



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265 187

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

G 01 N 27/66

(22) Přihlášeno 18 11 87

(21) PV 8287-87.R

(40) Zveřejněno 12 01 89

(45) Vydáno 15 12 89

(75)

Autor vynálezu

KIRSCH ROMAN ing., MACHÁČEK JIŘÍ ing., HAVLÍN JIŘÍ ing.,
HUBÁČEK JIŘÍ ing., PRAHA

(54) Způsob zjišťování náchylnosti korozivzdorných ocelí k mezikrystalové korozi

(57) Řeší se způsob zjišťování náchylnosti korozivzdorných ocelí k mezikrystalové korozi, který využívá principu změny vodivosti materiálu v důsledku strukturní změny. Postupuje se tak, že se povrch oceli vodivě spojí s dvojicí proudových elektrod, načež se jejich prostřednictvím zkoumané místo zatíží průchodem proudu a dvojicí měřicích elektrod se změní změna rozložení a tvaru potenciálového pole, vzniklého průchodem proudu strukturou oceli.

Vynález se týká způsobu zjišťování náchylnosti korozivzdorných ocelí k mezikrystalové korozi.

Jedním z nejnebezpečnějších druhů korozního napadení korozivzdorných ocelí je mezikrystalová koroze. Materiál, zejména pak svary, podléhá tomuto druhu poškození v tzv. zcitlivěném stavu - tedy po vyloučení některých nových fází - karbidů, nitridů apod. - na hranicích zrn struktury materiálu. Přitom vyloučení zmíněných fází je způsobeno předchozím nevhodným tepelným zpracováním či provozem oceli v oblasti nebezpečných teplot.

Stav zcitlivění resp. náchylnosti korozivzdorné oceli k mezikrystalové korozi se dosud zjišťuje dvěma klasickými způsoby. Jednak destruktivně expozicí vzorků ve vybraném korozním prostředí, kde dojde k rozrušení hranic zrn rozpouštěním vyloučených zde fází, a následným zviditelněním takto vzniklých poruch mechanickým namáháním napadené struktury. Jde o normalizovanou metodu podle GOST 6032-75 - metoda AM, která se používá ve všech státech RVHP. Vzorky zcitlivěného materiálu jsou podle standardizovaného postupu exponovány po dobu 24 hodin případně 8 hodin v roztoku $H_2SO_4 + CuSO_4$ za varu cca 103 °C a přítomnosti měděných pilin.

Dále je známa novější polodestruktivní metoda potenciokinetická reaktivační. Na specializovaných přístrojích - tzv. potenciostatech - se řízeným elektrochemickým procesem získávají tzv. polarizační - reaktivační křivky daného materiálu, ze kterých lze podle stupně rozpouštění hranic zrn také určit náchylnost struktury oceli k mezikrystalové korozi, a to kvalitativně i kvantitativně. Používají se zde elektrolyty s různým stupněm agresivity vůči náchylným místům struktury oceli. Metoda však není dosud standardizována a v zemích RVHP se zatím využívá pouze jako laboratorní, protože přenosný kompaktní potenciostat pro nasazení přímo v provozu reálných zařízení není zatím k dispozici. Zkušební vzorky pro nasazení na potenciostat musí mít navíc určitý tvar a omezenou velikost, tzn. je nutný odběr vzorků zkoumaného materiálu ze skutečných rozměrných zařízení nebo simulace tepelného režimu zařízení na vzorcích při nemožnosti odběru vzorků z reálné součásti. Také příprava k vlastnímu měření je poměrně náročná - od přípravy zkušebního roztoku až po upevnění vzorku na zkušební komůrku s maskou a utěsnění spoje.

Tyto nedostatky do značné míry odstraňuje způsob zjišťování náchylnosti korozivzdorných ocelí k mezikrystalové korozi podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se povrch zkoumaného místa oceli vodivě spojí s dvojicí proudových elektrod, načež se prostřednictvím těchto proudových elektrod zkoumaná ocel zatíží průchodem proudu a dvojicí měřicích elektrod, umístěných mezi proudovými elektrodami, se snímají změny rozložení a tvaru potenciálového pole, které vzniklo průchodem proudu strukturou oceli.

Zkoumaný materiál je tedy zatěžován průchodem proudu určitého průběhu a intenzity v oblasti mezi dvěma proudovými elektrodami, vodivě spojenými s povrchem oceli. Dvojice měřicích elektrod, pohybující se nebo pevně umístěná mezi proudovými elektrodami, snímá změny rozložení a tvaru potenciálového pole, které vzniklo průchodem proudu strukturou kovu za dané geometrie a stavu materiálu komponenty. Konkrétně měří snímací elektrody potenciálový spád mezi místy na povrchu součásti - vzorku, kde jsou přiloženy resp. připevněny. Způsob podle vynálezu využívá fyzikálního principu změny vodivosti oceli v důsledku nějaké strukturní změny - v tomto případě tedy po vyloučení nových nežádoucích fází na hranicích zrn struktury korozivzdorné oceli. Strukturní změnou se vodivost sníží a jev je kvalitativně i kvantitativně registrovatelný specializovaným přístrojem, a to i ve velmi malém objemu.

Pro realizaci způsobu podle vynálezu lze použít přístroj, který obsahuje proudovou a potenciálovou jednotku s číslíkovým zobrazením měřeného potenciálu. Proudová jednotka generuje stejnosměrný proud intenzity 5 A v pravouhlém pulzním režimu - délka pulzu 10 ms, opakovací interval 1 s. Potenciál je měřen v rozsahu 0 až 650 μV s rozlišitelností 0,5 μV . Pulzní režim proudového zatěžování stejnosměrným proudem zajišťuje eliminaci ohřívání měřeného materiálu a značnou hloubku vniku impulsů do kovu. Při použití standardní sondy s uspořádaným elektrod v řadě, při rozteči proudových elektrod 20 mm, potenciálových snímacích elektrod

4 mm, registruje metoda strukturní změny materiálu do hloubky až 30 mm. Lze tedy této metody použít pro součásti i se značnou tloušťkou stěn. Citlivost je však nejvyšší pro studium vrstev materiálu, blízkých povrchu - tedy zejména pro tenkostěnné součásti, kde potenciálové spády mezi snímacími elektrodami jsou při použité intenzitě proudu 5 A vysoké. Objem oceli, ve kterém lze registrovat spolehlivě změnu fyzikálních vlastností, je až 5 cm³. Geometricky je to prostorová eliptická plocha pod elektrodami. Hlavní poloosa této eliptické plochy má délku cca 10 mm, vedlejší poloosa 5 mm a výška eliptické plochy je cca 30 mm.

Způsob podle vynálezu vyžaduje na součásti či vzorku volnou, ale nijak neupravovanou plochu, velikosti pouze 20x5 mm. Je výhodný zejména tím, že nejsou nutné pro měření žádné speciální vzorky se speciálními úpravami. Způsob lze použít přímo v jakémkoliv průmyslovém provozu na skutečné součásti, ať už je ve stádiu výroby či provozu. Metoda vyžaduje pouze zajištění dobrého elektrického kontaktu měřicí sondy s povrchem součásti. Ten lze ve většině případů zabezpečit prostým ručním případně strojním přebroušením povrchu brusným papírem. Podmínkou úspěšného měření je pak ještě znalost kalibrační závislosti potenciálového spádu na příslušné charakteristice materiálu. Tu lze získat měřením na srovnávacím etalonu. Hranici, podle které je ocel náchylná k mezikrystalové korozi, lze upřesnit porovnáním výsledků získaných způsobem podle vynálezu s výsledkem metody podle GOST 6032 pro daný materiál a zvolený režim zcitlivujícího tepelného zpracování. Tak lze například spolehlivě za náchylnou k mezikrystalové korozi považovat korozivzdornou ocel typu 1 7242, u které dojde ke zvýšení potenciálového spádu mezi měřicími místy alespoň o 10 %.

Vynález je dále podrobněji vysvětlen na příkladu jeho možného konkrétního provedení.

P ř í k l a d 1

Vzorky austenitické korozivzdorné chromniklové oceli ČSN 1 7242 - nestabilizované a ČSN 1 7246 - stabilizované titanem ve tvaru desek rozměrů 100x50x10 mm byly nejprve orýsovány na povrchu pravoúhlou sítí souřadnic a v uzlech sítě byly trvale vyznačeny mělkými důlky pozice pro přiložení měřicích a proudových elektrod, v tomto případě hrotů přístroje. Tak byla pro opakovaná měření zajištěna konstantní poloha těchto hrotů. Měřením byl získán soubor hodnot vodivosti resp. potenciálového spádu v různých místech ve výchozím stavu materiálu.

Vzorky obou ocelí pak byly podrobeny zcitlivujícímu žíhání k mezikrystalové korozi režimem 650 °C/1 hod výdrže na teplotě podle ČSN 03 8165. Povrch vyžíhaných vzorků byl zbaven okují pro zajištění lepšího elektrického kontaktu a znovu byl v uzlech sítě proměřen potenciálový spád. Byl tak stanoven tvar a parametry potenciálového pole v celé sledované ploše, a to v tepelně zpracovaném stavu. Vzorky pak byly podrobeny klasické normované zkoušce podle GOST 6032-75 expozicí ve zkušebním roztoku po dobu 24 hodin a mechanicky namáhány po ukončení expozice ohybovou deformací pro zviditelnění poruch na hranicích zrn, pokud došlo k jejich zcitlivění. Tím byly ověřeny výsledky, získané způsobem podle vynálezu - tedy potvrzeno, případně vyvráceno, že vzorky jsou náchylné k mezikrystalové korozi.

Výsledky ukázaly, že ocel ČSN 1 7242 je zcitlivěná k mezikrystalové korozi a ocel stabilizovaná ČSN 1 7246 není zcitlivěná. Měřený potenciál, vytvořený průchodem proudu ve zcitlivěném materiálu, byl přitom v průměru o 12,4 % vyšší, než u materiálu ve výchozím stavu a ve stejných místech sítě na povrchu vzorků. Hodnota 12,4 % svědčí o spolehlivé rozlišitelnosti jevu zcitlivění. Při rozteči proudových resp. napěťových elektrod 12 resp. 4 mm byla průměrná měřená hodnota potenciálového spádu ve výchozím stavu 118,3 μV, po zcitlivění však 132,2 μV. Vykázaný nárůst potvrdilo cca 30 měření v různých místech povrchu vzorků. Ocel 1 7246 ani po zcitlivujícím žíhání zcitlivěná k mezikrystalové korozi nebyla, což potvrdila zkouška podle GOST 6032-75. Průměrná měřená hodnota potenciálového spádu před i po tepelném zpracování zůstala konstantní. Doprovodná měření na běžných uhlíkatých ocelích ukázala, že strukturní změny lze způsobem podle vynálezu sledovat spolehlivě.

Vzorky oceli 1 7242 byly podrobeny normalizovanému zcitlivujícímu žhání po dobu 1 hodiny při teplotě 650 °C. Naměřené hodnoty potenciálového spádu po tepelném zpracování byly v průměru o 18,5 % vyšší než před tímto tepelným zpracováním. Zkouška podle GOST 6032, metoda AM, pak zcitlivění potvrdila vyvoláním mezikrystalových trhlin ohnutím vzorků.

Dále byly pro srovnání podrobeny stejnému režimu žhání vzorky materiálů GOST 15Ch2MFA (2 % Cr, Mo, V) a ČSN 11 4161. Žhání zde vyvolalo sice jiné strukturní změny, než u austenitické chromniklové oceli, ovšem citlivost potenciálové metody na tyto změny zůstala zachována. Měřené hodnoty se u oceli 15Ch2MFA zvýšily v průměru o 19,7 % a u oceli 11 4161 dokonce o 30,5 %.

Vynález může být využíván v hutnictví a strojírenství. Kromě zjišťování náchylnosti korozivzdorných ocelí k mezikrystalové korozi lze využít i k registraci jiných strukturních změn, než je precipitace karbidů chromu na hranicích zrn, například sledování stárnutí hliníkových slitin.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob zjišťování náchylnosti korozivzdorných ocelí k mezikrystalové korozi vyznačující se tím, že se povrch zkoumaného místa oceli vodivě spojí s dvojicí proudových elektrod, načež se prostřednictvím těchto proudových elektrod zkoumaná ocel zatíží průchodem proudu a dvojicí měřicích elektrod, umístěných mezi proudovými elektrodami, se změří změna rozložení a tvaru potenciálového pole, vzniklého průchodem proudu strukturou zkoumané oceli.