

KORROSIONSCENTRALEN

TILKNYTTET AKADEMIET FOR DE TEKNISKE VIDENSKABER

Adresse: Sølvgade 83, Opg. K
1307 København K

Telefon: (01) 15 82 17

Spændingskorrosionsprøvning

Hans Arup

* under 50-60° er der ingen sikre eksempler på spændingskorrosion.

70

Arup - 1

De fleste målinger af materialers mekaniske egenskaber gælder størrelser, der med god ret kan kaldes materialekonstanter, og vi kan for et givet materiale måle en bestemt egenskab på flere forskellige måder med forskellige apparater, og komme frem til omtrent samme resultat.

Noget tilsvarende kan ikke siges om et metals korrosions-egenskaber, og specielt ikke om tilbøjeligheden til spændingskorrosion. Her vil resultatet i høj grad afhænge af omgivelserne og af belastningstilstanden.

Vi kan definere spændingskorrosion som en revnedannelse, der kun opstår, når den belastede prøve udsættes for bestemte korroderende omgivelser. Da et spændingskorrosionsangreb ofte fører til et katastrofeagtigt brud, er fænomenet af interesse for enhver, der bruger metaller, og det har også været genstand for opmærksomhed i adskillige år.

Man har tidligere regnet med 5 vigtige eksempler på spændingskorrosion:

Blødt stål i stærk alkali (ludskørhed). *heller i nitrater*

Messing i ammoniakholdig luft. *et spor af NH_3*

* Austenitisk rustfrit stål i chlorider. *transkryt. revner*

Al-legeringer i chlorider. *interkryt. revner*

Brint"skørhed" af højstyrkestål.

interkryt. revner forløber p.g. af koncentrationsforskelle

Disse systemer har været genstand for intens forskning i de seneste år, uden at man endnu kan sige at man forstår den grundlæggende mekanisme, lige så lidt som man kan forudberegne, hvordan en ny legering vil opføre sig i praksis.

Samtidigt er nye tilfælde af spændingskorrosion dukket op, både på kendte legeringer i nye miljøer eller under særlige belastningsformer og på nye legeringer i situationer, hvor man ellers har regnet med en meget høj grad af bestandighed.

Spændingskorrosion forekommer ikke i rene metaller

Således har man i de seneste år rapporteret spændingskorrosion af blødt stål i systemet $\text{CO} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, af højstyrke-stål i flydende NH_3 og i tør H_2 ved atmosfæretryk og af titanlegeringer i methanol. Endelig skal det nævnes, at man f.eks. ved atomkraftværker har behov for meget pålidelige bedømmelser af levetider på 20 år eller mere.

På denne baggrund er det ikke mærkeligt, at både forskere og ingeniører har interesseret sig for prøvningsmetoderne vedrørende spændingskorrosion. Der er i tidens løb brugt et meget stort antal forskellige prøvningsmetoder både til grundlæggende forskning og til praktisk vurdering af legeringer til brug i bestemte omgivelser.

En af årsagerne til det store udvalg af prøvningsmetoder er naturligvis den, at ingen af dem tilfredsstiller alle de krav, der stilles til en prøvning for spændingskorrosion; men en anden grund er, at prøvningsmetoder udarbejdes af forskere med meget forskellig baggrund og forskellige interesser. Man har tidligere kunnet mærke en vis rivaliseren mellem forskere med forskellige udgangspunkter i deres forskning - man talte ligefrem om mekanistiske eller elektrokemiske skoler i spændingskorrosionsforskningen. Nu er der en udbredt forståelse for at samarbejde er nødvendigt mellem en række forskellige discipliner, herunder

Fysisk Metallurgi

Korrosion

Elektrokemi

Brudmekanik

Dette samarbejde har bl.a. ført til en nyvurdering af tidligere anvendte prøvningsmetoder og til udvikling af metoder, der muliggør en mere præcis karakterisering af prøvningsbetingelserne og ofte en væsentlig besparelse i forsøgstid.

Belastningsformer.

Da vintermødets tema er mekanisk prøvning, vil det være naturligt at begynde med at se på den mekaniske del af spændingskorrosionsprøvningen, den måde, hvorpå prøven belastes. Dette emne har Parkins behandlet i et fortrinligt indlæg ved NATO symposiet i Portugal i marts (1). Han inddeler prøvningsmetoderne i 3 hovedgrupper:

- a) Prøvninger, hvor forlængelsen holdes konstant.
- b) Prøvninger med konstant belastning.
- c) Prøvninger med konstant deformationshastighed (tøjningshastighed).

Prøvning af kategori (a) er meget udbredt. Der anvendes bøjleprøver, gaffelprøver og mange lignende udformninger, og undertiden anvender man prøver, der belastes i en trækprøvemaskine og fastholdes i en stor ramme, når det ønskede spændingsniveau er nået. De førstnævnte prøvninger er lette at foretage og svarer i virkeligheden meget godt til mange situationer i praksis, hvor indre spændinger fra bearbejdning fremkalder spændingskorrosion. På den anden side er spændingstilstanden dårligt defineret og vanskelig at reproducere. Den alvorligste indvending gælder dog det forhold, at prøvens og indspændingens elasticitet har en afgørende betydning for spændingens aftagen under forsøgets gang. Figur 1, der er hentet fra Parkins artikel, illustrerer dette klart. Prøverne var belastet i en ramme, der tillod måling af den aktuelle spænding i prøven. Det ses, at den prøve, der er kraftigst belastet, får længere tid til brud, sandsynligvis fordi vi her har en kort inkubationstid, så der næsten samtidigt opstår et stort antal små revner. Der sker derfor en vis forlængelse og relaxation, mens der endnu er et stort tværsnit, og spændingen ved spidsen af revnerne bliver hurtigt mindre.

Ved den lidt lavere startbelastning indledes kun en eller nogle få revner, og disse når at forplante sig langt ind i materialet mens spændingen endnu er høj, derfor vil der hurtigere ske brud.

Figur 2 viser, hvordan de elastiske egenskaber af selve prøvematerialet er med til at påvirke resultatet. Et materiale med 3 forskellige grader af kolddeformation (0, 10 og 34%) prøves ved forskellige initialspændinger. Figuren taler vist for sig selv.

Prøvning med konstant belastning, kategori b, vil naturligvis give en veldefineret spænding i prøven, forudsat at prøven har en hensigtsmæssig geometri og er fri for indre spændinger. Spændingsniveauet kan vælges så højt, at brud indtræder hurtigt, hvad der kan betragtes som en fordel, men man må også gøre sig klart, at man under brududviklingen får en stærkt accelererende spænding ved revnens spids. Af apparaturmæssige grunde er det lettest at arbejde med tynde prøver - for eks. tråde - hvor totalbelastningen ikke er for stor, men på disse tynde prøver vil små grubetæringer betyde en forholdsvis stor svækkelse af prøven. Da spændingskorrosion kan indledes med et grubetæringsangreb - i hvert fald synes det at være tilfældet i visse systemer - bør man ved metallografiske undersøgelser af de knækkede prøver få bekræftet, at bruddet skyldes spændingskorrosion og ikke en tværsnitsformindskelse forårsaget af anden korrosion.

Prøvning ved konstant tøjningshastighed, kategori c, er først blevet anvendt i de seneste år, men den er af flere grunde særlig interessant. For det første vil prøvningen i alle tilfælde føre til brud indenfor en forholdsvis kort tid, en typisk forsøgstid er maksimalt 1 døgn for en duktil prøve og en tøjningshastighed på 10^{-6} s^{-1} , hvis der ikke indtræder spændingskorrosion.

For det andet er det en meget streng prøve, der fremkalder spændingskorrosion i systemer, hvor man ikke, eller kun ved meget høje spændinger får spændingskorrosion under statisk belastning. At prøvning under disse forhold alligevel er relevant, viser eksemplet med titan i metanol, hvor fænomenet første gang blev konstateret under trykprøvning af en tank til raketbrændstof.

Metoden er derfor velegnet til orienterende undersøgelse af nye kombinationer af metal og miljø, herunder prøvning af mulige inhibitorer.

Som man let kan forestille sig, er valget af tøjningshastighed en kritisk faktor, og man bør - i hvert fald indledningsvis - undersøge et givet system ved en række forskellige tøjningshastigheder. Figur 3 viser hvilke resultater et sådant forsøg kan give, idet man har afbildet den højest forekommende spænding i prøven som funktion af tøjningshastigheden. Ved høje tøjningshastigheder er maximalspændingen nær ved brudspændingen, målt uden korroderende påvirkning, men ved lavere tøjningshastigheder sætter spændingskorrosion ind så snart flydegrænsen er nået, og maksimalspændingen falder næsten ned til flydespændingen. I nogle tilfælde falder tilbøjeligheden til spændingskorrosion igen ved meget lave tøjningshastigheder, dette gælder for eks. titanlegeringer i visse omgivelser. Vi kan tyde disse resultater således, at spændingskorrosion optræder hvor metallet vil repassivere - men ikke alt for hurtigt - på de steder, hvor passivhinden er beskadiget under den plastiske deformation.

Elektrokemisk kontrol.

Det bliver mere og mere almindeligt, at spændingskorrosionsforsøg foretages under fuld elektrokemisk kontrol, dvs. som potentiostatisk forsøg. Som bekendt er mange spændingskorrosionsfænomener knyttet til et specifikt miljø, der ikke

alene kan karakteriseres ved sammensætning og pH, men også ved evnen til at indstille det exponerede metal på et bestemt, kritisk potential. Ved mange spændingskorrosionsforsøg finder man en kortere eller længere inkubationsperiode, inden revneforplantning kan iagttages, og i denne periode sker der enten det, at potentialet indstiller sig på en kritisk værdi samtidigt med at der dannes en beskyttende overfladefilm, eller der dannes lokale grubetæringer, hvor der sker pH og koncentrationsændringer, der begunstiger spændingskorrosionen. Ved elektrokemisk styring af forsøget kan man omgå denne inkubationsperiode og bedre definere grænserne for de miljøbetingelser, der fremkalder spændingskorrosion.

Et eksempel på anvendelsen af konstant tøjningshastighed ved potentiostatisk kontrol er vist i figur 4, der er fra et forsøg med blødt stål i kogende NaOH-opløsning. Ordinaten viser arealformindskelsen ved brud, et ret følsomt mål for spændingskorrosionstilbøjeligheden. Hvis man i et eksempel som dette måler den anodiske strøm, finder man en voldsom stigning (50-100 gange), når prøven strækkes. Denne strøm kommer endda kun fra de meget små områder, hvor den beskyttende oxidhinde revner under strækningen af prøven, og her stiger strømtætheden endnu meget mere (ofte omkring 10.000 gange), idet den lokalt kan blive ca. $0,1 - 1 \text{ A/cm}^2$, hvilket er tilstrækkeligt til at man kan forklare spændingskorrosionsrevnerne som forårsaget af anodisk opløsning - uden at måtte antage at brudforløbet delvis er mekanisk.

Brudmekanik.

Ved spændingskorrosionskonferencer i de senere år har man oplevet en vis frontdannelse mellem forskere, der er mest interesseret i revneinitiering og dem, der især studerer revneforplantning. På den sidstnævnte front har man ved hjælp af brudmekanikken fået meget mere kvantitative data frem. I brudmekanikken beskæftiger man sig med beregning

af en "Stress intensity factor" K_I under antagelse af elastiske spændinger omkring revner af forskellig størrelse og form. Ved en kritisk værdi af K_I , kaldet K_{IC} , vil en revne lige netop være stabil; ved højere spændinger fås et ustabilit, fortløbende brud. Tilsvarende vil man ofte for spændingskorrosion have en kritisk spændingskorrosionsspænding, K_{ISCC} , men for nogle metaller synes en nedre grænse ikke at eksistere.

Som eksempel på anvendelsen af brudmekanikken skal nævnes et omfattende arbejde af Speidel, der studerer Al-legeringer med høj styrke (2). Speidel arbejder med en gaffelformet prøve, hvor man frembringer en revne ved rent mekanisk belastning (figur 5). Derefter anbringes prøven i det korroderende medium og der foretages hyppige nøjagtige målinger af revneforløbet i afhængighed af tiden. For hver måling foretages en beregning af K_I efter den i figuren viste formel og en beregning af den hertil svarende revnehastighed. Resultaterne afbildes i et diagram som figur 6 og 7. Det ses at der er målt revnehastigheder fra 10^{-1} m.s⁻¹ til 10^{-11} m.s⁻¹. Bemærk at hvert forsøg giver en række målepunkter på en kurve, hvor de først aflæste værdier svarer til de højeste spændinger, medens de seneste værdier svarer til de lave spændinger, der beregnes, når revnen er blevet længere. Den store mængde af data, også omfattende målinger ved forskellige temperaturer, ved forskellige potentialer og i diverse gasser og organiske medier, giver mulighed for bestemmelse af aktiveringsenergier og indbyder til efterprøvning af forskellige teorier for korrosionsmekanismen og dennes hastighedsbestemmende trin.

De nye metoder i spændingskorrosionsprøvningen har ved deres hurtighed og deres veldefinerede forsøgsomstændigheder givet både grundforskere og konstruktørerne nye muligheder i hænde. Grundforskerne har fået et større og mere nøjagtigt materiale til efterprøvning af teorierne og konstruk-

tøren kan dels få efterprøvet et større antal materiale/miljø kombinationer, dels få nøjagtige data til beregning af revneforplantningshastighed og tilladelige revnelængder i materialer, hvor spændingskorrosionen ikke kan elimineres.

Referencer.

1. R.N. Parkins. Stress Corrosion Test Methods - Physical Aspects. Working Material, Vol II. NATO Conference on the Theory of Stress Corrosion Cracking, Ericeira, Portugal 1971.
2. M.O. Speidel. Current Understanding of Stress Corrosion Crack Growth in Aluminum Alloys. (Samme konference).

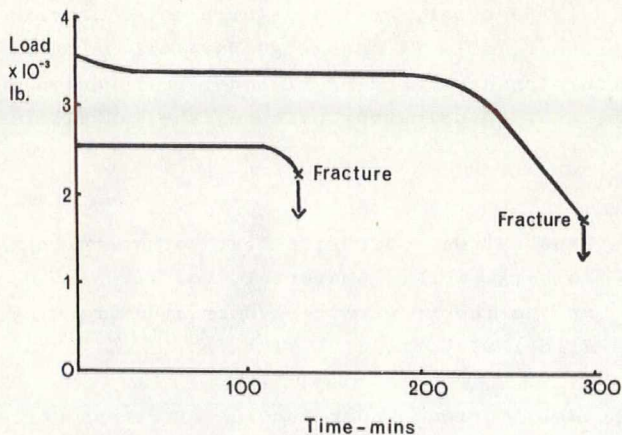


Fig. 1. Målte spændinger i prøve udsat for spændingskorrosion under konstantholdt forlængelse. (Relaxation)

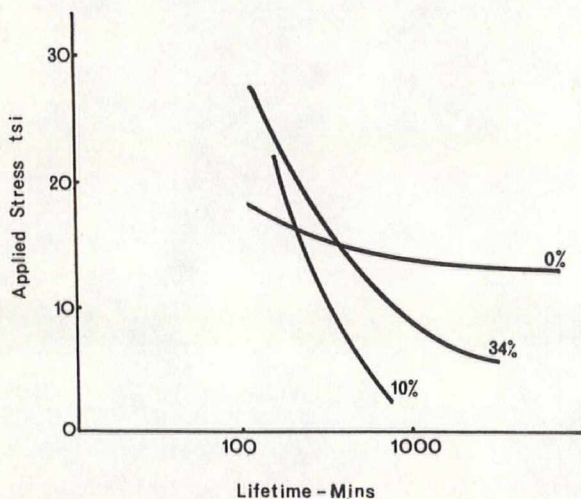


Fig. 2. Tid til brud ved forskellige belastninger. Spændingskorrosion med prøver af den samme legering med 3 forskellige grader af kolddeformation.

blødt stål

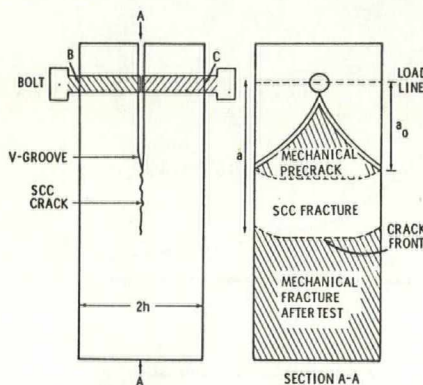


Fig. 5.

Prøveemne brugt til spændingskorrosionsforsøg med Al-legeringer af højstyrke. En revne startes ved mekanisk belastning. δ er udvidelsen, målt hvor skrueerne mødes. (= Crack opening displacement).

Boeing

$$K = \frac{E \cdot \delta \cdot h \left[3 h(a + 0.6h)^2 + h^3 \right]^{1/2}}{4 \left[(a + 0.6h)^3 + h^2 a \right]}$$

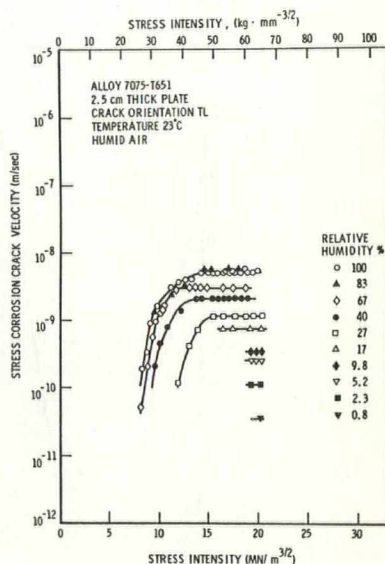
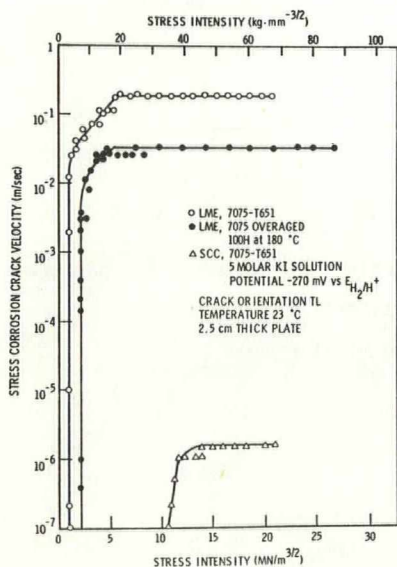


Fig. 6-7. Revnehastighed som funktion af spændingskoncentration ved forsøg i kviksølv (LME), KJ-opløsning og i fugtig luft.

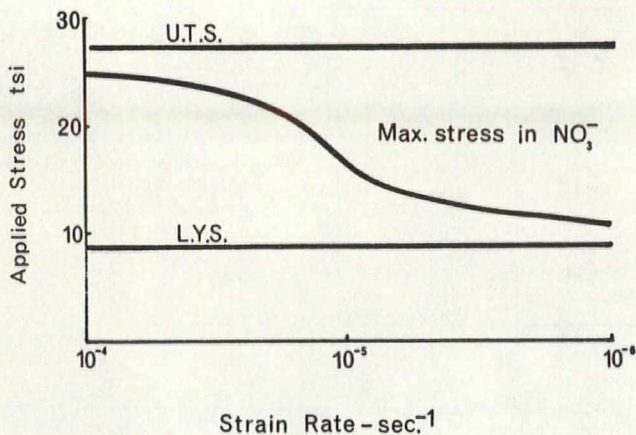


Fig. 3. Blødt stål udsat for spændingskorrosion i NO_3^- -opløsning ved forskellige tøjningshastigheder. Den under forsøget maksimalt forekommende spænding er vist i sammenligning med brudstyrke og flydespænding.

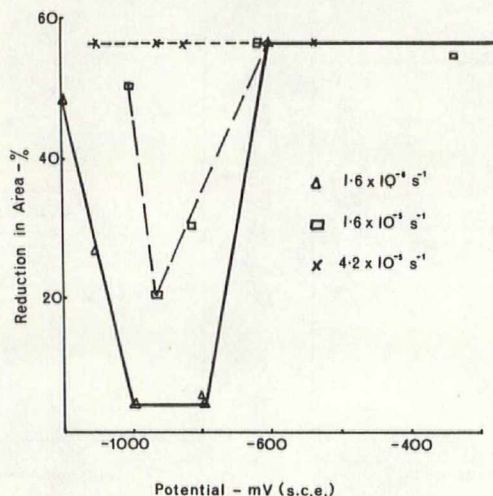
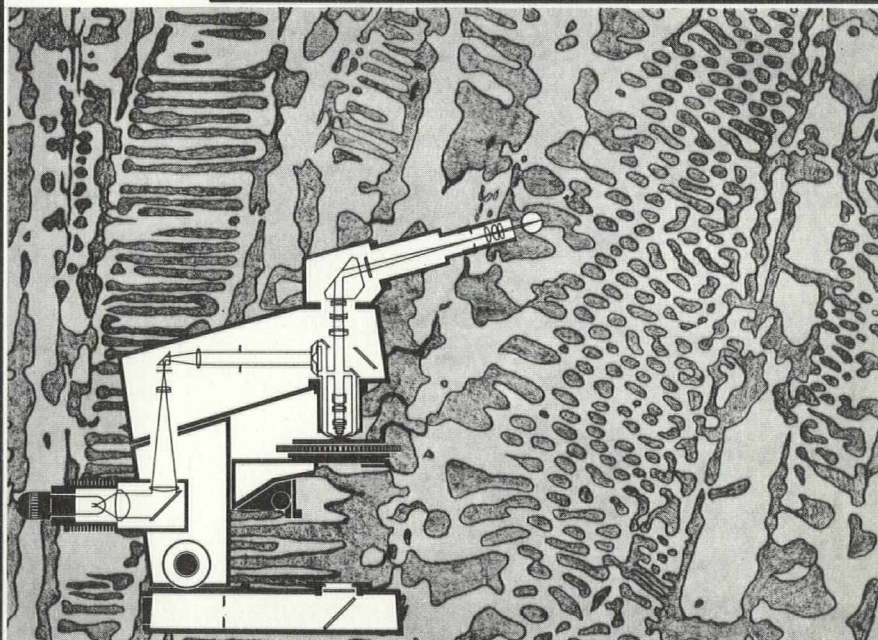


Fig. 4. Blødt stål udsat for spændingskorrosion i kogende NaOH -opløsning. Arealformindskelsen er målt som funktion af tøjningshastighed og potential.

For teknisk mikroskopi

VERTIVAL

vertival
er et mikroskop af klassisk
konstruktion for påfaldende
belysning. Velegnet for alle slags
slib, Kørner-Locher præparater
og overflade strukturer.



VEB Carl Zeiss JENA
Deutsche Demokratische Republik

A/S ULF OLSEN

Ryesgade 60
2100 København Ø
Telefon (01) 35 71 00

MIKROVAL

Il round
kan man
kalde
dette mi-
kroskop,

som i sin udførelse som almindeligt
mikroskop fungerer efter Køhler
og behersker tælling/måling,
mikrofotografi, kvalitative
polarisationsundersøgelser og
mikrohardhedsprøvning.
Forstørrelsesområde 25-2000×

et
og hurtig vekslen mellem lys- og
mørkefelt. Dækker alle under-
søgelser af objekter indtil
50 mm's tykkelse. Mange
udbygningsmuligheder.

