Korozja międzykrystaliczna stali nierdzewnej – przyczyny, mechanizm i zapobieganie

Korozja międzykrystaliczna to szczególnie niebezpieczna forma korozji, która rozwija się przede wszystkim wzdłuż granic ziaren metalu. W przeciwieństwie do korozji równomiernej powierzchnia elementu może przez długi czas wyglądać prawidłowo, podczas gdy jego struktura jest stopniowo osłabiana od wewnątrz.



Zjawisko to jest szczególnie istotne w przypadku **austenitycznych stali nierdzewnych**, które zostały poddane niekorzystnej obróbce cieplnej lub spawaniu. Kluczowym mechanizmem jest najczęściej wydzielanie się węglików chromu na granicach ziaren i powstawanie w ich sąsiedztwie obszarów zubożonych w chrom. W skrajnych przypadkach korozja międzykrystaliczna może prowadzić do utraty spójności materiału, pękania, wykruszania ziaren oraz gwałtownego obniżenia wytrzymałości elementu przy stosunkowo niewielkich zmianach widocznych na jego powierzchni.

Co to jest korozja międzykrystaliczna?

Metale i stopy mają strukturę złożoną z wielu pojedynczych kryształów, nazywanych ziarnami. Miejsca styku sąsiednich ziaren określane są jako **granice ziaren**.
Korozja międzykrystaliczna rozwija się przede wszystkim właśnie wzdłuż tych granic. Wnętrza ziaren mogą pozostawać stosunkowo odporne na korozję, podczas gdy materiał na ich obrzeżach ulega intensywnemu atakowi.
W efekcie połączenie między poszczególnymi ziarnami zostaje osłabione. Materiał może zachowywać swój pierwotny kształt, lecz jednocześnie tracić właściwości mechaniczne.

Jak powstaje korozja międzykrystaliczna stali nierdzewnej?

Odporność stali nierdzewnych na korozję wynika przede wszystkim z obecności odpowiedniej ilości **chromu**. Na powierzchni stali powstaje bardzo cienka, szczelna warstwa pasywna zawierająca związki chromu, która chroni metal przed dalszą korozją.
Problem pojawia się wtedy, gdy stal przez odpowiednio długi czas znajduje się w zakresie temperatur sprzyjających wydzielaniu się węglików chromu. W przypadku austenitycznych stali nierdzewnych jest to w praktyce szeroki zakres, orientacyjnie około **450–850°C**, przy czym rzeczywista podatność zależy od składu chemicznego stali, czasu przebywania w temperaturze oraz jej historii cieplnej.
Węgiel obecny w stali może reagować z chromem, tworząc węgliki chromu, przede wszystkim typu:

$Cr_{23}C_6$

Węgliki te mają tendencję do wydzielania się na granicach ziaren.
Chrom potrzebny do ich utworzenia pochodzi z bezpośredniego otoczenia granicy ziarna. Powstaje więc lokalna strefa o zawartości chromu mniejszej niż w pozostałej części materiału.
Jeżeli zawartość chromu w takiej strefie spadnie na tyle, że nie może powstać skuteczna warstwa pasywna, obszar przy granicy ziarna staje się znacznie mniej odporny na działanie środowiska korozyjnego.

Sensytyzacja stali nierdzewnej

Proces powstawania podatności stali na korozję międzykrystaliczną wskutek zmian strukturalnych na granicach ziaren nazywany jest **sensytyzacją** lub uwrażliwieniem stali.
W dużym uproszczeniu mechanizm można przedstawić następująco:

1. stal zostaje nagrzana do temperatury sprzyjającej wydzielaniu węglików,
2. węgiel reaguje z chromem,
3. na granicach ziaren wydzielają się węgliki chromu $Cr_{23}C_6$,
4. w sąsiedztwie granic ziaren zmniejsza się zawartość chromu,
5. lokalnie pogarsza się zdolność do pasywacji,
6. środowisko korozyjne atakuje przede wszystkim strefy wzdłuż granic ziaren.

Nie oznacza to, że każde nagrzanie stali nierdzewnej automatycznie prowadzi do korozji międzykrystalicznej. Znaczenie mają jednocześnie **temperatura, czas, zawartość węgla, skład stopu oraz późniejsze środowisko eksploatacji**.

Korozja międzykrystaliczna podczas spawania

Jedną z najczęstszych przyczyn sensytyzacji stali nierdzewnych jest **spawanie**.
Podczas spawania metal znajdujący się bezpośrednio w jeziorku spawalniczym ulega stopieniu, natomiast materiał sąsiadujący ze spoiną zostaje silnie nagrzany. Powstaje tak zwana **strefa wpływu ciepła – SWC**.
W pewnej odległości od spoiny temperatura może znaleźć się właśnie w przedziale sprzyjającym wydzielaniu węglików chromu. Jeżeli stal jest podatna na sensytyzację, wzdłuż granic ziaren zaczynają powstawać obszary zubożone w chrom.
W późniejszej eksploatacji agresywne środowisko może atakować tę stosunkowo wąską strefę po obu stronach spoiny.
Zjawisko takie określane jest czasami jako **korozja przyspoinowa** lub **weld decay**.

Dlaczego stale 304L i 316L są odporniejsze od 304 i 316?

Jednym z najskuteczniejszych sposobów zmniejszenia podatności na korozję międzykrystaliczną jest ograniczenie ilości węgla w stali.

Stąd bardzo duże znaczenie mają niskowęglowe odmiany stali oznaczane literą **L – Low Carbon**.

Gatunek	Odpowiednik	C maks.	Podatność na sensytyzację
1.4301	AISI 304	ok. 0,07%	większa
1.4307	AISI 304L	0,03%	znacznie mniejsza
1.4401	AISI 316	ok. 0,07%	większa
1.4404	AISI 316L	0,03%	znacznie mniejsza

Mniejsza zawartość węgla oznacza mniejszą ilość węgla dostępnego do tworzenia węglików chromu. Dzięki temu po spawaniu znacznie trudniej dochodzi do powstania rozległych stref zubożonych w chrom.
Dlatego w konstrukcjach spawanych bardzo często stosuje się stale **1.4307 / 304L** i **1.4404 / 316L** zamiast ich odpowiedników o wyższej dopuszczalnej zawartości węgla.

Stale stabilizowane tytanem – 321 i 316Ti

Drugim sposobem ograniczenia wydzielania węglików chromu jest związanie węgla za pomocą pierwiastka mającego większe powinowactwo do węgla niż chrom.
W stalach nierdzewnych wykorzystuje się do tego między innymi **tytan**.
Przykładami są:

- **1.4541 / X6CrNiTi18-10 / AISI 321**,
- **1.4571 / X6CrNiMoTi17-12-2 / AISI 316Ti**.

Tytan tworzy stabilne węgliki tytanu. Dzięki temu ograniczona zostaje ilość węgla mogącego reagować z chromem na granicach ziaren.

Stale takie określa się jako **stabilizowane**.

304, 304L i 321 – jaka jest różnica?

Stal	Sposób ograniczenia korozji międzykrystalicznej	Charakterystyka
1.4301 / 304	brak specjalnej stabilizacji	może ulec sensytyzacji w niekorzystnym cyklu cieplnym
1.4307 / 304L	niska zawartość węgla	bardzo dobre rozwiązanie dla typowych konstrukcji spawanych
1.4541 / 321	stabilizacja tytanem	stosowana między innymi tam, gdzie materiał pracuje w podwyższonej temperaturze

316, 316L i 316Ti – jaka jest różnica?

Stal	Ochrona przed sensytyzacją	Uwagi
1.4401 / 316	brak specjalnej stabilizacji	zawiera molibden zwiększający odporność na korozję lokalną, ale nie eliminuje mechanizmu sensytyzacji
1.4404 / 316L	niska zawartość węgla	bardzo często stosowana stal do konstrukcji spawanych
1.4571 / 316Ti	stabilizacja tytanem	odporność na sensytyzację uzyskiwana przez związanie węgla tytanem

Czy molibden chroni przed korozją międzykrystaliczną?

Nie należy utożsamiać odporności na korozję wżerową z odpornością na korozję międzykrystaliczną.
Molibden obecny na przykład w stalach **316, 316L i 316Ti** znacząco zwiększa

odporność materiału na korozję lokalną, szczególnie w środowiskach zawierających chlorki.
Nie oznacza to jednak, że sama obecność molibdenu zapobiega sensytyzacji.
Dlatego stal 1.4401 / 316 może być bardziej odporna na wżery niż 1.4301 / 304, a jednocześnie nadal może być podatna na korozję międzykrystaliczną po niekorzystnej obróbce cieplnej.

Czy stale wysoko stopowe również mogą ulegać korozji międzykrystalicznej?

Tak. Wysoka zawartość chromu, niklu czy molibdenu nie oznacza całkowitej odporności na wszystkie mechanizmy korozji międzykrystalicznej.
W nowoczesnych stalach wysokostopowych, takich jak:

- **1.4539 / 904L**,
- **1.4529 / Alloy 926 / UNS N08926**,
- **1.4547 / 254 SMO**,
- **1.4462 / duplex 2205**,
- **1.4410 / superduplex 2507**,

stosuje się odpowiednio dobrany skład chemiczny oraz bardzo niską zawartość węgla. Dzięki temu podatność na klasyczną sensytyzację związaną z węglikami chromu jest znacznie ograniczona.
Jednocześnie podczas niewłaściwej obróbki cieplnej lub spawania mogą powstawać inne niekorzystne wydzielenia i fazy, które lokalnie zubożają osnowę między innymi w chrom i molibden.
Dlatego również w tych materiałach kontrola parametrów spawania i obróbki cieplnej ma bardzo duże znaczenie.

Korozja międzykrystaliczna a korozja wżerowa

Cecha	Korozja międzykrystaliczna	Korozja wżerowa
Miejsce ataku	granice ziaren	lokalne punkty na powierzchni

Typowa przyczyna	zmiany strukturalne i lokalne zubożenie w chrom	lokalne uszkodzenie warstwy pasywnej, często przez chlorki
Wpływ zawartości węgla	bardzo istotny	zwykle znacznie mniejszy
Znaczenie molibdenu	nie usuwa podstawowej przyczyny sensytyzacji	wyraźnie zwiększa odporność

Dlaczego korozja międzykrystaliczna jest tak niebezpieczna?

Największym zagrożeniem jest fakt, że uszkodzenie może rozwijać się w strukturze materiału bez wyraźnej, równomiernej utraty grubości.
Atak postępuje wzdłuż granic ziaren. Z czasem poszczególne ziarna mogą tracić wzajemne połączenie.
Może to powodować:

- spadek wytrzymałości mechanicznej,
- spadek plastyczności materiału,
- powstawanie mikropęknięć,
- wykruszanie się ziaren,
- nieszczelności zbiorników i rurociągów,
- pękanie elementów podczas obciążenia,
- awarię konstrukcji mimo pozornie dobrego wyglądu powierzchni.

Jak zapobiegać korozji międzykrystalicznej?

Najważniejsze metody ograniczania ryzyka to:

- stosowanie stali o niskiej zawartości węgla, np. 304L i 316L,
- stosowanie stali stabilizowanych tytanem lub niobem,
- prawidłowy dobór parametrów spawania,
- ograniczenie niepotrzebnego przebywania materiału w temperaturach sprzyjających sensytyzacji,

- kontrola ilości wprowadzanego podczas spawania ciepła,
- stosowanie odpowiednio dobranych materiałów dodatkowych do spawania,
- w określonych przypadkach zastosowanie odpowiedniej obróbki cieplnej po spawaniu,
- badanie podatności materiału na korozję międzykrystaliczną, jeżeli wymaga tego zastosowanie.

Przesycanie stali nierdzewnej

Jedną z metod przywrócenia prawidłowej struktury niektórych austenitycznych stali nierdzewnych jest **wyżarzanie rozpuszczające, czyli przesycanie**.
Materiał nagrzewa się do odpowiednio wysokiej temperatury, w której niekorzystne wydzielenia mogą przejść ponownie do roztworu stałego, a następnie odpowiednio szybko chłodzi.
Celem jest ograniczenie ponownego wydzielania węglików na granicach ziaren podczas chłodzenia.
W praktyce możliwość zastosowania takiej obróbki zależy od gatunku stali, rozmiaru elementu, konstrukcji urządzenia oraz wymagań technologicznych.

Jak bada się odporność na korozję międzykrystaliczną?

Do oceny podatności stali nierdzewnych na korozję międzykrystaliczną stosowane są specjalne badania laboratoryjne.
Jedną z najważniejszych norm dotyczących austenitycznych stali nierdzewnych jest **ASTM A262**. Obejmuje ona kilka metod umożliwiających ocenę podatności materiału na atak międzykrystaliczny.
Stosowane są między innymi:

- trawienie elektrolityczne w kwasie szczawiowym,
- badania w roztworach kwasu siarkowego i siarczanu żelaza,
- badania w kwasie azotowym,
- badania w roztworze siarczanu miedzi i kwasu siarkowego.

Istnieją również elektrochemiczne metody oceny stopnia sensytyzacji, takie jak testy **EPR – Electrochemical Potentiokinetic Reactivation**.

ASTM A262 a odporność stali na inne rodzaje korozji

Pozytywny wynik badania odporności na korozję międzykrystaliczną nie oznacza, że materiał będzie automatycznie odporny na wszystkie inne rodzaje korozji.

Osobno należy rozpatrywać między innymi:

- korozję wżerową,
- korozję szczelinową,
- korozję naprężeniową,
- korozję równomierną,
- korozję galwaniczną.

Dlatego dobór gatunku stali powinien uwzględniać nie tylko odporność na sensytyzację, lecz również rzeczywisty skład medium, temperaturę, zawartość chlorków, pH, naprężenia oraz warunki konstrukcyjne.

Korozja międzykrystaliczna – najważniejsze wnioski

Korozja międzykrystaliczna jest formą korozji lokalnej rozwijającą się przede wszystkim wzdłuż granic ziaren materiału.
W klasycznych austenitycznych stalach nierdzewnych jej głównym mechanizmem jest wydzielanie węglików chromu oraz powstawanie w ich sąsiedztwie obszarów zubożonych w chrom.
Problem może pojawić się przede wszystkim podczas niewłaściwej obróbki cieplnej oraz w strefie wpływu ciepła podczas spawania.
Ryzyko można znacznie ograniczyć przez stosowanie gatunków niskowęglowych, takich jak **1.4307 / 304L i 1.4404 / 316L**, albo stali stabilizowanych, takich jak **1.4541 / 321 i 1.4571 / 316Ti**.
Właściwy dobór gatunku, prawidłowa technologia spawania oraz kontrola historii cieplnej materiału mają podstawowe znaczenie dla zapewnienia trwałości konstrukcji wykonanych ze stali nierdzewnej.

Korozja może przebiegać według różnych mechanizmów zależnych od materiału, środowiska i warunków eksploatacji. Poznaj pozostałe rodzaje korozji:

Rodzaje korozji stali i metali

Korozja równomierna stali i metali
Korozja wżerowa stali nierdzewnych
Korozja szczelinowa stali nierdzewnych
Korozja międzykrystaliczna stali nierdzewnej
Korozja naprężeniowa SCC
Korozja galwaniczna
Korozja erozyjna
Korozja kawitacyjna
Korozja zmęczeniowa
Korozja cierna
Korozja mikrobiologiczna MIC
Korozja wysokotemperaturowa

Podział korozji ze względu na środowisko

Korozja morska – korozja stali i metali w wodzie morskiej
Korozja atmosferyczna
Korozja gruntowa
Korozja w wodzie słodkiej i przemysłowej
Korozja w środowiskach chlorkowych
Korozja w środowiskach kwaśnych
Korozja w środowiskach alkalicznych
Korozja w gazach i spalinach
Korozja w ściekach i instalacjach kanalizacyjnych
Korozja w środowiskach chemicznych i petrochemicznych

Tematy powiązane

CPT – krytyczna temperatura korozji wżerowej stali nierdzewnych i stopów niklu
PREN – wskaźnik odporności na korozję wżerową stali nierdzewnej
CCT – krytyczna temperatura korozji szczelinowej stali nierdzewnych i stopów niklu