

# ELEKTROCHEMICKÁ MĚŘENÍ V INKUBAČNÍ ETAPĚ KOROZNĚ ÚNAVOVÉHO ŽIVOTA TYČÍ SUPERMARTENZITICKÉ OCELI ZATĚŽOVANÉ VE VODNÉM PROSTŘEDÍ S CHLORIDY

Ing. Miroslav VARNER, ČKD Blansko Strojírny, a. s., Gellhornova 1, 67818 Blansko,  
tel.: 516 402 023, e-mail: [miroslav.varner@ckdblansko.cz](mailto:miroslav.varner@ckdblansko.cz)

## Abstract

The paper deals with results of electrochemical measurement performed in the incubation stage of the corrosion fatigue crack initiation of the supermartensitic stainless steel in the 0,01Mol NaCl water solution environment. Application of dynamic stress modified polarisation characteristics: the anodic current in the passive range increased and the breakdown and pitting range were extended to more negative values. The waveform of both current noise and potential noise was harmonic and the phase of current response was  $-10^\circ$  approximately. Both current and potential noise is linear function of stress amplitude.

## 1. ÚVOD

Instrumentace korozně únavových zkoušek nerezavějících ocelí často zahrnuje i vybavení elektrochemických měření. Elektrochemická měření (EM) umožňují kontrolovat parametry prostředí a získat informace o průběhu poškození. Jsou známy výsledky EM v oblasti iniciace korozně únavových trhlin při nízkocyklové a vysokocyklové únavě. V oblasti nízkocyklové únavy bylo odhaleno periodické kolísání korozního proudu korelující s depasivací a repasivací povrchu v místě perzistentních skluzových pásem [1]. Iniciace korozně únavových trhlin při vysokocyklové únavě je doprovázena aperiodickými výkmity korozního proudu, ukazující na nerovnoměrnou kumulaci poškození s průrazy pasivační vrstvy a s následnou repasivací povrchu kovu [2]. V inkubační etapě předcházející vlastní iniciaci korozně únavových trhlin je průběh proudu harmonický a korelovaný s mechanickým zatížením [3]. V oblasti pasivity, resp. transpasivity, byl fázový posuv proudu s mechanickým zatížením prakticky nulový, resp. s hodnotou  $\pi/2$  [3]. V příspěvku uvádíme výsledky měření polarizační křivky a elektrochemického šumu v inkubační etapě korozně únavového života supermartenzitické oceli.

## 2. MATERIÁL A EXPERIMENTÁLNÍ TECHNIKA

Zkušební tyče a pomocné elektrody elektrochemického šumu válcového tvaru byly vyrobeny z tvářené svařitelné supermartenzitické oceli X80-12 Cr 4,5 Ni 1,5 Mo (SM) tavené v elektrické obloukové peci a zpracované VOD (Vacuum Oxygen Decarburization) procesem [4]. Chemické složení a mechanické vlastnosti oceli jsou uvedeny v tabulce 1.

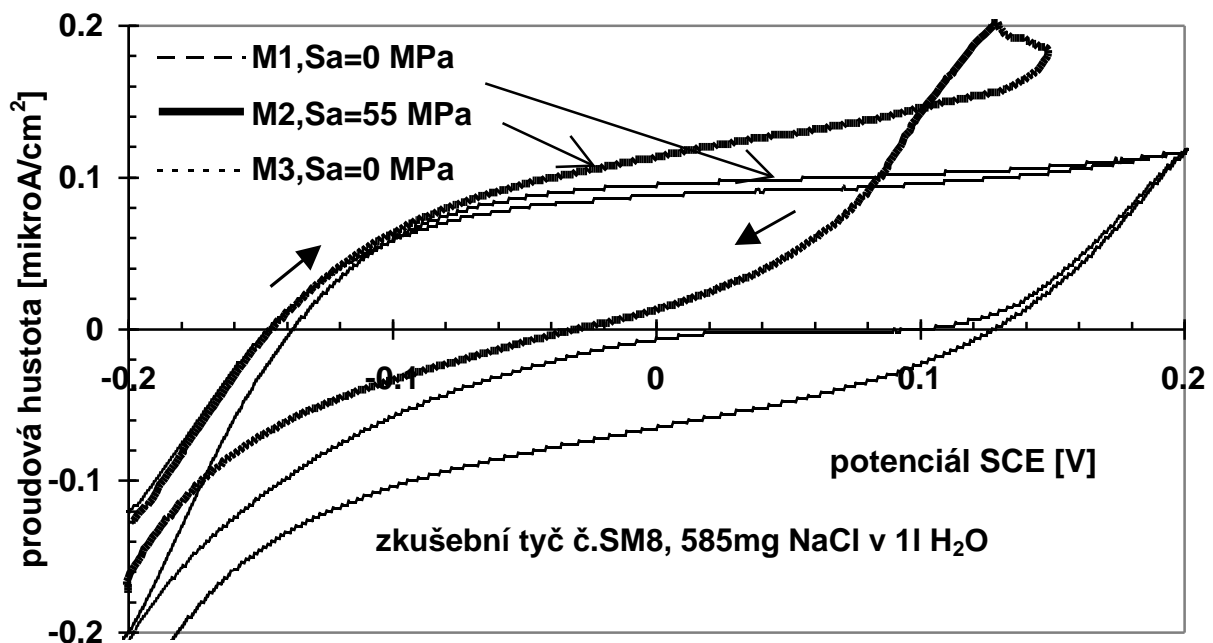
Tabulka 1

C [%]	Mn [%]	Si [%]	P [%]	S [%]	Cu [%]	Ni [%]	Cr [%]	Mo [%]	Al [%]
0,014	1,030	0,380	0,024	0,003	0,250	4,730	11,650	1,420	0,001
R <sub>p0,2</sub> [MPa]		R <sub>m</sub> [MPa]		A <sub>50</sub> [%]		KV <sub>-40°C</sub> [J]		ferit [%]	
681		893		35		150, 142, 140		0,5	

Povrch hladké pracovní části zkušební tyče o průměru 0,8 cm a délce 3 cm i povrch pracovní části pomocných elektrod (plocha 7,5 cm<sup>2</sup>) byl pod vodou broušen smirkovým papírem (400 grit). Únavová zkouška probíhala při pokojové teplotě 18° – 22°C na rezonančním pulsátoru. Zkoušky byly zaměřeny na oblast vysokocyklové korozní únavy s počtem kmitů do lomu  $N > 10^6$ . Zkušební tyče byly zatěžovány v tahu - tlaku kmitu napětí se střední hodnotou  $S_m = 320$  MPa s frekvencí 104 Hz ve vodném roztoku 0,01Mol NaCl (585 mg NaCl v 1 litru destilované vody) s volným přístupem vzduchu. Korozní nádoba byla vyrobena z plexiskla a těsněna elektrochemicky inertním, vodovzdorným a nevodivým tmelem AK 22 (fa HBM). Stejným tmelem byly kryty nepracovní části zkušební tyče a pomocných elektrod. Měření, záznam a zpracování signálů bylo realizováno aparaturou XEDO fy DAKEL s počítačem. Měření polarizačních křivek: bylo provedeno potenciostatem fy. RADELKIS s kompensátorem EKOF, referenční kalomelovou elektrodou (SCE) a Pt elektrodou (plocha 0,5 cm<sup>2</sup>). Měření šumu proudu: proud byl detekován pomocnou SM elektrodou, současně byl měřen potenciál SCE. Převod proudu na napětí byl realizován odporem 100 Ω. Vzorkovací frekvence signálů byla 1000 Hz. Měření potenciálového šumu: byly realizovány dvě alternativy uspořádání snímače šumu. Alternativa 1SM - v korozní nádobě byla umístěna jedna SM elektroda. Alternativa 2SM - v korozní komoře byly umístěny dvě SM elektroda, první byla spojena nakrátko se zkušební tyčí, druhá byla snímačem potenciálového šumu. Vzorkovací frekvence potenciálu byla 1000 Hz. Před únavovou zkouškou byly zkušební tyče vystavovány působení korozního prostředí po dobu cca 24 hod. Podmínky volné koroze byly kontrolovány měřením potenciálu zkušební tyče a každé pomocné SM elektrody vůči kalomelové elektrodě.

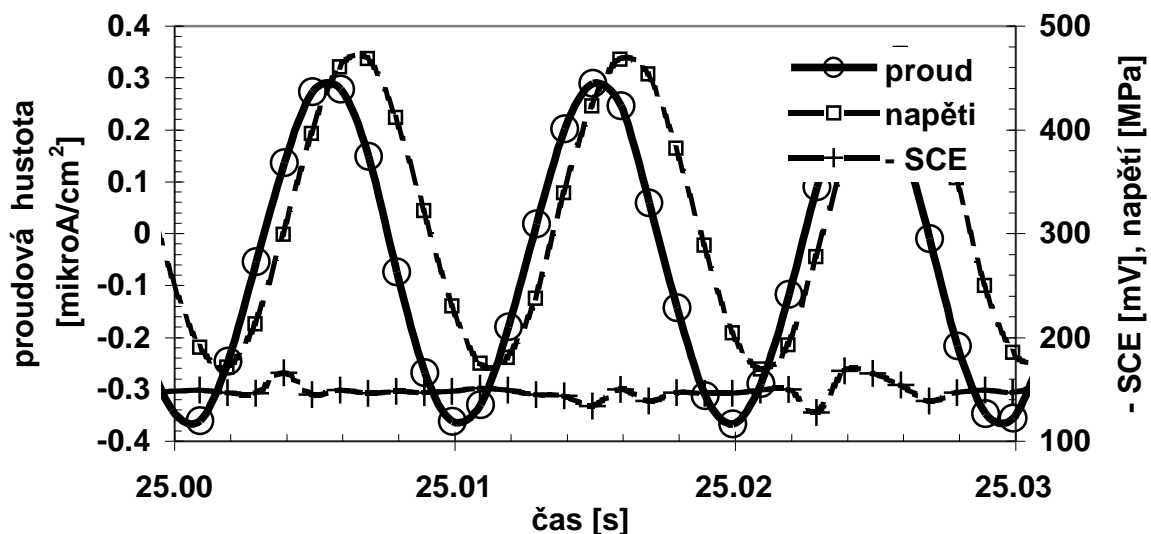
### 3. VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Polarizační křivky stanovené postupně s hodnotou amplitudy napětí  $S_a$  0 MPa, 55 MPa, a opět 0 MPa jsou uvedeny na obr.1. V okolí potenciálu volné koroze se polarizační křivky

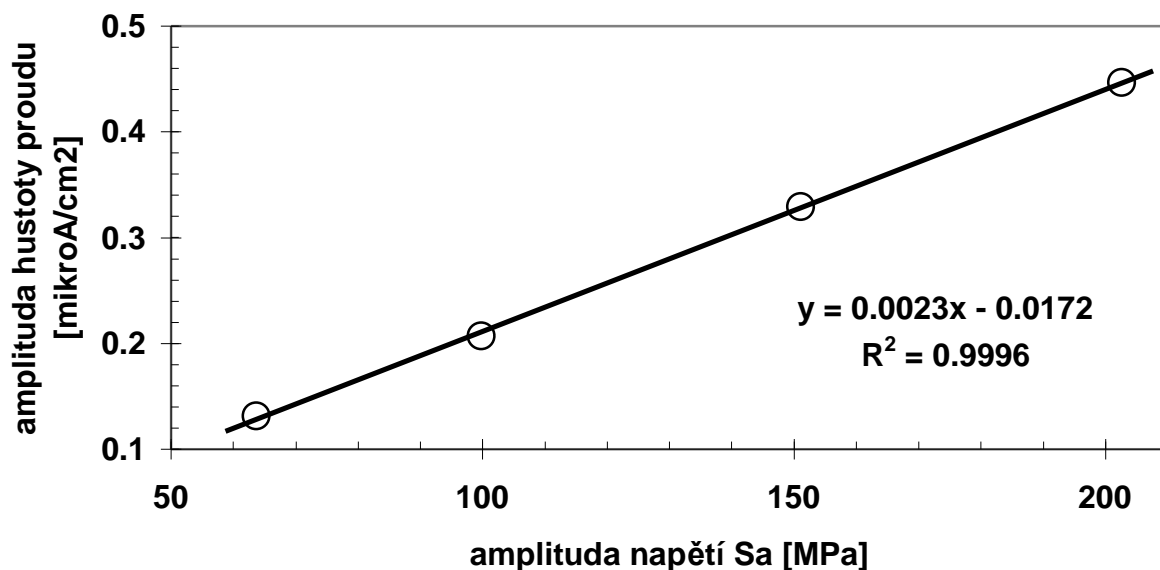


obr. 1: Polarizační křivky zatěžované tyče

příliš neliší. Pro případ nenulové hodnoty amplitudy kmitu napětí je v pasivní oblasti patrné zvýšení anodického proudu a posunutí hranice oblasti bodové koroze do negativnějších hodnot potenciálu. Časový průběh šumu proudové hustoty, potenciálu SCE a napětí při amplitudě kmitu napětí 150 MPa je vykreslen na obr.2. Proudová hustota a napětí jsou

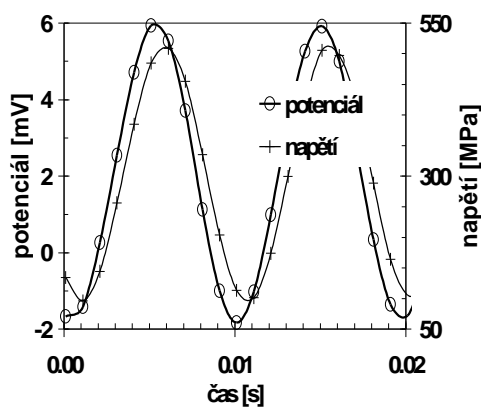


Obr. 2: Časový průběh proudové hustoty



obr. 3: Závislost amplitudy hustoty proudu na amplitudě napětí

harmonické funkce času a jsou navzájem těsně korelovány. Rozptyl potenciálu SCE při  $S_a=150$  MPa je 3,2 krát větší než při  $S_a=0$  MPa.



obr. 4: průběh potenciálového šumu

Lineární závislost amplitudy proudové hustoty na amplitudě působícího napětí  $S_a$  je vykreslena na obr.3.

Časový průběh potenciálového šumu a napětí s amplitudou  $S_a = 207$  MPa při alternativě uspořádání 2SM je vykreslen na obr.4. Potenciálový šum a mech. napětí jsou harmonické funkce času a jsou navzájem těsně korelovány. Alternativa uspořádání 1SM poskytuje kvalitativně obdobné výsledky. Lineární závislost amplitudy potenciálového šumu na amplitudě napětí  $S_a$  je pro alternativy uspořádání 1SM a 2SM vykreslena na obr.5. Porovnáním obr.2 a obr. 4 lze odhadnout

fázový posuv proudové odezvy hodnotou minus  $10^\circ$ .

#### 4. DISKUSE

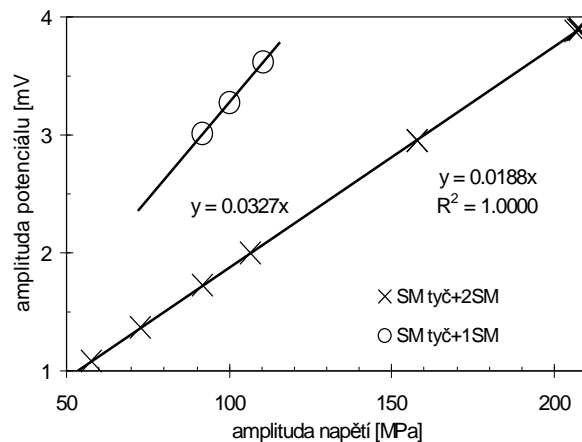
Naměřený průběh proudu pravděpodobně nesouvisí přímo s rozvojem plastické deformace, zjištěný fázový posuv [3] naznačuje přímou souvislost s el. vlastnostmi pasivního filmu, fázový posuv je možné snadno měnit v rozsahu cca  $0 - \pi/4$  změnou amplitudy kmitání kapacity  $C_{pa}$  a amplitudy kmitání polarizačního odporu  $R_{pa}$  [5]. Simulace el. vlastností systému elektrod ukazuje [5], že amplituda potenciálového šumu pro dané parametry dvojrstvy ( $R_p = 0,41 \text{ M}\Omega\text{-cm}^2$ ,  $C_p = 2,5 \text{ }\mu\text{F/cm}^2$ ) při frekvenci proudu 104 Hz prakticky závisí pouze na odporu prostředí mezi proud generující a proud přijímající elektrodou. V případě alternativy uspořádání SM1 je proud generující i proud přijímající elektrodou zatěžovaná zkušební tyč. Za předpokladu tvrdého zdroje lze s použitím Ohmova a 1. Kirchhoffova zákona z výsledků měření odhadnout odpor  $R_u$  prostředí mezi elektrodami při SM2, odpor prostředí při SM1 a skutečnou amplitudu proudu generovaného při zatěžování tyče. Skutečná amplituda hustoty proudu je 2,35 násobkem měřené hodnoty amplitudy hustoty proudu. Na smluvní mezi únavy pro  $10^9$  kmitů je tedy amplitudy proudové hustoty  $1,05 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$ , což je o řád větší hodnota než je hodnota korozní proudové hustoty. Pokud alespoň zlomek amplitudy generovaného proudu má Faradayovskou povahu a pokud tento zlomek amplitudy proudu je větší než anodický proud, je možno dovodit zvýšení anodického proudu a to od jisté prahové amplitudy kmitu zatížení [5]. Toto zvýšení anodického proudu je významné z hlediska na mikrovruby citlivé kumulace korozně únavového poškození v inkubační etapě.

#### 5. ZÁVĚRY

Potenciálový a proudový šum v inkubační etapě korozně únavového života nerezavějících ocelí vykazují při zatížení s harmonickým průběhem rovněž harmonický průběh. Amplitudy kmitu proudu a potenciálu jsou lineární funkce amplitudy kmitu napětí. Zjištěný proudový šum může být příčinou korozně únavového poškození v inkubační etapě jen pokud amplituda kmitu proudu s Faradayovskou povahou je větší než korozní proud. Předpoklad Faradayovské povahy proudového šumu není ověřen.

#### 6. LITERATURA

- [1] AMZALLAG, C. – MAYONABE, B. – RABBE, P.: A Strain Control Technique for Assessing the Corrosion-Fatigue Sensitivity of Stainless Steels, ASTM STP 727, ASTM 1981, pp 69-83
- [2] VARNER, M, - KOULA, V. - KANICKÝ, V.: Contribution to Corrosion Fatigue Crack Initiation Modeling, In: Proc. of 3<sup>rd</sup> Int. Conf.: MSMF, CD ROM, FME TU Brno, June 2001, Brno
- [3] MARTIN, J., W.-TALBOT, D.,E.: A Study of Crack Initiation in Corrosion Fatigue of AISI 316 Steel by Dynamic Measurement of Corrosion Current Transients, Nuclear Technology, Vol. 55. November 1981, pp 499-504
- [4] DUFRANE, J., J.: Weldable Martensitic and Supermartensitic Stainless Steels a New family of Steels, Corrosion-Resistant Steels and Alloys at the Turn of Century, 5. - 7.10.1999, Řeka, CR
- [5] VARNER, M.: Inkubační etapa korozně únavového poškození 12% Cr oceli, nepublikováno



obr. 5: ampl. potenciálu versus ampl. napětí