

Recenzované výzkumné články

Měření změny pH na čele trhliny a rozvoj korozního praskání pod napětím u vysocepevných martenzitických ocelí

Measurement of pH Factor Change at the Crack Tip and the Development of Stress Corrosion Cracking of High Strength Martensitic Steels

prof. Ing. Zdeněk Jonšta CSc.; doc. Ing. Petr Jonšta Ph.D.; Ing. et Ing. Taťána Fenclová

VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Regionální materiálově technologické výzkumné centrum, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

Článek se zabývá studiem korozního praskání vysocepevných ocelí ve vodném prostředí s hodnotou pH faktoru v rozmezí 5,5 – 12,0. K experimentálním zkouškám byly použity vzorky s jednostranným vrubem a únavovou trhlinou, iniciovanou u kořene vrubu. Změny pH faktoru na čele trhliny byly měřeny antimonovou elektrodou. Hodnoty pH faktoru na čele trhliny klesaly až na hodnotu 2,0. Současně bylo provedeno porovnání odolnosti proti koroznímu praskání ocelí u dvou typů a sice v jednom případě za podmínek vývinu nízkoteplotní popouštěcí křehkosti a ve druhém po optimalizovaném tepelném zpracování, tzn. bez vývinu popouštěcí křehkosti.

Klíčová slova: korozní praskání; nízkoteplotní popouštěcí křehkost; pH faktor; interkrystalické porušení

High-strength steels are materials with higher yield and tensile strength, which allows their use for structures with lower weight. Due to that fact, the high-strength steels are used in many industries, e. g. in automotive, military, power engineering, petrochemical, and mining. One of the predominant failures of high-strength steels is stress corrosion cracking (SCC). The SCC is characterized by initiation and stable crack growth rate due to the simultaneous effect of tensile stress and long-term exploitation in aqueous environment. Initiation and stable crack growth rate, due to the SCC, occur when environmental characteristics, stress state and material properties simultaneously reach certain critical levels. The stable crack growth rate is characterized by the presence of the stress intensity factor threshold value. The SCC is affected by a number of factors that can be divided into three groups. The stress mode, especially the stress state at critical points of the steel structure (static or cyclic tensile stress, residual stress), strain rate and frequency of cycling are included into the first group. The second group involves properties of aqueous environment and temperature mode and the third group involves metallurgical factors, the yield stress and heat treatment. The SCC is related to electrochemical reactions, especially to changes in the pH factor at the tip of the growing crack. The presented paper is focused on the SCC of two high-strength steels used in power engineering. The steels were studied after quenching and tempering, one of the steels was prone to tempered martensite embrittlement. The goal of the work was to study the influence of corrosion environment near the crack tip, in order to deepen the knowledge of the mechanisms of the SCC processes of high-strength steels. In this context, attention was primarily focused on the study of changes in the pH factor of the solution near the crack tip during the corrosion tests with the use of different pH baselines.

Key words: stress corrosion cracking; tempered martensite embrittlement; pH factor; inter-granular fracture

U vysocepevných ocelí, používaných na řadu zařízení jaderné i klasické energetiky, dochází při jejich dlouhodobé exploataci za spolupůsobení vodního prostředí k výskytu trhlin o velikosti převyšující přípustné vady – ke koroznímu praskání. K iniciaci a stabilnímu růstu trhliny v důsledku procesu korozního praskání dochází v případech, kdy vlastnosti prostředí, stav napjatosti a vlastnosti materiálu dosáhnou současně jisté kritické úrovně. Ke stabilnímu růstu trhliny pak dochází při faktoru intenzity napětí vyšším, než je jeho prahová

hodnota. Proces korozního praskání ve vodních prostředích je ovlivněn celou řadou faktorů, které lze rozdělit do tří skupin. První tvoří faktory zahrnující vliv způsobu namáhání, druhou podmínky exploatace a třetí metalurgické faktory.

Proces korozního praskání souvisí s elektrochemickými reakcemi, zejména pak se změnami pH faktoru na čele šířící se trhliny [1, 2]. Pro systém vodní prostředí-ocel jsou známy dvě základní příčiny stabilního růstu trhliny

[5, 6], a to vodíkové zkřehnutí mikroobjemu materiálu před čelem rostoucí trhliny a anodické rozpouštění na čele rostoucí trhliny. Oba mechanismy mohou působit současně, neboť atomární vodík je uvolňován hydrolyzou iontů železa, tedy jako důsledek anodického rozpouštění na čele trhliny.

Hodnocení strukturně metalurgických charakteristik korozního praskání prokázalo, že u vysocepevných ocelí se strukturou nízkopopuštěného martenzitu dochází při jejich expozici ve vodním prostředí k přednostnímu výskytu interkrystalického porušení [3, 4]. Je diskutabilní, zda je možno tento výskyt při daném mechanismu porušení ovlivnit tepelným zpracováním, jinými slovy jak se charakter mikrostruktury nízkopopuštěného martenzitu podílí na rozvoji porušení při korozním praskání ve vodním roztoku.

Předložený článek se zabývá studiem rozvoje nízkoteplotní popuštěcí křehkosti v návaznosti na její odezvu na namáhání za podmínek korozního praskání u dvou typů vysocepevných ocelí, používaných na komponenty energetických zařízení. U jedné z nich je potlačen rozvoj nízkoteplotní popuštěcí křehkosti. Cílem práce je rovněž studium vlivu korozního prostředí v blízkosti čela trhliny za účelem prohloubení znalostí o mechanismu procesů probíhajících při korozním praskání vysocepevných ocelí. V této souvislosti byla pozornost přednostně zaměřena na studium změny faktoru pH roztoku v blízkosti čela trhliny při zkouškách v korozním prostředí o různé výchozí hodnotě pH.

Materiál a experimentální metoda

Ke studiu byly použity dva typy ocelí. Jako první typ zkušební materiálu byly použity vzorky oceli typu Mn-Si-Mo odebrané z tepelně mechanicky zpracovaných plechů tloušťky 14 mm. Chemické složení oceli je uvedeno v tab. 1. Použitá metoda vysokoteplotního mechanického zpracování sestávala z okamžitého zkalení plechů z doválcovací teploty 850 °C do vody v kalicím lisu a popuštění na teplotě 260 °C s následujícím ochlazením na vzduchu. Celková redukce při válcování plechu byla 65 %.

Tab. 1 Chemické složení studované oceli Mn-Si-Mo (hm.%)
Tab. 1 Chemical composition of the Mn-Si-Mo steel (wt.%)

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
0,30	1,42	1,38	0,013	0,009	0,22	0,36	0,23

Průměrné hodnoty mechanických vlastností zkušební materiálu stanovené za normální teploty jsou uvedeny v tab. 2.

Tab. 2 Mechanické vlastnosti oceli Mn-Si-Mo
Tab. 2 Mechanical properties of the Mn-Si-Mo steel

R _{p0.2}	R _m	A ₅	Z	KCV
(MPa)		(%)		(J·cm ⁻²)
1490	1720	12	56	46

Druhým typem zkušební materiálu byly zkušební vzorky, odebrané z plechů tloušťky 16 mm oceli typu 30Cr2Ni2Mo. Chemické složení oceli je uvedeno v tab. 3. Zkušební materiál byl tepelně zpracován kalením z teploty 880 °C do vody a popuštěn na teplotě 250 °C s ochlazením na vzduchu.

Tab. 3 Chemické složení studované oceli 30Cr2Ni2Mo (hm.%)
Tab. 3 Chemical composition of the 30Cr2Ni2Mo (wt.%)

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
0,32	0,55	0,32	0,012	0,010	1,95	1,82	0,32

Průměrné hodnoty mechanických vlastností po uvedeném tepelném zpracování jsou uvedeny v tab. 4.

Tab. 4 Mechanické vlastnosti oceli 30Cr2Ni2Mo
Tab. 4 Mechanical properties of the 30Cr2Ni2Mo steel

R _{p0.2}	R _m	A ₅	Z	KCV
(MPa)		(%)		(J·cm ⁻²)
1600	1762	12	52	27

Měření náchyllosti ke koroznímu praskání bylo provedeno na plochých vzorcích tloušťky 10 mm a šířky 25 mm s jednostranným vrubem o vrcholovém úhlu 45°. U kořene vrubu byla iniciována únavová trhlina délky cca 2 mm. Zkoušky byly prováděny na creepových strojích. Rozevření trhliny bylo snímáno indukčním snímačem a automaticky registrováno. Zkušební vzorek byl umístěn v měrné cele z plastů a organického skla.

Zkoušky byly provedeny v destilované vodě a ve vodním 3,5% roztoku NaCl. Byly provedeny při výchozí hodnotě pH = 6 a po přidávku 1 M roztoku NaOH na hodnotu pH = 12. K měření pH faktoru v trhlíně byly používány antimonové elektrody vlastní konstrukce s širokým rozsahem použití. Ke každému měření bylo použito 5 dvojic elektrod.

Při zkouškách korozního praskání byl rovněž zjišťován poměr koncentrací Fe²⁺/Fe³⁺ v různých místech trhliny a vrubu měřením oxidačně-redukčního potenciálu. Zde byly antimonové elektrody nahrazeny platinovými [6].

Experimentální výsledky a diskuse

U vzorků oceli Mn-Si-Mo byla mikrostruktura po zkalení tvořena směsí laťkového a částečně deskového martenzitu a obsahovala cca 3 % zbytkového austenitu. Mikrostruktura je prezentována na obr. 1.

Zkušební vzorky oceli 30Cr2Ni2Mo se po zkalení rovněž vyznačovaly mikrostrukturou laťkového a deskového martenzitu s obsahem kolem 5 – 6 % zbytkového austenitu. Vzhledem k nízkému obsahu Si došlo po popuštění martenzitické struktury na výše uvedené teplotě k rozvoji nízkoteplotní popuštěcí křehkosti. Ta je charakterizována přednostním naleptáním původních austenitických zrn po leptání ve vodním roztoku kyseliny pikrové a povrchově aktivní příměsi, jak je zřejmé z obr. 2.



Obr. 1 Mikrostruktura oceli Mn-Si-Mo
Fig. 1 Microstructure of the Mn-Si-Mo steel



Obr. 2 Mikrostruktura oceli 30Cr2Ni2Mo
Fig. 2 Microstructure of the 30Cr2Ni2Mo steel

Souhrnné výsledky změn pH faktoru u oceli Mn-Si-Mo při jejich různé výchozí úrovni jsou uvedeny v tab. 5. Pro upřesnění informace o probíhajících změnách výchozí úrovně pH faktoru jsou v dané tabulce uvedeny rovněž údaje o hodnotách pH faktoru v objemu roztoku.

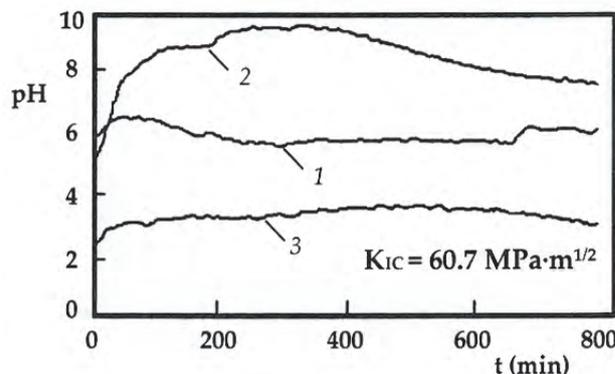
Tab. 5 Hodnoty pH stanovené při zkoušce korozního praskání za napětí

Tab. 5 pH values of stress corrosion cracking tests

Korozní roztok	Objem		Čelo trhliny		Čelo vrubu	
	pH _{poč.}	pH _{kon.}	pH _{min.}	t (min.)	pH _{max.}	t (min.)
3,5 % NaCl neutrální	6,54	6,32	2,7	20	12,0	400
	6,07	6,37	2,9	20	9,5	220-350
	6,40	7,43	1,5	-	9,5	-
3,5 % NaCl alkalický	12,07	11,17	3,6	1500-1800	13,5	320
	12,16	11,20	1,9	350-650	13,1	200
	11,40	-	1,5	0-50	-	-
dest. H ₂ O	5,50	6,05	2,8	1600-2200	7,5	200
H ₂ O alkal.	12,15	13,13	1,2	3300	12,7	-

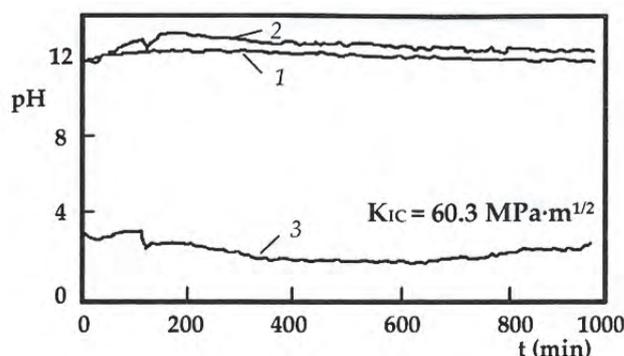
Časové průběhy naměřených hodnot pH faktoru během zkoušek korozního praskání v 3,5% vodném, neutrálním a

alkalizovaném roztoku NaCl, jsou pro obě výchozí úrovně pH = 6 a pH = 12 prezentovány na obr. 3 a 4.



Obr. 3 Časový průběh naměřených hodnot pH faktoru pro výchozí úroveň pH = 6

Fig. 3 Time flow of the measured values of pH factor for the baseline pH = 6



Obr. 4 Časový průběh naměřených hodnot pH faktoru pro výchozí úroveň pH = 12

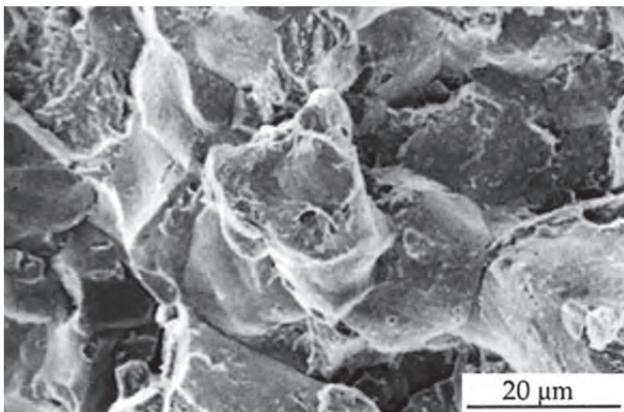
Fig. 4 Time flow of the measured values of pH factor for the baseline pH = 12

Křivka 1 představuje naměřené hodnoty změn pH faktoru snímané v horní části vrubu, křivka 2 u čela vrubu a křivka 3 v těsné blízkosti čela trhliny. Rozdíly v minimálních naměřených hodnotách pH faktoru jsou způsobeny rozdílnou polohou měrné antimonové elektrody vzhledem k čelu trhliny. Tato skutečnost vychází ze zkušenosti, že nejnižší hodnoty byly zjištěny v případech, kdy čelo šířící se trhliny probíhalo místem snímací polohy antimonové elektrody [7, 8].

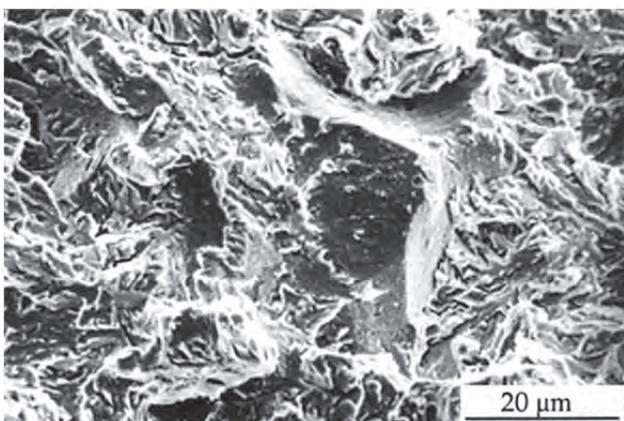
Z prezentovaných výsledků vyplývá vznik významného okyselení roztoku na čele trhliny a vývin atomárního vodíku. To je u oceli Mn-Si-Mo, optimalizované tepelně zpracované z hlediska výskytu neodstranitelné popouštěcí křehkosti, příčinou možného zkehnutí matrice [9, 10].

Po zaplnění trhliny korozním roztokem dochází na jejím čele k rozpouštění železa. Ionty Fe²⁺ se přítomným kyslíkem oxidují na Fe³⁺. V malém objemu trhliny dojde ke zvýšení koncentrace kovových iontů a k poklesu pH faktoru roztoku při jejich hydrolyze. K ještě výraznějšímu snížení hodnoty faktoru pH dochází pravděpodobně při adsorbci iontů OH⁻ na čerstvě obnaženém povrchu železa.

Elektrony uvolněné při oxidaci železa redukují ionty H^+ na atomární vodík, který se adsorbuje na povrchu oceli a přednostně podél hranic zrn výchozího austenitu difunduje do matrice. Při dosažení kritické koncentrace vodíku v matrici před čelem trhliny dojde k interkrystalické dekohezi, jak je zřejmé z obr. 5. Interkrystalické porušení při zkouškách korozního praskání ve vodních roztocích bylo lokalizováno v poměrně úzké oblasti v těsné blízkosti čela únavové trhliny. S rozvojem trhliny dochází ke vzrůstu faktoru intenzity napětí na jejím čele a ke zrychlení jejího rozvoje. V důsledku toho je možno vedle oblastí interkrystalického porušení detekovat na lomové ploše i oblasti kvazištěpného porušení (obr. 6), neboť materiál před čelem trhliny se nestačí v dostatečné míře nasýtit vodíkem [7, 11].

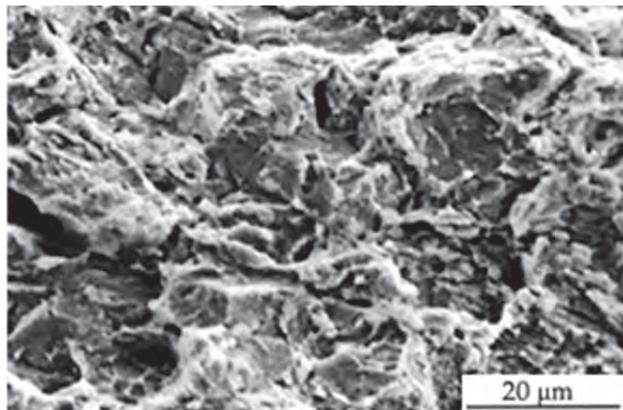


Obr. 5 Lomová plocha oceli Mn-Si-Mo v těsné blízkosti čela trhliny
Fig. 5 Fracture area of the Mn-Si-Mo steel near the crack tip



Obr. 6 Lomová plocha oceli Mn-Si-Mo 2 mm za čelem únavové trhliny
Fig. 6 Fracture area of the Mn-Si-Mo steel 2 mm behind the fatigue crack tip

V dalším průběhu rozvoje trhliny dochází ke zrychlení jejího růstu, což následně vede k zeslabení účinku vodíku a při finálním porušení k eliminaci výskytu interkrystalického porušení. Lomové plochy pak mají převážně kvazištěpný charakter, jak je zřejmé z obr. 7.

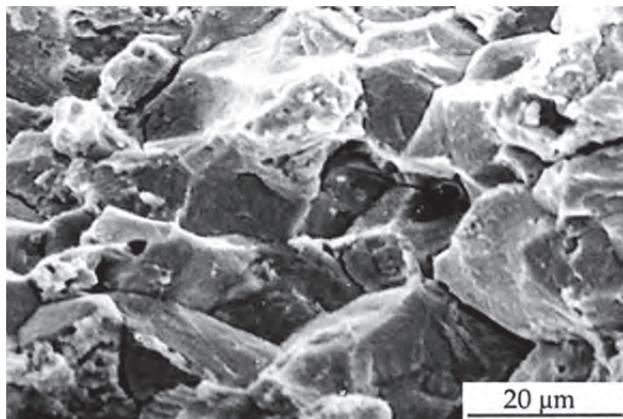


Obr. 7 Lomová plocha oceli Mn-Si-Mo po finálním dolomení
Fig. 7 Final fracture area of the Mn-Si-Mo steel

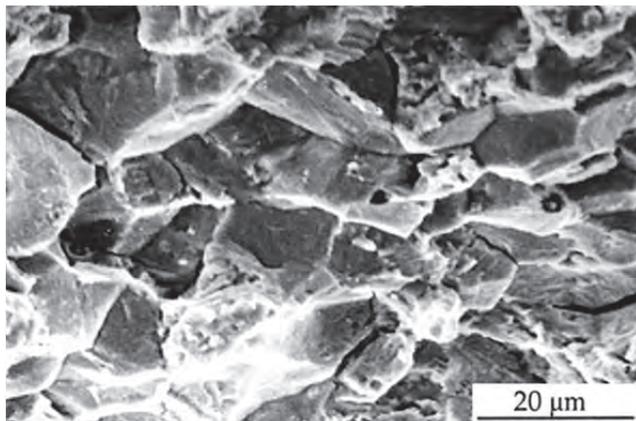
V případě oceli 30Cr2Ni2Mo, u níž došlo k vývinu nízkoteplotní popouštěcí křehkosti (obr. 2), byly inkubační doby pro vznik porušení podstatně kratší. V porovnání s prvním typem oceli docházelo k porušení zkušebních vzorků ve velmi krátkých časových úsecích.

Pro zkoušení odolnosti proti koroznímu praskání byla použita pouze jedna varianta korozního prostředí, a sice 3,5% vodní roztok NaCl o hodnotě faktoru $pH = 6$. Lomová plocha v těsné blízkosti únavové trhliny vykazovala prakticky výhradně interkrystalické křehké porušení, jak je zřejmé z obr. 8. V porovnání s prvním typem oceli bylo možno zaznamenat určitý rozdíl, neboť v případě oceli typu Mn-Si-Mo (obr. 5) lze i při výrazné interkrystalické dekohezi zaznamenat přítomnost malé lokální oblasti transkrystalického porušení.

Lomový povrch oceli 30Cr2Ni2Mo uvedený na obr. 9, pořízený ve stejné vzdálenosti od čela trhliny jako u prvního typu oceli dle obr. 6, vykazuje rovněž zcela interkrystalický charakter. Tento charakter si lomová plocha předmětné oceli zachovávala při zvoleném faktoru intenzity napětí až do finálního dolomení ve vzdálenosti cca 7 mm od čela trhliny. Charakter lomové plochy finálního porušení byl obdobný prvnímu typu oceli na obr. 7.



Obr. 8 Lomová plocha oceli 30Cr2Ni2Mo v těsné blízkosti čela trhliny
Fig. 8 Fracture area of the 30Cr2Ni2Mo steel near the crack tip



Obr. 9 Lomová plocha oceli 30Cr2Ni2Mo 2 mm za čelem únavové trhliny

Fig. 9 Fracture area of the 30Cr2Ni2Mo steel behind the fatigue crack tip

Naměřené experimentální výsledky ukázaly, že u oceli 30Cr2Ni2Mo postačuje z důvodu rozvoje nízkoteplotní popouštěcí křehkosti a s ní spojené apriorní intergranulární dekoheze minoritní obsah adsorbovaného vodíku difundujícího do matrice k vyvolání interkristalického štěpného porušení, a to do značné vzdálenosti od čela únavové trhliny. Vývin popouštěcí křehkosti je významnou degradační charakteristikou vysocepevných ocelí se strukturou popuštěného martenzitu.

Závěr

Předložený příspěvek je zaměřen na analýzu podmínek rozvoje korozního praskání vysocepevných ocelí ve vodním prostředí o různých počátečních hodnotách faktoru pH. U ocelí typů Mn-Si-Mo a 30Cr2Ni2Mo byly po dvou variantách tepelného zpracování získány údaje o modifikaci elektrochemických charakteristik na čele trhliny a v jejím objemu. Získané výsledky rozšiřují znalosti o lokalizovaných korozních procesech vedoucích k zpřesnění modelu korozního praskání při změnách faktoru pH na čele trhliny.

Z porovnání náchylnosti studovaných ocelí k rozvoji korozního praskání vyplynulo, že náchylnost k tomuto mechanismu porušení závisí na parametrech předešlého tepelného zpracování. Při rozvoji nízkoteplotní popouštěcí křehkosti se výrazně zkracuje inkubační perioda

a zrychluje rozvoj porušení oproti stavu optimalizovaného tepelného zpracování, kdy náchylnost k interkristalickému porušení je lokalizována do těsné blízkosti čela únavové trhliny.

Poděkování

Tato práce vznikla na Fakultě metalurgie a materiálového inženýrství při řešení projektu č. LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum - Program udržitelnosti" financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

Literatura

- [1] LYNCH, S. P. Hydrogen Embrittlement (HE) Phenomena and Mechanisms; Raja, V.; Shoji, T. (Eds.); *Stress Corrosion Cracking: Theory and Practice*. Woodhead Pub.: Philadelphia, USA; 2011, 90-129.
- [2] DJUKIC, M. B. Hydrogen Embrittlement of Low Carbon Structural Steels. *Procedia Materials Science*, (2014) 3, 1167-172.
- [3] Hirth, J. P. Effect of Hydrogen on the Properties of Iron and Steel. *Metall. Trans. A.*, (1980) 11, 861-890.
- [4] JONŠTA, P., MATOCHA, K., JONŠTA, Z., KOŠTIAL, P., JANČÍKOVÁ, Z. Influence of Test Method used to Evaluate Resistance of C-Mn Steel to Hydrogen Induced Cracking. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 44 (2013) 5, 360-363.
- [5] SHIPILOV, S., A. Mechanisms for Corrosion Fatigue Crack Propagation. *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.* 25 (2002) 3, 243-259. doi: 10.1046/j.1460-2695.2002.00447.
- [6] JONŠTA, P., MATOCHA, K., ROŽNOVSKÁ, G., PŘÍKASKÝ, M. The Influence of Mechanical Stress Methods for Evaluation of Microalloyed Steel Resistance to Stress Corrosion Cracking. *Corrosion and Material Protection*, 54 (2010) 4, 199-203.
- [7] SOJKA, J. *Resistance of Steels to Hydrogen Embrittlement*; VSB-TU Ostrava, Faculty of Metallurgy and Materials Engineering: Ostrava, Czech Republic, 2007, p. 108.
- [8] SUNG, J. K., HWAN, G. J., KYOO, Y. K. Effect of Post-weld Heat Treatment on Hydrogen-Assisted Cracking Behavior of High Strength Process Pipe in a Sour Environment. *Scripta. Materialia* 2012, 67, 895-898.
- [9] BUENO, A. H. S., MOREIRA, E. D., GOMES, J. A. C. P. *Eng. Fail. Anal.* 36 (2014) 423-431. doi.org/10.1016/j.engfailanal.2013.11.012.
- [10] LYNCH, S. P. Mechanisms of Hydrogen Assisted-cracking – a Review; Moody, N. R.; et al. (Eds.); *Hydrogen Effects on Material Behavior and Corrosion Deformation Interactions*. TMS: Warrendale, PA 2003, 449-466.
- [11] WANG, J. Q., ATTRENS, A. Microstructure and Grain Boundary Microanalysis of X70 Pipeline Steel. *Journal of Mater. Sci.*, 38 (2003) 2, 323-330. doi.org/10.1023/A:1021169700779.