

DOLOČEVANJE DOBE TRAJANJA NERJAVNIH JEKEL V POGOJIH NAPETOSTNO KOROZIJSKEGA POKANJA

LIFETIME PREDICTION OF STAINLESS STEELS IN STRESS CORROSION ENVIRONMENTS

Marko Tandler¹, Leopold Vehovar¹, Valter Doleček²

¹ Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenija

² Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenija
marko.tandler@imt.si

Prijem rokopisa - received: 2001-10-26; sprejem za objavo - accepted for publication: 2001-12-20

Pregled literature kaže, da še ni enotno priznane razlage za proces napetostne korozije. Zaradi tega in kompleksnosti napetostne korozije pa je tudi zahtevno določiti dobo trajanja konstrukcij, izpostavljenih napetostno korozijskemu pokanju. V zadnjem času se je pojavila nova metoda določevanja t. i. korozijske krivulje raztezanja, ki omogoča te vrste napovedi. Z njeno modifikacijo nam je uspelo natančno določiti primarno, sekundarno in terciarno področje. Na osnovi odvisnosti $\log i_{ss} - \log t$ in $\log \sigma - \log t$ so bili konstruirani obratovalni diagrami, ki dajejo možnost napovedi časa do nastanka razpoke, njene stabilne rasti in časa do zloma materiala. Poznanje laboratorijskih rezultatov in korelacija teh s podobnimi iz prakse omogoča uporabo obratovalnih diagramov za napoved dobe trajanja vitalnih delov strojne opreme ter drugih konstrukcij v različnih vejah industrije.

Ključne besede: korozija, napetostno korozijsko pokanje, korozijske krivulje raztezanja, obratovalni diagrami

A survey of the literature has shown that there is no clear or accurate definition of stress corrosion cracking processes. Because of this and because of the complexity of these processes, it is very difficult to determine the lifetime of metallic materials when exposed to stress corrosion cracking. Over the last few years a new method for defining corrosion elongation curves has been developed, on the basis of which such lifetimes can be predicted. Using various modifications of this method, it is possible to determine accurately the primary, secondary and tertiary regions of corrosion elongation curves. On the basis of experimentally-determined relationships between $\log i_{ss}$, and $\log \sigma$, on the one hand, and $\log t$, on the other hand, working diagrams have been constructed from which it is possible to predict the time to crack initiation, the time of the crack's stable growth, and the time to failure of the material. Based on the results of laboratory tests, and the correlation of these results with those obtained in practice, such working diagrams can be used to determine the lifetime of vital parts of machinery and other structures in various branches of industry.

Key words: corrosion, stress corrosion cracking, corrosion elongation curves, working diagram

1 UVOD

Večina procesov degradacije kovinskih materialov je posledica sočasnega delovanja več dejavnikov, kar je tudi glavni vzrok, da je analiza teh procesov zahtevna. Vzorčni primer takšnega vedenja je proces napetostno korozijskega pokanja, ki nazorno prikazuje vzajemno delovanje med metalurškimi, kemičnimi in mehanskimi vplivi. Materiali z visoko trdnostjo in ustrezno duktilnostjo, ki so obremenjeni z različnimi obremenitvami, v nekaterih korozivnih medijih pokajo nenadoma in brez navzven opaznih poškodb. To lahko vodi do resnih in nepredvidljivih poškodb, kar pa ni v skladu z zahtevami sodobne tehnologije. Znano je, da je zahtevana doba trajanja ("življenjska doba") zabojskih za radioaktivne odpadke od 1000 do 10000 let, razvoj vitalnih delov v sodobnih reaktivnih letalih pa zahteva materiale, ki so korozijsko odporni pri visokih temperaturah. Jedrska industrija zahteva materiale, ki lahko obratujejo pri povišanih temperaturah daljše časovno obdobje, pa tudi vse sodobne arhitektonske konstrukcije morajo biti zanesljive vsaj nekaj sto let. V tem kontekstu so tudi vedno bolj pomembna nekatera okolja v procesni industriji, termoenergetskih objektih, biokemični indu-

striji in navsezadnje v industriji novih alternativnih goriv (vodik), ki ustvarjajo močne procese degradacije materiala in s tem vplivajo na dobo trajanja kovinskih konstrukcij.

Zahteve po višjih temperaturah, daljših časih, kompleksnih okoljih in zahtevnih konstrukcijskih izvedbah je v zadnjih desetletjih spremljal tudi intenzivni razvoj na področju raziskav napetostnega korozijskega pokanja. Kljub vsemu pa za ta pojav še ni enotne in popolnoma sprejete razlage. Pojav napetostno korozijskega pokanja opisujejo v strokovni literaturi z raznimi pojmi, kot so na primer anodno napetostno korozijsko pokanje, pokanje zaradi delovanja okolja in še z drugimi izrazi, ki natančneje pojasnjujejo bodisi vzrok bodisi posledico samega procesa napetostne korozije.

Rezultate intenzivnih raziskav napetostne korozije industriji še ni uspelo zadovoljivo uporabiti. Vzrok temu je nezadostno poznanje kvantitativnih modelov, ki bi enotno pojasnili delovanje napetostne korozije in tako način omogočili kvalitetno vpeljavo eksperimentalnih rezultatov v prakso. Za boljše poznanje procesa napetostne korozije je treba razumeti njegovo kompleksnost, ki je po Westwoodu in Pickensu¹ enaka zapletenosti napovedovanja potresov. Zato obstaja potreba po sodelo-

vanju mnogih, navidez med seboj pogojno neodvisnih področij, kot so metalurgija, kemija, strojegradnja, gradbeništvo itd.

Napetostno pokanje je proces ali bolje naravni pojav, ki je znan že mnogo let, predvsem kot pojav sezonskega pokanja medi. Čeprav sta že leta 1886 Roberts in Austen² opazila, da 13-karatno zlato pri zaostalih napetostih poka v različnih kemičnih reagentih (npr. FeCl_3), je proces sezonskega pokanja medi dobro strokovno opisal Sperry³ že leta 1906. Vendar je ta opis napetostno korozijskega pokanja ostal osamljen primer vse do leta 1919, ko je Rosenhain⁴ opisal napetostno pokanje pri zlitinah aluminija, svinca in železa. Ta pojav so tiste čase povezovali predvsem s problemi kemije in strukture kristalnih mej, saj so bili vsi do tedaj ugotovljeni primeri pokanja interkristalne narave.

Transkristalno napetostno korozijsko pokanje so leta 1937 zaznali pri avstenitnih nerjavnih jeklih, ki so bila izpostavljena kloridnim medijem⁵. Prvi članek, objavljen na temo napetostno korozijskega pokanja avstenitnih nerjavnih jekel, je bil objavljen leta 1940⁶.

Po drugi svetovni vojni se je zaradi razvoja novih tehnologij pojavilo povpraševanje po materialih, ki naj bi bili odporni v vedno bolj agresivnih okoljih. Ker so mnogi na novo razviti materiali pokali zaradi delovanja napetostne korozije, se je v tem obdobju tudi povečalo število raziskav.

V praksi so bili materiali v tistem času uporabljeni predvsem na osnovi raziskav v vreli raztopini MgCl_2 . Prvi je rezultate teh preskusov objavil Copson⁷. Vendar je leta 1959 Coriou⁸ ugotovil, da lahko destilirana voda povzroča enako ali bolj drastično napetostno korozijsko pokanje kot vrela raztopina MgCl_2 , predvsem pri materialih na osnovi Ni (Inconel 600). To odkritje je vzbudilo veliko zanimanja, saj je bilo tedaj v uporabi mnogo tovrstnih materialov, in sicer za parne generatorje in cevovode v nuklearni industriji.

Rezultati teh raziskav so pomembni, ker so pokazali slabšo odpornost zlitine Inconel 600 proti napetostni koroziji, kot je bilo predpostavljeno na osnovi predhodnih rezultatov v navidezno bolj agresivnem mediju in ker se je napetostno korozijsko pokanje pojavilo v močno dezoksidiranem mediju, čeprav se je do tedaj predpostavljalo, da je za pojav napetostne korozije potreben kisik. V nuklearnih elektrarnah so zaradi tega namesto zlitine Inconel 600 uporabili Inconel 800⁹. Ta zlitina je v kloridnih medijih izpostavljena manjši intenziteti napetostne korozije in je odporna v čisti destilirani oz. dezoksidirani vodi.

V začetku šestdesetih let prejšnjega stoletja so v ZDA potekale intenzivne raziskave napetostno korozijskega pokanja avstenitnih nerjavnih jekel¹⁰ in v tem kontekstu tudi raziskave o sestavi in reaktivnosti kristalnih mej. Večina teh del je zbrana v delih Cowana in Tedmona¹¹, Cowana in Gordona¹² ter Aremije in sodelavcev¹³.

Čeprav so lastnosti avstenitnih nerjavnih jekel, njihova občutljivost na pokanje ter v tej povezavi interkristalna korozija znani že od leta 1933¹⁴, se je v ameriških nuklearnih elektrarnah pojavilo v šestdesetih letih veliko poškodb takšnih jekel. Občutljivost za napetostno korozijsko pokanje teh jekel je bila posledica bodisi varjenja bodisi predhodne toplotne obdelave. Stopnja poškodb teh jekel se je v sedemdesetih letih še povečevala, saj so dogradili in dali v uporabo mnogo novih nuklearnih elektrarn¹⁵. Te napake so se pojavljale le v reaktorjih, izdelanih v ZDA, saj so potencialno nevarnost za pojav napetostno korozijskega pokanja v takih obratovalnih pogojih že zelo zgodaj zaznali evropski proizvajalci te vrste opreme (Švedska, Nemčija, Francija) in so zamenjali takšna jekla z avstenitnimi nerjavnimi jekli z nizkim deležem ogljika. V ZDA so to storili šele v sredini sedemdesetih let, in sicer z jeklom AISI 316L ($C < 0,003\%$)¹⁶⁻¹⁹.

V poznih šestdesetih letih so prav tako ugotovili, da se pojavlja transkristalno napetostno korozijsko pokanje ogljikovih jekel v plinastih medijih pri kritičnih razmerjih koncentracij plinov $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}/\text{CO}_2$. Rezultate teh preiskav sta objavila Brown²⁰ v Veliki Britaniji, in Kowakava ter Nagata na Japonskem²¹. V tem kontekstu so ti rezultati pomembni zato, ker se je pri ogljikovih jeklih prej opazilo le interkristalno napetostno korozijo v nitratnih in močno bazičnih vodnih raztopinah.

Odpornost materialov proti napetostni koroziji je v šestdesetih in sedemdesetih letih prejšnjega stoletja raziskovala tudi Ameriška agencija za vesoljske plete (NASA). Preiskovala je predvsem napetostne korozije zlitin na osnovi Ti. Ugotovili so napetostno korozijskega pokanje v navidez inertnih medijih, kot je na primer alkohol²². Nadalje so se pri tlačnih preiskavih titanove zlitine Ti6Al4V, ki je bila izbrana v ameriškem vesoljskem programu APOLLO za nosilec oksidacijskega sredstva N_2O_4 , ugotovile napetostno korozijske poškodbe transkristalne narave^{23,24}.

V šestdesetih in sedemdesetih letih prejšnjega stoletja so se pojavile tudi prve resne posledice napetostnega pokanja visokotrčnih aluminijevih zlitin, ki so jih uporabljali v aeronavtiki. To je zavleklo serijsko proizvodnjo znanega vojaškega transportnega letala Herkules-C5. In navsezadnje ne moremo mimo katastrofe leta 1967, ko se je porušil most SILVER BRIDGE v ZDA kot posledica napetostno korozijske razpoke enega samega jeklenega nosilca²⁵. Leta 1974 pa je v nuklearni elektrarni Pallasades prišlo do porušitve 7000 bakrenih cevi v enem tednu²⁶.

Odkritja in tudi poškodbe dajejo raziskavam velik zagon, saj so postavila temelje za razvoj spoznavanja napetostne korozije, kar je omogočilo teoretično in praktično nadgradnjo v zadnjih dveh desetletjih. Kljub temu pa lahko trdimo, da še danes ne obstoja enotna razlaga procesa napetostno korozijskega pokanja. To je velika ovira predvsem pri uporabi eksperimentalnih rezultatov v praksi, ali boljše, pri določanju preostale

dobe trajanja ("življenjske dobe") v pogojih napetostno korozijskega pokanja.

2 MEHANIZMI NAPETOSTNO KOROZIJSKEGA POKANJA

2.1 Temeljni pogoji za napetostno korozijsko pokanje

Napetostna korozija kovin se lahko pojavi, če je dovolj velika napetost v materialu, ustrezen medij in za takšen proces občutljiv material. Za napetostno korozijsko pokanje je v strokovni literaturi predloženih več mehanizmov²⁷⁻³¹, ki pa jih lahko razdelimo v tri glavne skupine:

- anodni mehanizem
- katodni mehanizem
- vzajemno delovanje anodnega in katodnega mehanizma

2.1.1 Anodni mehanizem

Čisto napetostno korozijsko pokanje je posledica delovanja anodnega mehanizma, katerega posledica je elektrokemično raztapljanje kovine (M) v konici razpoke, z nastajanjem ionov M^{n+} in s sproščanjem valenčnih elektronov (ne^-). Napredovanje korozije je mogoče dokler poteka tudi katodna reakcija redukcije depolarizatorjev iz korozivnega medija na katodnih površinah.

Napetostna korozija je torej selektivni elektrokemični korozijski proces, pri katerem napetostno korozijska razpoka napreduje ali s selektivnim raztapljanjem kovine po kristalnih mejah (interkristalna napetostna korozija) ali s selektivnim raztapljanjem po drsnih ravninah oziroma drugih prednostnih poteh v kristalu (transkristalna napetostna korozija). Napetosti v materialu povzročajo povečano gonilno silo za potek reakcije. Ta gonilna sila je izražena s spremembo Gibsove proste energije:

$$\Delta G = -nFE \quad (1)$$

pri čemer je ΔG Gibbsova prosta energija, n je število elektronov sodelujočih v reakciji, F je Faradayeva konstanta in E potencial. Kinetika korozijskih procesov je torej dirigirana s potencialno razliko med anodo in katodo, z zvečanjem te razlike pa je tudi hitrejša raztapljanje kovine v konici napetostno korozijske razpoke.

Trganje medatomskih vezi v konici napetostno korozijske razpoke je torej posledica naslednjih dveh mehanizmov oziroma njune kombinacije:

- elektrokemično raztapljanje
- elektrokemično raztapljanje, kombinirano z občasnimi mehanskimi zdrsi v materialih.

Čisti mehanski zlomi (krhki ali žilavi) so le v končni fazi napetostno korozijskega pokanja, ko se nosilni presek po napredovanju razpoke zmanjša, tako da ne prenese obremenitve.

2.1.2 Katodni mehanizem

Čiste katodne reakcije lahko simuliramo s katodno polarizacijo pri precej negativnih potencialih, pri katerih ne morejo potekati hkrati tudi anodne reakcije (imuno območje pasivacije v Pourbaixovih diagramih), to pa predstavlja nastajanje H^+ - ionov. Iz protonov vodika pa z elektroni pri katodni polarizaciji nastajajo atomi vodika, ki lahko migrirajo v kovino, kjer po različnih mehanizmih povzročajo vodikovo krhkost.

2.1.3 Kombinacija anodnega in katodnega mehanizma

Vzajemno delovanje anodnega in katodnega mehanizma lahko pospeši nastajanje in rast razpok. V nekaterih zlitinah lahko povsem prevladuje vodikova krhkost. Korozija v konici aktivnega dela razpoke je v takšnem primeru le sredstvo za nastajanje valenčnih elektronov, ki se porabljajo za pretvorbo H^+ - ionov v atomski vodik.

2.2 Modeli napetostno korozijskega pokanja

2.2.1 Interkristalno napetostno korozijsko pokanje

Model interkristalnega napetostnega korozijskega pokanja se je razvil iz raziskav sezonskega pokanja medu v amonijaku³². Na tej osnovi sta nastala dva temeljna modela; prvi temelji na tvorbi krhkih in poroznih korozijskih produktov³³, drugi pa na nastanku filma ali precipitatom po kristalnih mejah²⁸. Kasnejše raziskave so pokazale, da je ta model uporaben tudi za druge sisteme zlitina-medij³⁴. Pomembno vlogo pri interkristalni napetostni koroziji igra sestava zlitin in njihova mikrostruktura. Njun vpliv lahko razdelimo na dva glavna parametra:

- izločanje precipitatom po kristalnih mejah
- izcejanje nečistoč po kristalnih mejah.

Transkristalno napetostno korozijsko pokanje

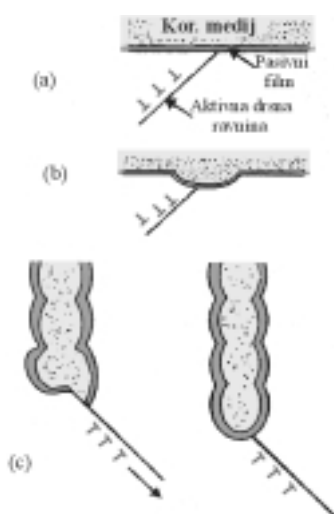
Mnogo metalurških dejavnikov vpliva na transkristalno napetostno korozijsko pokanje, med temi pa predvsem: kristalna struktura, anizotropija, velikost in oblika kristalnih mej, gostota in tip dislokacij, trdnost, kemična sestava, energija napake zloga ter tudi sestava posameznih mikrostrukturnih faz. Najpomembnejši metalurški dejavnik pa je vsekakor vpliv legiranja. Na teh temeljih se je izoblikoval mehanizem zdrs-korozijsko raztapljanje.

2.2.2.1 Model zdrs-korozijsko raztapljanje (pogosto imenovan: model prekinitve pasivne plasti)

Razlago, da je lahko prekinitve pasivne plasti glavni vzrok za pojav napetostne korozije, je prvi objavil Logan³⁵ že leta 1952. Temu je sledilo veliko podobnih ugotovitev^{36,37}, vendar večina teh, ki so bile razvite v petdesetih letih prejšnjega stoletja, ni obveljala.

V šestdesetih letih je Swann^{38,39} ugotovil, da je zdrs najpomembnejša faza procesa napetostne korozije. Prvotna ideja Swanna je bila bolj orientirana na delovanje dislokacij v materialu. To idejo sta nadgradila

Swann in Embury⁴⁰ s predpostavko, da igra zdrs najpomembnejšo vlogo pri porušitvi pasivne plasti in na ta način omogoča lokalno jamičasto korozijo. To predpostavko sta dodelala, dokazala in v najbolj enostavni obliki predstavila Smith in Stehle^{41,42}. "Model prekinitve pasivne plasti" torej predstavlja mehanizem za nastanek transkristalnih napetostno korozijskih zlomov (na primer za avstenitna nerjavna jekla). Model je torej tesno povezan z nastajanjem poškodbe pasivne plasti. Temelj te hipoteze je poškodba tanke pasivne plasti na površini kovine, ki jo povzroči lokalni zdrs po neki drsni ravnini. Pri takšni poškodbi se izoblikuje korozijska izjeda, v konici te pa triosno napetostno stanje in številne dislokacije. Te so nakopičene tudi vzdolž drsne ravnine. V okolici dislokacij pa se vzpostavi elastično napetostno polje, ki je termodinamično gledano zelo nestabilno, ker je to neravnotežno stanje. Posledica tega je elektrokemična potencialna razlika med plastično deformirano cono tik pred konico razpoke in drugim nedeformiranim delom zrna. Dejstvo je, da ima takšno, z dislokacijami na gosto zasedeno mesto, negativnejši elektrokemični potencial, kar pomeni, da predstavlja anodo, ki se pri napetostno korozijskem procesu raztaplja, medtem ko so pasivirane stene v razpoki katode. Tako je omogočen povsem lokalni korozijski napad, ki je usmerjen v globino materiala po določenih prednostnih poteh. Da bi takšen proces potekal, naj bo gostota dislokacij več kot 10^6 dislokacijskih črt cm^{-2} . V večini kovin, kjer poteka napetostno korozijsko pokanje pa je ta gostota blizu 10^{10} ali celo 10^{12} cm^{-2} . Gonilna sila za korozijski proces je torej nakopičena energija dislokacij na čelu konice razpoke. Ko se to mesto v konici razpoke raztopi, nastopi zaradi stalne napetosti v materialu ponoven zdrs in cikel se ponovi. Tako se napetostno korozijska



Slika 1: Nastajanje transkristalnega napetostno korozijskega zloma. a, b in c so posamezne faze napredovanja razpoke

Figure 1: The occurrence of a transcrystalline fracture due to stress corrosion. a, b and c are the individual stages of propagation of the crack

razpoka širi v notranjost materiala. Shematsko je ta proces prikazan na **sliki 1**.

2.2.2.2 Model predorov in napetostno korozijsko pokanje

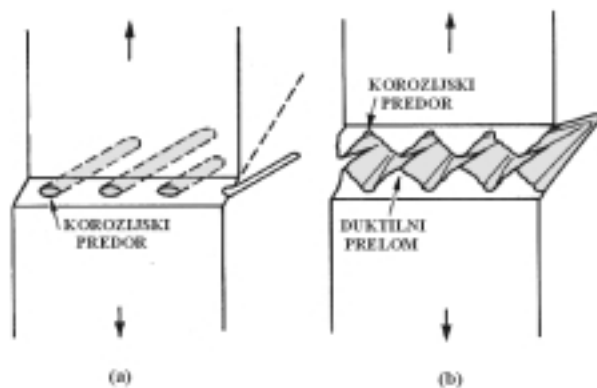
Ta model je prvi predložil Swan s sodelavci^{14,40}, nadgrajen pa je tudi v delih drugih avtorjev^{43,44}. Model predorov temelji na nastanku začetne jamice na neki drsni stopnici, od koder napreduje korozija s tvorbo drobnih predorov s premerom okoli 50-80 nm. Rast predorov napreduje vzajemno z občasnimi porušitvami nekorodiranega materiala med posameznimi predori. Napredovanje razpoke je torej nezvezno in transkristalno, narava prelomnih površin pa je žilava z vmesnimi korozijskimi izjedami (**slika 2**).

Čeprav je ta model značilen in tudi dokazan predvsem v primerih, ki veljajo za avstenitna nerjavna jekla in druge duktilne zlitine, lahko trdimo, da je precej redek^{29,44,45}. Čeprav se korozijske jamice pogosto oblikujejo v korozijske predore, to le redko vodi do pokanja²⁷.

2.2.2.3 Adsorbcijski model napetostne korozije

Adsorbcijski model napetostne korozije (**slika 4**) je bil sprva namenjen za razlago krhkosti v raztaljenih kovinah⁴⁶ in za delovanje vodika⁴⁷, katerega posledica je vodikova krhkost, vendar se je kasneje izkazal kot uporaben tudi pri razlagi napetostno korozijskega pokanja^{30,48}.

Adsorbcijski model napetostne korozije temelji na adsorbpciji specifičnih ionov na površini kovine, ali v konico že izoblikovane razpoke, kjer znižujejo površinsko energijo sistema in s tem energijo, potrebno za tvorbo krhkih zlomov. Nekateri bolj z atomističnega stališča predlagani pogledi celo predvidevajo, da ti specifični ioni po adsorbpciji na površini, zmanjšujejo vezalno silo med atomi kovine v konici razpoke, kar omogoča hitrejše napredovanje napetostno korozijske razpoke^{49,50}. Adsorbpcija ionov v konici razpoke je še posebej potencirana, če se tam pojavljajo dislokacije ali druge gibljive napake v kristalni mreži.



Slika 2: Širjenje razpoke s predori

Figure 2: The spreading of cracks with tunnels

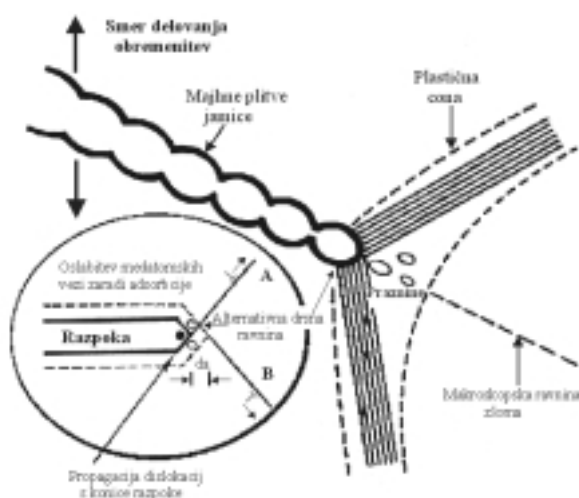
Modifikacijo tega modela je predložil Uhlig^{51,52}, ki trdi, da adsorbirani ioni v konici napetostno korozijske razpoke delujejo na različne mobilne defekte, npr. dislokacije. Uhlig tudi trdi, da obstaja neki kritični potencial, pod katerim adsorbcija škodljivih ionov ni mogoča, procesi pa so kontrolirani s transportom snovi h konici razpoke.

2.2.2.4 Model z adsorbicijo ionov inducirane lokalnega zdrsa

Ta model je v bistvu nadgradnja klasičnega mehanizma zdrsa-korozijsko raztapljanje. Predloženo je bilo^{53,54}, da velja za razlago krhkosti v raztaljenih kovinah, vodikove krhkosti, pa tudi napetostne korozije Al, Ni, Fe, Mg in Ti zlitin v istih oziroma podobnih razmerah. Pri napetostno korozijskem pokanju po tem modelu pa privede adsorpcija vodikovih ali kovinskih ionov do oslavitve medatomske vezi. Zaradi tega je olajšana migracija dislokacij s konice razpoke, kar povzroči rast razpoke s ponavljajočimi se lokalnimi zdrsi (slika 3). Toda pri dovolj visokih napetostih se lahko pred konico razpoke pojavijo manjše pore. Te se lahko pojavijo tudi ob raznih nepravilnostih v materialu (vključki, izceje itd.). Nastajanje in rast por prispeva k rasti razpoke.

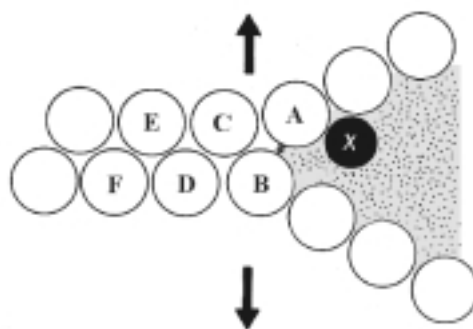
2.2.2.5 Model - korozijsko povzročena povečana plastičnost

Med številnimi modeli, ki so povezani z napetostno korozijskim pokanjem kovin s ploskovno centrirano kubično kristalno mrežo, nekateri izmed njih temeljijo na interakciji korozija-deformacija v konici napetostno korozijske razpoke. Za to področje v neposredni bližini konice razpoke je značilno, da naraste plastičnost kovine zaradi delovanja lokalne korozije, podprte z delovanjem atomskega vodika^{55,47}. Model je torej zasnovan na meh-



Slika 3: Shematski prikaz rasti razpoke v pogojih adsorpcijsko inducirane lokalnega zdrsa

Figure 3: Schematic representation of the growth of a crack under conditions corresponding to an adsorption induced local slip

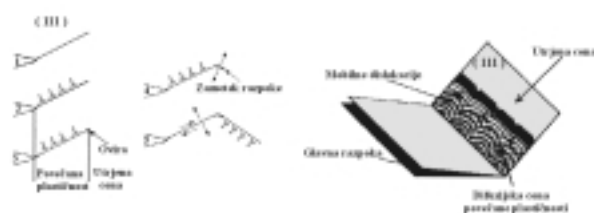


Slika 4: Napetostno korozijsko pokanje kot posledica delovanja adsorbiranih ionov na vezalno silo med atomi kovine v konici razpoke

Figure 4: Stress corrosion cracking as the consequence of the effect of adsorbed ions on the binding force between the atoms of the metal at the crack tip

čanju materiala v konici razpoke in nastajanju praznin, kar omogoča njeno lažjo rast pri dani obremenitvi. Takšen proces vključuje naslednje stopnje:

1. Zaradi zdrsa po drsni ravnini [111] v konici razpoke in v tej povezavi prekinitve pasivne plasti nastopi lokalno raztapljanje po tej ravnini.
2. Korozija povzroči povečano plastičnost po ravnini [111] zaradi nastajanja praznin (te so posledica anodnega raztapljanja) in absorpcije vodika. Vloga korozije je pri tem koraku pomembna, vendar le posredna, zaradi povečevanja aktivnosti drsenja v konici razpoke.
3. Nastale dislokacije v konice razpoke reagirajo s številnimi ovirami, ki so nastale zaradi obremenitve materiala. V tem kontekstu pa sta vzdolž drsne ravnine pomembni dve coni: difuzijska v bližini površine in prejšnja, utrjena cona. Vmesna cona med tema dvema bi lahko bila vmesna mobilna prepreka, lokalno kopičenje takšnih preprek pa zvišuje napetost.
4. Lokalna K_{IC} je lahko dosežena še posebej, če se zniža njena vrednost zaradi delovanja vodika. Posledica tega je lahko nastajanje zametkov razpoke v smislu Strohovega mehanizma⁵⁶.
5. Vodik znižuje kohezivno energijo med mikroploskvami [111], in že navadne napetosti so lahko zadostne za nastajanje razpok vzdolž drsne ravnine. Na asimetričnih ravninah se pojavijo dislokacije, ki



Slika 5: Koraki napredovanja razpoke pri mehanizmu "Korozijsko povzročena povečana plastičnost"

Figure 5: The propagation steps of a crack in the case of the mechanism known as "Increased plasticity caused by corrosion"

ščitijo novo konico razpoke. V odvisnosti od kristalografske orientacije se lahko pokanje pojavi po ploskvah [111] ali [110].

6. Takšen proces pelje do periodičnega spreminjanja drsnih ravnin pokanja. Posledica tega je mikropokanje cik-cak, pri katerem je udeležena ravnina [111]. Posamezne stopnje napredovanja razpoke po tem mehanizmu so prikazane na **sliki 5**.

2.2.2.6 Model površinske mobilnosti

Ta mehanizem je bil predstavljen leta 1987⁵⁷, v njem pa je zanemarljiva difuzija v notranjosti materiala. Bistvene značilnosti, ki jih naznanja ta model napetostno korozijskega pokanja so:

V konici napetostno korozijske razpoke je velika koncentracija napetosti, za natezne napetosti pa je znano, da znižujejo prosto energijo, ki je potrebna za nastanek vrzeli⁵⁸:

$$\Delta G_1^0 = \Delta G^0 - \sigma \cdot a^3 \quad (2)$$

pri čemer je σ natezna napetost, a pa je velikost atoma. Ta odnos izvira iz znane termodinamične *enačbe*:

$$\left(\frac{\delta F_f}{\delta P} = V_f \right) \quad (3)$$

kjer je F_f prosta energija nastajanja praznin, P je tlak in V_f volumen praznin (približno enak a^3). Na osnovi gornje *enačbe* so izpeljali *enačbo*⁵⁸, s katero je možno določiti ravnotežno koncentracijo praznin v obremenjenem območju.

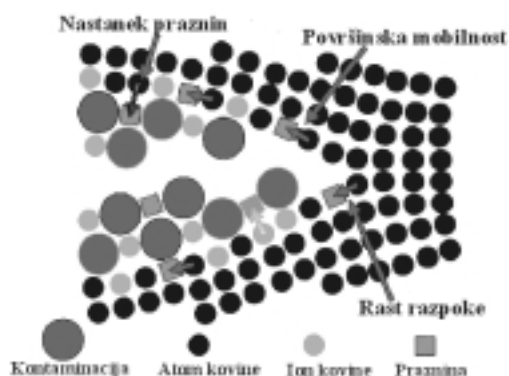
$$C = C_0 e^{\frac{\sigma a^3}{kT}} \quad (4)$$

Kot trdita Hirt in Nix⁵⁸, je C_0 koncentracija praznin v preostalem delu napetostno vplivane kovine in ne v konici razpoke, kjer je triosno napetostno stanje z veliko lokalno koncentracijo napetosti, T [K] je temperatura in k Boltzmanova konstanta.

Ista avtorja trdita, da je za relaksacijo potreben čas t , to je tisti, ki omogoča, da se vzpostavi ravnotežna koncentracija vrzeli:

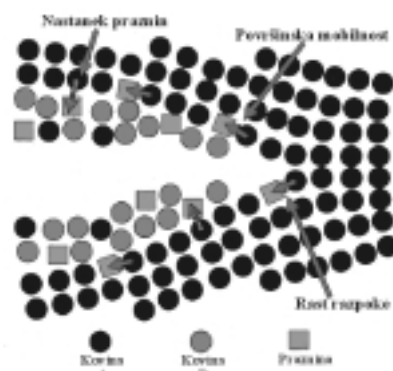
$$t = \frac{\lambda^2}{D_v} \quad (5)$$

D_v v zgornji *enačbi* je difuzijska konstanta in λ razdalja do najbližjega izvira praznin. Ker je pri pojavu NKP temperatura nižja od $0,5T_m$ (temperatura tališča), je difuzijska konstanta ustrezno nizka, relaksacijski čas pa izredno dolg. Mehanizem površinske mobilnosti predvideva, da je zaradi aktivnosti okolja le prva atomska ravnina dovzetna za zaznavne premike praznin. Vsakič, ko obremenjena kristalna mreža v konici razpoke ujame praznino, se razpoka podaljša za eno medatomsko razdaljo, pri tem pa se pojavi osiromašenje praznin. Po literaturnih virih⁵⁷ bi naj bila difuzija teh praznin vzdolž površine razpoke proces, ki kontrolira hitrost napredovanja le-te. Izraz, ki to povzema, je podan z *enačbo 6*:



Slika 6: Napredovanje razpoke na osnovi mehanizma površinske mobilnosti in pri ionski kontaminiranosti

Figure 6: Crack propagation based on the surface mobility mechanism, under conditions of ionic contamination



Slika 7: Napredovanje razpoke z mehanizmom površinske mobilnosti v raztaljeni kovini

Figure 7: Crack propagation on the basis of the surface mobility mechanism in the melted metal

$$CPR = \frac{D_s}{L} \left(e^{\frac{\sigma a^3}{kT}} - 1 \right) \quad (6)$$

D_s v *enačbi 6* je samodifuzijski koeficient, L je difuzijska razdalja za praznino, σ je elastična površinska napetost v konici razpoke, a pa je velikost atoma, T [K] temperatura in k je Boltzmanova konstanta.

Mehanizem napredovanja napetostno korozijske razpoke z mehanizmom površinske mobilnosti je prikazan na **slikah 6 in 7**.

2.3 Vodikova krhkost

Med mehanizmi napetostnega pokanja je najbolj specifično delovanje vodika, ali tako imenovana vodikova krhkost. Poškodbe, ki nastanejo zaradi tega delovanja so lahko zelo dramatične, ker jih je izredno težko odkriti pred zlomom.

Proces vodikove krhkosti pogosto deluje sočasno z napetostno korozijskim pokanjem^{59,60,61}, zato so dolgo časa mislili, da je le del tega pojava. Raziskave pa so potrdile, da je mehanizem vodičenja povsem specifičen in da lahko poteka popolnoma neodvisno od anodnega

napetostno korozijskega pokanja, s katerim pa kljub vsemu imata nekaj skupnih lastnosti: oba sta odvisna od elektrokemičnega delovanja, začetna mesta za nastanek razpok so za oba ista, napetosti v materialu pa oba procesa potencirajo.

Tovrstni problemi so torej izredno zapleteni. Povezani so z izviro atomskega vodika, njegovo adsorpcijo in transportom skozi kovino in navsezadnje s procesi razdiralnega delovanja vodika v kristalni mreži. Prav zaradi te kompleksnosti delovanja vodika je problem napovedovanja dobe trajanja zapleten.

Absorbirani vodik v veliki meri vpliva na lastnosti materiala, čas za zlom vodičenega materiala pa je v veliki meri odvisen od njegove trdnosti in žilavosti. Material z večjo trdnostjo lahko sprejme manjšo količino vodika kot tisti z manjšo trdnostjo pri enaki kontrakciji, ki je v tem primeru funkcija koncentracije absorbiranega vodika. Pri visokotrdnih jeklih popolnoma izgine vpliv napetosti tečenja in žilavosti. Podoben je problem pri maloogljicnih jeklih, ki so izpostavljena intenzivnemu vodičenju. Povsem drugačne pa so razmere v avstenitnih nerjavnih jeklih, še posebej tistih, ki so legirana z dušikom⁶⁹, in drugih zlitinah na osnovi niklja, ki kažejo neprimerno večjo odpornost. Njihovo popolno nasprotje pa so na primer martenzitna nerjavna jekla, ki so izrazito potrjena delovanju vodika.

Vodikova krhkost je torej povezana z vrsto različnih teorij oziroma mehanizmov, ki vsak po svoje poskuša interpretirati dogajanja po vstopu atomskega vodika v material. Do danes potrjene teorije o delovanju atomskega vodika slonijo na spremembi tlaka v kovini, površinski adsorpciji, dekoheziji, naraščanju ali znižanju plastičnosti, vodikovemu napadu in tvorbi hidridov.

2.3.1 Teorija tlaka ali Zapfejev mehanizem

Teorija tlaka ali Zapfejev mehanizem je starejša teorija, ki jo je razvil Zapfe⁵⁹. Trdi, da so poškodbe zaradi delovanja vodika posledica difuzije atomskega vodika v kovino, ki se na določenih lokacijah (pasteh) rekombinira v plinasti vodik (H_2). Zaradi povečanja volumna nastanejo visoki tlaki, ki so okoli 10^5 barov, takšni tlaki pa zadoščajo za tvorbo mikrorazpok, z njihovim združevanjem pa tudi makrorazpok. Čeprav je ta mehanizem dokaj dobro razložil mehurenje (v jeklih in Ni-zlitinah pri veliki fugiciteti vodika, ki je bila povzročena z elektrokemičnim vodičenjem) in upadanje duktilnosti pri raztezanju, nam ne daje razlage za krhke lome v primerih, ko tlak vodika v kovini ne presega 1 bar, ali pa za krhke lome, ki so posledica napetostnega pokanja z asistenco vodika.

2.3.2 Adsorpcijska teorija ali Petchov mehanizem

Adsorpcijska teorija ali Petchov mehanizem sloni na razlagi Petcha, ki trdi, da atomski vodik znižuje površinsko energijo kovine, kar olajša iniciacijo razpoke⁵⁹. Znižanje površinske energije po tem mehanizmu tudi olajša propagacijo razpoke, saj je za lom potrebno manjše delo.

Ta teorija je bila deležna resnih pripomb. Prvi očitke je nizko vrednotenje dela, ki je kljub znižanju površinske energije potrebno za zlom. Če je tako dominanten vpliv površinske energije nad delom, čemu potem nastajanje nezveznih razpok, značilnih za pokanje v prisotnosti vodika.

2.3.3 Dekohezijska teorija ali Troiani - Orianijev mehanizem

Troanijev dekohezijski mehanizem, ki ga je dopolnil še Oriani, temelji na dejstvu, da absorbirani atomski vodik znižuje vezalno silo med atomi kovine⁶¹. Ta pojav lahko nastane v področjih, kjer je koncentracija vodika velika. Po Troianiju so triosna napetostna področja, po Orianiju pa je to konica razpoke, kjer je napetost in so številne druge mikrostrukturne komponente, ki poleg razpok omogočajo kopičenje vodika. Nastanek razpoke, hitrost njene rasti in morfologija njene površine je v tesni povezavi s stanjem površine kovine, velikostjo kristalnega zrna, zasedenostjo kristalnih mej z nečistočami, razporeditvijo, količino in velikostjo nekovinskih vključkov in drugih konstituentov v matrici.

2.3.4 Teorija plastične deformacije

Teorija plastične deformacije je zasnovana na interakcijskem delovanju atomskega vodika z dislokacijami v konici razpoke^{37,64}. Vodik dejansko omogoča večjo mobilnost dislokacij, ta pa lokalno zmečkanje materiala v konici razpoke, ali drugače povedano, povzroča znižanje lokalne napetosti tečenja. To olajša napredovanje razpoke. Ta vpliv je bil ugotovljen pri posameznih kvalitetah jekel in tudi Ni-zlitinah. Vodik pa lahko deluje tudi nasprotno. Interakcija vodika z dislokacijami pripelje do utrjanja materiala v konici razpoke. Posledica tega so krhki interkristalni ali transkristalni zlomi.

2.3.5 Teorija tvorbe hidridov

Pri teoriji tvorbe hidridov prihaja do krhkih zlomov v zlitinah Nb, V, Zr, Ti, U in Mg zaradi nastanka krhkih hidridnih faz⁶⁵, ki so občutljive za zaostale notranje napetosti. Posledica povečanja volumna hidridne faze so visoki pritiski in deformacija kristalne mreže, kar še dodatno povečuje dovzetnost za krhke lome.

2.3.6 Teorija pasti

Delovanje zgoraj naštetih mehanizmov je v neposredni zvezi s teorijo pasti, ki je v takšnem kontekstu postala sodobni temelj vodikove krhkosti. Eden od temeljnih dejavnikov, ki določa občutljivost zlitin za nastajanje poškodb zaradi vodika, se torej nanaša na pojav pasti. Pasti, v katere se lahko ujame atomski vodik v kovini, so napake v kristalni mreži, številne nečistoče ali nekatere mikrostrukturne sestavine. Potem ko se je ujel v past, lahko deluje na različne načine: lahko se združuje v molekule, večja lokalna koncentracija atomskega vodika zmanjšuje vezalno silo med atomi v konici razpoke ali na mejni površini matrica - past. Pojavi ujetja

vodika v pasti so torej v tesni povezavi z občutljivostjo posameznih materialov za vodikovo krhkost⁶².

Jasno je, da material postane občutljiv za vodik takrat, ko difundira na določena potencialna področja kritična količina vodika, pod katero se razpoka ne bo niti inicirala niti napredovala. Takšna potencialna področja so že omenjene raznolike pasti. Tako moderna teorija vodikove krhkosti sloni na pojavu ujetja vodika v past (angl. trapped hydrogen). Na temelju tega pa se je izoblikovala tudi teorija pasti, po kateri se bo pojavila razpoka takrat, ko bo količina ulovljenega vodika na mestu razpoke presegla kritično vrednost.

Te pasti so lahko gibljive (dislokacije, napake zloga) ali stabilne (kristalne meje, karbidni, oksidni ali drugi delci, posamezni raztopljeni atomi v kristalni mreži itd.). Pasti so bodisi reverzibilne bodisi ireverzibilne. Če pasti zadržujejo atome vodika le kratek - omejen čas, govorimo o reverzibilnih pasteh, če pa je zasedba pasti z vodikom dolgotrajna, kar je posledica velike vezalne energije, pravimo, da so to ireverzibilne pasti.

3 DOLOČANJE DOBE TRAJANJA V POGOJIH NAPETOSTNE KOROZIJE

Kljub predpostavki, da poznamo prevladujoči mehanizem napetostno korozijskega pokanja, moramo natančno definirati vse dejavnike, ki vplivajo na proces napetostne korozije. Težavno, če že nemogoče, je zastaviti model, ki bi istočasno omogočal zajemanje vseh teh podatkov in bi v popolnosti omogočal analitično definicijo napetostno korozijskega pokanja. V takšnem modelu, bi se moral prepletati vpliv najmanj naslednjih dejavnikov:

- Zlitine
- Okolje, v katerem se zlitina nahaja
- Napetosti v zlitini
- Geometrija preizkušancev
- Temperatura izpostave
- Čas izpostave

Zgoraj naštetih dejavnikov (slika 8) vplivajo na:

- hitrosti rasti razpoke
- znižanje kritične napetosti
- znižanje kritičnega faktorja intenzitete napetosti
- skrajšanje časa do zloma.

Za izdelavo modela je torej potrebno poznanje t.i. neodvisnih dejavnikov (material, geometrija, okolje, napetost, temperatura in čas), katerih sočasno delovanje se izraža s t. i. odvisnimi dejavniki (hitrost rasti razpok, skrajšanje časa do zloma). Realnost modela pa je tudi odvisna od kakovosti in števila podatkov, katerih izvir so laboratorijske meritve in meritve iz postrojov^{63,64}. Dobro načrtovan realen model napovedovanja dobe trajanja je torej smiselna kombinacija podatkov iz prakse in tistih iz laboratorija. V atomskih centralah, kjer je varnost primarnega značaja, so za nekatere vitalne dele izdelali enostavne modele^{65,66}, ki pa so zasnovani na številnih



Slika 8: Shematski prikaz neodvisnih parametrov, ki vplivajo na odvisne faktorje intenzitete napetostne korozije

Figure 8: Schematic representation of the independent parameters which affect stress corrosion

načrtno zbranih in preverjenih podatkih, ki so pridobljeni v skladu s strogimi zahtevami predpisov atomskih agencij. V zadnjem času pa se je pojavila nova metoda določanja korozijske odpornosti materialov. To je tako imenovana korozijska krivulja raztezanja⁶⁷, ki omogoča karakterizacijo odpornosti proti napetostni koroziji. Na enostaven način omogoča hkratno zajemanje neodvisnih dejavnikov in njihovo uporabo pri napovedi časa do zloma. Z nadgradnjo te krivulje nam je v laboratorijskih razmerah uspelo izdelati t.i. obratovalne diagrame, ki omogočajo tako selekcijo med materiali kot tudi napoved časa do zloma.

3.1 Metoda določanja korozijske krivulje raztezanja

Korozijsko krivuljo raztezanja dobimo, če v nekem korozivnem mediju, ki ima konstantno temperaturo, vzorec natežno obremenimo s konstantno obremenitvijo in spremljamo naraščanje raztezka do zloma. Takšna krivulja je v osnovi podobna tisti za visokotemperaturno lezenje.

Korozijska krivulja raztezanja je sestavljena iz treh področij: primarnega, sekundarnega in terciarnega. Hitrost raztezanja v sekundarnem področju je konstantna in je neodvisna od časa, zato jo imenujemo hitrost enakomernega raztezanja (i_{ss} - steady-state elongation rate). Prehodni čas t_{ss} razmejuje sekundarno in terciarno področje, t_f pa je čas do zloma.

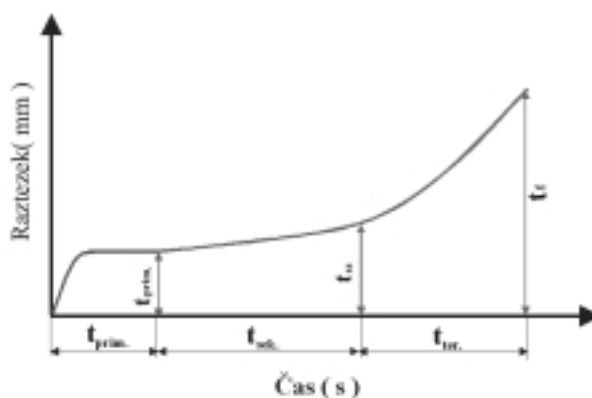
Iz korozijske krivulje raztezanja torej določimo tri parametre, ki so pomembni za napoved časa do zloma (dobe trajanja), in sicer: i_{ss} , t_{ss} in t_f . Če med poskusom ne pride do zloma, sta prisotna le primarno in sekundarno področje, kar omogoča določanje i_{ss} . Predpostavili smo, da v primarnem področju lahko prihaja do nekega minimalnega raztezanja, ki je posledica delovanja obremenitve, korozijski vpliv pa je neznaten, saj

največkrat omogoča le nastajanje napetostno korozijske razpoke. Zato lahko tudi trdimo, da čas, ki ga določa primarno področje, pomeni čas iniciacije razpoke.

V sekundarnem delu korozijske krivulje raztezanja pa raztezek narašča linearno s časom. Naklonski kot tega dela krivulje pomeni ravnotežno hitrost raztezanja (i_{ss}). V nekem inertnem okolju raztezanje ne nastane, ali pa je neznatno celo pri večjih obremenitvah. Prispevek mehanskih zdrsov, ki so karakteristični za velike mehanske obremenitve, je v tem področju zelo majhen. Prav to pa potrjuje, da tu prevladuje delovanje korozije, raztezanje pa je povezano z dogajanjem v konici razpoke. Posledica tega so številne razpoke in jamice na površini vzorca. Pri konstantni obremenitvi je torej i_{ss} hitrost odpiranja ustja napetostno korozijske razpoke in je odvisna od vplivnih dejavnikov (okolje, material itd.). Ozaki in Nishida⁶⁸ sta dokazala, da je takšno zvezno naraščanje raztezka povezano z rastjo razpoke. Glede na navedeno lahko imenujemo sekundarno področje tudi "področje ravnotežne rasti razpoke", prehodni čas t_{ss} pa "čas prehoda med stabilno in nestabilno rastjo razpoke". Po prehodu iz sekundarnega področja pri času t_{ss} sledi terciarno. V tem področju, ki ga lahko imenujemo tudi "nestabilno področje rasti razpoke", prihaja do hitrega naraščanja raztezka, kar pripelje do zloma. To pomeni, da prihaja do združevanja razpok v eno, ki raste vse do končnega zloma. Skokovito naraščanje raztezka v tem področju je posledica hitrega zmanjševanja nosilnega preseka.

Ker je možno določiti i_{ss} že po 10-30% celotnega časa eksperimentiranja in ker obstaja linearen odnos med logaritmom i_{ss} in t_f za obremenitve, pri katerih je možno napetostno korozijsko pokanje, so dani pogoji za napoved časa do zloma. Ta linearnost je neodvisna od obremenitve, temperature, vrste anionov v korozivnem mediju in zlitine.

Za določanje korozijske krivulje raztezanja smo uporabili cilindrične natezne epruvete z ostro zarezo ($R = 0,1$ mm), ki že v začetni fazi korozijskega procesa omogočajo nastajanje predvsem ene vodilne napetostno korozijske razpoke. Takšen način preizkušanja je omogočil določitev izpopolnjene korozijske krivulje raztezanja (slika 9), v kateri so vsa tri področja (še posebej primarno in sekundarno) mnogo bolj izrazito poudarjena, kot je to pri teh vrstah krivulj, ki jih je dobil Nishimura pri gladkih epruveh. To pa je omogočilo tudi natančnejše določanje časa iniciacije razpoke v primarnem področju in časa njene stabilne rasti v sekundarnem (slednje je omogočeno s precizno določit-



Slika 9: Shematski prikaz korozijske krivulje raztezanja

Figure 9: Schematic representation of a typical corrosion elongation curve

vijo t_{ss} , ki pa dejansko razmejuje sekundarno in terciarno področje). Tako določeni podatki so bili osnova za konstrukcijo obratovalnih diagramov, ki zagotavljajo bolj kompleksno napoved časa do zloma. Omeniti pa je treba dejstvo, da smo pri konstrukciji obratovalnih diagramov upoštevali aplicirane napetosti, ki pa so zaradi zarezne učinka v konici razpoke manjše od dejanskih.

3.2 Izvedba eksperimentov in rezultati

Pri določevanju korozijske krivulje raztezanja smo vpeljali anodno polarizacijo, s katero pospešimo anodno raztapljanje. S tem smo izrazito zmanjšali čas eksperimentiranja. Dejstvo je, da so napetostno korozijsko izpostave na način, ki omogoča prosto korozijo pri korozivnem potencialu, zelo dolge (120 dni ali več). Korozijske krivulje raztezanja so bile izdelane za naslednja jekla in v naslednjih eksperimentalnih pogojih:

- AISI 304L 1050 °C/gašeno (napetostno žarjeno)
- AISI 304 800 °C/100^h (prisotni so Cr₂₃C₆ karbidi)
- AISI 316L 1050 °C/gašeno (napetostno žarjeno)
- AISI 316L 1050 °C/24^h (grobozrnata mikrostruktura)
- NTR50 1150 °C/gašeno (dušik intersticijsko raztopljen v avstenitu)

Mediji in pogoji anodne polarizacije:

- Medij - 50% ozračena raztopina CaCl₂, anodna polarizacija z gostoto toka 3,2 mA/cm², Ag-AgCl referenčna elektroda
- Konstantna - osno natezna obremenitev.

Kemična sestava preskušanih jekel je podana v tabeli 1.

Tabela 1: Kemična sestava jekel (mas. %)

Table 1: Chemical composition of the investigated steels (by mass %)

Vrsta jekla	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Nb	Cu	N	Mo
AISI 304L	0,03					17,9	8,4	0,026			
AISI 304	0,050					18,3	8,7	0,059			
AISI 316L	0,021	1,80	0,30			16,99	10,62	0,033		0,050	2,16
NTR50	0,030	4,60	0,29			21,15	12,72	0,170		0,247	

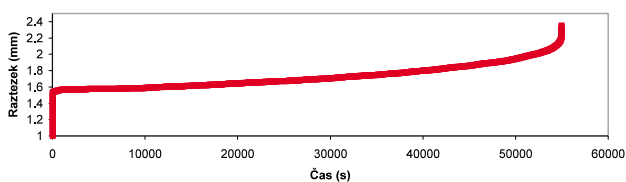
3.2.1 Karakterizacija korozijskih krivulj raztezanja

Zunanja napetost vpliva na obliko korozijske krivulje raztezanja - še posebej na čas do iniciacije korozijske razpoke (višja je obremenitev, krajši je čas iniciacije). Ne glede na velikost obremenitve pa so raztezki v sekundarnem področju takšnega obsega, da smo za natančno analizo korozijskih krivulj raztezanja razvili posebno računalniško orodje, ki omogoča določanje vseh vplivnih parametrov: $t_{\text{inic.}}$, $t_{\text{sek.}}$, $t_{\text{terc.}}$, i_{ss} . Značilna krivulja za takšen odnos je prikazana na **sliki 10**, njena računalniška obdelava pa na **sliki 11**.

3.2.2 Konstrukcija obratovalnih diagramov in napoved dobe trajanja

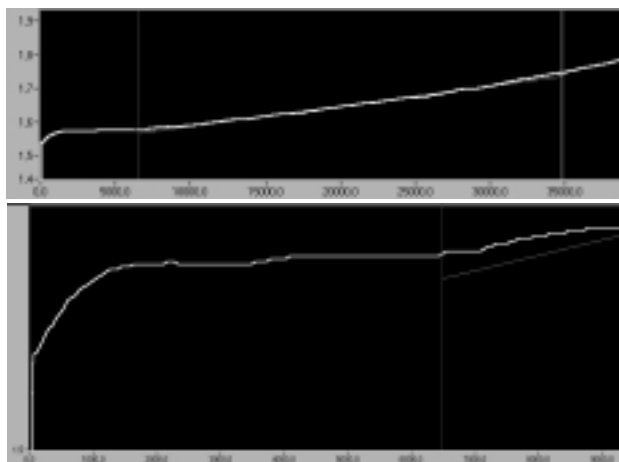
Iz korozijskih krivulj raztezanja, dobljenih pri različnih obremenitvah, smo dobili naslednje parametre: $t_{\text{prim.}}$, $t_{\text{sek.}}$ in $t_{\text{terc.}}$, ki smo jih uporabili za konstruiranje "obratovalnega diagrama". Točke, ki pomenijo posamezne vrednosti za $t_{\text{prim.}}$, $t_{\text{prim.}} + t_{\text{sek.}}$ in t_f pri določenem i_{ss} in σ , so povezane in prikazane s premicami, ki razmejujejo posamezna področja v obratovalnih diagramih. Ta področja so pomembna za spremljanje iniciacije in rasti napetostno korozijske razpoke ter za napoved dobe trajanja.

Popolnoma jasno je, da mora biti v takšnem primeru opredeljena korelacija med vplivnimi parametri, ki so



Slika 10: Korozijska krivulja raztezanja za nerjavno jeklo AISI 316L 1050 °C/24^h, aplicirana napetost 340 N/mm²

Figure 10: A corrosion elongation curve determined for the stainless steel AISI 316L 1050 °C/24^h, with an applied stress of 340 N/mm²

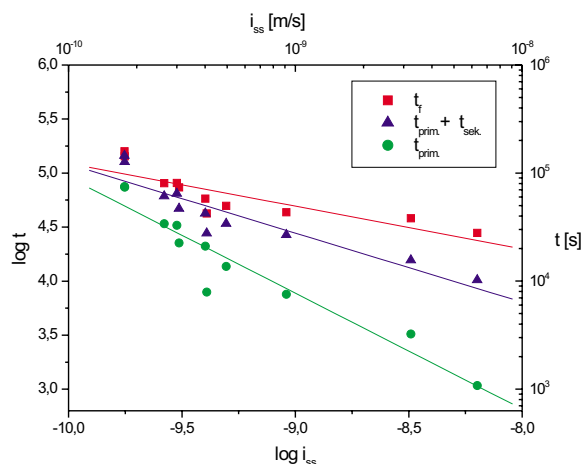


Slika 11: Izsek iz analize korozijske krivulje raztezanja, prikazane na **sliki 10**, s prikazanim primarnim in sekundarnim področjem

Figure 11: A section from the analysis of the corrosion elongation curve shown in Figure 10, showing the primary and secondary field

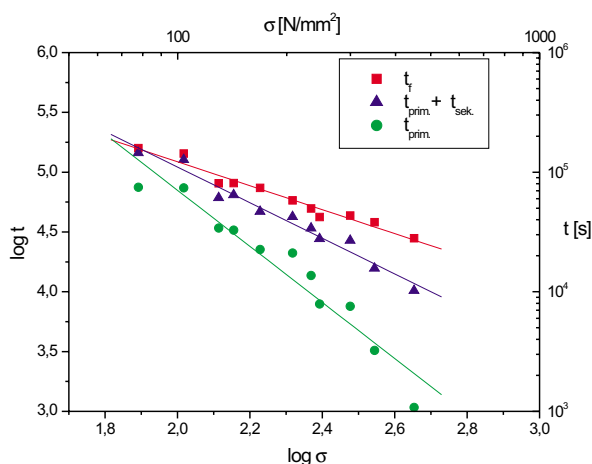
rezultat hitrih laboratorijskih preskusov in vsaj z nekaterimi posameznimi iz te skupine, ki so karakteristični za strojne dele v obratovanju. Ker se takšne ali podobne korelacije realno izvajajo na različnih področjih raziskav, sklepamo, da ti obratovalni diagrami lahko pomenijo nov prispevek, ki neodvisno od številnih matematičnih izpeljav določanja dobe trajanja koristi praksi. Gre torej za novo metodo, ki ni obremenjena s kompliciranimi matematičnimi načini določanja dobe trajanja, pri katerih se vedno poraja vprašanje, kakšne so vrednosti uporabljenih parametrov, in ali so najbolj vplivni parametri v celoti zajeti v takšnih izračunih.

Na **slikah od 12 do 21** so torej prikazani stvarni obratovalni diagrami, ki za določen material, preiskovan pri konstantni temperaturi in različnih napetostih, pomenijo korelacije med $\log i_{\text{ss}}$ in $\log t$ ter med $\log \sigma$ in $\log t$.



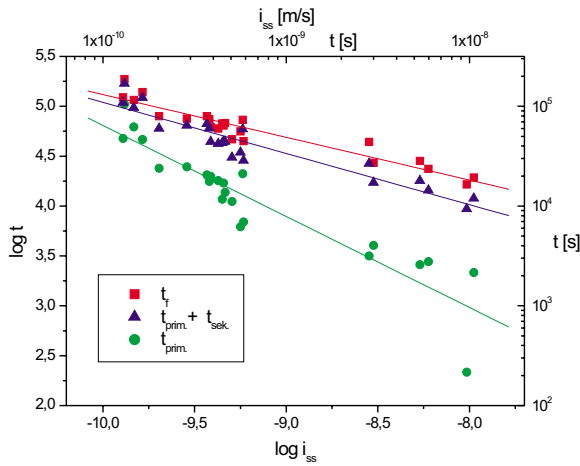
Slika 12: Obratovalni diagram: odvisnost $\log i_{\text{ss}}$ - $\log t$ za jeklo AISI 304L 1050 °C/gašeno

Figure 12: Working diagram: the relationship $\log i_{\text{ss}}$ - $\log t$ for the steel AISI 304L 1050 °C/quenched



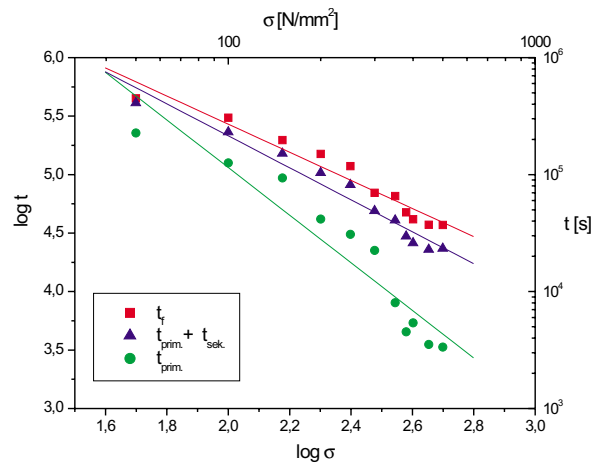
Slika 13: Obratovalni diagram: odvisnost $\log \sigma$ - $\log t$ za jeklo AISI 304L 1050 °C/gašeno

Figure 13: Working diagram: the relationship $\log \sigma$ - $\log t$ for the steel AISI 304L 1050 °C/quenched



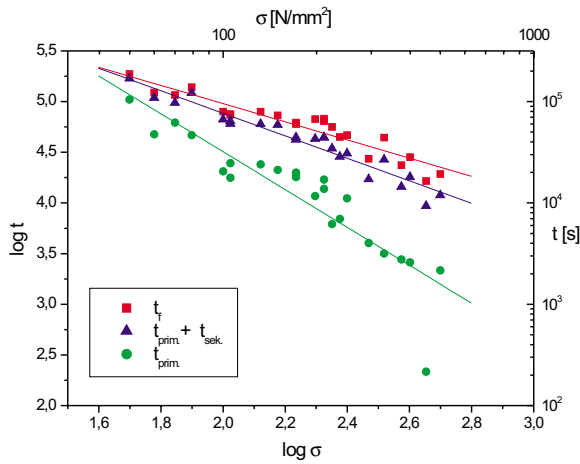
Slika 14: Obratovadni diagram: odvisnost $\log i_{ss} - \log t$ za jeklo AISI 304 800 °C/100^h

Figure 14: Working diagram: the relationship $\log i_{ss} - \log t$ for the steel AISI 304 800 °C/100^h



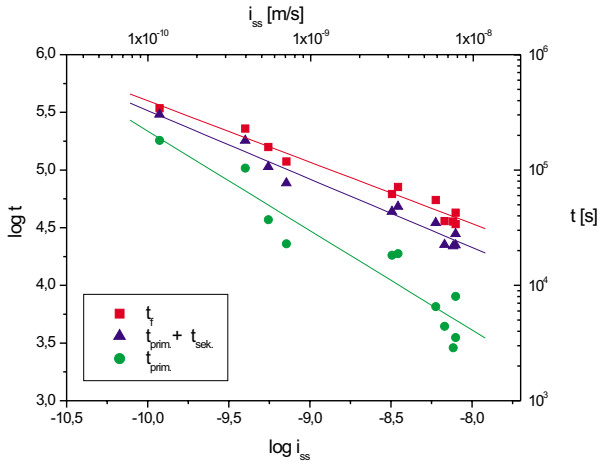
Slika 17: Obratovadni diagram: odvisnost $\log \sigma - \log t$ za jeklo AISI 316L 1050 °C/gašeno

Figure 17: Working diagram: the relationship $\log \sigma - \log t$ for the steel AISI 316L 1050 °C/quenched



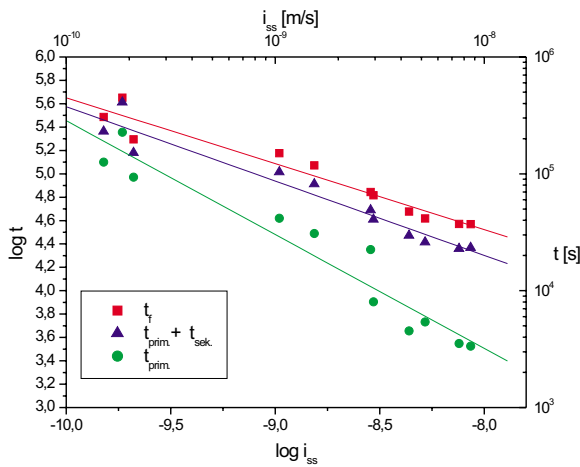
Slika 15: Obratovadni diagram: odvisnosti $\log \sigma - \log t$ za jeklo AISI 304 800 °C/100^h

Figure 15: Working diagram: the relationship $\log \sigma - \log t$ for the steel AISI 304 800 °C/100^h



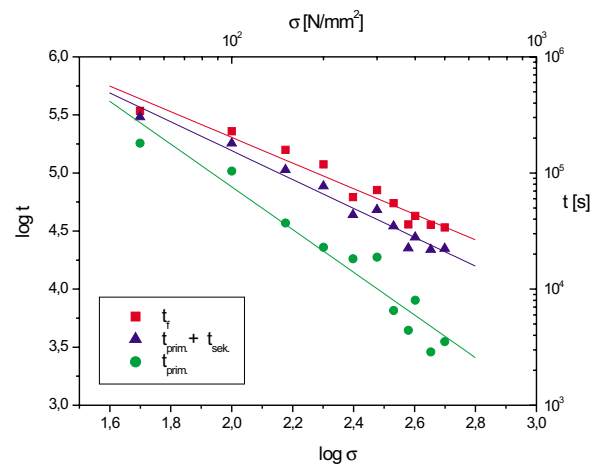
Slika 18: Obratovadni diagram: odvisnost $\log i_{ss} - \log t$ za jeklo AISI 316L 1050 °C/24^h

Figure 18: Working diagram: the relationship $\log i_{ss} - \log t$ for the steel AISI 316L 1050 °C/24^h



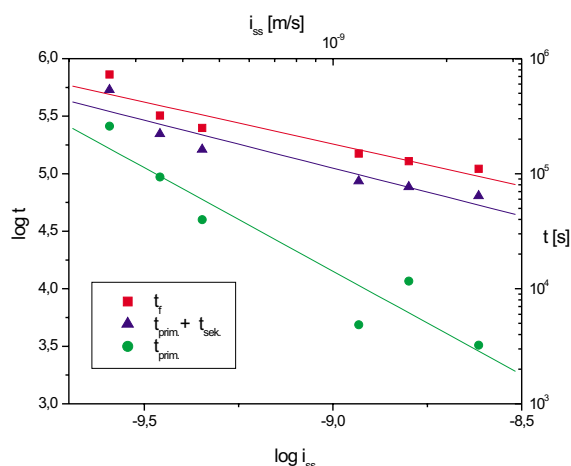
Slika 16: Obratovadni diagram: odvisnost $\log i_{ss} - \log t$ za jeklo AISI 316L 1050 °C/gašeno

Figure 16: Working diagram: the relationship $\log i_{ss} - \log t$ for the steel AISI 316L 1050 °C/quenched



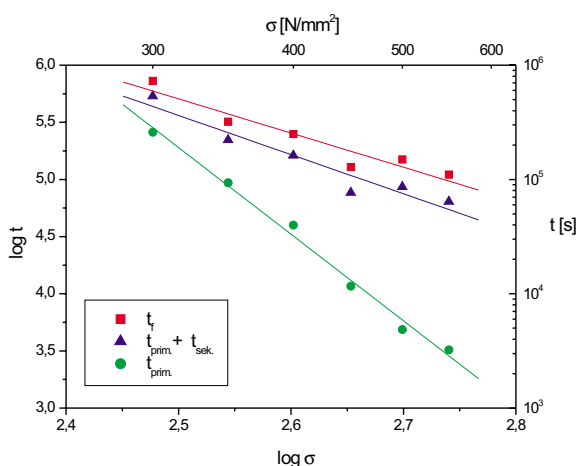
Slika 19: Obratovadni diagram: odvisnost $\log \sigma - \log t$ za jeklo AISI 316L 1050 °C/24^h

Figure 19: Working diagram: the relationship $\log \sigma - \log t$ for the steel AISI 316L 1050 °C/24^h



Slika 20: Obratovalni diagram: odvisnost $\log i_{ss} - \log t$ za jeklo NTR50 1150 °C/gašeno

Figure 20: Working diagram: the relationship $\log i_{ss} - \log t$ for the steel NTR50 1150 °C/quenched



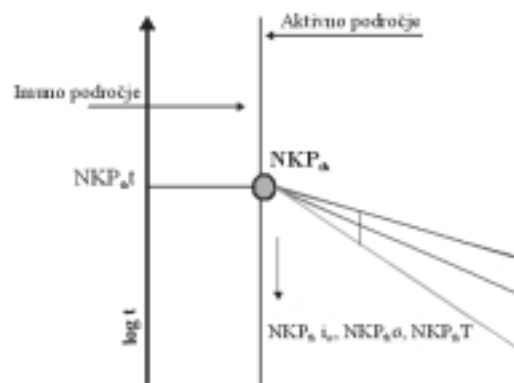
Slika 21: Obratovalni diagram: odvisnost $\log \sigma - \log t$ za jeklo NTR50 1050 °C/gašeno

Figure 21: Working diagram: the relationship $\log \sigma - \log t$ for the steel NTR50 1050 °C/quenched

3.2.3 Analiza obratovalnih diagramov

Določanje posameznih faz ($t_{inic.}$, $t_{sek.}$ in t_f) pri nastajanju in rasti napetostno korozijske razpoke, ki vodi do končnega zloma, pomeni velik napredek pri napovedovanju dobe trajanja, vendar ugotavljamo, da obratovalni diagrami dajejo še več pomembnih informacij.

Analizirajmo podrobno levi del obratovalnega diagrama, ki je v povečanem merilu prikazan na **sliki 22**. Stičišče vseh treh regresijskih premic, ki predstavljajo korelacijo med različnimi vrednostmi za čas iniciacije razpoke v primarnem delu korozijske krivulje raztezanja ($t_{prim.}$), za čas njene stabilne rasti v sekundarnem področju ($t_{prim.} + t_{sek.}$) in za čas, ki je potreben za zlom (t_f), je karakterizirano z mejno točko NKP_{th} (mejni prag th za pojav napetostno korozijskega pokanja - NKP). Levo od te točke je področje imunosti, kar pomeni, da se pri



Slika 22: Povečan odsek v okolici točke NKP_{th}

Figure 22: Magnified section in the vicinity of the point NKP_{th}

odvisnostih $\log i_{ss} - \log t$ in $\log \sigma - \log t$ ne more pojaviti napetostno korozijsko pokanje, ker so vrednosti za i_{ss} in σ pod mejnim pragom (th). Na diagramu (**slika 22**) so te mejne vrednosti označene z NKP_{th} i_{ss} in NKP_{th} σ . To pomeni, da mejna točka NKP_{th} združuje tiste minimalne vrednosti, ki morajo biti presežene, če hočemo, da material v nekem okolju poka zaradi napetostne korozije. To je nov pomemben parameter, ki izvira iz obratovalnih diagramov. Na osnovi teh je torej možno definirati tisto mejno napetost ali čas ($NKP_{th,t}$), potreben za iniciacijo in rast razpoke v materialu, ali tisto mejno ravnovesno hitrost odpiranja ustja razpoke, pod katero se razpoka niti ne inicira, ali pa, le da ne bo rasla vse do končnega zloma.

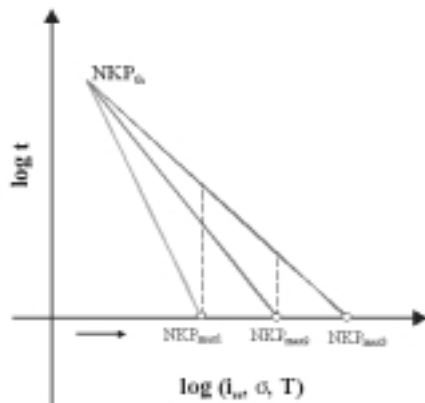
Desno od NKP_{th} (osrednji del diagrama) je aktivno področje, v katerem je možna iniciacija in rast razpoke do zloma. V takšnem spletu dogajanj so vključena vsa tri področja korozijske krivulje raztezanja - **slika 23**. Iz tega dela diagrama je torej možno določiti vse tri čase in prognozirati čas za vsako od obdobj, kar pomeni največjo pridobitev obratovalnih diagramov. Če poznamo korelacijo med laboratorijskimi meritvami in tistimi iz prakse, lahko torej z odkritjem inicialne razpoke v konstrukciji in s poznanjem samo časa za iniciacijo iz obratovalnega diagrama določimo preostalo dobo trajanja.

Kakšne so razmere za delovanje korozije v skrajnem desnem delu obratovalnega diagrama (**slika 24**), kjer



Slika 23: Izsek iz osrednjega dela obratovalnega diagrama

Figure 23: Section from the central part of the working diagram



Slika 24: Povečani desni del obratovalnega diagrama
Figure 24: Magnified right-hand part of the working diagram

delujejo maksimalne napetosti in temperature? Takšne obremenitve so v praksi sicer nenavadne, toda v tem primeru gre za teoretično razglabljanje. Mislimo, da imajo obratovalni diagrami svojo polno veljavo v njihovem osrednjem delu, kjer v celoti poteka napetostno korozijsko pokanje, obremenitve v tem delu diagrama pa spadajo v tisti red velikosti, ki je značilen za dimenzioniranje konstrukcij v praksi. V levem predelu diagrama, kjer se približujemo mejnim, zelo majhnim obremenitvam, pa prevladuje splošna korozija.

Pri zelo visokih napetostih, ki spadajo v desni del obratovalnega diagrama (odvisnost $\log \sigma - \log t$, $\log i_{ss} - \log t$), vse tri regresijske premice sekajo absciso v točkah NKP_{max1} , NKP_{max2} , NKP_{max3} . V točki NKP_{max1} se pri zelo visokih obremenitvah takoj iniciira razpoka ($t_{inc.} \sim 0$), ki hitro napreduje do končnega zloma. V točki NKP_{max2} , kjer so napetosti še višje, ni več napetostno korozijskega pokanja (delež korozije se hitro zmanjšuje od točke NKP_{max1} do NKP_{max2}), temveč je porušitev materiala posledica hitrih mehanskih zdrsov, ki se pri visokih temperaturah manifestirajo v obliki lezenja. To pomeni, da razpoka hitro nastaja in nezadržno, neravnotežno raste. Pri ekstremnih napetostih (nenadne preobremenitve) pa se material v točki NKP_{max3} v trenutku poruši.

4 SKLEPI

Podroben študij literature je pokazal, da kljub intenzivnim raziskavam napetostne korozije v zadnjih petdesetih letih še vedno ni enotno priznane razlage za ta pojav. To dejstvo in kompleksnost napetostno korozijskega pokanja sta glavna ovira pri prizadevanjih po predikciji dobe trajanja materialov, ki so izpostavljeni temu procesu degradacije. Kljub temu se je v zadnjih nekaj letih razvilo nekaj metod, ena izmed perspektivnejših je metoda določevanja korozijske krivulje raztezanja. Ta metoda omogoča na enostaven način zajetje velikega števila dejavnikov, ki vplivajo na proces napetostne korozije in s tem seveda tudi na določevanje dobe trajanja.

Z uporabo anodne polarizacije v primeru demonstracije napetostne korozije, izrabo prednosti, ki jo omogoča ostra zarezna na cilindričnih nateznih epruvetah, in izdelavo posebne računalniške programske opreme, je bila omogočena nadaljnja analiza korozijske krivulje raztezanja z natančno opredelitvijo časa iniciacije razpoke, časa, ki je potreben za njeno ravnotežno rast v sekundarnem področju, in časa, ki karakterizira njeno neravnotežno rast do zloma v terciarnem področju. To je omogočilo še boljšo selekcijo med materiali, še posebej v primerih hitrejša repasivacije, ali delovanja legiranih elementov, na primer dušika v avstenitnem nerjavnem jeklu, v katerem pod takšnimi pogoji deluje inhibitorstvo (nastajanje NH_4^+). Takšna nadgradnja je omogočila izdelavo "kronskih" obratovalnih diagramov, ki dobijo ta naziv s prelevitvijo diagramov za napoved časa do zloma ($\log i_{ss} - \log t_f$) v diagrame, ki omogočajo napoved časa iniciacije, stabilne rasti razpoke in časa do zloma. Ob predpostavki, da poznamo še korelacijo med temi dominantnimi parametri, dobljenimi s hitrimi laboratorijskimi raziskavami in podatki iz različnih obratov, pa je tako omogočeno napovedovanje preostale dobe trajanja pomembnih konstrukcij ali strojnih delov.

Lahko še poudarimo, da je ta metoda določanja korozijske krivulje raztezanja zelo natančna, to pa omogoča natančno selekcijo celo med enakimi materiali, toda z različno velikostjo kristalnih zrn, z vplivi različnih drugih mikrostrukturnih konstituentov ali vplivi dislokacij pri njihovem utrjanju matrice.

Gledano iz stališča lomne mehanike, predpostavljamo, da korozijska krivulja raztezanja s svojimi precizno izmerjenimi parametri, daje možnost spremljana nekaterih parametrov lomne mehanike. Ob upoštevanju zakonitosti lomne mehanike in definirane geometrije natezne epruvete, je omogočeno določanje globine rasti razpoke in izračunavanje faktorja intenzitete napetosti. Takšno predpostavko daje poznanje odpiranja ustja razpoke, ki je v tem raziskovalnem delu karakterizirano z i_{ss} .

5 LITERATURA

- ¹ A. R. C. Westwood, J. R. Pickens, *Atomistic of Fracture*, ed. R. M. Latanision, J. R. Pickens, New York, Plenum Press, 1983, 65-91
- ² W. C Roberts-Austen, *Proc. R.Inst.*, GB 11, 1886, 395
- ³ H. L. Logan, *The Stress Corrosion of Metals*, John Wiley and Sons, New York, 1966, 156
- ⁴ W. Rosenhain, S. L. Archbutt, *Proc. R. Soc.*, 96A (1919), 55
- ⁵ O. B. Ellis, *Some Examples of Stress Corrosion Cracking of Avstenic Stainless Steels*, Symp. Stress Corrosion Cracking of Metals, ASTM, Philadelphia, 1944, 421
- ⁶ J. C. Hodge, J. L. Miller. *Transaction, American Society for Metals*, 28 (1940), 318
- ⁷ H. R. Copson, *Corrosion Handbook*, ed. H. H. Uhlig, Wiley, New York, 1948, 569-578
- ⁸ H. Corriu, L. Grall, Y. LeGall, S. Vettier, *Third Metallurgy Conference on Corrosion*, Saclay, France, Holland 1595, Amsterdam, 1959, 107-109
- ⁹ J. Balnchet, H. Corriu, L. Gral, C. Matheiu, C. Otter, G. Turler, *J.Nucl.Mater.* 55 (1975), 187-205

- ¹⁰ W. H. Artl, S. R. Vanderberg, 'Fuel Failure Examination and Analyses in the High-Power Density Program,' GEAP-4360, (September 16, 1963)
- ¹¹ R. L. Cowan, C. S. Tedmon, *Advances in Corrosion Science and Tehnology Volume 3*, ed. M. G. Fontana, R. W. Stehle, Plenum press, New York, 1973, 293-401
- ¹² R. L. Cowan, G. M. Gordon, *Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys*, 1971, 1023-1070
- ¹³ J. S. Armijo, *Corrosion* 24, 10 (1968), 319-325
- ¹⁴ E. C. Bain, R. H. Aborn, J. B. Rutherford, *Trans.Amer.Soc.Steel Treating* 21 (1933), 481
- ¹⁵ Investigation of the Cause of Cracking in Austenitic Stainless Steel Piping, Volume 1, NEDO-21000, General Electric Company, Nuclear Energy Division, July 1975
- ¹⁶ Investigation and Evaluation of Cracking in Austenitic Stainless Steel Piping of Boiling Water Reactors Plants, Technical Report NUREG 75/067, U.S. Nuclear Regulatory Commission, October 1975
- ¹⁷ Investigation and Evaluation of Stress Corrosion in Piping of Light Water Reactors Plants, Technical Report NUREG - 0531, U.S. Nuclear Regulatory Commission, February 1979
- ¹⁸ Investigation and Evaluation of Cracking Incidents in Piping in Pressurized Water Reactors, Technical Report NUREG - 0691, U.S. Nuclear Regulatory Commission, September 1980
- ¹⁹ Proceedings of Seminar on Countermeasures for BWR Pipe Cracking, EPRI WS-79-174, 3, 1980
- ²⁰ A. Brown, J. T. Harrison, R. Wilkins, *Corrosion Sci.* 10, (1970) 547
- ²¹ M. Kowaka, S. Nagata, *Corrosion*, 24 (1968), 472
- ²² M. J. Blackburn, W. H. Smyrl, J. A. Feeney, *Stress-Corrosion Cracking in High Strength Steels and in Titanium and Aluminium Alloys*, ed. B. F. Brown, Washington, NRL, 1972, 245-363
- ²³ M. G. Fontana, N. D. Greene, *Corrosion Engineering*, New York, McGraw-Hill, 1967, 246
- ²⁴ N. A. Nielsen, 1970 Gillett Memorial Lecture, ASTM, Toronto, Canada
- ²⁵ B. F. Brown, *Stress Corrosion Cracking Control Measures*, Huston, NACE, 2, 1981
- ²⁶ S. D. Reynolds, F. W. Pement, *Materials Performance*, 13 (1974), 21
- ²⁷ R. W. Staehle, *The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys*, NATO Scientific Affairs Division, Brussels, 1971, 223
- ²⁸ E. N. Pugh, *The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys*, NATO Scientific Affairs Division, Brussels, 1971, 448
- ²⁹ H. W. Pickering, P.R. Swan, *Corrosion*, 19 (1971), 373
- ³⁰ H. H. Uhlig, *Transaction of The ASM*, 52(1960), 830-847
- ³¹ J. R. Galvele, *Surface Mobility Mechanism for Stress Corrosion Cracking*, *Corros. Sci.* 35 (1993), 419
- ³² A. J. Forty, P.Humble, *Phil. Mag.*, 8 (1969), 247
- ³³ A. J. McEvily, Jr. And A. P. Bond, *J. Electrochem. Soc.*, 1112 (1965), 131
- ³⁴ A. Beavers, I.C. Rosenberg, E.N. Pough, *Proc. Of 1972 Tri-Service Conference on Corrosion*, MCIC (Battele), (1973), 57
- ³⁵ H. L. Logan, *J.Res. Nat'l. Bur. Stand.*, 48 (1952), 99
- ³⁶ H. H. Uhlig, *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Cracking*, AIME, Interscience, New York, 1959
- ³⁷ *Stress Corrosion Cracking and Embrittlement*, ed., W.D. Robertson, Wiley, New York, 1956
- ³⁸ P. R. Swann, *Corrosion*, 19 (1963), 3
- ³⁹ P. R. Swann, *Corrosion*, 19 (1963), 102
- ⁴⁰ P. R. Swan, J. D. Embury, *High Strength Materials*, ed. V.F. Zackay, New York, Wiley, 1965, 327
- ⁴¹ T. J. Smith, R. W. Staehle, *Corrosion*, 23 (1967), 117
- ⁴² R. W. Staehle, H. H. Royuela, R. L. Raredon, E. Serrate, C. R. Morin, R. W. Farrar, *Corrosion*, 26 (1970), 541
- ⁴³ E. N. Pugh, J. A. Green, A. J. Sedriks, *Interfaces Conference*, Melbourne, 1969, Butterworths, 1969, 237
- ⁴⁴ N. A. Nielsen, *Corrosion*, 27 (1964), 105t
- ⁴⁵ G. M. Scamans, P. R. Swann, *Stress Corrosion Crack Tip Morphology, SCC and HE of Iron Base Alloys*, Unieeux-Firminy, France, 1973, 167-169
- ⁴⁶ H. Nichols, W. Rostoker, *Acta Met.*, 9 (1961), 504
- ⁴⁷ T. Magnin, A. Chambreuil, J. P. Chateau, D. Delafosse, B. Bayle, *The corrosion-enhanced plasticity model: Single Crystal Experiments and Numerical simulation*, *Corrosion - deformation interactions*, Nice - France, 1996, 12-22
- ⁴⁸ E. G. Coleman, D. Weinstein, W. Rostoker, *Acta Met.*, 9 (1961), 491
- ⁴⁹ A. R. Westwood, M. H. Kamdar, *Phil. Mag.*, 8 (1963), 787
- ⁵⁰ N. S. Stoloff, T. L. Johnston, *Acta Met.*, 11 (1963), 251
- ⁵¹ H. H. Uhlig, *Fundamental Aspect of Stress Corrosion Cracking*, NACE, 1969, 86
- ⁵² H. H. Uhlig, *Stress Sorption Cracking and the Critical Potential, A Film Rupture Model For Stress Corrosion Crack Propagation, SCC and HE of Iron Base Alloys*, Unieeux-Firminy, France, 1973, 87
- ⁵³ S. P. Lynch, *Environmental assisted cracking, Overview of evidence for an adsorption induced localised slip proces*, *Acta Metall.*, 36 (1988), 2639-2661
- ⁵⁴ S. P. Lynch, *Metallographic contribution to understanding mechanism of environmentally assisted cracking*, *Metallography*, 23 (1989), 147-171
- ⁵⁵ T. Magnin, *A unified model for trans and intergranular stress corrosion cracking*, *Corrosion Deformation Interactions*, CDI '92, T. Magnin, J.M.Gras eds. Les Edition de Physique, Les Ulis, 1993
- ⁵⁶ A. N. Stroh, *The Formation of Cracks as a result of plastic flow*, *Proc.Roy.Soc.*, 223 (1954), 404-414
- ⁵⁷ J. R. Galvele, *Corros.Sci.*, 27(1987), 1
- ⁵⁸ J. P. Hirt, W. D. Nix, *Acta Metall.*, 33 (1985), 359
- ⁵⁹ L. Vehovar, *Corrosion and Corrosion Testing of Metals (in Slovene)*, 1991, 87-133
- ⁶⁰ L. Vehovar, *Stress corrosion cracking of high strength steels with high yield point*, 1st part, MI Ljubljana, december 1987
- ⁶¹ L. Vehovar, L. Kuhar, *Evaluation of the steel resistance to hydrogen embrittlement on the basis of the hydrogen permeability measurements*, *Železarski zbornik*, Ljubljana, 20 (1986), 37-82
- ⁶² S. Ažman, *Ph. Thesis*, Univerza v Ljubljani, NTF, 1998, 37
- ⁶³ F. P. Ford, *Journal of Pressure Vessel Technology*, 110 (1988), 113-127
- ⁶⁴ R. N. Parkins, *Corrosion-NACE*, No. 3, (1987) 43, 131-139
- ⁶⁵ F. P. Ford, *Corrosion Science*, No. 5, 52 (1996), 376
- ⁶⁶ F. P. Ford, M. Silverman, *The Prediction of SCC of Sensitized 304 Stainless Steel in 0.001M Na2SO4 at 97 °C*, *Corrosion-NACE*, No. 10, (1980), 36, 558-564
- ⁶⁷ R. Nishimura, *SCC Failure Prediction of Austenitic Stainless Steels in Acid Solutions, Effect of pH, Anion Species and Concentration*, *Corrosion*, 46 (1990), 315-316
- ⁶⁸ T. Ozaki, O. Nishida, *Boshoku Gijutsu*, *Corrosion Eng. Japan*, 22 (1973), 221