Spanningscorrosieonderzoek aan de roestvaste staalsoorten AISI 304 en ORION 26-1

door

R.T. Dencher oktober 1977.

Verslag van het afstudeerwerk van R.T. Dencher, verricht op de Tussenafdeling der Metaalkunde Vakgroep: Fysische en Chemische Metaalkunde Sektie: Elektrochemie en Corrosie Sektieleider: Dr. ir. W.A. Schultze. Errata

blz.1,3^e regel; "spanning" moet worden "trekspanning".

In hoofdstuk 2 worden het woord "spanningscorrosiemechanisme" en de toevoeging "-mechanisme" foutief gebruikt. Men wordt verzocht in plaats van "spanningscorrosiemechanisme" "een model voor het spanningscorrosiemechanisme" en in plaats van "-mechanisme" "model" te lezen.

blz. 40,10^e regel van beneden; "elektrodepoten" moet worden "elektrodepotentiaal".

Inhoud

1.	Inleiding		1
2.	Spanningscorrosiemechanismen en de factoren, die van		
	invloed zijn		3
2.1.	Spanningscorrosiemechanismen		3
2.1.1.	Het waterstof-martensietmechanisme	· .	3
2.1.2.	Het adsorptiemechanisme		3
2.1.3.	Het "tunneling"mechanisme		4
2.1.4.	Het "slip-step"mechanisme		5
2.2.	De invloed van de reksnelheid		- 7
2.3.	De invloed van kathodische bescherming		11
2.4.	De invloed van inhibitoren		12
3.	De meetopstelling		15
3.1.	Het meetprincipe		15
3.2.	Het meetvat		17
3.3.	De beproevingsoplossing		17
3.4.	De temperatuurregeling		17
3.5.	De elektrochemische metingen		19
3,6.	De meetprocedure		19
4.	Het materiaal		20
5.	De verrichte experimenten en de resultaten		21
5.1.	De invloed van de reksnelheid		21
5.2.	De invloed van kathodische bescherming		23
5.3.	De invloed van inhibitoren		23
5.4.	Polarisatiemetingen		29
5.5.	Het R.E.Monderzoek		29
6.	Bespreking van de resultaten		31
6.1.	De invloed van de reksnelheid		31
6.2.	De invloed van kathodische bescherming		40
6.3.	De invloed van inhibitoren		46
6.4.	Polarisatiemetingen		52
7.	Conclusies		57
8.	Summary		58
9.	Suggesties	÷	59
,	Literatuurlijst		60

Inleiding

1.

Spanningscorrosie is de naam voor de specifieke vorm van corrosie, die kan optreden aan een metaal onder de gelijktijdige inwerking van een mechanische spanning en een agressief milieu, terwijl deze invloeden afzonderlijk geen schadelijke uitwerking hebben.

-] -

Deze veel voorkomende vorm van corrosie berokkent veel schade. Illustratief in dit opzicht zijn gegevens over de bedrijven van Du Pont waar in 1968/1969 21,6% van de metaalbreuken te wijten waren aan spanningscorrosie (1). De totale schade, die door spanningscorrosie in 1970 in de V.S. werd aangericht, bedroeg 30 miljoen dollar.

De technologische ontwikkeling vraagt steeds meer hoogwaardige constructiemetalen. Over het algemeen zijn deze metalen echter gevoeliger voor spanningscorrosie dan de eenvoudige legeringen. De noodzaak om inzicht in het verschijnsel te krijgen doet zich hier duidelijk voor. Behalve fundamenteel onderzoek wordt er ook praktisch gericht onderzoek verricht, teneinde de spanningscorrosie te kunnen bestrijden. De vroegere veronderstelling, dat spanningscorrosie een gevolg was van een specifieke combinatie metaal - omgeving, is achterhaald. Er is aangetoond, dat de Cr-Ni staalsoorten gevoelig zijn voor spanningscorrosie in zo uiteenlopende milieus als zwavelzuur-, loog-, chloride- en loodhoudende oplossingen, maar ook in zuiver water (2).

Een snelle beproevingsmethode, die uitsluitsel geeft over de gevoeligheid van het te gebruiken materiaal in de specifieke, agressieve omgeving, is moeilijk te vinden. Een benadering van de werkelijkheid wordt verkregen door proefstukken te exposeren onder een constante belasting of onder een constante rek, in een bepaald beproevingsmilieu. Om de beproevingstijden te verkorten, wordt vaak gebruik gemaakt van geconcentreerde, verhitte oplossingen. De agressiviteit van het milieu neemt daardoor sterk toe. Bovendien wordt ter verdere beperking een tijdslimiet (bv. 1000 uur) aan de beproevingsduur gesteld.

Sinds de zestiger jaren is de constante-reksnelheid methode (Constant Strainrate: CSR) ontwikkeld. Deze beproevingsmethode beoogt in korte tijd, door middel van vergelijkende metingen, de gevoeligheid voor spanningscorrosie te bepalen. De proef is eenvoudig en snel. In zowel een inert - als in een agressief milieu wordt het te beproeven materiaal, bij dezelfde temperatuur en met gelijke reksnelheid onderworpen aan een trekproef. Vergelijking van de trekkrommen geeft de mogelijkheid om, via de gevonden waarden voor de treksterkte en de breekrek, de gevoeligheid voor spanningscorrosie van het materiaal te beoordelen. Aanvullend wordt met de rasterelektronenmicroscoop breukvlakonderzoek verricht. Breuken veroorzaakt door spanningscorrosie hebben karakteristieke kenmerken en geven zodoende de mogelijkheid een uitspraak te doen over de spanningscorrosiegevoeligheid. Bij een voorgaand onderzoek (3) met de C.S.R. methode, zijn enkele roestvaste staalsoorten onderzocht. De verschillende invloeden op de gevoeligheid voor spanningscorrosie die onderzocht werden, waren: het beproevingsmilieu, de temperatuur en de reksnelheid. De vergelijking, die toen werd gemaakt tussen de C.S.R. methode en de constante rek - en constante belastingsmethoden, liet zien dat de resultaten gelijk waren of dat de C.S.R. methode een zwaardere beproeving was.

-- 2--

Het huidige onderzoek heeft tot doel de bruikbaarheid van de C.S.R. methode nader te bepalen. Daartoe is de invloed van de reksnelheid nader onderzocht en zijn de invloeden van de elektrodepotentiaal en inhibiterende toevoegingen bepaald. De gevonden resultaten zijn, waar mogelijk, vergeleken met resultaten die verkregen zijn met behulp van de constante belasting - en constante rek methode.

Met de verkregen gegevens is getracht een beter inzicht te krijgen in het spanningscorrosiemechanisme, zoals dat werkzaam is bij toepassing van roestvaste staalsoorten in chloridehoudende milieus. Spanningscorrosiemechanismen en de factoren, die van invloed zijn. -3-

2.1. Spanningscorrosiemechanismen.

2.

In de loop der jaren zijn er vele mechanismen ontworpen om spanningscorrosie te kunnen verklaren. Het aantal is niet zo verbazingwekkend als men de verscheidenheid aan combinaties metaal-milieu beschouwt, waarbij spanningscorrosie kan optreden. De invloeden van legeringselementen en temperatuur maken het vinden van een duidelijke theorie nog moeilijker. Zelfs voor één legeringstype verwacht men niet een allesomvattende theorie te kunnen vinden. De specifieke mechanismen sluiten elkaar echter niet uit. Meerdere mechanismen zouden gelijktijdig werkzaam kunnen zijn tijdens het spanningscorrosieproces.

Hieronder volgt een overzicht van de verschillende spanningscorrosiemechanismen voor roestvaste staalsoorten, welke tegenwoordig als reëele mogelijkheden worden beschouwd.

2.1.1. Het waterstof-martensiet mechanisme.

De metastabiele austeniet transformeert onder invloed van mechanische spanningen tot martensiet.Deze martensiet kan een voorloper vormen voor transkristallijne scheurgroei. Waterstof ontstaat tijdens de scheurgroei,diffundeert vervolgens naar de gebieden met de grootste spanningen en bevordert daar de omzetting van austeniet tot martensiet(4). Bezwaren tegen dit model,gegrond op de overweging dat de reactie $2H^+ + 2e = H_2$ onmogelijk zou zijn in de beproevingsmilieus, zijn weggenomen sinds experimenteel is aangetoond dat in kokend MgCl₂ met een temperatuur van 154 C de pH=1 (5).In neutrale milieus kan plaatselijk zo'n zure omgeving ook worden verkregen door de verzuring die in de scheur optreedt.

2.1.2. Het adsorptiemechanisme

Dit mechanisme, ook wel "stress-sorption cracking" genoemd, is

afgeleid van het model waarmee de verbrossing van legeringen in een vloeibaar metaal wordt verklaard. Dit model wordt beschreven door Uhlig (6) en is gebaseerd op de verzwakking van de binding tussen de metaalatomen door adsorptie van bepaalde ionen of moleculen. Scheurinitiatie vindt plaats door een soortgelijke verlaging van de onderlinge aantrekkingskrachten van de atomen, met dit onderscheid dat alleen die specifieke adsorbaten effectief zijn, die de binding van de metaalatomen aan de scheurtip, welke elastische en plastische deformatie ondergaat, beïnvloeden.

Dit model is gerelateerd aan het criterium van Griffith, dat zegt dat scheuruitbreiding zal optreden indien de daarbij vrijkomende elastische energie groot genoeg is om de scheurweerstand te overwinnen. Met dit model is het mogelijk om de invloed van specifieke bestanddelen uit het milieu (bv. de Cl ionen) te verklaren.

2.1.3. Het "tunneling"mechanisme

Deze hypothese werd voor de eerste maal naar voren gebracht door Nielsen (7), die deze "tunnel"vorming heeft kunnen constateren aan AISI 304 in kokend MgCl₂. Swann (8) heeft dit mechanisme uitgebreid bestudeerd. Het mechanisme kan worden verklaard aan de hand van figuur 1.



Schematic figure illustrating the hypothetical process whereby tunnels aid the advance of stress corrosion cracks. (After Swann and Embury)⁶³

Fig. 1. Schematische voorstelling van het "tunneling"proces; overgenomen uit (7). Onder invloed van trekspanningen breken opeengehoopte dislocaties, die een glijvlak hebben dat niet parallel looptaan het oppervlak, door de beschermende huid van de legering. Het plaatselijk actief geworden materiaal ontwikkelt een grote chemische activiteit. Deze plaatselijke activiteit resulteert in een tunnelvormige aantasting van het materiaal. Na enige tijd stopt de oplosreactie; naar alle waarschijnlijkheid is een massatransportprobleem de reden hiervan.

Het plaatselijk sterk verzwakte materiaal scheurt; het proces kan opnieuw aanvangen.

2.1.4.

Het "slip-step"mechanisme

De gedachten, die aan dit model ten grondslag liggen, kunnen worden verduidelijkt met behulp van de figuren 2 en 3 (9).



Schematic figure illustrating the relationship between the current time transient and the amount of material dissolved for a given slip step event. Case I corresponds to immediate repassivation Case II corresponds to an intermediate situation favoring stress corrosion cracking Case III corresponds to extensive or non-restricted lateral dissolution

Fig. 2: Schematische voorstelling van het verloop van de stroom als functie van de tijd, en de daarbij behorende hoeveelheden opgelost materiaal, als gevolg van één "slip-step", overgenomen uit (9).

~ 5 --



Fig. 3: Schematische voorstelling van de scheuruitbreiding bij opeenvolgende "slip~steps", overgenomen uit (9).

De beschermende huid van de legering wordt doorbroken door dislocaties, die onder invloed van trekspanningen naar buiten treden; de zgn. slip-step. Plaatselijk ontstaat hierdoor actief oppervlak. Een oplosproces zal daar beginnen. Gelijktijdig vindt een repassiveringsproces plaats. Pas wanneer het actieve oppervlak weer volledig is gerepassiveerd zal het oplosproces stoppen.

De hoeveelheid materiaal, die per "slip-step" oplost, wordt beschreven door de formule:

$$\Delta m = K \int_{t=0}^{t=\infty} i_0 \cdot e^{-\beta t} dt$$

waarin

 Δ m= de totale hoeveelheid opgeloste massa i_0 = de oplosstroom ten tijde t=0 β = de repassiveringsparameter -6-

K= constante
t= tijd

Het karakter van het proces is afhankelijk van de repassiveringsparameter β . Bij een grote waarde van β zal er weinig materiaal oplossen omdat de repassivering dan zeer snel plaatsvindt (I in Fig. 2.). Is β daarentegen erg klein, dan zal er veel meer materiaal opgelost worden voordat het oppervlak is gerepassiveerd.

Er is sprake van spanningscorrosie bij een waarde van β , die een geringe plaatselijke oplossing toestaat alvorens te repassiveren (II in Fig. 2.). De plaatselijk sterk toegenomen trekspanning zorgt vervolgens voor een nieuwe breuk van de beschermende huid. De scheurgroei is een opeenvolging van dit soort gebeurtenissen (Fig. 3.).

Het strekt te ver om in dit verslag alle argumenten voor en tegen de theoriën over de verschillende mechanismen tegen elkaar af te wegen. De hier genoemde theoriën hebben veel experimentele ondersteuning, echter van geen van hen is de juistheid bewezen. Het "slip-step"model heeft onder de onderzoekers van spanningscorrosie van roestvaste staalsoorten zeer veel aanhangers. Deze theorie wordt tegenwoordig vrij algemeen als een bruikbare verklaring geaccepteerd.

2.2. De invloed van de reksnelheid

Bij de gebruikte beproevingsmethoden is een invloed van de reksnelheid te verwachten. Het corrosieproces moet de tijd hebben om zich te kunnen manifesteren. Als de reksnelheid groot is, zal spanningscorrosie niet of nauwelijks optreden. Naarmate de reksnelheid daalt, wordt de invloed van het corrosieproces groter. De verklaringen voor de invloed van de reksnelheid zijn verschillend.

- 7-

Een model dat het verband tussen de reksnelheid en de hoeveelheid doorgestroomde lading beschrijft, wordt gegeven door Scully (10).

Bij een "slip-step"mechanisme zal, voordat het oppervlak weer gepassiveerd is, een zekere hoeveelheid materiaal worden opgelost. Deze schade is evenredig met de hoeveelheid doorgestroomde lading Q.

De hypothese van Scully luidt: "Treedt er repassivering op voordat een minimum hoeveelheid lading (Q_{\min}) is doorgestroomd, dan treedt er geen verdere scheurgroei op".

Deze hypothese is van toepassing op materialen waarbij dislocaties een rol spelen in het spanningscorrosiemechanisme. Scheuruitbreiding vindt plaats indien de schade, die door het corrosieproces is veroorzaakt, voldoende is om een volgende groep dislocaties op het dichtsbijzijnde glijvlak te activeren. Is het oppervlak gerepassiveerd voordat Q_{min} is doorgestroomd, dan zal op die plaats geen volgende "slip-step" optreden. In het geval van zulk een snelle repassivering is er geen sprake van spanningscorrosie.

Het verband tussen de reksnelheid en de hoeveelheid doorgestroomde lading wordt verduidelijkt aan de hand van figuur 4 (zie blz. 9). Ten tijde t=0 wordt een "slip-step" gevormd. Het materiaal direct achter de scheurtip zal zich op de veranderde spanningstoestand instellen met een kruipsnelheid

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{t}^{-\mathbf{m}}$$

waarin

 $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}$ = kruipsnelheid

k = constante

t = tijd

m = repassiveringsconstante

Na enige tijd is de kruipsnelheid afgenomen tot een quasi-constante waarde. De stroom zal direct na de "slip-step" maximaal zijn en bepaald worden door de diffusiemogelijkheden.

-8-



Fig. 4: Een schematische voorstelling van de veranderingen in rek en stroom aan de scheurtip ten gevolge van één "slip-step".

De stroom zal deze waarde behouden totdat er sprake is van effectieve repassivering. Het repassiveringsproces is alleen effectief indien de gevormde huid niet weer direct wordt vernietigd door deformatie, die wordt veroorzaakt door de kruipsnelheid. Daalt de kruipsnelheid beneden de zgn. kritische repassiveringskruipsnelheid, $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_{\mathrm{d}}$, dan zal de gevormde huid intact blijven en de repassivering effectief worden. Is de reksnelheid groot, dan zal de kruipsnelheid slechts langzaam afnemen en de hoeveelheid doorgestroomde lading Q groot zijn. Lage reksnelheden daarentegen zullen repassivering bevorderen. De reksnelheid zal dus een kritische waarde $\dot{\epsilon}_{
m r}$ kennen waarbeneden repassivering op kan treden. Deze reksnelheid is afhankelijk van het materiaal en de proefomstandigheden. Wordt de reksnelheid zover verlaagd, dat repassivering op kan treden terwijl de hoeveelheid doorgestroomde lading kleiner is dan Q_{min}, dan zal er geen sprake zijn van spanningscorrosie. Dit is reeds aangetoond voor een Ti-5Al-2,5Sn

-9--

legering in een 3% NaCl-oplossing, figuur 5 (11).



The elongation to fracture of tensile specimens of Ti-5Al-2.5Sn alloy of 3 cm gauge length in 3% aqueous NaCl and MeOH+1% HCl environments as a function of Instron crosshead speed⁵

Fig. 5: Het verband tussen de breekrek en de reksnelheid, overgenomen uit (11).

Takano (12) heeft eveneens de invloed van de reksnelheid op de gevoeligheid voor spanningscorrosie onderzocht. De auteur verdeelt de scheuruitbreiding per "slip-step" in twee opeenvolgende deelprocessen, nl. de vorming van de "slip-step" en het daarop volgende corrosieproces, dat voortduurt totdat het materiaal weer gerepassiveerd is.

De reksnelheid bepaalt de "overall-scheurgroeisnelheid". Bij een lage reksnelheid zal de vorming van "slip-steps" bepalend zijn; wordt de reksnelheid verhoogd dan is de corrosie van de gevormde "slip-step" snelheidsbepalend.

Experimenteel heeft Takano aangetoond dat in een kokende 42 gew. % MgCl₂ oplossing transkristallijne breukvlakken ontstaan bij lage reksnelheden. Verhoging van de reksnelheid veroorzaakt een overgang van transkristallijne - naar interkristallijne breukvlakken. Experimenten in een kokende 36 gew. % MgCl₂ op… lossing lieten zien dat de reksnelheid geen invloed heeft op het soort breukvlak dat ontstaat; alle breukvlakken waren in… terkristallijn. De invloed van kathodische bescherming.

Als één van de methoden om spanningscorrosie te bestrijden wordt in de literatuur kathodische bescherming genoemd. Ook in dit onderzoek is deze beschermingsmethode beproefd. De kathodische bescherming wordt verkregen door de elektrodepotentiaal beneden de corrosiepotentiaal in het desbetreffende milieu te brengen (13).Hoever de elektrodepotentiaal verlaagd moet worden kan bepaald worden door in de polarisatiekromme de anodische tak te extrapoleren ,een stroom te kiezen die overeenkomt met een aanvaardbare corrosiesnelheid en vervolgens de bijbehorende elektrodepotentiaal te bepalen,zie figuur 6.



Fig.6.Het principe van kathodische bescherming.De beschermingspotentiaal en de uitwendige stroom worden bepaald met behulp van de polarisatiecurve en de geëxtrapoleerde anodische tak.

2.3.

Het instellen van de juiste elektrodepotentiaal is belangerijk omdat een te laag gekozen elektrodepotentiaal het gevaar van waterstofbrosheid met zich meebrengt.

De invloed van inhibitoren.

2.4.

Geringe toevoegingen van bepaalde stoffen aan de elektrolytoplossing kunnen de corrosiesnelheid van metalen soms sterk doen verminderen, deze stoffen worden inhibitor genoemd(14). Men onderscheidt twee soorten inhibitoren, namelijk de passiverende- en niet-passiverende inhibitoren. De werking van de eerste soort berust op het feit dat door toevoeging van een voldoende hoeveelheid inhibitor zich de passieve toestand instelt,zie figuur 7(blz.13). De tweede soort inhibitor vertraagt de corrosiereactie doordat adsorptie aan het oppervlak de elektrodereacties belemmert.Deze toevoeging kan de anodische of de kathodische of beide deelreacties vertragen,zie figuur 8(blz.14).



Fig. 7: Het principe van de passiverende inhibitor. De in voldoende hoeveelheid aanwezige inhibitor is in staat het oppervlak te passiveren.



Fig. 8: Het principe van de niet passiverende inhibitor. Situatie 1 is de originele toestand, bij 2 is de anodische reactie vertraagd, bij 3 is de kathodische reactie vertraagd en in situatie 4 worden beide deelreacties geïnhibiteerd.

-14-

De meetopstelling.

Het meetprincipe.

De voor deze proeven gebruikte trekbanken zijn vervaardigd door de werkplaats van de Tussenafdeling der Metaalkunde. De constructie is gebaseerd op een door Parkins, University of Newcastle, ontworpen trekbank.

De 3 trekbanken zijn in 1976 uitgebreid met 2 vertragingen zodat nu de verschillende trek- en reksnelheden voor de gebruikte proefstaafjes als volgt zijn:

								e				1	
v	=	6,5	•	10-1	mm/min			ε	=	7,2	6	10 4	/s
v	=	6,5.	4	10 ⁻²	mm/min	•		É	=	7,2	¢	10-5	/s
v	=	6,5		10-3	mm/min			É	=	7,2	٠	10-6	/s
v	=	, 6,5		10-4	mm/min			Ė	m	7,2	•	10 ⁻⁷	/s
	=	6.5		10 ⁻⁵	mm/min			ė	=	7,2	٠	10 8	/s
۰ ۲	=	6.5	•	10-6	mm/min			Ė		7,2	¢.	10 ⁻⁹	/s
v v		6 5	¢	10-7	mm/min		•••	Å	=	7.2	•	10-10	/s.
v		015	•	τv	many mana								•

De reksnelheid werd berekend door te veronderstellen, dat alleen het dunne gedeelte van de proefstaaf (diameter 2,5 mm) rekt. De meetlengte waarover de reksnelheid werd berekend, bedraagt 15 mm, zie figuur 9 (blz. 16); dit is een verschil ten opzichte van Mom (3). Er is geen rekening gehouden met de mogelijkheid dat een deel van het overgangsgebied tussen dun en dik ook aan rek onderhevig zou kunnen zijn.

Het meetprincipe is weergegeven in figuur 10 (blz. 16). De trekkracht wordt bepaald met een geijkte rekstrookjesmeetbrug. Registratie van de kracht als functie van de tijd geschiedt met behulp van een x-t-recorder. Na omrekening in treksnelheid wordt de trekkromme verkregen. Uit de metingen blijkt, dat de uit de trekkrommen berekende elasticiteitsmodulus een waarde heeft van ongeveer 3000 kg/mm². De conclusie dat de bank slap is ligt voor de hand, maar moet met enig voorbehoud getrokken worden. Gezien de kleine meetlengte zal een zeer kleine spe-ling een aanzienlijke afwijking ten gevolg hebben ($\mathcal{E}_{0.2}^{=0.03mm}$).

3.

3.1.

-15--

 $\frac{105}{125} r= 20$

 Fig.9 Een schets van de proefstaaf, de maten zijn , in millimeters.



Fig.10.Het meetprincipe.

-16-

Omdat de elasticiteitsmodulus geen significant gegeven is voor deze proeven, wordt hier verder geen aandacht aan besteed.

Het meetvat

Het meetvat wordt getoond in figuur 11 (blz. 18). Het is opgebouwd uit een teflon bodem en deksel, een glazen buis en voorzien van Viton-A ringen om het geheel af te dichten. De verwarming geschiedt met een gloeispiraal, die in een glazen buis is gemonteerd. Meting en regeling van de temperatuur worden verzorgd door een thermokoppel. Ter controlering werd een precisiethermometer gemonteerd. Om te voorkomen dat de oplossing indampt werd een terugvloeicondensor gemonteerd. Een koolstof tegenelektrode werd gemonteerd voor het verrichten van elektrochemische metingen.

3.3. De beproevingsoplossing

De proeven werden uitgevoerd in een 35,5 gew. % MgCl₂ oplossing. Deze concentratie werd verkregen door bij 25,0 °C een verzadigde oplossing te bereiden. Het kookpunt van deze oplossing is 126,5 °C, de temperatuur tijdens de proeven bedroeg 123 [±] 1 °C. Het voordeel van deze temperatuur is het veel kleinere verlies door verdamping; de concentratie van de oplossing kan zodoende beter gehandhaafd worden.

3.4. De temperatuurregeling

Het regelen van de temperatuur van de oplossing geschiedt door gebruik te maken van een zgn. 10%-regeling.De meting van de temperatuur geschiedt door middel van een Fe-constantaan thermokoppel;dit bevindt zich ,gemonteerd in een kwarts buisje,in de oplossing.Als referentie voor de temperatuurmeting wordt een "koude las" gebruikt met een temperatuur van 50°C.De regeling van het verwarmingselement geschiedt via een Ether-milli-

-17-



Fig. 11. Het meetvat: a,trekstaaf; b, thermometer; c, hevel; d, gloeispiraal; e, thermokoppel; f, glasbuis; g, teflon deksels; h, condensor; i, koeling trekkop; j, trekstang; k, rekstrookjes.

voltschakelaar.Deze regeling heeft een nauwkeurigheid van ±1°C.

3.5. De elektrochemische metingen.

Een verzadigde kalomelelektrode bevindt zich in een bekerglas dat gevuld is met 35,5gew.% MgCl₂ met een temperatuur van 25^oC. De verbinding met het meetvat wordt verkregen met een hevel. Het temperatuursverschil van ongeveer 100^oC introduceert een onbekende elektromotorische kracht(e,m,k,).Deze meetmethode wordt vrij algemeen toegepast (15,16) en leent zich goed voor het meten van elektrodepotentialen en de veranderingen daarin. De metingen worden verricht met een Wenking PPT 70 elektronische voltmeter en een potentiostaat die vervaardigd is door de elektronische dienst van de Tussenafdeling der Metaalkunde.

3.6.

De meetprocedure

Bij het monteren van het vat met de trekstaaf in de trekbank worden 2 trekkoppen gebruikt om de inspanning te realiseren. De bovenste trekkop wordt gekoeld door middel van een koelspiraal die is opgenomen in het circuit van het koelwater van de teruqvloeicondensor.Dit is gedaan om beïnvloeding van de rekstrookjes door de warmte van het meetvat te voorkomen.De trekstang wordt met de hand strak gezet.De onbalans die in een rekstrookjesmeetbrug altijd voorkomt, wordt gecompenseerd door gebruik te maken van een l¹/₂volt batterij en enkele instelbare weerstanden.Registratie van de trekkracht, elektrodepotentiaal, stroom en temperatuur kan geschieden met x-t-recorders.Na de montage van de proefstaaf wordt het vat gevuld met de te gebruiken oplossing.Het opwarmen tot de vereiste 123°C is de volgende stap.Na het bereiken van deze temperatuur wordt ongeveer 30 minuten gewacht, totdat zich een constante elektrodepotentiaal heeft ingesteld.Na het instellen van de juiste reksnelheid kan de proef aanvangen.

-19-

Het materiaal.

4

Het gebruikte materiaal bestond uit AISI 304 en Orion 26-1.De chemische samenstelling en warmtebehandeling zijn gegeven in tabel 1;AISI 304 is een austenitische staalsoort ,Orion 26-1 een ferritische staalsoort.

	С	Mn	Si	Ni	Cr	Мо	N	warmtebe handeling
AISI 304	0,052	1,05	0,64	8,94	18,69	0,46	0,042	½u.1050 [°] C
								water
Orion 26-1	0,001	0,01	0,24	0,08	26,1	1,20	0,010	20 min 900 ⁰ C
				2 2				lucht

Tabel 1.De chemische samenstelling en warmtebehandeling van de gebruikte staalsoorten. De hoeveelheden zijn gegeven in gew. %.

De warmtebehandeling van AISI 304 bestaat uit een ½uur gloeien op 1050[°]C gevolgd door afschrikken in water;deze warmtebehandeling is in het laboratorium voor Metaalkunde uitgevoerd. De warmtebehandeling van Orion 26-1 bestaat uit een gloeibehandeling van 20 minuten op 900[°]C gevolgd door afkoeling aan de lucht; deze behandeling werd door de leverancier van het materiaal (Creusot-Loire) uitgevoerd.

De staafjes werden na de warmtebehandeling geschuurd met achtereenvolgens 180,320,600 en 800 grit watervast schuurpapier en daarna met polijstpapier met korrels van 10-15 micrometer gepolijst.Deze behandeling levert een uiteindelijke oppervlakteruwheid van 10 ru(3).De staafjes worden gereinigd met alcohol, gespoeld met gedemineraliseerd water en gedroogd alvorens gebruikt te worden. De verrichte experimenten en de resultaten.

De invloed van de reksnelheid

In aansluiting op het werk van Mom(3) is in dit onderzoek de invloed van de reksnelheid op de spanningscorrosiegevoeligheid vanAISI 304 en Orion 26-1 onderzocht.Onderzocht moest worden of het door Mom geconstateerde verband tussen de reksnelheid en de gevoeligheid voor spanningscorrosie bij AISI 316,ook geldig is voor AISI 304 en Orion 26-1.Deze proeven dienden te worden uitgebreid , teneinde na te gaan of het door Scully(11) aan de Ti-5Al-2,5Sn legering geconstateerde effect van ongevoeligheid bij lage reksnelheden, ook optreedt voor de genoemde staalsoorten in een MgCl2-oplossing.Om deze reden werd het snelheidsbereik van de trekbank door middel van 2 vertragingen uitgebreid. Ter bepaling van de breekrek en de treksterkte in een inert milieu zijn beide staalsoorten eerst beproefd in glycerine, bij een temperatuur van 123°C.De gevonden trekkrommen zijn onafhankelijk van de reksnelheid en worden in de desbetreffende figuren getoond.

De proeven aan AISI 304 werden verricht met de reksnelheden $7,2.10^{-5}/s,7,2.10^{-6}/s,7,2.10^{-7}/s,7,2.10^{-8}/s$ en $7,2.10^{-9}/s$ in een 35,5gew. $MgCl_2$ -oplossing bij een temperatuur van $123^{\circ}C$. Tijdens de proeven met de reksnelheden $7,2.10^{-5}/s$, $7,2.10^{-6}/s$ en $7,2.10^{-7}/s$ werd het verloop van de elektrodepotentiaal geregistreerd.

De proeven met de reksnelheid 7,2.10⁻⁹/s werden na respectievelijk 27 en 40 dagen afgebroken.De meetmethode van de trekkracht was te onnauwkeurig om de storende effecten , die veroorzaakt werden door de temperatuurschommelingen van de oplossing en de laboratoriumzaal , te kunnen onderscheiden van de zeer langzaam stjgende trekkracht .Het was niet mogelijk om de oplossing gedurende zo'n lange tijd op de juiste concentratie te houden.De metingen waren onbruikbaar.Metingen met de reksnelheid 7,2.10⁻¹⁰/s zijn niet uitgevoerd.De resultaten van de trekproeven aan AISI 304 zijn weergegeven in figuur 12(blz.22).

5

5.1.



Het staal Orion 26-1 werd reeds eerder (3) met de reksnelheid 7,2. 10^{-6} /s beproefd. De in dit onderzoek verrichte proeven beperkten zich tot de reksnelheid 7,2 . 10^{-7} /s. De resultaten worden getoond in figuur 13 (blz. 24).

De invloed van kathodische bescherming 5.2.

De invloed van kathodische bescherming op de gevoeligheid voor spanningscorrosie van AISI 304 werd onderzocht aan de hand van de gemeten breekrek. De proeven werden verricht met een reksnelheid van 7,2 . 10⁻⁶ /s in 35,5 gew. % MgCl₂ en in 35,5 gew. % MgCl₂ + 0,1 gew. % NaI, beide met een temperatuur van 123 $^{\circ}$ C.

Het effect van de elektrodepotentiaal is weergegeven in de figuren 14 en 15 (resp. blz. 25 en 26).

Het effect van inhibitoren

Het effect van inhibitoren op de gevoeligheid voor spanningscorrosie van AISI 304 werd onderzocht aan de hand van de gemeten breekrek. Als toevoegingen aan de 35,5 gew. % MgCl, werden NaAc, NaNO3 en NaI gebruikt. De proeven werden verricht bij een temperatuur van 123 $^{\circ}$ C en de reksnelheid bedroeg 7,2 . 10⁻⁶ /s. Het effect van de verschillende toevoegingen is weergegeven in figuur 16 (blz. 27).

Tijdens de trekproeven werd het verloop van de elektrodepotentiaal geregistreerd. Ter vergelijking zijn in figuur 17 (blz. 28) de verlopen van de elektrodepotentialen afgebeeld, zoals ze zijn gemeten tijdens de verschillende proeven in 35,5 gew. % MgCl₂, 35,5 gew. % MgCl₂ + 0,6 NaNO₃ en 35,5 gew. % MgCl₂ + 0,1 gew. % Nal.

5.3.

-23-



Fig. 13: De invloed van de reksnleheid op de trekkromme. De proeven werden uitgevoerd aan ORION 26-1 in 35,5 gew. % MgCl₂ bij een temperatuur van 123 ⁰C.

-24-





-26-



Fig. 16: Het effect van de verschillende inhibitoren en hun hoeveelheid op de breekrek van AISI 304 bij een temperatuur van 123 ⁰C.

-27-



-28-

Polarisatiemetingen.

Naar aanleiding van de resultaten van de elektrodepotentiaalmetingen van de voorgaande proeven werd besloten om enkele polarisatiemetingen te verrichten.

De polarisatiemetingen werden verricht aan elektroden van ongedeformeerd AISI 304 met een oppervlak van ongeveer 1cm².De proeven werden in drievoud uitgevoerd in de 35,5 gew.% MgCl₂oplossing en in tweevoud in de 35,5 gew.% MgCl₂+0,1 gew.%NaIoplossing,tijdens alle proeven was de temperatuur 123^OC.De polarisatiemetingen werden gestart bij -355mV NHE, de polarisatiekromme werd in anodische richting tot 145 mV NHE doorlopen.Tijdens alle proeven was de scansnelheid 6mV/min.De resultaten worden getoond in figuur 18(blz.30).

REM-onderzoek.

Ter ondersteuning van het onderzoek werden representatieve breukvlakken onderzocht met behulp van de <u>rasterelektronen-</u> <u>microscoop.De</u> resultaten zijn in sommige gevallen fotografisch vastgelegd en worden bij de bespreking van de resultaten van de verschillende onderdelen getoond.

-29-

5.5.



Bespreking van de resultaten.

6.1. De invloed van de reksnelheid.

6:

De invloed van de reksnelheid op de gevoeligheid voor spanningscorrosie van AISI 304 en Orion 26-1 komt duidelijk tot uiting in de figuren 12 en 13.

De trekkrommen van beide staalsoorten vertonen bij elke reksnelheid een elastisch deel.

Bij een reksnelheid van 7,2.10⁻⁵/s is er bij AISI 304 nog geen duidelijke afwijking van het gedrag zoals dat in het inerte milieu wordt gevonden.De lagere reksnelheden tonen voor AISI 304 en Orion 26-1 een duidelijke afwijking van de in het inert milieu gevonden waarden voor de breekrek en de treksterkte.Volgens de criteria van verminderde breekrek en treksterkte zijn ze gevoelig voor spanningscorrosie.De bestudering van de breukvlakken bevestigt deze conclusie.

De breukvlakken die gevonden worden bij AISI 304 zijn afhankelijk van de gebruikte reksnelheid.Bij een reksnelheid van 7,2. .10⁻⁵/s bestaat het oppervlak slechts uit "dimples", de breuk is taai.Bij deze reksnelheid is nog geen sprake van spanningscorrosie, zie figuur 19(blz32). Bestudering van het breukvlak zoals dat ontstaat bij een reksnelheid van 7,2.10⁻⁶/s leert dat er sprake is van transkristallijne spanningscorrosie langs de randen van de staaf, met een centraal gelegen taaie restbreuk, zie figuur 20 (blz.32).In figuur 21(blz.33) wordt een deel van het breukvlak getoond zoals dat ontstaat bij een reksnelheid van 7,2.10⁻⁷/s.Dit breukvlak vertoont geen taaie restbreuk;60 à 70% van het oppervlak is transkristallijne-, de rest interkristallijne spanningscorrosie.De interkristallijne spanningscorrosie komt in het midden van de staaf het meest voor.Bij de laagste reksnelheid werd eveneens een gemengd breukvlak waargenomen, zie figuur 22(blz.33). Langs de rand is een zeer kleine restbreuk gevonden.De breuk is bij deze reksnelheid vanaf één kant door het midden van de staaf naar de andere kant gegroeid. Dit in tegenstelling met de breukvorm bij de andere reksnelheden,

-31-



Fig.19.Het breukvlak zoals dat ontstaat bij AISI 304 in 35,5gew.% MgCl₂, bij een temperatuur van 123 C en een reksnelheid van $7,2.10^{-5}/s$. Het breukvlak vertoont slechts "dimples", er is geen sprake van spanningscorrosie. V=50x

Fig.20.Het breukvlak zoals dat ontstaat bij AISI 304 in 35,5gew.% MgCl₂,met een temperatuur van l23 C en een reksnelheid van 7,2.10⁻⁶/s.Het breukvlak vertoont langs de randen transkristallijne spanningscorrosie. In het midden van de staaf bevindt zich een taaie restbreuk. V=1000x

-32-



Fig. 21: Het breukvlak, zoals dat ontstaat bij AISI 304 in 35,5 gew. % MgCl₂ met een temperatuur van 123 ^OC en een reksnelheid van 7,2 . 10⁻⁷ /s. Het breukoppervlak vertoont overwegend transkristallijne - maar ook enige interkristallijne spanningscorrosie. Er is geen taaie restbreuk. V = 500x



Fig. 22: Het breukvlak, zoals dat ontstaat bij AISI 304 in 35,5 gew. % MgCl₂ met een temperatuur van 123 ^OC en een reksnelheid van 7,2 \cdot 10⁻⁸ /s. Het breukoppervlak vertoont trans en interkristallijne spanningscorrosie. Langs de rand bevindt zich een kleine,taaie restbreuk. V = 500x

-33-

-34--

waarbij meerdere scheuren vanaf verschillende punten op de omtrek naar het midden toe groeien, en daar eventueel een taaie restbreuk vormen.

Algemeen kan bij AISI 304 worden geconstateerd, dat bij alle reksnelheden, uitgezonderd 7,2 . 10^{-5} /s, transkristallijne spanningscorrosie ontstaat. De hoeveelheid interkristallijne spanningscorrosie neemt toe bij lagere reksnelheden.

Het verloop van de breekrek als functie van de reksnelheid, zoals dat werd gevonden bij AISI 304, is analoog aan het bij AISI 316 gevonden verband (3).

Het door Scully (10, 11) beschreven verband tussen lage reksnelheden en ongevoeligheid voor spanningscorrosie,is bij deze proeven niet waargenomen. Dit is deels te wijten aan het mislukken van de proeven met een reksnelheid van 7,2 . 10⁻⁹ /s.

Takano (12) vindt bij treksnelheden variërend van 1. 10⁻¹ mm/min tot 4 . 10⁻³ mm/min, in een 36 gew. % MgCl₂ oplossing bij een temperatuur van 128[°]C, interkristallijne spanningscorrosie. In de door ons verrichte proeven wordt hoofdzakelijk transkristallijne scheurvorming waargenomen. Bij een reksnelheid van 7,2 . 10⁻⁷ /s (overeenkomend met een treksnelheid van 6,5 . 10⁻⁴ mm/min) is er bij de door ons onderzochte breukvlakken in bepaalde mate sprake van interkristallijne spanningscorrosie (ongeveer 30%). De bevindingen van Takano aangaande het verband tussen reksnelheid en scheurtype, in een kokende 42 gew. % MgCl₂-oplossing, zijn tegengesteld aan onze waarnemingen. Mom's resultaten (3) lopen parallel aan die van Takano en zijn dus in tegenspraak met onze waarnemingen. Andere literatuur (17) ondersteunt Takano's bevindingen.

Bij bestudering van de breukvlakken van Orion 26-1 blijkt dat bij de reksnelheid 7,2.10⁻⁶/s sprake is van transkristallijne spanningscorrosie(3). Zoals figuur 23 laat zien, ontstaat bij



Fig.23.Het breukvlak zoals dat ontstaat bij Orion 26-1 in een 35,5gew.%MgCl₂ oplossing bij een temperatuur van 123^oC en reksnelheid van 7,2.10⁻⁷/s. Het breukvlak vertoont transkristallijne spanningscorrosie. V=500x.

de reksnelheid 7,2.10⁻⁷/s eveneens een transkristallijn breukoppervlak.Conclusies over het verband tussen de reksnelheid en de gevoeligheid voor spanningscorrosie van Orion 26-1 kunnen moeilijk worden getrokken gezien de geringe hoeveelheid resultaten.

De elektrodepotentialen die tijdens de trekproeven zijn gemeten vertonen,onafhankelijk van de reksnelheid, een gelijkvormig verloop.De corrosiepotentiaal bij de aanvang van de trekproef, E_{o} ,blijft tijdens het elastisch rekken constant,nl.~100±10 mV NHE.Bij de aanvang van het plastische deel van de trekkromme daalt de elektrodepotentiaal en neemt na enige tijd weer een constante waarde aan die,afhankelijk van de reksnelheid, 15 tot 35 mV negatiever is dan E_{o} .De elektrodepotentiaal tijdens het plastisch deformeren noemen we $E_{cor.,pl}$. Gedurende het laatste deel van de trekproef wordt de elektrodepotentiaal nog negatiever en vertoont een scherp minimum tijdens de breuk.Na de breuk neemt de elektrodepotentiaal weer toe tot een waarde die ongeveer gelijk is aan de corrosiepotentiaal E_{o} .

Deze resultaten zijn in overeenstemming met de bevindingen van

-35-

Stalder en Duquette(17) die proeven met de C.S.R-methode verrichtten aan AISI 304 in kokend $MgCl_2$ van $135^{\circ}C$ en $154^{\circ}C$ met een reksnelheid van 1,6.10⁻⁵/s.Het geconstateerde verloop van de elektrodepotentiaal geldt niet onder alle omstandigheden, zie(23).

De verlaging van de elektrodepotentiaal bij de aanvang van het plastisch deformeren is met behulp van het "slip-step"model (9) te verklaren.Beschouwt men daartoe 1 "slip-step", dan wordt de hoeveelheid opgelost materiaal weergegeven door de formule

 $\Delta m_e = K \int_{t=0}^{t=0} i_0 \cdot e^{-\beta t} dt \qquad (zie fig. 24 (blz. 37), zie blz. 6).$

De reksnelheid bepaalt het aantal "slip-steps" dat per tijdseenheid wordt gevormd.Daaruit volgt dat de stroom afhankelijk is van de reksnelheid, zie figuren 25a, b(blz.37). Het verband tussen de vergrote stroom en de verlaging van de elektrodepotentiaal moet worden gezocht in het feit, dat de aanvankelijk volledig passieve huid door de gevormde "slip-steps" verandert in een gemengd actief/passief oppervlak.Bij een toename van de verhouding actief/passief oppervlak zal de elektrodepotentiaal negatiever worden.Dit kan worden aangetoond met behulp van figuur 26(blz.38).Vooruitlopend op de resultaten van de polarisatiemetingen, wordt in figuur 26 getoond welke gebeurtenissen aan de elektrode kunnen plaatsvinden.Getoond wordt de polarisatiekromme zoals die gemeten is aan AISI 304 in 35,5 gew.% MgCl₂ oplossing, bij een temperatuur van 123°C. Uitgaande van de gemeten curve, is vervolgens het theoretische verloop van de kathodische deelreactie (de reductie van 2H⁺+2e⁺H₂) geschetst. Het verloop wordt nader verklaard in par. 6.4. De curve van de anodische deelreactie is berekend door het verschil tussen de totaal- en de kathodische curve te bepalen..De anodische deelreactie vertoont een soort van passief gedrag.Daarnaast is een "actieve" AISI 304 curve getekend. Het verloop van deze curve is gebaseerd op 2 gedachten.

~36-



Fig.24.Het verloop van de stroom ,zoals die tengevolge van een "slip-step" ontstaat.



Fig.25b.

Fig.25a,b.Het effect van de reksnelheid op de,door de"slip-steps" veroorzaakte stroom.In fig.25b onstaan per tijdseenheid 2x het aantal "slip-steps" dat in 25a ontstaat;de stroom is daardoor groter .

- 37-



Fig.26.De verschillende corrosiepotentialen zoals ze ontstaan tengevolge van de veranderde verhouding actief/passief oppervlak.De toename van de hoeveelheid actief oppervlak doet de corrosiepotentiaal dalen.



FIGURE 5 – Schemetic current-potential curves of successing stability stability stability for nonflowing regions; F, F_G, F_K: for very fast flowing regions; V = K \diamond N: sum curve for the deferming respect n: corresten potential.

Fig.27.Schematische polarisatiekromme van austenitisch roestvast staal in MgCl₂, ter verduidelijking van het verband tussen de deformatie en de corrosiepotentiaal;overgenomen uit(18).

De eerste is, dat de polarisatiekrommen van het actieve en passieve materiaal bij de lage elektrodepotentialen zullen samenvallen. In het transpassieve gebied zullen de "actieve" en "passieve" polarisatiekromme weer samenvallen omdat in beide gevallen dezelfde reactie plaatsvindt(15).Het gedrag dat ontstaat doordat het oppervlak een gemengd karakter heeft, kan worden voorgesteld door de invoering van een percentuele verdeling van actief en passief oppervlak.In figuur 26 zijn de stromen aangegeven voor de gevallen met een passief,een 80% passief,een 50% passief en een actief oppervlak.Alleen de anodische stromen veranderen, de kathodische deelreactie blijft onveranderd. De corrosiepotentiaal van een passief oppervlak is de gemeten corrosiepotentiaal E cor., 1. Bij een passief/actief verhouding 80/20 daalt de corrosiepotentiaal tot E cor.,2 Een passief/actief verhouding 50/50 doet de corrosiepotentiaal nog verder dalen tot Ecor., 3. Bij een volledig actief oppervlak behoort de corrosiepotentiaal E cor.,4. De overgang van volledig passief naar 80% passief veroorzaakt een grotere daling van de elektrodepotentiaal dan de overgang van 80% passief naar 50% passief.Hetzelfde geldt voor de overgangen van 80% passief naar 50% passief en 50% passief naar volledig actief.

Graf en Springe(18) hebben onderzoek verricht aan het austenitische,roestvaste staal 4306 in kokend MgCl₂ bij een temperatuur van 142°C.De auteurs gaan uit van een mechanisme waarin een anodische reactie aan de scheurtip plaats heeft, het materiaal lost ter plaatse op.De kathodische reactie heeft plaats op passieve scheurwanden. Afhankelijk van de vervormingssnelheid zal vergroting van het actieve oppervlak de corrosiepotentiaal doen dalen. Zij komen tot de conclusie, dat de anodische stroom stijgt bij toenemende reksnelheid. Deze bewering wordt ondersteund door de resultaten van hun polarisatiemetingen, die zij aan deformerende elektroden uitvoerden. Bij toenemende reksnelheid daalt de corrosiepotentiaal.

De twee bovenstaande verklaringen vertonen een sterke overeenkomst.

-39-

Het scherpe minimum in de elektrodepotentiaal, dat optreedt bij de breuk, is eenvoudig te verklaren. Bij breuk ontstaat plotseling een grote hoeveelheid onbeschermd oppervlak, dat gepassiveerd moet worden. Het oppervlak van de restbreuk zal de elektrodepotentiaal van onbeschermd materiaal aannemen. Al naar gelang de passivering vordert, zal de elektrodepotentiaal stijgen. Bij volledige passivering wordt de corrosiepotentiaal E_0 weer bereikt.

De invloed van kathodische bescherming

6.2.

Uit de figuren 14 en 15 blijkt dat kathodische bescherming effectief kan zijn.

Wanneer de trekproeven in de 35,5 gew.% MgCl₂-oplossing worden uitgevoerd bij een elektrodepotentiaal die positiever is dan de Ecor., pl., dan zal het resultaat slechter zijn dan in de onbeschermde toestand. Het breukvlak dat op deze wijze onstaat wordt getoond in figuur 28 (blz.41). Verlaagt men de elektrodepotentot de waarde van E cor.,pl., dan is de breekrek van vergelijkbare waarde met de breekrek zoals die wordt verkregen in de onbeschermde toestand.Het bijbehorende breukvlak vertoont ook veel overeenkomst met de onbeschermde toestand, vergelijk de figuren 29(blz41) en 20.Een verdere verlaging van de elektrodepotentiaal tot 10mV beneden de E cor., pl., geeft een volledige bescherming. De elektrodepotentiaal die volledige bescherming geeft noemt men de kritische elektrodepotentiaal Ekrit. Een elektrodepotentiaal met een waarde tussen E cor.,pl. en E krit. geeft een gedeeltelijke bescherming.De breukvlakken zoals ze ontstaan bij gedeeltelijke en volledige bescherming worden getoond in de figuren 30 en 31 (blz.42).

Uitvoering van deze proeven in de 35,5 gew.% $MgCl_2$ + 0,lgew.%Naloplossing geeft gelijksoortige resultaten.Wordt de proef uigevoerd bij een elektrodepotentiaal die positiever is dan de $E_{cor.,pl.}$, dan is het verkregen resultaat een verslechtering ten opzichte van de onbeschermde toestand.Verlaging van de elek-

-40-



Fig.28.Het breukvlak zoals dat ontstaat bij AISI 304 in een 35,5 gew.% MgCl₂-oplossing met een temperatuur van 123°C, een reksnelheid van 7,2.10⁻⁶/s en een elektrodepotentiaal van -120 mV NHE.Het breukvlak vertoont zeer veel spanniningscorrosie en een taaie restbreuk. V=40x.



Fig.29. Het breukvlak zoals dat ontstaat bij AISI 304 in een 35,5 gew.% MgCl₂-oplossing met een temperatuur van 123^OC, een reksnelheid van 7,2.10⁻⁶/s en een elektrodepotentiaal van -130 mV NHE.Het breukvlak vertoont transkristallijne spanningscorrosie. V=40x.



Fig.30. Het breukvlak zoals dat ontstaat bij AISI 304 in een 35,5 gew.% MgCl₂-oplossing met een temperatuur van 123^OC, een reksnelheid van 7,2.10⁻⁶/s en een elektrodepotentiaal van -135 mV NHE.De proefstaaf vertoont duidelijke kenmerken van een taaie breuk , maar ook nog sporen van spanningscorrosie. V=40x.



Fig. 31. Het breukvlak zoals dat ontstaat bij AISI 304 in een 35,5 gew.% MgCl₂-oplossing met een temperatuur van 123^OC, een reksnelheid van 7,2.10⁻⁶/s en een elektrodepotentiaal van -140 mV NHE.De proefstaaf vertoont geen spanningscorrosie. V=40x.

-42-

trodepotentiaal tot beneden de E_{cor.,pl.} geeft een geringe verbetering te zien. Is de elektrodepotentiaal 10 mV negatiever dan de E_{cor.,pl.} dan is de bescherming volledig. De figuren 32, 33 en 34 (blz. 44 en 45) illustreren de resultaten van deze proeven. De vorm van de breuk en het oppervlak geven additionele informatie.

De op deze wijze gevonden kritische elektrodepotentialen hebben voor de 35,5 gew. % MgCl₂-oplossing de waarde -140 mV NHE en voor de 35,5 gew. % MgCl₂ + 0,1 gew. % NaI-oplossing de waarde -120 mV NHE. Vergelijking van de figuren 14, 15 en 17 laat zien, dat het verschil tussen de respectievelijke waarden van E_{krit}. even groot is als het verschil tussen de respectievelijke waarden van E_{cor.,pl}. in de twee oplossingen. De bij deze proefnemingen gevonden waarden voor E_{krit}. blijken afhankelijk te zijn van de gebruikte oplossing en de E_{cor.,pl}. De E_{cor.,pl}. is afhankelijk van de gebruikte reksnelheid. De gevonden waarden voor E_{krit}. zijn dus alleen geldig onder de beschreven proefomstandigheden.

Uhlig en Cook (19) verrichtten proeven met "C-shape" testmateriaal van AISI 304 in kokend MgCl₂ met een temperatuur van 130 0 C. Deze "C-shape" proefstukken werden gemaakt door de proefplaatjes in een permanente C-vorm te buigen en ze daarna met veren op spanning te houden. Zij vonden een kritische elektrodepotentiaal van -145 mV NHE, Trabanelli (20) vond een kritische elektrodepotentiaal van -120 mV NHE; hij verrichtte zijn constante belastingproeven met AISI 304 in kokend MgCl, met een temperatuur van 130°C. Graf en Springe (18) vinden een kritische elektrodepotentiaal van -147 mV NHE; zij hebben hierover de volgende theorie ontwikkeld. Spanningscorrosie ontstaat doordat aan de deformerende scheurtip een anodisch proces plaats heeft, terwijl zich aan de passieve scheurwanden de kathodische deelreactie voltrekt. Zij beschouwen de kritische elektrodepotentiaal als de elektrodepotentiaal waarbeneden geen elektrochemisch verschil meer bestaat tussen deformerend en niet-defor-

-43-



Fig. 32: Het breukvlak, zoals dat ont**st**aat bij AISI 304 in een 35,5 gew. % MgCl₂+0,1 gew. % NaI -oplossing met een temperatuur van 123 ⁰C, een reksnelheid van 7,2 . 10⁻⁶ /s en een elektrodepotentiaal van -105 mV NHE. Het oppervlak vertoont zeer veel transkristallijne spanningscorrosie. V=50x



Fig. 33: Het breukvlak, zoals
dat ontstaat bij AISI 304 in
een 35,5 gew. % MgCl₂+0,1 gew.
% NaI met een temperatuur van
123 ⁰C, een reksnelheid van 7,2
. 10⁻⁶ /s en een elektrodepotentiaal van -115 mV NHE. Het
oppervlak vertoont weinig
transkristallijne spanningscorrosie en een taaie restbreuk.
V=50x

-44---



Fig. 34: Het breukvlak, zoals
dat ontstaat bij AISI 304 in
een 35,5 gew. % MgCl₂+0,1 gew.
% NaI -oplossing met een temperatuur van 123 ⁰C, een reksnelheid van 7,2 . 10⁻⁶ /s en
een elektrodepotentiaal van
-120 mV NHE. Het oppervlak
vertoont geen spanningscorrosie.
V=50x



Fig. 35: Het breukvlak, zoals dat ontstaat bij AISI 304 in glycerine met een temperatuur van 123 ⁰C. De breuk is volledig taai.

V=40x

-45-

merend materiaal. Gezien de theorie die de auteurs aanhangen, moet dit de elektrodepotentiaal zijn waarbij de actief-passief overgang van het niet-deformerende materiaal plaats heeft. Bij een elektrodepotentiaal beneden deze overgangswaarde is het totale oppervlak actief. Een verschil in oplossnelheid tussen de scheurtip en de scheurwanden is dientengevolge onmogelijk, en spanningscorrosie zal niet optreden. Kathodische bescherming betekent in dit geval een activering van het passieve deel van het oppervlak; hierdoor zal in plaats van spanningscorrosie een normale, gelijkmatige aantasting van het oppervlak plaats vinden.

De invloed van inhibitoren

6.3.

Het effect van de verscheidene toevoegingen blijkt duidelijk uit figuur 16.

De inhibitor NaAc is niet in staat het spanningscorrosieproces tegen te houden, ongeacht de hoeveelheid. NaI en NaNO₃ hebben wel een gunstige uitwerking. Er ontstaat geen spanningscorrosie meer na toevoeging van 0,1 gew. % NaI of van 0,6 gew. % NaNO₃. Het effect van toevoeging van inhibitoren wordt eveneens getoond in de figuren 36 t/m 39 (blz. 47,48 en 49). Ter vergelijking wordt in figuur 35 (blz. 45) het breukvlak getoond, zoals dat ontstaat in glycerine bij een temperatuur van 123 ^OC en een reksnelheid van 7.2 . 10^{-6} /s.

De literatuur is niet eenduidig over het effect van inhibitoren. Uhlig en Cook (19) hebben de invloed van bovengenoemde inhibitoren onderzocht; hun resultaten verschillen aanzienlijk van de onze. Zij verkrijgen volledige inhibitering na toevoeging van 2,3 gew. % NaNO₃ of 3,8 gew. % NaI of 0,1 gew. % NaAc. Het verschil in de resultaten ligt aan de toegevoegde hoeveelheden nodig voor volledige bescherming en aan het feit dat NaAc volgens Uhlig en Cook effectief is. Staehle refereert aan een ander onderzoek, verricht door Agarwala en Uhlig (21), waarin nog grotere hoeveelheden nodig zijn voordat volledige bescherming

-46--





Fig. 36: Het breukvlak, zoals dat ontstaat bij AISI 304 in een 35,5 gew. % MgCl₂+0,1 gew. % NaNO₃ -oplossing met een temperatuur van 123 ⁰C en een reksnelheid van 7,2 . 10⁻⁶ /s. De breuk vertoont duidelijk insnoering maar ook spanningscorrosie. V=40x



Fig. 36a: Het in figuur 36 getoonde breukvlak wordt hier aan de rand nader getoond. Vanaf de rand ziet men een gemengd oppervlak met trans- en interkristallijne spanningscorrosie overgaan in een taaie breuk. V=300x



Fig. 37: Het breukvlak, zoals dat ontstaat bij AISI 304 in een 35,5 gew. % MgCl₂+0,5 gew. % NaNO₃ -oplossing met een temperatuur van 123 ⁰C en een reksnelheid van 7.2 . 10^{-6} /s. Het breukvlak toont nog slechts sporadisch spanningscorrosie. V=40x



Fig. 38: Het breukvlak, zoals dat ontstaat bij AISI 304 in eer 35,5 gew. % MgCl₂+0,6 gew. % NaNO₃ -oplossing met een tempera tuur van 123 ⁰C en een reksnelheid van 7,2 . 10^{-6} /s. Het oppervlak vertoont geen spanningscorrosie.

V=40x





Fig. 39: Het breukvlak, zoals dat ontstaat bij AISI 304 in een 35,5 gew. % MgCl₂+0,1 gew. % NaI -oplossing met een temperatuur van 123 ^OC en een reksnelheid van 7,2 . 10^{-6} /s. Het breukvlak vertoont slechts 'dimples', er is geen sprake van spanningscorrosie.

V=40x

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	gew. % ⁺ /-	gew. % +/	gew. % ⁺ /-	gew. % +/
NaNO ₃	0,6 +	2,3 +	4,0 +	0,1 -
NaI	0,1 +	3,8 +	6,0 +	0,1 +
NaAc	2,0 -	1,0 +	1,7 +	
	Dencher C.S.R. 35,5 gew. % MgCl ₂ 123 ⁰ C	Cook en Uhlig C-shape kokend MgCl ₂ 130 ⁰ C	Agarwala en Uhlig kokend MgCl ₂ 130 ⁰ C	Pinard constante belas- ting 30 gew. % MgCl ₂ 105 ⁰ C

Tabel 2: Vergelijking van de verschillende resultaten die door toevoeging van inhibitoren door de respectievelijke onderzoekers zijn verkregen.

wordt verkregen.

Uhlig en Cook (19), voorstanders van het adsorptiemechanisme, verklaren de werking van inhibitoren aan de hand van het "competitive-adsorption" model. De kritische elektrodepotentiaal wordt in dit model beschouwd als de potentiaal waarboven specifieke adsorptie van de Cl-ionen aan de scheurtip mogelijk wordt. Wanneer er ook andere anionen aanwezig zijn, welke op zich geen spanningscorrosie veroorzaken, zal er een "competitie" ontstaan tussen alle aanwezige anionen om de beschikbare adsorptieplaatsen. Spanningscorrosie treedt alleen op indien aan het materiaaloppervlak een minimale Cl-ionen concentratie bestaat. In de geinhibiteerde toestand zal dat alleen bereikt worden wanneer de elektrodepotentiaal verhoogd wordt. Als de corrosiepotentiaal positiever is dan de kritische elektrodepotentiaal,ontstaat er spanningscorrosie. De werking van inhibitoren berust op het feit dat door de toevoeging de kritische elektrodepotentiaal positiever wordt dan de corrosiepotentiaal. De resultaten van Pinard (22) komen overeen met onze bevindingen,

In een door Trabanelli (20) beschreven onderzoek wordt met behulp van polarisatiemetingen en constante belasting-proeven het effect van inhibitoren onderzocht. Het beproevingsmilieu was kokende MgCl₂ met een temperatuur van 130 0 C. De toevoegingen zijn overwegend organisch en geven vaak goede resultaten; in ons onderzoek zijn organische inhibitoren buiten beschouwing gelaten. De enige anorganische inhibitor die Trabanelli onderzocht was KI, en wel in de concentraties 10^{-3} en 10^{-4} M. KI was effectief in vergroten van de tijd-tot-breuk (ongeveer 2,5x). Ook Pinard (22) was tot de conclusie gekomen dat KI een goede inhibitor is en qua uitwerking overeenkomt met Nal. Trabanelli concludeert dat alle inhibitoren de kathodische deelreactie vertragen. Maar tevens stelt hij dat spanningscorrosie alleen voorkomen kan worden door inhibitering van de anodische deelreactie. Deze bewering is gebaseerd op het "competitive adsorption" model.

Tabel 2 (blz. 49) geeft de verschillende proefomstandigheden en resultaten nog eens schematisch weer. Men dient hierbij te bedenken dat bij proeven als die onder constante belasting, direct na onderdompeling in het beproevingsmilieu de spanningscorrosie aanvangt. Bij de C.S.R.-methode wordt ongeveer een half uur gewacht voordat met het rekken van de proefstaaf wordt begonnen. Dit tijdsverschil kan van invloed zijn op de vorming van beschermende films.

In figuur 17 (blz. 28) wordt het verloop van de elektrodepotentiaal tijdens de trekproeven in 35,5 gew. % MgCl₂-,35,5 gew. % MgCl₂+0,6 NaNO₃-en 35,5 gew. % MgCl₂+0,1 gew. % NaI-oplossingen getoond. Het is duidelijk te zien, dat de corrosiepotentiaal E₀ aanzienlijk positiever wordt door de toevoeging van de inhibitor. De mate waarin de corrosiepotentiaal daalt bij de aanvang van de plastische deformatie hangt af van het beproevingsmilieu. In ongeinhibiteerde toestand is de daling 30 mV, geinhibiteerd met 0,1 gew. % NaI: 35 mV, en geïnhibiteerd met 0,6 gew. % NaNO3: 20 mV. Bij deze laatste proef wordt na het bereiken van de treksterkte een kleine daling van de elektrodepotentiaal geconstateerd. Bij breuk vindt men in alle gevallen een scherp minimum in het verloop van de elektrodepotentiaal. Kort na de breuk neemt de elektrodepotentiaal weer snel toe tot de waarde, zoals die werd gemeten voor de aanvang van de proef. Vergelijking van deze resultaten met gegevens uit de literatuur is, vanwege de verschillende proefomstandigheden, niet eenvoudig. Uhlig en Cook (19) constateren dat toevoeging van 2 gew. % NaNO3 de corrosiepotentiaal verhoogt tot -60 mV NHE. Toevoeging van 5 gew. % NaNO3 geeft een corrosiepotentiaal van -80 mV NHE. In ongeinhibiteerde toestand maten deze onderzoekers een corrosiepotentiaal van -110 mV NHE. In hun meetresultaten geven de auteurs de variaties van de gemeten corrosiepotentialen aan. Gezien de grootte van deze variaties moet dit bijzondere verloop van de corrosiepotentiaal met de nodige voorzichtigheid beschouwd worden. Pinard (22) constateert, na toevoeging van 0,1 gew. % NaI een stijging van de corrosiepoten-

-51-

tiaal van ongeveer 25 mV, dit meten wij ook in onze proeven.

De polarisatiemetingen.

6.4.

In figuur 18 komt duidelijk uit, dat de polarisatiekrommen goed reproduceerbaar zijn. Wat opvalt is het verschil in de waarden van de corrosie- en de pittingpotentiaal, die in twee verschillende oplossingen worden gemeten. De corrosiepotentiaal in de 35,5 gew. % MgCl₂ -oplossing varieert tussen -95 en -145 mV NHE. De pittingpotentiaal in deze oplossing heeft de waarde -75 mV NHE, en vertoont slechts kleine variaties. Voegt men aan deze oplossing 0,1 gew. % NaI toe, dan stijgen zowel de corrosie- als de pittingpotentiaal tot respectievelijk -65 en -55 mV NHE.

In figuur 18 kunnen de ongeïnhibiteerde en de geïnhibiteerde polarisatiekrommen vergeleken worden. Er is ternauwernood sprake van inhibitering van de kathodische reactie. De verhoging van de corrosiepotentiaal zou op inhibitering van de anodische reactie kunnen duiden. Dit is in overeenstemming met de eisen die Trabanelli (20) aan een effectieve inhibitor stelt. Bij de laagste elektrodepotentialen van de polarisatiemetingen werd een rechtlijnig E-log i verband geconstateerd. Door extrapolatie van dit lineaire gedrag naar de hogere waarden van de elektrodepotentialen is het mogelijk een indruk te krijgen van het verloop van de kathodische deelreactie. Deze wordt verondersteld te bestaan uit de reductie van H^+ -ionen tot H_2 -gas. Het verschil tussen de gemeten polarisatiekromme en de geconstrueerde kathodische deelreactie levert de anodische deelreactie. In de figuren 40a en 40b worden deze bewerkingen in beeld gebracht. In de ongeïnhibiteerde - zowel als in de geïnhibiteerde oplossing vertoont de anodische deelreactie een soort van passief gedrag.

-52-



Fig. 40a. De polarisatiekromme van AISI 304 in 35,5 gew.% MgCl₂oplossing met een temperatuur van 123^OC. Uitgaande van de gemeten polarisatiekromme zijn de theoretische anodische- en kathodische deelreacties berekend.

Onze metingen vertonen goede overeenkomst met de literatuur. Uhlig en Cook verrichtten polarisatiemetingen in kokende $MgCl_2^-$ en $MgCl_2 + 2$ gew.% NaAc oplossingen, beide met een temperatuur van $130^{\circ}C$. Zij constateerden geen verschil tussen de 2 gemeten polarisatiekrommen (19). Pinard (22) bestudeert het effect van kleine toevoegingen KI op de polarisatiekromme. Hij constateert dat door toevoeging van 10^{-3} M KI de corrosie- en pittingpotentiaal enkele 10-tallen mV's positiever worden. Pinard concludeert hieruit dat de anodische deelreactie geïnhibiteerd wordt door KI. Trabanelli (20) constateert dat de polarisatiekromme afhankelijk is van de elektrodepotentiaal waarop de meting wordt begonnen. Indien de polarisatiemeting wordt gestart bij een elektrodepotentiaal van -350 mV NHE, dan vertonen zijn en onze resultaten een sterke overeenkomst. Een hiervan sterk afwijkend resultaat wordt _ verkregen indien de polarisatiemeting wordt gestart bij een



Fig. 40 b. De polarisatiekromme van AISI 304 in een 35,5 gew.% MgCl₂ + 0,1 gew.% NaI-oplossing met een temperatuur van 123^oC. Uitgaande van de gemeten polarisatiekromme zijn de theoretische kathodische en anodische deelreacties berekend.

elektrodepotentiaal van -750 mV NHE. De anodische tak van deze polarisatiekromme wijst op een actief oppervlak. Trabanelli verklaart het verschil tussen de 2 polarisatiekrommen, door te veronderstellen dat tussen de elektrodepotentialen -750 en -350 mV NHE een film op het metaaloppervlak wordt gevormd. Een polarisatiemeting die wordt begonnen bij een elektrodepotentiaal van -350 mV NHE, wordt volgens Trabanelli verricht aan een niet-actief oppervlak. Wordt de polarisatiemeting daarentegen begonnen bij een elektrodepotentiaal van -750 mV NHE, dan is men bij de aanvang van de proef zeker van een actief oppervlak. Het is zeer de vraag of bij het bereiken van de elektrodepotentiaal waarbij de film gevormd wordt, het actieve karakter van het oppervlak behouden blijft. Hoar en Slater (15) verrichtten eveneens elektrochemische metingen aan een 18-8-staalsoort. Zij constateerden dat na onderdompeling van de elektrode in de MgCl2-oplossing, de elektrodepotentiaal in de loop van de tijd stijgt

tot een constante waarde. Dit zou kunnen duiden op de vorming van een passieve huid.Zij constateerden bovendien dat de polarisatiekrommen afhankelijk waren van de tijd die verstreek tussen de onderdompeling van de elektrode in de MgCl₂-oplossing en de aanvang van de werkelijke polarisatiemeting. Dit verschijnsel noemen zij "verouderen". De corrosiepotentiaal steeg ongeveer 60 mV indien de elektrode 30 minuten "verouderd" werd in de MgCl₂-oplossing.Hoar en Slater verrichtten hun proeven in een MgCl₂-oplossing (kookpunt 154^OC) bij een temperatuur van 140^OC en met een scansnelheid van 25 mV/min.,

Door ons is eveneens geconstateerd dat de elektrodepotentiaal van de proefstukken direct na de onderdompeling in het beproevingsmilieu, een stijgend verloop vertoont en zich langzaam een constante corrosiepotentiaal instelt.

De figuren 41 en 42 tonen de oppervlakken van de elektroden na afloop van de polarisatiemetingen. Duidelijk is het verschil in aantasting te zien tussen de ongeïnhibiteerde en de geïnhibiteerde elektrode (respectievelijk figuur 41 en figuur 42).



Fig. 41. Het oppervlak van de elektrode na afloop van de polarisatiemeting in een 35,5 gew.% MgCl₂-oplossing bij een temperatuur van 123^oC. $V=3\infty x$



Fig. 42. Het oppervlak van de elektrode na afloop van de polarisatiemeting in een 35,5 gew.% $MgCl_2$ +0,1 gew.% NaIoplossing bij een temperatuur van 123°C. \bigvee = 300×

Conclusies.

- 1. Binnen het bereik van de onderzochte reksnelheden $(7,2.10^{-5} t/m 7,2.10^{-8} / s)$ neemt de spanningscorrosiegevoeligheid van AISI 304, in een 35,5 gew. % MgCl₂ -oplossing met een temperatuur van 123⁰C, toe met afnemende reksnelheid.
- 2. Het optreden van spanningscorrosie aan AISI 304, in een 35,5 gew. % MgCl₂ -oplossing bij een temperatuur van 123 ⁰C en een reksnelheid van 7,2 . 10⁻⁶, is te voorkomen door kathodische bescherming. Daartoe dient een elektrodepotentiaal gekozen worden, die 10 mV negatiever is dan de corrosiepotentiaal van het plastisch deformerende materiaal. Deze kritische elektrodepotentiaal bedraagt onder genoemde omstandigheden -140 mV NHE. Door toevoeging van 0,1 gew. % NaI aan de oplossing verandert de kritische elektrodepotentiaal in -120 mV NHE.
- 3. Het optreden van spanningscorrosie aan AISI 304, in een 35,5 gew. % MgCl₂ -oplossing met een temperatuur van 123 ⁰C en een reksnelheid van 7,2 . 10⁻⁶ /s, is te voorkomen door toevoeging van 0,1 gew. % NaI of 0,6 gew. % NaNO₃ aan de oplossing.
- 4. Het verloop van de elektrodepotentiaal van AISI 304, in een 35,5 gew. % MgCl₂ -oplossing met een temperatuur van 123 ⁰C, tijdens de trekproeven is kwalitatief te verklaren aan de hand van het "slip-step" mechanisme en gegevens, verkregen uit de polarisatiemetingen.
- 5. De met de constante reksnelheid methode verkregen resultaten sluiten goed aan bij de gegevens uit de literatuur. De bruikbaarheid van deze methode, als een snelle en betrouwbare beproevingswijze wordt hiermee nog eens bevestigd.

Summary

8.

The stress-corrosion cracking susceptibility of the austenitic stainless steel AISI 304 and the ferritic stainless steel ORION 26-1 has been studied by means of the constant strain-rate method, using a 35,5 wt.% MgCl₂solution at a temperature of 123 $^{\circ}$ C.

The effect of the employed strain-rate was investigated as well as the influence of cathodic protection and the addition of inhibitors to the test solution.

The test results show that, in the range of the used strainrates above 7,2 \cdot 10⁻⁸ /s, the susceptibility increases on lowering the strainrate.

Cathodic protection proves to be an effectic way of preventing stress-corrosion cracking of AISI 304. At a strainrate of 7,2

. 10^{-6} /s and a temperature of 123 $^{\circ}$ C, the critical electrodepotential for this material in the 35,5 wt.% MgCl₂ -solution is -140 mV NHE; in the 35,5 wt.% MgCl₂+0,1 wt.% NaI -solution the critical electrodepotential is -120 mV NHE.

It was also found that the addition of 0,1 wt.% NaI or 0,6 wt.% NaNO₃ to the 35,5 wt.% MgCl₂ -solution was completely effective in preventing stress-corrosion cracking of AISI 304, tested at a strainrate of 7,2 . 10^{-6} /s.

The behavior of the electrodepotential, recorded during the tests, can be explained qualitively on the basis of the slipstep mechanism using the results of polarisation measurements. Scanning electronmicroscopy was used to study the fracture surfaces. The conclusions concerning the stress-corrosion susceptibility on the basis of the criteria of the lowered tensile strength and fracture strain, were confirmed by the SEMstudies.

The C.S.R.-method gave results that are in agreement with the findings of other testingmethods published in the literature.

Suggesties.

digheden met behulp van ESCA, en

Bij voortzetting van het onderzoek aan spanningscorrosie van roestvast staal kan een beter inzicht in het mechanisme worden verkregen door:

bestudering van de oppervlaktelagen onder verschillende omstan-

ļe

9.

2e

uitgebreide bestudering van de relaties tussen elektrodepotentiaal, tijd en mechanische spanning.

Meer algemene suggesties ten aanzien van het onderzoek zijn: - struktuuronderzoek rondom de breuk bij de verschillende reksnelheden, en

 het afbreken van de proef in verschillende stadia van de trekproef, teneinde inzicht te krijgen in het scheurgroeigedrag.
 Proeven met de reksnelheden 7,2 . 10⁻⁹ /s en 7,2 . 10⁻¹⁰ /s kunnen waarschijnlijk meer inzicht verschaffen in deze materie.

Dan dienen echter uitgebreide voorzorgsmaatregelen getroffen te worden om constante proefomstandigheden te waarborgen.

a lui

Literatuurlijst

1	R.W. Staehle	The theory of stress corrosion cracking
		in alloys, Ed. J.C. Scully, Nato, Brussels
		1971, 225.
2	R.W. Staehle	The theory of stress corrosion cracking
		in alloys, Ed. J.C. Scully, Nato, Brussels
		1971, 226.
3	A.J.A. Mom	Afstudeerverslag Tussenafdeling der Metaal-
		kunde, Technische Hogeschool Delft, 1975.
4	D.A. Vaughan et al.	Corrosion <u>19</u> (1963), 315.
. 5	M. Marek, R.F. Hoch-	
	man	Corrosion <u>26</u> (1970), 5.
6	H.H. Uhlig	Fundamental Aspects of Stress Corrosion
		Cracking, Ed. R.W. Staehle, A.J. Forty,
		D. van Rooyen, The Ohio State University,
		NACE (1969), 86.
7	N.A. Nielsen	Corrosion 20 (1964), 105.
8	P.R. Swann	Corrosion 19 (1963), 373.
9	R.W. Staehle	The theory of stress corrosion cracking
	· · · · · · ·	in alloys, Ed. J.C. Scully, Nato Brussels,
		1971, 251
10	J.C. Scully	Corrosion Science 15 (1975), 207
11	J.C. Scully	The theory of stress corrosion cracking
•		in alloys, Ed. J.C. Scully, Nato, Brussels,
		1971, 1.
12	M. Takano	Corrosion <u>30</u> (1974), 441.
13	W.A. Schultze, H.F.H.	
	Pelt ·	Corrosie en bescherming tegen corrosie,
	•	Technische Hogeschool Delft, 1971, 136
14	W.A. Schultze, H.F.H.	
	Pelt	Corrosie en bescherming tegen corrosie
		Technische Hogeschool Delft, 1971, 139.
15	T.P. Hoar, J.E. ,	
	Slater	Corrosion Science 14 (1975), 415.
16	K. Hasjimoto	Corrosion <u>31</u> (1975), 398.
17	F. Stalder, D.J.	
	Duquette	Corrosion 33 (1977), 67.

18	L.Graf,G.Springe	Fundamental aspects of stress corrosion
		cracking, (Ed. R.W. Staehle, A.J. Forty,
		D. van Rooyen), The Ohio State University,
		NACE (1969), 335.
19	H.H. Uhlig, E.W. Cook	Journal of the Electrochemical Society,
		116 (1969), 173.
20	G. Trabanelli	Corrosion Inhibitors, 25 th Anniversary
		Cebelcor, Cebelcor 1976, Brussels, 94.
21	V.S. Agarwala, H.H.	
	Uhlig	Master of Science Thesis, Massachusetts
		Institute of Technology, 1966.
22	J.L. Pinard	Memoires Scientifiques Revue Metallurgique
		69 (1972), 425.
23	J.Ranvier	Thése Faculté des Sciences M.I.P.C.,
		Università de Diton 1076

· •

\$

.

ана стана стан Стана стан •

-61--