



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

248779

(12)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

G 01 N 17/00,
G 01 N 27/26

(22) Přihlášeno 15 05 85
(21) PV 3491-85

(40) Zveřejněno 17 07 86

(45) Vydáno 15 12 87

(75)

Autor vynálezu

EREMIÁŠ BOLESLAV ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob nepřímého stanovení rychlosti šíření trhliny vznikající korózním praskáním u nízkolegovaných ocelí

Řešení se týká způsobu nepřímého stanovení rychlosti šíření trhliny vznikající korózním praskáním u nízkolegovaných ocelí na základě stanovení distribuce elektrodového potenciálu uvnitř trhliny v podmínkách působení roztoků hydroxidu sodného o různé koncentraci a teplotě, při kterém se pro daný systém charakterizovaný typem oceli a koncentrací a teplotou hydroxidu sodného změní při postupné změně rychlosti potenciálu série voltametrických křivek, z jejichž katodické i anodické části se provede vyhodnocení elektrochemických parametrů a z nich se pro dané mechanické parametry materiálů vyhodnotí distribuce elektrodového potenciálu uvnitř hrotu trhliny.

Výsledek se týká způsobu nepřímého stanovení rychlosti šíření trhliny vznikající korozním praskáním u nízkolegovaných ocelí, na základě stanovení distribuce elektrodového potenciálu uvnitř trhliny v podmínkách působení roztoků hydroxidu sodného NaOH o různé koncentraci a teplotě.

Nízkolegované oceli jsou odolné proti koroznímu praskání v chloridech, avšak v alkáliích lze na nich pozorovat výskyt kaustického praskání. Hodnocení, které umožňuje kvantitativní zpracování kinetiky degradace vlastností materiálu tímto pochodem, vyžaduje proto zjištění rychlosti šíření trhliny na vzorcích lomové mechaniky NaOH.

Vzhledem k tomu, že měření rychlosti šíření trhliny na vzorcích lomové mechaniky v roztocích NaOH vysokých parametrů vyžadují kombinaci zatěžovacího systému s autoklávem ze speciální vysokolegované niklové slitiny, jsou tato zařízení velmi nákladná. Oproti tomu pro měření růstu trhliny na vzorcích lomové mechaniky v podmínkách atmosférického tlaku a působení různě koncentrovaných roztoků NaOH do maximální teploty 100 °C vystačí kombinace zatěžovacího systému s teflonovou celou.

Rychlost šíření trhliny je však pro zmiňovaný systém za těchto podmínek velmi nízká, takže její měření nelze provést jako několikahodinový experiment. Tato situace je dána skutečností, že v uvedeném systému probíhá reakce anodického rozpouštění poněkud komplikovaným mechanismem, jehož znalosti nebylo doposud využito při aplikaci modelu odvozeného pro výpočet distribuce potenciálu uvnitř korozní trhliny rostoucí při korozním praskání nízkolegovaných ocelí v roztocích NaOH.

Tento mechanismus, který byl experimentálně ověřen kombinací cyklické voltametrie s Mössbauerovou spektroskopií, předpokládá při plynulé změně potenciálu v anodickém směru nejprve tvorbu $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a potom $\beta\text{-FeOOH}$, zatímco při vratném ději je nejprve $\beta\text{-FeOOH}$ redukován na $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a ten pak podléhá redukci na Fe.

Vzhledem k tomu, že $\text{Fe}(\text{OH})_2$ je vysoce porézní a nepříliš přilnavý, přebírá mezifázi $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_2$ funkci mezifázi Fe/Fe^{2+} , tj. mezifázi, na kterém probíhá reakce anodického rozpouštění "holého povrchu" kovu v kyselých roztocích. Oproti tomu je $\beta\text{-FeOOH}$ v závislosti na koncentraci a teplotě roztoků NaOH pasívní vrstvou s dobrými ochrannými účinky, tj. s povrchem, na kterém probíhá katodická depolarizační reakce, kterou je v roztocích NaOH redukce vodíkových iontů.

Z tohoto důvodu lze stav trhliny rostoucí v zmiňovaném systému korozním praskáním popsat rovnováhou mezi anodickou dílčí reakcí - anodickým rozpouštěním holého povrchu, probíhající na hrotu trhliny, tj. v mezifázi $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_2$ - a katodickou dílčí reakcí - depolarizací vodíkových iontů probíhající na stěnách trhliny, tj. v mezifázi FeOOH/NaOH .

Model, odvozený pro výpočet distribuce potenciálu uvnitř korozní trhliny, rostoucí při korozním praskání nízkolegovaných ocelí v roztocích NaOH předpokládá, že pro dané mechanické parametry - faktor intenzity napětí K , mez kluzu G_y a model pružnosti E_y - lze zjistit šířku trhliny W dle vztahu

$$W \cong 0,49 K^2 / G_y E_y / \quad (1)$$

a použít je v složitém výrazu pro zmiňovanou rovnováhu, tj. v rovnici

$$w_{i_F} \exp \{ (E_{x=0} - E_F) / \alpha \} = [4 i_{cC} (w - 2t)]^{1/2} [(E_{x=0} - E_C) + \beta \{ \exp \{ (E_C - E_{x=0}) / \beta \} - 1 \}]^{1/2} \quad (2)$$

v němž i_F je výměnná proudová hustota reakcí $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ a $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}$, při rovnovážném potenciálu E_F , α je Tafelův parametr reakce $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$, β = Tafelův parametr reakce $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}$, $E_{x=0}$ je smíšený potenciál na hrotu rostoucí trhliny, i_{cC} je výměnná proudová

hustota reakcí $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{FeOOH}$ a $\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ při rovnovážném potenciálu E_C , C je specifická vodivost roztoku, t je limitní tloušťka vrstvy FeOOH na stěnách trhliny.

Známe-li hodnoty w a t (pro roztoky 1-8 M NaOH při teplotách 20-100 °C lze použít hodnoty $2 \cdot 10^{-7}$ m) je k zjištění hodnoty $E_{x=0}$ nutné, aby hodnoty E_C , E_F , i_C , i_F , α a β byly známy nebo přístupné měření. Jen za těchto předpokladů lze vypočítat z rovnice (2) hodnotu $E_{x=0}$ a s její pomocí určit spád potenciálu uvnitř rostoucí trhliny dle vztahu

$$dE_{x=0}/dx = (4i_C/wC)^{1/2} [(E_{x=0} - E_C) + \beta \{\exp\{(E_C - E_{x=0})/\beta\} - 1\}]^{1/2} \quad (3)$$

Vzhledem k tomu, že anodický proudový tok na jednotku délky trhliny rostoucí anodickým rozpouštěním hrotu trhliny při porušení vrstvy FeOOH lze zjistit z rovnice

$$i_{x=0} = wC(dE_{x=0}/dx) \quad (4)$$

je možné tímto způsobem kvantitativně vyhodnotit proudovou hustotu spojenou s průběhem reakce anodického rozpouštění hrotu trhliny při korozním praskání a použitím Faradayova zákona tuto přepočítat na rychlost šíření trhliny.

Ačkoliv se popsany model zdá jednoduchý pro aplikaci, nebyla tato zatím možná, protože nebyly doposud navrženy a formulovány experimentální postupy pro stanovení hodnot E_C , E_F , i_C , i_F , α a β v systému nízkolegovaná ocel-NaOH.

Tento nedostatek současného stavu techniky do značné míry odstraňuje způsob nepřímého stanovení rychlosti šíření trhliny vznikající korozním praskáním u nízkolegovaných ocelí na základě stanovení distribuce elektrodového potenciálu uvnitř trhliny v podmínkách působení roztoku hydroxidu sodného NaOH o různé koncentraci a teplotě, metodou opakované tvorby a zániku tenkých vrstev cyklickou voltametrií podle vynálezu.

Jeho podstata spočívá v tom, že se pro daný systém charakterizovaný typem oceli a koncentrací a teplotou hydroxidu sodného NaOH změní při postupné změně rychlosti potenciálu série voltametrických křivek, z jejichž anodické i katodické části se provede vyhodnocení elektrochemických parametrů a z nich se pro dané mechanické parametry materiálu vyhodnotí distribuce elektrodového potenciálu uvnitř hrotu trhliny.

Je výhodné, jestliže se vyhodnocení parametrů elektrochemické rovnováhy provede z průsečíku přímkových závislostí proudových maxim anodické i katodické části voltametrických křivek na potenciálech odpovídajících těmto maximům, a vyhodnocení kinetických parametrů elektrochemických reakcí provede z podílu hodnoty proudového maxima spojeného s tvorbou příslušné vrstvy k sumární hodnotě proudových maxim spojených s tvorbou a zánikem této vrstvy při vratném ději.

Způsob hodnocení distribuce elektrodového potenciálu uvnitř trhliny rostoucí při korozním praskání nízkolegovaných ocelí v roztocích NaOH umožňuje oproti měřením na vzorcích lomové mechaniky stanovit rychlost šíření trhliny rychleji a v jednodušším experimentálním uspořádání.

Další výhodou tohoto způsobu je skutečnost, že pro uvedené materiály, které vyžadují přenos výsledků získaných z tlustostěnných vzorků lomové mechaniky na tenkostěnné trubky paragenerátorů umožňuje stanovení rychlosti šíření trhliny na základě měření provedeného na tenkostěnných vzorcích. Kromě toho umožňuje i zjištění velmi nízkých rychlostí trhliny, včetně informace o velikosti lokalizace elektrochemického efektu spojeného s porušením oxidického filmu na hrotu trhliny při korozním praskání.

Způsob podle vynálezu je účelné provádět s použitím teflonové měřicí cely vybavené teflonovým chladičem a dvěma platinovými dráty, mezi kterými prochází proud z vnějšího zdroje,

takže lze zápornou z těchto elektrod použít jako referenční. Tak lze zabránit negativnímu ovlivnění měřených údajů produkty reakce roztoků NaOH se sklem, jakož i hydrolýze kalomelové elektrody v případě jejího použití ve funkci elektrody referenční.

P ř í k l a d

Vzorky materiálu 21/4Cr1Mo, který byl v stavu po normalizačním žíhání a popuštění, byly přebroušeny metalografickými papíry a odmaštěny. Jednalo se o vzorky ve tvaru plechů o rozměrech 2x30x50 mm, které byly uchyceny v termostátové teflonové cele opatřené teflonovým chladičem a teflonem izolovanými přívody k vzorku, platinové sítě obklopující vzorek a k platinovým drátům. K polarizaci platinových drátů se používalo galvanostatického zapojení. Jako zdroj proudu sloužil potenciostat bez generátoru pily. K měření voltametrických křivek bylo použito potenciálu s generátorem trojúhelníkových pulsů, k němuž byl připojen vzorek, platinová sítka = polarizační elektroda a platinový drát polarizovaný katodicky = referenční elektroda. Voltametrické křivky byly registrovány koordinátovým zapisovačem.

Z orientačních měření vyplynulo, že po získání reprodukovatelných výsledků je vhodné před vlastním měřením zařadit několik voltametrických scanů při rychlosti změny potenciálu $dE/dt = 0,01 \text{ V/s}$, a to až do obdržení reprodukovatelných výsledků, obvykle 20 min. Rychlost změny potenciálu je pak snižována v následných krocích $0,01 \rightarrow 0,005 \rightarrow 0,0025 \rightarrow 0,001 \text{ V/s}$. Tímto způsobem se získají stacionární voltametrické křivky, z jejichž anodické a katodické části se vyhodnotí hodnoty proudu a potenciálu odpovídající maximům charakterizujícím reakce $\text{Fe} \rightarrow (\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{FeOOH}$, $\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{CH})_2$ a $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}$.

Vynesení těchto hodnot v semilogaritmických souřadnicích se pro údaje charakterizující reakce $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ a $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}$ určí hodnoty E_F a i_F a pro údaje charakterizující reakci $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{FeOOH}$ a $\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ hodnoty E_C a i_C . Současně jsou z hodnot proudu odpovídajících maximům anodické a katodické části určeny hodnoty koeficientů přínosu náboje v reakcích $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ a $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{FeOOH}$ a z nich vypočteny hodnoty Tafelových parametrů pro anodické rozpouštění holého povrchu kovu, probíhající v mezifázi $\text{Fe}/\text{Fe}(\text{OH})_2$ (α) a pro katodickou depolarizaci vodíkových iontů na vrstvě FeOOH (β). Pro daný typ materiálu jsou hodnoty E_C , E_F , i_C , i_F , α a β rozdílné pro roztoky NaOH a různé koncentraci a teplotě - viz tab. 1 - a proto musí být stanoveny pro různé kombinace těchto parametrů, které ovlivňují jak specifickou vodivost roztoku C, tak i hodnoty parametrů $dE_{x=0}/dx$, $i_{x=0}$ a rychlosti šíření trhliny v při daném K - viz tab. 2.

Tabulka 1

Srovnání hodnot parametrů E_C , E_F , i_C , i_F , α a β zjištěných pro vzorky oceli 21/4Cr1Mo v podmínkách působení roztoku 2MNaOH při teplotě 40 °C a roztoku 1MNaOH při teplotě 60 °C

Parametr	$E_C(\text{V})$	$E_F(\text{V})$	$i_C(\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$	$i_F(\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$	$\alpha(\text{V})$	$\beta(\text{V})$
2MNaOH, 40 °C	- 0,820	- 0,974	$3,03 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-1}$	0,0308	0,0499
1MNaOH, 60 °C	- 0,868	- 0,978	$9,09 \cdot 10^{-1}$	$3,03 \cdot 10^{-2}$	0,0430	0,0597

Tabulka 2

Srovnání hodnot parametrů $dE_{x=0}/dx$, $i_{x=0}$, v a v_{LM} u oceli 21/4Cr1Mo pro stejné mechanické parametry ($K = 30 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-3/2}$, $G_y = 3,83 \cdot 10^2 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$ a $E_y = 2 \cdot 10^5 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-2}$) v podmínkách působení roztoku 2MNaOH při teplotě 40 °C a roztoku 1MNaOH při teplotě 60 °C

Parametr	$dE_{x=0}/dx(\text{V} \cdot \text{m}^{-1})$	$i_{x=0}(\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$	$v(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	$v_{LM}(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$
2MNaOH, 40 °C	$1,24 \cdot 10^{-2}$	$2,43 \cdot 10^{-5}$	1,68	1,7
1MNaOH, 60 °C	$2,21 \cdot 10^{-2}$	$3,25 \cdot 10^{-5}$	2,16	2,2

Na obr. 1 a 2 jsou srovnány závislosti proudových maxim anodické i katodické části voltametrických křivek na potenciálech odpovídajících těmto maximům jak pro reakce $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ a $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}$, tak i pro reakce $\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{FeOOH}$ a $\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ v těchto různých roztocích. Hodnoty parametrů E_C , E_F , i_C , i_F , α a β vyhodnocené způsobem podle vynálezu pro oba roztoky jsou v tabulce 1. Hodnoty parametrů $dE_{x=0}/dx$, $i_{x=0}$ a rychlostí šíření trhliny v zjištěných zmiňovaném postupem pro stejné mechanické parametry (K , G_y a E_y) jsou pro oba roztoky uvedeny v tab. 2. Zároveň jsou pro srovnání v téže tabulce uvedeny rychlosti šíření trhliny změřené v stejných podmínkách na vzorcích LM lomové mechaniky (V_{LM}) s předem připravenou trhlinou.

Vynález lze kromě stanovení rychlosti šíření trhliny pro danou hodnotu K využívat k hodnocení velikosti lokalizace elektrochemického efektu spojeného s porušením oxidického filmu na hrotu trhliny, rostoucí při korozním praskání. Míru velikosti lokalizace podobného efektu lze vyhodnotit na základě velikosti parametru $dE_{x=0}/dx$ ve vztahu (3), který je při stejných mechanických parametrech a stejné specifické vodivosti roztoku jediným parametrem určujícím rychlost šíření trhliny a může být ovlivněn chemickým složením materiálu.

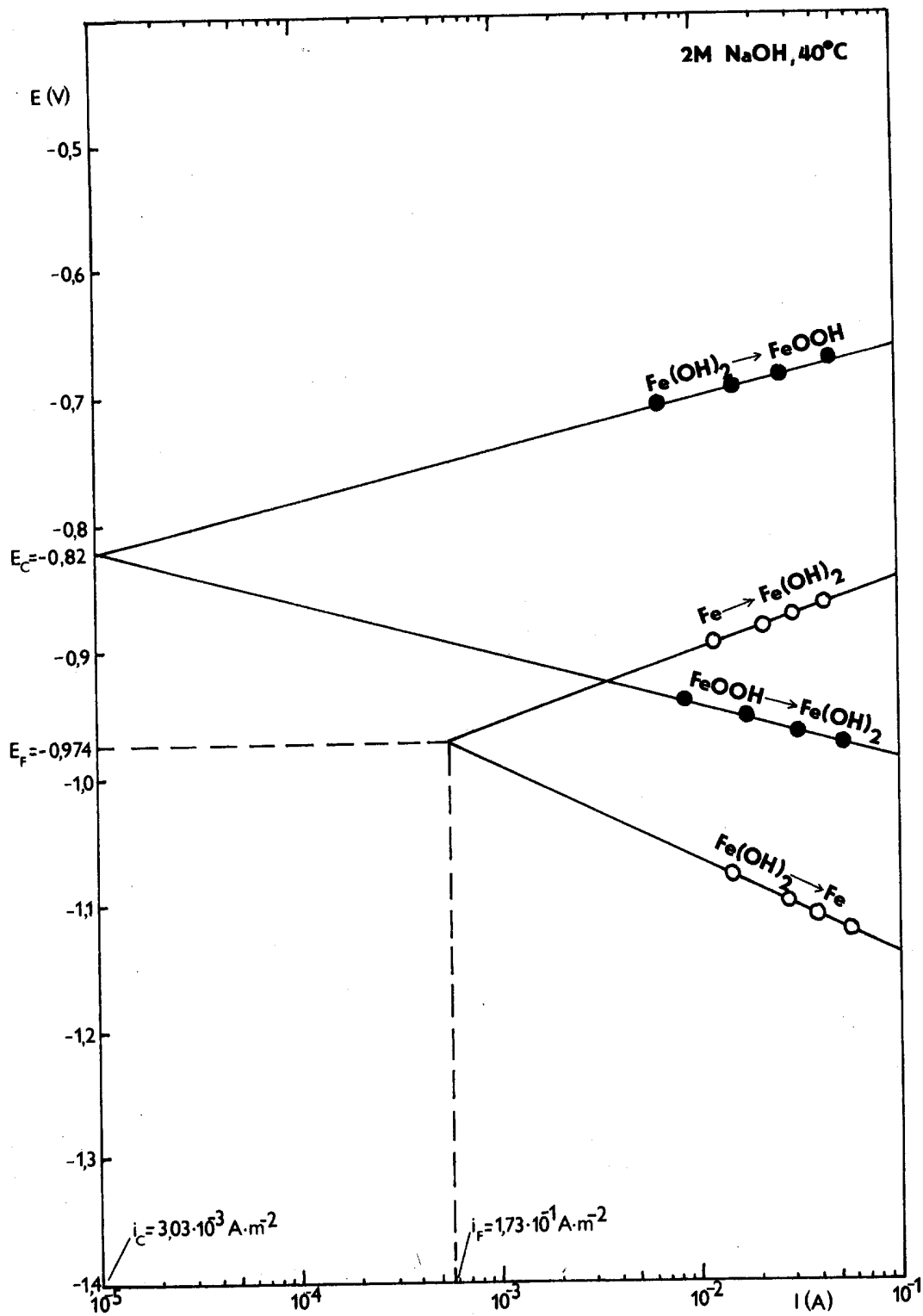
Uvedeným postupem lze získat informace nutné k pochopení kinetiky degradace nízkolegovaných ocelí pro parogenerátory rychlých reaktorů v podmínkách výskytu korozního praskání vyvolaného přítomností NaOH v parogenerátorové vodě. Předpověď účinků NaOH , který může vzniknout z rozkladu Na_2CO_3 přítomného v chladicí říční vodě pronikající kondenzátorovými trubkami, je tímto způsobem méně nejistou s ohledem na predikci přípustných koncentrací NaOH v parogenerátorové vodě.

Další možností vynálezu je hodnocení případného ovlivnění chemického složení povrchu v procesu výroby resp. zjištění jeho vlivu na lokalizaci elektrochemického efektu spojeného s porušením oxidického filmu na hrotu trhliny rostoucí při korozním praskání.

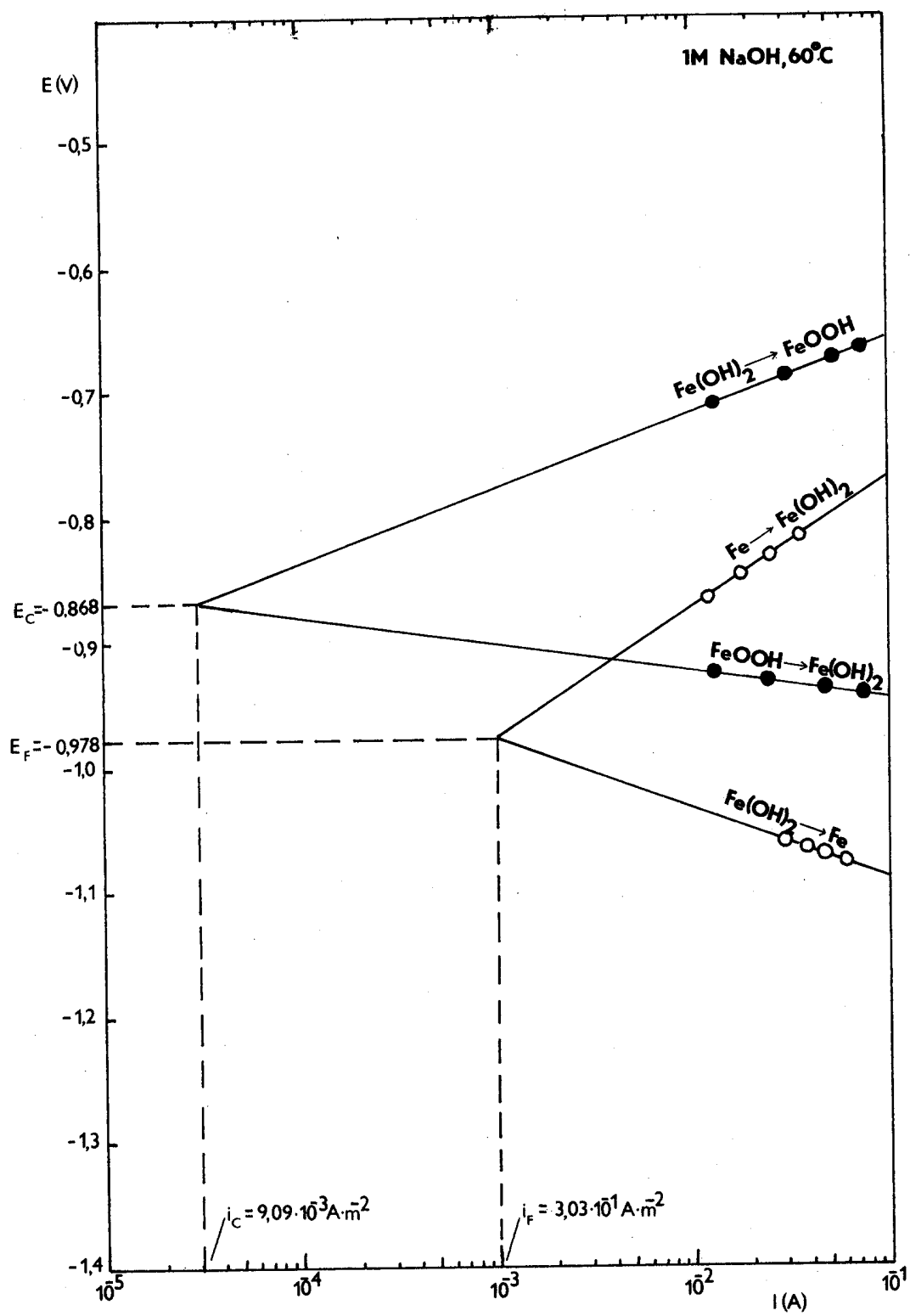
P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob nepřímého stanovení rychlosti šíření trhliny vznikající korozním praskáním u nízkolegovaných ocelí na základě stanovení distribuce elektrodového potenciálu uvnitř trhliny v podmínkách působení roztoku hydroxidu sodného NaOH o různé koncentraci a teplotě metodou opakované tvorby a zániku tenkých vrstev cyklickou voltametrií, vyznačující se tím, že se pro daný systém charakterizovaný typem oceli a koncentrací a teplotou hydroxidu sodného NaOH změní při postupné změně rychlosti potenciálu série voltametrických křivek, z jejichž anodické i katodické části se provede vyhodnocení elektrochemických parametrů a z nich se pro dané mechanické parametry materiálu vyhodnotí distribuce elektrodového potenciálu uvnitř hrotu trhliny.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se vyhodnocení parametrů elektrochemické rovnováhy provede z průsečíku přímkových závislostí proudových maxim anodické i katodické části voltametrických křivek na potenciálech odpovídajících těmto maximům, a vyhodnocení kinetických parametrů elektrochemických reakcí provede z podílu hodnoty proudového maxima spojeného s tvorbou příslušné vrstvy k sumární hodnotě proudových maxim spojených s tvorbou a zánikem této vrstvy při vratném ději.



Obr. 1



Obr. 2