

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

267 296

(21) PV 4411-88.F
(22) Přihlášeno 23 06 88

(40) Zveřejněno 12 05 89
(45) Vydáno 1.10.1990

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
G 01 N 17/00

(75)
Autor vynálezu

EREMIAŠ BOLESLAV RNDr. CSc., PRAHA

(54)

Způsob stanovení vlivu chemického složení návaru
Co-Cr-W-Fe na jeho korozní stabilitu

(57) Řeší se způsob stanovení vlivu chemického složení návaru Co-Cr-W-Fe na jeho korozní stabilitu, na bázi měření reaktivačního náboje a regresní analýzy vlivu jednotlivých prvků zjištěných chemickou analýzou návaru. Stanovení se provádí tak, že se nejprve povrch vzorku upraví rychlou potenciodynamickou změnou potenciálu s následující výdrží potenciálu na nejvyšší hodnotě do úplné pasivace povrchu, načež se při pomalé potenciodynamické reaktivaci povrchu vzorku změří reaktivní náboj a regresní analýzou jeho hodnot pro návary různého chemického složení se zjistí vliv jednotlivých chemických prvků návaru na velikost reaktivačního náboje.

Vynález se týká způsobu stanovení vlivu chemického složení návaru Co-Cr-W-Fe na jeho korozní stabilitu, zejména stabilitu vůči koroznímu působení dezaktivčních roztoků.

V karbidickém precipitátu, obsaženém v struktuře návaru ze slitin Co-Cr-W-Fe, se rozpouští jak železo, nikl, kobalt, mangan a křemík, tak i chrom, wolfram a molybden. V závislosti na technologii navařování a použitých elektrodách či prášcích závisí korozní odolnost karbidického precipitátu a tuhého roztoku i na jejich výsledném chemickém složení, ovlivňujícím chemické složení vzniklého návaru, respektive na schopnosti uvedených prvků vstoupit do karbidické mřížky a ovlivnit stabilitu pasivního stavu u komplexního karbidu a tuhého roztoku. Mezi média schopná vyvolat porušení této stability koroze v transpasivním nebo v aktivním stavu patří i dezaktivční roztoky, používané k odstranění radionuklidů z částí vyrobených z těchto slitin v aktivní zóně jaderných reaktorů. Tyto radionuklidy, uvolňující se do teplotní zóny z konstrukčních materiálů aktivních komponent jaderného reaktoru, musí být odstraňovány použitím relativně velmi agresivních oxidačních činidel, která současně odstraňují původní oxidickou vrstvu, jejíž součástí je u slitin Co-Cr-W-Fe oxid chromitý Cr_2O_3 . Při tomto oxidačním zpracování povrchu, například roztokem 5 % HNO_3 + 0,3 % KMnO_4 , je sice vrstva Cr_2O_3 odstraněna, ale na povrchu vzniká vrstva MnO_2 . Povrch je proto očišťován od této vrstvy ještě tzv. redukčním zpracováním, například roztokem 0,5 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Opakované oplachy povrchu návaru ze slitiny Co-Cr-W-Fe střídáním těchto roztoků oxidačního a redukčního charakteru narušují stabilitu pasivního stavu obou fází přítomných v jeho struktuře. Ukázalo se, že čím horší je stabilita karbidů vůči oxidačnímu zpracování povrchu, tím horší je i stabilita tuhého roztoku vůči případné reaktivaci při redukčním zpracování povrchu. Dosavadní zkušenosti

současné potvrzují, že korozní stabilita obou těchto fází při opakovaném působení tohoto korozního mechanismu klesá s rostoucím rozdílem obsahů kobaltu, chromu a wolframu v uvedených fázích. Tyto rozdílné obsahy kobaltu, chromu a wolframu v uvedených fázích rovněž ovlivňují výsledné chemické složení návaru. Z uvedeného vyplývá, že sledování chemického složení těchto fází v závislosti na technologii navařování a použitých elektrodách či prášcích lze dospět k optimalizaci korozní kvality těchto návarů. K tomu lze využít kombinace scanové transmisní elektronové mikroskopie s rentgenovou disperzní analýzou. Tyto metody však vyžadují použití velmi drahých a unikátních přístrojů a kvalita výsledků je značně závislá na kvalifikaci a zkušenostech vysoce specializovaných pracovníků z oboru elektronové mikroskopie a rentgenové disperzní analýzy.

Nevýhody dosavadního stavu techniky do značné míry odstraňuje způsob stanovení vlivu chemického složení návaru Co-Cr-W-Fe na jeho korozní stabilitu na základě měření reaktivačního náboje a regresní analýzy vlivu jednotlivých prvků zjištěných chemickou analýzou návaru podle vynálezu. Podstata vynálezu spočívá v tom, že povrch vzorku se upraví rychlou potenciodynamickou změnou potenciálu v rozmezí -600 až $+400$ mV(SCE) při vzrůstu potenciálu rychlostí 10 mV.s^{-1} s následující výdrží potenciálu na nejvyšší hodnotě do úplné pasivace povrchu vzorku, načež se při pomalé potenciodynamické reaktivaci povrchu vzorku rychlostí 1 mV.s^{-1} změří reaktivační náboj a regresní analýzou jeho hodnot pro návary různého chemického složení se zjistí vliv jednotlivých chemických prvků návaru na velikost reaktivačního náboje. S výhodou se toto vyhodnocení provede v roztoku kyseliny sírové s přísadou $0,01 \%$ KSCN při teplotě od 18 do 22°C .

Způsob stanovení vlivu chemického složení návaru ze slitiny Co-Cr-W-Fe na jeho korozní stabilitu provedený podle vynálezu umožňuje pro tento typ slitin jednak omezit časové působení potenciálů v oblasti aktivity, jednak usnadnit pasivaci v elektrolytu, který musí být současně dostatečně agresivní z hlediska vyvolání měřitelné reaktivace pro návary provedené různou technologií navařování z elektrod a prášků různého chemického složení. Kromě toho umožňuje posoudit možnosti částečné náhrady kobaltu

železem z hlediska korozní kvality návaru provedeného z nízko-kobaltové slitiny Co-Cr-W-Fe.

Vynález je dále objasněn na příkladu jeho konkrétního provedení pomocí připojených výkresů, na nichž obr. 1 a 2 znázorňují charakteristické reaktivační křivky osmi návarů ze slitiny Co-Cr-W-Fe značně odlišného chemického složení v závislosti na technologii navařování, použitých elektrodách či prášcích a tloušťce navařovaných vrstev. Uvedené křivky byly zaznamenány při plynulém poklesu potenciálu z hodnoty +400 mV(SCE) rychlostí 1 mV.s^{-1} použitím potenciostatu s generátorem pily. Plochy pod těmito křivkami byly současně se záznamem těchto křivek integrovány pomocí integrátoru, připojeného k potenciostatu, a z takto změřených hodnot prošlého náboje byl regresní analýzou vyhodnocen vliv jednotlivých prvků, zjištěných chemickou analýzou návaru.

Příklad

Byly provedeny zkoušky se vzorky devíti návarů ze slitiny Co-Cr-W-Fe, které v závislosti na technologii navařování, použitých elektrodách či prášcích a tloušťce navařovaných vrstev měly následující chemické složení:

Tabulka 1

Označení	hm % C	Mn	Si	Cr	Co	Fe	W	Ni	Mo
C 2	1,02	1,39	0,81	26,63	50,38	14,67	3,86	-	-
E 1	1,38	0,22	1,52	27,07	59,25	6,47	4,93	-	-
E 2	1,26	0,26	1,30	24,29	55,67	9,79	7,44	-	-
G 1	1,88	0,22	1,42	0,22	59,96	5,39	4,29	-	-
G 2	1,51	0,19	1,28	27,36	61,04	6,06	4,29	-	-
P 2	0,89	0,15	1,82	29,27	49,46	9,55	4,40	4,46	-
V 1	1,36	0,28	0,57	28,54	9,01	55,87	4,04	-	0,32
V 2	1,45	0,26	0,63	30,46	9,72	52,84	4,34	-	0,29
S 3	1,58	0,16	1,03	24,75	60,35	5,23	6,80	-	-

Vzorky bimetalů návar + korozivzdorná ocel 03Cr17Ni12Mo2 měly tvar válečků o $\varnothing$ 20 mm a výšce 10 mm, z toho tloušťka návaru ze slitiny Co-Cr-W-Fe, provedeného různou technologií navařování z elektrod či prášků různého chemického složení, činila 2 až 3 mm. Po běžné přípravě povrchu návaru a vymezení pracovní plochy $0,16 \text{ cm}^2$ asfaltovým krycím lakem, prováděném pod mikroskopem, byly tyto vzorky ponořeny do roztoku $2\text{MH}_2\text{SO}_4$ s přidavkem 0,01 hm. % KSCN. Ihned poté byly podrobeny rychlé potenciodynamické změně z oblasti vylučování vodíku do oblasti pasivity, tj. v rozmezí potenciálů -600 až +400 mV(SCE), při vzrůstu potenciálu rychlostí 10 mV.s^{-1} . Při výdrži potenciálu na hodnotě +400 mV(SCE) byla pak kontrolována úplná pasivace pozorováním změny hodnot náboje registrovaného integrátorem připojeným k zapisovači. Teprve po úplné pasivaci povrchu byla při potenciálu klesajícím rychlostí 1 mV.s^{-1} změřena hodnota reaktivačního náboje při současném záznamu reaktivační křivky koordinátovým zapisovačem. V tabulce 2 jsou uvedeny hodnoty reaktivačního náboje změřené pro vzorky návarů C 2 - S 3 (viz tab. 1). S použitím těchto hodnot a údajů o chemickém složení návarů byl regresní analýzou vyhodnocen vliv jednotlivých prvků na hodnotu tohoto náboje s následujícím výsledkem

$$C_a = 1,2426 \%C - 0,1197 \%Mn - 0,1282 \%Si - 0,0125 \%Cr - 0,0193 \%Co - 0,0068 \%Fe + 0,1185 \%W + 0,0063 \%Ni - 1,3327 \%Mo$$

Pro srovnání jsou v tabulce 3 uvedeny hmotnostní změny při repasivaci, změřené na vzorcích odebraných z návarů C 2, E 2, G 2, P 2 a V 2, u nichž modelování režimu dekontaminace probíhalo v 30 minutových cyklech záměny roztoku 5 % HNO_3 + 3 % KMnO_4 roztokem 0,5 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ při 90 °C. Tyto hmotnostní změny během prvního cyklu odráží míru repasivace v redukčním roztoku 0,5 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ po naleptání povrchu návarů v oxidačním roztoku 5 % HNO_3 + KMnO_4 a potvrzují srovnatelnost s údaji o vlivu chemického složení návaru ze slitiny Co-Cr-W-Fe na korozní stabilitu jeho strukturních fází, vyhodnocenou měřením parametru C_a pro návary různého chemického složení a provedením regresní analýzy vlivu jednotlivých prvků, zjištěných chemickou analýzou těchto návarů.

Tabulka 2

	C2	E1	E2	G1	G2	P2	V1	V2	S3
Ca (C/cm ²)	0,048	0,55	0,803	1,1	0,635	0,0175	0,726	0,891	1,106

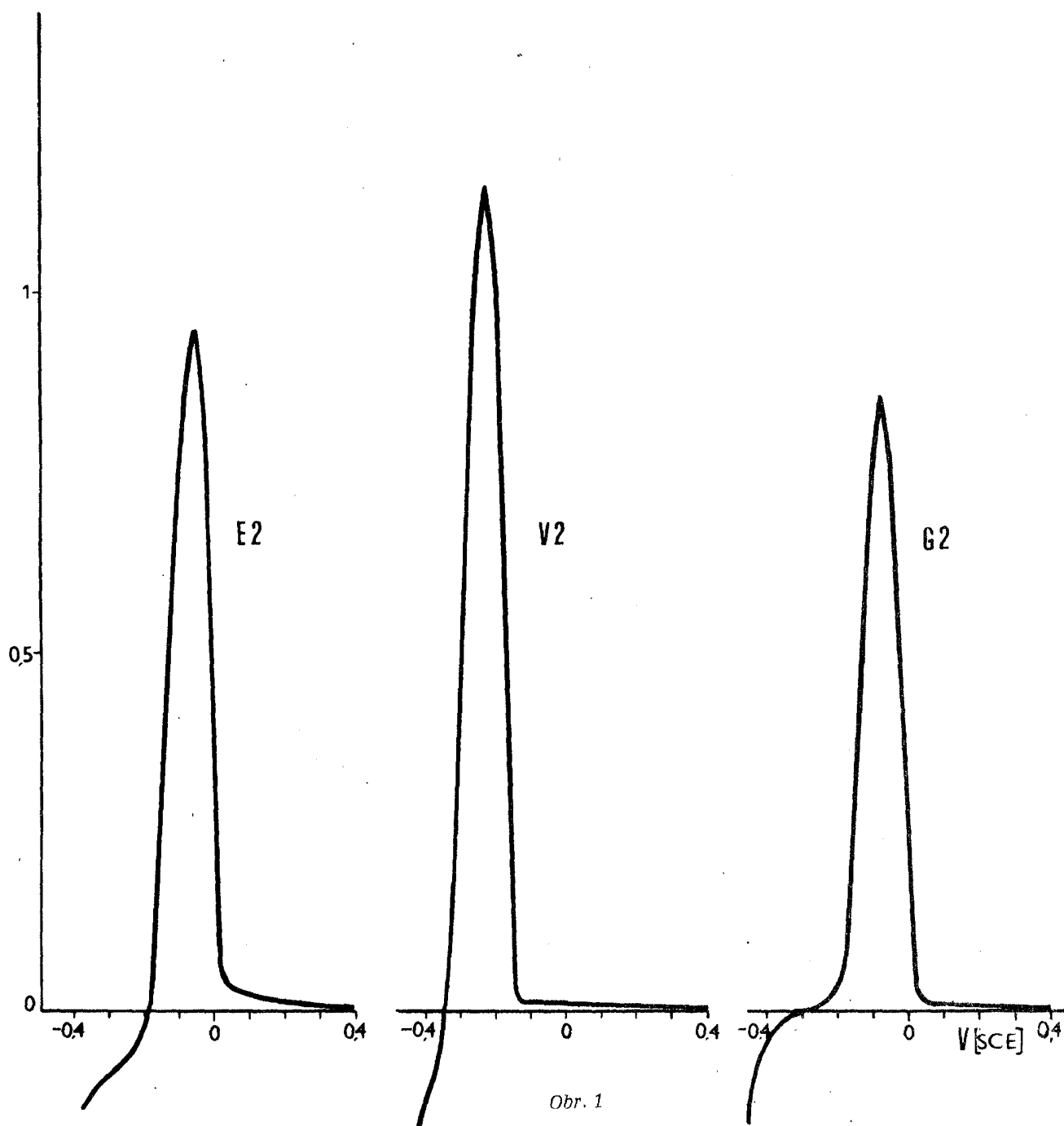
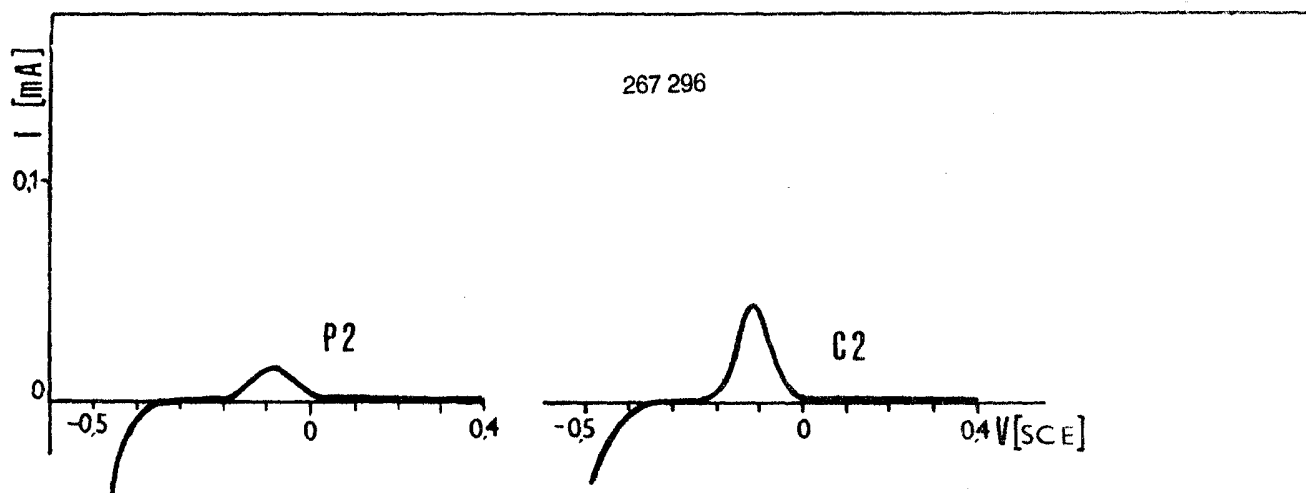
Tabulka 3

	C2	E2	G2	P2	V2
g.cm ⁻²	0,895	5,474	4,65	0,054	6,913

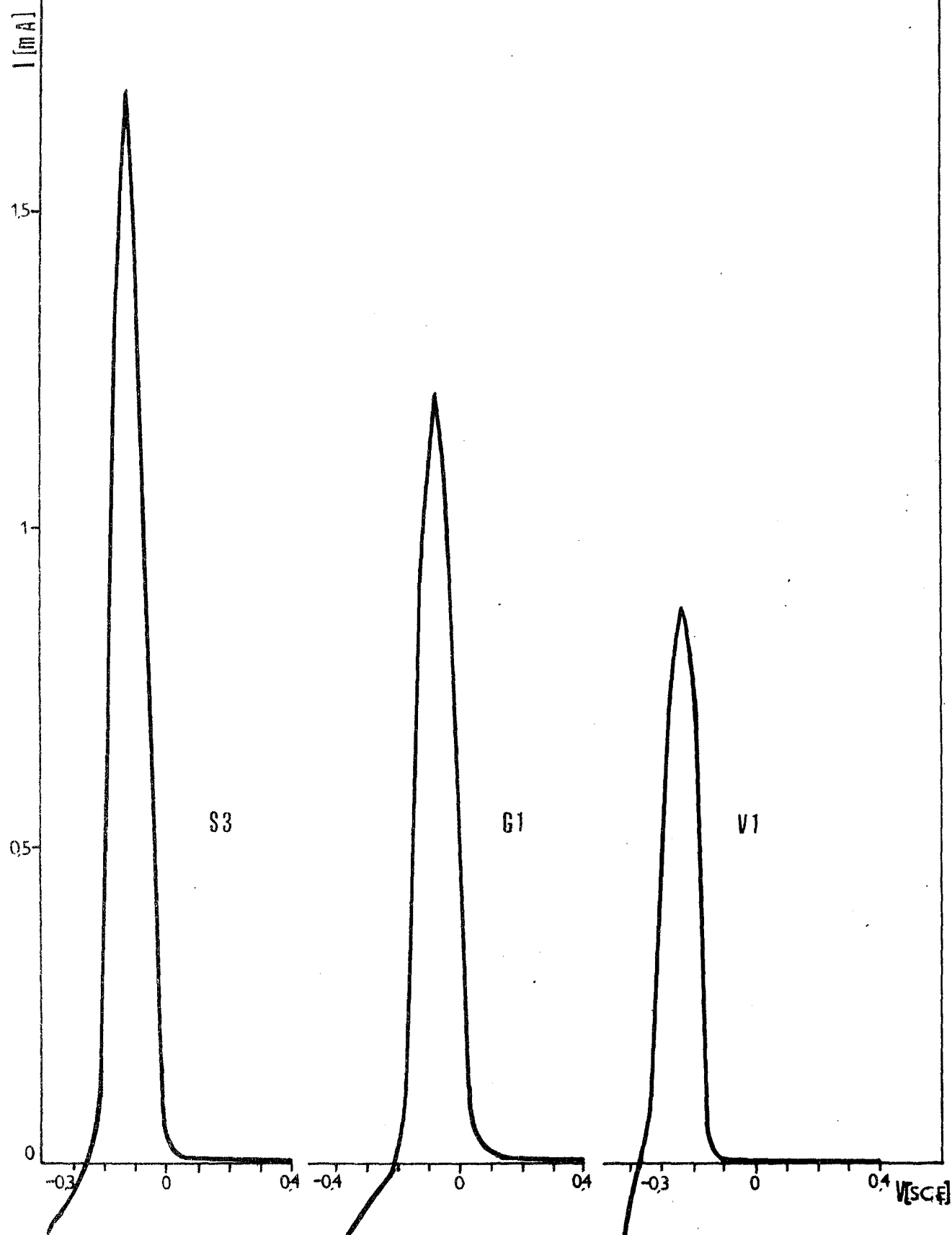
Vynález lze kromě stanovení vlivu chemického složení návaru ze slitiny Co-Cr-W-Fe na korozní stabilitu jeho strukturních fází využívat k rychlé detekci možnosti částečné náhrady kobaltu železem z hlediska zachování korozní kvality u návaru z nízkokobaltové slitiny Co-Cr-W-Fe. Uvedeným postupem lze získat informace nutné pro optimalizaci technologie navařování a výchozích elektrod či prášků ze slitiny Co-Cr-W-Fe pro části přicházející do styku s de-aktivujícími roztoky.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob stanovení vlivu chemického složení návaru Co-Cr-W-Fe na jeho korozní stabilitu na základě měření reaktivního náboje a regresní analýzy vlivu jednotlivých prvků zjištěných chemickou analýzou návaru, vyznačující se tím, že povrch vzorku se upraví rychlou potenciodynamickou změnou potenciálu v rozmezí -600 až +400 mV (SCE) při vzrůstu potenciálu rychlostí 10 mV.s⁻¹, s následující výdrží potenciálu na nejvyšší hodnotě do úplné pasivace povrchu vzorku, načež se při pomalé potenciodynamické reaktivaci povrchu vzorku rychlostí 1 mV.s⁻¹ změří reaktivní náboj a regresní analýzou jeho hodnot pro návary různého chemického složení se zjistí vliv jednotlivých chemických prvků návaru na velikost reaktivního náboje.



267 296



Obr. 2