



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

256658

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

G 01 N 17/00

(22) Přihlášeno 11 09 85

(21) PV 6458-95

(40) Zveřejněno 17 09 87

(45) Vydáno 16 01 89

(75)

Autor vynálezu

EREMIAŠ BOLESLAV ing. CSc., FRESL MIROSLAV ing., PRAHA

(54) Způsob stanovení ochuzení chromem v oblasti hranic zrn
nizkolegovaných ocelí

Řešení náleží do oboru ochrana kovů proti korozi a řeší způsob nepřímého stanovení náchylnosti feritických ocelí s méně než 12 % hmot. chromu k mezikrystalové korozi v důsledku tepelného ovlivnění této oceli. Stanovení se provede tak, že se tepelně ovlivněné vzorky oceli elektrochemicky reaktivují za přesně definovaných podmínek a současně se měří hodnoty reaktivčního náboje, z nichž se provede vyhodnocení koncentrace chromu v mezifázích karbid/matrice.

Vynález se týká způsobu nepřímého stanovení ochuzení chromem v blízkosti částic karbidu chromu precipitovaného v oblasti hranic zrn feritických ocelí s méně než 12 % hmot. chromu během jejich tepelného ovlivnění provozním nasazením nebo technologickým zpracováním.

Sklon feritických ocelí, obsahujících méně než 12 % hmot. chromu, ke koroznímu praskání a k mezikrystalové korozi je kriticky závislý na jejich tepelném ovlivnění provozním nasazením nebo technologickým zpracováním. Tento sklon je výsledkem ochuzení chromem v blízkosti částic karbidu chromu precipitovaného v oblasti hranic zrn. Ačkoliv jsou tyto oceli používány v jaderné energetice a v petrochemickém průmyslu, jejich odolnost vůči lokalizované korozi, jako je mezikrystalová koroze, nebyla dosud rozsáhle zkoušena. Jsou známy metody stanovení náchylnosti k lokalizované korozi u ocelí s více než 12 % hmot. chromu v prostředí anorganických kyselin a solí, například způsob, při kterém se v prostředí kyseliny sírové na oceli s 18 % hmot. chromu a 10 % hmot. niklu vytvoří pasivní vrstva za předem stanovených podmínek, načež se tato pasivní vrstva a ocel, na které byla vytvořena, podrobí reaktivačnímu anodickému rozpouštění při klesajícím potenciálu. Oceli obsahující méně než 12 % hmot. chromu nejsou v tomto prostředí pasivní a chovají se jako železo.

Zejména u nich v tomto prostředí nevzniká situace koexistence aktivního a pasivního stavu jako následku ochuzení chromem na hranicích zrn s následujícím rychlým napadením těchto míst. Známé postupy k detekci náchylnosti k mezikrystalové korozi v prostředí roztoků anorganických kyselin nemohou být proto použity k předpovědi možnosti zcitlivění feritických ocelí obsahujících méně než 12 % hmot. chromu během jejich tepelného ovlivnění provozním nasazením nebo technologickým zpracováním. Identifikace koncentračního profilu chromu v blízkosti částic karbidu chromu precipitovaného v oblasti hranic zrn během tepelného ovlivnění těchto ocelí je velmi náročná a dosavadní metody, využívající kombinace scanové transmisní elektronové mikroskopie s rentgenovou disperzní analýzou, vyžadují použití velmi drahých a unikátních přístrojů. Kromě toho je kvalita výsledků značně závislá na kvalifikaci a zkušenostech vysoce specializovaných pracovníků v oboru elektronové mikroskopie a rentgenové disperzní analýzy.

Nevýhody dosavadního stavu techniky odstraňuje způsob stanovení ochuzení chromem v oblasti hranic zrn nízkolegovaných ocelí, během jejich tepelného ovlivnění provozním nasazením nebo technologickým zpracováním, podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že se vzorky zkoušené oceli, podrobené působení teploty od 400 do 900 °C elektrochemicky reaktivují při pH 4,8 až 5,0 a při teplotě 20 až 25 °C v roztoku 0,6 M dusičnanu amonného s přídavkem 0,01 % hmot. rhodanidu draselného za použití rychlosti změny potenciálu $2,5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ v potenciálovém pásmu + 900 mV_{SCE} až -1 100 mV_{SCE} a současně se měří hodnoty reaktivačního náboje, z nichž se vyhodnotí koncentrace chromu v mezifázi karbid/matrice pro dané parametry tepelného ovlivnění.

Pro feritické oceli s méně než 12 % hmot. chromu bylo ověřeno, že hodnotu reaktivačního náboje C_a/C_{cm}^2 , měřeného při tomto postupu integrátorem, lze korelovat s ochuzením chromem v blízkosti částic karbidu dle vztahu

$$(C_{\text{Cr}}^0 - C_{\text{Cr}}^i) \sqrt{2D_{\text{Cr}} \cdot \tau} = f \cdot (C_a - a) \quad (1)$$

v němž C_{Cr}^0 = počáteční koncentrace Cr v matrici, C_{Cr}^i = koncentrace v mezifázi karbid/matrice v čase τ (doba tepelného ovlivnění), D_{Cr} = objemový difuzní koeficient chromu v matrici při dané teplotě a

$$C_a = a + b \sqrt{\tau} + c \cdot \tau \quad (2)$$

$$C_a = a + b \sqrt{\tau} + c \quad (2)$$

kde a, b a c jsou konstanty pro daný typ oceli a teplotu zcitlivění. Rovněž hodnota faktoru f je závislá jednak na metalurgických charakteristikách oceli - chemické složení a velikost zrna - jednak na teplotě zcitlivění. Vzhledem k platnosti vztahů (1) a (2) lze k stanovení f využít experimentálně ověřeného předpokladu, že pro daný typ materiálu vystaveného plynu-
lému isothermickému zcitlivění až do úplného ozdravění, je maximální hodnota reaktivačního

náboje změřená pro vzorky s různou dobou isotermické tepelné expozice, označená symbolem $c_a^{\max}$, definována vztahem

$$\left[c_{Cr}^o - c_{Cr}^i(\tau_{\max}) \right] \sqrt{2 D_{Cr} \tau_{\max}} = f(c_a - a) \quad (3)$$

v němž $c_{Cr}^i(\tau_{\max}) = \frac{1}{2} / c_{Cr}^o - c_{Cr}^i(t=0)$ je koncentrace chromu v mezifázi karbid/matrice po době tepelné expozice $\tau_{\max}$, pro kterou je na příslušném vzorku změřena hodnota $c_a^{\max}$. Hodnotu $c_{Cr}^i(t=0)$, tj. koncentraci Cr v mezifázi karbid/matrice v okamžiku precipitace prvních částic karbidu lze zjistit výpočtem, použijeme-li pro typ oceli daného chemického složení a tepelného zpracování, tj. pro daný systém Fe-Cr-C korelací mezi koncentrací a aktivitou uhlíku, jakož i tabelovaných hodnot změny volné entalpie při tvorbě slitinového karbidu $M_{23}C_6$ obsahujícího Fe a Cr v známém stechiometrickém poměru a znalosti aktivních isoterm pro Cr v α -Fe, publikovaných v odborné literatuře.

Potenciokinetická měření reaktivního náboje lze provádět při plynule klesajícím potenciálu pomocí potenciostatu. Potenciálové pásmo, rychlost změny potenciálu a složení i koncentraci elektrolytu je třeba volit ve vztahu k hodnotě pH, která by měla být dostatečně vysoká pro kompletní elektrochemickou pasivaci oceli s méně než 12 % hmot. Cr při vyšších potenciálech vložených na vzorek pomocí potenciostatu. Současně by však neměla být příliš vysoká, protože v tomto případě by znemožňovala reaktivaci chromem ochuzeného pásma v blízkosti částic slitinového karbidu chromu precipitovaného v oblasti hranic zrn oceli s méně než 12 % hmot. Cr., případně vedla k rozpouštění tohoto karbidu. Rozborem reaktivních křivek feritických ocelí s méně než 12 % hmot. Cr, které byly v stavu po normalizačním žhání a popuštění tepelně zcitlivěny tepelným stárnutím v argonu a zkoušeny na reaktivaci v roztocích různého pH, bylo zjištěno, že těmto podmínkám nejlépe vyhovuje pH roztoku 4,8, které je při teplotě 20 °C charakteristické pro roztok 0,6 M NH_4NO_3 s přídavkem 0,01 % hmot. reaktivátoru KSCN. Současně bylo nalezeno, že v roztoku tohoto složení a koncentrace je výhodné provádět reaktivaci výše zmiňovaných ocelí při použití rychlosti změny potenciálu 2,5 mV/s a v potenciálovém pásmu +900 mV_{SCE} až -1 100 mV_{SCE}.

Při měření reaktivního náboje je kromě toho výhodné, provede-li se reaktivace v roztoku 0,6 M NH_4NO_3 s přídavkem 0,01 % hmot. KSCN tak, aby hodnoty reaktivního náboje nebyly závislé na přípravě povrchu vzorků zkoušené oceli. Toho lze docílit tím způsobem, že vliv deformace povrchu broušením brusnými papíry odstraníme očištěním povrchu v zkušebním roztoku, a to výdrží vzorku zkoušené oceli v tomto roztoku při vloženém potenciálu -290 mV_{SCE} po dobu 2 minut. Je dále výhodné, provede-li se toto očištění povrchu až po redukci původního oxidického filmu přítomného po broušení na povrchu oceli. Toho lze dosáhnout výdrží vzorku zkoušené oceli v zkušebním roztoku při vloženém potenciálu -1 100 mV_{SCE} po dobu 5 minut.

Vynález je dále blíže vysvětlen na příkladu jako konkrétního provedení.

P ř í k l a d

Vzorky plechu feritické oceli s chemickým složením odpovídajícím tab. 1 byly v stavu po normalizačním žhání a popuštění podrobeny různým dobám tepelného stárnutí v argonu při teplotě 550 °C. Po stárnutí byly tyto vzorky po běžné přípravě povrchu a vymezení pracovní plochy o velikosti 0,55 cm² ponořeny do roztoku 0,6 M NH_4NO_3 s přídavkem 0,01 % hmot. KSCN. Ihned poté byly podrobeny 5 minut trvající redukci původní pasivní vrstvy při potenciálu -1 100 mV_{SCE}, po níž následovalo přepnutí potenciálu na hodnotu -290 mV_{SCE} s následující výdrží na této hodnotě po dobu 2 minut a nakonec přepnutí potenciálu na hodnotu +900 mV_{SCE} a vyčkání až do okamžiku kompletní pasivace vzorku kontrolované pozorovanou změnou hodnoty náboje registrovaného integrátorem připojeným k potenciostatu. Teprve poté byla při potenciálu klesajícím rychlostí 2,5 mV/s změřena hodnota reaktivního náboje změřená pro vzorky s různou dobou tepelného stárnutí v argonu při 550 °C a současně hodnoty parametrů c_{Cr}^i , získaných použitím vztahů (1)-(3). Pro srovnání jsou v téže tabulce současně uvedeny jednak hodnoty aktivity uhlíku v zkoušených vzorcích, vypočtené z hodnot parametrů $c_{Cr}^i(a_C^{\text{teor}})$, jednak

hodnoty aktivity uhlíku zkoušených vzorků, zjištěné analýzou uhlíku niklových fólií, dotýkajících se každého z vzorků během jejich tepelného stárnutí v argonu (a_c^{anal}). Z tab. 2 je zřejmá dobrá srovnatelnost údajů a velikosti parametrů a_c , stanovených experimentálně a výpočtem z hodnot parametrů C_{Cr}^i , stanovených způsobem dle vynálezu.

T a b u l k a 1

Chemické složení feritické oceli typu 21/4Cr1Mo

Element.	C	Mn	Cr	Mo	Ni	N	P	S
% hmot.	0,103	0,27	2,34	0,62	0,07	0,007	0,011	0,005

T a b u l k a 2

Srovnání hodnot parametrů C_a , C_{Cr}^i , a_c^{teor} a a_c^{anal} zjištěných pro vzorky feritické oceli typu 21/4Cr1Mo s různou dobou tepelné expozice v argonu při teplotě 550 °C

Doba (hod)	Ca (C/cm ²)	C_{Cr}^i	a_c^{teor}	a_c^{anal}
3 333	0,086	0,0144	0,0834	0,083
4 500	0,155	0,0153	0,0777	0,078
5 500	0,182	0,0160	0,0737	0,074
6 666	0,195	0,0168	0,0700	0,070
8 000	0,185	0,0173	0,0674	0,067

Vzorky v stavu po normalizačním žíhání a popuštění, které nebyly podrobeny tepelnému stárnutí v argonu, vykazovaly nulovou hodnotu reaktivačního náboje Ca (C/cm²).

Vynálezu lze využívat ke zkoušení feritických ocelí s nízkým obsahem chromu zejména ke stanovení jejich sklonu k mezikrystalové korozi, u výrobců a uživatelů těchto ocelí.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob stanovení ochuzení chromem v oblasti hranic zrn nízkolegovaných ocelí během jejich tepelného ovlivnění provozním nasazením nebo technologickým zpracováním vyznačující se tím, že se vzorky zkoušené oceli, podrobené působení teploty od 400 do 900 °C, elektrochemicky reaktivují při pH 4,8 až 5,0 s při teplotě 20 až 25 °C v roztoku 0,6 M dusičnanu amonného s přídavkem 0,01 % hmot. rhodanidu draselného za použití rychlosti změny potenciálu 2,5 mV.s⁻¹ v potenciálovém pásmu +900 mV_{SCE} až 1 100 mV_{SCE} a měří se hodnoty reaktivačního náboje, z nichž se vyhodnotí koncentrace chromu v mezifázi karbid/matrice pro dané parametry tepelného ovlivnění.