



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

215382

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

G 01 N 17/00

(22) Přihlášeno 05 09 80

(21) (PV 6051-80)

(40) Zveřejněno 30 10 81

(45) Vydáno 29 02 84

(75)

Autor vynálezu

ČÍHAL VLADIMÍR doc. ing. DrSc., PRAHA, HUBÁČKOVÁ JIŘINA ing.,
OSTRAVA, KUBELKA JIŘÍ, LÍŠNICE, MAZANEC KAREL prof. ing., DrSc.,
člen korespondent ČSAV, OSTRAVA

(54) Způsob hodnocení strukturních změn ocelí v důsledku jejich tepelného a technologického zpracování, zejména vzhledem k jejich náchylnosti k popouštění křehkosti a korozi, segregaci, obsahu austenitu, popřípadě rozsahu fázových přeměn

Vynález se týká oboru ochrana proti korozi a řeší způsob zjišťování strukturních změn ocelí v důsledku tepelného a technologického zpracování, zejména těch změn, které zvyšují náchylnost těchto ocelí ke korozi, a to na základě měření potenciokinetických polarizačních křivek. Podstata vynálezu spočívá v tom, že se stanoví ve vhodně zvoleném elektrolytu v obou směrech změny potenciálu jednotlivé proudové hustoty a jim odpovídající potenciály pro oblasti aktivace a reaktivace, a z nich se určí strukturní změny.

Vynález je možno využívat v průmyslu ocelářském.

Vynález se týká způsobu hodnocení strukturních změn ocelí v důsledku jejich tepelného a technologického zpracování, zejména vzhledem k jejich náchylnosti k popouštěcí křehkosti a korozi, segregaci, obsahu austenitu, popřípadě rozsahu fázových přeměn.

Korozně-elektrochemické vlastnosti kalitelných ocelí – korozivzdorných, rychlořezných, popřípadě i jiných – úzce souvisí s jejich strukturou a změnami v ní probíhajícími při jejich tepelném zpracování, popřípadě jiném tepelném ovlivnění při technologickém zpracování. Tyto tepelné vlivy spolu s příslušným chemickým složením ocelí ovlivňují mechanické charakteristiky, pevnost, tvrdost, křehkost a korozní vlastnosti. Rozhodujícími strukturními přeměnami je rozpad martenzitu, popřípadě zbytkového austenitu a vznik „sekundárního“ austenitu, vylučování karbidů, popřípadě další segregace procesy. Identifikace strukturních změn, například zejména vznik austenitu, popřípadě karbidů a jejich vliv na chemické složení tuhého roztoku jsou velmi náročné a dosavadní metody – rentgenografie a elektronová mikroskopie – nedávají dostatečně přesné výsledky.

Nevýhody dosavadního stavu techniky odstraňuje způsob hodnocení strukturních změn ocelí v důsledku jejich tepelného a technologického zpracování, zejména vzhledem k jejich náchylnosti k popouštěcí křehkosti a korozi, segregaci, obsahu austenitu, popřípadě rozsahu fázových přeměn na základě měření potenciokinetických polarizačních křivek a potenciometrických měření, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se ze vzorků ocelí v elektrolytu o agresivitě odpovídající zkoušené oceli stanoví v obou směrech změny potenciálu jednotlivé proudové hustoty a jim odpovídající potenciály, eventuálně příslušné náboje pro oblasti aktivace a reaktivace, a z nich se určí strukturní změny, celkové popřípadě místní chemické složení a korozní odolnost. Je výhodné po skončeném měření potenciokinetických polarizačních křivek vymezený naleptaný povrch vzorku podrobit strukturnímu rozboru za účelem doložení přednostně se rozpouštějících strukturních složek.

Polarizační křivky, popřípadě potenciostatická měření lze provádět při přerušovaném nebo plynule stoupajícím nebo klesajícím potenciálu pomocí potenciostatu. Rychlost změny potenciálu a složení elektrolytu je třeba volit ve vztahu ke zkoumané oceli a sledovaným charakteristikám. Rozborem polarizačních křivek ocelí ve stavu kaleném a popouštěném bylo zjištěno, že na změny strukturního stavu nejvíce reagují kritické pasivační proudové hustoty, které jsou hodnotami nejlépe měřitelnými vedle náboje, je-li k potenciostatu připojen integrátor.

Pro hodnocení všech sledovaných veličin se z každého vzorku s výhodou snímá i více křivek, neboť na první z nich nelze při běžné přípravě metalograficky leštěného stavu vyloučit vliv deformace povrchu broušením na průběh polarizační křivky. Je výhodné, provede-li se současně při záznamu polarizační křivky měření náboje v jednotlivých potenciálových oblastech, prošlého rozhraním elektrolytu – kov, zejména při klesajícím potenciálu před

dosažením plné pasivace. Konečně lze stanovit stupeň reaktivace při klesajícím potenciálu z plné pasivity vzorku, který charakterizuje nerovnoměrnost fyzikálních a chemických vlastností pasivní vrstvy a náchylnost k místním druhům koroze v oblastech, jejichž složení odpovídá kovu s nižší odolností proti korozi.

Postup podle vynálezu se provádí následujícím způsobem: Na zkušební vzorek oceli je vložen počáteční potenciál o vhodné velikosti odpovídající druhu zkoušené oceli, například $-0,7 V_{SCE}$; napětí je vztaženo ke standardní kalomelové elektrodě. Po krátké prodlevě je tento potenciál plynule zvyšován až do zvoleného maxima a od něho zpět k počáteční veličině. Při vzestupné i sestupné změně potenciálu jsou registrována proudová maxima a elektrický náboj, odpovídající prošlému proudu. Ze vzájemných poměrů je posuzován sledovaný jev.

Aby bylo dosaženo standardního stavu povrchu zkušební vzorku, je vhodné první měření neregistrovat, neboť v jeho průběhu se odleptává deformovaná vrstvička vzniklá broušením, eventuálně se odstraní zbylé stopy brusiva, a za základní považovat až měření druhé.

Příklad 1

Vzorek lité oceli – mechanický výbrus o ploše cca 1 cm^2 – o složení č. 1, obsahující molybden pouze jako doprovodnou nečistotu:

uhlíku	0,018 % hmot.
manganu	0,59 % hmot.
křemíku	0,32 % hmot.
fosforu	0,012 % hmot.
síry	0,014 % hmot.
niklu	5,87 % hmot.
chromu	12,81 % hmot.
molybdenu	0,01 % hmot.
hliníku	0,012 % hmot.
kyslíku	0,026 % hmot.
antimonu	0,007 % hmot.
mědi	0,04 % hmot.
železa do	100 %

byl vložen do roztoku 0,5 M kyseliny sírové H_2SO_4 s přídavkem 0,01 % hmot. rhodanidu draselného KCNS a byl na něj vložen počáteční potenciál $-0,7 V_{SCE}$, který byl plynule zvyšován až na $+0,5 \text{ V}$ a znovu snižován na hodnotu $-0,7 \text{ V}$. Bylo použito potenciodynamické sestavy s rychlostí záznamu 1,0 V/6,6 min. Ocel, z níž pocházel vzorek, byla zahřáta na 1050°C po dobu 2 hod., ochlazená na vzduchu, popuštěna při 625°C po dobu 6 hod. a ochlazená na vzduchu. Výsledky měření jsou znázorněny na obr. 1, graf a pro kladné proudové hustoty. Od $-0,5$ do $-0,7 \text{ V}$ dochází na zkoušené elektrodě k vývoji vodíku. Vzorek nevykazuje sekundární aktivaci, tj. rozdělení aktivní oblasti do dvou maxim, při záznamu v obou směrech.

Stejným způsobem byl podroben měření vzorek oceli o složení č. 2 – legované molybdenem:

uhlíku	0,019 % hmot.
manganu	0,59 % hmot.
křemíku	0,32 % hmot.
fosforu	0,013 % hmot.

síry	0,013 % hmot.
niklu	5,78 % hmot.
chromu	12,49 % hmot.
molybdenu	0,92 % hmot.
hliníku	0,011 % hmot.
kyslíku	0,046 % hmot.
antimonu	0,030 % hmot.
mědi	0,04 % hmot.
železa do	100 %

Výsledky měření jsou znázorněny na obr. 1 graf b) pro kladné proudové hustoty. Od $-0,5$ do $-0,7$ V dochází na zkoušené elektrodě k vývoji vodíku. Na vzestupné křivce grafu je patrné celkové snížení proudové hustoty a sekundární aktivace při potenciálu $-0,2$ V, úměrná obsahu austenitu, popřípadě rozsahu fázové přeměny. Ocel není náchylná k popouštění křehkosti. Křivky při klesajícím potenciálu – na grafu znázorněné šrafovaně – nevykazují podstatný rozdíl.

Hodnoty dosažené při měření příkladu 1 jsou uvedeny v následující tabulce, kde znamená

j_p = maxima proudové hustoty v aktivní oblasti zjištěná při stoupajícím potenciálu, vyjádřená v mA . cm⁻²;

j_a = maxima proudové hustoty v aktivní oblasti zjištěná při klesajícím potenciálu, vyjádřená v mA . cm⁻²;

E_p = potenciál při měření od nižších hodnot napětí k vyšším, vyjádřený ve voltech, vztažený ke standardní kalomelové elektrodě;

E_a = potenciál při měření od vyšších hodnot k nižším, vyjádřený ve voltech, vztažený ke standardní kalomelové elektrodě;

C_p = elektrický náboj v celé oblasti měření nebo v jeho části – příslušné náboje lze měřit i pouze v rozsahu potenciálů úměrných vlastní fázové přeměně – zjištěný při stoupajícím potenciálu, vyjádřený v coulombech . cm⁻²;

C_a = elektrický náboj v celé oblasti měření nebo v jeho části – příslušné náboje lze měřit i pouze v rozsahu potenciálů úměrných vlastní fázové přeměně – zjištěný při klesajícím potenciálu, vyjádřený v coulombech . cm⁻²;

I., II. = jednotlivá maxima proudové hustoty v oblasti aktivity odpovídající potenciálovým oblastem I., II.

	j_p	j_a	C_p	C_a
ocel č. 1	93	72	9,970	3,488
ocel č. 2	10,5 18,0	16	1,202	0,498

Příklad 2

Vzorek tvářené oceli o složení

uhlíku	0,03 % hmot.
manganu	0,45 % hmot.
křemíku	0,35 % hmot.
fosforu	0,013 % hmot.
síry	0,006 % hmot.
chromu	12,66 % hmot.
niklu	5,85 % hmot.
molybdenu	0,5 % hmot.
titanu	0,05 % hmot.
mědi	0,05 % hmot.
železo do	100 %

podrobené tepelnému zpracování jako v 1. příkladě – kalení 1050 °C, 2 hod., chlazení vzduchem, popuštění 625 °C po dobu 6 hodin, chlazení vzduchem – byl vložen do elektrolytu o složení 0,5 M kyselina sírová H₂SO₄ + 0,01 % hmot. rhodanidu draselného KCNS a měřeny polarizační křivky při potenciálu stoupajícím od $-0,7$ V_{SCE} do $+0,5$ V_{SCE} a klesajícím zpět na $-0,7$ V_{SCE}. Při měření se projevila sekundární aktivace jako u oceli lité, legované molybdenem. Výsledky měření jsou znázorněny na obr. 2, graf b1 a na následující tabulce:

j_p	j_a	C_p	C_a	$\gamma\%$
I. II.	I. II.			
18,4 22,5	28,5	1,800	0,812	25

Vzorek oceli téhož složení, ale popuštěné při teplotě 575 °C byl měřen stejným způsobem. Na vzestupné křivce není výrazné rozdělení na dvě maxima. Grafické znázornění postupu měření je zachyceno na obr. 2, grafu 1a.

Numerické výsledky měření:

j_p	j_a	C_p	C_a	%
I. II.	I. II.			
26,3	29,5	1,738	0,740	10

U obou těchto příkladů křivky při klesajícím potenciálu nevykazují podstatný rozdíl jako u příkladu 1. Výrazné rozdělení aktivity při stoupajícím potenciálu přísluší fázovým změnám v souvislosti s teplotou popouštění. Sekundární aktivita při vyšším potenciálu je úměrná rozsahu fázové přeměny. Tentýž vzorek – ocel popuštěná při teplotě 575 °C a 625 °C – byl podroben měření podle vynálezu v rozsahu potenciálu od $-0,7$ do $-0,1$ a zpět na $-0,7$ V_{SCE}. Výsledek měření je graficky znázorněn na obr. 3, graf 2a a 2b, numericky na následující tabulce:

	j_p	j_a	E_p	E_a	C_p	C_a	$\gamma\%$
	I. II.	I. II.	I. II.	I. II.			
a2 (tep. popuštění 575 °C)	23,0	17,0 10,0	—230	—270 —170	1,640	1,072	10
b2 (tep. popuštění 625 °C)	16,5 19,5	19,3 20,2	—270 —190	—290 —170	1,564	1,464	25

Při stoupajícím potenciálu byl vliv teploty popuštění shodný s měřením podle schematu $-0,7 \rightarrow +0,5 \rightarrow -0,7 V_{SCE}$. Při klesajícím potenciálu se výrazně rozlišila reaktivace v oblasti obou maxim. Maximum odpovídající potenciálem sekundární aktivaci bylo ve vztahu k teplotě popuštění a je úměrné rozsahu fázové přeměny. Měření umožnila sledovat i kvantitativní změny fázové přeměny.

Hodnocení podle obou postupů byla doplněna měřením příslušných potenciálů aktivace a odpovídajícího náboje, kterým byly dosažené výsledky kvantifikovány.

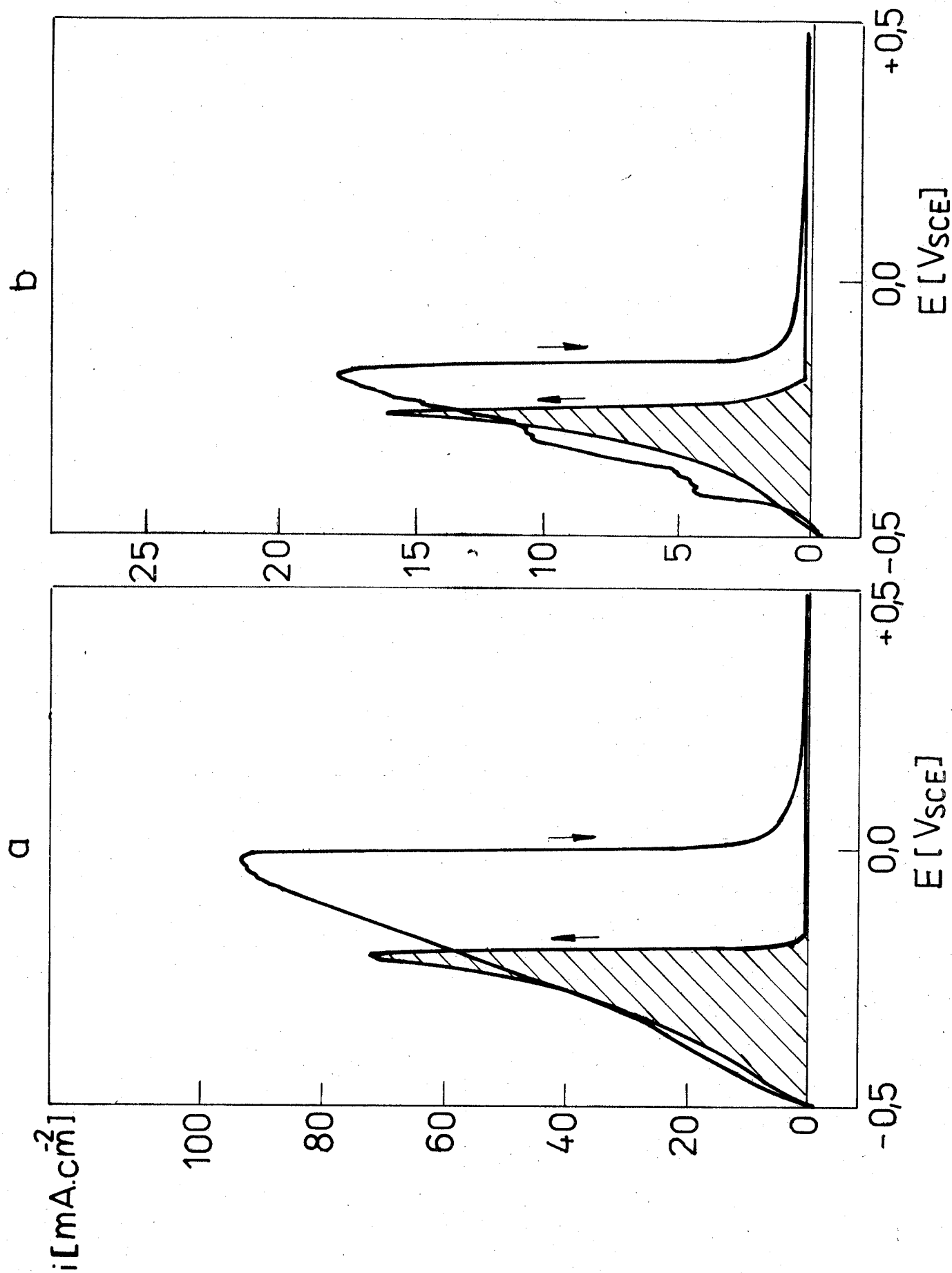
Způsob podle vynálezu citlivě indikuje počátek přeměny martenzitu na austenit při ohřevu v oblasti kritické teploty A_{C1} .

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

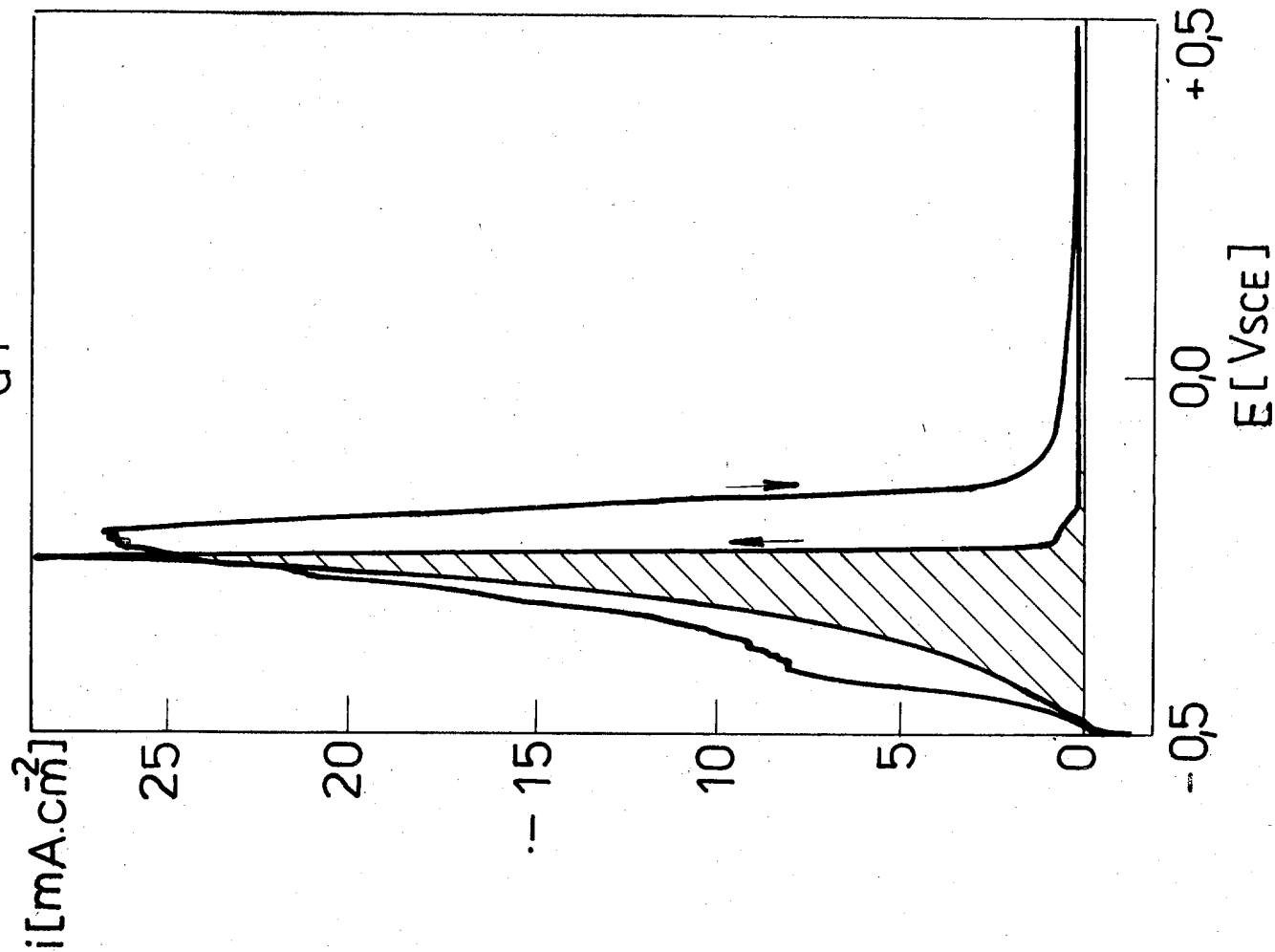
1. Způsob hodnocení strukturních změn ocelí v důsledku jejich tepelného a technologického zpracování, zejména vzhledem k jejich náchylnosti k popouštěcí křehkosti a korozi, segregaci, obsahu austenitu, popřípadě rozsahu fázových přeměn na základě měření potenciokinetických polarizačních křivek a potenciometrických měření, vyznačující se tím, že se u vzorků ocelí v elektrolytu o agresivitě odpovídající zkoušené oceli stanoví v obou směrech změny potenciálu jednotlivé proudové hu-

stoty a jim odpovídající potenciály, eventuálně příslušné náboje pro oblasti aktivace a reaktivace, a z nich se určí strukturní změny, celkové popřípadě místní chemické složení a korozní odolnost.

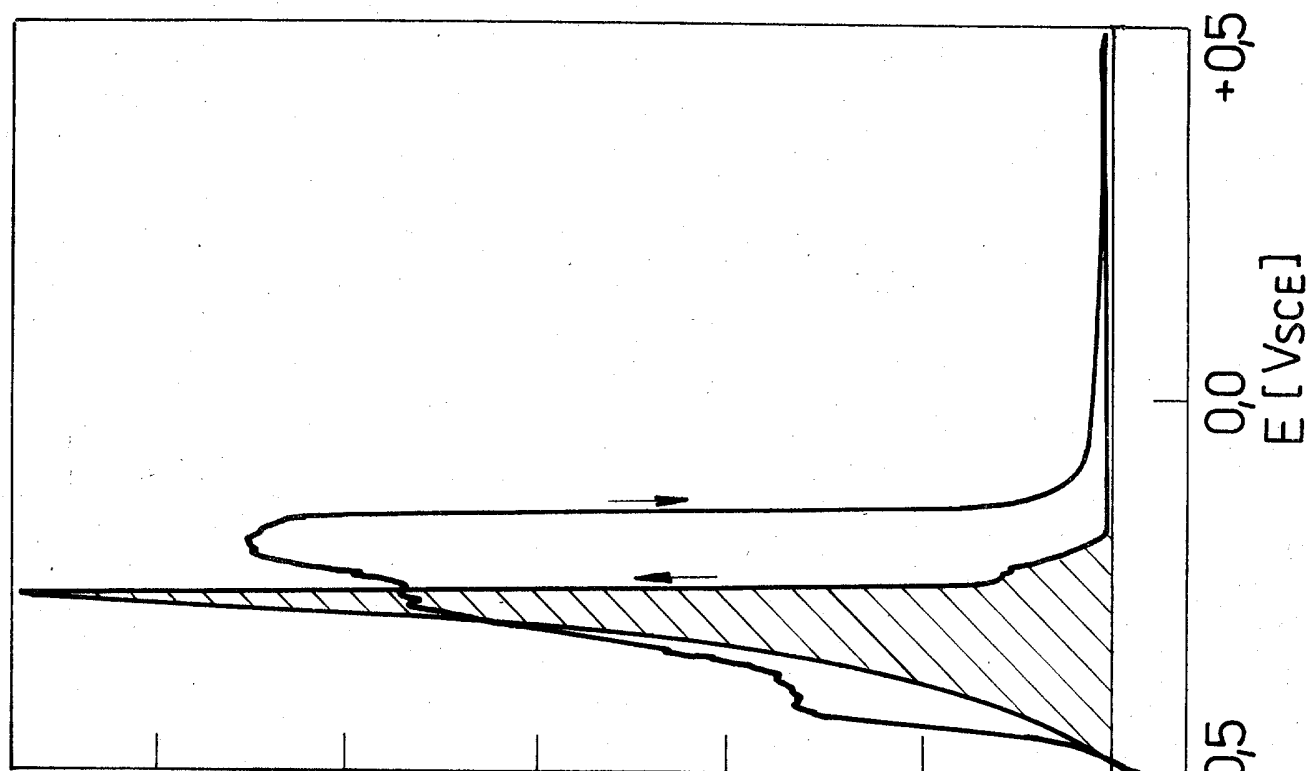
2. Způsob hodnocení podle bodu 1, vyznačený tím, že po skončeném měření potenciokinetických polarizačních křivek se vymezený naleptaný povrch vzorku podrobí strukturnímu rozboru pro doložení přednostně se rozpouštějících strukturních složek.



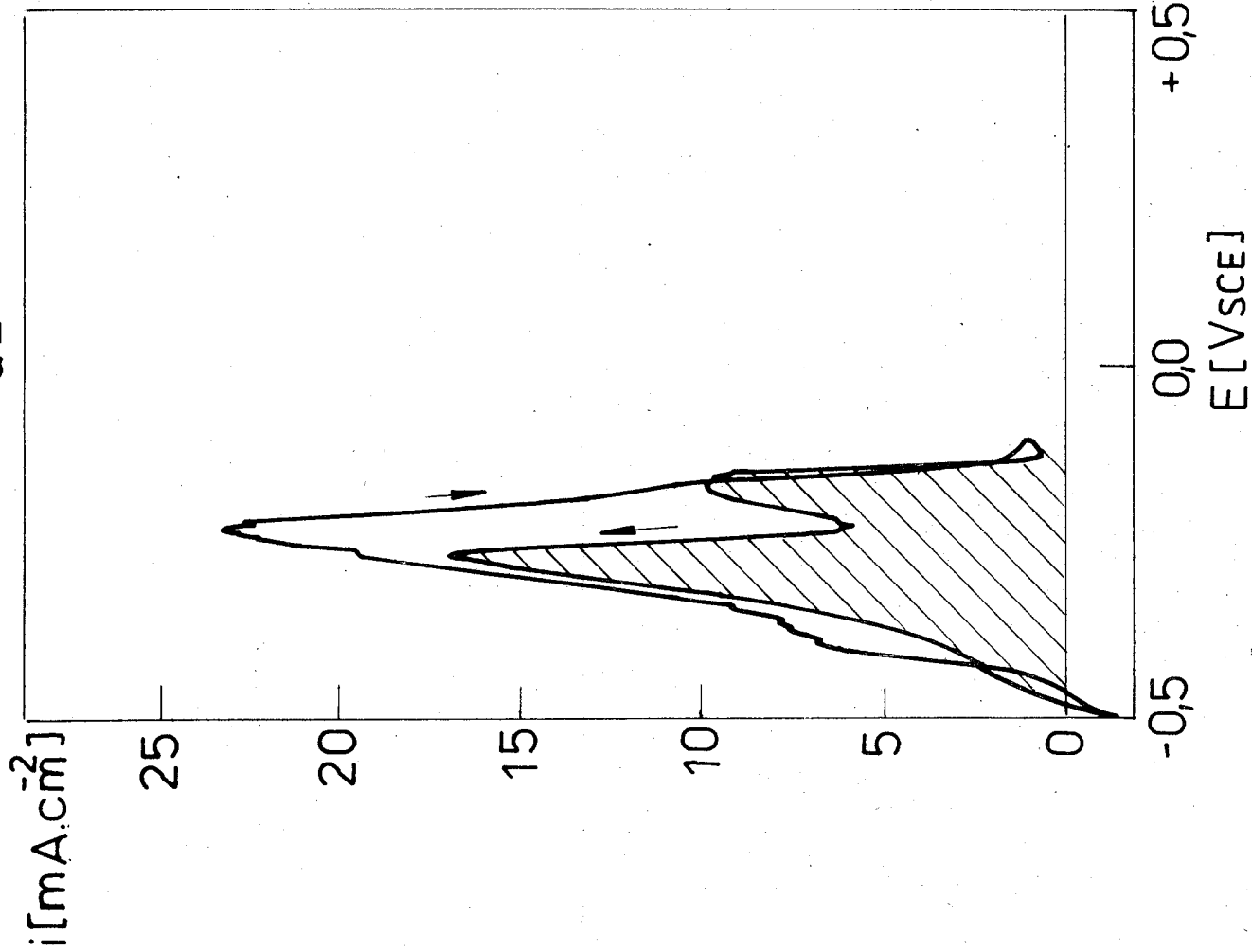
a1



b1



a2



b2

