

JERZY GUBAŁA, JERZY BARTON

Katedra Metaloznawstwa

BADANIE FRAKTOGRAFICZNE PRZEŁOMÓW KOROZYJNYCH
NA MIKROSKOPIE ELEKTRONOWYM

Streszczenie. Przeprowadzono badania mikrofraktograficzne przełomów korozyjnych stali niskowęglowej poddanej korozji naprężeniowej w atmosferze NH_4NO_3 . Badania powierzchni przełomów ujawniły obecność strzał pęknięć mechanicznych o bok podstawowych pęknięć korozyjnych. Występowanie kruchych pęknięć mechanicznych o przebiegu transkryystalicznym na powierzchni przełomu korozyjnego potwierdza słuszność teorii zakładających etapowy elektrochemiczno-mechaniczny mechanizm międzykryształicznej korozji naprężeniowej stali niskowęglowych.

1. Wstęp

Różnorodność zjawisk związanych z procesem pęknięcia korozyjnego metali i stopów, a także ciągły rozwój nowych konstrukcji i technologii powodują, że problematyka korozji naprężeniowej jest przedmiotem ustawicznych badań w chemii, fizyce oraz metaloznawstwie. Pomimo bowiem znacznych osiągnięć teoretycznych oraz dostarczenia wielkiej ilości cennych wskazówek praktycznych [1-6], rozległe badania korozji naprężeniowej nie dały jednoznacznego wyjaśnienia zaobserwowanych zjawisk.

Złożoność zagadnień związanych z korozją naprężeniową metali i stopów wynika ze współdziałania procesów elektrochemicznych z procesami odkształcenia plastycznego. O ile strona chemiczna zagadnienia była od stosunkowo dawna przedmiotem licznych prac doświadczalnych i dociekań teoretycznych, zasadniczy postęp w badaniach mechanizmu odkształcenia plastycznego stał się możliwy dopiero z chwilą zastosowania mikroskopu elektronowego. Przeprowadzone badania potwierdziły decydujący udział wad budowy krystalicznej w procesie odkształcenia plastycznego, a także ujawniły ich wpływ na reaktywność chemiczną metali i stopów. Stąd wszystkie nowsze teorie korozji naprężeniowej uwzględniają osiągnięcia fizyki ciała stałego w zakresie teorii dyslokacji, opierając mechanizm pęknięcia korozyjnego na modelach dyslokacyjnych.

Badania metalograficzne metali i stopów poddanych korozji naprężeniowej prowadzone na mikroskopie optycznym umożliwiają jedynie obserwację postępu zaawansowanych pęknięć korozyjnych, gdyż niska zdolność rozdzielcza takiego mikroskopu nie pozwala na badanie mikromechanizmów zjawisk zachodzących

dzących w sąsiedztwie czoła pęknięcia. Do tego rodzaju badań nadaje się mikroskop elektronowy, jednak specyfika badań korozji naprężeniowej wyklucza tu z kolei możliwość ciągłej obserwacji przebiegu zjawisk. Niedogodność ta powoduje, że jakkolwiek osiągnięto znaczne sukcesy w badaniach początkowego stadium korozji naprężeniowej, wyniki badań stadium rozrostu pęknięć korozyjnych, zasadniczych dla określenia mechanizmu pęknięcia, pozostawiają otwartą kwestię słuszności proponowanych teorii korozji naprężeniowej.

Badania metalograficzne korozji naprężeniowej na mikroskopie elektronowym przeprowadzane są najczęściej przy zastosowaniu techniki prześwietleniowej cienkich folii poddanych korozji, a także przy użyciu techniki replik, zdejmowanych z powierzchni zewnętrznej próbek uszkodzonych korozyjnie lub z wykonanych z nich zglądów. Zwraca natomiast uwagę zadziwiająco mała ilość publikacji o wynikach badań powierzchni przełomów korozyjnych, pomimo, że duża głębia ostrości mikroskopu elektronowego czyni zeń doskonałe narzędzie do badań mikrofraktograficznych. Rozległe badania mikrofraktograficzne przeprowadzone na przełomach uzyskanych na drodze wyłącznie mechanicznej wykazały zasadnicze różnice w topografii powierzchni różnych rodzajów przełomów, co umożliwia niemal jednoznaczny interpretację obrazu widzianego na mikroskopie elektronowym. Ułatwia to prowadzenie badań mikrofraktograficznych przełomów korozyjnych, których wyniki mogą przyczynić się do lepszego poznania mechanizmu korozji naprężeniowej.

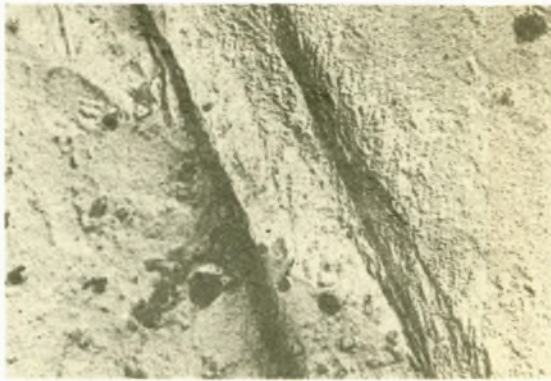
2. Przebieg badań

Badania przeprowadzono na elektrycznej stali węglowej o znaku 10, uspokojonej Al. Otrzymane pręty toczone \varnothing 10 mm poddano odwęglaniu w atmosferze wilgotnego wodoru, uzyskując materiał o składzie: 0,02% C, 0,30% Mn, 0,00% Si, 0,011% P, 0,007% S, 0,07% Cr, 0,05% Ni, 0,06% Cu, 1 C, 20% Al. Wykonane z prętów próbki do badań korozyjnych o średnicy \varnothing 3 mm przesyłano z temperatury 700°C, po czym starzono w 150°C/5h/ piec oraz 450°C/5h/ piec. Próbki obrobione cieplnie poddano polerowaniu elektrolitycznemu w celu usunięcia warstwy wierzchniej, a następnie przeprowadzono próby korozji naprężeniowej w komorze korozyjnej, w której rozpylano okresowo 45% roztwór wodny NH_4NO_3 . Próby korozyjne przeprowadzono w temperaturze 95°C, stosując naprężenia rozciągające powyżej granicy plastyczności, w zakresie 1,1 - 1,8 R_g . Próbki wyjmowano z komory korozyjnej bezpośrednio po zerwaniu i umieszczano w metanolu.

Obecność produktów korozji na powierzchni próbek uniemożliwiała wykonanie replik do badań mikrofraktograficznych. Dla ustalenia metody umożliwiającej usunięcie produktów korozji bez wprowadzenia wtórnych zmian na powierzchniach przełomów próbek, zastosowano oczyszczanie mechaniczne za pomocą drgań ultradźwiękowych oraz wytrawianie chemiczne. Próby oczyszczania mechanicznego przeprowadzono w płuczce ultradźwiękowej o częstotliwości



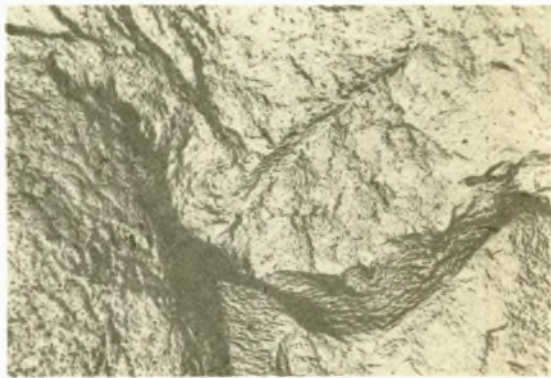
Rys. 1



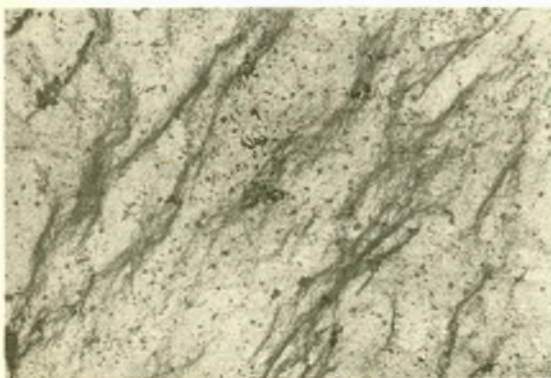
Rys. 2



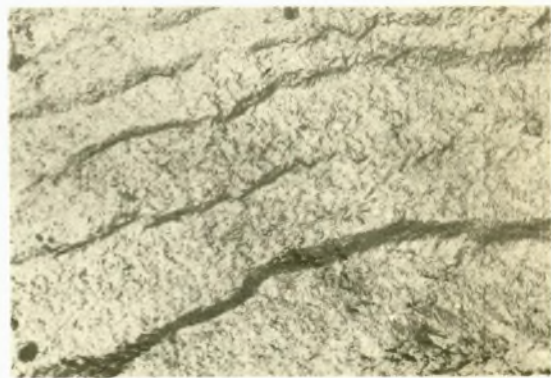
Rys. 3



Rys. 4

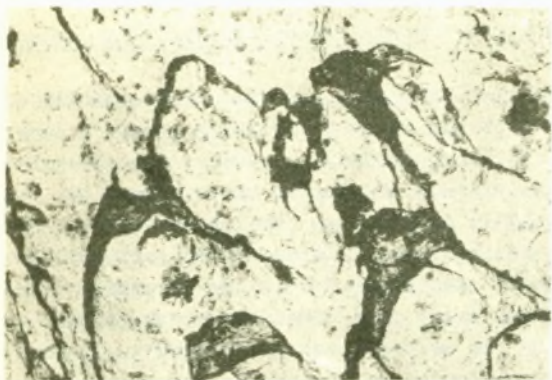


Rys. 5

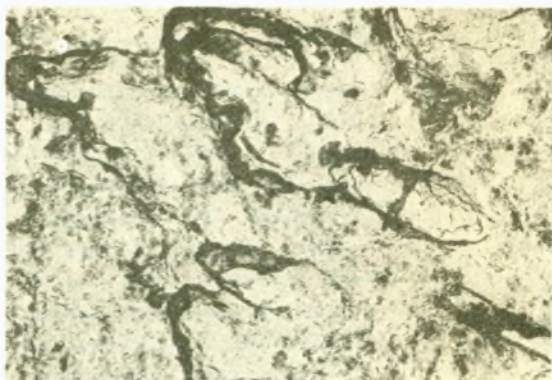


Rys. 6

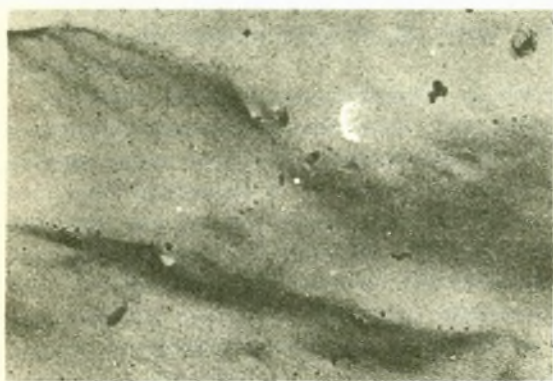
Nr rys.	Obróbka cieplna	Opis rysunku	Rodzaj preparatu	Powiększenie x
1	Przesycanie 700°C/20' /solanka	Przełom międzykrystaliczny korozyjny z wyraźnie zaznaczoną granicą ziarna, nie wykazującą objawów uszkodzenia korozyjnego	replika węglowa ekstrakcyjna	7 500
2	jw.	Przełom międzykrystaliczny korozyjny. Równoległe uskoki są miejscem wyjścia pasm poślizgu na powierzchnię szczeliny korozyjnej	jw.	10 000
3	jw.	Przełom międzykrystaliczny korozyjny przechodzi w kruche pęknięcie transkrystaliczne z wyraźnie zaznaczonymi uskokami. W sąsiednim ziarnie ferrytu oznaki odkształcenia plastycznego	jw.	17 000
4	jw.	Przełom międzykrystaliczny korozyjny przechodzi w transkrystaliczny z uskokami typowymi dla pęknięć kruchych	jw.	10 000
5	Przesycanie 700°C/20' /solanka Starzenie 150°C/5h/piec	Przełom transkrystaliczny kruchy. Cienkie linie przedstawiają uskoki charakterystyczne dla tego rodzaju pęknięć	jw.	8 000
6	Przesycanie 700°C/20' /solanka	Przełom transkrystaliczny kruchy. Widoczne "tarasy", powstałe podczas łączenia mikro-pęknięć na różnych płaszczyznach łupliwości.	jw.	6 000



Rys. 7



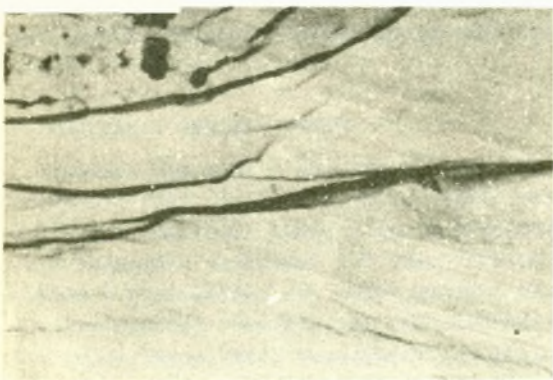
Rys. 8



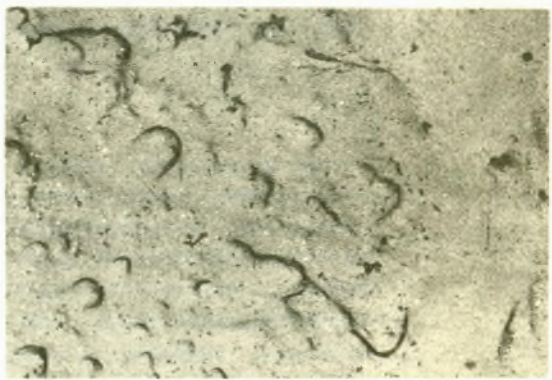
Rys. 9



Rys. 10



Rys. 11



Rys. 12

Nr rys.	Obróbka cieplna	Opis rysunku	Rodzaj preparatu	Powiększenie x
7	Przesycanie 700°C/20'/solanka	Przełom transkryształowy ciągły z charakterystycznymi łuskami, strefa przełomu doraźnego	replika węglowa ekstrakcyjna	10 000
8	Przesycanie 700°C/20'/solanka Starzenie 150°C/5 h/piec	jak rys. 7	jw.	15 000
9	Przesycanie 700°C/20'/solanka	Przełom międzykryształowy korozyjny o specyficznym wygładzonej powierzchni w wyniku rozpuszczenia elektrochemicznego ścian booznych pęknięcia	replika węglowa matrycowa	10 000
10	jw.	Jak rys. 9. Właściwa dla replik matrycowych mała ilość szczegółów	jw.	10 000
11	Przesycanie 700°C/20'/solanka Starzenie 150°C/5h/piec	Przełom transkryształowy kruchy. Widoczne charakterystyczne uskoki o zmiennej długości	jw.	9 000
12	Przesycanie 700°C/20'/solanka Starzenie 450°C/5h/piec	Przełom międzykryształowy korozyjny przechodzi w transkryształowy ciągły z wyraźnymi oznakami odkształcenia plastycznego.	jw.	10 000

ci 800 kHz, przy czym nie osiągnięto spodziewanych wyników. Próbki oczyszczono w zlewce wypełnionej naftą lub metanolem, przy czym uzyskano tylko częściowe oddzielenie i zdyspergowanie produktów korozji w cieczy piorącej. Na skutek braku urządzenia umożliwiającego prowadzenie prób przy różnych częstotliwościach, zastosowano wytrawianie chemiczne. Na podstawie prób ustalono skład kąpeli do wytrawiania - 20% (wagowo) roztwór wodny HCl z dodatkiem ok. 0,05 g inhibitora "Tardiol D" na 1 dm³ roztworu. Czystą powierzchnię przełomów oraz ścian bocznych próbek uzyskiwano po ok. 5 minutach wytrawiania w temperaturze ok. 20°C. Dla stwierdzenia skuteczności działania inhibitora w kąpeli umieszczono równocześnie z oczyszczonymi próbkami zgiąd wypolarowany; po usunięciu produktów korozji z próbek wykazywał on jedynie nieznaczne natrawienie granic ziarn ferrytu. Dla usunięcia z oczyszczonych próbek warstewki zaadsorbowanego inhibitora, próbki zanurzono we wrzącym metanolu na okres 1 minuty. Zabieg ten powtarzano trzykrotnie.

Do badań mikrofraktograficznych na mikroskopie elektronowym przygotowano repliki węglowe bezpośrednie oraz matrycowe. Repliki bezpośrednie uzyskiwano przez napylenie powierzchni przełomu metodą Bradley'a i oddzielenie elektrolityczne w 10% roztworze wodnym HCl przy napięciu 5 V i prądzie 100 mA. Dla wyeliminowania możliwości naniesienia na siateczki nośne replik z powierzchni bocznych, próbki pokrywano przed procesem oddzielania elektrolitycznego warstwą 15% roztworu kolodiu. Po przemyciu w wodzie repliki suszono i poddawano obserwacji na mikroskopie elektronowym. Repliki matrycowe otrzymywano nanosząc na powierzchnię przełomu warstwę kolodiu o stężeniu 1%, którą następnie wzmacniano za pomocą 20% roztworu kolodiu. Po wyschnięciu powstałą matrycę oddzielano mechanicznie i napyłano węglem w celu otrzymania repliki właściwej.

Badania mikrofraktograficzne przeprowadzono na mikroskopie elektronowym JEM-6A. Uzyskane obrazy powierzchni przełomów przedstawiono na rys. 1-12.

3. Omówienie wyników badań

Repliki uzyskane z powierzchni przełomów - zarówno bezpośrednie jak i matrycowe były stosunkowo małe. Często nie obejmowały jednej zwartej powierzchni siateczki nośnej, zaś w przypadku replik węglowych bezpośrednich nierzadko zajmowały 1-2 oczek siatki. Trudność zdejmowania replik wynikała z nieznacznej ich wytrzymałości mechanicznej oraz nierównej grubości spowodowanej rozwinięciem powierzchni przełomu a także obecności szczelin korozyjnych, które powodowały ich fragmentację. W przypadku replik matrycowych podstawową trudność sprawiło zdjęcie matrycy z bardzo małej powierzchni przełomu próbek. Dla replik węglowych bezpośrednich charakterystyczny był wyraźny, kontrastowy obraz mikroskopowy o dużej ilości szeregów. Natomiast repliki węglowe matrycowe, z uwagi na mniejszą zdolność

rozdzielczą umożliwiały odwzorowanie małej ilości szczegółów, co utrudniało jednoznaczną interpretację zaobserwowanego obrazu. Stąd też, jakkolwiek przygotowanie replik matrycowych nastęczało mniej trudności, badania przeprowadzono głównie na jednostopniowych replikach węglowych.

Obserwacje replik na mikroskopie elektronowym potwierdziły przydatność zastosowanego sposobu oczyszczenia powierzchni przełomów z produktów korozji. Użyty roztwór kwasu solnego mógł niewątpliwie wprowadzić pewne efekty dodatkowe, jednak obecność inhibitora zmniejszyła je do minimum, wykluczając możliwość spowodowania istotnych zmian w topografii powierzchni przełomów. Stąd też w przeważającej większości przypadków obserwowane obrazy powierzchni przełomów korozyjnych nie różniły się od obrazów przełomów, uzyskiwanych bez udziału czynnika korozyjnego. Tylko niekiedy obserwowano występowanie charakterystycznego mikroreliefu na powierzchni przełomów (rys. 1, 2), powstałego przypuszczalnie podczas usuwania produktów korozji. Trzeba jednak wyraźnie zaznaczyć, że i wówczas działanie odczynnika nie zmieniało zasadniczo kształtowania powierzchni przełomu.

Badania mikrofraktograficzne na mikroskopie elektronowym ujawniły występowanie na przełomach próbek poddanych próbom korozyjnym trzech podstawowych rodzajów pęknięć:

- międzykrystalicznych korozyjnych, o powierzchni specyficznie wyglądownej w wyniku elektrochemicznego rozpuszczania metalu. Ten rodzaj pęknięć jest szczególnie wyraźnie widoczny na rys. 1-4 oraz 9 i 10.
- transkrystalicznych kruchych z charakterystycznymi uskokami powstałymi podczas łączenia pęknięć występujących na różnych płaszczyznach. Pęknięcia te uwidocznione są na rys. 3-6 oraz 11.
- transkrystalicznych ciągliwych, o specyficznej budowie łuskowej, występujących w strefie pęknięcia ciągliwego na przełomie. Pęknięcia ciągliwe przedstawiono na rys. 7, 8 oraz 12.

Badania nie ujawniły wpływu stanu stali na sposób rozprzestrzeniania pęknięć. Zarówno w stali przesyconej jak i starzonej nie zaobserwowano żadnych istotnych różnic jakościowych w mikrostrukturze przełomów. Nie ujawniono również wpływu wydzieleni węglików i azotków na rozprzestrzenianie pęknięć. Stwierdzono, że wielkość naprężeń stosowanych przy próbach korozyjnych nie powoduje zmian w sposobie pęknięcia, oddziałując jedynie na wielkość powierzchni przełomu doraźnego. Należy zaznaczyć, że obserwowane podczas badań i pokazane na zdjęciach powierzchnie przełomów określonych jako korozyjne międzykrystaliczne, nie odpowiadają dokładnie powierzchniom rozdziału powstałym w chwili pęknięcia. Trzeba bowiem uwzględnić fakt powolnego co prawda, ale ustawicznego rozpuszczania powierzchni bocznych pęknięcia. Szybkość tego rozpuszczania jest na skutek pasywacji nieporównywalnie mała w odniesieniu do szybkości rozwoju ozoła szczeliny korozyjnej. Ponieważ specyficzna budowa warstewki pasywnej powstającej na żelazie w roztworze NH_4NC_3 nie zapobiega dalszej korozji, szerokość szcze-

lin korozyjnych obserwowanych na mikroskopie optycznym często przekracza kilka mikrometrów. Nasuwa to wniosek, że pokazane na zdjęciach fraktograficznych przełomy kruche musiały powstać na krótko przed zerwaniem próbki. W przeciwnym bowiem razie działanie elektrochemiczne czynnika korozyjnego mogłoby zmienić ukształtowanie powierzchni przełomu, zacierając między innymi szczegóły charakterystyczne dla pęknięć kruchych.

Obecność pęknięć kruchych w ferrycie, jako składnika strukturalnym o dużej plastyczności, potwierdza między innymi słuszność wniosków odnośnie występowania wysokich spięrzeń naprężeń w procesie pęknięcia korozyjnego [7]. Stanowi ona także decydujący argument, przemawiający za etapowym, elektrochemiczno-mechanicznym mechanizmem międzykrystalicznej korozji naprężeniowej w odniesieniu do badanej stali. W pracy [8] podano mechanizm, tłumaczący obecność transkrystalicznych pęknięć kruchych na powierzchni przełomów korozyjnych stali niskowęglowych ulegających korozji międzykrystalicznej.

4. Wnioski

1. Opracowana metoda oczyszczenia powierzchni przełomów korozyjnych w sposób zadowalający usuwa produkty korozji i wykazuje przydatność do badań mikrofraktograficznych.
2. Najbardziej przydatne do badań przełomów korozyjnych stali niskowęglowych na mikroskopie elektronowym jest metoda replik węglowych bezpośrednich. Metoda ta zapewnia ujawnienie dużej ilości szczegółów w mikrostrukturze przełomów a ponadto umożliwia ekstrakcję wydzieleń.
3. Badania mikrofraktograficzne przełomów korozyjnych stali niskowęglowej poddanej korozji naprężeniowej we wgle 45% roztworu wodnego NH_4NO_3 ujawniły obecność międzykrystalicznych pęknięć korozyjnych oraz stref pęknięć mechanicznych, w tym kruchych o przebiegu transkrystalicznym.

LITERATURA

- [1] Uhlig H.H. (red.): Corrosion Handbook, Wiley, New York, 1948.
- [2] Robertson W.D. (red.): Stress Corrosion Cracking and Embrittlement, Wiley, New York, 1956.
- [3] Rhodin T.N. (red.): Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, Interscience, New York, 1959.
- [4] Tödt F. (red.): Korrosion und Korrosionsschutz, De Gruyter, Berlin, 1961.
- [5] Tomaszew N.D.: Teoria korozji i ochrony metali, PWN, Warszawa, 1962.
- [6] Shreir L.L. (red.): Korozja, t. 1 i 2, WNT, Warszawa 1967.

- [7] Nielsen N.A.: lit. poz. 3, s. 121.
[8] Gubała J.: Praca doktorska, Bibl. Pol. Śl., Gliwice 1967.

ФРАКТОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИОННЫХ ИЗЛОМОВ
НА ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ

Резюме

Были проведены микрофрактографические исследования коррозионных изломов низкоуглеродистой стали подверженной коррозии под напряжением в среде NH_4NO_3 . Исследование поверхности изломов проявило существование зон механических трещин независимо от основных коррозионных трещин. Существование хрупких механических трещин транскристаллитного характера на поверхности коррозионного излома подтверждает справедливость теории принимающих поэтапных электрохимическо-механический механизм межкристаллитной коррозии под напряжением низкоуглеродистых сталей.

ELECTRON MICROSCOPE STUDIES OF THE STRESS CORROSION FRACTURE
OF MILD STEEL

Summary

The intercrystalline fractures of mild steel obtained during the stress corrosion tests in a mist of the 45% ammonium nitrate aqueous solution have been examined in the electron microscope using the replica technique. Examinations revealed presence of the intercrystalline corrosion cracks as well as the zones of the transcrystalline mechanical cracks. The presence of the transcrystalline brittle cracks on the surface of stress corrosion fracture suggest that the theories assuming electrochemical-mechanical mechanism of the intercrystalline stress corrosion cracking of mild steel are reasonable.