

NAPONSKA KOROZIJA MARTENZITNOG NERĐAJUĆEG ČELIKA U MORSKOJ VODI

Igor Anđelković, Goran Radenković

Mašinski fakultet, Univerzitet u Nišu

rgoran@masfak.ni.ac.yu

U okviru izvedenih ispitivanja nerđajućeg čelika martenzitnog tipa ČL.4171 određeno je vreme do loma pri sobnoj temperaturi, dubina i oblik inicijalnih prslina na površini preloma i analizirana su mesta na kojima se javljaju prsline primenom SEM i EDS. Ispitivanje je izvedeno potpunim potapanjem glatkih uzoraka u rastvorima morske soli (različite koncentracije 0,25 do 1,0 M) u destilovanoj vodi. Korišćene su standardne epruvete oblika i dimenzija definisanih standardom ISO 7539-2. Do loma je dolazilo nakon relativno kratkog vremena koje se kretalo u rasponu od par sati do nekoliko dana zavisnosno od koncentracioje i primenjenog napona.

Ključne reči:

naponska korozija, martenzitni nerđajući čelik, morska voda, vreme do loma, EDS

STRESS CORROSION CRACKING OF MARTENSITIC STEINLESS STEEL IN SEA WATER

Within the performed testing of the martensitic stainless steel ČL.4171, the time to cracking at the room temperature and the depth and shape of initial cracks on the fracture surface were determined and points where cracks occur were analyzed by using SEM and EDS. The testing was performed by submerging the smooth samples in sea water solutions (different concentrations from 0.25 to 1.0 M) in distilled water. The standard test tubes of different shapes and dimensions, defined by ISO 7539-2, were used. The fracture occurred after a relatively short period, from several hours to several days, depending on concentration and applied stress.

Key words:

stress corrosion; martensitic stainless steel; sea water; time to cracking;; EDS

1. UVOD

U opštem slučaju, lomu mašinskih konstrukcija uvek prethodi pojava prslina. U konstrukcijskim materijalima, nakon njihove izrade i/ili daljem oblikovanju, mogu biti prisutne mikroprslina koje predstavljaju začetke stvaranja prslina. Međutim, pri istovremenom dejstvu zateznih naprezanja (zaostalih i/ili radnih naprezanja) i okolne sredine, može da dođe do pojave prslina, odnosno do naponske korozije, čak i kada nema prethodno obrazovanih mikroprslina [1-5]. Početni stadijum obrazovanja naponsko-korozionih prslina obično najduže traje, pri čemu one postepeno rastu relativno malom brzinom, sve dok ne dostignu kritičnu veličinu i stvore uslove za brzi kvazistatički lom [2, 3, 5]. Rast prslina se odvija bez spolja vidljivih produkata korozije ili deformacija, koja bi upozorila na približavanje katastrofalnog, brzog loma. Ovakvo formiranje i rast prslina ima ozbiljne posledice jer se teško otkriva raspoloživim metodama ispitivanja bez razaranja a javlja se u granicama dopuštenih napona pri projektovanju [5-8].

Prema literaturnim podacima, kada su u pitanju zavareni spojevi, koroziono-naponske prslina se, javljaju u osnovnom materijalu i u zoni uticaja toplote nerđajućih čelika martenzitnog tipa [1-5]. Izvedena istraživanja u ovom radu su bila usmerena na uslove vezane za pojavu naponske korozije u osnovnom materijalu martenzitnog tipa čelika ČL.4171 u različitim koncentracijama rastvora morske soli, kako bi se odredila otpornost osnovnog materijala prema pojavi naponkso-korozionih prslina i kvantitativno izrazili kriterijumi za ocenu sklonosti osnovnog materijala prema pojavi ovih prslina. Imajući u vidu kako naučne tako i praktične ciljeve, cilj ovog rada je bio da se sagleda mogućnost potpunijeg razumevanja uzroka i načina pojave naponsko-korozionih prslina u osnovnom materijalu nerđajućeg čelika martenzitnog tipa jer su još uvek nerazjašnjeni uzroci pojave i mehanizmi rasta ovih prslina.

2. EKSPERIMENT

2.1 Materijal

Ispitivanja su izvedena na visokolegiranom nerđajućem čeličnom livu martenzitnog tipa ČL. 4171. Hemijski sastav ispitivanog čeličnog liva je prikazan u tabeli 1 a mehanička svojstva u tabeli 2.

Tabela 1. Hemijski sastav ispitivanog čelika

Čelik	C	Si	Mn	P	S	Cr
ČL.4171	0,20	0,48	0,63	0,01	0,03	13,0

Tabela 2. Mehanička svojstva ispitivanog čelika

Čelik	Napon tečenja [N/mm ²]	Žilavost KV [J]	Tvrdoća HV5	Modul elastičnosti [kN/mm ²]
ČL.4171	1071	-	574	220

Ispitivani čelik izrađen je livenjem u pešćanim kalupima. Njegova mikrostruktura se sastoji od samootpuštenog martenzita sa malim udelom δ -ferita, na granicama bivših austenitnih zrna, okruženih česticama karbida [1].

Martenzitna mikrostruktura ovog liva je ostvarena naknadnom termičkom obradom, koja se sastojala od kaljenja u vodi sa temperature 1050 °C, posle dvočasovnog držanja na ovoj temperaturi.

2.2 Izvedena ispitivanja

2.2.1 Mehanička ispitivanja

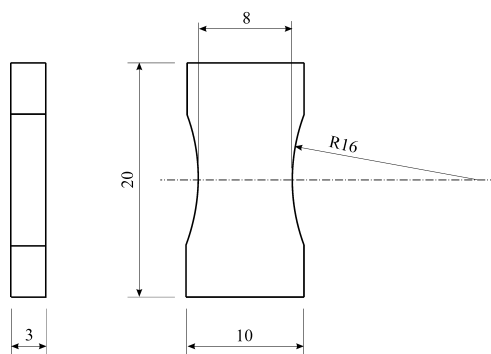
U okviru mehaničkih ispitivanja izvedena su: ispitivanje zatezanjem, ispitivanje tvrdoće i ispitivanje žilavosti. Ova ispitivanja su izvršena na sobnoj temperaturi (23 ± 5) °C, a rezultati su prikazani u tabeli 2.

Pri ispitivanju zatezanjem određene su sledeće karakteristike: zatezna čvrstoća, uslovni napon tečenja i modul elastičnosti. Ispitivanje je izvedeno u skladu sa standardom JUS EN 10002-1. Ispitivanje žilavosti izvedeno je metodom po Šarpiju (JUS EN 10045-1) na

epruvetama V zarezom dubine 2 mm. Za ispitivanje tvrdoće primenjena je Vickersova metoda (JUS C.A4.030). Utiskivanje je izvedeno silom od 49 N na poliranoj površini epruveta.

2.2.2 Naponsko-koroziona ispitivanja

Ispitivanje osetljivosti prema naponskoj koroziji ispitivano je u skladu sa standardom ISO 7592-2, na glatkim epruvetama, opterećenim na savijanje u dve tačke, pri konstantnoj deformaciji. Oblik i dimenzije epruveta za ovo ispitivanje prikazani su na slici 1.



Slika 1. Igleđ i dimenzije epruvete za ispitivanje naponske korozije

Opterećivanje epruveta je izvedeno pomoću steznog uređaja izrađenog prema već navedenom standardu ISO 7592-2. Vrednosti napona (σ) kojima su bile izložene epruvete i broj ispitivanih epruveta prikazani su u tabeli 3.

Tabela 3. Vrednosti napona i broj epruveta

Koncentracija morske vode					
0,25 M		0,5 M		1,0 M	
broj epr.	σ [N/mm ²]	broj epr.	σ [N/mm ²]	broj epr.	σ [N/mm ²]
1	100%R _{0,2}	1	100%R _{0,2}	2	100%R _{0,2}
1	90% R _{0,2}	1	90% R _{0,2}	2	90% R _{0,2}

Vrednosti napona su se kretale u oblasti elastičnosti, što nam je omogućilo uspostavljanje linearne zavisnosti između napona i njime izazvanog ugiba. Napon u epruveti je podešavan da odgovara nekoj od vrednosti iz tabele 3, na osnovu merenja ugiba. Pre opterećivanja epruvete su detaljno očišćene i odmašćene.

Izbor korozione sredine i temperature ispitivanja

Kao koroziona sredina u kojoj je izvedeno ispitivanje, izabran je neutralni rastvor morske soli u destilovanoj vodi; koncentracija soli 0,25M; 0,5M i 1M.

Ispitivanje naponske korozije je izvedeno u laboratorijskim uslovima, pri sobnoj temperaturi a eventualno isparavanje rastvora u toku ispitivanja je kompenzovano dodavanjem destilovane vode u onoj količini koja je potrebna da bi se održala početna koncentracija hlorida.

Vreme trajanja ispitivanja

Pre početka ispitivanja planirano je bilo vreme trajanja ispitivanja od 1000 sati, međutim do loma je došlo u svim slučajevima za manje od 200 sati.

U toku ispitivanja proveravana je površina epruveta (pomoću lupe sa uvećanjima $7\times$ i $30\times$), radi otkrivanja prslina i određeno vreme do loma epruvete. U dnevnom periodu epruvete su kontinualno nadgledane, dok je u noćnom periodu prekidano nadgledanje, tako da je ujutru samo konstatovan nastali lom neke epruvete. U tom slučaju nije moglo biti precizno utvrđeno vreme do loma.

2.2.3 Mikrostrukturalna ispitivanja

Metalografska ispitivanja u domenu optičke i elektronske mikroskopije su izvođena nakon preloma. Postupak pripreme uzoraka za optičku mikroskopiju se sastojao iz brušenja SiC česticama, poliranja dijamantskom pastom i nagrivanja rastvorom pikrinske (2 g) i hlorovodonične kiseline (10 ml) u alkoholu (100 ml). Za elektronsku mikroskopiju i energetsko disperzivnu spektroskopiju (EDS), ispitivana površina nije bila posebno pripremana, sem ispiranja i sušenja.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

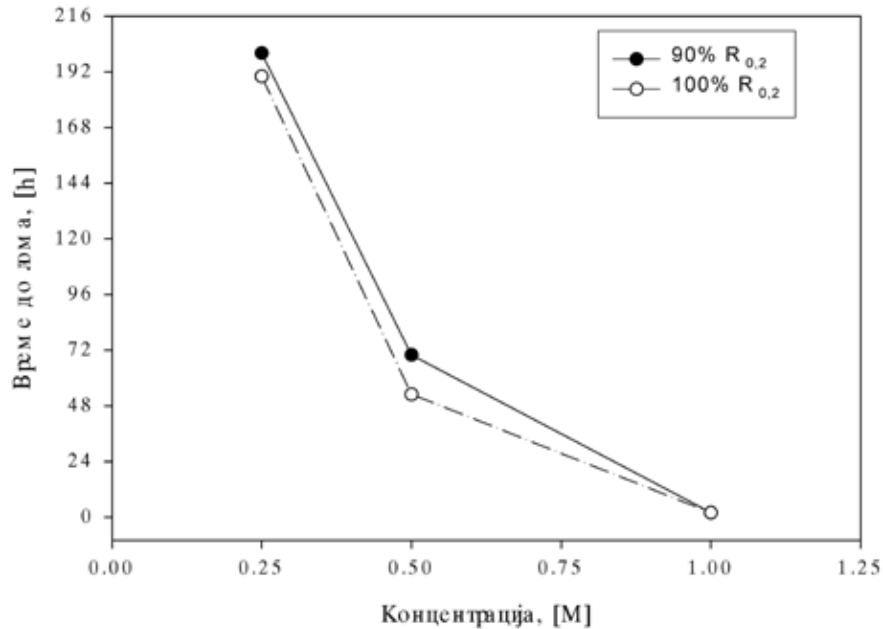
3.1 Rezultati

Vreme potrebno za pojavu prslina, ili vreme do loma uzoraka, nakon izlaganja napregnutih uzoraka u korozionoj sredini može se uzeti kao mera otpornosti materijala prema naponskoj koroziji u korozionoj sredini u kojoj je testiranje obavljeno [1-3]. Rezultati određivanja vremena do loma, kao kriterijuma za ocenu otpornosti ispitivanog čelika ka naponskoj koroziji, su prikazani u tabeli 4 i na slikama 2 i 3.

Tabela 4. Vreme do loma

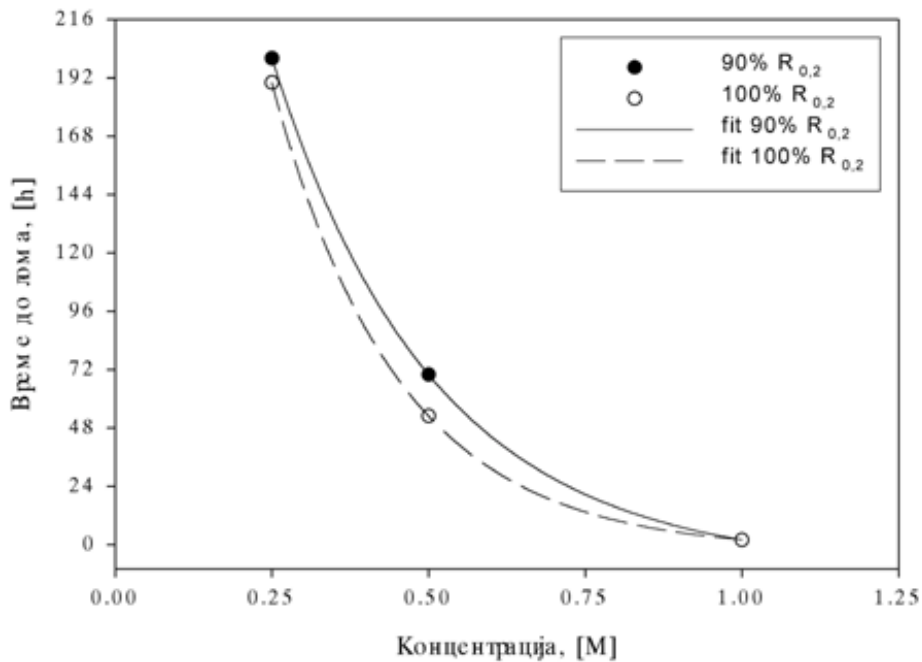
σ [N/mm ²]	Koncentracija, [M]		
	0,25	0,5	1,0
	Vreme do loma, [h]		
100 % R _{0,2}	190	53	2
90 % R _{0,2}	200	70	2

U tabeli 4 je prikazano vreme do loma epruveta u zavisnosti od koncentracije morske soli i primenjenog statičkog napona.



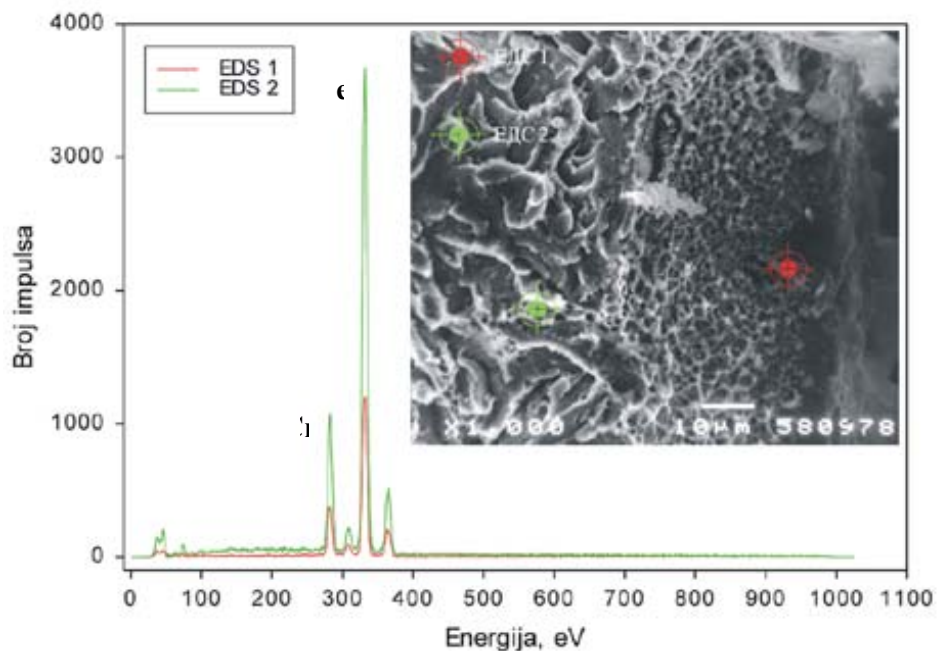
Slika 2. Zavisnost vremena do loma od koncentracije morske soli i napona

Pored tabelarnog prikaza dat je grafički prikaz zavisnosti vremena do loma od koncentracije morske soli i napona na slici 2, dok su na slici 3 prikazane fitovane krive rezultata prikazanih na slici 2.

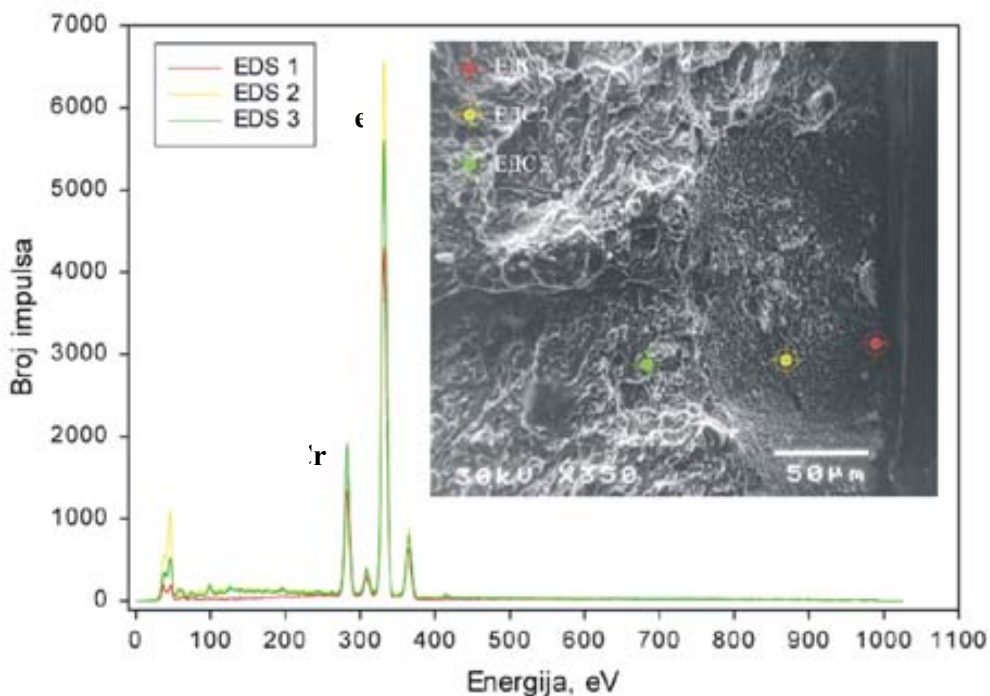


Slika 3. Fitovani podaci zavisnosti vremena do loma od koncentracije morske soli i napona

Primenom elektronskog mikroskopa i uređaja za energetska disperzivnu spektroskopiju (EDS) izvedena je kvalitativna analiza površine loma. EDS analiza površine loma prikazana je na slikama 4 i 5.



Slika 4. EDS spektri površine loma epruvete opterećene naponom 100 % $R_{0,2}$ u morskoj vodi pri koncentraciji 1 M



Slika 5. EDS spektri površine loma epruvete opterećene naponom 90 % $R_{0,2}$ u morskoj vodi pri koncentraciji 1 M

Na fotografiji sa slike 4 prikazan je snimak, skening elektronskim mikroskopom, površine loma epruvete opterećene naponom 100 % $R_{0,2}$ u morskoj vodi pri koncentraciji od 1 M. Sa fotografije se jasno može uočiti oblik i veličina jedne od naponsko-korozivnih prslina na površini preloma. Krićna veličina prsline, nakon čega je usledio brzi kvazistatićki lom epruvete, iznosi 46 μm . U oznaćenim taćkama snimljeni su EDS spektri i to u okolini prsline (zelena) i u samoj prslini (crvena) i prikazani na slici 4.

Na fotografiji sa slike 5 prikazan je snimak površine loma epruvete opterećene naponom 90 % $R_{0,2}$ u morskoj vodi pri koncentraciji od 1 M. Sa fotografije se jasno može uočiti pojava prsline, a njena kritična veličina iznosi 116 μm . U označenim tačkama snimljeni su EDS spektri i to u okolini prsline (zelena) i unutar prsline (žuta i crvena) i prikazani na slici 5.

3.2 Diskusija

Rezultati određivanja vremena su pokazali da je do loma dolazilo nakon relativno kratkog vremena, koje se kretalo od par sati do nekoliko dana, u zavisnosti od koncentracije morske soli i primenjenog napona. Pri koncentraciji morske soli od 1 M došlo je do loma nakon 2 sata ispitivanja na sobnoj temperaturi u laboratorijskim uslovima pri naponu od 90 % i 100 % $R_{0,2}$ a pri manjim koncentracijama vreme do loma se znatno povećalo (slika 2 i 3 i tabela 4).

Analizom udela površine prsline u odnosu na celokupnu površinu poprečnog preseka na mestu loma, može se zaključiti da je orijentaciono potrebno da prslina dostigne oko 1% ukupne površine da bi nastao brzi kvazistatički lom u slučaju kada je napon jednak naponu tečenja a u slučaju da je napon manji od napona tečenja, onda je potrebno da prslina dostigne do 3% ukupne površine. To je razlog što veoma brzo dolazi do loma martenzitnih epruveta. Može se zaključiti da praktično početni period do razaranja obuhvata stvaranje prsline tj. rast prsline je praktično veoma kratak takoreći izostaje.

Početna faza stvaranja naponsko-korozionih prslina obično najduže traje, pri čemu one postepeno rastu relativno malom brzinom, sve dok ne dostignu kritičnu veličinu i stvore uslove za brzi kvazistatički lom. Rast prslina se odvija bez spolja vidljivih produkata korozije ili deformacija, koja bi upozorila na približavanje katastrofalnog, brzog loma [2, 5, 6].

S obzirom da je martenzitna struktura neravnotežna i da ima povišenu energiju broj mesta za iniciranje prslina je relativno veliki (u poređenju sa stabilnijim strukturama kao što su ferit, austenit i sl.). Zbog veoma brzog odvijanja procesa veoma je teško da se utvrdi mesto nastajanja prslina, zato što prelom nastaje bez vidljivih spoljnih oštećenja.

Analizom kvantitativnih podataka dobijenih EDS analizom može se utvrditi da u korozionom procesu rastvaranja martenzita prvenstveno nastaje udaljavanje jona železa tako da se u toku daljeg rastvaranja materijal obogaćuje hromom, što se može videti iz odnosa kvanta (count) $\text{Fe/Cr} = 3,412 \text{ keV/keV}$ (sl. 4 - zelena) u tački koja je van prsline u osnovnom materijalu i kvanta (count) $\text{Fe/Cr} = 3,225 \text{ keV/keV}$ (sl. 4 - crvena) u tački koja je u samoj prslini. Slično važi i za napon manji od napona tečenja, sl. 5 za koju su vrednosti ovih odnosa 3,183 keV/keV – crvena i 3,604 keV/keV – žuta. Obogaćivanje hromom u ovom slučaju je nedovoljno da spreči razvoj korozionog procesa – rastvaranja, jer je opšti nivo sadržaja hroma u leguri relativno mali.

5. ZAKLJUČAK

Na osnovu izvedenih ispitivanja može se zaključiti da je u procesu razaranja dominantan stadijum nastajanja prsline, dok je stadijum rasta prsline vrlo kratak odnosno zanemarljiv a kvazistatički lom se odvija brzo jer je deformabilnost osnovnog materijala (martenzita) mala.

U slučaju napona većeg od napona tečenja prslina od oko 50 μm (oko 1 % ukupne površine) je dovoljna da izazove kvazistatički lom za 2 sata pri u rastvoru morske soli koncentracije 1 M, dok je za napon manji od napona tečenja (90 % $R_{0,2}$) potrebno stotinak mikrometara (oko 3 % ukupne površine) u približno istim uslovima. Za rastvore morske soli manje koncentracije (0,25 M) vreme za koje je došlo do loma uzoraka iznosi oko 200 sati.

LITERATURA

- [1] Igor Andjelković, Istraživanje pojava naponsko-korozionih prslina zavarenih spojeva u zoni uticaja toplote, Magistarski rad, maj 2005.
- [2] Djordje Drobljak, Velimir Radmilović, Ljubomir Nedeljković, Branko Djurić, Naponska korozija, Vodonični lom i Korozioni zamor metalnih materijala, TMF Beograd, Dec. 1990
- [3] Russell H. Jones, Stress corrosion cracking, Materials Performance and Evaluation, ASM International, June 1992.
- [4] NPL Report, Corrosion and Cracking of Weldable 13 Cr Martensitic Stainless A Review, MATC (A)108, May 2002.
- [5] Stress Corrosion Cracking of Materials, A State of the Art, STP-518, 1972
- [6] Gardner S. Haynes and Robert Baboian, Laboratory Corrosion Tests and Standards: A Symposium by ASTM Committete G-1 on Corrosion of Metals, ASTM SPECIAL TECHNICAL PUBLICATION 866, 1985
- [7] Desing criteria for controlling stress corrosion cracking, NASA, 1 july 1987.
- [8] Aeronwen Griffiths, Alon Turnbull, Corrosion Testing of Welds, NPL Report CMMT(A) 130, may 1999.