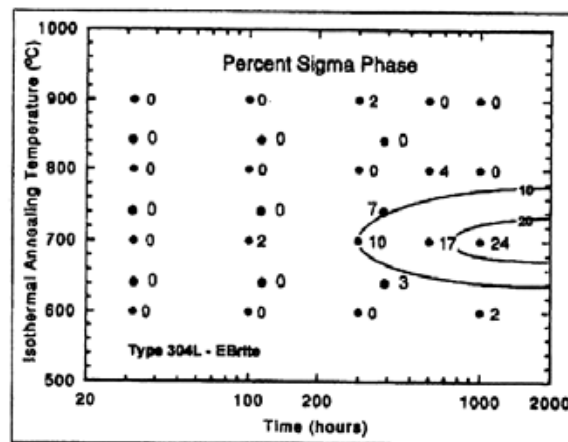
Figur 37. Uppmätta koncentrationsprofiler efter a) 30 minuter vid 720°C och b) 2 timmar vid 720°C (Tseng et al., 1994)

Med den föreslagna geometrin i figur 36 kommer tillväxthastigheten att styras av diffusion av Ni och Cr i deltaferriten förutsatt att kärnbildningsfrekvensen inte är begränsad. Vitek och David (1986) studerade 308 stål med hög kolhalt och 308CRE med lägrekolhalt. De kunde konstatera att utskiljningen av 23-karbid orsakade Cr-utarmning vilket i sin tur resulterade i att sigmafas fick svårare att kärnbildas. Detta ledde dem fram till slutsatsen att anrikningen av Cr från deltaferriten till sigmafasen inte är begränsande, utan sigmafasens tillväxt är kärnbildningsstyrd.

Wenman et al. (1999) studerade utskiljningen av sigmafas genom att valsa ihop 304L med ett ferritiskt rostfritt stål E-Brite™. Sammansättningen visas i tabell 10. Genom att analysera fasandelarna i fasgränsen kunde de konstruera ett tid-transformations diagram, figur 38. De mätte även upp koncentrationsprofiler tvärs laminatgränsen. De profiler som mättes upp var kontinuerliga och visade inga anomaliteter som up-hill diffusion. Ingen uppgift om 23-karbid gavs.

Tabell 10: Sammansättningen hos 304L och E-Brite (Wenman et al., 1999)

Typ	C	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	P	S
E-Brite	0.0022	26.3	0.15	1.01	0.21	0.1	0.01	0.013
316L	0.026	18.5	9.18	0.27	0.42	1.75	0.031	0.016
	Al	Cu	Nb	Ti	N	Co	V	B
E-Brite	0.05	0.05	0.12	0.05	0.11	0.05	0.07	-
316L	0.002	0.37	0.009	0.002	0.061	-	-	0.003



Figur 38: Transformationsdiagram för 316L/E-Brite laminat (Wenman et al., 1999)

4.2. Inverkan av mekaniska spänningar på kinetiken

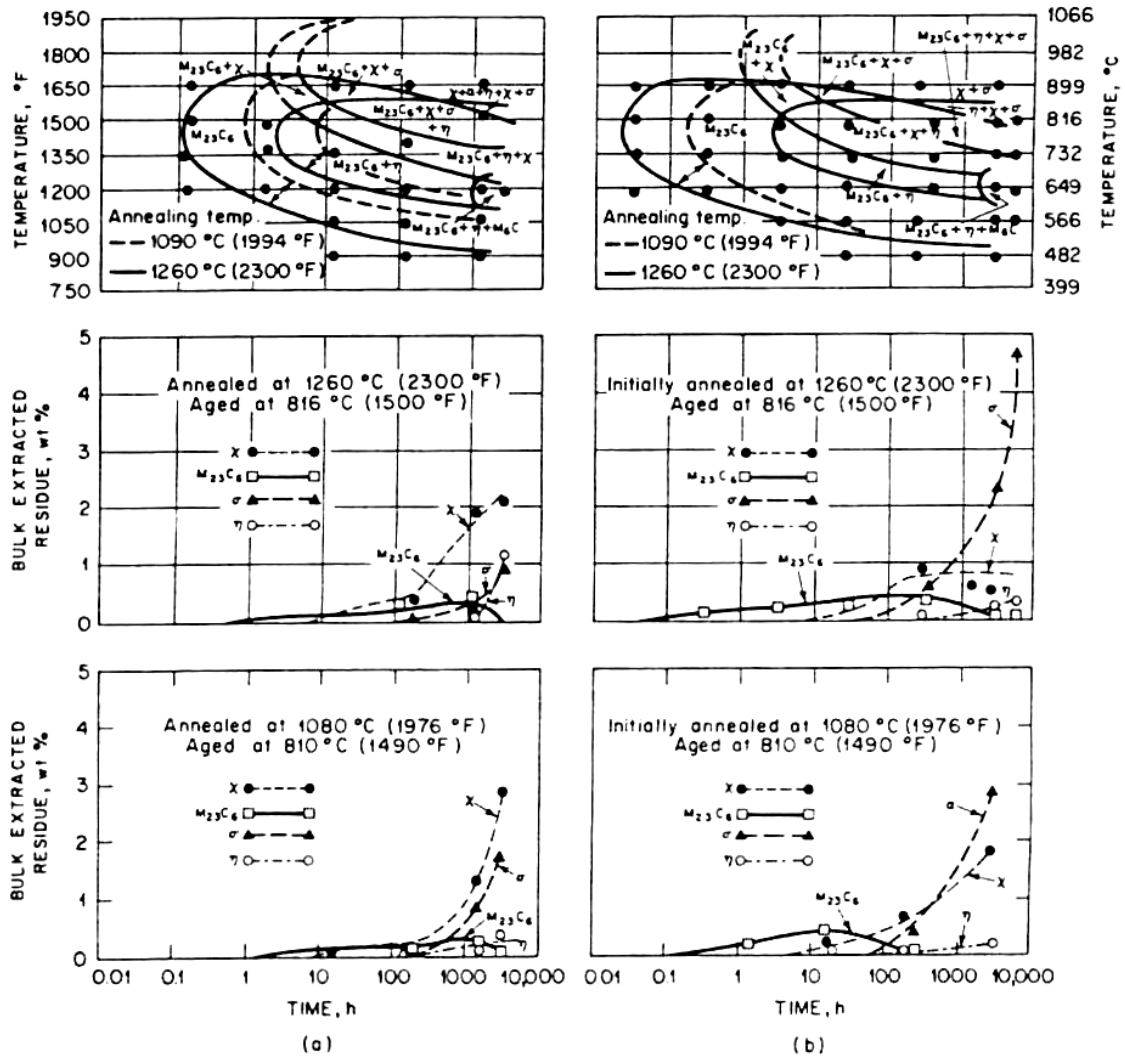
4.2.1. Utskiljning i 316-stål

Sasmal (1982) konstaterade att kallbearbetning ökade utskiljningshastigheten men påverkade inte utskiljningssekvensen i 316L. Sigmafasen kunde bildas på två olika sätt. Chi och sigmafas kunde bildas genom oberoende kärnbildning och tillväxt alternativt genom sönderfall av 23-karbid varvid sigmafas och Chifas ligger nära varandra i klusters.

Peckner och Bernstein (1977) konstaterar som Sasmal (1977) att kallbearbetning påskyndar de flesta utskiljningsförlopp i austenitiska rostfria stålen. Utskiljningssekvensen i 316L uppvisar ett komplext förlopp involverande flera olika faser, figur 39a och 39b. Stålet analyserat i figur 39a är glödgat och anlöpt. Stålet i figur 39b är glödgat, kallbearbetat (20%) och anlöpt.

Peckner och Bernstein (1977) kommer även fram till att utskiljningssekvensen är oförändrad, däremot förändras andelen av de olika faserna. Den första fasen som skiljs ut är 23-karbid oavsett kallbearbetning och anlöpningstemperatur. Effekten av kallbearbetningen är störst på utskiljningsförloppet av 23-karbid. 20% deformation resulterar i att 23-karbid bildas på 1/10-del av tiden i kallbearbetat tillstånd jämfört med glödgat tillstånd. Den andra intermetalliska fasen som skiljs ut är chi-fas följt av sigma fas. Värt att notera är att kallbearbetning får chi-fasen att tillväxa långsammare än sigmafasen och att i kallbearbetat tillstånd och anlöpning vid 816°C dominerar sigmafasen utskiljningsbildningen efter lång tid. I ett glödgat tillstånd hämmas sigmafasen av en högre glödningstemperatur. Värt att notera

är även att 23-karbidet löses upp och när sigmafasen når nivåer kring 1-2% försvinner 23-karbidet. Detta liknar förloppet i rapporterat av Gill *et al.* (1989).



Figur 39: Utskilningsförlopp vid anlöpning för ett glödlat 316L rostfritt stål vid två olika glödningstemperaturer (Peckner och Bernstein, 1977)

a) Odeformerat efter glödning

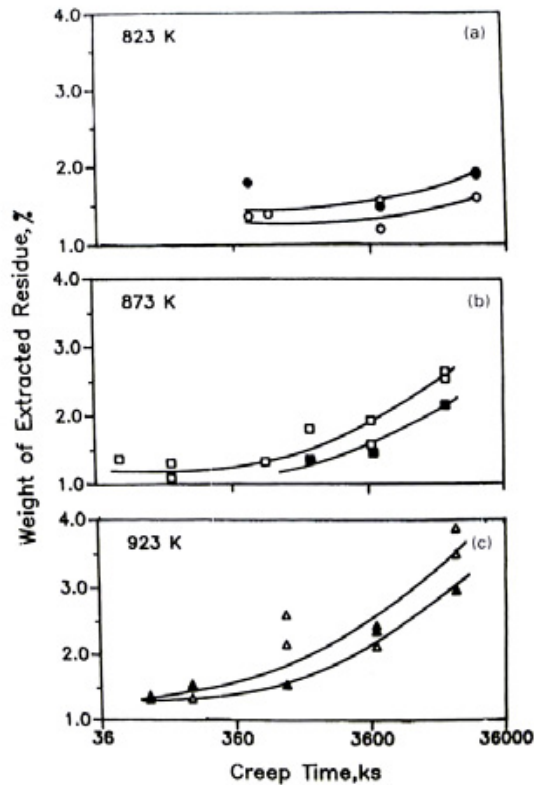
b) Kallbearbetat (20%) efter glödning

Matthew *et al.* (1994) undersökte 316 nuclear grade svetsmetall avsett för Breeder reaktor komponenter genom krypprovning. Skillnaden mellan belastat och obelastat material undersöktes dels genom att ta prover från den deformerade tunna delen av provet och dels från den tjockare odeformerade ändan av provet. Tabell 11 visar resultatet från undersökningen.

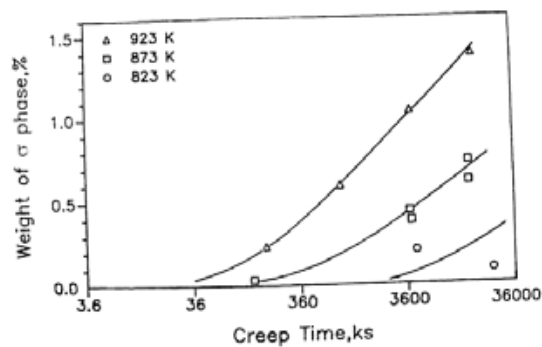
Mängden utskiljda partiklar med och utan belastning visas i figur 40. Mängden utskiljd sigmafas i det belastade delen av provet visas i figur 41. Inverkan av spänningen på karbid-fasen var inte klar då alla mätvärden återfanns inom det förväntade intervaller med $1.43\% \pm 0.4\%$ ($\text{Cr}_{17}\text{Fe}_5\text{Mo}_2$) C_6 . Karbidinnehållet i den obelastade delen var slumpmässigt inom detta intervall medan det i den belastade delen visade en trend inom osäkerhetsinter-

vallen med en trend med ökande halt från den undre gränsen till den övre gränsen med ökande tid. Sigmafasen visade ett helt annat beteende i den obelastade delen. Vid 823 K var mängden sigmafas mindre än 0.25% när den väl detekteras. Vid 873 K kunde den identifieras vid den längsta tiden. Vid 923 K bildades den tidigare, men släpade efter i mängd utskild fas. Slutsatsen är att utskiljningen av sigmafas är gynnad av spänning

Vid 823 K omvandlades ferriten inte helt under experimentets varaktighet (22320 ks / 6200 timmar). Vid 923 K hade ferriten omvandlats helt innan 3600 ks eller 1000 timmar.



Figur 40: Total mängd utskiljda partiklar. Fyllda symboler visar innehåll i prov från obelastade delar medan öppna symboler visar innehåll från belastade delar av provet, (Matthew et al., 1994)



Figur 41: Utskiljd sigmafas i den belastade delen, (Matthew et al., 1994)

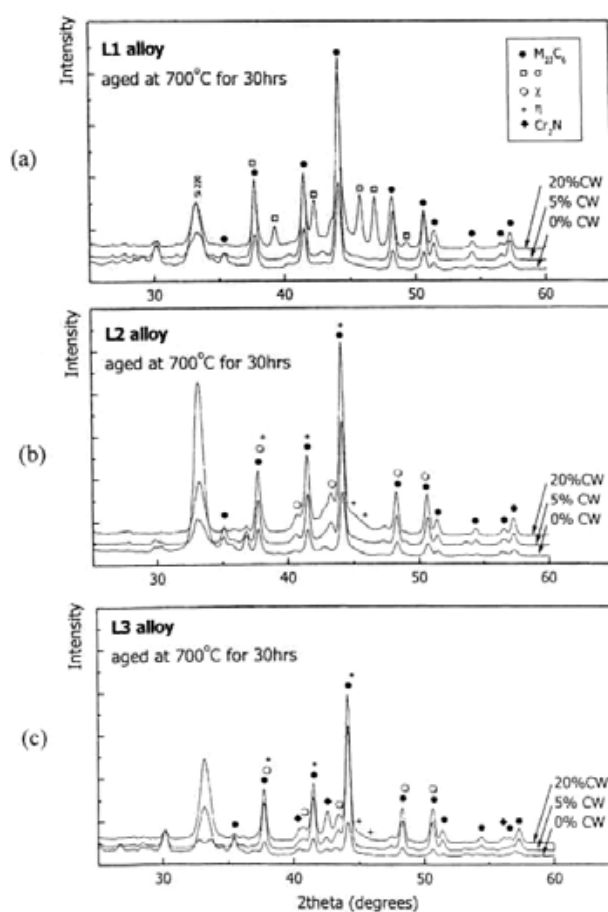
Tabell 11. Typ av utskiljning, omfattning samt tid till brott och belastning, (Matthew et al., 1994)

Temperatur (K)	Spänning (MPa)	Tid till brott (ks)	Typ av utskiljning	
			Belastad del	Obelastad del
823	335	215	Karbid(s)	*
	295	470	*	Karbid(s)
	275	650	Karbid(s)	Karbid(s)
	245	4320	Karbid(s) Sigmafas(w)	Karbid(s) Sigmafas(w)
	215	22320	Karbid(s) Sigmafas(w)	*
873	275	55	Karbid(s) Sigmafas(w)	*
	245	125	Karbid(s) Sigmafas(w)	*
	215	650	Karbid(s) Sigmafas(w)	*
	195	1330	Karbid(s) Sigmafas(w)	Karbid(s)
	175	3780	Karbid(s) Sigmafas(m)	Karbid(s)
	155	13500	Karbid(s) Sigmafas(s)	Karbid(s) Sigmafas(s)
923	195	90	Karbid(s) Sigmafas(w)	*
	175	180	Karbid(s) Sigmafas(m)	*
	145	865	Karbid(s) Sigmafas(s)	Karbid(s) Sigmafas(w)
	120	3960	Karbid(s) Sigmafas(s)	*
	95	15480	Karbid(w) Sigmafas(s)	Karbid(s)
(s) = stark	(m) = medium	(w) = svag	* = ej analyserat	

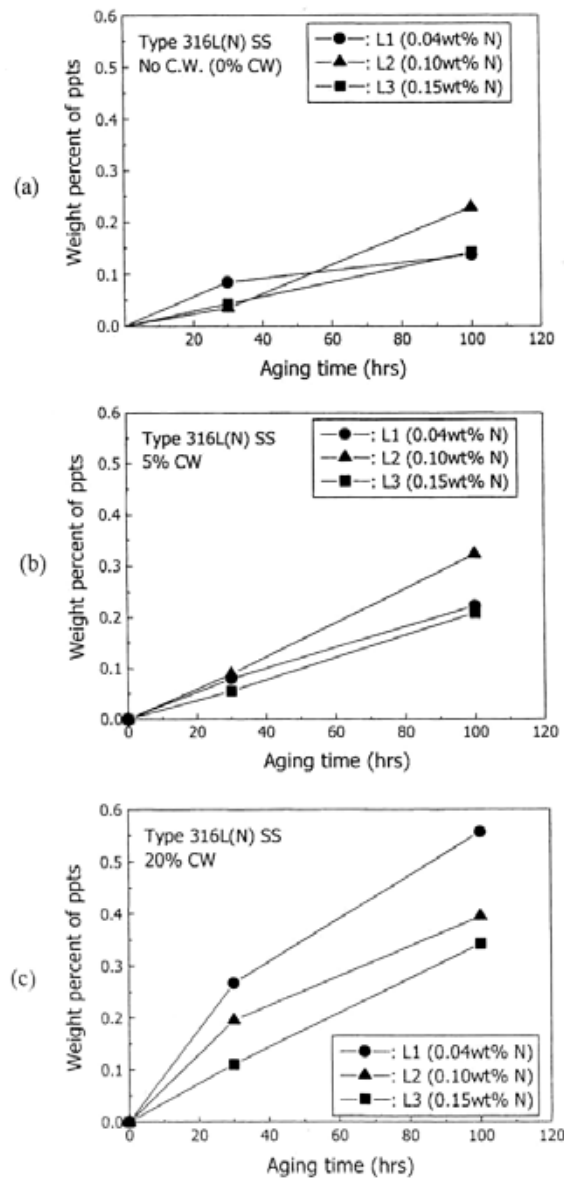
Oh och Hong (2000) studerade inverkan av kvävehalt och kallbearbetning. Det bör här noteras att materialet var austenitiskt. I tabell 12 finns sammansättningen på de tre studerade kvävelegerade stålen. Samtliga legeringar upplösningsbehandlades vid 1100°C i 30 minuter. Åldring skedde sedan vid 700°C i upp till 100 timmar. En del prov kallbearbetades innan åldringen. 23-karbid förekommer i samtliga prov. Chi-fas bildas i de två legeringarna med högre kvävehalt, medan kromnitrid endast återfinns i den legeringen med högst kvävehalt. figur 42. Total mängd utskiljningar visas i figur 43. Kallbearbetning konstaterades öka utskiljningshastigheten. Det bör här noteras att sigmafase endast återfanns i den legering med lägst kvävehalt och 20% reduktion vid kallbearbetning. Sigmafase var då också endast närvarande i rekristalliserade områden.

Tabell 12: Kväve legerade lågkolhaltiga legeringar studerad (Oh och Hong, 2000)

Typ	C	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	P	S	Cu	N
L1	0.018	17.78	12.21	2.36	0.67	0.95	0.006	0.002	0.20	0.042
L2	0.019	17.23	12.46	2.38	0.70	0.97	0.007	0.002	0.21	0.103
L3	0.023	17.18	12.19	2.41	0.67	0.96	0.007	0.002	0.21	0.151



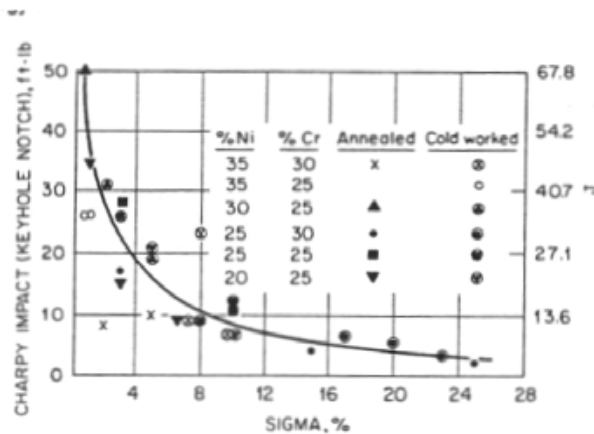
Figur 42: Röntgenspektrum visande utskiljda faser, (Oh och Hong, 2000)



Figur 43: Total mängd utskiljda partiklar, (Oh och Hong, 2000)

5. Sigmafasens inverkan på mekaniska egenskaper

Peckner och Bernstein (1977) konstaterar att sigmafasens inverkan på mekaniska egenskaper är komplex och beroende av utskiljningens morfologi. Vid rumstemperatur är sigmafasens inverkan i första hand en minskad slagseghet, figur 44. Beroende av morfologin kan en minskad seghet också erhållas vid högre temperatur. Vid temperaturer högre än 650°C anses sigmafasens inverkan på slagsegheten inte vara något problem längre.



Figur 44: Inverkan av närvaron av sigmafase på slagseghet vid rumstemperatur Peckner och Bernstein (1977)

Hall och Algie (1966) konstaterade att sigmafasen påverkar följande egenskaper

- Kryphållfastheten ökar för temperaturer upp till 760°C för kort exponering med deformationshastigheter på 1 % / timma
- Vid låg töjningshastighet minskar kryphållfastheten
- Sigmafasen ökar på kort sikt sträck- och brottgräns
- Sigmafasen minskar duktiliteten vid rumstemperaturer men duktiliteten återställs med ökande temperatur och är återställd kring 595°C-650°C
- Austenitens kornstorlek är av samma betydelse för högttemperaturegenskaperna som sigmafasen
- Sigmafasens storlek och fördelning är väsentlig för styrka och duktilitet

En slutsats av Hall och Algies (1966) arbete är att förekomst av Sigmafase inte alltid är negativ.

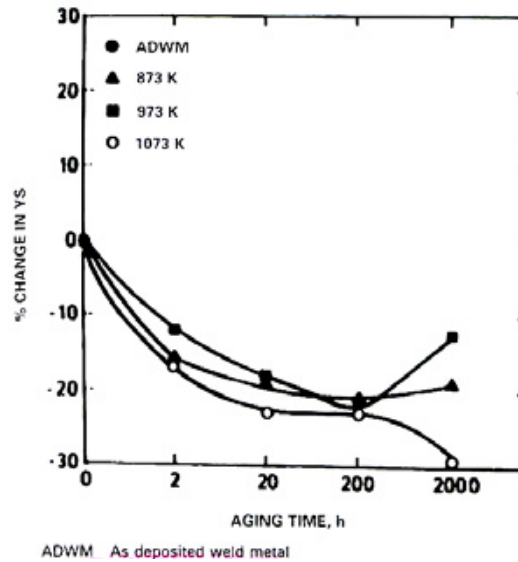
5.1. Mekaniska egenskaper i 316-stål

Shaik *et al.* (1994) undersökte sigmafasens inverkan på de mekaniska egenskaperna i ett 316L stål. Inverkan av sträckgränsen visas i figur 45. Den snabba förändringen i sträckgräns tyder på att dels inverkan från en minskad lösningshärdningseffekt och dels på en minskad andel ferrit.

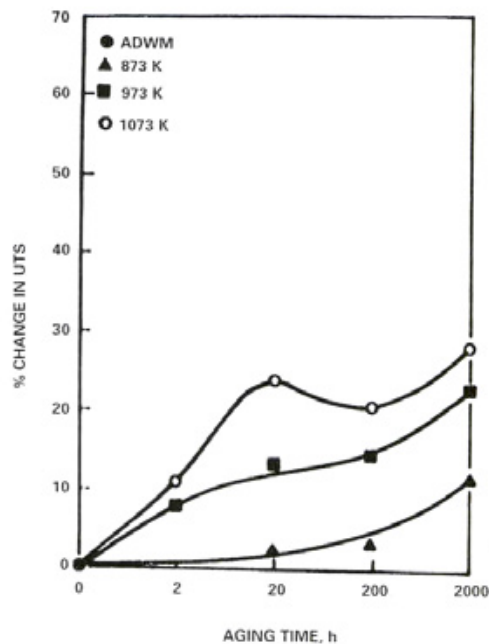
Inverkan på brottgränsen visas i figur 46a och 46b. Ökningen beror på att sammanhängande områden av sigmafase bildas och ger ett starkt positivt bidrag till brottstyrkan. Att brottstyrkan minskar något för den högsta temperaturen beror på att sigmafasen genomgår en sfärodisering och kontinuiteten i sigmafasen minskar med en minskad brottgräns som följd.

Vid låg åldringstemperatur ökar duktiliteten med åldringstiden medan för högre temperaturer sjunker den mestadels, figur 47a. Vid lägre temperaturer och kortare tider dominerar i första hand minskningen av lösningshärdningseffekten och effekten av minskad andel ferrit. Vid högre temperaturer skiljs sigmafasen ut snabbare och bildar ett nätverk som

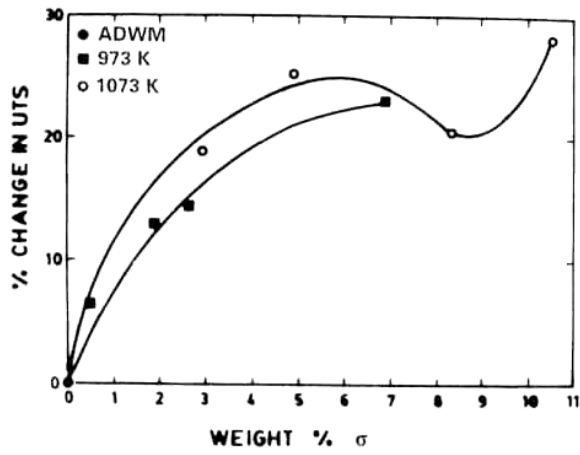
sänker duktiliteten. I figur 47b visas effekten av andelen utskild sigmafäsa. Tydlig negativ effekt på duktiliteten visas för åldring vid 973K över 2% sigmafäsa. För 1073 K är alla uppmätta värden försämring vilket även ges av att den minsta halten sigmafäsa är 3 %. Vid 873K som åldringstemperatur visas ett maximum i duktilitet vid 1 % men bidraget är fortfarande positivt vid 3%.



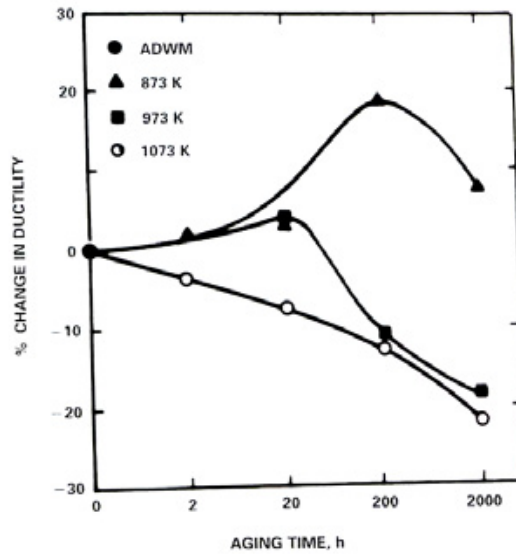
Figur 45: Inverkan av åldringstiden på sträckgränsen (Shaik et al., 1994)



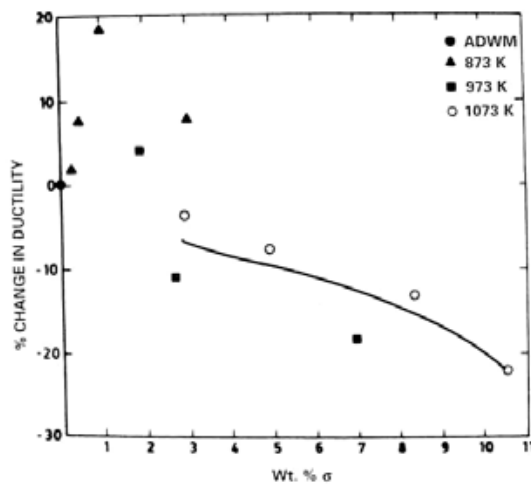
Figur 46a: Inverkan av åldringstiden på brottgränsen (Shaik et al., 1994)



Figur 46b: Inverkan av mängden sigmafás på brottgränsen (Shaik et al., 1994)

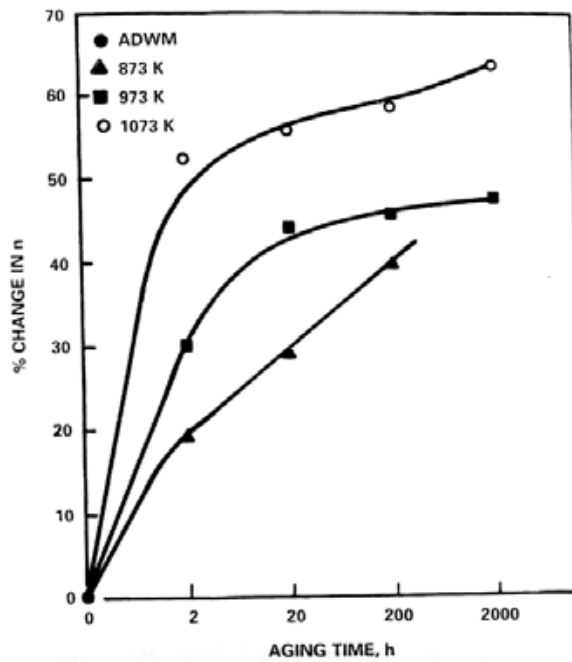


Figur 47a: Inverkan av åldringstiden på duktilitet (förändring av brottförlängning) (Shaik et al., 1994)

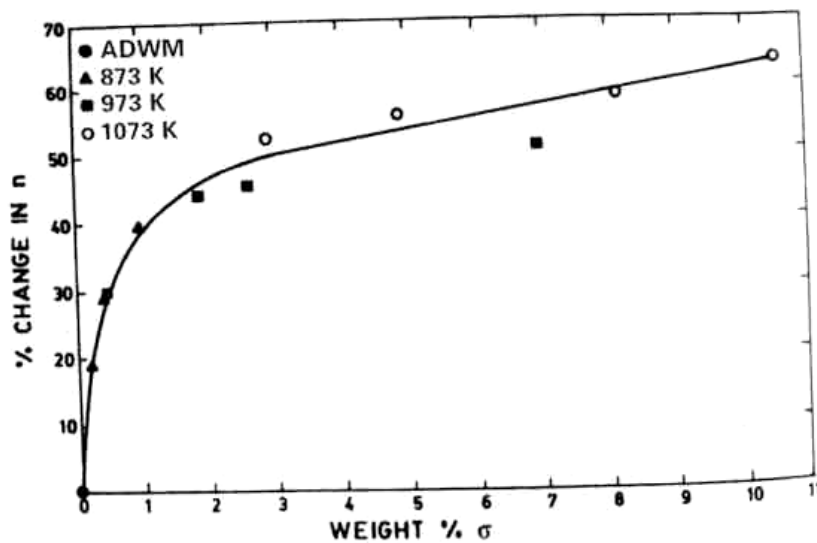


Figur 47b: Inverkan av andel sigmafás på duktilitet (förändring av brottförlängning) (Shaik et al., 1994)

Deformationshårdnandets beroende av tid och temperaturen är systematiskt och logiskt från tid och temperatur synvinkel, figur 48a. Beroendet blir ändå klarare vid en jämförelse med andelen sigmafasa, figur 48b. Det initiala snabba ökandet i deformationshårdnande beror på att antalet partiklar som skiljs ut ökar snabbt och att detta har en snabbt ökande effekt på partikel/dislokations interaktion. Allteftersom att andelen sigmafasa ökar kommer nybildandet av partiklar att minska vilket leder till att deformationshårdnandeökningen avtar då ökningstakten i partikel/dislokations interaktionen inte ökar lika fort längre.



Figur 48a: Inverkan av åldringstiden deformationshårdnandet (Shaik et al., 1994)

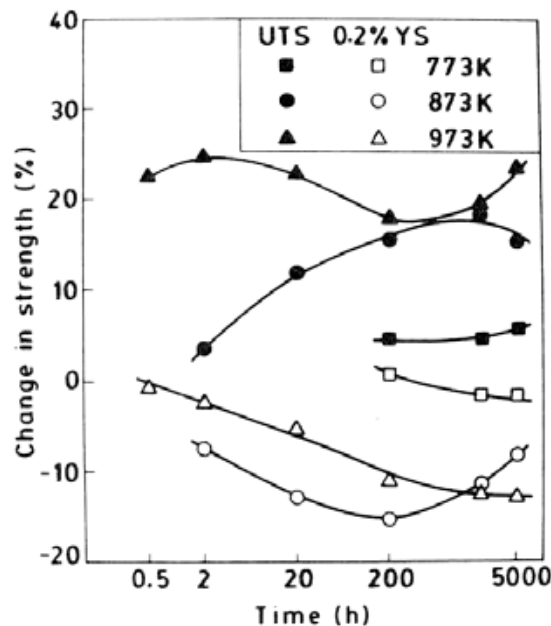


Figur 48b: Inverkan andel sigmafasa deformationshårdnandet (Shaik et al., 1994)

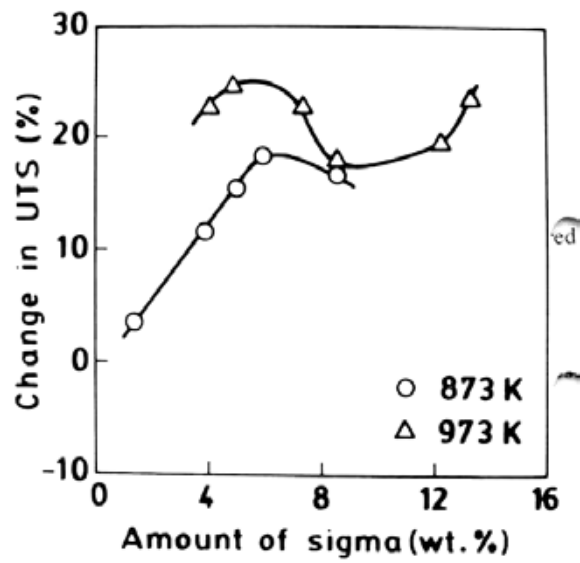
Gill *et al.* (1989) gjorde en liknade undersökning som Shaik *et al.* (1994). I figur 49 visas inverkan av åldringstiden på sträckgränsen. Initialt minskar sträckgränsen beroende på, i första hand, att ferrithalten minskar och i andra hand på att utskiljningen av 23-karbid och sigmafas utarmar grundmassan på C, N, Cr och Mo vilket minskar lösningshärtningsbidraget. Sfärodisering av den bildade sigmafasen kan även ge ett litet bidrag vilket även förslagits av Gill *et al.* (2000). Ökningen i sträckgräns är mest framträdande efter lång tid vid 873 K och beror på upplösningen av 23-karbid vilket leder till att austeniten blir hårdare och att sigmafasen bildar hårda partiklar med en viss grad an kontiguitet. Förloppet liknar det som Shaik *et al.* (1994) fann i sin undersökning.

Inverkan av sigmafasen på brottgränsen visas i figur 50. Brottgränsen ökar på grund av att ett mer eller mindre kontinuerligt nätverk av sigmafas bildas vid 973 K. Vid 873 K är andelen sfärodiserade partiklar större vilket resulterar i lokala spänningskoncentrationer som blir övermäktiga för den relativt svaga austenit/ferrit korngränsen. Gill *et al.* (1989) undersöker stålet vid längre åldringstider än Shaik *et al.* (1994) och ser inverkan av större fraktioner av sigmafas. I figur 51 visas den relativa förändringen i brottförlängning som funktion av sigmafas. Denna visar tydligt att sigmafasen minskar brottförlängningen kraftigt vilket är ett väntat beteende med en spröd fas i en mjukare matris.

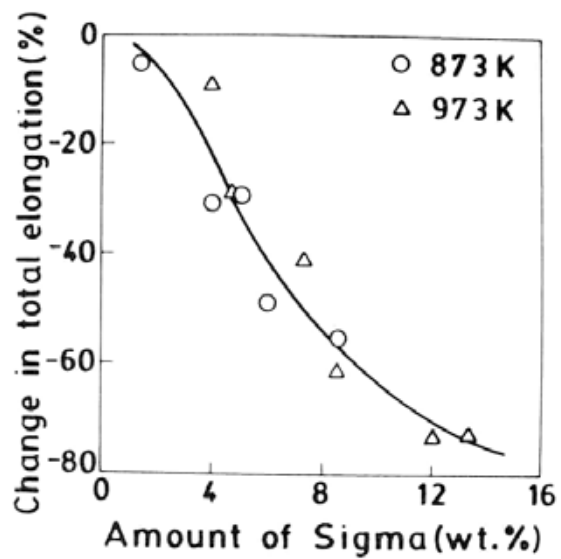
I figur 52 visas deformationshårdnandet som funktion av andelen sigmafas. Denna visar ett tydligt linjärt samband upp till 7% sigmafas. Detta tyder på ett direkt samband mellan odeformerade sigmafaspartiklar och dislokationer i austeniten.



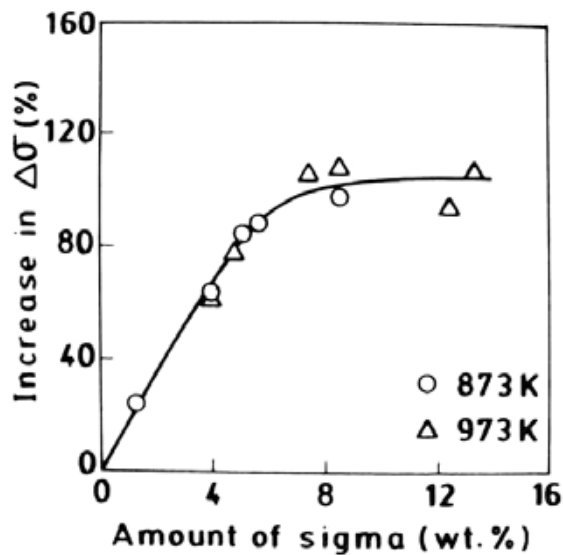
Figur 49: Inverkan av tiden vid olika temperaturer på sträckgränsen och brottgränsen (Gill *et al.*, 1989)



Figur 50: Inverkan av mängden sigmafás på brottgränsen (Gill et al., 1989)



Figur 51: Inverkan av andel sigmafás på brottförlängningen (Gill et al., 1989)



Figur 52: Inverkan andel sigmafas deformationshårdandet (Gill *et al.*, 1989)

Onzawa *et al.* (1987) studerade slagsegheten. I ett helaustenitiskt stål påverkades inte slagsegheten vid återvärmning medan det påverkades starkt då deltaferrit fanns närvarande. Detta berodde på utskiljning av 23-karbid och sigmafas i gränsen mellan deltaferrit och austenit.

Kryp beteendet har studerats av flera forskare. Sasikala *et al.* (2000) studerade svetsat material. Tid till brott vid krypprovning för svetsat material i det kritiska temperaturintervallet för sensibilisering var en faktor 5-10 gånger kortare. Kryphastigheten i svetsen var en faktor 10 mindre än för basmaterialet. Värt att notera var att svetsmetallen ändrade beteende då sigmafas bildades. Hongo *et al.* (1999) studerade ett material som innehöll 0.009%C och 0.07%N, avsett för Fast Breeder Reaktorer. De fann att kvarvarande mängd ferrit var konstant vid brott oberoende av tiden till brott vid 823K. Vid 873K avtog mängde ferrit vid brott för att nå 0% efter 30000 timmar. Delta ferriten hade då omvandlats till 23-karbid, sigmafas och lavesfas. Sprickpropageringen gick i gränssytan mellan ferritfasen och sigmafasen. Sigmafasen uppträdde som ett kontinuerligt nätverk vid 873K.

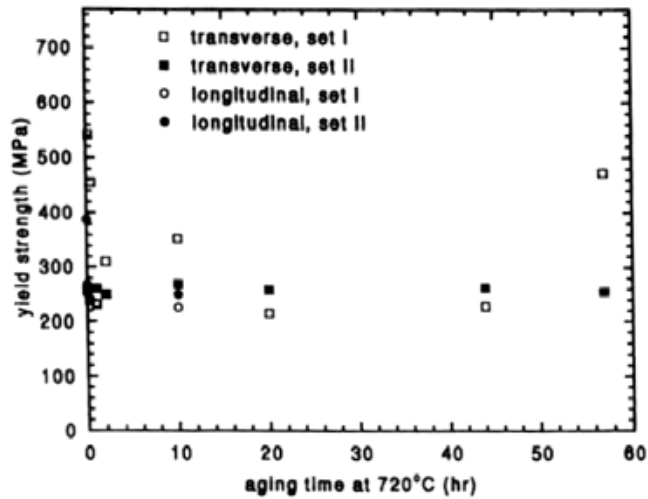
Nagesha *et al.* (1999) undersökte ett svetsförband vid lågcykelutmattning (LCF) vid 500°C, 550°C och 600°C. Svetsförbandet bestod av 316 som tillsats material och 316L(N) som basmetall. Tillsatsmaterialet visade större utmattningshållfasthet än basmetallen vid 550°C och $\epsilon = 3 \times 10^{-4} s^{-1}$ och vid 600°C och $\epsilon = 3 \times 10^{-3} s^{-1}$. Orsaken till detta berodde på omvandlingen från ferrit till sigmafas.

Duktil spricktillväxt studerades av Baladon *et al.* (1983). De konstaterade att J_{IC} och dJ/da påverkades inte nämnvärt av närvaron av korngrännsutskilda 23-karbider och deltaferrit. Motståndet mot spricktillväxt var väsentligen lägre vid 550°C än vid rumstemperatur.

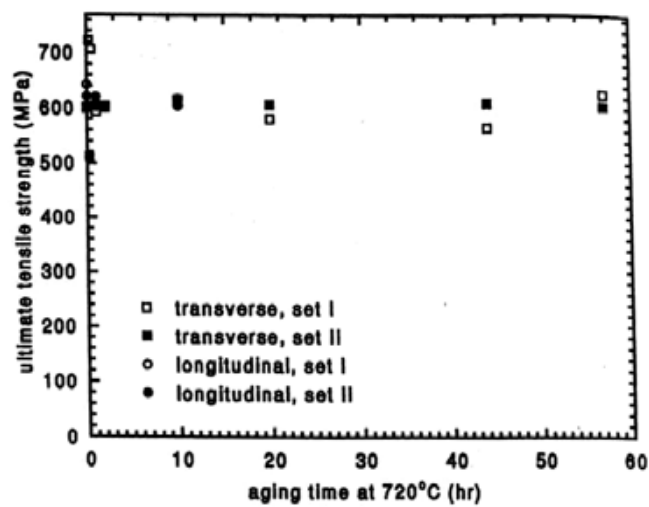
5.2. Mekaniska egenskaper i 304-stål

Tseng *et al.* (1994) studerade ett 304L stålet (0.012%C, 18.99%Cr, 10.2%Ni, 1.7%Mn, 0.64%Si, 0.06%Co, 0.03%Mo, 0.03%N, 0.014P, <0.001%S) som var valsat och uppvisade en typisk ferritstrimmighet. Då materialet var strimmigt togs prover i längsriktningen och i tvärsriktningen. Sträckgränsen och brottgränsen är endast lite påverkad av anlöpningen,

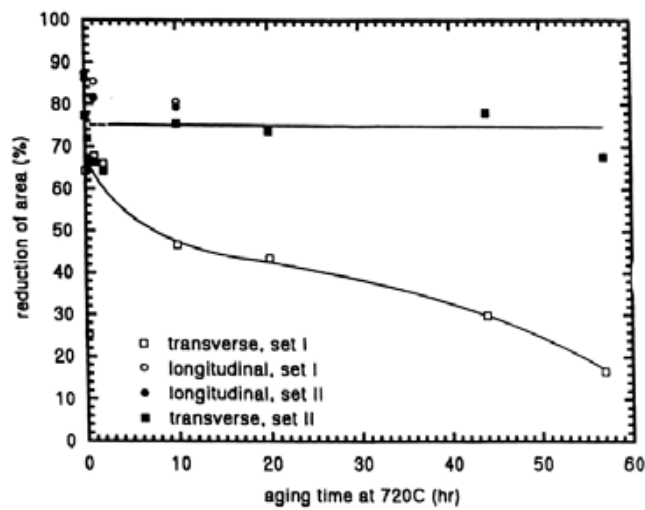
figur 53 och 54. Brottför längningen är dock kraftigt påverkad i tvärsriktningen, figur 55. Den bildade 23-karbiderna orsakar spänningskoncentrationer som genererar mikroporer medan sigmafasen fallerar genom klyvbrott i tvärsriktningen



Figur 53: Sträckgränsen som funktion av åldring vid 720°C i 304L stål (Tseng et al., 1994)

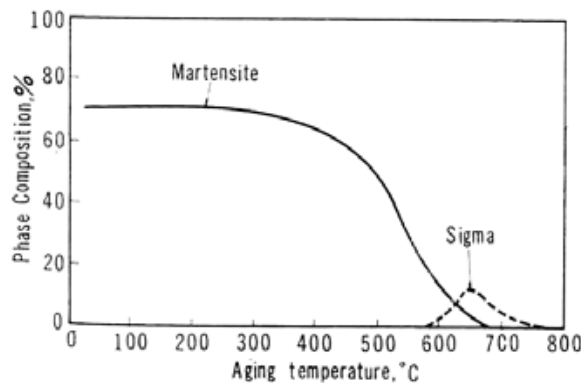


Figur 54: Brottgränsen som funktion av åldring vid 720°C i 304L stål (Tseng et al., 1994)



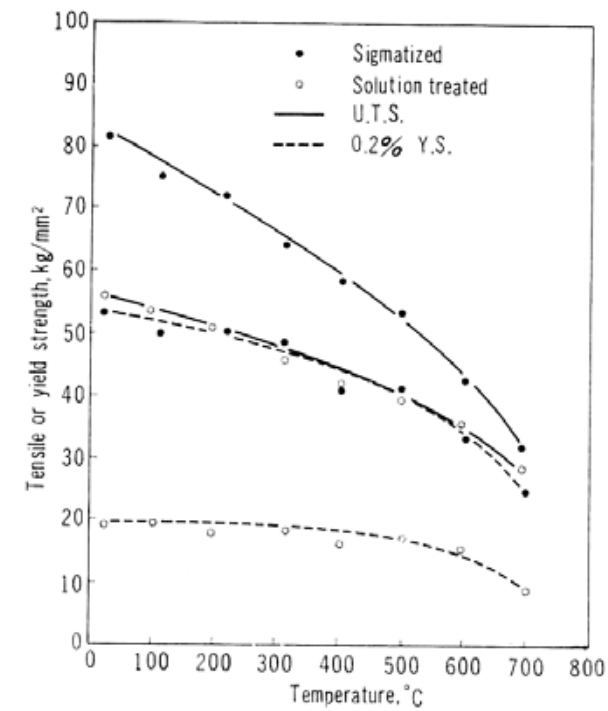
Figur 55: Brottörlängningen som funktion av åldring vid 720°C i 304L stål (Tseng et al., 1994)

I en studie av Maekawa *et al.* (1968) kallbearbetades ett 304L stål till en reduktion på 60% för att sedan åldras. Stålets kemiska sammansättning var (0.018%C, 0.27 %Si, 1.07%Mn, 9.69%Ni, 18.5%Cr). Fasadens sammansättning, efter 25 timmar, vid olika åldringstemperaturer visas i figur 56.

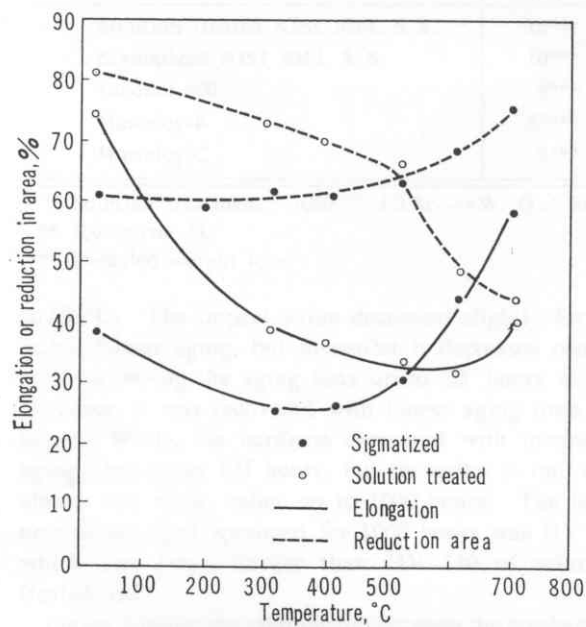


Figur 56: Fasandelar efter kallbearbetning och åldring i 25 timmar (Maekawa et al., 1968)

Hållfastheten för stålet vid dragprovning visas i figur 57, från rumstemperatur och uppåt. Resultatet var som förväntat, med hållfastheten för ett stål med sigmafasa närvarande väsentligen högre än för ett upplösningsbehandlat stål. Detta gäller både sträck- och brottgräns. Duktilitet och areareduktion mättes även upp, figur 58. Vid lägre temperaturer är duktiliteten lägre för stålet med sigmafasa. I det temperaturintervall då sigmafasa sedan skiljs dvs. runt 600°C byter det upplösningsbehandlade materialet karaktär och tappar i areareduktion.

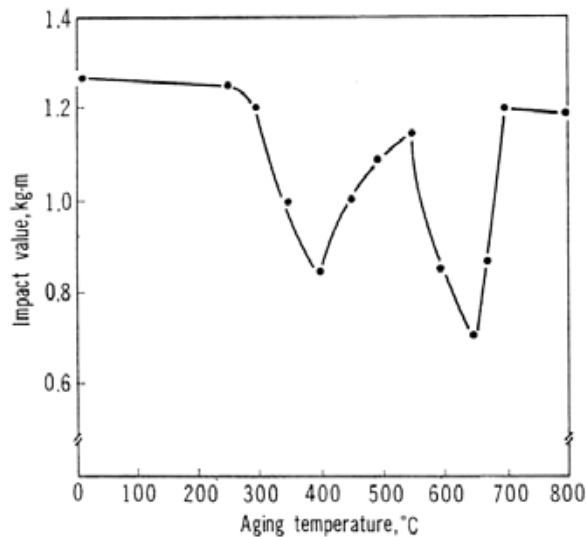


Figur 57: Draghållfasthet efter kallbearbetning och åldring vid 650°C i 25 timmar från rumstemperatur upp till 700°C, jämfört med upplösningsbehandlat material (Maekawa et al., 1968)

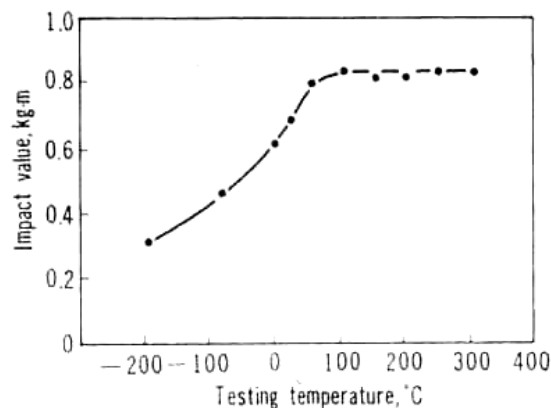


Figur 58: Duktilitet (areareduktion och brottförlängning) efter kallbearbetning och åldring i 25 timmar, jämfört med upplösningsbehandlat material (Maekawa et al., 1968)

Slaghållfastheten vid rumstemperatur, som funktion av åldringstemperaturen, mättes upp, figur 59. Denna visar tydligt två minimum. Det första minimumet vid 400°C är relaterat till en utskiljning av 23-karbid, medan det andra minimumet vid 650°C är en konsekvens av utskiljningen av sigmafas. Slagsegheten efter åldring vid 650°C i 25 timmar visas i figur 60. Slagsegheten är mer eller mindre konstant mellan 50°C och 300°C, medan den avtar vid lägre temperaturer.



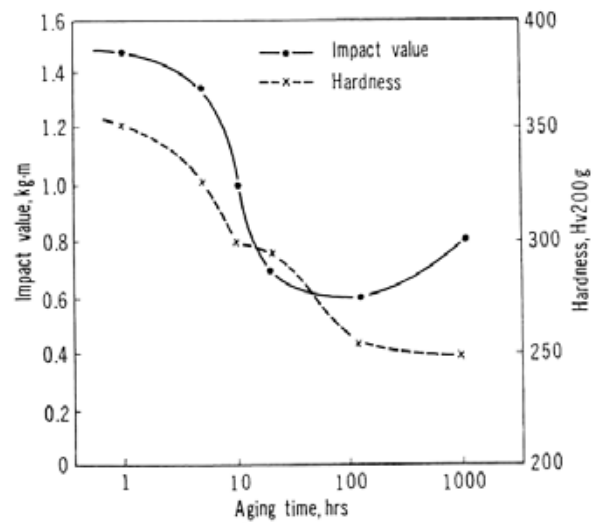
Figur 59: Slagsegheten variation med åldringstemperaturen efter kallbearbetning och åldring. (Maekawa et al., 1968)



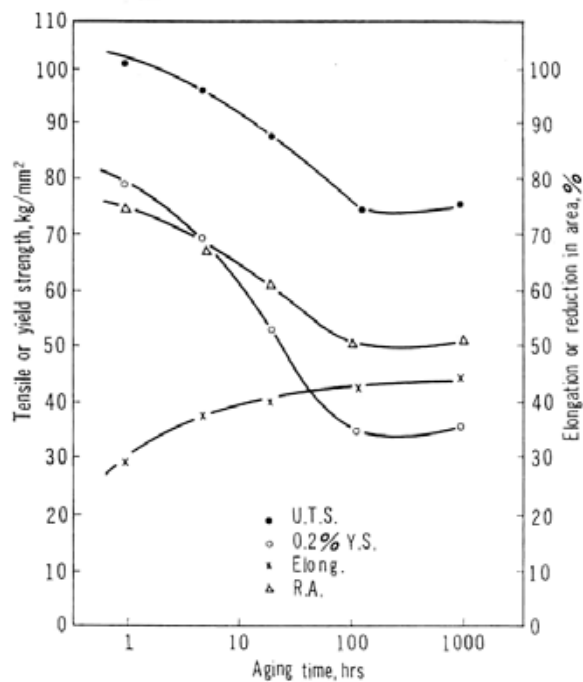
Figur 60: Slagsegheten vid olika temperaturer efter åldring vid 650°C i 25 timmar. (Maekawa et al., 1968)

Inverkan av åldringstiden vid 650°C undersöktes, figur 61 och 62. Hårdheten minskar mer eller mindre kontinuerligt medan slagsegheten uppvisar ett minimum. Brottgräns, sträckgräns och areareduktion minskar med åldringstiden, medan brottförlängningen ökar. Förändringen är dock mest dramatisk under de första 25 timmarna för att sedan avstanna.

Det skall här noteras att när 10% sigmafas skiljts ut hade 304L materialet fortsatt goda egenskaper och en acceptabel minskning i duktilitet.



Figur 61: Slagseghet och hårdhet vid rumstemperaturer som funktion av åldringstiden vid 650°C. (Maekawa et al., 1968)

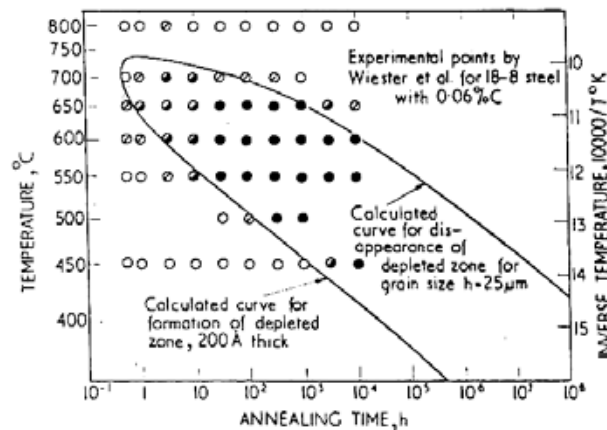


Figur 62: Brottgräns, sträckgräns, brottförlängning och areareduktion efter åldring vid 650°C i 25 timmar. (Maekawa et al., 1968)

Krypbrottsmekanismen undersöktes av White *et al.* (1981). 23-karbid hade först skiljts ut följt av en utskiljning av sigmafas under kryptestning i temperaturintervallet 500°C-900°C. Vid låg spänning skedde dekohesion i gränsen mellan utskiljda partiklar och matris. Vid medelhög spänning brast materialet i trippelkorngränser, indikerande att kornrotation skett. Vid hög spänning skedde brottet transgranulärt, liknande varmdragprovning. Vid samtliga test skedde kärnbildning av porer vid partikel/matris gränsen som senare tillväxte genom vakansdiffusion eller genom dislokationsrörelse.

6. Sigmafasen och korrosion

Den accepterade förklaringen till sensibilisering är baserad på bildandet av utarmade zoner kring, i första hand utskiljda 23-karbider. Vidden och minimum koncentrationen mättes upp av Thorvaldsson och Dunlop (1983) till 300-400 nm och 14.5% Cr. Detta stämmer väl överens med den av Stawström och Hillert (1969) beräknade halvbredden på en typisk utarmad zon i sensibiliserat tillstånd till 200 Å. Då karbiderna fortsätter att växa sjunker kolhalten kring dem och kromhalten ökar för att återigen nå tillräckligt hög nivå för att vara rostfritt, sk. självläkning, figur 63 (Stawström och Hillert, 1969).



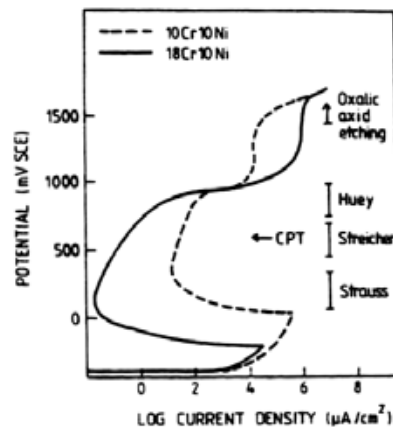
Figur 63: Diagram visande tiden för självläkning (Stawström och Hillert, 1969).

Speciellt för kokarreaktorer konstaterar Roberts och Otterberg (1984) att sensibilisering i 304L och 316L sker genom utskiljning av kromrika faser som 23-karbid eller sigmafas. Vanligen är det 23-karbid som ansetts vara orsakande fas. Detta då kromutarmningen blir stor intill karbiden och att karbiden är kromrik så att den utarmade zonen blir stor.

Värt att notera är att för 304L måste den lägre kolhalten kompenseras för med Ni. Om bor finns med oavsiktligt segnar bor kraftigt och resulterar i en korngränsutskiljning av M_2B som är kromrik. 316L är mer benägen till utskiljning av intermetalliska faser. Om dessa kan bildas efter svetsning är inte klart. (Roberts och Otterberg, 1984). Liknande resone-mang är möjligt för kväve och utskiljning av nitrider istället för karbider och borider.

6.1. Bedömning av olika testmetoders relevans för granskning av sensibilisering

Zingales *et al.* (1980) konstaterar att testmetoden för bedömning av sensibilisering har en stor inverkan på hur sensibiliseringen upptäcks och därigenom på resultatet för hur sigma-fasens inverkan kan bedömas. Jargelius-Petterson, (1998) visade en schematisk polariseringskurva för de olika testmetoderna, figur 64. Med detta i åtanke kommenteras därför de olika testmetoderna med avseende på bedömningen för sigmafasens roll i sensibiliseringen av rostfritt stål.



Figur 64: Schematiska polarisationskurvor för 10Cr10Ni och 18Cr10Ni, (Jargelius-Petterson, 1998)

6.1.1. Huey test (ASTM A 262-C)

Stickler och Vinicker, (1963) konstaterar att Huey testet löser upp en stor del kring karbider och korngränser. Detta konstateras även av Roberts och Otterberg (1984), som menar att metoden ger mycket kraftiga angrepp i korngränserna vilket kan leda till att hela korn kan lossna och ge oriktiga viktninskningar. Graden av sensibilisering är svåruppskattad.

Van der Horst och Clark (1974) anser att Huey testet är olämpligt för bedömning av sensibilisering i miljöer med låg oxidationspotential och högt pH. Peckner och Bernstein (1977) konstaterar att sigmafasen i sig själv inte klarar av starkt oxiderande syror som varm salpetersyra. Detta leder fram till att Huey testets relevans för en kokarreaktormiljö kan ifrågasättas vilket bör vara med i beaktandet av resultaten då mycket av testen är gjorda enligt Huey principen. Ett exempel är Daemen och Dept (1970) som kunde inte finna några utarmade zoner i ett påsvetsat 316Lmaterial, men Huey testet visade full sensibilisering

6.1.2. Strauss test (ASTM A 262-E)

Roberts och Otterberg (1984) konstaterar att Strausstestet är något okänslig. Den angriper ej 23-karbid, men däremot kromutarmade zoner. IGSCC detekteras väl med denna metod då kraftiga utarmade zoner krävs för att detta skall ske. Det samma bekräftar av Stickler och Vinicker (1963) som fann att Strauss testet löser endast upp en tunn zon kring karbider.

6.1.3. Oxalsyraetsning (ASTM A 262-A)

Roberts och Otterberg (1984) konstaterar att Oxalsyraetsning angriper 23-karbid och intermetaller och är känslig för små mängder utskiljningar med resultatet att kvantifieringen är svår

6.1.4. Streicher test (ASTM A 262-B)

Roberts och Otterberg (1984) konstaterar att Streichertestet ger som Hueytestet mycket kraftiga angrepp i korngränserna vilket kan leda till att hela korn kan lossna och ge oriktiga viktninskningar. Graden av sensibilisering är svåruppskattad. Vidare ger punktangrepp ytterligare viktförluster

6.1.5. Electrochemical Potentiokinetic Reactivation (EPR)

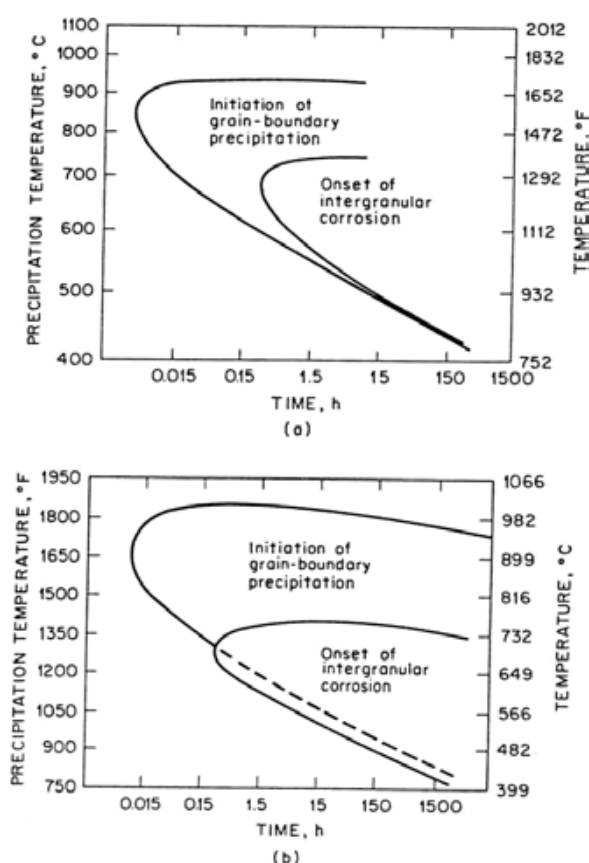
Roberts och Otterberg (1984) konstaterar att vid EPR provning angrips de kromutarmade zonerna. Metoden lämpar sig därför väl för studie av sensibilisering av 304 och 316 stål som inte titanstabiliserats då punktangrepp kan erhållas. General Electric använder denna metod för fältmässig provning. Metoden anses även vara mycket känslig vilket möjliggör både detektion och kvantifiering.

6.1.6. Anodisk polarisation, etsning vid konstant potential i perklorosyra och NaCl

Roberts och Otterberg (1984) konstaterar att anodisk polarisation angriper kromutarmade zoner och anses vara känslig för studie av inverkan av kromutarmade zoner.

6.2. Sigmafasens inverkan på korrosionsegenskaper

Peckner och Bernstein (1977) anser att primär orsak till sensibilisering av 304 och 316 har varit bildande av den kromrika 23-karbid ($M_{23}C_6$). Den sensibilisering som sker är orsakad av dels den låga Cr i austenit i kontakt med karbiden, men även av den utarmning i närområdet som sker vid tillväxt av karbiderna. I figur 65 visas TTT diagram för utskiljning i 316 stål.

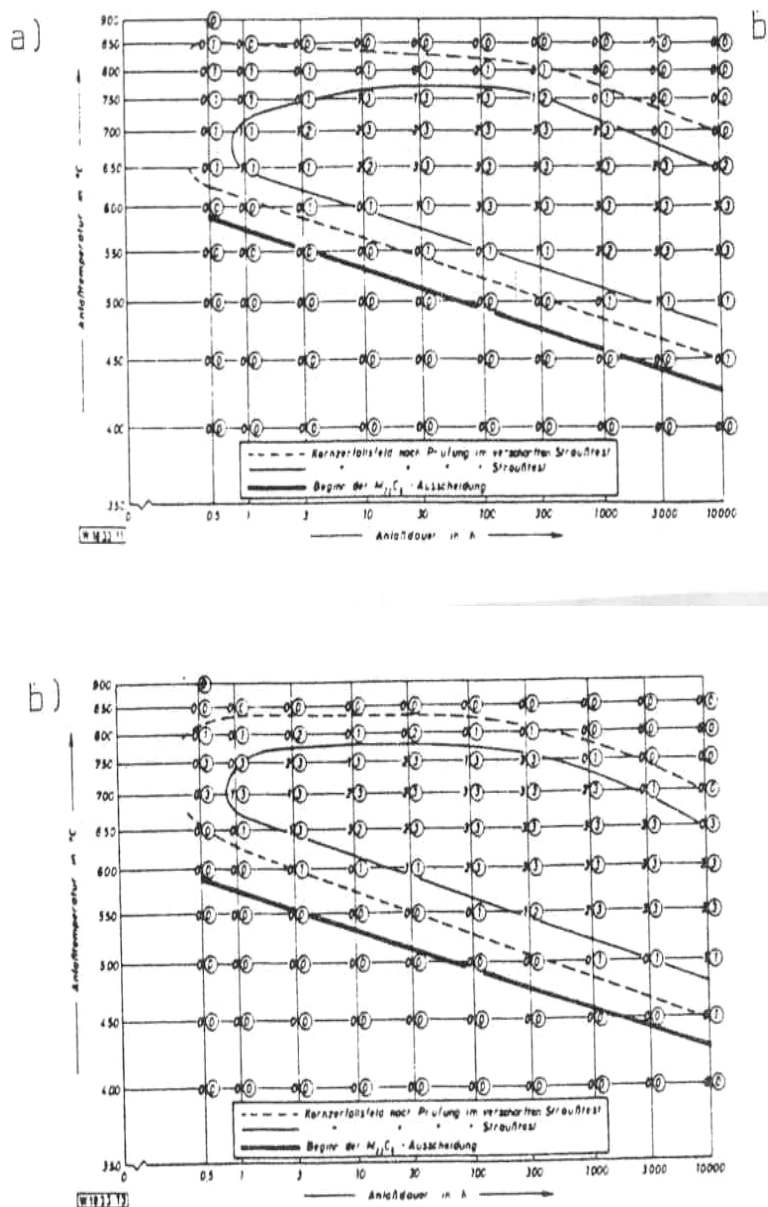


Figur 65: Inverkan av kolhalten på utskiljning av 23-karbid i 316 stål som 316 och 316L (Peckner och Bernstein, 1977).

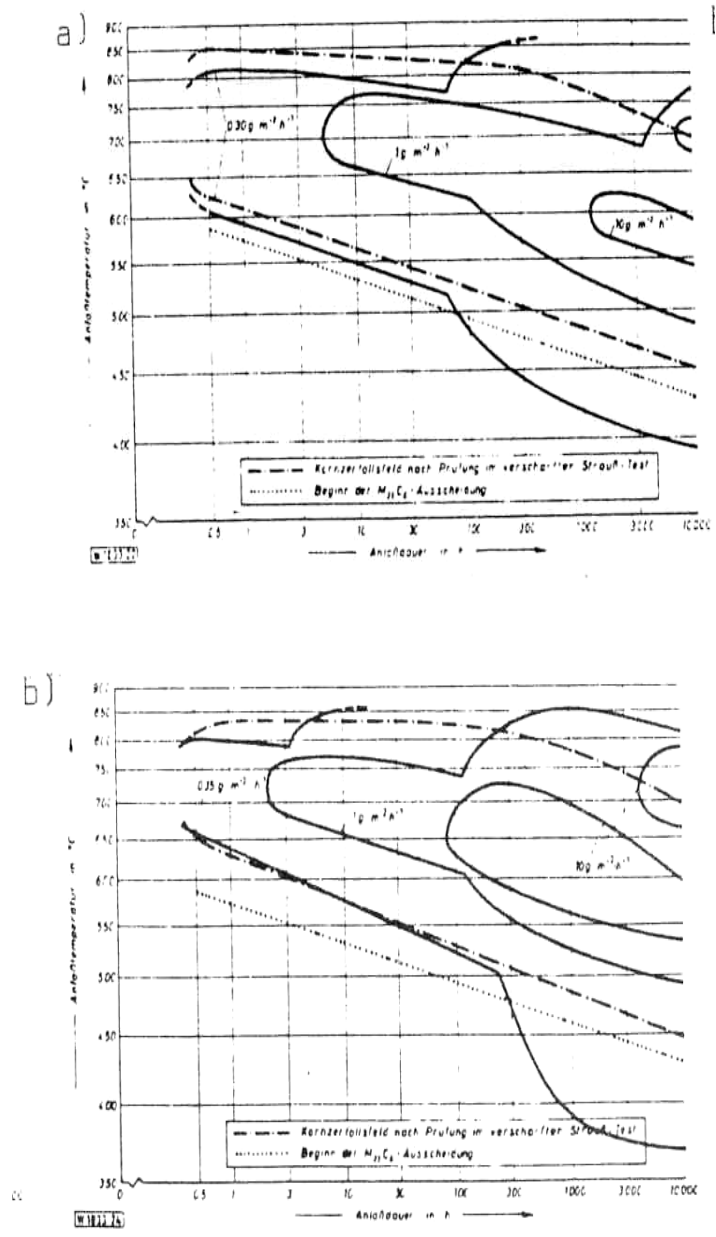
a) 0.055%C, släckt från 1250°C

b) 0.038%C, släckt från 1260°C

Närvaron av kväve fördröjer bildandet av 23-karbid (Peckner och Bernstein, 1977 och Jargelius, 1983). Detta gäller för kvävehalter upp till löslighetsgränsen där kromrika nitrider skiljs ut, vanligen 0.2-0.3% N, figur 66 och 67. Det räcker dock med halter så låga som 0.15%N. Kväve bromsar även utskiljningen av sigmafaser. Inverkan på utskiljningen av intermetalliska faser som Chi- och Lavefas är inte lika klar. Vad som framgår är även att en förhöjd Mo halt kraftigt gynnar bildandet av Chi-fas, vilken vanligen kommer efter utskiljningen av 23-karbid. Det skall vidare påpekas att austenitens kromhalt i kontakt med Laves och så kallad Z-fas var 14% varför dessa faser inte bör orsaka särskilt stark sensibilisering (Jargelius, 1983)

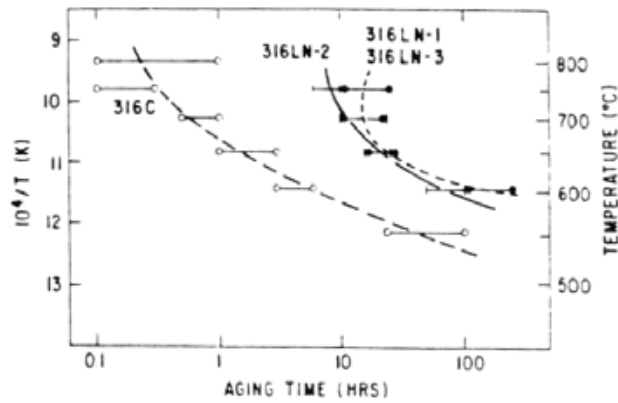


Figur 66: Tid-temperatur-sensibiliseringsdiagram för 316L och 316LN utvärderat med Strauss test (Jargelius, 1983)



Figur 67: Tid-temperatur-Sensibiliseringsdiagram för 316L och 316LN utvärderat med Huey test (Jargelius, 1983)

Mulford et al. (1983) undersökte inverkan av kol och kväve på sensibiliseringen, figur 68 och 69. Ingen närvaro av sigma fas rapporterades. Däremot konstateras det att närvaron av Mo i 316L gav ett positivt bidrag till korrosionsbeständigheten. Detta var dock inte relaterat till någon utarmad zon i materialet. Cr visade dock en tydlig utarmning och i närheten av karbider var sammansättning så låg som 12.48% för 316L och 11.4% för 304L. Kväve har en systematiskt positiv effekt på 304 rostfritt ståls sensibiliseringsmotstånd



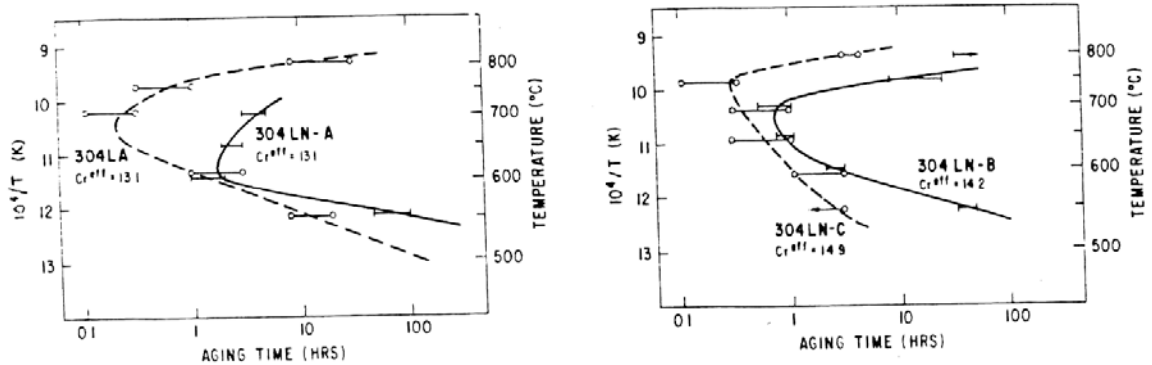
Figur 68: Effekt av kol kväve och anlöpning vid Strauss test för 316 rostfritt stål (Mulford et al., 1983)

316C: 0.057%C, 0.06%N

316LN-1: 0.028%C, 0.078%N

316LN-2: 0.025%C, 0.121%N

316LN-3: 0.026%C, 0.161%N



Figur 69: Effekt av kol kväve och anlöpning vid Strauss test för 304 rostfritt stål (Mulford et al., 1983)

304LA: 0.034%C, 0.002%N

304LNA: 0.029%C, 0.13%N

304LB: 0.030%C, 0.108%N

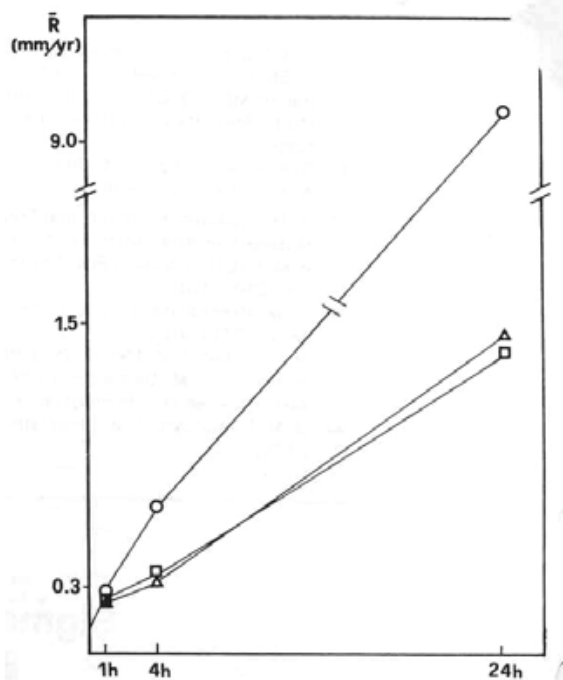
304LC-2: 0.036%C, 0.083%N

Jargelius (1983) rapporterar, baserat på ett experimentellt stål med 18Cr8Ni och 0.25%C testat i surt kopparsulfat att tiden för sensibilisering uttryckas som

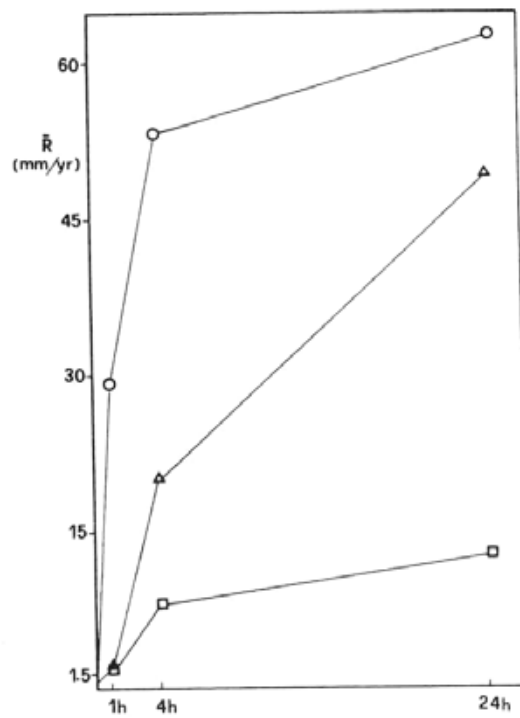
$$t_{Onset} = 63.5[\%Cr] + 50.5[\%Ni] - 6820[\%C] - 1037[\%N] - 178 \text{ seconds} \quad (\text{Eq. 8})$$

Effekten av upplösningsbehandling och åldring undersöktes på ett svetsat 316L stål (0.027%C, 16.5%Cr, 10.86%Ni, 2.5%Mo, 1.34%Mn, 0.42%Si, 0.03%P, 0.015%S). Tillsatsmaterialet innehöll (0.026%C, 17.5%Cr, 12%Ni, 2.65%Mo, 1.1%Mn, 1.3%Si). Sensibiliseringen mättes genom Huey och Strauss och Streicher test.(Zingales *et al.*, 1985)

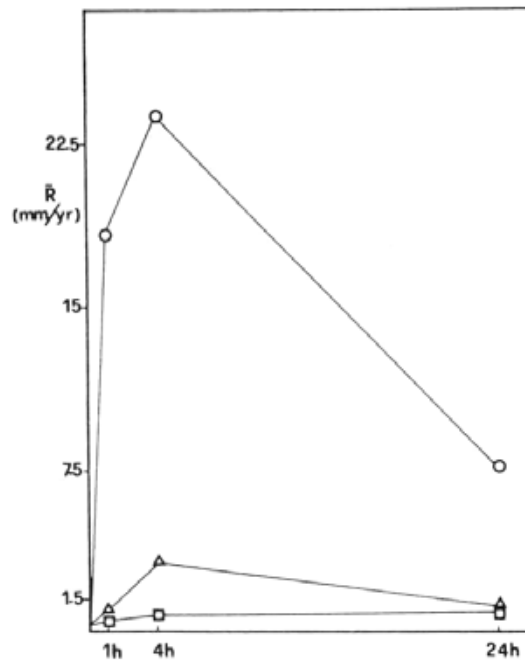
Prov som inte hade anlöpts visade generellt en låg korrosionshastighet. Huey testet visade att sensibiliseringen ökade linjärt med sensibiliseringstiden vid 600°C. Kort upplösningsbehandling resulterade i en ökad korrosionshastighet (mm/år), figur 70. Sensibiliserat material visade en relativt hög korrosionshastighet. 23-karbid antogs inte ha en avgörande roll då kolhalten var låg. Ytterligare stöd för denna teori gavs genom att det modifierade Strausstestet var godkänt. Motsvarande korrosionshastigheter för anlöpning vid 700°C finns i figur 71 och för anlöpning vid 750°C i figur 72. Värt att notera är att sensibiliseringsnivån är lägre efter anlöpning vid 750°C än vid 700°C. Vid 750°C uppvisar proven en större korrosionshastighet vid intermediär anlöpningstid. Ferrithalten för olika upplösningstider visas i figur 73.



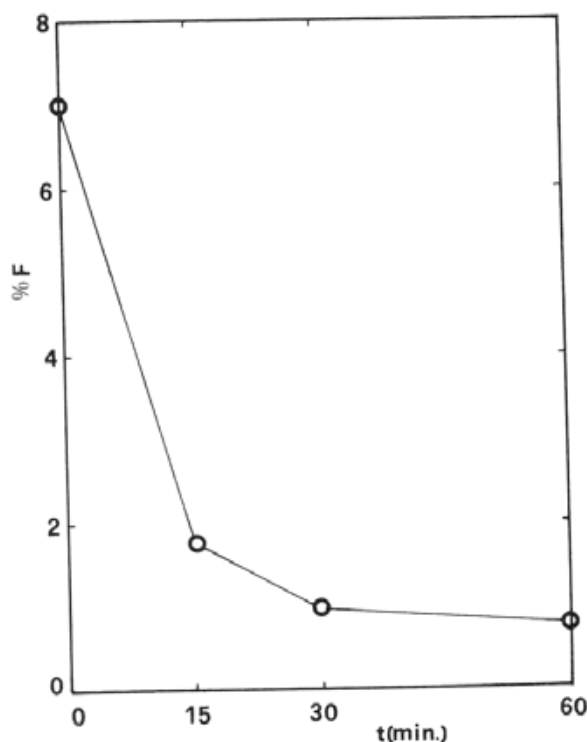
Figur 70: Resultat av Huey test efter åldring vid 600°C i 1, 4 och 24 timmar. Upplösningsbehandling skedde vid 1100°C, Ringar=15 minuter, trianglar 30=minuter, fyrkanter= 60 minuter.(Zingales *et al.*, 1985)



Figur 71: Resultat av Huey test efter åldring vid 700°C i 1, 4 och 24 timmar. Upplösnings-behandling skedde vid 1100°C, Ringar=15 minuter, trianglar 30=minuter, fyrkanter= 60 minuter.(Zingales et al., 1985)



Figur 72: Resultat av Huey test efter åldring vid 750°C i 1, 4 och 24 timmar. Upplösnings-behandling skedde vid 1100°C, Ringar=15 minuter, trianglar 30=minuter, fyrkanter= 60 minuter.(Zingales et al., 1985)



Figur 73. Effekten av anlöpningstiden vid 1100°C på ferrithalten. (Zingales et al., 1985)

Hersleb och Schwaab (1986) undersökte ett 304 L stål (0.029%C, 0.4%Si, 1.1%Mn, 0.015%P, 0.006%S, 18.62%Cr, 0.02%Mo, 10.3%Ni, 0.030%N) och ett 316 L stål (0.030%C, 0.53%Si, 1.67%Mn, 0.018%P, 0.008%S, 17.35%Cr, 2.69%Mo, 13.7%Ni, 0.044%N). De olika värmebehandlingarna av stålen visas i tabell 13, genombrottpotential i 10% oxalsyra i tabell 14, samt inverkan av pH på angreppsnivån i tabell 15.

Tabell 13: Behandling av 304L och 316L (Hersleb och Schwaab, 1986)

Behandling	Stål	anlöpning	Sensibilisering	Faser
1	304L	15 min / 1050°C	10000h / 500°C	23-karbid
2		15 min / 1050°C	10000h / 750°C	23-karbid
3	316L	15 min / 1300°C	10000h / 750°C	Laves, 23-karbid (sig-mafas)
4		15 min / 1050°C	10000h / 850°C	Sigmafas, 23-karbid, chi-fas

Tabell 14: Genombrottpotential (Hersleb och Schwaab, 1986)

Fas	Genombrottpotential (V)
23-karbid	1.4
Lavesfas	1.35
Sigmafas	1.30
Chi-fas	1.30

Tabell 15: Inverkan av pH (Hersleb och Schwaab, 1986)

Behandling (enligt tabell 13)	2 (Pålagd potential, U=2.35V)		4 (Pålagd potential, U=1.75V)	
pH	23-karbid	sigmafas	Chi-fas	
1.20	Stark upplösning	Stark upplösning	Stark upplösning	
2.08	Upplösning	Upplösning	Upplösning	
2.30	Svagt angrepp	Inget angrepp	Inget angrepp	
2.84	Inget angrepp	-	-	

Hall och Algie (1966) konstaterar att stora sigmafas partiklar inte påverkar korrosionsbeständigheten. En findispers utskiljning i korngränser påverkar korrosionsbeständigheten vid exponering i salpetersyra och svavelsyra vilket till viss del överensstämmer med Hersleb och Schwaab (1986).

Ett lågt innehåll av findispers sigmafas hade ingen signifikant inverkan på korrosionshastigheten och hade endast en svag positiv inverkan på erosionsmotståndet vid låga flödes-hastigheter. Stora sigmafas partiklar med stor volymsandel kunde signifikant förbättra erosionsmotståndet men har ett lågt korrosionsmotstånd. Det skall här noteras att 23-karbid kunde hittas i materialet. Även här framgår känsligheten för pH-värdet (Zheng, 2000)

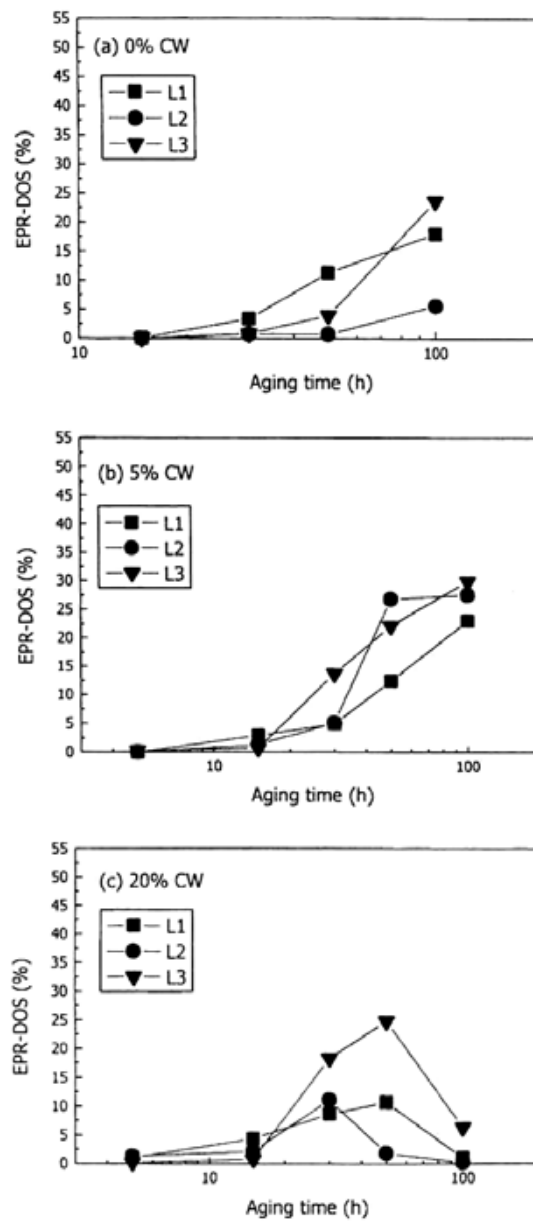
Klemetti *et al.* (1984) hävdar att när sigmafasen skiljs ut i en Cr-rik omgivning, delta-ferrit med starkt segrad Cr ($\approx 25\%$ Cr), orsakas inte utarmade zoner på samma sätt som när sigmafasen skiljs ut i austenit ($< 18\%$ Cr). Detta förstärks även av att kolhalten är lägre i ferriten än i austeniten. Vidare korroderar sigmafasen endast i det transpassiva området i starkt oxiderande omgivning. Sigmafasen orsakade också en stark försprödning vid så låga andelar som 3 % vilket resulterade i en halvering av slagsegheten. Även väteförsprödningen ökade i sigmafasens närvaro. Närvaron av sigmafas påverkade inte beteendet vid anodisk polarisering. Selektiv upplösning av deltaferrit och sigmafas sker vid kryptestning i 1N HCl lösning och andelen sigmafas påskyndar spricktillväxten. Vid SSRT testning i 0.58N H₃BO₃ lösning kunde inte SCC påvisas.

En alternativ förklaring för 316L's känslighet för oxiderande syror gavs baserad på segring av fosfor till ytan och bildande av Mo-P klusters på ytan vilket skulle förklara den oklara inverkan från sigmafasen. (Devine et al., 1980)

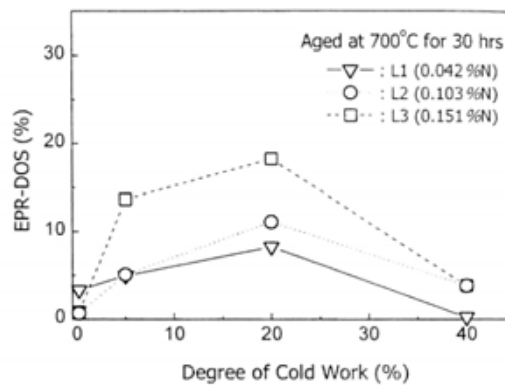
Oh och Hong (2000) studerade utskiljningen och sensibiliseringen i kvävelegerade stål med sammansättningar enligt tabell 12. Samtliga legeringar upplösningsbehandlades vid 1100°C i 30 minuter. Åldring skedde sedan vid 700°C i upp till 100 timmar. Utskiljda partiklar beskrevs tidigare och visas i figurerna 42 och 43. Vissa prov kallbearbetades innan åldringen. Värt att notera är att materialet är helaustenitiskt och att 23-karbid förekommer i samtliga prov. Sigmafas endast återfanns i den legering med lägst kvävehalt (L1) och 20% reduktion vid kallbearbetning. Sigmafas var endast närvarande i rekristalliserade områden. EPR-DOS användes för bedömning av sensibilisering, figur 74 och 75. Här kan det noteras att i det prov med sigmafas (L1 med 20% kallbearbetning), var sensibiliseringen minst framträdande, vidare var självläkningen effektiv. Provet med lägst kvävehalt visade även lägst sensibilisering efter 30 timmar vid 700°C. Detta skulle betyda att om omgivningen inte består av oxiderande syror så skulle inte sigmafasen orsaka sensibilisering, utan anledningen skulle vara karbider och den utarmade zonen kring karbiderna.

Tabell 16: Korrosionsegenskaper hos sensibiliserat 304L (Maekawa et al., 1968)

Material	Viktökning efter 1000 timmar (mg/dm ³)				Korrosionshastighet i kokande syra	
	300°C Vatten	400°C Ånga	500°C Ånga	600°C Ånga	65% HNO ₃ (ipm)	5% H ₂ SO ₄ g/m ² hr
304L upplösningsbehandlat	10	21	48	464	3x10 ⁻⁴	132
304L sensibiliserat	10	9	8	8	6x10 ⁻⁴	397
Inconel 600	9	-	-	7	-	-
Hastelloy-B	85	-	-	32	-	-
Hastelloy-C	8	-	-	13	-	-



Figur 74: EPR-DOS kurvor för åldring vid 700°C (Oh och Hong, 2000)



Figur 75: EPR-DOS kurvor för åldring i 30 timmar vid 700°C vid olika deformationsgrader (Oh och Hong, 2000)

Maekawa *et al.* (1968) kallbearbetade ett 304L stål till en reduktion på 60% för att sedan åldra det. Stålets kemiska sammansättning var låg-kolhaltigt (0.018%C, 0.27 %Si, 1.07%Mn, 9.69%Ni, 18.5%Cr). Inverkan på sensibilisering vid 650°C i 25 timmar, jämfört med upplösningsbehandlat material (1050°C 30 minuter och vattensläckning), samt Hastelloy och Inconel finns i tabell 16. Trots att det sensibiliserade materialet innehöll 10% sigmafas påverkades inte korrosionsegenskaperna negativt, utan snarare tvärt om. Vid exponering för vatten och ånga, i sensibiliserat tillstånd, var 304L stålet i paritet med Inconel 600! Vid exponering i syra var resultatet dock sämre för det sensibiliserade materialet. Detta skulle tyda på att sigmafasen inte orsakar sensibilisering om miljön består av vatten eller vattenånga.

7. Existerande rekommendationer

Samtliga rekommendationer för svetsning av rostfritt finns i ANSI/AWS D10.4-86, ”Recommended practices for welding austenitic chromium-nickel stainless steel piping and tubing”, AMERICAN WELDING SOCIETY, 1986. Sensibiliserings området för interkristallin korrosion anges som 424°C till 815°C. Karbider bildar ett kontinuerligt nätverk vid kolhalter över 0.03%C. En låg kolhalt, alternativ tillsats av en karbidbildare, hindrar detta. Sigmafas anges bildas mellan 540°C och 925°C. Sigmafasen kan bildas från både ferrit och austenit. Sigmafasen kan tas bort genom upplösningsbehandling men den skiljs ut igen vid höga arbetstemperaturer. Utskiljningen är dock långsam.

Peckner och Bernstein (1977) samlade rekommenderade glödgnings temperaturer. I tabell 17 finns glödgnings temperaturer för olika stål. I tabell 18 finns en sammanställning av rekommendationer för olika behandlingar kopplat till förväntad miljö eller annat skäl. Effekten av en avspänningsglödning är samlad i tabell 19.

Tabell 17: Rekommenderade glödgnings temperaturer (Peckner och Bernstein, 1977)

Legerings klass	Legering	Glödgnings temperatur
Standard legering	304	1008°C-1120°C
	304N	1008°C-1120°C
	316	1008°C-1120°C
	316N	1008°C-1120°C
	316F	1093°C
Låg-kolhaltiga	304L	1008°C-1120°C
	316L	1036°C-1093°C

Tabell 18: Avspänningsglödning för austenitiska rostfria stål (Peckner och Bernstein, 1977)

Miljö eller annan orsak till avspänningsglödning	Värmebehandling för 304L och 316L
Svår spänningskorrosion	A, B
Måttlig spänningskorrosion	A, B, C
Mild spänningskorrosion	A, B, C, D, E, F
Minska max spänningar	F
Ingen korrosion	-
Interkristallin korrosion	A, C ^a
Avspänningsglödning efter formning involverande stor deformation	A, C
Avspänningsglödning mellan formningsoperationer	A, B, C
Strukturella orsaker ^a	A, C, B
Dimensionsstabilitet	G
A	Glödga vid 1063-1120°C, långsam svalning
B	Avspänningsglödga vid 898°C, långsam svalning
C	Glödga vid 1063-1120°C, släck
D	Avspänningsglödga vid 898°C, släck
E	Avspänningsglödga vid 482-648°C, långsam svalning
F	Avspänningsglödga vid 482°C, långsam svalning
G	Avspänningsglödga vid 204-482°C, långsam svalning
^a Vanligen behövs ingen värmebehandling men tillverkningsprocessen kan ha sensibiliserat stålet och en värmebehandling kan då användas	

Tabell 19: Effekten av en avspänningsglödning av austenitiska rostfria stål (Peckner och Bernstein, 1977)

		Avspänningsglödning			
		200-400°C	550-650°C	850-900°C	950-1050°C
Material	Tillstånd	-40% av max spänning	-35% av max spänning	-85% av max spänning	-95% av max spänning
304	A, B, C	NME	IGP	IGP	IGP(C)
	C	NME	IGP+SIP	IGP+SIP	IGP(C)+SIP(H)
304L	A, B, C	NME	NME	NME	NME
316	A, B, C	NME	IGP	IGP	IGP(C)
316+Ti	A, B, C	NME	NME	NME	NME
316L	A, B, C	NME	NME	NME	NME
A	Upplösningsbehandlat vid 1050°C och släckt				
B	Upplösningsbehandlat vid 1050°C och långsamt svalnat				
C	Svetsförband				
NME	Ingen metallurgisk effekt				
IGP	Interkristallin utskiljning av kromkarbid, sensibilisering				
SIP	Spänningsinducerad utskiljning av karbider i förband grövre än 19mm				
(H)	Sker under uppvärmning				
(C)	Sker under svalning				

Anevini et al. (1997) redovisar att för användning i högtrycksdelen vid Urea tillverkning kräver Snampogretti Spa. följande egenskaper hos stålet:

- Ferrithalten skall vara lägre än 0.6% utom i svetsar där 1% ferrit kan accepteras
- Sigmafas får ej existera i materialet
- 23-karbid skall vara minimerad och under inga villkor får kontinuerliga nätverk av 23-karbid existera.

7.1. Effekter vid svetsning av 316 och 316L

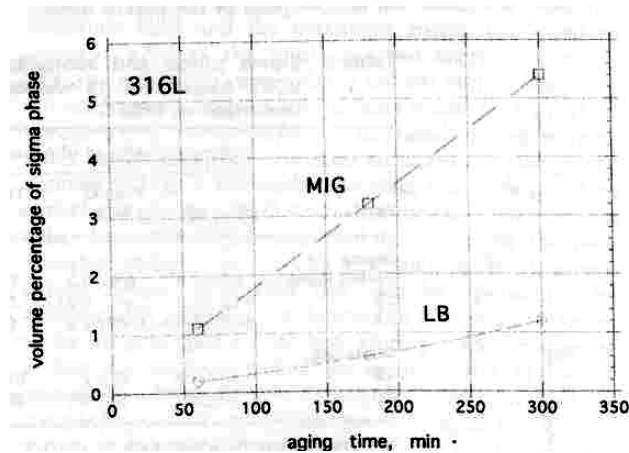
Vid svetsning av austenitiska stål kan risken för varmsprickor minskas genom att förbandet svetsas så att en liten andel ferrit bildas i förbandet. Detta resulterar i att det finns en risk för att Sigmafas kan bildas som en omvandlingsprodukt från ferriten under svalning då förbandet utsätts för temperaturer inom intervallet 550-900°C. För korta sensibiliseringstider (< 1 timma) och låga temperaturer för ett upplösningsbehandlat svetsförband ger Huey test ett gott resultat medan för längre tider så resulterar omvandlingen i interkristallin korrosion beroende av att sigmafas och karbider bildats i korngränserna. Om förbandet inte är upplösningsbehandlat klarar det av Huey testet sämre vid korta tider medan det för hög sensibiliseringstemperaturer och korta tider klarar sig väl. För långa sensibiliseringstider blir resultatet liknande som för det upplösningsbehandlade. Rekommendationen blir dock att för omgivning likande den som Hueytestet representerar är det lämpligast att genomföra en upplösningsbehandling då oavsiktlig sensibilisering antas vara kortvarig och vid låg temperatur. Det bör här noteras att valet av Huey test kan diskuteras då graden av sensibilisering är svårskattad genom ett Huey test. (Zingales *et al.* 1980)

Roberts och Otterberg (1984) anger på samma sätt att kritiskt för sensibilisering är de områden som varit utsatta för maxtemperaturer i intervallet 600-900°C under svalning.

Song *et al.*, (1996) undersökte bildandet av intermetalliska faser vid flersträngssvetsning av grövre. För att kunna svetsa 316L med gott resultat, utan stelningssprickor, krävs att minst 5% av förbandets volym består av ferrit. Vid svetsning inom kärnkraftindustrin används vanligen 316L svetsstråd medan det i kemisk industri är vanligare med 317L tråd. Skillnaden ligger i att 317L tråd innehåller 3.6% Mo mot 2.55 Mo i 316L tråden. Risken med den höjda Mo-halten är att intermetalliska faser kan bildas. I undersökningen som Song *et al.*, (1996) utförde innehöll basmetallen vare sig ferrit eller intermetaller. Vid flersträngsförfarande bildades först Chi-fas vid återvärmningen orsakad av efterföljande svetssträng. Chifasen faller sedan sönder till sigmafasen vid fortsatt värmning. En mycket begränsad mängd av sigmafas bildades dock. Utskiljningen var även begränsad till de överlappande områdena mellan svetssträngarna. Chi-fas bildades i austenit/ferrit korngränserna. Skillnaden mellan 316L och 317L tillsats material var den att mera Chi-fas skildes ut vid svetsning med 317L.

Straffelini *et al.* (2001) studerar både MIG-svetsning och lasersvetsning av 316L. MIG-svetsning av 316L resulterade i 8% ferrit vilket är typiskt för MIG-svetsning av 316L. Svetsens medelhårdhet var 240 HV30. Vid svetsning av samma sorts förband med Lasersvetsning (LB) blev hårdheten 180 HV30. Röntgen diffraktion av svetsen visade att ferrithalten var mindre än 2% och genom bildanalys fastställdes den till 0.74%. Vid en efterföljande åldring vid 800°C bildades sigmafas. Mängden sigmafas vid MIG svetsning var betydligt större än vid LB-svetsning. Ökningstakten var även mindre, figur 76. Den pri-

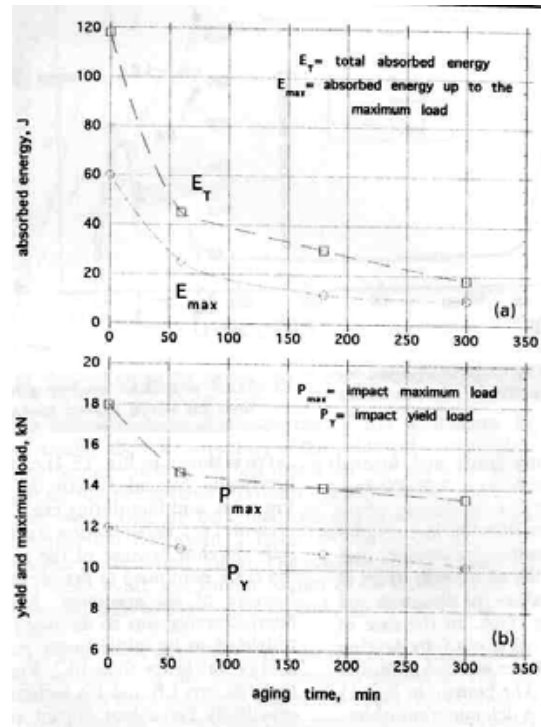
mära anledningen till detta är att förekomsten av ferrit är större efter MiG-svetsning än efter LB-svetsning.



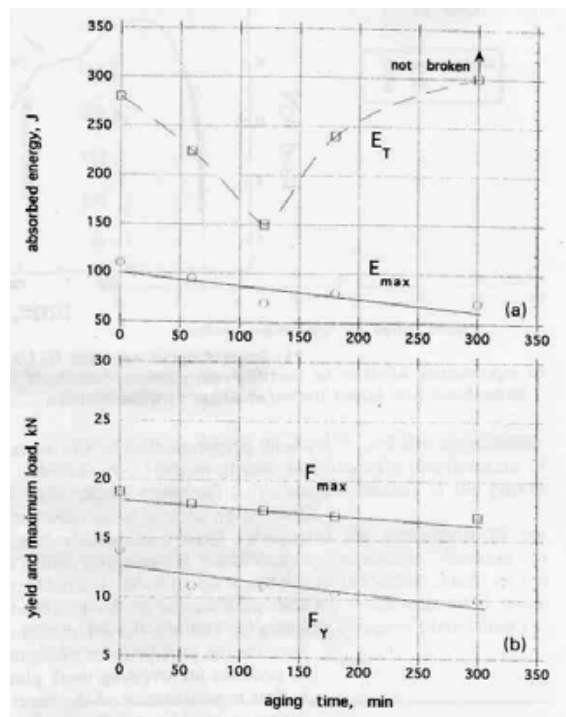
Figur 76: Volymfraktion sigmafas vid svetsning av 316L med MIG och LB samt inverkan av åldring vid 800°C (Straffelini *et al.*, 2001)

Vid slagprovning uppvisar förbanden helt olika beteenden, figur 77a och 77b. Det MIG svetsade förbandet visar en snabb och kraftig minskning av slagsegheten vilket är väntat eftersom andelen sigmafas ökar relativt snabbt. Absorberad energi för det LB svetsade materialet avtar med ökande tid i något mindre omfattning då andelen sigmafas inte ökar lika snabbt. Värt att notera är även att det absoluta värdet av absorberad energi är mycket högre för LB-svetsat material än för MIG svetsat material. För åldringstider längre än 12 minuter börjar sedan den absorberade energin att öka igen för LB-svetsat material, trots att andelen sigmafas ökar. Orsaken till detta är att sigmafasen börjar bilda ett nära kontinuerligt nätverk mellan den cellstruktur som skapats vid LB-svetsningen vilket skapar svaga områden. Detta leder till att sprickpropageringen följer dessa områden med delaminering som resultat. Spricklängden har därför ökat kraftigt och därmed även arbetet att bilda sprickan. (Straffelini *et al.*, 2001)

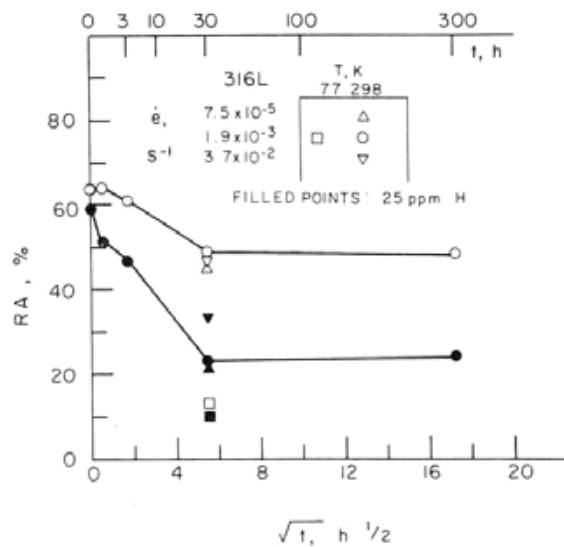
Vid påläggssvetsning av 316L med låg kolhalt (0,011 % C) på S387, Grade 22, med ett bindskikt av 309L bildades karbider snabbt i 316L vid 690°C medan sigmafas bildades först efter 30 timmar vid en omvandlingsgrad på 64 % för ferriten. Areareduktionen vid brott med och utan vätgasuppladdning visas i figur 78. Närvaron av väte minskar kraftigt materialets duktilitet. I studien konstateras även att brottypen inte förändras genom vätgasuppladdningen och att orsaken är spänningsinducerad diffusion och kärnbildning av mikroporer vid fasgränsen mellan austeniten och sigmafasen (Tyson 1984).



Figur 77a: Absorberad energi och maximal belastning vid slagprovning som funktion av åldringstid vid 800°C för MIG-svetsat 316L (Straffellini et al., 2001)



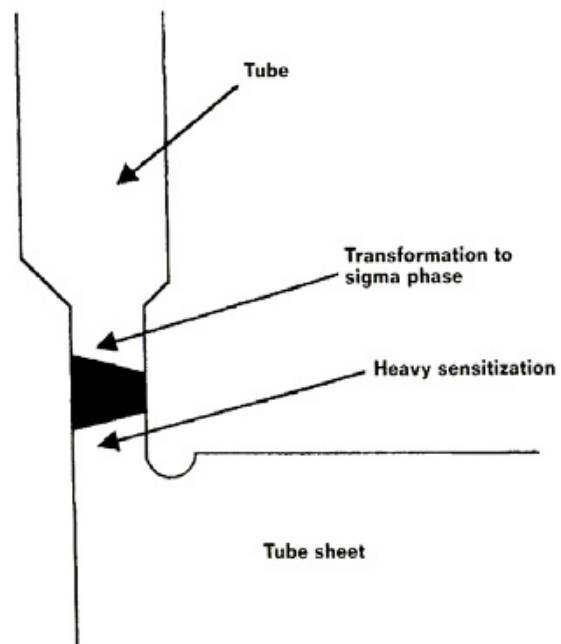
Figur 77b: Absorberad energi och maximal belastning vid slagprovning som funktion av åldringstid vid 800°C för LB-svetsat 316L (Straffellini et al., 2001)



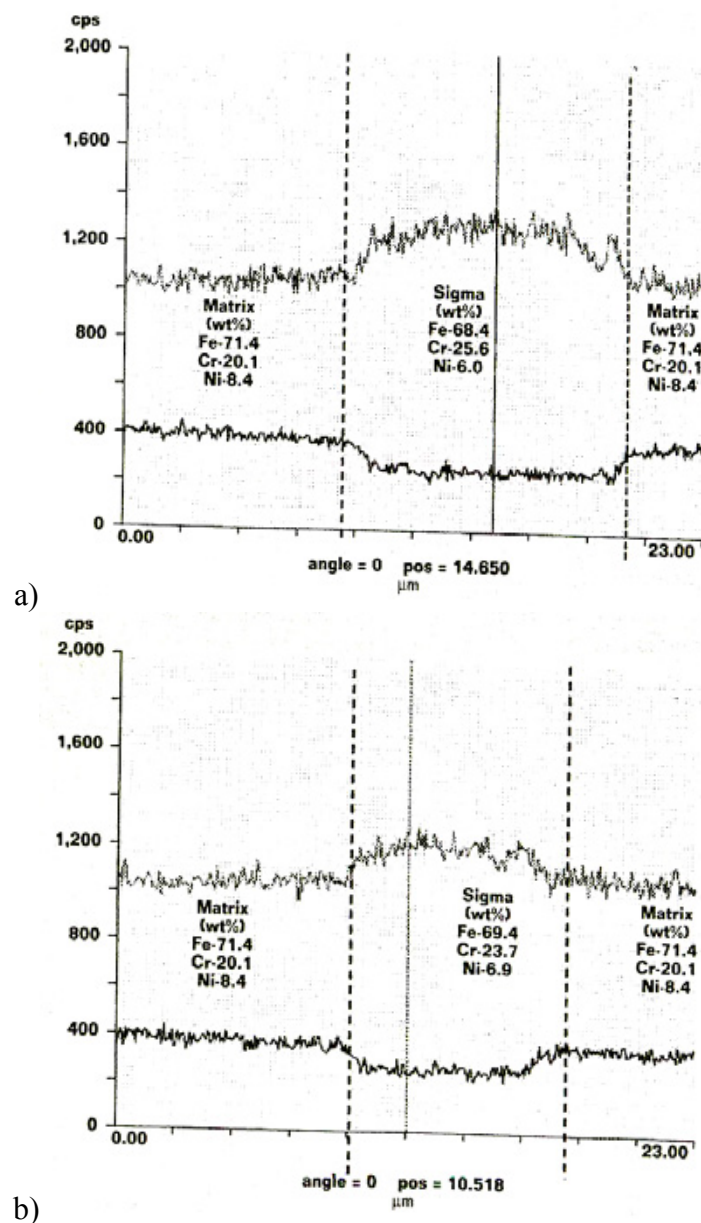
Figur 78: Areareduktionen för påläggsvetsat 316L som funktion av åldringstid vid 690°C (Tyson 1984)

7.2. Effekter vid svetsning av 304 och 304L

För att undvika varmsprickor svetsas 304L vanligen så att 3-15 % ferrit bildas. Driftstemperaturer högre än 300°C kan orsaka att delta ferriten omvandlas och sigmafas eller så kallad G-fas (en silicid) kan bildas. Båda faserna kan orsaka försprödning av materialet. Vid svetsning av 304L användes ett rör med 18.49% Cr, 9.30% Ni, 0.024 %C 0.26%Si (Tube) och ett rör med 18.81%Cr, 9.64%Ni, 0.017%C 0.36%Si (Tube sheet), figur 79. Den använda svetstråden var av 308L typ. Då kolhalten var låg förväntades inte rören att bli sensibiliserade vid svetsning. I figur 80 visas koncentrationsprofiler tvärs sigmafas och tvärs ferrit. Värt att notera är att ferriten innehåller 3.6%Cr mer än austeniten och att sigmafasen innehåller 5.5%Cr mer än austeniten. Detta torde leda till att en utarmning av austeniten skulle ske. Detta kunde dock inte påvisas vid en uppmätning av koncentrationsprofilerna. Den del som blev sensibiliserad ligger i det område med lägst kolhalt. Svetsgeometrin orsakade att spänningar bildades. Det sensibiliserade området var mycket tunt i ett skikt invid smältpölen och kunde konstateras vara mera metodberoende än materialberoende.(Kain och De, 2003)



Figur 79: Svetsgeometri vid svetsning av 304L (Kain och De, 2003)



Figur 80: Fördelning av Cr och Ni i austenit nära ferrit och nära sigmafase. (Kain och De, 2003)

a) Koncentrationsprofil över sigmafasen och i austenit

b) Koncentrationsprofil över ferrit of i sigmafase

7.3. Materialval i BWR-reaktorer

304N med låg kolhalt har visat sig ha stor motståndskraft mot sprickbildning i syntetiskt kokarvatten (250-350 ppm P, 300-550 ppm Cl, initialt 7-9 ppm O₂ vid pH=1.6-11.2 vid 260°C). 304LN och 316LN har även visat goda egenskaper vid konstant draghastighet, konstant last, samt cyklisk last vid 288°C med 8 mg/l O₂. Rekommendationen var att båda materialen är lämpliga för användning i BWR reaktorer i kylledningar givet att kolhalten är lägre än 0.02% C. (Jargelius 1983)

8. Slutsatser

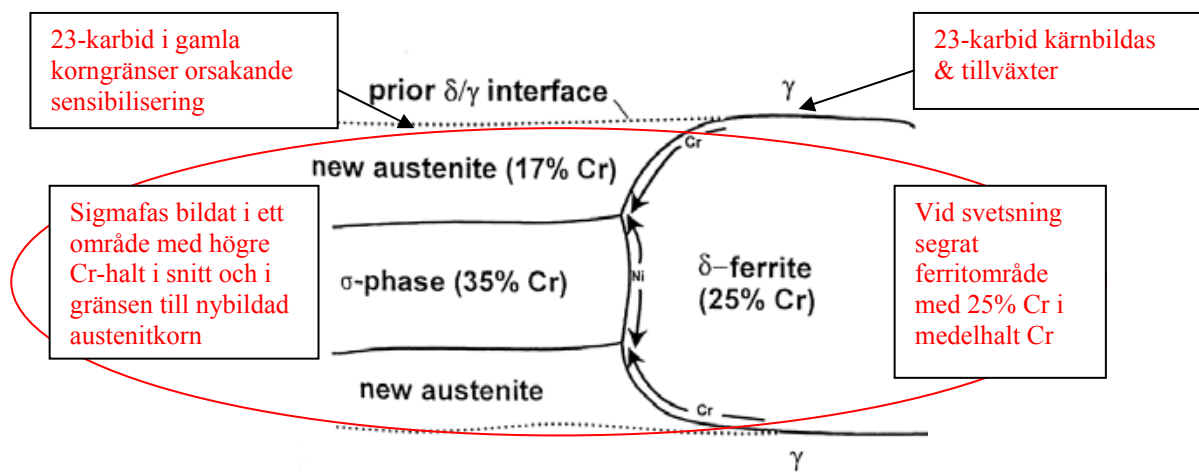
De mekaniska egenskaperna hos både 304L och 316L påverkas starkt av närvaron av sigmafas. De dominerande effekterna är följande:

- Sträckgränsen minskar på grund av minskad lösningshårdning
- Deformationshårdnandet ökar
- Brottgränsen ökar på grund av närvaron av en hårdare fas
- Generellt minskar slagsegheten men detta är mikrostruktur beroende och processberoende. Det finns situationer där slagsegheten kan öka på grund av en förändring av sprickans propagerings väg
- Duktiliteten är kraftigt sänkt

En ytterligare slutsats är att Huey testet är ett alltför mycket konservativt och trubbigt instrument för att identifiera en eventuell sensibilisering orsakat av sigmafas.

I material som innehåller ferrit i någon form innan åldring kommer 23-karbid att skiljas ut för samtliga svetsade 316L och 304L enligt litteraturen. Klart är även att den första karbiden som skiljs ut är mycket tunn och att den uppträder före sigmafasen.

I ett svetsat förband kommer därför en fas tillväxt att ske enligt figur 81.



Figur 81: Fördelning av Cr och Ni i austenit nära ferrit och nära sigmafas illustrerande sensibiliseringsmekanismen.

Då ferriten är Cr-rik på grund av segringar kommer sigmafasen att skiljas ut i ett kromrikt område vilket leder till en högre halt av Cr i fasgränsen än vad medelanalysen skulle ge. I den gamla korngränsen växer redan 23-karbid orsakande sensibilisering. Detta leder till att svetsade och glödgade förband kommer att följa någon form av karbid sensibilisering. Det som även framgått är att 23-karbidens andel minskar när sigmafasen ökar i andel. Tiden till begynnande upplösning beror av temperaturen vilket skulle minska sensibiliseringen. Detta skulle till exempel kunna förklara varför det 304L stålet som Maekawa *et al.* (1968) studerade uppvisade mycket gott korrosionsmotstånd i sensibiliserat tillstånd.

Korrosionsangrepp direkt på sigmafasen är pH-beroende. Sigmafasen har liten motståndskraft mot oxiderande syror.

Här är det av vikt att förstå samverkan mellan sensibiliseringen av materialet genom närvaron av 23-karbider och den duktilitetsförändring som sker med närvaron av sigmafas. Detta beror i sin tur primärt av kolhalt och av ferrithalt efter svetsning

9. Referenser

- F. ANEVINI, G. GANDOLFI, A. MANTINI, C. SALA, U. GRASSINI. 1997, "Application of non destructive examination to investigate weld metal metallurgical heterogeneities on high thickness urea grade stainless steel piping welds, Proceedings, ASM International European Conference Welding and Joining Science and Technology, Madrid, Spain, 10.12 Mar. , 1997, 432-442
- Balladon, P., J. Heritier, and P. Rabbe. 1983. Influence of microstructure on the ductile rupture mechanisms of a 316L steel at room and elevated temperatures. In *Fracture mechanics, 14th symposium, vol. 2, testing and applications; SSA, austenitic stainless steels; fracture mechanics, 14th symposium, vol. 2, testing and applications; Los Angeles, Calif.; U.S.A.; 30 june-2 july 1981* 496-513. 1916 Race St, Philadelphia, Pa. 19103, U.S.A.: American Society for Testing and Materials.
- DAEMEN, R. A., F. DEPT. 1970. Submerged-Arc Stainless Steel Strip Cladding. *Weld.J.(New York)* 40, no. 1: 33S-40S.
- M.S.DEAN, W.J. PLUMBRIDGE, "Prediction of sigma phase formation in stainless steels, Part 1: Current models for predicting sigma phase, Part 2: Application to stainless steel at service temperature, Nuclear Energy 21(2), 1982, 119-135
- Devine, T. M., C. L. Briant, and B. J. Drummond. 1980. Mechanism of Intergranular Corrosion of 316L Stainless Steel in Oxidizing Acids. *Scr.Metall* 14, no. 11: 1175-1179.
- FARRAR, R. A. 1985. Microstructure and phase transformations in duplex 316 [stainless steel] submerged arc weld metal, an ageing study at 700 deg.C. *Journal of Materials Science* 20, no. 11: 4215-4231.
- GILL, T. P. S., M. VIJAYALAKSHMI, and J. B. GANAMOORTHY. 1987. Spheroidisation kinetics of sigma phase in aged 316L stainless weld metal. *Indian Welding Journal* 19, no. 2: 200-209.
- GILL, T. P. S., M. VIJAYALAKSHMI, J. B. GNANAMOORTHY, and K. A. PADMANABHAN. 1986. Transformation of delta-ferrite during the post weld heat treatment of Type 316L stainless steel weld metal. *Welding Journal* 65, no. 5: 122b-128b.
- Gill, T. P. S., M. Vijayalakshmi, P. Rodriguez, and K. A. Padmanabhan. 1989. On Microstructure--Property Correlation of Thermally Aged Type 316L Stainless Steel Weld Metal. *Metall.Trans.A* 20A, no. 6: 1115-1124.
- E. O HALL, S.H. ALGIE, "The sigma phase", Metallurgical review, 11, 1966, 61-88

- Herbsleb, G., P. Schwaab. 1986. The Meaning of the Oxalic Acid Etch Test for Testing the Corrosion Resistance of Stainless Steels. *Werkst.Korros* 37, no. 1: 24-35.
- S. HERTZMAN, "Litteraturstudie över sigmafase i Fe-Ni-Cr-Mo", Delrapport för JK496/76, KTH, D 144, 1975
- Hongo, H., M. Yamazaki, T. Watanabe, and T. Tanabe. 1999. Creep behaviour of weld metals for low carbon-medium nitrogen type 316 steel. In *ICM8: Eighth international conference on the mechanical behaviour of materials; SSA, austenitic stainless steels; ICM8: Eighth international conference on the mechanical behaviour of materials; Victoria; Canada; 16-21 may 1999* 629-634. 4-9 Mechanical Engineering Building, Edmonton, T6G 2G8, Canada: University of Alberta Department of Mechanical Engineering.
- R. JARGELIUS, "The effect of nitrogen alloying on the properties of austenitic stainless steels, with emphasis on corrosion resistance and precipitation kinetics. A literature survey", IM-1867, Institutet för metallforskning, Stockholm 1983
- Kain, V., P. K. De. 2003. Transformation of Delta Ferrite During High Heat Input Welding of Austenitic Stainless Steels. *Materials Performance* 42, no. 3: 50-54.
- K. KLEMETTI, H. HÄNNINEN, J. KIVILAHTI, "The effect of sigma phase formation on the corrosion and mechanical properties of Nb-stabilized stainless steel cladding", *Welding Research Supplement*, 1984, 19s-25s
- Kokawa, H., T. Kuwana, and A. Yamamoto. 1989. Crystallographic Characteristics of Delta-Ferrite Transformations in a 304L Weld Metal at Elevated Temperatures. *Welding Journal* 68, no. 3: 92s-101s.
- MAEKAWA, T., N. NAKAJIMA, and M. KAGAWA. 1968. Mechanical and Corrosion Properties of Sigmaized AISI 304L Stainless Steel by Cold-Working and Ageing.
- T. B. MASSALSKI, *Binary Alloy Phase diagrams*, American Society for Metals, Ohio, 1986
- M.D. MATTHEW, G SASIKALA, TPS GILL, SL MANNAN P. RODRIGUEZ, "Influence of stress on microstructural stability of type 316 stainless steel weld metal", *Materials Science and Technology*, 10, 1994, 1104-1108
- R.A. MULFORD, E.L.HALL, C.L. BRIANT, "Sensitization of austenitic stainless steels II. Commercial purity alloys", *Corrosion NACE*, 39(4), 1983, 132-143
- Nagesha, A., M. Valsan, K. B. S. Rao, and S. L. Mannan. 1999. Strain controlled fatigue of type 316L(N) base metal and 316 SS weld metal at elevated temperatures. In *Fatigue '99: Seventh international fatigue congress; SSA, austenitic stainless steels; fatigue*

- '99: *Seventh international fatigue congress; Beijing; china; 8-12 June 1999* 1303-1308. Beijing, China: Higher Education Press.
- Oh, Y. J., J. H. Hong. 2000. Nitrogen effect on precipitation and sensitization in cold-worked Type 316L(N) stainless steels. *Journal of Nuclear Materials* 278, no. 2-3: 242-250.
- Onzawa, T., A. Takasaki, T. Harada, and H. Tamura. 1987. Low Temperature Toughness of Austenitic Stainless Steel Weld Metal. III. Effect of Reheating on Low Temperature Toughness of Type 316L Weld Metal. *Quarterly Journal of the Japan Welding Society* 5, no. 2: 78-84.
- ONZAWA, T., A. TAKASAKI, and H. TAMURA. 1988. Precipitation process of M23C6 and sigma phase in type 316L [stainless steel] weld metal. *Quarterly Journal of the Japan Welding Society* 6, no. 1: 128-132.
- D. PECKNER, IM. BERNSTEIN, Handbook of stainless steels, McGraw Hill, New York, 1977, ISBN 007049147X
- R. F. A JARGELIUS-PETTERSON, "The influence of N, Mo and Mn on the microstructure and corrosion resistance of austenitic stainless steels", Doctoral thesis, Department of Materials Science and engineering, Division of Corrosion Science, Royal Institute of Technology, Stockholm, 1998
- G V RAYNOR, V G RIVLIN, Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys, The Institute of Metals, London, 1988
- W ROBERTS, R OTTERBERG, "Sensibilisering av austenitiska rostfria stål och dess betydelse för spänningsskorrosion i kokarreaktormiljö, IM-1956, Institutet för metallforskning Stockholm, 1984
- Sasikala, G., S. K. Ray, S. L. Mannan, and M. D. Mathew. 2000. Creep damage and fracture behaviour of a type 316L(N) stainless steel and its weld metal. *Transactions of the Indian Institute of Metals* 53, no. 3: 223-229.
- Sasmal, B. 1987. Critical Appraisal of the Concept of "Equivalent Chromium" for sigma - Phase Formation in Austenitic Stainless Steel. *Journal of Materials Science Letters* 6, no. 1: 100-102.
- Sasmal, B. 1982. Precipitation of intermetallic phases in a type 316L stainless steel. In *Solid to solid phase transformations; SSA, austenitic stainless steels; solid to solid phase transformations; Pittsburgh; pa.; 10-14 Aug. 1981* 775-779. 420 Commonwealth Dr , Warrendale, Pa. 15086: The Metallurgical Society/AIME.
- SHAIKH, H., M. G. PUJAR, N. SIVAIBARASI, P. V. SIVAPRASAD, and H. S. KHATAK. 1994. Effect of high temperature ageing on ferrite transformation kinetics

- and tensile properties of type 316L stainless steel weld metal. *Materials Science and Technology* 10, no. 12: 1096-1103.
- Sidhom, H., R. Portier. 1989. An Icosahedral Phase in Annealed Austenitic Stainless Steel? *Philosophical Magazine Letters* 59, no. 3: 131-139.
- SLATTERY, G. F., P. O'RIORDAN. 1980. Microstructural transformations in stress relieved type 316 stainless steel weld metal. *Metallography* 13, no. 1: 59-70.
- SOCIETY, AMERICAN WELDING. 1986. Recommended practices for welding austenitic chromium nickel stainless steel piping and tubing.
- Song, Y., T. N. Baker, and N. A. McPherson. 1996. A study of precipitation in as-welded 316LN plate using 316L/317L weld metal. *Materials Science and Engineering A* 212, no. 2: 228-234.
- Stawström, Hillert, An improved depleted-zone theory of intergranular corrosion of 18-8 stainless steel”, *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1969, 77-85
- R. STICKLER, A VINICKER, ”Electron microscope investigation of the intragranular corrosion fracture surfaces in a sensitized austenitic stainless steel”, *Corrosion Science* 3, 1963, 1-8
- STRAFFELINI, G., A. MOLINARI, F. BONOLLO, and A. TIZIANI. 2001. Effects of ageing on impact behaviour of different stainless steel weldments. *Materials Science and Technology* 17, no. 11: 1391-1397.
- Tas, H., P. Lemaitre, J. A. Dekeyser, W. Vandermeulen, and F. De Schutter. 1991. Austenitic Stainless Steel Degradation in Dynamic Pb-17Li Systems. *Fusion Engineering and Design* 14, no. 3-4: 321-328.
- T. THORVALSSON, G.L. DUNLOP, ”Grain boundary Cr-depleted zones in Ti and Nb stabilised austenitic steels, *Journal of Materials Science*, 18, 1983, 793-803
- Tseng, C. C., S. W. Thompson, G. Krauss, Y. Shen, and M. C. Mataya. 1994. Fracture and the Formation of Sigma Phase, M₂₃C₆, and Austenite From Delta--Ferrite in an AISI 304L Stainless Steel. *Metallurgical Transactions A (USA)* 25A, no. 6: 1147-1158.
- TYSON, W. 1984. Embrittlement of types 316L and 347 [austenitic stainless steel] weld overlay by post-weld heat treatment and hydrogen. *Metallurgical Transactions A* 15A, no. 7: 1475-1484.
- VAN DER HORST, J. M. A., G. H. CLARK. 1974. Weld Corrosion in Urea Synthesis. *Corrosion Science* 14, no. 11/12: 631-634.

- VITEK, J. M., S. A. DAVID. 1986. The sigma phase transformation in austenitic stainless steels. *Welding Journal* 65, no. 4: 106s-111s.
- Wasnik, D. N., O. K. Dey, V. Kain, and I. Samajdar. 2003. Precipitation stages in a 316L austenitic stainless steel. *Scripta Materialia* 49, no. 2: 135-141.
- WENMAN, D. W., D. L. OLSON, D. K. MATLOCK, and M. J. CIESLAK. 1999. Sigma phase formation kinetics in stainless steel laminate composites. In *Trends in welding research, proceedings, 5th international conference, pine mountain, GA; 1-5 June 1998; trends in welding research, proceedings, 5th international conference, pine mountain, GA; 1-5 June 1998*, edited by J.M.Vitek, S.A.David, J.A.Johnson, H.B.Smartt, T.DebRoy, 125-130. OH 44073-0002, USA; ASM International: Materials Park.
- WHITE, W. E., O. VINOGRADOV, and MAY I. 1981. Microstructural analyses of creep failure in AISI types 316 and 316L wrought alloy and 316/316L stainless steel weldments. In *Microstructural science, vol.9, proceedings 13th annual technical meeting of the international metallographic society, Brighton, England; 18-22 Aug. 1980; microstructural science, vol.9, proceedings 13th annual technical meeting of the international metallographic society, Brighton, England; 18-22 Aug. 1980* 363-380. NY 10017, USA; Elsevier North Holland Inc.: New York.
- N. YUKAWA M. HIDA, T. IMURA, M. KAWAMURA, Y. MIZUNO, "Structure of chromium-rich Cr-Ni, Cr-Fe, Cr-Co, and Cr-Ni-Fe alloy particles made by evaporation in argon, *Metallurgical Transactions* 3, 1972, 887-895
- Zheng, Y. G., Z. M. Yao, and W. Ke. 2000. Erosion-corrosion resistant alloy development for aggressive slurry flows. *Materials Letters* 46, no. 6: 362-368.
- A ZINGALES, S MARZIALI, G QUARTATONE, A. TIZIANI, M. MAGRINI, "Influenza di trasformazioni di fasi sulla resistenza alla corrosione intergranulare nei cordoni di acciai austenitici saldati", *Rivista Italiana della Saldatura*, 32 1980 317-325
- ZINGALES, A., G. QUARTARONE, and G. MORETTI. 1985. Sigma phase intergranular corrosion effects in austenitic welds containing ferrite. *Corrosion* 41, no. 3: 136-141.

www.ski.se

STATENS KÄRNKRAFTINSPEKTION
Swedish Nuclear Power Inspectorate

POST/POSTAL ADDRESS SE-106 58 Stockholm

BESÖK/OFFICE Klarabergsviadukten 90

TELEFON/TELEPHONE +46 (0)8 698 84 00

TELEFAX +46 (0)8 661 90 86

E-POST/E-MAIL ski@ski.se

WEBBPLATS/WEB SITE www.ski.se