

KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN – EGKS
COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES – CECA
COMMISSIONE DELLE COMUNITÀ EUROPEE – CECA
COMMISSIE VAN DE EUROPESE GEMEENSCHAPPEN – EGKS
COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES – ECSC

**STAHLKONGRESS
CONGRES ACIER
CONGRESSO ACCIAIO 1968
STAALCONGRES
STEEL CONGRESS**

Stahl in der chemischen Industrie

L'acier dans les industries chimiques

L'acciaio nell'industria chimica

Staal in de chemische industrie

Steel in the Chemical Industry

**Luxembourg
9-11.7.1968**

COMMISSION DES
COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES
CECA

Congrès acier 1968

L'acier dans les industries chimiques

LUXEMBOURG
9-11 juillet 1968

KOMMISSION DER
EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN
EGKS

Stahlkongreß 1968

Stahl in der chemischen Industrie

LUXEMBURG
9.-11. Juli 1968

XK05120055AC

COMMISSIONE DELLE
COMUNITÀ EUROPEE
CECA

Congresso acciaio 1968

L'acciaio nell'industria chimica

LUSSEMBURGO
9-11 luglio 1968

COMMISSIE VAN DE
EUROPESE GEMEENSCHAPPEN
EGKS

Staalcongres 1968

Staal in de chemische industrie

LUXEMBURG
9-11 juli 1968

COMMISSION OF THE
EUROPEAN COMMUNITIES
ECSC

Steel Congress 1968

Steel in the Chemical Industry

LUXEMBOURG
July 9-11, 1968

Übersicht / Sommaire / Sommario / Overzicht / Summary

Inhalt / Table des matières / Indice / Inhoud / Contents	15
1 Eröffnungsansprachen / Allocutions d'ouverture / Allocuzioni di apertura / Openings- toespraken / Opening addresses	23
2 Arbeiten des Kongresses / Travaux du congrès / Lavori del congresso / Werkzaam- heden van het congres / Proceedings of the congress	35
— Beanspruchung durch hohe polyaxiale Spannungen Sollicitations par de hautes tensions polyaxiales Sollecitazioni da azioni poliassiali di entità elevata Belasting door hoge poly-axiale spanningen Stress and strain caused by high polyaxial pressures	53
— Beanspruchung durch hohe und tiefe Temperaturen Sollicitations par les hautes et basses températures Sollecitazioni da alte o basse temperature Belasting door hoge en lage temperaturen Stress and strain caused by high and low temperatures	281
— Beanspruchung durch chemische Einwirkungen — Theoretische Studien Sollicitations par les agressions chimiques — Études théoriques Sollecitazioni da aggressioni chimiche — Studi teorici Belasting door chemische aantasting — Theoretische studies Stress and strain caused by chemical attack — Theoretical studies	575
— Beanspruchung durch chemische Einwirkungen — Praktische Studien Sollicitations par les agressions chimiques — Études pratiques Sollecitazioni da azioni chimiche — Studi pratici Belasting door chemische aantasting — Praktische studies Stress and strain caused by chemical attack — Practical studies	773
3 Zusammenfassung der Kongreßarbeiten und Schlußansprachen / Conclusions des travaux du congrès et discours de clôture / Conclusioni dei lavori del congresso e discorsi di chiusura / Conclusies van de werkzaamheden van het congres en slottoespraken / Conclusions from the the congress proceedings and closing addresses	965

Inhalt / Table des matières / Indice / Inhoud / Contents

Eröffnungsansprachen / Allocutions d'ouverture / Allocuzioni di apertura / Openings- toespraken / Opening addresses	23		
<i>Jean Rey</i>			
<i>Président de la Commission des Communautés européennes</i>	25		
<i>Pierre Werner</i>			
<i>Président du gouvernement luxembourgeois</i>	29		
<i>Pietro Campilli</i>			
<i>Presidente del congresso</i>	31		
Arbeiten des Kongresses / Travaux du congrès / Lavori del congresso / Werkzaam- heden van het congres / Proceedings of the congress	35		
Einleitung / Introduction / Introduzione / Inleiding	37		
<i>C.F. Freiherr von Weizsäcker</i>			
Die Wissenschaft als ethisches Problem	39		
<i>R. Zoja</i>			
Lo sviluppo della ricerca	46		
Beanspruchung durch hohe polyaxiale Spannungen Sollicitations par de hautes tensions polyaxiales Sollecitazioni da azioni poliassiali di entità elevata Belasting door hoge poly-axiale spanningen Stress and strain caused by high polyaxial pressures			
<i>W. Ludewig</i>			
Einleitung	57		
<i>H. Spähn / J. Class</i>			
Einige Gesichtspunkte für die Auswahl von Stählen in der chemischen Höchstdruck- technik	59		
<i>L. Deffet / J. Gouzou</i>			
Étude de la déformation et de la rupture de l'acier à partir de l'examen du compor- tement des cylindres à parois épaisses soumis à des pressions élevées	73		
<i>H. de Leiris</i>			
Mode d'expression du degré de triaxialité des contraintes	83		
— H. Spähn / J. Class	87	— J. Gouzou	91
— Dietmar Sturm	88	— R.J. Klein-Wassink	93
— L. Deffet	90	— J. Gouzou	93
— Michel Hubert	91	— H. Schnadt	93

— J. Gouzou	94	— K. Schaar	97
— K. Schaar	94	— J. Class	97
— H. Spähn	95	— K. Schaar	98
— H. Schnadt	95	— H. Schnadt	98
— R.J. Klein-Wassink	96	— Stromeyer	99
— H. Spähn	96	— Kühn	99
— R.J. Klein-Wassink	97	— F.F. Westendorp	100

J.F. Lancaster / R.W. Nichols

Fabrication of pressure-resistant holders	101
---	-----

F. Montechiaro / A. Somigli

Ricerche su corpi a pressione e studio sulla scelta dei materiali. Prove estensimetriche di serbatoi portati sino al collasso. Comparazioni fra acciai normalizzati e bonificati ; definizione dei parametri fondamentali per la qualificazione degli acciai in relazione ai moderni orientamenti per i criteri di progetto	126
---	-----

J.J. de Cadenet

Comportement mécanique des aciers inoxydables austénitiques et bases de calcul pour leur utilisation dans la construction des récipients sous pression, par comparaison avec les aciers de traitement	145
---	-----

K. Schaar

Vergleiche von nationalen Sicherheitsvorschriften in Europa für Höchstdruckanlagen	159
--	-----

— F. Brühl	168	— Manfred Birker	176
— J. Caldwell	168	— H. Spähn	178
— H.C. van Elst	170	— J. Class	178
— J. Class	170	— J.F. Lancaster	179
— D.E. Witkin	171	— Jan Jonson	179
— B. Crawshaw	171	— Dietmar Sturm	182
— J. Degenkolbe	172		

M. Inagaki

The use of high-resistance steel for welding high pressure installations	184
--	-----

R. Noël

Conception et fabrication des appareils à pression à virole multicouche du type « Multiwall »	209
---	-----

F. Brühl

Hochfeste schweißbare Baustähle für Chemieanlagen	228
---	-----

C.A. Verbraak / H.C. van Elst / J.W. Schinkel

High-yield-point steels for the fabrication of pressure vessels	235
---	-----

— Gerhard Oehler	251	— Siegfried Dittrich	256
— P. de Marneffe	253	— K.A. Ebert	257
— J.F. Lancaster	254	— P. de Marneffe	257
— D.T. Llewellyn	255	— J.F. Lancaster	257
— K.A. Ebert	255	— J. Class	258
— H.C. van Elst	256	— Olof Hellstroem	258
— J. Class	256	— K. Schaar	259

— J. Class	259	— F.M. Burdekin	267
— A. Rabey	260	— R. Noël	267
— K.A. Ebert	260	— J.J. de Cadenet	268
— K. Schaar	261	— K. Schaar	269
— J.F. Lancaster	261	— H.C. van Elst	269
— Olof Hellstroem	262	— J.F. Lancaster	269
— J.E. Russell	262	— G. Denoor	270
— K. Schaar	263	— Peter Vierling	270
— F.M. Burdekin	263	— R. Noël	273
— Claude Leymonie	263	— H. Spähn	275
— Richard Weck	264	— Donald E. Witkin	275
— J. Class	264	— Gerhard Stahl	276
— Richard Weck	265	— J.J. de Cadenet	276
— H. Spähn	266	— K. Schaar	277
— J.F. Lancaster	266	— G. Bräuner	277
— H. Schnadt	266	— W. Dörrscheidt	278

Beanspruchung durch hohe und tiefe Temperaturen

Sollicitations par les hautes et basses températures

Sollecitazioni da alte o basse temperature

Belasting door hoge en lage temperaturen

Stress and strain caused by high and low temperatures

H.A. Barth

Stahlauswahlen für Apparate unter tiefen Betriebstemperaturen 285

J. Caillaud / X. Waché

Utilisation de l'Invar cryogénique pour la réalisation des cuves de stockage et de transport maritime de gaz liquéfiés 298

G. Cattro / G. Cesti

Influenza della disossidazione sotto vuoto sulle caratteristiche degli acciai alle basse temperature 316

W.A. Derungs

Criteria voor de selectie van staalsoorten, toegepast voor apparaten in de chemische industrie en aardolie-industrie bij lage temperaturen of voor gevaarlijke en agressieve producten 328

— J. Caillaud	355	— Gerhard Stahl	367
— A. Randak	355	— Guingand	367
— W.A. Derungs	355	— G. Cattro	367
— H.A. Barth	356	— Henri Lejay	368
— A. Randak	356	— G. Cesti	368
— H.A. Barth	356	— Claude Leymonie	369
— H. Schnadt	357	— W.A. Derungs	369
— H.A. Barth	357	— A. Randak	370
— J. Caillaud	360	— C. Edeleanu	370
— Werner Neuhaus	360	— Jan Jonson	370
— W.A. Derungs	362	— C. Edeleanu	371
— J. Caillaud	362	— J. Caillaud	371
— K.A. Ebert	364	— J. Ewald	372
— E. Heitz	365	— K.A. Ebert	374
— A. Randak	366	— B. Muesgen	381
— G. Swales	366		

W. Felix / T. Geiger

Einfluß der Zusammensetzung und des Gefügestands auf die Zeitstandfestigkeit und die Versprödungsneigung von CrMoV-legiertem Stahlguß — Ergebnisse von Langzeitversuchen bei 550 °C 382

F. Rinaldi / E. Biraghi

Saldature di acciai a precipitazione per impieghi ad alte temperature 403

P. Wagener

Aciers forgés et moulés ferritiques pour utilisation dans le domaine des températures inférieures à 580 °C 422

S. Yukawa

Selection of steels for steady and cyclic service at high temperatures 442

— C. Edeleanu	454	— W.A. Derungs	457
— J. Glen	455	— M. Caubo	457
— A. Randak	455	— W. Felix	458
— F. Rinaldi	456	— H. Disselmeyer	458
— L.M. Wyatt	456	— A. Matting / U. Krüger	461
— F. Rinaldi	457		

M. Caubo

Comportement aux températures comprises entre 575 °C et 600 °C d'un acier amélioré à 12 % de chrome 465

E.J. Dulis / L. Habraken

Aciers inoxydables martensitiques à durcissement structural 477

C. Edeleanu

Cast steel for high-temperature installations 505

— E.J. Dulis / L. Habraken	516	— M. Caubo	530
— C. Edeleanu	520	— Ewald Baerlecken	531
— E.J. Dulis / L. Habraken	520	— M. Caubo	531
— O.L. Bihet	521	— Rudolf Schinn	532
— E. Lister	522	— L. Gottignies	532
— W.A. Derungs	522	— M. Caubo	533
— J. Class	522	— F. Brühl	533
— Guingand	523	— J. Class	533
— C. Edeleanu	523	— M. Caubo	534
— A. Randak	523	— W. Felix	534
— C. Edeleanu	524	— M. Caubo	534
— G. Swales	524	— O.L. Bihet	535
— W.A. Derungs	524	— Rudolf Schinn	535
— Rudolf Schinn	525	— Ewald Baerlecken	535

J. Henderson

The development of an engineering theory for the creep of components 536

W. Siegfried

Über das Zusammenwirken der verschiedenen Elementarmechanismen bei der Bruchbildung bei erhöhter Temperatur unter Neutronenbestrahlung 553

— J. Henderson	566	— M. Geoffroy	571
— J. Class	567	— J. Henderson	571
— J. Henderson	567	— W. Siegfried	571
— W. Siegfried	567	— H. Schnadt	572
— L.M. Wyatt	568	— W. Siegfried	572
— J. Henderson	569	— Ake Josefsson	572
— P. Bonnet	569	— P. de Marneffe	573
— W. Siegfried	569	— L. Gottignies	573
— Paul Bettzieche	570	— W. Siegfried	574
— J. Ewald	570	— J. Henderson	574
— J. Henderson	570		

Beanspruchung durch chemische Einwirkungen — Theoretische Studien

Sollicitations par les agressions chimiques — Etudes théoriques

Sollecitazioni da aggressioni chimiche — Studi teorici

Belasting door chemische aantasting — Theoretische studies

Stress and strain caused by chemical attack — Theoretical studies

M. Pourbaix

Comportement électrochimique et corrosion des aciers non alliés et faiblement alliés en présence de solutions aqueuses et de matériaux humides 579

— E. Heitz	594	— Ch. Biver	597
— M. Pourbaix	594	— G. Bombara	597
— R. Piontelli	594	— M. Pourbaix	597
— M. Pourbaix	595		

A. Masi / F. Mancini

Tenore di ferrite e resistenza alla corrosione intergranulare degli acciai inossidabili austenitici 598

— R. Piontelli	610	— A. Bäuml	611
— R.W. Staehle	610	— H. Frinken	612
— A. Bäuml	610	— F. Mancini	612
— F. Mancini	611	— Alberto Tamba	612

R. Berger / C. Driesen

Quelques aspects nouveaux de la résistance des alliages ferreux aux attaques chimiques 613

— T.P. Hoar	628	— W. Schmidt	628
— R.W. Staehle	628		

R.W. Staehle

Current status of stress corrosion cracking of single phase iron-chromium-nickel alloys 631

— M. Pourbaix	641	— R.W. Staehle	642
— T.P. Hoar	641	— E.H. Phelps	643

A. Bäuml

Vergleichende Betrachtung der verschiedenen Korrosionsprüfverfahren unter Berücksichtigung der elektrochemischen Grundlagen 644

— R.W. Staehle	661	— R.W. Staehle	663
— H. Frinken	661	— H.-J. Rocha	663
— T.P. Hoar	662	— C.A. van Grieken	663
— A. Bäuml	662	— A. Bäuml	664

K. Bungardt / H.-J. Rocha

Korrosionsverhalten von passivierbaren Stählen in Lösungen			665
--	--	--	-----

— R. Piontelli	677	— Jacques Defranoux	678
— H.-J. Rocha	677	— K. Lorenz	679
— M. Pourbaix	677	— H.-J. Rocha	679
— H.-J. Rocha	678		

P. Lacombe

Corrosion comparée du fer et de ses alliages à haute température			680
--	--	--	-----

— M. Pourbaix	695	— P. Lacombe	695
---------------	-----	--------------	-----

J.-Ph. Berge

Corrosion des aciers et aciers inoxydables dans l'eau et la vapeur à haute température — Mécanisme et influence de certains facteurs métallurgiques et mécaniques			696
--	--	--	-----

— A. Bäuml	709	— L.M. Wyatt	710
— J.-Ph. Berge	709	— J.-Ph. Berge	710

G. Trabanelli

Les inhibiteurs de corrosion			711
------------------------------	--	--	-----

— E. Heitz	722	— Hakon Nord	723
— G. Trabanelli	722	— T.P. Hoar	730
— T.P. Hoar	722	— E.H. Phelps	730
— G. Trabanelli	723	— G. Trabanelli	730

E. Heitz

Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Korrosion in flüssigen Medien			731
--	--	--	-----

— Roberto Piontelli	746	— E. Heitz	747
— E. Heitz	746	— L.M. Wyatt	747
— A. Bäuml	746	— G. Bombara	747

I.L. Rosenfeld

Local corrosion of stainless steels			748
-------------------------------------	--	--	-----

— Roberto Piontelli	767	— I.L. Rosenfeld	768
— G. Bombara	768	— J.C. O'Connor	770

Beanspruchung durch chemische Einwirkungen — Praktische Studien

Sollicitations par les agressions chimiques — Etudes pratiques

Sollecitazioni da azioni chimiche — Studi pratici

Belasting door chemische aantasting — Praktische studies

Stress and strain caused by chemical attack — Practical studies

A. Rahmel

Das Verhalten von Stählen gegen Korrosion durch heiße Gase, Verbrennungsprodukte und Schmelzen			777
--	--	--	-----

J. Manenc

Structure et propriétés des calamines 786

— J. Manenc	797	— A. Rahmel	802
— G. Bombara	797	— A. Bäuml	803
— A. Rahmel	798	— A. Rahmel	803
— H. Keller	800	— D. Hirschfeld	804
— A. Rabey	800	— A. Rahmel	804
— J. Manenc	800	— D. Hirschfeld	805
— A. Rahmel	801	— A. Rahmel	805
— J. Manenc	801	— R. Castro	805
— A. Rahmel	801	— J. Manenc	806
— M. Pourbaix	802		

N.A. Long

Service conditions influencing the pitting corrosion of stainless steel steam surfaces condenser tubes 807

O. Steensland / L. Magnusson

Diagnose von Schadensfällen bei Wärmeaustauschern 821

— N.A. Long	832	— M. Pourbaix	835
— J. Hochmann	834	— E.H. Phelps	836
— A. Pourbaix	835		

W. Schuhknecht / H.G. Klinkner

Zur Frage Korrosion durch Salzlösungen im Steinkohlenbergbau 838

E.H. Phelps

Surface-protection methods for steels in the chemical industries 847

— Münster	861	— E.H. Phelps	862
— E.H. Phelps	861	— M. Pourbaix	863
— M. Pourbaix	862	— Dieter Herr	863
— D. Hirschfeld	862		

L. Matteoli

Corrosione delle saldature 864

— G. Bombara	884	— L.W. Glukman	887
— L. Matteoli	884	— S. Henrikson	888
— R.G. Baker	885	— T.P. Hoar	890
— Norbert Merbau	886	— A. Costa	890
— Halkes	886	— L. Matteoli	890
— A. Bäuml	887	— J. Hochmann	891

J. Hochmann

Aciers inoxydables austénitiques à caractéristiques mécaniques améliorées 892

W. Lumb / R.C. Gibson

Stainless steels with a microduplex structure 905

— H. Kohi	921	— J. Hochmann	928
— J. Hochmann	927	— Jan Jonson	928
— R. Oppenheim	927	— J. Hochmann	929
— G. Herbsleb	927	— T.P. Hoar	929

— J. Hochmann	929	— W. Lumb	932
— W. Lumb	929	— E.H. Phelps	932
— J. Hochmann	930	— W. Lumb	932
— J. Defranoux	931	— R. Oppenheim	933
— W. Lumb	931	— W. Lumb	933
— A. Rabey	931		

J. Defranoux

Introduction des notions de l'électrochimie moderne dans l'étude des problèmes pratiques de corrosion en milieu aqueux			934
--	--	--	-----

H. Keller

Methoden zur Auswahl von Werkstoffen für extreme chemische Beanspruchungen — Kritische Betrachtungen über die Eignung von Laboratoriumsversuchen, Betriebsversuchen, Korrosionstabellen zur Werkstoffauswahl			945
--	--	--	-----

— Hans Keller	953	— S. Henrikson	956
— M. Pourbaix	953	— J. Defranoux	956
— J. Defranoux	954	— S. Henrikson	956
— G. Herbsleb	955	— J. Defranoux	957
— J. Defranoux	955	— A. Bäuml	957

H. Grubitsch

Eisenkorrosion durch salzsäurehaltige Rauchgase (Modellversuche bei der Müllverbrennung)			958
--	--	--	-----

Zusammenfassung der Kongreßarbeiten und Schlußansprachen
 Conclusions des travaux du congrès et discours de clôture
 Conclusioni dei lavori del congresso e discorsi di chiusura
 Conclusies van de werkzaamheden van het congres en slottoespraken
 Conclusions from the congress proceedings and closing addresses

H. Herbiet, Rapporteur de la commission I

Sollicitations par de hautes tensions polyaxiales			967
---	--	--	-----

A. Randak, Berichterstatter der Fachgruppe II

Beanspruchung durch hohe und tiefe Temperaturen			971
---	--	--	-----

R. Piontelli, Relatore della commissione III

Sollecitazioni da aggressioni chimiche — Studi teorici			977
--	--	--	-----

R. Castro, Rapporteur de la commission IV

Sollicitations par les agressions chimiques — Études pratiques			983
--	--	--	-----

Pietro Campilli, Presidente del congresso

Discorso di chiusura			987
----------------------	--	--	-----

G. Colonna di Paliano, membro della Commissione delle Comunità europee

Allocuzione			991
-------------	--	--	-----

| *Eröffnungsansprachen*
Allocutions d'ouverture
Allocuzioni di apertura
Openingstoesperaken
Opening addresses

JEAN REY

Président de la Commission des Communautés européennes

Allocution

En ouvrant cette séance inaugurale du IV^e Congrès CECA organisé par nos Communautés et qui a pour objet « L'acier dans les industries chimiques », mon premier devoir est de saluer le Grand-Duc et la Grande-Duchesse de Luxembourg et de les remercier de bien vouloir, une fois de plus, assister à la séance inaugurale de cette grande manifestation. Monseigneur, votre présence dans cette réunion lui donne son importance et son caractère, et nous sommes frappés, mes collègues et moi, de voir une fois de plus que le Grand-Duc de Luxembourg s'intéresse non seulement à tous les problèmes qui concernent son pays, mais d'une façon si constante et depuis l'origine, à tout ce qui concerne les institutions européennes et le progrès de l'organisation de notre continent. Aussi voudrais-je dire à Leurs Altesses Royales combien nous sommes sensibles à leur présence et leur exprimer à la fois notre gratitude et notre respectueux et affectueux attachement.

Je me tourne ensuite vers Monsieur le Premier ministre. Je veux vous dire, cher Monsieur Werner, combien nous sommes honorés de votre présence et je voudrais dire non seulement au nom de mes prédécesseurs mais aussi au nom de mes collègues aujourd'hui rassemblés dans la nouvelle Commission unique, combien nous sommes frappés de l'attention, du soin et de l'intérêt que votre Gouvernement et vous-même avez apportés depuis tant d'années à tous les problèmes qui ont concerné d'abord la Haute Autorité et notre Communauté européenne du Charbon et de l'Acier ici à Luxembourg, et maintenant l'ensemble de nos trois Communautés, en cours de fusion. De toutes les manières, vous nous avez témoigné votre sympathie et votre attachement. Vous nous avez beaucoup aidé à organiser les Congrès précédents comme celui-ci ; je voulais vous en remercier, et vous remercier aussi de bien vouloir nous accueillir ce soir dans le cadre prestigieux et historique de la vieille abbaye d'Echternach.

Je voudrais ensuite rendre un hommage vibrant à la Haute Autorité dont nous sommes maintenant, mes collègues et moi, les successeurs. La Haute Autorité qui a été dans cette ville, depuis 1952, c'est-à-dire voilà déjà 16 ans, la première institution européenne, la première à organiser cette vie commune entre un organisme européen, les gouvernements de nos États membres et notre Parlement européen que représente aujourd'hui ici M. Wohlfart. Tant d'initiatives ont été prises par la Haute Autorité que nous avons un devoir de gratitude à son égard et à l'égard de ses membres, qu'ils fassent encore partie de notre Exécutif ou qu'au contraire, pour des raisons diverses, ils n'en soient plus membres. A eux tous, je voudrais dire combien nous sommes impressionnés des services qu'a rendus cette première grande institution européenne.

Au nombre de ces services, il y a l'organisation de ces Congrès de l'acier dont le IV^e commence aujourd'hui, initiative remarquable, bien organisée et bien conduite.

Je voudrais dire à Monsieur le Président Dino Del Bo, dernier président de la Haute Autorité et qui en a été l'auteur, nos sentiments de gratitude pour l'œuvre qui a été accomplie par lui dans une période difficile. J'exprime certainement la pensée de mes collègues en général, et de mon collègue et ami Guido Colonna di Paliano qui a maintenant dans notre maison la charge des grands problèmes industriels, comme la mienne en disant que notre présence ici indique la volonté de la Commission fusionnée de poursuivre les grandes activités dont l'initiative revient à la Haute Autorité.

Bien sûr, notre optique sera légèrement différente. Nos amis de la Haute Autorité avaient, de par la construction même du traité, un souci particulier dans le domaine du charbon et de

l'acier. Notre optique est nécessairement plus large, puisque maintenant c'est l'ensemble des secteurs économiques qui entre dans nos préoccupations. Mais déjà la Haute Autorité elle-même, débordant avec combien de raisons le cadre limité de ses activités, avait commencé à organiser ce Congrès qui touche à deux secteurs ressortissant l'un au traité CECA, et l'autre au traité de Rome. Quant à nous, il est certain que, tout en ayant des préoccupations plus générales que celles de nos prédécesseurs, nous continuerons avec le même dynamisme à nous occuper de ces grands secteurs qui intéressent l'industrie dans nos pays et la recherche scientifique.

Enfin, dans mes remerciements, je me tourne vers mon cher ami, le président du Congrès, Présidente Campilli. Je dois dire à Monsieur le professeur Campilli combien nous lui savons gré d'avoir bien voulu assumer la charge de la présidence de ce Congrès. Après M. Jeanneney, après M. Etzel, après M. Moens de Fernig, voilà que M. Campilli assure la présidence de ce Congrès, fort de l'autorité considérable acquise par tant de charges publiques dans son pays, fort aussi de son expérience communautaire comme premier président de la Banque européenne d'investissements.

Et maintenant je devrais peut-être dire quelque chose quant au fond de ces travaux mais je vais m'en garder, parce que je ne veux pas trop allonger cette première allocution, ni empiéter sur ce qui sera dit par les véritables organisateurs des travaux du Congrès lui-même.

Je me bornerai à trois remarques. La première, c'est que le Congrès se tient à la frontière de deux grands secteurs industriels, tous les deux en expansion, mais avec des tâches et des sorts distincts. Il se situe également à la frontière entre les problèmes de la recherche et les problèmes de l'industrie, et il traite ainsi de problèmes qui sont dans les temps que nous vivons, tout à fait à l'avant-plan de nos soucis et de nos curiosités intellectuelles, économiques et politiques.

Ma seconde remarque est que, sans doute, le développement de tout ce dont on va parler durant ces trois journées n'est possible que dans un cadre dépassant le cadre national et par conséquent, dans le cadre européen. Pour l'acier, les barrières douanières ont cessé d'exister depuis longtemps, tandis que pour la chimie elles ont été définitivement supprimées il y a quelques jours, le 1^{er} juillet. Mais l'existence d'un grand marché ne suffit pas, il faut encore que ce grand marché soit organisé et c'est là particulièrement que doit s'inscrire la tâche de l'Exécutif européen. Nous ne pouvons pas dormir sur ce succès du 1^{er} juillet, nous devons nécessairement faire en sorte que nos chercheurs et nos industries disposent de moyens organisés à l'intérieur de ce grand marché que nous avons créé. Je ne citerai que deux exemples parmi beaucoup d'autres : la suppression des barrières fiscales qui est la tâche peut-être la plus urgente que nous ayons, d'une part et d'autre part, la création d'un mécanisme juridique de société européenne, domaine dans lequel les progrès ont été trop lents et où il serait nécessaire que, dans les prochains mois, des progrès décisifs soient faits pour que l'on dispose enfin des instruments indispensables de développement économique et industriel.

Ma dernière remarque est relative à la date à laquelle ce Congrès se réunit. Il se réunit quelques jours après la célébration du 1^{er} juillet, achèvement de l'Union douanière dans la Communauté. Sans doute cette circonstance est-elle un peu assombrie, mais j'espère pouvoir dire seulement un peu, par les difficultés que traverse un de nos grands partenaires. Des mesures de restrictions ont dû être prises ou autorisées, notamment par la Commission, dans les derniers jours, dans des matières qui touchent d'une façon intime à la vie économique générale de la Communauté. Je crois pouvoir dire que, dans notre pensée et dans la pensée de notre partenaire de Paris, ces mesures sont limitées, qu'elles sont accidentelles, qu'elles sont temporaires, qu'elles ne porteront pas atteinte au fonctionnement véritable de notre union douanière. Nous espérons vivement que d'ici la fin de l'année déjà, elles apparaîtront comme un mauvais souvenir. En tout cas, notre Commission veillera à ce que les barrières inévitables qui ont dû être récemment rétablies soient absolument limitées au maximum.

Cela dit, le 1^{er} juillet est une grande date, c'est la date où 18 mois avant le calendrier fixé par le traité, nous arrivons à créer l'Union douanière, la mise en place de notre tarif extérieur, les premières réductions tarifaires du Kennedy round, un ensemble économique et politique d'une

importance évidente et qui nous appelle à de nouveaux devoirs, à de nouveaux espoirs aussi. C'est sur ces paroles optimistes que je voudrais achever ma brève introduction en adressant à M. le Président Campilli, à ceux qui l'entourent et à tous les congressistes qui sont venus de loin, d'une vingtaine de pays, à tous ces congressistes et à leur président, mes meilleurs vœux de succès pour leurs travaux.

Allocution

Comme les hommes, les institutions sont marquées d'une façon indélébile par le lieu de leur naissance. En patronnant ce IV^e Congrès de l'acier à Luxembourg, la Commission des Communautés européennes rend hommage à la première en date de ces Communautés, celle du Charbon et de l'Acier, en même temps qu'elle honore la ville et le pays où celle-ci a tenté ses premiers pas. Pour avoir accueilli les pionniers de la CECA, pour avoir fondé son destin économique sur l'acier, le gouvernement et le peuple luxembourgeois sont trop sensibles à tout ce qui touche à l'essor sidérurgique pour ne pas éprouver une satisfaction reconnaissante à voir se succéder dans l'enceinte de la capitale grand-ducale les Congrès consacrés aux problèmes de ce prestigieux métal de base. En présence et sous les auspices de Leurs Altesses Royales le Grand-Duc et la Grande-Duchesse de Luxembourg, je suis heureux d'être le porte-parole des autorités de ce pays pour souhaiter une cordiale bienvenue à tous les participants de ce Congrès. Je salue les éminentes personnalités politiques, scientifiques et industrielles qui contribuent, par leur pensée, par leur expérience, par leur prestige, à donner aux assises de l'acier leur éclat et leur retentissement.

L'orientation que vous avez donnée aux travaux de ce Congrès me paraît fort significative. Le sujet proposé évoque les sollicitations et les épreuves auxquelles le progrès technologique dans certains secteurs en éclosion rapide et diversifiée comme la chimie, expose une industrie traditionnelle comme la sidérurgie, habituée à produire en masse et satisfaisant des besoins primordialement plutôt uniformes. Il montre bien que dans nos pays industriellement évolués, les productions à large débouché ont un intérêt aujourd'hui à se compléter et à s'affiner par des productions orientées vers les besoins spéciaux de certaines techniques hautement évoluées. De plain-pied nous entrons dans toute la problématique de la technologie moderne avec son triple aspect, scientifique, économique et politique. En abordant résolument dans un secteur particulier le dialogue sur des problèmes subtils de recherche et de laboratoire, ce Congrès relève un des défis de l'économie moderne, celui de la recherche permanente et de la recherche toujours renouvelée. Car on a bien l'impression que nous sommes engagés dans un mouvement perpétuel. A première vue la science vole de victoire en victoire. Par contre, l'application de ses acquisitions au niveau de l'entreprise et de l'économie nationale est plus complexe, plus lente, plus incertaine dans ses résultats. Le progrès technologique pose des problèmes à l'entreprise individuelle, il en pose aux communautés politiques. Nous sommes confrontés avec les décalages résultant des retards de l'évolution de certains pays, de certaines parties du monde, par rapport à d'autres. Ce sont bien ces écarts de civilisation technique qui sont à la base de graves problèmes politiques.

Le Congrès fait écho aussi aux aspirations européennes dans le sens d'une étroite collaboration et d'une mise en commun des ressources dans le domaine technologique. Puisse son programme spécifique et circonscrit inspirer d'autres initiatives sur ce plan et son exemple activer les réalisations communautaires !

Pour ce qui est du secteur sidérurgique proprement dit, nous aimons à croire qu'il encouragera les responsables économiques et techniques dans nos pays respectifs, à apporter toutes leurs ressources d'imagination créatrice au renouvellement des programmes et des structures de nature à maintenir à l'acier sa place privilégiée dans nos économies.

Pour ce qui concerne mon pays, je voudrais à cette occasion, rappeler l'intérêt que nous continuons à attacher à la poursuite des objectifs du traité de Paris. Certes nous nous orientons

vers une fusion des deux traités et elle n'ira pas sans une remise en ordre des textes. Celle-ci devrait se faire dans le sens de l'utile, de l'efficace, de l'éprouvé, dans le sens d'un renforcement communautaire. Je pense aussi que la transparence et les chances égales d'accès devraient continuer à régir le marché sidérurgique selon les règles qui lui sont propres.

Certes, la construction européenne ne met plus l'accent sur l'approche sectorielle. Nous sommes entrés dans la phase de la réalisation de l'union économique, qui évoque des sujets et des thèmes plus généraux : politique conjoncturelle, politique commerciale, politique de l'énergie, politique monétaire.

Nous voilà ramenés à des problèmes où le facteur humain intervient avec force. C'est bien le moment de rappeler la vérité banale que l'économie et la science sont faites pour l'homme. Par transposition de votre thème scientifique dans le domaine moral, j'ajoute que l'on ferait bien d'éviter que « leurs sollicitations extrêmes » n'exposassent cet homme à « un comportement déraisonnable ».

Je souhaite un plein succès également à l'aspect purement humain de votre Congrès, à son déroulement à la fois constructif et cordial.

PIETRO CAMPILLI

Presidente del Congresso

Discorso di apertura

Nell'aprire il IV° Congresso mondiale dell'Acciaio è per me un gradito compito ed un grande onore rivolgere, anzitutto, un vivo benvenuto alle Loro Altezze Reali il Granduca e la Granduchessa di Lussemburgo ed esprimere la nostra sentita gratitudine per avere accettato di onorare con la loro presenza questa seduta inaugurale. Desidero anche rivolgere un saluto al Presidente della Commissione delle Comunità europee sig. Rey, ai Membri della Commissione sig.ri Colonna e Bodson, ai signori Ambasciatori qui presenti ed al sig. Werner, Ministro di Stato del Governo lussemburghese.

Il mio saluto va poi anche a tutti i congressisti, agli universitari, ai ricercatori, agli ingegneri e dirigenti d'impresa, qui convenuti da oltre venti paesi.

Questo Congresso rappresenta la continuazione di una tradizione ormai consolidata nel tempo che, originata da una felice iniziativa del Presidente della CECA, on. Prof. Dino Del Bo, costituisce una manifestazione di risonanza mondiale in un settore di così rilevante importanza economica, tecnica e scientifica quale quello della siderurgia.

Quando ho ricevuto l'invito della Commissione delle Comunità europee ad assumere la presidenza del Congresso sono stato pienamente consapevole dell'omaggio che veniva reso al mio Paese, oltre che alla mia persona. Ho accettato ed espresso il mio ringraziamento, che desidero rinnovare qui pubblicamente. Tuttavia debbo confessare di aver dovuto superare un certo senso di imbarazzo che tale invito aveva in me suscitato.

Presiedere e parlare infatti ad una Assemblea così specializzata sul piano della ricerca scientifica e tecnologica, ad un Congresso organizzato per dibattere un tema squisitamente tecnico quale il « Comportamento degli acciai sottoposti a sollecitazioni chimiche e fisiche estreme » è, per chi come me viene da esperienze economiche e politiche, certamente un'occasione un po' fuori del comune. Ho però vinto questo comprensibile imbarazzo e sono venuto tra voi confortato dai significativi precedenti in base ai quali è lasciato al Presidente il compito di inquadrare e di collegare i problemi tecnici qui dibattuti ed approfonditi, con la più ampia problematica connessa allo sviluppo economico e sociale del mondo contemporaneo. Ritengo che questa tradizione, instaurata dagli organizzatori dei congressi, sia sintomo di responsabile consapevolezza delle realtà che caratterizzano la civiltà odierna.

I diversi aspetti di questa civiltà testimoniano i vincoli di interrelazione in forza dei quali non v'è problema politico ed economico che non debba essere presente alla sensibilità di chi agisce nel campo della ricerca scientifica e tecnologica, così come sempre più evidenti appaiono le grandi possibilità che la scienza moderna è in grado di offrire per una più accentuata evoluzione dei livelli di vita, e dunque delle stesse strutture sociali.

La dimensione ed il ritmo delle trasformazioni dell'epoca in cui noi viviamo danno vita — come è stato osservato — « ad un fenomeno globale e rivoluzionario che investe tutta l'umanità odierna ed impegna quindi ogni uomo, poichè non riguarda soltanto la trasformazione delle condizioni e dei modi esterni di vita, ma da questi penetra fino alla più intima situazione spirituale e strutturale del vivere stesso ».

E mi piace ricordare qui come proprio in questi congressi sempre sia stata viva la precisa cognizione della globalità dei problemi posti dallo sviluppo della moderna civiltà tecnologica. Scorrendo gli atti pubblicati dalla Comunità del Carbone e dell'Acciaio sono rimasto colpito, in particolare, da una frase pronunciata dal Presidente del Congresso del 1965, Franz Etzel. Nel discorso inaugurale egli rilevava come la nostra generazione debba raccogliere una sfida

consistente nella necessità di risolvere insieme, per il loro indissolubile legame, i problemi economici ed etici di un futuro che è già iniziato, ed auspicava pertanto che in un successivo Congresso venisse chiamato ad esprimere il suo pensiero su questo mondo di domani, oltre ai tecnici ed agli scienziati, anche un filosofo o un teologo.

Tale esigenza, che ha le sue radici nell'intuizione dei problemi centrali del mondo contemporaneo, è stata giustamente raccolta proprio in questo Congresso davanti al quale, fra poco, il Prof. von Weizsacker svolgerà la sua relazione su « La ricerca, problema etico ».

La comprensione vera della nostra civiltà contemporanea dovrà perciò partire dal preliminare riconoscimento della globalità dei problemi, delle strette connessioni esistenti tra i fatti tecnici ed i fatti economici, tra la ricerca e l'etica. Ciò non solo autorizza, ma obbliga ciascuno di noi ad un consapevole interesse per quei problemi e quegli orientamenti della ricerca e della tecnica che sono destinati a caratterizzare il mondo di domani. Da tali considerazioni ho tratto i motivi per superare i dubbi che ho avvertito nell'assumere la presidenza di questo Congresso. Una citazione poi che mi è capitato di leggere non molto tempo fa mi ha dato ulteriore certezza. È di un grande metallurgista, un uomo della ricerca e della specializzazione. Cyril Stanley Smith, colui che con Fermi lavorò alla prima pila atomica a Chicago. « Ormai la fisica dei metalli — egli ha scritto — richiede idee nuove, idee di struttura, finora un campo negletto. E la buona fisica rispettabile dovrà domandare ai biologi di aiutarla, ora che sono passati dalle molecole all'organismo. E sono convinto che sia necessario anche l'artista, che è il più capace di dire cose significative, se pure non precise, su interrelazioni molto complesse. »

Mi domando : se è autorizzato a parlare di acciaio un artista, perchè non un filosofo, o un politico, o un sociologo ?

Considerando la materia di questo Congresso che appare così particolare, così specialistica, sono stato colpito — come ho cercato di spiegare — dalle aperture che essa offre alla meditazione dei grandi temi della società umana proiettata verso il futuro.

Pensate : il Congresso mette a confronto la siderurgia e la chimica e tratta i problemi delle sollecitazioni estreme. Ma i risultati degli studi e delle ricerche in cui sono impegnati i nostri metallurgisti, i nostri fisici, i nostri chimici apriranno certamente nuovi orizzonti a coloro che operano nel campo della ricerca astronautica, delle ricerche sottomarine, delle ricerche nucleari e di quelle miranti, con la moderna chimica organica, alla creazione di nuovi prodotti di sintesi. Osserva un noto studioso italiano, il Prof. Cotta, come tutto il disegno per il nostro futuro « si regga e possa sussistere solo se saldamente integrato e sapientemente calcolato in modo da essere solidale ed unitario. Lo sviluppo tecnologico assume dunque il carattere della organicità. Gliene offre del resto il modello l'orientamento metodologico attuale delle scienze, le quali superata la fase della rigida specializzazione hanno avvertito la necessità, per progredire, del lavoro interdisciplinare, delle ipotesi comuni di ricerca, del controllo reciproco e dell'integrazione dei dati. Come è unitario il mondo per la scienza, così è unitario per lo sviluppo ».

Le applicazioni della tecnologia sono ormai entrate intimamente nella nostra vita quotidiana ; ne godiamo i vantaggi e li consideriamo parte integrante dell'esistenza. Abbiamo raggiunto la cosiddetta civiltà dei consumi che rappresenta però una crisi che è propria della sua stessa natura, in quanto essa è ricca di beni materiali, troppo malamente ripartiti, e povera di quei valori ideali che costituiscono la ragione stessa della società umana. In fondo la scienza non ha mai avuto, come oggi, tanto bisogno dell'uomo. I dibattiti sul futuribile sono di moda, ed ormai più nessuno, possiamo dire, resta sbalordito dalle incredibili e attualissime prospettive del duemila. Il mondo corre, ed è bene che la scienza e la tecnologia continuino ad abbattere barriere ed a trasformare il volto della terra. Il vero problema che si pone però — a mio avviso — è quello di sapere se l'uomo ha imparato a correre come la sua scienza, se ha imparato a conoscere se stesso almeno con la stessa approssimazione con la quale è riuscito ad esplorare i misteri del mondo sub-atomico o le complesse armonie e disarmonie dell'universo cellulare. La rivoluzione moderna, iniziata alla fine del Settecento, ci ha portato due secoli pieni di novità e ci ha dato una scienza che in sostanza è sorta e si è sviluppata per e non contro l'uomo. Questo giudizio deve però trovare conferma negli anni che ci stanno davanti.

Lo sviluppo della scienza e della tecnologia deve porsi, come termine assoluto, una definitiva

vittoria sulla miseria, sulla fame, sull'ignoranza, ed il superamento delle discordie civili e della guerra. È stato giustamente affermato che « la società tecnologica è un'immensa possibilità di amore, ma per trasformarla in un effettivo atto di amore occorre l'impegno personale e cosciente dell'uomo ». Sono questi i veri problemi che stanno al fondo della nostra civiltà e delle sue possibilità di sviluppo.

Al tema che è oggetto di questo Congresso sono direttamente collegate le sfide tecnologiche che più di altre contrassegneranno l'avventura umana dei prossimi decenni. Quando sarà definitivamente acquisito il comportamento degli acciai sottoposti a sollecitazioni chimiche e fisiche estreme, quando saranno abbattute le difficoltà che ancora si ergono per l'utilizzazione dell'acciaio al di là dei limiti delle sue attuali possibilità, sarà certamente agevolata la ricerca spaziale, si schiederanno più concrete opportunità per una sistematica esplorazione del profondo del mare, si apriranno i mercati a nuove, innovatrici produzioni. Ma tutto questo gioverà veramente all'uomo se mentre si riducono le distanze che ci separano dalla luna e si esplorano gli spazi celesti, intere nazioni ed interi continenti ancora dovranno affrontare gravissimi problemi di sussistenza, la lotta contro la fame e le malattie? Gioverà veramente all'uomo l'avventurarsi in nuovi spazi di ricerca se nel mondo persisteranno gravi tensioni originate da troppo stridenti diseguaglianze, da forme di segregazione e di oppressione che offendono la natura umana in quanto tale? Gioverà veramente all'uomo la scoperta continua di nuovi materiali e di nuovi prodotti se i meccanismi economici, i sistemi produttivi non sapranno essere orientati anzitutto alla soddisfazione dei bisogni primari dell'uomo, di tutti gli uomini senza distinzione di colore, di razza, di religione? Ecco il vero problema: riuscire a governare le grandi energie messe a disposizione dalla scienza e dalla tecnica moderna; rendere possibile che esse siano indirizzate a creare il vero benessere, a diffondere e difendere, come è stato osservato, « la vita umana al posto della vita subumana e disumana ». Non supina acquiescenza od assurda o nichilistica contestazione di tutto il mondo contemporaneo deve orientare il nostro stato d'animo nei confronti delle potenzialità forniteci dalla scienza e dalla tecnologia, ma impegno perchè le potenzialità diventino atti concreti, perchè le realtà della società dimostrino, con i fatti, la centralità dell'uomo nella vita del mondo. È questa la vera sfida che è proposta a noi tutti, la autentica « frontiera » su cui dovrà misurarsi la nostra civiltà. Essa impegna gli uomini di scienza, i ricercatori, i tecnologi e fornisce loro gli orientamenti ed i giudizi di valore che risulteranno basilari per la loro azione.

Ma impegna ancor più i politici, affinchè l'organizzazione delle società nazionali e della più ampia comunità mondiale sappia adeguarsi nelle strutture e negli ordinamenti alle grandi possibilità fornite dalla rivoluzione tecnologica.

In sostanza anche la morale, la politica debbono compiere un salto qualitativo, se si vuole che l'uomo resti all'altezza di ciò che ha saputo creare.

Quando si dice che le strutture legislative, scolastiche, sociali di un paese sono sfasate rispetto al progresso scientifico e tecnologico, si dice, in fondo, che le fondamentali componenti della società presentano squilibri e scompensi dai quali è proprio lo spirito di libertà che resta ferito. Inoltre — e quel che più importa — è che anche nelle più strabilianti scoperte della scienza l'uomo sappia mantenere il controllo di se stesso e delle sue invenzioni, altrimenti il rischio del « robot » che tanto ha ispirato la letteratura fantascientifica, allungherebbe la sua ombra sulla storia dell'umanità. Ed il « robot » per quanto perfetto ed efficiente, non conosce nè la libertà, nè il travaglio morale, che sono essenziali attributi umani.

Ecco perchè il progresso ha bisogno, sempre più bisogno di uomini che sappiano affrontare il grande rischio delle novità, di tutte le novità della scienza e della tecnologia, come adempimento responsabile della loro missione di dominio di tutte le energie e le risorse che la natura offre. Nel dichiarare aperto il Congresso, mi sia permesso esprimere l'augurio che la ricerca e la tecnologia possano fare dell'importante e basilare settore della metallurgia, un sempre più valido strumento di autentica civiltà.

2 *Arbeiten des Kongresses*
Travaux du congrès
Lavori del congresso
Werkzaamheden van het congres
Proceedings of the congress

Einleitung
Introduction
Introduzione
Inleiding

Die Wissenschaft als ethisches Problem

Über Wissenschaft als ethisches Problem soll ich heute sprechen. Ich sage : ich soll, denn ich bin darum gebeten worden, und der Herr Präsident dieses Kongresses hat freundlicherweise schon erklärt, in welchem Sinne ich darum gebeten worden bin. Ich spreche nicht in erster Linie über die ethischen Probleme des Wissenschaftlers, darüber will ich nur am Schluß meines Vortrags etwas sagen, sondern über die Wissenschaft als Ganzes, welche ein ethisches Problem für die Menschheit darstellt. Ich möchte das in vier ungleich langen Teilen tun. Ich will zuerst in einem geschichtlichen Rückblick auf den Werdegang des wissenschaftlichen Denkens die Fragen, die ich im Sinn habe, zu erläutern versuchen. Dann will ich zweitens an dem einen Stück wissenschaftlich-ethischer Probleme, das ich als Atomphysiker am eigenen Leib erlebt habe, illustrieren, was ich meine. In einem dritten, kürzeren Stück will ich von ein paar anderen Beispielen sprechen, damit man sieht, daß das Beispiel der Atomphysik nicht ein extremes Beispiel, sondern ein gutes Beispiel ist. Ich will dann im vierten Teil dieses Vortrags über die ethischen Probleme sprechen, die sich dem Wissenschaftler stellen. Dies alles ist natürlich ein sehr weitgespanntes Thema. Ich will versuchen zu komprimieren.

Zum ersten : Man könnte fragen, inwiefern kann denn Wissenschaft ein ethisches Problem sein ? Wir wissen doch alle, daß Wissenschaft wertfrei ist, daß sie wertneutral ist, wie man auch sagt. Zwei mal zwei ist vier, und das hat nichts mit Ethik zu tun. Der gute Mensch und der böse Mensch müssen es in gleichem Maße zugeben, wenn sie es nur verstehen. Wenn ich nun daneben in einer sehr einfachen Formel alles zusammenfassen will, was im Grunde zum Problem der Ethik der Wissenschaft gesagt werden kann, so kann ich an eine Formel erinnern, die so alt ist wie die abendländische Wissenschaft selbst. Eine der frühesten Wissenschaften, die es in Europa gegeben hat, war die griechische Medizin. Hippokrates ist der große Name, und man führt auf Hippokrates und seine Schule den Eid der Mediziner zurück, in dem sie schwören müssen, die Macht, die ihr Wissen ihnen in die Hand gibt, nur zu benutzen, um Leben zu retten und zu fördern, und nicht, um Leben zu vernichten und zu verletzen. Hierin ist im Grunde das ganze Problem schon gefaßt. Die Frage ist nur, wie geschieht das nun in der Ausführung, wie geschieht es im einzelnen ?

Erlauben Sie mir, noch ein paar Betrachtungen anzustellen, die bei den Griechen bleiben und die jetzt das Problem zunächst komplizierter erscheinen lassen. Platon hat in seinem Idealstaat, seinem Entwurf eines Staats, an dem alle realen Staaten in bezug auf ihren Wert gemessen werden sollen, gesagt, daß die Philosophen diesen Staat regieren müssen. Bitte, denken Sie nicht, daß er damit Philosophieprofessoren meine. Er meint damit Menschen, denen es darum geht zu wissen ; Menschen, die das Wissen lieben. Wenn man sich fragt : Was sollen sie denn wissen ? so gibt er, im 7. Buch seiner Politeia, darüber Anweisungen. Er sagt, sie sollen Arithmetik, Geometrie, Astronomie und Musiktheorie, d.h. das klassische Quadrivium lernen. Warum sollen Menschen, die einen Staat regieren, eigentlich Arithmetik, Geometrie und Musiktheorie, also gewisse mathematische Wissenschaften lernen ? Platon ist davon überzeugt, daß dieses eine Stufe auf dem Weg hinauf zur höchsten Einsicht ist, nämlich die Einsicht in die Idee des Guten und wieder eine Stufe im Abstieg von der Idee des Guten in die sinnliche Wirklichkeit. Dieser Abstieg heißt bei uns „mathematische Physik, mathematische Naturwissenschaft“. In der Tat hat Platon in seinem Timaios einen solchen Entwurf mathematischer Naturwissenschaft vorgelegt, allerdings einen Entwurf, der uns nicht mehr modern erscheint. Das heißt, es hat sehr früh in der Geschichte des abendländischen Denkens schon einen Entwurf gegeben, in dem

die Überzeugung herrschte, daß, vom obersten Prinzip, dem Guten her, sowohl der Staat geordnet sein soll als auch die Wissenschaft möglich wird.

Wenn man nun fragt, was hat die Wissenschaft mit dem Guten zu tun, so erlauben Sie mir, hier nicht platonische Philosophie zu interpretieren, sondern einen späten Ableger von ihr, nämlich die christlich-neuplatonische Denkweise, wie sie sich etwa in dem großen, frühneuzeitlichen Naturforscher Johannes Kepler repräsentiert. Kepler hat sich die Frage gestellt, wie es denn möglich sein kann, daß der Mensch imstande ist, mit Hilfe mathematischer Gesetze den Ablauf der Naturereignisse zu erkennen, wie etwa Sonnenfinsternisse oder welche Ereignisse auch immer es sein mögen, vorher zu berechnen. Seine Antwort war bewußt metaphysisch-theologisch. Seine Antwort lautete : Der Mensch ist nach Gottes Bilde geschaffen. Gott hat die Welt geschaffen gemäß seinen Schöpfungsgedanken. Diese sind wie bei Platon mathematisch. Der Mensch, der nach Gottes Bilde geschaffen ist, trägt in sich die Schöpfungsgedanken Gottes, im Bilde Gottes. Darum ist er imstande, die Natur zu erkennen. So hat man in alten Zeiten einmal über Naturwissenschaft gedacht.

Die Entwicklung der neuzeitlichen Naturwissenschaft ist dann allerdings ganz anders verlaufen. Ich habe diese Bilder an die Spitze gestellt, um von ihnen das, was sich weiterentwickelt hat, absetzen zu können. Auf der einen Seite ist die Naturwissenschaft zu einem Mittel geworden, die Welt zu beherrschen. Auch das hat man schon im 17. Jahrhundert in voller Klarheit und Deutlichkeit gesehen ; so z.B. der große Philosoph René Descartes, der sich als Philosoph als eines seiner wichtigsten Ziele die Erkenntnis gesetzt hat, wie Naturwissenschaft möglich ist. Descartes hat formuliert, daß das Ziel unserer wissenschaftlichen Erkenntnis sei, Herren und Besitzer der Natur, „maitres et possesseurs de la nature“ zu werden. Diesem Programm ist die Neuzeit dann ja bis in unser Jahrhundert in wachsendem Maße gefolgt. Es gab aber in der Wissenschaft nicht nur eine Tendenz, die Welt zu beherrschen. Daneben bestand in der Wissenschaft auch eine Tendenz, eine Art von Wahrheit zu finden, die losgelöst sein sollte von den Wahrheiten, die die großen Autoritäten, die die Kirchen und die Könige, die Herrscher des Staats in Anspruch nahmen. Betrachten wir etwa die Art, wie die Royal Society in England in London entstanden ist, ebenfalls im 17. Jahrhundert. Es handelt sich um jene Forscher, die unter der politischen Herrschaft von Cromwell zusammenkamen, um insgeheim das zu besprechen, was ihnen öffentlich nicht erlaubt war. Man kann vielleicht als einen leitenden Gedanken dieser Forscher die Formulierung bezeichnen, die einer aus ihrem Kreise, Robert Boyle, gebraucht hat. Er fragte : „ Was ist der Unterschied zwischen einem Urteil aufgrund von Autorität und einem Urteil aufgrund eines Arguments ? Ein Urteil aufgrund von Autorität ist wie ein Bogen. Er schießt um so weiter, je stärker der ist, der ihn spannen kann. Ein Urteil aufgrund eines Arguments ist wie eine Armbrust. Die zieht man auf und schießt mit ihr, und jeder Mensch kann gleich weit damit schießen.“ Hierin liegt also, wenn man so will, ein demokratisches Prinzip ; allerdings nur für eine Demokratie derjenigen, die die Wahrheit zu erkennen vermögen. Wer die Wahrheit erkennt, ist hier gleichgültig. Wir haben es als junge Physiker gelernt : der jüngste Student kann gegen Einstein recht behalten, wenn er das richtige Argument vorbringt. Jeder gute Forscher wird das zugeben. Hierin ist ein Prinzip der Wissenschaftlichkeit als Bereitschaft zur freien Diskussion ausgesprochen. Dieses ist in der damaligen Zeit bewußt in Gegensatz zu dem Prinzip der Beherrschung der Meinungen durch Autoritäten gestellt worden. Zu dieser Vorstellung von der Wissenschaft gehört auch die Meinung, daß Wissenschaft notwendigerweise öffentlich sein muß. Ich trete hier schon in einen Fragenkreis ein, der mit der Ethik der Wissenschaft in dem Sinne zu tun hat, daß die Wissenschaftler ethische Prinzipien formulieren, gemäß denen man handeln muß, wenn man Wissenschaft betreiben will. Eines dieser Prinzipien ist, daß man keine Geheimwissenschaft betreibt, sondern daß man seine Wissenschaft der öffentlichen Kontrolle unterwirft. Dieses sich der öffentlichen Kontrolle Unterwerfen gilt, das habe ich bei meinen eigenen Lehrern gesehen, bei Wissenschaftlern als ein unverrückbares Prinzip. Ihm darf man sich nicht entziehen. Hierin, das habe ich als junger Wissenschaftler sofort gesehen, lag bei meinen Lehrern ein starkes ethisches Pathos. Ich behaupte nun nicht, daß diese Tendenz der Wissenschaft, alles der Kontrolle der Wissenden und der Denkenden zu unterwerfen, im Gegensatz zu jenem Bild stehe, das ich anfangs entworfen

habe. Ich erinnerte an Platon : diejenigen, die den platonischen Staat regieren sollten, waren ja auch eben Menschen, denen es um das Wissen geht, und die bereit zu einer freien und offenen Diskussion sind. Die Wissenschaft hat sich aber in einer Weise fortentwickelt, die nichts mehr von den überlieferten, geschlossenen Bildern einer Gesellschaft zeigt. Die Wissenschaft verändert vielmehr das Schicksal der Menschheit nun schrittweise : Eine Entdeckung kam zur anderen, ein altes Dogma nach dem anderen wurde umgestürzt. Die Folge davon ist, daß wir jetzt aufgrund des Wirkens der Wissenschaft in eine offene Zukunft hineingehen, die niemand von uns zu Ende denken kann, die niemand von uns auszudenken vermag. Hier stellt sich nun die Wissenschaft als ethisches Problem. Wir müssen uns fragen, ob wir denn dieses Laufen in das Unbekannte überhaupt aushalten, ob wir nicht bei diesem Laufen in das Unbekannte in Abgründe stürzen, die wir nicht vorhergesehen haben.

Ich komme damit zum zweiten Teil meines Vortrags. Ich möchte nämlich diese Fragen nicht abstrakt besprechen, ich möchte sie an einem Beispiel illustrieren, das uns allen vor Augen steht, zu dem vermutlich jeder von uns hinreichend viel Literatur gelesen hat und an dem einige von uns direkt mitgearbeitet haben. Es ist das Problem der Atomenergie. Ich darf hier vielleicht sagen, daß ich mit diesem Problem eng zu tun gehabt habe, weil ich mich als junger Physiker mit dem damals modernen Thema der Atomkerne zu beschäftigen anfing. Uns Kernphysiker:n war fast vom ersten Augenblick an die Bedeutung der Hahn'schen Entdeckung der Uranspaltung im Dezember 1938 klar. Im Kreise der Freunde haben wir schon damals diskutiert, was das für Folgen für die Menschheit haben werde. Dabei ist mit uns Physikern eine Verwandlung geschehen, auf die wir nicht vorbereitet waren. Als ich anfing, bei Heisenberg und dann bei Bohr Atomphysik zu studieren, war mein persönliches Empfinden : Wie sonderbar, daß die menschliche Gesellschaft anscheinend bereit ist, mir mein Leben lang zu erlauben, daß ich auf Kosten der Gesellschaft mein Hobby betreibe, mein Steckenpferd reite. Ich durfte mich einer so vollkommen unnützen und wirkungslosen Sache widmen wie der Atomphysik. Zehn Jahre später machte Hahn seine Entdeckung. Mit einem Schlag sahen wir, daß diese Sache, die wir studiert hatten, weil wir sie schön fanden, weil sie uns verlockte, weil sie uns irgendwie den Reiz gab, tiefer in die großen Gesetzmäßigkeiten der Natur hineinzuschauen, daß diese Sache die Welt radikal verändern würde. Das konnte man schon im Februar 1939 wissen. Aber wie würde diese Veränderung sein ? Wir wußten in jenem Augenblick, daß einerseits, vorausgesetzt, gewisse technische Bedingungen würden erfüllbar sein, die sich dann auch als erfüllbar erwiesen haben, eine friedliche Nutzung der Atomkernenergie möglich sein würde. Sie beginnt in unserem Jahrzehnt auf dem Weltmarkt eine Rolle zu spielen. Andererseits wußten wir, daß Waffen gebaut werden könnten, die viel schrecklicher, viel wirkungsvoller sein würden als irgendwelche Waffen, die es vorher gegeben hat. Was also sollten wir tun ? Ich erinnere mich an manche Gespräche, in denen wir damals durchdiskutierten, was denn eigentlich ein Wissenschaftler in dieser Lage tun sollte. Wir kamen zu keinem wirklich befriedigenden Ergebnis. Ich will jetzt nicht von jenen Gesprächen erzählen, sondern auf das hinweisen, was geschehen ist. Das Geschehnis ist voll Paradoxen.

Auf der einen Seite sind die Atomwaffen entwickelt worden. Die Atomwaffen haben die Menschheit mit Recht in einen tiefen Schrecken versetzt. Sollten diese Waffen einmal in einem großen atomaren Weltkrieg angewandt werden, dann würde dieser Krieg wohl die größte Katastrophe sein, an welche die Menschheit sich nachher erinnern wird. Wir wissen bis heute nicht, daß das nicht geschehen wird. Es ist möglich, daß es geschehen wird. Es ist möglich, daß es noch zu unseren Lebzeiten geschehen wird. Auf der anderen Seite aber hat sich in das Bewußtsein der Politiker, der Militärs, der Volksvertretungen, der Schriftsteller — also nicht nur ins Bewußtsein der Wissenschaftler — tief eingegraben, daß dieses Unglück nicht geschehen darf. Die Weltpolitik hat begonnen, dadurch verwandelt zu werden, daß diese Waffen vorhanden sind, und daß man weiß, daß man sie ja doch nicht benutzen darf. Ich sage : darf. Ich sage nicht : kann. Man kann sie nämlich benutzen. Es ist ein ethisches Problem.

Was bedeutet dies nun für den einzelnen Wissenschaftler ? Es liegt für den Wissenschaftler sehr nahe, gegenüber einer so erschreckenden Möglichkeit zu sagen : daran will ich mich nicht beteiligen. Und niemand, finde ich, darf verurteilt werden, der diese Konsequenz zieht und

sagt : ich will damit nichts zu tun haben, ich tue etwas anderes. Nur möchte ich bemerken, daß es in einer Welt, die von der Wissenschaft bestimmt ist wie die unsere, sehr schwer ist, etwas zu tun, was nicht mit zu der Verwandlung der Welt durch die Wissenschaft führt. Wie ich nachher noch an ein paar Beispielen erläutern will, scheint mir, daß gerade die Atomenergie nicht ein extremes Beispiel ist, sondern nur ein deutliches Beispiel für Fragen, die sich weniger deutlich in jedem anderen Bereich auch stellen. Der Versuch, die gefährlichen Konsequenzen der Wissenschaft für das menschliche Leben aufzufangen, ist in einer etwas komödienhaften Weise in dem Stück von Friedrich Dürrenmatt „Die Physiker“ dargestellt worden. Vielleicht haben es manche von Ihnen im Theater gesehen oder gelesen. Es ist ein Stück, in dem ein Physiker dargestellt wird, der die letzte große Entdeckung der Physik gemacht hat und der freiwillig in ein Irrenhaus geht, um dort diese Entdeckung schweigend bewahren zu können. Er weiß, daß die Menschheit die Folgen dieser Entdeckung nicht ertragen wird. Die Geschichte geht so weiter, daß er in seinem Irrenhaus einige andere Irre findet, die in Wirklichkeit Spione der Weltmächte sind. Es glückt ihnen aber nicht, ihn auszuhorchen. Zum Schluß stellt sich jedoch heraus, daß die Irrenärztin, der das ganze Irrenhaus untersteht, heimlich seine Papiere entwendet hat und bereits gemäß seinen Entdeckungen eine große Waffenindustrie aufgezo- gen hat. — Eine komödienhafte Darstellung des Problems, aber eine Darstellung, die richtig zeigt, daß die Möglichkeit, die Folgen der Wissenschaft der Welt zu ersparen, nicht besteht.

Uns stellt sich vielmehr eine andere Aufgabe. Es handelt sich darum, die Welt durch die Wissen- schaft so zu verwandeln, daß die Menschen in der verwandelten Welt leben können. Man könnte nun sagen : Das ist ja alles viel zu trüb und zu pessimistisch gesehen. Die Wissen- schaft bedeutet doch Fortschritt, die Technik bedeutet doch Fortschritt. Wir haben ja heute den Frieden gerade durch die Atombomben. Wir haben doch heute die technische Ausnutzung der Kernenergie. Worüber seid ihr denn unglücklich ?

Es liegt mir nur daran zu sagen, daß diese optimistische Version ebensowenig die Lösung des Problems ist, wie es die pessimistische Version wäre. Ich kann das nicht im einzelnen beweisen. Vielmehr muß ich hier zum Teil Behauptungen aufstellen, die jeder von Ihnen daran prüfen möge, ob sie ihm glaubwürdig erscheinen oder nicht. Ich würde zunächst zum Problem des Friedens und der Atomwaffen sagen : meiner Kenntnis nach stabilisiert sich die technische Welt nicht von selbst. Es ist nicht so, daß das Gleichgewicht der großen Waffen uns einen unbegrenzten Frieden garantiert. Es garantiert uns vorerst einmal einen Frieden bis zum nächsten großen technischen Fortschritt. Ob aber der nächste große technische Fortschritt die Möglichkeit des Krieges wiederherstellen wird oder aber den Krieg weiter erschweren wird, das weiß niemand. Ich könnte das sehr im einzelnen durchdiskutieren, indem ich etwa von den berühmten strate- gischen Problemen des Gleichgewichts durch eine Second Strike Capability spreche, d.h. durch eine Fähigkeit, einen zweiten Schlag zu führen, wenn der Gegner den ersten geführt hat. Ich will darauf in meinem heutigen Vortrag nicht eingehen. Nur wollte ich wenigstens einen Terminus technicus der heutigen strategischen Überlegungen nennen, um dadurch zu illustrieren, daß man ziemlich detaillierte technische Überlegungen für die Einsicht anstellen muß, daß die heutige strategische Lage ein Gleichgewicht aufgrund ganz spezieller Eigenschaften der heutigen Waffen und also eben eine ziemlich labile Lage ist. Sie kann sich verändern. Die Erfindung neuer Waffen könnte einem Lande einen so großen Vorteil bieten, daß es ihm sehr schwerfallen würde, der Versuchung zum Krieg oder zur Erpressung mit der Drohung des Kriegs zu wider- stehen. Ich ziehe persönlich daraus die Folgerung, daß die wissenschaftlich-technische Welt sich nicht von selbst stabilisiert. Sie bedarf einer bewußten politischen Stabilisierung. Sie bedarf eines politisch gesicherten Weltfriedens. Wenn wir hier in diesem Raume, in diesem Kongreß, im Rahmen eines Versuchs wenigstens einiger Nationen, eines Teils der Nationen Europas, eine größere übernationale Einheit zu bilden, sprechen, so sprechen wir unter dem Schutze einer partiellen Anstrengung, die gemacht werden muß. Sie muß aber eines Tages die ganze Welt umfassen, weil sonst die Stabilität nicht garantiert werden kann.

Meine anderen Beispiele werden alsbald folgen. Ich will nur hier schon eine Konsequenz ziehen. Spreche ich so, wie ich soeben geredet habe, so stelle ich zwar die Wissenschaft als ein ethi- sches Problem für die Menschheit dar. Aber ich habe nicht unmittelbar eine Lösung dieses

Problems gegeben, etwa in der Form, daß ich die richtige Ethik für den Wissenschaftler angegeben hätte. Wie der Wissenschaftler, der ein ganz kleines Rad in der großen Maschine ist, sich innerhalb dieses Prozesses verhalten soll, ist damit noch nicht gesagt. Diese Frage ist schwierig. Zunächst einmal sei nur gesagt, daß wir vor ein Problem gestellt sind, dem wir nicht entgehen können und das sich nicht von selbst löst.

Ich komme nun zu meinem kurzen dritten Abschnitt. Ich will durch uns allen bekannte Beispiele zu erläutern versuchen, inwiefern das Beispiel der Atomenergie nicht ein übertriebenes Beispiel war. Die technische Entwicklung führt ganz gewiß nicht überall zu Revolutionen, so wie es die Revolution der Waffentechnik ist oder die nukleare Revolution der Energietechnik, die ja vermutlich für den wachsenden Energiebedarf der kommenden Welt notwendig sein wird. Aber sie führt doch überall unaufhaltsam zur Verwandlung unseres Lebens. Spricht man von Stahl, was das Thema dieses Kongresses ist, spricht man von Physik und Chemie, die die Wissenschaften sind, die in diesem Kongreß angesprochen sind, so gibt es dafür eine Fülle von Beispielen. Jeder von uns kann sich aus seinem eigenen Erfahrungsschatz die Beispiele wählen, wie sich das Leben verändert hat und mutmaßlich noch weiter verändern wird als Folge der technischen Entwicklungen, die hier geleistet worden sind und die weitgehend auf wissenschaftliche Entwicklungen zurückgehen. Diese Entwicklungen haben alle das Gemeinsame, daß in ihnen ein bestimmtes Ziel angestrebt wird, daß aber gleichzeitig eine Fülle von Nebenwirkungen und Nebeneffekten, ja von Gefahren entstehen. Die wahre Aufgabe einer Ethik der Technik und einer Ethik der Wissenschaft müßte es doch wohl sein, auch diese Nebenwirkungen mit zu bedenken. Schließlich war ja doch wohl auch die Atombombe eine Nebenwirkung davon, daß Otto Hahn einen Urkern hat spalten können, was uns alle zunächst einmal wissenschaftlich als ein neuer Erkenntnisfortschritt sehr gefreut hatte. Ich möchte besonders zwei Themen hervorheben, die heute besonders aktuell sind. Von ihnen wird man in den nächsten zehn, zwanzig Jahren sehr viel hören, nämlich einmal das Thema der Datenverarbeitung, der Computertechnik, und zum anderen das Thema der Ernährung der Weltbevölkerung.

Die Computertechnik ist vielleicht derjenige Zweig moderner wissenschaftlich gesteuerter Technik, der in den kommenden Jahrzehnten unser Leben am tiefsten umgestalten wird. Ich will das nun nicht an Beispielen ausführen. Die genannten Beispiele sind denen, die sie kennen, deutlich genug. Ich will nur einen Grund dafür angeben, warum ich glaube, daß gerade diese Technik besonders weitgehende Wirkungen haben wird. Ich darf mir für einen Augenblick erlauben, ein Stückchen Naturphilosophie in Gestalt von drei Termini, von drei Begriffen, in meinen Vortrag einzuflechten. Ich würde als Physiker, oder als Naturphilosoph (was vielleicht heute mein Beruf ist), sagen : Es gibt drei verschiedene Wirklichkeiten in unserer physischen Welt: Wir nennen die eine die Materie, die zweite nennen wir die Energie und die dritte die Information. „Information“ ist eine bestimmte Weise, begrifflich das Phänomen der Gestalt, das Phänomen der Form zu fassen. Im Wort Information steckt ja auch das Wort forma. Zuerst hat die Technik seit den alten handwerklichen Zeiten die Umgestaltung der Materie immer weiter getrieben. Stahltechnik ist ja noch immer Umgestaltung der Materie, Schaffung neuer Substanzen. Dann ist vor allem im 19. Jahrhundert in immer wachsendem Maß die Energietechnik hinzugekommen, also die Technik, welche die Energievorräte der Welt in die Hand des Menschen brachte. Davon ist die Atomenergietechnik, von der ich vorhin sprach, die letzte bisher erreichte Stufe. Information ist aber gleichsam noch einmal eine Stufe weiter als Energie. Ich würde naturphilosophisch die Hypothese wagen, daß sich letzten Endes die Materie als Energie und die Energie als Information erweisen wird. Die bloße Möglichkeit dieser Hypothese, die ich hier nicht beweise, zeigt vielleicht den fundamentalen Charakter der Information. Information zu verarbeiten ist nun das eigentliche Ziel dessen, was man auch Datenverarbeitungstechnik (Computertechnik) nennt. Ich glaube, daß uns hiermit ein Schlüssel in die Hand gegeben ist, der Türen aufschließt, die uns bisher noch verschlossen waren. In welchem Maße aber unsere Welt dadurch der Berechenbarkeit unterworfen wird, kann niemand genau vorhersagen. In welchem Maße uns dadurch das Problem gestellt sein wird, wie es in einer derart technisierten Welt noch individuelle Freiheit geben kann, d.h. Unabhängigkeit von den Kontrollen anonymer Mächte, muß noch geprüft werden. Jedenfalls ist es eines der großen politischen Probleme unserer Zeit. Wiederum ein politisches

Problem! Letzten Endes ein ethisches Problem! Es hat erst durch technische Entwicklungen die deutliche Gestalt angenommen, die es jetzt hat.

Ich nenne als drittes das besonders paradoxe Problem der Welternährung. Die Weltbevölkerung, die Anzahl der Menschen, befindet sich heute in einem rapiden Wachstum. Dieses Wachstum ist im wesentlichen einer einzigen Ursache zuzuschreiben, nämlich dem ungeheuren Erfolg der Medizin und der Hygiene, also einem Erfolg der Wissenschaft. Dieses Wachstum führt uns aber, wie wir alle wissen, vor die Frage, wie wir denn die Menschen ernähren sollen, die wir durch die Fortschritte unserer Wissenschaft, wenn man es so hart sagen darf, zum Leben verdammen. Ich rede heute nicht davon, welche praktischen Maßnahmen dafür ergriffen werden müssen und können. Das ist ein Thema, mit dem sich viele Fachleute beschäftigt haben und das doch noch immer den Aspekt einer gewissen Hoffnungslosigkeit zeigt: Es ist so schwer, die notwendigen Bedingungen zu schaffen, um diese Menschen zu ernähren und um das Wachstum der Menschheit eines Tages zum Stehen zu bringen. Beides ist nötig. Ich sage nur, daß wir hier vor einem Problem stehen, das im wesentlichen durch eine der erwünschtesten, heilsamsten Wirkungen, die die Wissenschaft ausgeübt hat, erzeugt worden ist, nämlich durch die Möglichkeit, menschliches Leben durch die Medizin und Hygiene zu retten. Dieses heißt von neuem, daß es nicht möglich ist, die Probleme der wissenschaftlichen Ethik isoliert als individual-ethische Probleme zu behandeln. Man kann diese Probleme nicht so anfassen, daß man nur fragt, erfüllt dieser Mensch gewisse Bedingungen, dann ist er gut, erfüllt er sie nicht, so ist er böse. Es genügt auch nicht, daß man fragt, ist er ein Mensch guten Willens, dann wollen wir ihn loben, ist er nicht ein Mensch guten Willens, dann wollen wir ihn tadeln. Ich wende mich damit nicht dagegen, daß man guten Willens sein soll. Im Gegenteil! Ich sage nur, daß das nicht genügt. Wer könnte besseren Willens sein als der Arzt, der die Menschen leben macht, der also mitverantwortlich ist für das neue Problem, vor dem heute die Menschheit steht? Er handelt sich vielmehr darum, daß wir die Konsequenzen unseres eigenen Handelns im Breiten kennen und überdenken müssen. Die ethischen Probleme, die die Wissenschaft uns bringt, sind immer zugleich soziale Probleme, sind stets zugleich politische Probleme. Wir können uns diesen sozialen und politischen Problemen nicht entziehen.

Nun frage ich aber, und das ist der letzte Teil, wie soll denn der Wissenschaftler sich verhalten, wenn er sich dieser Lage gegenüber sieht? Kann er denn die Aufgaben meistern, die ihm hier gestellt sind? Ist er nicht vollständig durch diese Aufgabe überfordert? Ich werde darauf antworten: In gewissem Sinne ist er zweifellos überfordert. Wie Hegel sagt, „die Weltgeschichte ist nicht der Boden des Glücks“. Es ist uns nicht vorausgesagt, daß es uns angenehm ergehen werde. Wir haben mit den Problemen zu ringen, und ich würde die Mindestforderung an die persönliche Ethik des Wissenschaftlers stellen, daß er sich diesen Problemen nicht verschließt. In diesem Sinne ist die Wissenschaft nicht wertfrei. Ganz gewiß braucht man keine bestimmte ethische Haltung zu haben, um zu verstehen, daß zwei mal zwei vier ist. Man muß aber bereits eine bestimmte ethische Haltung haben, wenn man Wissenschaft in der Art betreiben will, die ich eingangs geschildert habe: in der Bereitschaft zur gegenseitigen Kontrolle, in der Bereitschaft zur Öffentlichkeit. Diese genügt aber nicht. Man muß darüber hinaus eine ethische Haltung haben — das wäre meine These —, welche bereit ist, auf die Konsequenzen des wissenschaftlichen Handelns mit derselben Aufmerksamkeit zu schauen wie auf die Bedingungen dafür, daß Wissenschaft überhaupt zustande kommt. Ein junger Wissenschaftler wird doch dazu erzogen, daß er nicht leichtfertig arbeitet, daß er keine Rechenfehler macht, daß er nicht ungenau experimentiert. Es muß ihm klar sein, daß er mit leichtfertiger Arbeit die Wissenschaft überhaupt nicht fördert und daß dieses keine eigentliche Wissenschaft ist. Wir werden alle zur Genauigkeit im Handeln innerhalb der Wissenschaft erzogen. Wer das nicht lernt, hat im Grunde innerhalb der Wissenschaft keine Platz. Die Behauptung, die ich hier aufstellen möchte, besteht nur darin — sie ist vielleicht ganz bescheiden —, daß zur Ethik des Wissenschaftlers, zur individuellen Ethik des Wissenschaftlers eine Mindestbedingung gehört. Er soll genauso wie auf die sorgfältige Ausführung seiner Arbeit auch die Folgen seines wissenschaftlichen Handelns aufmerksam sein, und er soll unter keinen Umständen meinen, er sei für diese Folgen nicht verantwortlich. Ganz sicher kann er in vielen Fällen die Folgen nicht vorhersehen. Er wird in sehr vielen Fällen,

wenn diese Folgen gute Folgen sind, kein Verdienst daran haben. Er hat ja Wissenschaft aus Neugier und Freude an Erkenntnis betrieben und nicht, um der Menschheit zu helfen. Umgekehrt wird er auch in vielen Fällen, wenn die Folgen seiner Entdeckungen gefährlich sind, nicht in einem juristischen Sinne für die von anderen gezogenen, gefährlichen Konsequenzen haftbar sein. Er wird sich aber allerdings selbst moralisch als haftbar ansehen müssen. Er wird von sich fordern müssen, daß er die Aufmerksamkeit auf diese Folgen soweit lenkt, wie er überhaupt fähig ist, und wird den Rest Gott überlassen, wenn er ein frommer Mensch ist. Aber fromme Menschen sollten immer lernen und wissen es, wenn sie wirklich fromm sind, daß man die Dinge nicht zu früh Gott überlassen darf. Gott will das nicht von uns. In diesem Sinn also meine ich, daß das Analogon zu dem hippokratischen Eid der Mediziner beim Wissenschaftler zum wenigsten die Aufmerksamkeit auf die Folgen seines Handelns sein muß.

Ob man darüber hinausgehen und dem Wissenschaftler direkt die Forderung auferlegen darf — also die genaue Übersetzung des medizinischen hippokratischen Eids —, daß seine Wissenschaft niemals dem Schaden, sondern stets nur der Förderung des Lebens dienen soll, das ist eine Frage, die meines Erachtens heute reif zur Diskussion, aber nicht reif zur Entscheidung ist. Für die Entscheidung wäre nämlich notwendig, daß wir eine Gesellschaftsordnung besäßen, die dem Wissenschaftler eine solche soziale Haltung erleichtert bzw. ermöglicht. Ähnlich konnte und kann vom Arzt der hippokratische Eid deshalb verlangt werden, weil jedermann weiß, daß dies ein Bestandteil der ärztlichen Ethik ist und weil man den Arzt gegen jeden unmoralischen Anspruch an ihn schützen darf. Die entsprechende Ethik der Wissenschaft und Technik ist bis heute nicht entwickelt worden. Wir haben Ansätze dazu, wir haben aber kein allgemeines Bewußtsein der Menschen dafür, daß das technisch Mögliche nicht getan werden darf, wenn es mehr Schaden stiften würde als Nutzen. Solange das nicht allgemein erkannt und anerkannt wird, ist das Individuum überfordert, wenn man ihm eine Vorschrift auferlegen würde, die die Gesellschaft gar nicht zu erfüllen bereit ist. Es ist hier also notwendig, daß wir die Ethik des technischen Handelns — so möchte ich sie bezeichnen — als eine gesellschaftlich anerkannte Ethik entwickeln. Bis dahin wird die Entscheidung Sache des einzelnen Wissenschaftlers sein, welche Linie er nehmen will. Er mag versuchen, eine radikale Linie zu nehmen, oder er mag auch versuchen, sich anzupassen. Ich komme aber auf die Mindestforderung zurück. Ich würde glauben, daß er ethisch versagt, wenn er sich nicht mehr die Frage stellt, welche Folgen sein Handeln haben könnte. Das wäre das Minimum eines hippokratischen Eids für den Wissenschaftler.

Lo sviluppo della ricerca

Dopo la elevata esposizione che abbiamo ascoltato sul tema del significato etico della ricerca, mi accingo ad affrontare gli aspetti più pratici della ricerca.

Per poter svolgere alcune considerazioni sullo stato attuale della ricerca siderurgica in Europa, o sulle speranze di un suo più efficace sviluppo, è necessario premettere qualche definizione, dato che anche in questo campo diversi possono essere i criteri di inquadramento.

Seguirò il seguente schema :

I — *Ricerca pura* : di alto livello scientifico, e senza alcuno scopo immediato di applicazione.

II — *Ricerca applicata* ; può anche essere di notevole livello scientifico, ma riguarda in genere argomenti più limitati, ed è caratterizzata da un preciso orientamento verso le applicazioni.

III — *Ricerca tecnologica* ; riguardante argomenti essenzialmente tecnologici, senza pretese di carattere scientifico, con lo scopo di risolvere precisi problemi pratici.

IV — *Applicazione e realizzazione pratica dei risultati della ricerca* ; stadio finale, il quale pur non potendosi considerare come ricerca vera e propria, è talmente importante e connesso ancora con essa, da meritare attento esame particolare.

Circa la durata delle ricerche, valutata come tempo che intercorre dall'inizio fino ad una loro conclusione, nessuna scadenza può essere posta per quelle del primo tipo ; esse in generale richiedono moltissimo tempo ;

per le ricerche del secondo et terzo tipo può farsi invece a priori una previsione sufficientemente approssimata della durata, la quale in generale non supera i 5-10 anni o rispettivamente i 2 + 4 anni.

Riconosciuta la fondamentale importanza della ricerca per il progresso umano, mi sembra interessante ricordare come, secondo l'impostazione proposta a suo tempo dal noto metallurgista Prof. Henry Marion Howe, sia possibile dare un suggestivo giudizio di grande massima del livello raggiunto dalle diverse industrie in questo appassionante sforzo verso il progresso, realizzato con la metodica e progressiva applicazione dei risultati della ricerca :

in tutti i campi in generale la tecnologia ha sempre preceduto la scienza, e più precisamente Howe asserisce che nella storia del progresso umano si verifica sempre un'evoluzione « nel corso della quale la scienza, dalla condizione di semplice seguace, passa asintoticamente a quella di dittatore assoluto ».

Nel diagramma della figura 1 è schematizzato graficamente tale caratteristico andamento ;

in esso, in funzione del tempo, è dato l'apporto della scienza, espresso in per cento, apporto che da valori iniziali molto piccoli, o nulli, sale progressivamente, per tendere all'asintote superiore del 100 %.

La posizione attuale, 1968, per le diverse industrie è molto variabile ;

si ritiene che in particolare per la produzione dei metalli, la condizione asintotica sia ancora lontana (1), e ciò vale certamente anche per la siderurgia (figura 2) ;

(1) Nella prolusione al Congresso dei metalli non ferrosi tenutasi a Milano l'8-11 ottobre 1967, il Prof. R. Piontelli ricordando l'affermazione del Prof. H.M. Howe (1917) (citazione della How-Memorial-Lecture di J. Chipman, Metal Trans. AIME, 185, 349, 1949) su tale legge asintotica, esprime appunto questo giudizio nel caso della metallurgia estrattiva in genere.

si può viceversa ritenere che per l'altro settore, quello dei prodotti siderurgici (e ad esempio in particolare per la messa a punto della composizione chimica di alcuni acciai e dei loro trattamenti) il livello del contributo scientifico sia già nettamente superiore (figura 3).

Questi schemi, anche se puramente indicativi ci mostrano in modo convincente quanto cammino vi sia ancora da fare in siderurgia, e come sia necessario ed urgente intensificare gli sforzi per migliorare la situazione, potenziando intensamente la ricerca.

Alcune osservazioni preliminari vorrei ancora fare circa il primo settore della siderurgia (produzione del metallo).

Poiché lo scopo diretto od indiretto di queste ricerche è il miglioramento degli attuali mezzi di produzione della ghisa e dell'acciaio, e spesso la messa a punto di nuovi procedimenti, si tratta delle ricerche che indubbiamente possono essere suscettibili delle maggiori ripercussioni economiche ;

basta por mente alla rivoluzione determinata nella siderurgia dall'apparire del processo L.D., e di quelli da esso successivamente derivati.

Si può aggiungere inoltre che si tratta anche, in generale, delle ricerche che richiedono i maggiori sforzi finanziari ed il maggior impegno di uomini adeguatamente preparati.

Ciò premesso, se si considera l'evoluzione dei processi produttivi dell'acciaio a partire dalla metà del secolo scorso fino ad oggi, si possono riconoscere tre periodi successivi, nettamente differenziabili :

periodo di circa 50 anni, a partire dal 1856, durante il quale progressivamente sono stati introdotti quei moderni mezzi di produzione dell'acciaio (convertitore acido Bessemer, convertitore basico Thomas, forno Martin-Siemens e forno elettrico), che permisero la produzione di acciaio allo stato liquido, nei fortissimi tonnellaggi richiesti dall'industria moderna;

successivo periodo, di altri 50 anni circa, da definire periodo di stasi, nel senso che durante tutto questo tempo, pur essendo stati attuati perfezionamenti di tutti i generi in tali forni non è stato ideato alcun nuovo procedimento, che abbia avuto un'affermazione generalizzata, in tutti od almeno in molti paesi ;

a tale conclusione si giunge ad esempio leggendo il fascicolo sui « Processi di riduzione diretta dei minerali di ferro », edito dalla CECA alla fine del 1960, fascicolo che tra le centinaia di brevetti e di tentativi effettuati un po' ovunque prende in considerazione i più promettenti ; sola eccezione parziale forse il processo Krupp-Renn ;

periodo attuale, che ha inizio dagli anni 1953 e 1954 con l'apparire dei primi convertitori L.D. ad ossigeno, il quale oltre da questo nuovo straordinario processo (lanciato ad una rapida clamorosa affermazione in tutto il mondo), può ben dirsi caratterizzato da un eccezionale fermento di ricerche sia per sostanziali miglioramenti dei processi tradizionali, che diversamente sarebbero prima o poi destinati a scomparire, sia per la produzione diretta dell'acciaio, sia infine per la messa a punto di altri procedimenti.

È bene ribadire che questo quadro così schematico riguarda esclusivamente quei processi che oltre a rappresentare vere e proprie innovazioni per le loro caratteristiche di universalità si sono dimostrati suscettibili di rappresentare svolte decisive nel cammino della siderurgia ; e con questa visione ristretta, è logico che, almeno fino ad ora, si sia trattato di pochi casi distanziati nel tempo, in particolare con la pausa di quasi 50 anni sulla quale ho richiamato la vostra attenzione.

Molto diversa, e ben più ricca di risultati anche eccezionalmente importanti, è naturalmente la situazione, se si prendono in considerazione tutti quei miglioramenti e varianti dei procedimenti tradizionali di produzione della ghisa e dell'acciaio che, pur non modificandone sostanzialmente il tipo, hanno tanto largamente determinato il progresso della siderurgia nel campo della produzione del metallo, in particolare negli ultimi decenni ;

in questo cammino la ricerca a tutti i livelli ha dato il suo apporto fondamentale, apporto che si è fatto sempre più incalzante, dato il rapido evolversi della scienza e della tecnica nei nostri tempi ;

non mi è possibile entrare in dettagli, ma tra le varianti più significative che sono state realizzate mi limiterò a ricordare : l'introduzione della lancia ad ossigeno per l'ossidazione del bagno di

Fig. 1 -- Progresso, nel tempo, della scienza alla guida di un processo industriale

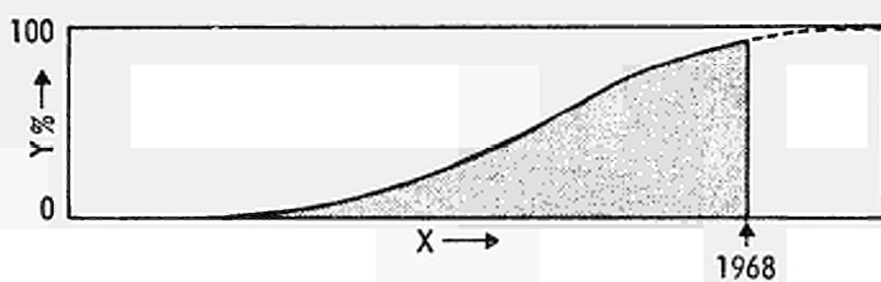


Fig. 2 -- Caso particolare della siderurgia produttiva

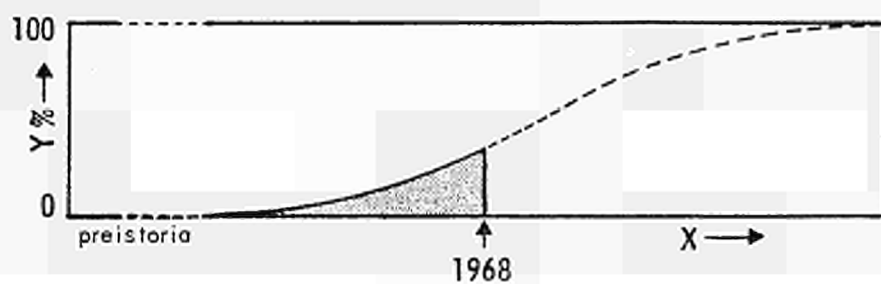
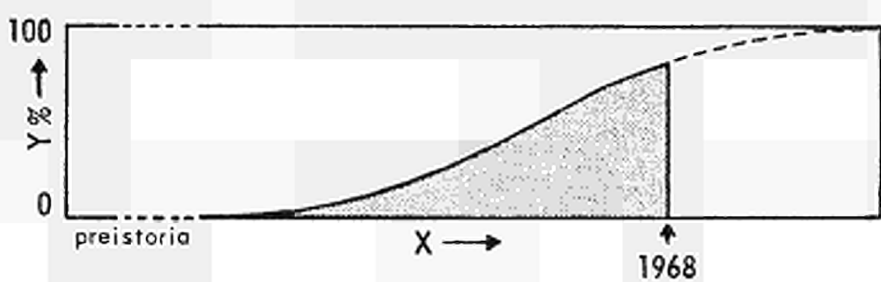


Fig. 3 -- Caso particolare della messa a punto di alcuni tipi di leghe del ferro



X = tempo
Y = contributo della scienza in %

acciaio, gli agitatori elettromagnetici per i forni elettrici, l'elaborazione dell'acciaio sotto vuoto, la colata e la rifusione sotto vuoto, la colata continua, ecc. ecc.

Circa le ricerche che riguardano il secondo settore delle diverse metallurgie, ed in particolare della siderurgia, come ho già accennato, la situazione è ben diversa, tanto che almeno in certi campi l'asintoto si può già considerare molto vicino, come ad esempio nella messa a punto di nuovi acciai indurenti per precipitazione, importante caso nel quale le numerose ricerche di carattere prettamente scientifico sono determinanti per il raggiungimento degli scopi desiderati. Venendo a considerare lo stato attuale della ricerca siderurgica in Europa, ed a confrontarlo con la situazione esistente, sempre in Europa, in altre industrie non siderurgiche, estendendo poi i raffronti anche alla situazione in America, pur con le riserve che una questione così complessa e di così vasta portata impone nello esprimere le proprie valutazioni, ritengo di poter riassumere a grandi linee la situazione nei seguenti punti.

1. Le spese per la ricerca siderurgica in Europa, prese nel loro complesso, sono proporzionalmente inferiori ed in modo sensibile a quelle di altre industrie europee.

2. Dato però che in America (dove le spese per la ricerca in genere sono imponenti, specialmente per certe industrie, come quelle elettriche, telefoniche, elettroniche), risulta finora investita per la ricerca, nelle industrie siderurgiche, una aliquota del reddito relativamente assai più modesta, l'impegno di ricerca dell'industria siderurgica europea può considerarsi mediamente equivalente all'incirca a quello dell'industria siderurgica americana.

3. È opinione generale, anche in America, che questi stanziamenti per la ricerca in siderurgia, relativamente modesti, debbano al più presto essere aumentati.

4. Se da una valutazione d'insieme si passa a considerare separatamente i due settori della siderurgia (la produzione del metallo o la sua lavorazione), e se da un confronto puramente basato sulle spese per la ricerca si vuol tentare di entrare in merito ai risultati anche parziali della ricerca del periodo contemporaneo, la situazione cambia nettamente di aspetto :

a) mi sembra innanzi tutto che non si possa fare a meno di riconoscere che nel settore siderurgico della produzione del metallo, oggi come in passato, l'Europa è sempre nettamente all'avanguardia, tanto più se vi comprendiamo anche Inghilterra e Svezia, col caldo augurio che in un vicinissimo domani, tale estensione sia anche formalmente legittima ; ed è inoltre proprio in questo settore che si manifesta anche in Europa tutto quel promettente fervore di iniziative a tentare vie nuove che avevo ricordato ;

b) considerando invece la messa a punto di nuovi acciai ed il miglioramento di quelli tradizionali, ed in genere tutta la ricerca sui prodotti, sia pura che applicata, si deve riconoscere che l'Europa, pur non mancando di importanti realizzazioni, è in ritardo.

Prima di esaminare con qualche maggior dettaglio lo scottante e fondamentale problema dell'organizzazione della ricerca vorrei cercare di dare uno sguardo nel futuro per quanto riguarda i prossimi sviluppi della siderurgia.

Pur non potendo dimenticare la ricordata relativa lentezza delle tappe decisive nel cammino della siderurgia produttiva, la straordinaria intensità del progresso tecnico moderno, e forse soprattutto il tipo di tentativi sul quale insistono le ricerche in corso, dovrebbero far pensare alla possibilità di prossime nuove realizzazioni di larga portata.

A mio avviso infatti le direzioni più promettenti sono quelle dei processi che più si allontanano da quelli tradizionali, per una cinetica « rivoluzionaria », alla quale corrisponde una notevolissima diminuzione dei tempi di produzione :

processi con trattamento di minerali od altri materiali macinati a polvere finissima processo Perin, e come nel recentissimo procedimento di affinazione continua dell'IRSID ;

processi con trattamento di minerali od altri materiali macinati a polvere finissima in letto fluidificato, con riduzione quasi istantanea mediante opportune atmosfere riducenti ;

processi con polverizzazione del metallo liquido, onde renderne possibile un trattamento rapidissimo con opportuna atmosfera, come nel recente procedimento BISRA di affinazione continua della ghisa, realizzati con getto di ossigeno.

Con processi di questo genere oltre allo straordinario accorciamento dei tempi, potrebbe essere anche data una soluzione ad alcuni dei problemi che da tempo assillano i tecnici, quali la produzione di ghisa diversa da quella tradizionale, la produzione diretta di ferro od acciaio, l'affinazione continua, con tutti gli ulteriori vantaggi economici che deriverebbero dalla corrispondente semplificazione del ciclo produttivo.

Il perfezionamento delle numerose e diverse tecniche che utilizzano il vuoto nella produzione dell'acciaio, e l'introduzione di nuove tecniche, permetteranno certamente ulteriori miglioramenti della qualità e proprietà degli acciai.

Per quanto riguarda i prodotti siderurgici, ormai la realizzazione di miglioramenti nelle loro prestazioni è essenzialmente legato ai risultati della ricerca pura e tecnologica nel campo della scienza dei metalli, la quale sta compiendo straordinari progressi, aiutata a sua volta dalla evoluzione di quei settori della chimica e della fisica che ad essa sono più vicini.

Le previsioni che generalmente vengono fatte, anche tenendo conto della recente messa a punto di acciai come i tipi mar-aging e con deformazione dell'austenite, sono nel senso che la progressiva ulteriore tendenza all'aumento della resistenza e del limite di snervamento non possa avvenire prossimamente che con ritmo attenuato ;

non sembrano probabili grosse novità a tale riguardo, dovendosi in particolare escludere la possibilità di prendere in considerazione in un modo o nell'altro le eccezionali proprietà degli esilissimi filamenti mono-cristallini, ben noti col nome di Wischers.

Una particolare applicazione nella quale viceversa potrebbero essere realizzati progressi più sensibili, è quella degli acciai destinati a lavorare alle temperature elevate ;

ed infatti se come valutazione approssimata di massima del livello raggiunto a tale riguardo nelle possibilità di sfruttamento delle leghe di un metallo si accetta di scegliere come riferimento la temperatura di fusione, misurata in gradi Kelvin, e di prendere come misura del livello raggiunto la temperatura, pure in gradi Kelvin, di utili prestazioni della lega migliore, esprimendola però come percentuale della temperatura assoluta, e, se si tiene conto che per certi metalli come l'alluminio si è già giunti a livelli del 90-95 %, pur con tutte le riserve sulla legittimità di un tale confronto, il solo 65 % raggiunto fin'ora con le migliori leghe del ferro dovrebbe lasciare un cospicuo margine che ricerche del tipo di quelle accennate potrebbero sfruttare.

Nei Paesi del mercato comune del carbone e dell'acciaio, all'atto della sua costituzione esistevano le più svariate forme per gli organismi di ricerca : dai laboratori delle singole industrie, ai Laboratori universitari, agli Istituti nazionali, agli Istituti plurinazionali, dai centri che si occupano anche di altre metallurgie, a quelli esclusivamente siderurgici, dal finanziamento privato a quello statale, oppure misto.

Questa notevole diversità nella struttura degli organi preposti alla ricerca nei diversi paesi della Comunità è stata indubbiamente un inconveniente ;

molto probabilmente questo è il motivo per il quale l'azione della Comunità nel settore della ricerca tecnica, ed in particolare della ricerca siderurgica, anche se innegabilmente ha raggiunto risultati interessanti ed in taluni casi importanti, non ha potuto dare in pieno quei frutti che gli estensori dell'articolo 55 del Trattato di Parigi avevano previsto.

Ci si può chiedere se l'azione della Comunità non avrebbe potuto svolgersi anche in questa direzione, per cercare di portare le situazioni nazionali a condizioni di maggiore omogeneità, alla luce delle esperienze passate.

A questa domanda oggi si potrebbe dare una risposta positiva, ed affermare che anche per la ricerca un « periodo transitorio » di avviamento e di condizioni di maggior favore verso quei Paesi che, come il mio, erano più deboli nelle strutture e negli uomini della ricerca siderurgica, sarebbe stato certamente assai utile.

Non si può d'altra parte contestare il fatto che un certo avvicinamento vi è stato anche in questo campo, e che alla preesistente organizzazione nella Repubblica Federale Tedesca, nella Francia e nel Benelux si sta per aggiungere il CSM italiano ; e si deve ricordare che l'azione comunitaria ha portato ad una progressiva crescente collaborazione tra i Centri ed i Laboratori dei diversi Paesi della Comunità, con innegabile maggiore vantaggio, specialmente per i Paesi più deboli. Su di un punto vorrei richiamare ancora la vostra attenzione.

Mentre nei più importanti Paesi produttori dell'Europa Occidentale si ha sempre un Centro di ricerca cooperativo nel settore della Siderurgia, allorché il consumo di acciaio per abitante raggiunge all'incirca i 200 kg (l'Inghilterra con il BISRA, la Francia con l'IRSID, il Belgio con il CNRM, l'Italia con il CSM, la Svezia con la Stazione Sperimentale di Lulea), nella Repubblica Federale Tedesca le strutture della ricerca siderurgica appartengono piuttosto al tipo nordamericano, dove la ricerca applicata è sostanzialmente svolta da Centri aziendali o di gruppo, e la ricerca di base è piuttosto il compito di organismi pubblici o misti.

È noto peraltro che alla base di una situazione siffatta ci sono validissime situazioni storiche, sociali, economiche e politiche. È noto altresì che esiste nella Repubblica Federale Tedesca un organo tecnico scientifico, di coordinamento dell'industria siderurgica, la cui attività e le cui pubblicazioni sono conosciute e valutate con il massimo rispetto dagli Esperti di tutto il mondo. È ben noto che il Max-Planck Institut di Düsseldorf, ed alcuni Istituti metallurgici universitari danno contributi tra i più avanzati allo sviluppo della ricerca e della tecnologia siderurgica.

Riprendo ora, sviluppandolo, un concetto già accennato all'inizio della mia esposizione. La ricerca vera e propria deve prolungarsi in uno stadio finale, *l'applicazione e realizzazione pratica di essa*, perché se prematuramente i ricercatori ne affidano i risultati ai tecnici di stabilimento, potrebbero derivare insuccessi tali da compromettere per sempre lo sfruttamento della innovazione medesima. È questo un argomento della massima importanza, dalla cui soluzione razionale dipende in buona parte l'esito finale.

Di qui è nata la necessità di installare impianti sperimentali su scala semi-industriale, in appositi reparti che costituiscono ormai una parte indispensabile dei Centri di ricerca metallurgica.

Ma la produzione, anche in scala ridotta, significa in un tipico processo metallurgico, mettere in movimento notevoli quantità di materia prima, significa volume relativamente ingente di materiale liquido, con tutti i problemi delle temperature elevate, dei refrattari, dei prodotti, dei sottoprodotti, ecc.; significa in altre parole un esercizio che ha costi di gestione onerosi, costi di investimento elevati, e quindi non è pensabile se non come emanazione di Organismi finanziariamente assai solidi. Si deve d'altra parte convenire che alcuni sviluppi importanti anche per la produzione (mi riferisco per esempio all'automazione), non potranno completamente svilupparsi se non sulla base di una sperimentazione nelle stazioni pilota dei Centri di ricerca, ed in condizioni di stretto controllo.

Anche in questo campo la Comunità potrebbe certamente svolgere un'importante funzione di coordinamento: a me pare che una rete di stazioni sperimentali dei Centri di ricerca nazionali, che fosse costituita da sezioni specializzate e nelle quali si concentrassero capacità, esperienza e necessità di tutte le aziende, e di tutte le siderurgie della Comunità, sarebbe un'importante realizzazione. Del resto non si tratterebbe che di integrare, specializzare, coordinare, e co-finanziare quello che, su scala nazionale già viene fatto in alcuni Paesi dell'Europa Occidentale, e che il CSM italiano intende svolgere negli impianti pilota del nuovo Centro di Castel Romano. Non è questa la sede per dilungarmi ulteriormente su tale argomento; mi limito dunque a rivolgere a coloro che sono interessati a queste idee un caldo invito a svilupparle concretamente. A fianco di questa rete comunitaria di ricerca dovrà anche essere potenziata la ricerca pura e tutta quella larga parte di ricerca applicata e tecnologica che vengono svolte totalmente o in modo preponderante nei Laboratori Universitari o dell'Industria;

e poichè vi possono essere ampie possibilità di raggiungere per questa via risultati di grandissimo valore, anche economico, con tutti i tipi di organizzazione, non si dovrebbe trascurare, almeno nelle sedi nazionali, il potenziamento di nessuno di essi; i mezzi a tal fine necessari sono in generale relativamente assai modesti.

Desidero qui spezzare una lancia a favore anche della ricerca libera, che potrebbe correre il rischio di essere trascurata, come alcuni sintomi potrebbero far temere; ma non vorrei essere frainteso;

nessuno più di me, riconosce nel modo più esplicito la necessità della pianificazione della ricerca, in tutti i campi ed a tutti i livelli, pianificazione che permette di realizzare, senza sprechi nè perdita di tempo i risultati più concreti;

riterrai però utile non dimenticare che vi sono ricercatori che per temperamento mal si adattano,

e che rendono molto meno, nel lavoro pianificato e di squadra, e d'altra parte vi saranno forzatamente sempre degli argomenti che poco si prestano, o non sono ancora maturi per essere compresi in un piano di ricerca ; trascurare queste vie significherebbe rinunciare alla possibilità di raggiungere risultati anche di primissimo ordine.

Avviandomi al termine delle mie considerazioni sullo sviluppo della ricerca, vorrei ribadire ulteriormente l'opportunità, per non dire necessità di una completa cooperazione comunitaria nella ricerca nel vasto e fondamentale settore dei processi produttori di metallo della siderurgia ; notevoli sono certamente le difficoltà per giungere a quell'ampio accordo, senza riserve, che auspicherei ; per esempio, quelle relative ai brevetti d'invenzione, ed al naturale desiderio di salvaguardare la priorità delle idee e delle realizzazioni da parte degli individui, delle società e delle nazioni ;

ma di fronte all'interesse generale di tutti i paesi della Comunità, vi è da sperare che sia possibile trovare delle procedure che possano superare convenientemente questa ed ogni altra difficoltà. È però anche su di un altro particolare aspetto della situazione che vorrei richiamare specialmente l'attenzione.

Nel settore della produzione del metallo ferve oggi quella notevole attività di ricerca alla quale ho ripetutamente accennato, e sono stati già spesi ingenti capitali, specialmente se si giunge, come spesso è il caso, ad impianti pilota od installazioni semi-industriali ;

d'altra parte ho pure espresso la convinzione che, dato il livello tecnologico attuale ben diverso da quello della prima metà di questo secolo e del secolo scorso, sia possibile per il futuro un ritmo di realizzazione più rapido ;

nonostante tutto però la estrema lentezza del cammino della siderurgia fino ad oggi non può essere dimenticato, e ci ammonisce ad essere prudenti nei pronostici ; tanto che se non si vuole essere accusati dell'eccesso opposto, e cioè di peccare per eccessivo ottimismo, si dovrebbe dire che a priori le probabilità della messa a punto industriale di un nuovo ritrovato di vasta e generale applicazione non sono molto notevoli ;

naturalmente se si accetta, sempre a priori, come soddisfacente anche il successo parziale, consistente nell'a possibilità di una utile applicazione industriale più o meno limitata, e cioè subordinata a particolari condizioni di luogo ed eventualmente di tempo, allora le probabilità di successo crescono.

D'altra parte non va dimenticata la fondamentale funzione formativa ed informativa che sempre ed in ogni caso ha la ricerca.

Comunque la conclusione che a tale riguardo trarrei sarebbe non tanto, o meglio non solo, quella della ovvia necessità di unire tutti gli sforzi per non dispendere energie e mezzi, quanto l'opportunità di considerare esplicitamente i capitali spesi per questa ricerca non come investimenti immediatamente o a breve termine produttivi ;

la posta in gioco è elevatissima e vale questo rischio ; ma il rischio potrà meglio essere sopportato se ripartito fra tutti.

La questione di mettere in preventivo come probabile l'insuccesso parziale o totale, non mi sembra importante unicamente per una questione formale e psicologica, dato che tra l'altro verrebbe a cadere ogni possibile recriminazione o critica successiva, ma potrebbe avere notevoli ripercussioni anche sull'organizzazione stessa della ricerca ;

In particolare se una impostazione del genere potesse essere accettata per il settore della siderurgia che riguarda la produzione del metallo, dovrebbe spingere non solo le singole industrie, ma anche le singole Nazioni a rinunciare tassativamente a ogni tentativo isolato, ed a unire tutte le risorse che possono essere destinate a tale scopo, in uno sforzo comune, bene organizzato, da attuare progressivamente e sistematicamente ; ed il centro coordinatore potrebbe validamente essere la Comunità.

Fachgruppe I

Beanspruchung durch
hohe polyaxiale Spannungen

Commission I

Sollicitations
par de hautes tensions polyaxiales

Commissione I

Sollecitazioni
da azioni poliassiali di entità elevata

Commissie I

Belasting door
hoge polyaxiale spanningen

Working Party I

Stress and Strain
Caused by High Polyaxial Pressures

**Vorsitzender / Président /
Presidente / Voorzitter / Chairman** Prof. Dr.-Ing. W. LUDEWIG
Vorstandsmitglied der BASF AG
Ludwigshafen (Deutschland)

**Berichterstatter / Rapporteur /
Relatore** M. H. HERBIET
Ingénieur en chef, direction générale
Cockerill - Ougrée - Providence
Liège (Belgique)

**Abhandlungen/Communications/Comunicazioni/Inleidingen/
Discussion Papers**

Verfasser/Auteurs/Autori/Authors

*Einige Gesichtspunkte für die Auswahl von Stählen
in der chemischen Höchstdrucktechnik*

Priv.-Doz. Dr. H. SPÄHN
BASF AG
Ludwigshafen (Deutschland)

Dr.-Ing. J. CLASS
BASF AG
Ludwigshafen (Deutschland)

*Étude de la déformation et de la rupture de l'acier
à partir de l'examen du comportement des cylindres
à parois épaisses soumis à des pressions
élevées*

M. L. DEFFET
Vice-président et directeur
Institut belge des hautes pressions
Sterrebeek (Belgique)

M. J. GOUZOU
Chef de service au Centre national de
recherches métallurgiques
Liège (Belgique)

*Comportement mécanique des aciers inoxydables
austénitiques et bases de calcul pour leur utilisation
dans la construction des récipients sous pression,
par comparaison avec les aciers de traitement*

M. J. J. de CADENET
Ingénieur au Centre de recherches métallurgiques
d'Ugine
Société Ugine-Kuhlmann
Ugine (France)

*Ricerche su corpi a pressione e studio sulla scelta
dei materiali. Prove estensimetriche di serbatoi portati
sino al collasso. Comparazioni tra acciai normalizzati
e bonificati. Definizione dei parametri fondamentali
per la qualificazione degli acciai in relazione ai
moderni orientamenti per i criteri di progetto.*

Dott. F. MONTECHIARO
Dirigente del servizio metallurgia prodotti speciali,
direzione generale Italsider S.p.a.
Genova (Italia)
Dott. ing. A. SOMIGLI
Dirigente degli uffici tecnici
Acciaieria e tubificio di Brescia
Brescia (Italia)

Hochfeste schweißbare Baustähle für Chemieanlagen

Dr.-Ing. F. BRÜHL
Generalbevollmächtigter der Mannesmann AG
Düsseldorf (Deutschland)

High-yield-point steels for the fabrication of pressure vessels

Prof. dr. ir. C. A. VERBRAAK
Wetenschappelijk directeur
Metaalinstituut TNO
Delft (Nederland)

Drs. H. C. van ELST
Afdelingsleider — fysische afdeling
Metaalinstituut TNO
Delft (Nederland)

Ir. J. W. SCHINKEL
Metaalinstituut TNO
Delft (Nederland)

Mode d'expression du degré de triaxialité des contraintes

M. H. de LEIRIS
Ingénieur général du génie maritime
Président de commission à l'Institut international de la soudure
Paris (France)

The use of high-resistance steel for welding high-pressure installations

Dr M. INAGAKI
Chief Fusion Welding Laboratory
National Research Institute for Metals
Tokyo (Japan)

Conception et fabrication des appareils à pression à virole multicouche du type « Multiwall »

M. R. NOËL
Ingénieur en chef
Division chaudronnerie
Chantier de l'Atlantique
Saint-Nazaire (France)

Vergleiche von nationalen Sicherheitsvorschriften in Europa für Höchstdruckanlagen

Prof. Dr.-Ing. K. SCHAAR
Technischer Überwachungs-Verein
Essen e.V.
Essen (Deutschland)

Fabrication of pressure-resistant holders

Mr J. F. LANCASTER
Engineering Consultant
Kellogg International Corp.
London (Great Britain)

Mr R. W. NICHOLS
Deputy Head of Laboratory
U. K. Atomic Energy Authority
Reactor Materials Laboratory
Culcheth (Great Britain)

Einleitung

Wir berühren ein Gebiet auf dem die chemische Industrie und die Stahlindustrie seit der Verwirklichung der ersten technischen Hochdrucksynthese in Jahr 1913 in engster Verbindung gekommen sind.

Es war eine bittere Enttäuschung für Karl Bosch als er in Jahr 1910, bei der Verwirklichung der von Fritz Hafer aufgewiesener Synthetisierung von Ammoniak aus seinen Elementen Stickstoff und Wasserstoff, feststellen mußte, daß die Hochdruckkontaktrohre in seiner Großversuchsanlage bereits nach 80 Stunden aufrissen, weil sie vollkommen versprödet waren. Ich möchte hier nicht die Wege schildern die zur damaligen Lösung dieses Materialproblems führten. Karl Bosch hat sie in seinem Nobel-Vortrag in 1932 eingehend geschildert, und zwar in einer immer noch so lesenswerter wie für zukünftige Entwicklung beispielhafter Form, daß die Lektüre immer noch empfohlen werden kann. Worauf es mir ankommt ist viel mehr die Tatsache hervorzuheben, daß durch die Zusammenarbeit der damals noch jungen chemischen Industrie und der Stahlindustrie, Entwicklungen in Gang gebracht worden sind, die über Jahrzehnte beiden Seiten Nutzen brachte. Die chemische Industrie hat damit bis heute der Stahlentwicklung, der Fertigungstechnik, der Konstruktion und Berechnung der Sicherheitstechnik, dem Prüfwesen und der Erforschung der Struktur der Werkstoffe, vielfältige Impulse gegeben. So war es möglich von Anfang an, zuverlässige großtechnische Anlagen zu bauen. Ich erwähne hier nur die nach 1933 relativ schnell zur Folge entstandenen Synthesen zur Gewinnung von Methanol, von höherem Alkohol, von Harnstoff, der Hydrierung von Kohle, der Oxy-Synthese, und schließlich der Herstellung von Polyäthylen. Während die Drücke beim erstgenannten Verfahren durchwegs unter 1 000 at lagen, wurden bei der Hochdrucksynthese des Polyäthylens Drücke von über 2 000 at angewendet. Wo der Druck sich einmal stabilisieren wird ist im Augenblick noch nicht vorzusehen. Wenn wir in den folgenden Tagen über Stähle unter mehraxialen Beanspruchungen diskutieren, dann scheint es mir wichtig, die Probleme in dem eingezielten Sinne anzupacken, d.h. sie in diesem Kongreß in einer offenen und vertrauensvollen Aussprache vom Standpunkt verschiedener Wissensgebiete her, zu beleuchten, den Fachleuten Anregung zu geben, und schließlich, für die Zukunft wesentliche Entwicklungstendenzen herauszuarbeiten.

Priv.-Doz. Dr. H. SPÄHN
 BASF AG
 Ludwigshafen (Deutschland)

Dr.-Ing. J. CLASS
 BASF AG
 Ludwigshafen (Deutschland)

Einige Gesichtspunkte für die Auswahl von Stählen in der chemischen Höchstdrucktechnik

1. Einleitung

Die wesentlichste Forderung, die bei der Auswahl von Werkstoffen für Verfahren der chemischen Industrie im Druckbereich zwischen 2000 und 3000 kp/cm² zu stellen ist, ergibt sich aus der hohen mechanischen Anstrengung, die an der Innenwand der drucktragenden Bauteile auftritt. Zur Veranschaulichung sei in Abbildung 1 die Beanspruchung eines dickwandigen Rohrs betrachtet, in dessen Wand sich unter der Wirkung eines Innendrucks p ein dreiachsiger Spannungszustand ausbildet. Von den drei Hauptspannungen ist nur eine, die Längsspannung σ_l , über die Wand konstant und allein abhängig vom Verhältnis u des Rohraußendurchmessers d_a zum Rohrinne Durchmesser d_i ($u = \frac{d_a}{d_i}$):

$$\sigma_l = \frac{1}{u^2 - 1} p \quad (1)$$

Die Radialspannung σ_r und die Tangentialspannung (Umfangsspannung) σ_u hängen dagegen außer von u auch noch von u_x ab ($u_x = \frac{d_x}{d_i}$, wobei d_x ein beliebiger Durchmesser innerhalb der Rohrwand ist):

$$\sigma_r = \frac{1}{u^2 - 1} \cdot \frac{u_x^2 - u^2}{u_x^2} \cdot p \quad (2)$$

$$\sigma_u = \frac{1}{u^2 - 1} \cdot \frac{u_x^2 + u^2}{u_x^2} \cdot p \quad (3)$$

Wie aus Gleichung (2) zu ersehen ist, wird unabhängig vom Durchmesser Verhältnis die Radialspannung σ_r an der Innenwand ($d_x = d_i$) stets $-\sigma_r = p$ und an der Außenwand ($d_x = d_a$) selbstverständlich Null.

Die größte Hauptspannung σ_u erreicht ihren höchsten Wert an der Innenwand; sie fällt nach außen hin — wie Abbildung 1 für $u = 2$ zeigt — stark ab.

Man erkennt aus dem Verlauf von σ_r und σ_u bereits, daß die äußeren Zonen nicht viel zur Aufnahme des Innendrucks beitragen. Um die Anstrengung zu berechnen, zieht man geeignete Festigkeitshypothesen heran und erhält so an der höchstbeanspruchten Innenfaser, z.B. nach der Schubspannungshypothese

$$\sigma_v = \sigma_u - \sigma_r = \frac{2u^2}{u^2 - 1} \cdot p \quad (4)$$

nach der Gestaltänderungsenergiehypothese

$$\sigma_v = \frac{\sqrt{3} u^2}{u^2 - 1} \cdot p \quad (5)$$

Diese Vergleichsspannungen können unmittelbar mit einem im Zugversuch ermittelten Werkstoffkennwert, z.B. der Streckgrenze (σ_s) oder einer Dehngrenze (z.B. der 0,2 %-Dehngrenze $\sigma_{0,2}$), in Beziehung gesetzt werden. Aus Gleichung (4) oder (5) läßt sich nach Einsetzen des entsprechenden Werkstoffkennwerts der Innendruck errechnen, bei dem Fließen an der höchstbean-

spruchten Innenoberfläche auftritt [1]. Wie sich gezeigt hat, können die nach Gleichung (4) oder (5) errechneten Werte für den Fließbeginn infolge von Eigenspannungs- und Verfestigungseinflüssen mehr oder minder stark vom tatsächlichen Fließbeginn abweichen [2]. Um Fließen an der höchstbeanspruchten Stelle mit Sicherheit auszuschließen, führt man einen geeignet bemessenen Sicherheitsbeiwert S_F ein.

Für das Beispiel von Abbildung 1 ($u = 2$) und einen Sicherheitsbeiwert von $S_F = 1,5$ errechnen sich nach der Schubspannungshypothese für die Drücke von 1600, 2500 und 4000 at Mindeststreckgrenzen von 64, 100 und 160 kp/mm².

Dieses Beispiel zeigt, daß als Werkstoffe für derartig beanspruchte Bauteile nur Stähle in Betracht kommen, und zwar Stähle mit hoher Streckgrenze σ_s und Zugfestigkeit.

2. Stahlauswahl bei statischer Innendruckbeanspruchung

Wie aus den Gleichungen (4) und (5) abzulesen ist, ergibt sich der Druck, bei dem Fließen eingesetzt, zu

$$p_F = 0,5 \frac{u^2 - 1}{u^2} \cdot \sigma_s \quad (6)$$

bzw.

$$p_F = 0,58 \frac{u^2 - 1}{u^2} \cdot \sigma_s \quad (7)$$

Der Ausdruck $\frac{u^2 - 1}{u^2}$ nähert sich mit wachsendem Durchmesser Verhältnis dem Wert 1, so

daß Innendruck und Streckgrenze des Stahls einander praktisch proportional werden. Mit anderen Worten: eine Erhöhung des Innendrucks kann oberhalb eines Durchmesser Verhältnisses von etwa drei praktisch nur durch Steigerung der Streckgrenze des Stahls, nicht aber durch eine weitere Erhöhung der Rohrwanddicke erreicht werden.

Ein derartiges Durchmesser Verhältnis führt schon bei vergleichsweise kleinen Nennweiten zu hohen Wanddicken. Für die Stahlauswahl kommt daher dem Gesichtspunkt der gleichmäßigen Durchverfügbarkeit Bedeutung zu. Verwendung findet daher in Höchstdruckstählen grundsätzlich das die Durchverfügbarkeit stark fördernde Legierungselement Chrom allein oder in Verbindung mit Ni (zähigkeitssteigernd), Mo (zur Unterdrückung der Anlaßversprödung) und V (ergibt feines Korn und setzt die Überhitzungsempfindlichkeit herab), so z.B. in Form eines hochlegierten Cr-Stahls mit 13% Cr, in CrMo-, CrMoV-, NiCrMo- oder NiCrMoV-Stählen. Beispiele für die chemische Zusammensetzung einiger Stähle sind in Tabelle 1 angegeben.

2.1 Formänderungsvermögen

Während es im Prinzip keine Schwierigkeiten bereitet, die erforderlichen Streckgrenzen- und Zugfestigkeitswerte mit einer größeren Anzahl von Stählen zu erreichen, ist dies hinsichtlich des Formänderungsvermögens insofern nicht so einfach, als übliche Kriterien — wie Kerbschlagzähigkeit oder Bruchdehnung — für sich allein keinen Bewertungsmaßstab ergeben. Überdies müssen Formänderungsvermögen und Bruchsicherheitswert im Zusammenhang gesehen werden. Der Formänderungsmechanismus bei der Innendruckbeanspruchung führt nach Untersuchungen von K. Wellinger und D. Uebing [1] z.B. zu folgendem Ausdruck für den Höchstdruck P_H (vergleiche auch [6]):

$$P_H = \frac{1,1 \cdot \sigma_G}{1 + 2,4 \ln(1 + \epsilon_G)} \cdot \ln u \quad (8)$$

Darin ist ϵ_G die Gleichmaßdehnung (¹), ermittelt im Zugversuch, und σ_G die Zugfestigkeit σ_B proportionale Gleichmaßfestigkeit :

$$\sigma_G = (1 + \epsilon_G) \sigma_B \quad (9)$$

Stähle mit hoher Gleichmaßdehnung ertragen danach also geringere Höchstdrucke als solche mit kleiner Gleichmaßdehnung, und es wird als günstig angesehen [1], wenn eine kleine Gleichmaßdehnung mit hoher Fließgrenze und Zugfestigkeit bei hoher Bruch- bzw. Einschnürdehnung gekoppelt ist. Die Verhältnisse sind also zweifellos nicht einfach, wie auch bereits aus Abbildung 1 hervorgeht, der man entnehmen kann, daß die für die Auslösung eines Trennbruchs ausschlaggebende Umfangsspannung σ_{\perp} um einen bestimmten Betrag kleiner ist als die Hauptspannungsdifferenz $\sigma_{\perp} - \sigma_r$, die für das Fließen bestimmend ist. Der für die Auslösung eines Trennbruchs ausschlaggebende Wert für die Umfangsspannung σ_{\perp} in einem dünnwandigen, durch Innendruck beanspruchten Hohlzylinder, nämlich $\sigma_{\perp} = 1,15 \sigma_s$, wird um so weniger erreicht, je dickwandiger dieser wird [3].

Bei der Beurteilung des für Höchstdruckstähle notwendigen Formänderungsvermögens kommt daher den Erfahrungen aus Berstversuchen (und eventuellen Betriebsschadensfällen) große Bedeutung zu. Abbildung 2 zeigt die Auswirkung eines unzureichenden Formänderungsvermögens auf die Rißausbreitung im Berstversuch : Bei einem Hohlzylinder, der nach dem Härten absichtlich bei zu niedriger Temperatur angelassen worden war, trat beim Bersten ein Riß auf, der sich fast über die ganze Länge des Probekörpers erstreckte (rechtes Teilbild). Man kann unter derartigen Bedingungen bei elektronenmikrofraktographischer Untersuchung Quasi-Sprödbereichbereiche in Form von Stufen (Abb. 3) und Reißkämmen (Abb. 4) feststellen, die in größerem Umfang zwischen die Bereiche des submikroskopischen Verformungsbruchs eingelagert sind (vgl. die hierfür typischen Grübchen in Abb. 5).

Ein richtig wärmebehandelter Hohlzylinder aus demselben Stahl (30 CrMoV 9) verformt sich im Unterschied dazu kräftig. Wie das linke Teilbild zeigt, wird der Riß nach einer gewissen Länge in dem hinreichend verformungsfähigen Stahl aufgefangen. Diese Abbildung ist zugleich ein anschauliches Beispiel dafür, daß man konventionell festgelegte Zähigkeitskriterien nicht ohne weiteres auf Höchstdruckbauteile übertragen darf. Obwohl für den erwähnten Stahl im vorschriftsmäßig vergüteten Zustand nur Bruchdehnungswerte von 11 % gewährleistet werden können (die man im konventionellen Sinne als unzureichend ansieht), läßt sich im Berstversuch ein gutes Verformungsvermögen nachweisen.

2.2 Berstsicherheit und Trennbruch

Bei der Stahlauswahl muß weiterhin darauf geachtet werden, daß bei dem notwendigen hohen Streckgrenzenverhältnis noch eine hinreichende Berstsicherheit gegeben ist. Mit geeigneten Höchstdruckstählen kann diese Forderung durchaus erfüllt werden. Als Beispiel sind in Tabelle 2 Ergebnisse aufgeführt [1], die an dem Stahl 30 CrMoV 9 (vgl. Tab. 1) gewonnen wurden. Danach wird beim Fließdruck P_F eine Berstsicherheit $> 2,5$, bei $P_F/1,5$ eine Berstsicherheit $> 3,6$ erreicht. Der Vergleich mit Rohren aus dem unlegierten Stahl St 35 zeigt, daß bei dem Stahl 30 CrMoV 9 trotz des Streckgrenzenverhältnisses von etwa 0,85 dieselbe Sicherheit gegen Bruch sowohl bei Fließbeginn als auch zu Beginn des vollplastischen Zustandes wie bei dem weichen Stahl besteht. Zur Abrundung haben wir in diese Tabelle noch Werte aus statischen Innendruckversuchen mit dünnwandigeren Höchstdruckrohren aus dem Stahl AISI 4340 H eingefügt, der sich in der chemischen Höchstdrucktechnik ebenfalls bewährt hat. In den bisherigen Betrachtungen war stillschweigend vorausgesetzt worden, daß keine den Trennbruch begünstigende Faktoren mitwirken. Hierzu zählen bei Höchstdruckbauteilen in der

(¹) Unter Gleichmaßdehnung versteht man diejenige Dehnung, die der Stab bis zum Erreichen der Höchstlast erfahren hat ; sie ist über die gesamte Meßlänge gleichmäßig verteilt.

Nähe der Innendruckoberfläche befindliche Schlackeneinschlüsse, Flocken und flockenartige Materialtrennungen, Seigerungszone, Fadenlunker und andere Innenfehler, die nicht ursächlich mit dem Stahl, sondern mit dem Weiterverarbeitungsverfahren zu tun haben, wie etwa Faltenbildung, Unrundheit und Zugeigenspannungen. Bei statischer Innendruckbeanspruchung ist freilich beim heutigen Stand der zerstörungsfreien Prüfverfahren die Gefahr eines Trennbruchs ausgeschlossen. Kritisch können derartige Fehler dagegen bei wechselndem Innendruck werden, worauf wir weiter unten noch zu sprechen kommen.

2.3 Teilplastische Verformung

Der Berechnung von Höchstdruckbauteilen legt man allgemein zugrunde, daß die Anstrengung an der höchstbeanspruchten Stelle genügend weit unterhalb der Streckgrenze bleibt. Wie schon erwähnt, kann man unter dieser Voraussetzung auch bei sehr hohen Durchmesser-Verhältnissen nur einen Innendruck vom 0,58fachen der Streckgrenze (bei einem Sicherheitsbeiwert von 1) zulassen. Bei richtiger Stahlauswahl und zweckentsprechender Wärmebehandlung kann jedoch der Innendruck weit über diesen Wert gesteigert werden; der Werkstoff wird dabei teilplastisch beansprucht.

Für die Höchstdruckstähle nach Art von Tabelle 1 macht man zur Erhöhung des Drucktragevermögens von dieser Möglichkeit keinen direkten Gebrauch. Der Grund hierfür liegt nicht etwa darin, daß die im Vergleich zu den Stählen mit niedrigerer Streckgrenze verringerten Dehnungswerte für eine hinreichende teilplastische Verformung nicht ausreichen. Dies zeigt sich schon darin, daß Bauteile aus Höchstdruckstählen einer Autofrettage unterzogen werden können, bei der die Innenseite stark plastisch verformt wird (vergleiche Abschnitt 3.2). Ausschlaggebend ist vielmehr die Tatsache, daß die hohen Streckgrenzen dieser Stähle (von z.B. 100 kp/mm²) im Regelfalle ausreichen, um den Innendruck rein elastisch aufzunehmen.

In gewissen Fällen ist man allerdings gezwungen, Stähle mit einer für eine Beanspruchung im elastischen Bereich nicht mehr hinreichenden Streckgrenze einzusetzen. Ein Beispiel hierfür sind austenitische Stähle, auf die z.B. für Meßzwecke wegen ihrer Nichtmagnetisierbarkeit zurückgegriffen werden muß. E. Siebel hat für die Berechnung von Hohlzylindern im teilplastischen Gebiet eine Berechnungsweise angegeben [3], die auf folgender Beziehung beruht:

$$\frac{P}{\sigma_s} = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(1 + \ln \frac{\epsilon^*}{\epsilon_s} - \frac{\epsilon^*/\epsilon_s}{u^2} \right) \quad (10)$$

Hierin ist $\epsilon_s = \frac{\sigma_s}{E}$ die elastische, $\epsilon^* = \epsilon_s + \epsilon_{pl}$ die gesamte Dehnung an der Innenseite (ϵ_{pl} :

plastische Dehnung, vgl. Abb. 10). Formt man Gleichung (10) in geeigneter Weise um, so kann man auf graphischem Wege den gesuchten zulässigen Druck bei einer noch als zulässig erachteten plastischen Dehnung bzw. die plastische Dehnung bei einem vorgegebenen Druck ermitteln [4]:

$$\ln \frac{\epsilon^*}{\epsilon_s} = \frac{\epsilon^*/\epsilon_s}{u^2} + \frac{P}{0,577 \cdot \sigma_s} - 1 \quad (11)$$

Setzt man

$$\frac{\epsilon^*}{\epsilon_s} = \frac{\epsilon_{pl} + \epsilon_s}{\epsilon_s} = x \quad (12)$$

so ergibt sich

$$\ln x = \frac{x}{u^2} + \frac{P}{0,577 \cdot \sigma_s} - 1 \quad (13)$$

Gleichung (13) läßt sich graphisch lösen, indem man den Schnittpunkt der Kurve $y_1 = \ln x$ mit der Geraden $y_2 = \frac{x}{u^2} + \frac{P}{0,577 \cdot \sigma_s} - 1$ bestimmt. Der Abszissenwert des Schnittpunkts ist

der gesuchte Wert $x = \frac{\epsilon^*}{\epsilon_B}$, woraus sich die plastische Dehnung wie folgt ergibt ($E =$ Elastizitätsmodul) :

$$\epsilon_{pl} = (x - 1) \cdot \epsilon_s = (x - 1) \cdot \frac{\sigma_s}{E} \quad (14)$$

Für einen ausscheidungshärtenden austenitischen Stahl X 5 NiCrTiMoV 26 15 (Wst.-Nr. 1.4980) mit einer Streckgrenze ($\sigma_{0,2}$ -Dehngrenze) von 55 kp/mm² bei Raumtemperatur ergibt sich bei einem Innendruck von $p = 40$ kp/mm² für ein Rohr mit $u = 5,2$ ein Wert von $x = 1,365$. Daraus folgt mit $E = 20\,000$ kp/mm² :

$$\epsilon_{pl} = 0,365 \cdot \frac{55}{20\,000} \approx 0,1 \%$$

Eine gesamte Dehnung von rund 0,37 % und eine plastische Dehnung von 0,1 % sind ohne weiteres zulässig.

Dieses Beispiel macht deutlich, daß unter Ausnützung der teilplastischen Verformung auch Stähle für statisch beanspruchte Höchstdruckbauteile eingesetzt werden können, die wegen ihrer Streckgrenze nicht zu den eigentlichen Höchstdruckstählen zählen. Für etwas niedrigere Drucke eröffnet sich z.B. den neueren stickstofflegierten ELC-Stählen [5] ein Anwendungsbereich, der freilich aus den eben dargelegten Gründen auf Sonderfälle beschränkt ist. Wegen der Temperaturabhängigkeit der 0,2 %- bzw. 1 %-Dehngrenze [5] dieser Stähle muß die Betriebstemperatur bei der Berechnung genau beachtet werden. Für Temperaturen im Bereich zwischen 150 - 300 °C bieten stickstofflegierte Austenitstähle mit einem Niobzusatz Vorteile, da bei ihnen die Dehngrenzwerte mit der Temperatur weniger stark abfallen.

3. Stahlauswahl bei wechselndem Innendruck [1] [2] [7 - 14]

In den Höchstdruckanlagen kann der Innendruck nach verschiedenen Zeitfunktionen mit unterschiedlicher Amplitude variieren. In derartigen Fällen werden Höchstdruckstähle einer wechselnden Beanspruchung unterworfen, die um so schärfer ist, je höher die aus dem mittleren statischen Innendruck resultierende Spannungsspitze (vgl. Abb. 1) und je größer der Spannungsausgang infolge der Druckschwankungen ist. Die höchstzulässige Beanspruchung, d.h. die Dauerhaltbarkeit, wird von einer Vielzahl von Faktoren beeinflusst, die teils von der Art des Stahls selbst, seiner Erschmelzung und seinem Reinheitsgrad, teils von seiner Verarbeitung abhängen.

3.1 Einige die Dauerhaltbarkeit beeinflussende Faktoren

Wir beschränken uns im folgenden auf die Verhältnisse im Gebiet hoher Lastspielzahlen ($> 10^7$), für das zunächst von der Stahlseite her die Dauerfestigkeit der bestimmende Festigkeitskennwert ist. Wie für Probestäbe, so gilt auch für innendruckwechselbeanspruchte Bauteile, daß die zulässige Beanspruchung mit der Zugfestigkeit wächst. Für den in Tabelle 1 aufgeführten NiCrMo-Stahl (Vibrac) wurden z.B. folgende Innendruck-Schwellfestigkeiten σ_{vSch} (ausgedrückt als Ver-

gleichsspannung $\sigma_v = \sqrt{3} \cdot \frac{u^2}{u^2 - 1} \cdot p$) für 10^7 Lastspiele an Hohlzylindern ($u = 1,8$) ermittelt :

im weichen Zustand ($\sigma_B = 88,6$ kp/mm²) $\sigma_{vSch} = 48$ kp/mm², im harten ($\sigma_B = 105$ kp/mm²) $\sigma_{vSch} = 64$ kp/mm² [7]. Daraus ist ersichtlich, daß zur Erzielung hoher Festigkeitswerte bei Innendruckwechselbeanspruchung hohe Zugfestigkeitswerte erforderlich sind.

Dieser Sachverhalt hat einige Konsequenzen. Stähle mit den erforderlichen hohen Zugfestigkeiten (wie sie bereits unter dem Gesichtswinkel der statischen Beanspruchung in Tab. 1 zusam-

mengestellt wurden) sind kerbempfindlich. Zur Herabsetzung der inneren Kerbwirkung müssen derartig beanspruchte Höchstdruckstähle einen hohen Reinheitsgrad aufweisen. Schlackeneinschlüsse, die in der höchstbeanspruchten Innenfaser liegen, setzen die zulässige Beanspruchung stark herab oder werden zum Ausgangspunkt eines Dauerbruches. Abbildung 6 gibt ein Beispiel für einen derartigen Fall. Es handelt sich um ein Höchstdruckrohr aus dem Stahl 20 CrMoV 13 5, dessen Dauerbruchfläche den Ausgangspunkt — ein Schlackennest an der Innenoberfläche — erkennen läßt.

Wie dieses Beispiel zeigt, müssen Höchstdruckstähle also sehr rein erschmolzen werden. Dabei kommt es bei der Rohrfertigung in besonderem Maße darauf an, von einem Stahl auszugehen, der weitgehend frei von nichtmetallischen Einschlüssen ist und insbesondere keine Schlackennester hat. Diese werden ansonsten verstreckt und können lange Rohrbereiche für wechselnde Innendruckbeanspruchung unbrauchbar machen oder — wenn sie bei der zerstörungsfreien Prüfung nicht nachgewiesen werden können — als Kerbstellen der Ausgangspunkt zu einem Dauerbruch werden. Höchstdruckstähle sind daher schon im Stahlwerk geeigneten Kontrollen zum Nachweis von Menge und Verteilung der nichtmetallischen Einschlüsse zu unterziehen, wie z.B. einer Beizscheiben- und Blaubruchprobe, einer Ultraschallprüfung, eventuell einer metallographischen Untersuchung und einem Vergleich mit geeigneten Gefügerichtreihen. Höchstdruckstähle werden in der Regel im Elektroofen mit begrenztem Schwefel- und Phosphorgehalt erschmolzen; die Schmelze wird nach unterschiedlichen Verfahren mit dem Ziel einer Absenkung des Gehaltes an nichtmetallischen Einschlüssen behandelt. Die Fortentwicklung des Umschmelzens im Hochvakuum-Lichtbogenofen bietet Möglichkeiten, die nichtmetallischen Einschlüsse fein zu verteilen und damit ihre Kerbwirkung herabzusetzen, was außerdem auch im Elektro-Schlacke-Umschmelzverfahren erreicht werden kann. Die innere Kerbwirkung nichtmetallischer Einschlüsse zeigt sich anschaulich bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung von Bruchflächen, wofür Abbildung 7 ein Beispiel gibt. Derartige Einschlüsse heben sich in der Elektronenmikrofraktographie deutlich ab und sind häufig von glatten Bruchflächen umgeben. Eine speziell bei der Weiterverarbeitung von Höchstdruckstählen zu Rohren auftretende Fehlerart sind Falten oder Überlappungen an der Innenoberfläche, die ebenfalls zu einer Herabsetzung der Dauerhaltbarkeit führen. Abbildung 8 zeigt eine derartige, etwa 450 µm tiefe Falte, von deren Grund mehrere Dauerbrucharisse ausgehen. Ferner ist an Oxydeinschlüssen in der Innenoberfläche von Rohren zu denken, die sich bei der Warmverarbeitung bilden können, hingegen nicht beim Kaltpilgern, wenn man von Luppen ausgeht, die frei von derartigen Fehlstellen sind. Auch geometrische Kerben spielen eine Rolle. Hierher gehören z.B. Abweichungen des Innenquerschnitts von der Kreisform, die zusätzliche Biegespannungen hervorrufen, welche sich der Membranspannung überlagern und örtlich die Beanspruchung erhöhen. Auch die Oberflächengüte spielt eine Rolle, wobei Oberflächenfehler senkrecht zur Umfangsspannung die Dauerhaltbarkeit besonders stark herabsetzen.

3.2 Maßnahmen zur Erhöhung der Dauerhaltbarkeit

Wie schon erwähnt, steigt an „idealen“, durch wechselnden Innendruck beanspruchten Bauteilen die Dauerhaltbarkeit mit der Zugfestigkeit an. Je höher die Zugfestigkeit ist, um so stärker wirken sich Abweichungen von den Idealbedingungen aus. Alle Maßnahmen, die eine Erhöhung der Dauerhaltbarkeit zum Ziele haben, müssen versuchen, derartige Abweichungen zu beseitigen oder weitgehend unwirksam zu machen.

Beispiele :

A — Für Maßnahmen von seiten der Stahlherstellung

Stähle für den genannten Zweck sind mit dem bestmöglichen Reinheitsgrad zu erschmelzen; die nicht zu vermeidenden nichtmetallischen Einschlüsse (Sulfide, Oxyde, Tonerde) müssen möglichst

gleichmäßig verteilt sein. Die geringste innere Kerbwirkung weisen sphärolitische Einschlüsse auf. Die Anisotropie der mechanischen Eigenschaften des Stahls ist so klein wie möglich zu halten. Dies bedeutet, daß neben einem geringen Einschlußgehalt eine gute, durch Abstimmung der Legierungselemente zu erreichende Durchvergütbarkeit angestrebt werden muß.

Diese Forderungen lassen erkennen, daß die Blockseigerung eine wesentliche Rolle spielt. Könnte man sie unterdrücken, so bedeutete dies, daß auch die stark zur Seigerung neigenden Elemente, zu denen in erster Linie der Schwefel gehört, gleichmäßig im Block verteilt wären. Eine gewisse Verringerung der Blockseigerung kann durch hohe Erstarrungsgeschwindigkeit erreicht werden. Es hat sich allerdings gezeigt, daß eine homogene Verteilung der stark zur Seigerung neigenden Elemente auch bei sehr hohen Erstarrungsgeschwindigkeiten nicht erreicht werden kann [15]. Hierzu verhelfen erst aufwendigere Maßnahmen, wie das Umschmelzen des Blockes als selbstverzehrende Elektrode im Vakuum-Lichtbogen- [16] oder im Elektro-Schlacke-Umschmelzverfahren [17].

Die Unterdrückung der Blockseigerung wirkt sich deutlich im Primärgefüge aus, das nicht mehr den in Verformungsrichtung verstreckten Faserverlauf zeigt. Im übrigen scheinen bei wirksamer Unterdrückung der Blockseigerung, die z.B. beim Elektro-Schlacke-Umschmelzen eintritt, die Mindestverformungsgrade geringer zu sein als bei normal vergossenen Blöcken [18]. Unter dem Mindestverformungsgrad wird dabei eine Verformung verstanden, oberhalb der sich die mechanischen Eigenschaften durch weitere Verformung (z.B. durch noch stärkere Verschmiedung eines Blocks) nicht mehr nennenswert verbessern.

Es leuchtet ein, daß eine Verringerung der Blockseigerung sich in erster Linie günstig auf die mechanischen Eigenschaften quer zur Verformungsrichtung auswirken muß. Eine Erhöhung der Dauerfestigkeit, Bruch- sowie Einschnürdehnung und Kerbschlagzähigkeit wurde in der Tat sowohl beim Vakuum- als auch beim Elektro-Schlacke-Umschmelzen festgestellt [19].

Im übrigen sei auf die bereits in Abschnitt 2.2 erwähnten Fehler hingewiesen (Schwindungshohlräume, Fadenlunker, Flocken und flockenartige Trennungen), gegen deren Auftreten bei der Stahlherstellung entsprechende Maßnahmen ergriffen werden müssen.

B — Für Maßnahmen von seiten der Stahlverarbeitung

Aus Abbildung 1 ging hervor, daß die Verteilung der Spannungen und der Anstrengung in dickwandigen Rohren sehr ungleichmäßig ist. Maßnahmen zur Erhöhung der Dauerhaltbarkeit richten sich daher von seiten der Stahlverarbeitung vornehmlich auf die höchstbeanspruchte Innenoberfläche. Abbildung 9 zeigt die Ergebnisse von Zug-Schwellversuchen an Rohrabschnitten des Stahls 30 CrMoV 9, der in unterschiedlicher Weise oberflächenbehandelt worden war. Zunächst fällt der große Einfluß auf, den das Rohrherstellungsverfahren selbst ausübt (vgl. die beiden unteren Kurven). Die Verbesserung, die bezüglich der Zug-Schwellfestigkeit durch ein neues Herstellungsverfahren erreicht wurde, beträgt 50 %. Die Beseitigung von herstellungsbedingten Oberflächenkerben durch Polieren und Elektropolieren erhöht die Schwellfestigkeit weiter. Durch die bekannten Nitrierverfahren, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, erreicht man ohne zusätzliche Glättung der Oberfläche höhere Werte der Schwellfestigkeit als im polierten bzw. elektropolierten Zustand. Es ist dies unter anderem auf die Ausbildung einer Druckeigenspannungszone in der Oberfläche in Verbindung mit einer starken Erhöhung der Festigkeit und einer Blockierung der Versetzungen durch den ausgeschiedenen Stickstoff zurückzuführen. Nicht alle die in Tabelle 1 aufgeführten Höchstdruckstähle eignen sich gleichermaßen gut zum Nitrieren wie der hierfür besonders geeignete Stahl 30 CrMoV 9; die Ergebnisse von Abbildung 9 dürfen also nicht verallgemeinert werden.

Die günstigsten Schwellfestigkeitswerte erbringt in Abbildung 9 das Verfahren der Autofrettage, bei dem man so vorgeht, daß man ein dickwandiges Rohr einem hinreichend hohen Innendruck aussetzt. Es kommen dann die inneren Schichten zum Fließen, während die äußeren Zonen noch rein elastisch beansprucht bleiben. Nach Entlastung von diesem Autofrettagedruck möchten die äußeren, nur elastisch (rein reversibel) beanspruchten Zonen wieder auf ihre Ausgangslänge

zurückfedern. Dem stemmen sich die inneren, plastisch überreckten Zonen entgegen, so daß es zur Ausbildung eines Eigenspannungszustands kommt, bei dem sich innen Druck- und außen Zugspannungen in Umfangsrichtung einstellen. Der Vorgang der Autofrettage ist in Abbildung 10 anhand eines Druck-Dehnungsdiagramms schematisch dargestellt. Dabei ist auf der Abszisse die Umfangsdehnung der Innenfaser und auf der Ordinate der jeweilige Druck aufgetragen. Bei niedrigen Drucken besteht eine strenge Proportionalität zwischen Druck und Dehnung; man befindet sich innerhalb des elastischen Bereichs. Ab einem bestimmten Innendruck, in der Abbildung mit P_F bezeichnet, tritt ein neues Verhalten auf. Bei weiterer Erhöhung des Drucks nimmt die Dehnung schneller zu; es treten jetzt plastische Formänderungen an der Innenfaser auf, man hat den teilplastischen Bereich erreicht. Die Formänderungen finden jetzt durch irreversible Gleitungen entlang bestimmter kristallographischer Ebenen zufolge der Schubspannungen statt. In der schematischen Darstellung ist außer der Druck-Dehnungskurve — Fließkurve des Rohres — auch noch die Spannungs-Dehnungskurve, also die Fließkurve des Werkstoffs eingezeichnet; sie gilt für einen Werkstoff mit ausgeprägter Fließgrenze. Man entnimmt dieser Darstellung, daß nach Entlastung vom Autofrettagedruck P_A eine bleibende Dehnung ϵ_{bl} feststellbar ist, welche kleiner ist als die bei der Belastung vorhandene plastische Dehnung ϵ_{pl} , und zwar ist sie um

den Betrag $\frac{\epsilon E}{E}$ kleiner, wenn σ_E die nach der Entlastung vorhandene Eigenspannungen und E

den Elastizitätsmodul bedeuten. Damit hat man es in der Hand, durch Dehnungsmessung den Autofrettagedruck so hoch zu wählen, daß sich die gewünschte Druckeigenspannung an der Innenfaser einstellt. In den äußeren Zonen bilden sich entsprechend hohe Zugeigenspannungen aus, derart, daß der Spannungszustand für sich im Gleichgewicht ist, da ja keine äußeren Kräfte vorhanden sind.

Für den Autofrettagedruck gibt es zwei Grenzen, eine untere und eine obere. Der Autofrettagedruck P_A muß mindestens den Fließdruck P_F übertreffen, da man sonst nur elastische Verhalten hat. P_F ergibt sich gemäß der Gestaltänderungsenergiehypothese zu

$$P_F = \frac{u^2 - 1}{\sqrt{3} \cdot u^2} \cdot \sigma_s, \text{ wobei } u = \frac{d_a}{d_i} \quad (15)$$

Die obere Grenze ist gegeben durch $2P_F$, weil in diesen Fall die sich nach Entlastung einstellende Druckeigenspannung die Quetschgrenze erreicht und somit ein erneutes Fließen einsetzt. Dies gilt allerdings nur für Rohre mit $u > 2,22$; für Rohre mit $u < 2,22$ ist der Druck für den vollplastischen Zustand $P_v = 1,15 \sigma_s$ in u kleiner als $2P_F$ und somit als obere Grenze anzusehen. Im wichtigen Fall $u > 2,22$ liegt somit der Autofrettagedruck zwischen P_F und $2P_F$. Wie hoch man wirklich geht, hängt von verschiedenen Umständen ab. Zunächst muß der Stahl ein gewisses Formänderungsvermögen aufweisen, was aber mit etwa 0,2 bis 1 % als eine erfüllbare Forderung angesehen werden kann. Es darf durch diese plastische Formänderung ferner keine Alterung oder gegebenenfalls eine Herabsetzung der Korrosionsbeständigkeit eintreten. Wird die Autofrettage bei Rohren, welche einem schwellenden Innendruck ausgesetzt sind, angewandt, dann ist es sicher von Vorteil, wenn erstens die erzielte Druckeigenspannung genügend hoch ist und wenn zweitens auch eine genügend tiefe Schicht der Innenwand erfaßt wird. Nur dann kann man eine merkliche Verlängerung der Lebensdauer erwarten. Die Umfangsspannung an der Innenfaser zufolge des Betriebsdrucks wird um den Betrag der bei der Autofrettage erzeugten Druckeigenspannungen vermindert. Die Wechselamplitude $\Delta\sigma$ bleibt allerdings dieselbe; sie fängt jetzt bei Innendruckschwellbeanspruchung, aber nicht bei 0, sondern bei Minuswerten an. Wenn die unter Druckspannungen stehende Schicht genügend dick ist, kann man annehmen, daß die für den Eintritt des Dauerbruchs maßgebenden Herstellungsfehler, Unrundheiten, Rauigkeiten und Schlackeneinschlüsse usw. nicht mehr so stark zur Wirkung kommen. Der Berstdruck wird durch die Autofrettage nicht beeinflusst; die Sicherheit gegen Bersten ist also dieselbe.

4. Stahlauswahl im Hinblick auf das Schweißen

Höchstdruckstähle sind aufgrund ihrer Legierungszusammensetzung nur bedingt schweißbar. Sie werden daher in der Regel nicht drucktragend miteinander verschweißt, so daß die Frage der Schweißbarkeit kein Auswahl Gesichtspunkt ist. In manchen Fällen werden jedoch andere, nicht den Innendruck tragende Schweißungen an der äußeren Oberfläche ausgeführt, z.B. zum Anbringen von Niederdruck-Kühlmänteln. Hierfür muß bekannt sein, ob und unter welchen Bedingungen rißfrei geschweißt werden kann. Da die hier betrachteten Stähle durchweg luft-härtend sind, ist der ausschlaggebende Faktor beim Schweißen die Vorwärmtemperatur. Sie muß weit genug über dem Martensitpunkt liegen, um eine unzulässige Aufhärtung und damit die Gefahr der Rißbildung in der wärmebeeinflussten Zone des Stahls zu vermeiden. Höhe der Vorwärmtemperatur, Geschwindigkeit der Abkühlung nach dem Schweißen (aus praktischen Gründen muß Luftabkühlung möglich sein), Temperatur und Dauer des Spannungsarmglühens müssen für jeden Stahltyp aufeinander abgestimmt werden. Vom Fertigungsstandpunkt aus günstig sind Stähle, die bei entsprechender Vorwärmung in der wärmebeeinflussten Zone nur so wenig aufhärten, daß ein Spannungsarmglühen nicht notwendig ist. Andernfalls muß durch Zusätze von Mo sichergestellt sein, daß der Stahl beim Spannungsarmglühen nicht anlaßspröde wird.

Tabelle 1

Richtanalyse: einiger Höchstdruckstähle

Bezeichnung		Analysengrenzen Legierungsbestandteile in Gew.-%								
		C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	V
13 Cr (ähnlich AISI 410)	von bis	0,10 0,15	max. 0,50	max. 0,50	max. 0,04	max. 0,04	11,5 13,5	max. 0,50		
AISI 4340 H	von bis	0,37 0,45	0,60 0,95	0,20 0,35	max. 0,04	max. 0,04	0,65 0,95	1,5 2,0	0,20 0,30	
B.S. 970/1955/En. No. 25 2 ½ % NiCrMo	von bis	0,27 0,35	0,50 0,70	0,10 0,35	max. 0,05	max. 0,05	0,50 0,80	2,3 2,8	0,40 0,70	
B.S. 970/1955/En. No. 26 2 ½ % NiCrMo	von bis	0,36 0,44	0,50 0,70	0,10 0,35	max. 0,05	max. 0,05	0,50 0,80	2,3 2,8	0,40 0,70	
B.S. 970/1955/En. 29 A. 3 % CrMo	von bis	0,15 0,25	max. 0,65	0,10 0,35	max. 0,05	max. 0,05	2,50 3,50	max. 0,40	0,30 0,70	
B.S. 970/1955/En. 29 B. 3 % CrMo	von bis	0,25 0,35	max. 0,65	0,10 0,35	max. 0,05	max. 0,05	2,50 3,50	max. 0,40	0,30 0,70	
20 CrMoV 13 5	von bis	0,17 0,23	0,30 0,50	0,15 0,35	max. 0,035	max. 0,035	3,00 3,30		0,50 0,60	0,45 0,55
30 CrMoV 9	von bis	0,26 0,34	0,40 0,70	0,15 0,35	max. 0,035	max. 0,035	2,30 2,70		0,15 0,25	0,10 0,20

Tabelle 2

Fließbeginn, vollplastischer Zustand, Höchst- und Berstdruck sowie Berstsicherheiten für Rohre aus einem unlegierten Kohlenstoffstahl St 35, einem 2 ¼ % CrMoV-Stahl [1] und einem 1,8 % NiCr-Stahl.

Werkstoff	$u = \frac{d_a}{d_i}$	$P_F = 1,15 \sigma_F \ln u$ (kp/cm ²)	P_V (kp/cm ²)	P_H (kp/cm ²)	P_B (kp/cm ²)	Berstsicherheit beim		
						Fließbeg. P_H/P_F	Fließbeg./1,5 $1,5 P_H/P_F$	Vollpl. Zustand P_H/P_V
St 35	2,33	1 340	2 760	3 650	3 250	2,72	4,08	1,32
	2,27	1 325	2 680	3 250	2 920	2,46	3,68	1,21
	2,35	1 345	2 810	3 700	—	2,76	4,13	1,32
30 CrMoV 9	2,38	4 650	9 800	12 500	11 800	2,69	4,04	1,28
	2,38	4 540	9 550	12 300	11 370	2,71	4,07	1,29
	2,40	4 560	9 650	12 700	11 040	2,78	4,17	1,32
	2,32	4 890	10 070	15 000	—	3,07	4,60	1,49
	2,30	5 520	11 300	14 600	14 000	2,64	3,87	1,29
	2,21	3 540	8 510	10 850	—	3,06	4,59	1,27
	2,34	5 240	10 900	13 000	—	2,48	3,72	1,31
	2,30	4 590	9 400	14 150	12 750	3,08	4,62	1,50
	2,43	4 690	10 000	12 550	12 200	2,68	4,02	1,26
	2,36	4 500	9 430	13 150	12 500	2,92	4,38	1,39
AISI 4340 H	1,82	4 700	6 020	8 200	7 800	1,75	2,61	1,37
	1,83	4 500	6 870	9 400	9 000	2,09	3,12	1,37

LITERATUR

- (1) K. Wellinger und D. Uebing : Formänderungs- und Festigkeitsverhalten von Höchstdruckrohren aus 30 CrMoV 9, Chemie-Ingenieur-Technik 35 (1963) Nr. 11, S. 789/96.
- (2) D. Uebing : Werkstoffverhalten bei ruhender und schwellender Innendruckbeanspruchung, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1967.
- (3) E. Siebel : Die Festigkeit dickwandiger Hohlzylinder-Konstruktion 3 (1951) H. 5, S. 137/141.
- (4) BASF-Hochdruckkonstruktionsbüro : Rechnungsgang für Hohlzylinder unter Innendruck im teilplastischen Gebiet.
- (5) J. Class und H. Jesper : Verbesserte nichtrostende austenitische Stähle für die chemische Industrie, Chemie-Ingenieur-Technik 36 (1964) 5, S. 546/52.
- (6) H. Krainer : Bruchverhalten der Werkstoffe und Sicherheit im Bauteil, Materialprüfung 8 (1966) Nr. 1, S. 1-6.
- (7) J.L.M. Morrison, B. Crossland und J.S.C. Parry : Strength of Thick Cylinders Subjected to Repeated Internal Pressure. Proc. Instn. Mech. Engrs. (174) (1960) S. 95/108.
- (8) B.A. Austin und B. Crossland : Low-Endurance Fatigue Strength of Thick-Walled Cylinders : Development of a Testing Machine and Preliminary Results, The Institution of Mechanical Engineers Proceedings 1965-66 Volume 180 Part 1 Number 2, S. 43/62.
- (9) T.E. Davidson, R. Eisenstadt und A.N. Reiner : Fatigue Characteristics of Open-End Thick-Walled Cylinders under Cyclic Internal Pressure, Journal of Basic Engineering, December 1963, S. 555/565.
- (10) N.E. Frost und C.E. Philips : The Fatigue Strength of Specimens Containing Cracks, I. Mech. E., 1956, S. 19/31.
- (11) B.M. Hannon : Correlation of Fatigue Tests of Thick-Wall Cylinders Subjected to Repeated Internal Pressure, Journal of Basic Engineering, June 1965, S. 405/408.
- (12) J.L. Morrison, B. Crossland und J.S.C. Parry : Fatigue Strength of Cylinders with Cross-Bores, Journal Mechanical Engineering Science, Vol. 1, No. 3, 1959, S. 207/210.
- (13) J.L.M. Morrison, B. Crossland und J.S.C. Parry : Fatigue under Triaxial Stress : Development of a Testing Machine and Preliminary Results
The Institution of Mechanical Engineers, Papers presented at a General Meeting of the Institution, in London, arranged in conjunction with the Applied Mechanics Group, April 1956
Published by the Institution, 1 Birdcage Walk, Westminster, London SW1, S. 3/18.
- (14) J.S.C. Parry : Fatigue of Thick Cylinders : Further Practical Information, The Institution of Mechanical Engineers, Proceedings 1965-66, Volume 180, Part 1, No. 16, S. 387/416.
- (15) M. Wahlster und H. Bröcker : Seigerungserscheinungen vor der Erstarrung von Stahlschmelzen in kleinen Kokillen, Techn. Mitt. Krupp 20 (1962) S. 73/82.
- (16) R. Diederichs : Umschmelzen von Stahl in Vakuum, VDI-Nachrichten 18 (3.5.1967) S. 13.
A.M. Samarin : Desoxydation of Steel in Vacuum "Vacuum Metallurgy New York", Reinhold Verlag, Tagungsber. (1958) 255/265.
R. Hentrich : Beitrag zum Elektronenstrahlschmelzen von Stählen und Legierungen „Radex-Rundschau“ 5 (1965) S. 623/46.
A. Randak und R. Hentrich : Herstellung und Eigenschaften vakuumbehandelter und vakuumschmolzener Stähle, Stahlwerke Südwestfalen AG, Techn. Ber. 26 (1963), S. 1/22.
- (17) I.A. Garevskich et al. : Vorteile und Fragen der Vervollkommung des Elektro-Schlacken-Umschmelzens von Stahl, Stal in Deutsch (1962), S. 643/45.
A.C. Williams : Uses of Electroslag Remelting Process. J. Iron Steel Inst. (1964) 581/87.
B.E. Paton et al. : Gegenwärtiger Stand und weitere Perspektiven des Elektro-Schlacken-Umschmelzens, Stal in Deutsch (1963), S. 487/92.
- (18) W. Nicklisch und K.P. Erkel : Beitrag zum Einfluß des Umformungsgrades auf Eigenschaften ultrareiner Stähle. Freiburger Forschungshefte B 126 (1967), S. 207/17.
- (19) K.F. Ludemann, H.J. Eckstein und S. Böhmer : Veränderung verschiedener mechanischer und Gebrauchseigenschaften von Stählen durch das Umschmelzen nach Sonderverfahren, Freiburger Forschungshefte B 126 (1967), S. 9/20.

σ_v berechnet nach der Gestaltänderungshypothese
 Durchmesser Verhältnis $u = 2$

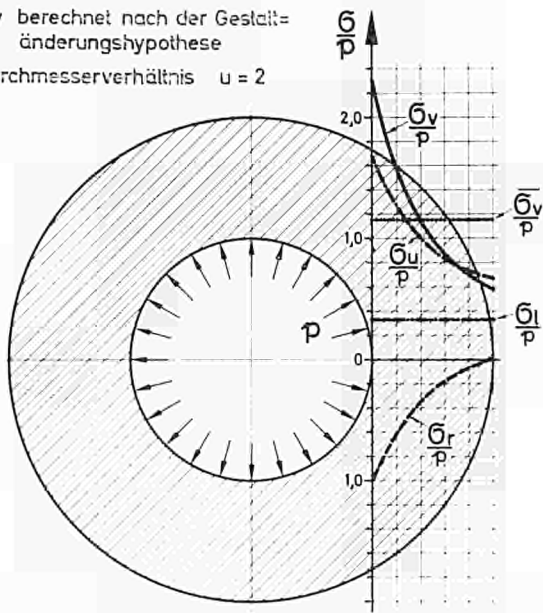


Abb. 1 — Verlauf der Hauptspannungen und der Vergleichsspannung (Gestaltänderungsenergie-Hypothese) in der Wand ($u = 2$) eines durch Innendruck beanspruchten Rohres

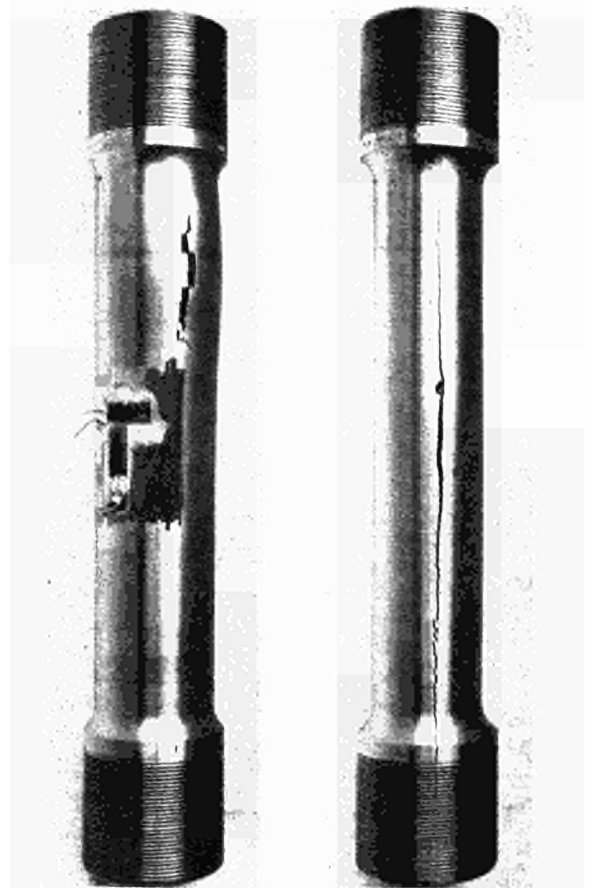


Abb. 2 — Bruchversuche an Hohlzylindern aus dem Stahl 30 CrMoV 9. Der rechte Hohlzylinder ($P_{II} = 9600$ at) war absichtlich bei einer zu niedrigen Temperatur (580 °C) angelassen worden, der linke ($P_{II} = 7000$ at) bei einer im üblichen Bereich liegenden von 620 °C



Abb. 3 — Elektronenmikrofraktographie eines geborstenen Hohlzylinders aus 30 CrMoV 9 mit den für einen Quasi-Sprödbuch im Mikrobereich typischen Stufen



Abb. 4
 Reißkämme als typisches Kennzeichen für einen Quasi-Sprödbuch im Mikrobereich. Elektronenmikrofraktographie aus derselben Bruchfläche wie Abb. 3



Abb. 5
Für einen
Verformungsbruch
im Mikrobereich
typische Grübchen
aus derselben
Bruchfläche wie
Abb. 3
(Elektronenmikro-
fraktographie)

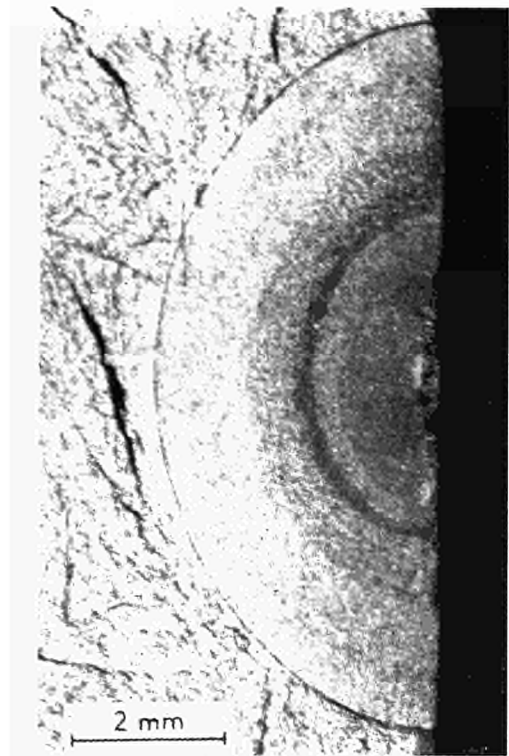


Abb. 6 — Dauerbruchfläche in der Wand
eines Höchstdruckrohrs. Der Dauerbruch
ging von einem nichtmetallischen Einschluß
aus, der an der höchstbeanspruchten In-
nenseite des Rohres lag



Abb. 7 — Schlackeneinschluß in der
Dauerbruch-Anrißfläche eines Hohlzylinders
aus dem Stahl 30 CrMoV 9 (Elektronenmikrofraktographie)

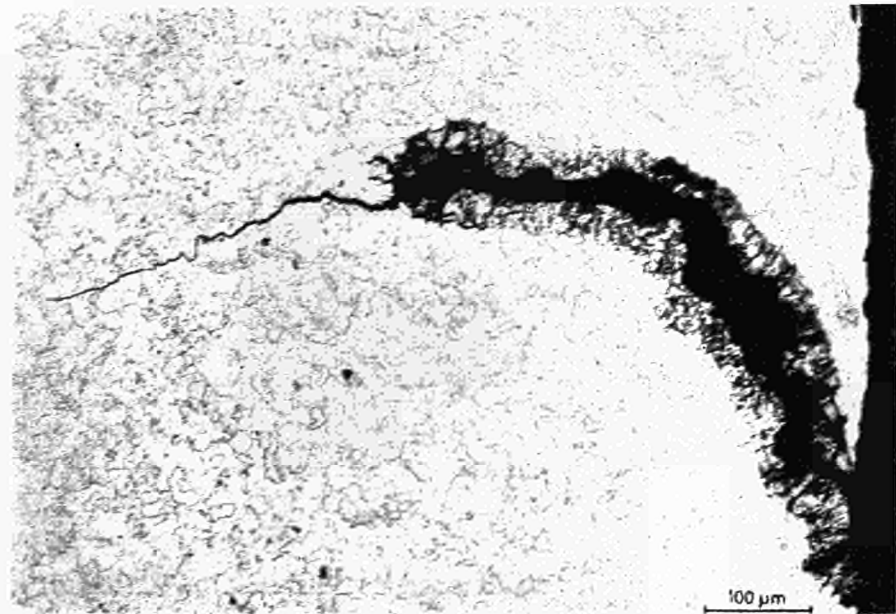


Abb. 8 — Falte an der Innen-
seite eines Höchstdruckrohrs
aus 20 CrMoV 13 5 als
Ausgangspunkt für Dauer-
bruchrisse

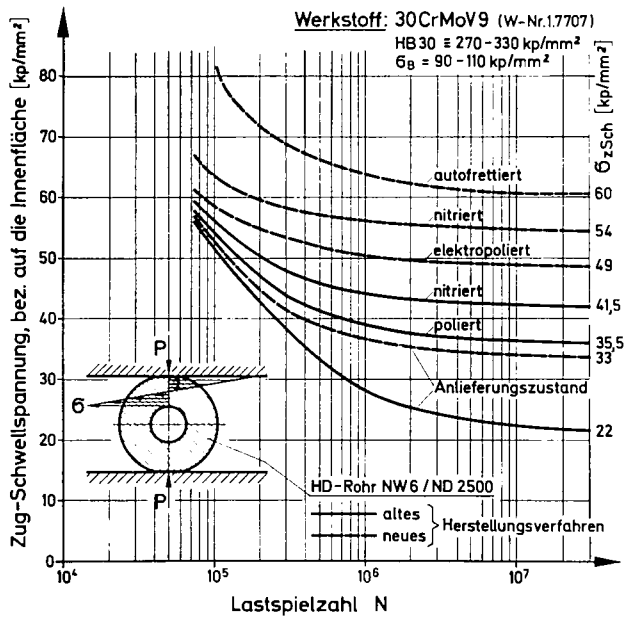


Abb. 9 Einfluß des Oberflächenzustands auf die Zug-Schwellfestigkeit von Höchstdruckrohren aus dem Stahl 30 CrMoV 9 - Ermittlung der Zug-schwellfestigkeit durch Belastung (vergleiche Skizze) im Hochfrequenz-Pulsator

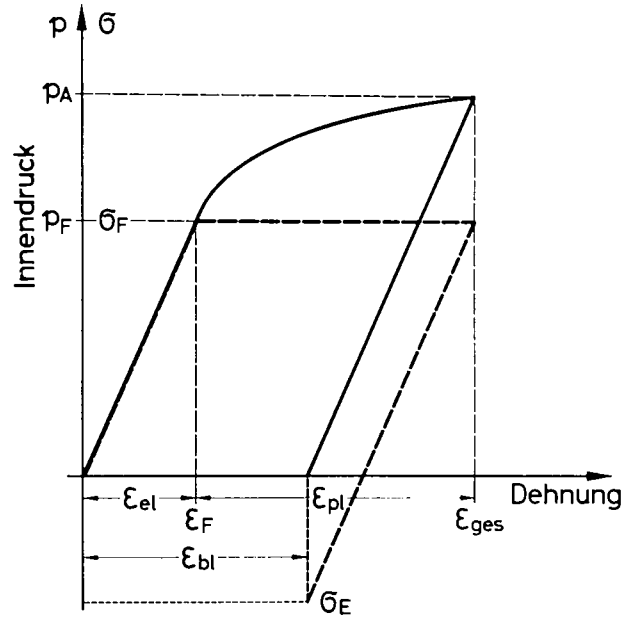


Abb. 10 Verfahren der Autofrettage (schematisch)

M. L. DEFFET
Vice-président et directeur
Institut belge des hautes pressions
Sterrebeek (Belgique)

M. J. GOUZOU
Chef de service au Centre national de
recherches métallurgiques
Liège (Belgique)

**Étude de la déformation et de la rupture de l'acier à partir de
l'examen du comportement des cylindres à parois épaisses
soumis à des pressions élevées**

Introduction

L'étude du comportement sous pression des cylindres à parois épaisses a été entamée par l'Institut belge des hautes pressions en 1960. Des essais antérieurs avaient montré un effet d'échelle dans l'entrée en plasticité et la rupture de cylindres géométriquement semblables, c'est-à-dire possédant le même rapport diamètre extérieur/diamètre intérieur et le même rapport longueur/diamètre, mais différents par l'épaisseur des parois, (1) à (3). Cet effet d'échelle réside en ce que les petits cylindres résistent mieux à l'application progressive d'une pression intérieure ; ils entrent en plasticité et se rompent pour des pressions plus élevées que les grands cylindres. On a examiné en particulier une série de cylindres dont le rapport du diamètre extérieur au diamètre intérieur était égal à 2,2, et dont l'épaisseur de paroi variait de 10 à 27 mm. Dans cette série de cylindres, la pression de début de plasticité se montait à 1 800 kg/cm² pour 10 et 12 mm d'épaisseur de paroi, diminuait progressivement à mesure qu'on augmentait les dimensions du cylindre, et tombait à 900 kg/cm² pour une épaisseur de paroi de 27 mm (2). La pression de rupture évoluait suivant une loi parallèle. Les relations basées sur la théorie de l'élasticité n'expliquaient pas ce phénomène : selon ces relations, on doit s'attendre à ce que des cylindres géométriquement semblables commencent à se déformer plastiquement à une pression déterminée et se rompent à une autre pression, l'une et l'autre de ces pressions étant indépendantes des dimensions du cylindre. Sous l'impulsion du professeur L. Baes, une étude plus complète fut décidée, celle-ci ayant été basée sur les considérations suivantes :

- 1) Il était utile de poursuivre les recherches entamées précédemment sur les cylindres à parois épaisses, mais en s'efforçant d'affiner les mesures et en s'entourant de toutes les précautions possibles quant à l'usinage des éprouvettes.
- 2) Il existait un problème beaucoup plus général, celui de déterminer les circonstances qui provoquent la rupture de l'acier sollicité en état triaxé, afin d'aboutir à une meilleure compréhension du phénomène.

Le programme élaboré envisage donc à la fois de poursuivre l'étude de l'effet d'échelle, et d'étudier l'emploi éventuel d'éprouvettes tubulaires pour l'examen des problèmes généraux de la rupture des aciers.

Ces études expérimentales et théoriques ont commencé en 1962 et se sont partagées entre l'Institut belge des hautes pressions et le Centre national de recherches métallurgiques. Les premiers résultats obtenus ayant montré que les déformations anélastiques dans les cylindres à parois épaisses apparaissent plus tôt qu'on ne le croit généralement ; l'étude a été poursuivie par une recherche d'explication de ces déformations anélastiques, afin d'aboutir à une meilleure connaissance de la répartition des contraintes dans les cylindres à parois épaisses et à une meilleure connaissance de la progression de la déformation plastique dans ces cylindres.

Aciers utilisés pour les essais

Nous avons utilisé pour la préparation des cylindres deux aciers Siemens-Martin, un doux et un demi-dur, dont la composition chimique et les propriétés mécaniques à l'état normalisé sont résumées par le tableau 1.

Tableau 1

0,19

	Analyses chimiques (%)					Propriétés mécaniques (kg/mm ²)	
	C	Mn	Si	S	P	Limite élastique inférieure R _{ei}	Effort à la rupture R _r
Acier doux	0,10	0,50		0,036	0,010	23,8	42,4
Acier demi-dur	0,31	0,55	0,31	0,034	0,020	33,1	54,2

Essais effectués

Les essais effectués avaient pour but de vérifier l'existence d'un effet d'échelle. Nous avons donc comparé le comportement de cylindres géométriquement semblables, dont le rapport du diamètre extérieur au diamètre intérieur ($k = d_e/d_i$) était maintenu égal à 2, et dont l'épaisseur de paroi variait de 4 à 14 mm. Ces cylindres ont été soumis à une pression intérieure croissant progressivement au cours de l'essai et on a mesuré pour chaque cylindre :

- la pression correspondant à la mise en plasticité et celle correspondant à la rupture ;
- les déformations à l'extrados pendant la mise sous pression.

Afin d'atteindre des résultats incontestables, les règles suivantes ont été observées :

- Pour les deux types d'acier, les éprouvettes ont été strictement choisies dans un même lot, afin d'éviter toute variation des propriétés du métal d'un cylindre à l'autre.
- Les éprouvettes cylindriques ont été usinées avec grand soin et ont subi après usinage un traitement thermique d'une heure à 600 °C avec refroidissement lent, en bain de sel neutre. La longueur des cylindres était égale à environ quatre fois le diamètre extérieur.
- Les mesures de pression ont été faites par balance manométrique à la précision du 0,5 millièème.
- Les mesures de déformation ont été faites à l'aide de strain-gages à la sensibilité de 1 millionième, collées à l'extrados du cylindre, au moyen d'un appareillage permettant des mesures de déformation en dix points.

Résultats des essais

Mesures de pression

Les essais ont été faits à la température ambiante et à — 80 °C. On a déterminé au cours de ces essais la pression à laquelle la déformation plastique atteint l'extrados (p_e) ainsi que la pression maximale supportée par l'éprouvette avant rupture (p_r). Les résultats obtenus sont groupés dans la figure 1, qui montre l'influence de l'épaisseur de la paroi, à la température

ambiante et à -80°C pour l'acier doux et l'acier demi-dur. Cette figure montre qu'il existe bien un effet d'échelle pour l'acier doux, en ce sens que les pressions p_e et p_r décroissent légèrement quand on augmente l'épaisseur de la paroi. Dans l'acier demi-dur, la pression p_e varie dans le même sens à la température ambiante et à -80°C ; par contre, la pression p_r augmente légèrement avec l'épaisseur de la paroi à la température ambiante, et reste pratiquement constante à -80°C .

Mesures de déformation

Chaque cylindre expérimenté avait été muni d'un certain nombre de jauges de contrainte, collées à la surface extérieure, de manière à permettre la mesure des déformations circonférentielle (ϵ_t) et longitudinale (ϵ_a) à tout instant de l'essai.

Ces mesures ont été exploitées systématiquement en rapportant chaque fois la déformation mesurée à la pression régnant à cet instant dans le cylindre et en portant en graphique le rapport ainsi obtenu. Si l'on se réfère aux relations de Lamé, les rapports (ϵ_t/p) et (ϵ_a/p) doivent rester constants aussi longtemps que la déformation reste purement élastique dans tout le cylindre, c'est-à-dire, dans le cas particulier des cylindres en acier doux de rapport $k = 2$, jusqu'à une pression de 811 kg/cm^2 . Les variations de ces deux rapports permettent donc de déceler tout comportement anélastique ou plastique du matériau. Les résultats obtenus pour les cylindres en acier doux de rapport $k = 2$ sont groupés dans la figure 2. Dans cette figure, chaque diagramme correspond à un cylindre déterminé et est repéré par le numéro de ce cylindre (C2, G2, H2, etc.) ; on a porté en outre, sur chaque diagramme, à l'extrémité de l'axe des abscisses, l'épaisseur de paroi du cylindre examiné.

La comparaison des différents diagrammes montre que tous les cylindres présentent un comportement anélastique pour des valeurs faibles de la pression p , bien avant que cette pression n'atteigne la valeur théorique de 811 kg/cm^2 . On note également que la courbe se modifie progressivement quand on modifie l'épaisseur de la paroi ; les courbes correspondant aux cylindres ayant la plus grande et la plus petite épaisseur de paroi (C2 et E2) sont très différentes l'une de l'autre, mais la transition d'une courbe à la suivante n'est pas brutale. En outre, on observe que les courbes (ϵ_t/p) et (ϵ_a/p) d'un même cylindre montrent des évolutions remarquablement parallèles. Ce parallélisme permet d'éliminer l'hypothèse d'une défautuosité quelconque de l'équipement de mesure, et montre en même temps une remarquable constance du rapport des propriétés mécaniques en long et en travers. Enfin, pour tous les cylindres, l'entrée en plasticité de l'extrados se marque par une augmentation très rapide du rapport (ϵ_t/p) . Pour les quatre plus grands diamètres (C2, G2, H2, B2), la courbe (ϵ_a/p) se termine également par une augmentation rapide ; par contre, pour les deux cylindres d'épaisseur de paroi plus faible (F2 et E2), cette courbe se termine par une diminution rapide du rapport (ϵ_a/p) .

Discussion

Ces observations montrent que les déformations anélastiques se manifestent déjà pour des pressions relativement faibles, et d'une manière qui dépend des dimensions du cylindre. L'apparition de déformations anélastiques pour des pressions relativement basses constitue un fait nouveau qu'il nous a paru intéressant d'expliquer, afin d'aboutir à une meilleure connaissance de la progression des déformations plastiques dans un cylindre à parois épaisses. Nous utilisons, pour cette explication, des résultats acquis récemment dans l'étude des microdéformations de l'acier, au cours d'une autre recherche fondamentale faite au CNRM, résultats que nous rappelons brièvement ci-dessous.

Les microdéformations de l'acier

Les microdéformations sont des déformations plastiques extrêmement petites qui apparaissent

au-dessous de la limite élastique mesurée dans l'essai classique de traction. Elles échappent aux possibilités de mesure des machines d'essais traditionnelles et il est nécessaire de faire appel à des méthodes d'essai spéciales et à des extensomètres particulièrement sensibles pour les mettre en évidence (4).

Dans l'essai de traction classique, schématisé par la figure 3a, une des têtes de l'éprouvette (A) est fixée à un élément déformable AC solidaire du bâti de la machine. L'autre tête de l'éprouvette (B) est entraînée à vitesse constante par un dispositif quelconque D. Les déformations de l'éprouvette se mesurent, soit à l'aide d'un extensomètre E, soit simplement par les déplacements de la tête B. Un équipement de mesure approprié F, associé à l'élément déformable AC, permet de connaître à tout instant l'effort exercé sur l'éprouvette.

Au début d'un essai de ce type, l'éprouvette ne peut se déformer à la vitesse que la machine impose. Il en résulte que l'extrémité A de l'éprouvette se déplace, déformant ainsi l'élément AC et provoquant donc l'apparition d'un effort croissant sur l'éprouvette. Cette augmentation de l'effort se poursuit aussi longtemps que l'éprouvette est incapable de se déformer à la vitesse imposée. Pendant cette période, l'effort croît en suivant une loi pratiquement linéaire, correspondant à la partie OG de la courbe tension-déformation. Au point G (limite élastique supérieure), la tension appliquée à l'éprouvette devient telle que celle-ci peut se déformer à une vitesse supérieure à celle imposée par la machine : elle se déforme donc brutalement, ce qui permet à l'équipement de mesure F un certain retour en arrière, correspondant à la chute de tension GH. Pendant le palier HJ (limite élastique inférieure) et pendant la suite de l'essai (JK), il y a pratiquement équilibre entre la vitesse imposée par la machine et la vitesse réelle de déformation de l'éprouvette.

En discutant les propriétés mécaniques de l'acier sur la base de l'essai de traction classique, on a d'abord admis que la limite élastique supérieure constituait une frontière naturelle en-deçà de laquelle le métal se déformait élastiquement, et au-delà de laquelle la déformation plastique devenait possible. En réalité, l'étude détaillée du phénomène montre que l'essai de traction traditionnel ne décrit pas suffisamment les propriétés mécaniques du matériau pour le but poursuivi dans nos essais. En fait, la transition de l'état élastique à l'état plastique peut s'étudier de façon plus complète par la mesure des microdéformations.

Dans ce deuxième type d'essai, schématisé par la figure 3b, la tête A de l'éprouvette est fixée au bâti de la machine, et on applique à la tête B un effort qu'on fait croître suivant une loi linéaire. Les déformations de l'éprouvette, qui restent complètement libres, sont mesurées par un extensomètre E, beaucoup plus sensible que ceux utilisés dans les machines de traction classiques (1).

Au début d'un essai de ce type, c'est-à-dire au-dessous du point L, correspondant à une certaine tension-seuil σ_0 , aucune microdéformation n'est observée et les déformations sont donc purement élastiques. A ce stade, la densité en dislocations est de l'ordre de 10^6 /cm/cm³, c'est-à-dire que les dislocations ne sont pas assez nombreuses pour permettre une déformation plastique de quelque importance. Entre le point L et le point M, ce dernier point correspondant à une deuxième tension-seuil σ_1 , on observe des microdéformations qui croissent suivant une loi linéaire. Cette loi linéaire peut être attribuée à de petits mouvements des dislocations existant dans l'acier, sans formation de dislocations nouvelles. A partir du point M, les mécanismes générateurs de dislocations entrent en action et augmentent progressivement la densité en dislocations, jusqu'à l'amener à une valeur de l'ordre de 10^{10} - 10^{11} cm/cm³ qui permet cette fois de grandes déformations plastiques.

Cette période de l'essai se traduit par la croissance des microdéformations suivant une loi

(1) Dans cet essai, la variable indépendante est la tension σ et la déformation ϵ est donc la variable dépendante. Toutefois, pour faciliter la comparaison des courbes des figures 3a et 3b, nous avons conservé la même disposition d'axes que dans l'essai de traction traditionnel. Il convient de noter que les microdéformations schématisées par la figure 3b sont fortement exagérées. Elles auraient été totalement invisibles si on les avait représentées à l'échelle de la figure 3a.

parabolique ; cette loi, qui est une loi parabolique d'ordre 2 si les microdéformations ne dépassent pas quelques 10^{-3} , se transforme progressivement en une parabole d'ordre plus élevé et conduit finalement à la courbe NP (5). Dans cette région, qui équivaut en fait au palier HJ de la courbe 3a, un très faible accroissement de la tension appliquée entraîne une augmentation importante de la déformation. Au delà du point P, la courbe PQ équivaut à la courbe J.K. Les mesures de microdéformation montrent donc que les déformations plastiques apparaissent de manière progressive. Il faut renoncer à la notion d'un métal qui reste parfaitement élastique jusqu'à une certaine tension critique, au-delà de laquelle la déformation plastique apparaît brusquement. Il n'existe pas, à proprement parler, de « limite élastique ». La loi de microdéformation schématisée par la courbe 3b se représente analytiquement par la relation :

$$\epsilon_m = C_0 (\sigma - \sigma_0) + \frac{C_1 C_2 (\sigma - \sigma_1)^2}{E [1 - C_1 (\sigma - \sigma_1) - 2C_2 (\sigma - \sigma_1)^2]} \quad (1)$$

dans laquelle ϵ_m désigne la microdéformation, σ la tension appliquée à l'éprouvette, E le module de Young, C_0 , C_1 et C_2 des constantes liées respectivement au nombre de dislocations présentes dans l'acier, à l'aptitude de ces dislocations à se multiplier sous l'effet d'une contrainte donnée, et à la présence éventuelle dans le plan de glissement des dislocations (5). Dans le cas particulier de l'acier doux utilisé pour nos essais, les cinq constantes définissant la loi de microdéformation étaient :

$$\begin{aligned} \sigma_0 &: 3,22 \text{ kg/mm}_2 \\ \sigma_1 &: 8,95 \text{ kg/mm}_2 \\ C_0 &: 1,61 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{kg} \\ C_1 &: 2,94 \times 10^{-2} \text{ mm}^2/\text{kg} \\ C_2 &: 0,149 \end{aligned}$$

L'introduction de ces constantes dans la relation (1) donne une bonne représentation des microdéformations jusque $\epsilon_m = 5 \times 10^{-3}$, ce qui est amplement suffisant pour le calcul d'un cylindre à parois épaisses.

Contraintes et déformations dans un cylindre de rapport $k = 2$

L'un des auteurs a mis au point une méthode de calcul des contraintes dans un cylindre à parois épaisses. Cette méthode de calcul, décrite ailleurs (6), utilise la loi de microdéformation donnée par la relation (1) avec les valeurs numériques (2), et admet que les microdéformations en contraintes complexes peuvent se rattacher aux microdéformations de l'essai de traction monoaxé par l'intermédiaire du critère de von Mises. L'utilisation de ce critère se justifie par les résultats obtenus, d'une part dans une étude antérieure (1), et d'autre part dans des essais en contraintes complexes sur les deux aciers étudiés, essais qui ont montré que ces aciers obéissaient effectivement au critère de von Mises. Comme les déformations plastiques sont petites par rapport aux déformations élastiques, ou du même ordre que celles-ci, le calcul est fait en tenant compte à la fois des unes et des autres.

En utilisant cette méthode, nous avons calculé la loi théorique des déformations plastiques (σ_1/p) du cylindre de rapport $k = 2$. Cette loi, qui est représentée par la courbe 1 de la figure 4, ne dépend pas de l'épaisseur de la paroi. L'introduction des microdéformations dans le calcul du cylindre à parois épaisses ne permet donc pas d'expliquer l'effet d'échelle observé expérimentalement.

Ce résultat peut paraître étonnant à première vue. En effet, la relation (1) utilisée pour décrire les microdéformations correspond correctement à l'expérience, le critère de von Mises s'applique sans grande erreur à l'acier considéré, et le calcul utilisé était un calcul numérique exempt d'hypothèses simplificatrices susceptibles de fausser les résultats. Toutes les conditions étaient donc réunies pour obtenir un résultat correct, mais il est essentiel de ne pas perdre de vue que

l'allure des microdéformations dépend à la fois de la température d'essai et de la vitesse de mise en charge, c'est-à-dire que la courbe de microdéformations peut se modifier avec la loi de mise en charge. En fait, les essais sur cylindres ont été effectués à une époque où cette particularité n'était pas connue, et nous n'avons pas pris de précautions particulières pour assurer une vitesse de mise en charge parfaitement constante d'un essai à l'autre, de sorte qu'il est vraisemblable que les essais sur petits cylindres ont été exécutés plus rapidement que les essais sur gros cylindres.

Il est possible, mais non démontré, que les différences d'allure observées dans les diagrammes de la figure 2 proviennent de variations dans la loi d'augmentation de la pression au cours de l'essai. Si c'est le cas, il est plus indiqué de comparer à la courbe théorique l'essai sur le cylindre C2, qui est celui qui a été exécuté le plus lentement. Nous avons donc reproduit à la figure 4 la courbe expérimentale correspondant à ce cylindre (courbe 2). On note qu'il existe un accord très satisfaisant entre les courbes 1 et 2 dans la gamme de pressions s'étendant de 250 à 1 000 kg/cm². A titre de comparaison, nous avons également reproduit la courbe correspondante calculée par la théorie classique (courbe 3), laquelle ne montre aucune évolution de la déformation au-dessous de 811 kg/cm². Le calcul tenant compte des microdéformations donne donc une explication plus correcte des déformations observées expérimentalement, ce qui suggère que ce calcul conduit à des valeurs des contraintes nettement plus proches de la réalité que les relations de Lamé.

La figure 5 montre, à titre d'exemple, la répartition des contraintes (σ_r , σ_{θ} , σ_z) dans un cylindre en acier doux de rapport $k = 2$, calculée en tenant compte des microdéformations, pour une pression intérieure de 1 330 kg/cm². Il est intéressant d'observer que la contrainte axiale σ_z diminue fortement dans les couches internes du cylindre, et que le changement d'évolution de la contrainte circonférentielle σ_{θ} n'est plus brusque comme dans le calcul classique, mais progressif.

Conclusion

Les essais que nous avons effectués montrent un effet d'échelle, en ce sens que lorsqu'on compare des cylindres géométriquement semblables, la pression à laquelle la déformation plastique atteint l'extrados (p_e) et la pression maximale avant rupture (p_r) varient l'une et l'autre avec l'épaisseur de la paroi. Cet effet d'échelle n'est pas le même pour l'acier doux et pour l'acier demi-dur, et son mécanisme reste inexpliqué. Il est possible, comme l'a suggéré Manning (7) que les pressions plus élevées obtenues sur les petits cylindres soient dues à une sollicitation plus rapide, et que l'effet d'échelle soit donc avant tout associé à la vitesse de mise en charge.

De nouveaux essais sont en cours actuellement, sur des cylindres de rapport $k = 2$ mais de plus grandes dimensions, en vue de confirmer et d'étendre les résultats acquis par la présente étude. Toutes précautions sont prises, dans ces essais qui utilisent un acier à plus haute résistance, pour obtenir des vitesses de mise en charge identiques d'un essai à l'autre.

Les résultats obtenus dans le calcul des contraintes du cylindre $k = 2$ montrent que les relations de Lamé, même corrigées par la mise en plasticité progressive des couches internes, ne donnent pas un calcul des contraintes suffisamment exact. En fait, l'existence des microdéformations modifie la répartition des contraintes dans le cylindre. Cette modification des contraintes apportée par les microdéformations peut être négligée dans les applications où les déformations plastiques sont relativement grandes. Au contraire, dans un cylindre à parois épaisses, les déformations plastiques des couches internes sont limitées par la présence des couches externes qui restent déformées élastiquement. Les déformations plastiques restent donc petites par rapport aux déformations élastiques, ou tout au moins restent du même ordre que celles-ci et l'influence des microdéformations dans la répartition des contraintes cesse d'être négligeable. Nous pensons que le calcul utilisé ci-dessus, basé sur des mesures de microdéformations en traction monoaxée et utilisant le critère de von Mises, est susceptible de conduire à une détermination raisonnablement bonne de l'état de contraintes dans un cylindre à parois épaisses.

Nous en arrivons au problème de la sécurité des cylindres à parois épaisses soumis à une pression intérieure. Il est clairement évident que le constructeur est obligé d'admettre des microdéformations dans une partie au moins de l'épaisseur du cylindre, sous peine de devoir limiter les contraintes à un niveau anormalement bas. Il n'est même pas possible de se limiter aux microdéformations linéaires, ce qui équivaldrait, dans le cas particulier de l'acier doux examiné ci-dessus, à imposer aux contraintes un plafond voisin de 9 kg/mm^2 , ce qui est évidemment exclu. Le problème de la sécurité du cylindre à parois épaisses peut donc se formuler de la manière suivante : le constructeur est obligé d'admettre dans le cylindre des microdéformations correspondant à la loi parabolique, loi dont on sait que l'exposant augmente à mesure que les contraintes augmentent elles-mêmes. Il reste à déterminer le niveau de microdéformations qui peut être accepté sans danger pour la construction.

En résumé, on peut retenir les conclusions suivantes :

1. L'effet d'échelle observé dans l'entrée en plasticité des cylindres à parois épaisses en acier doux et en acier demi-dur pourrait être dû aux différences existant dans la vitesse de mise en charge ; cette explication doit être considérée comme possible, mais non certaine.
2. Pour calculer la répartition des contraintes dans un cylindre à parois épaisses, il est essentiel de tenir compte des microdéformations des matériaux utilisés. Ce calcul tenant compte des microdéformations donne des résultats plus proches de la réalité que les relations de Lamé.
3. Il n'est pas possible d'éviter la présence d'un certain taux de microdéformation dans un cylindre à parois épaisses sollicité par une pression intérieure. Des travaux ultérieurs devront préciser le taux de microdéformation admissible.

Ces recherches ont été patronnées par le CRIF (Centre de recherches scientifiques et techniques de l'industrie des fabrications métalliques) et exécutées avec l'appui financier de cet organisme et de l'IRSIA (Institut pour l'encouragement de la recherche scientifique dans l'industrie et l'agriculture).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) L. Deffet et J. Gelbgras : « Le comportement des tubes à parois épaisses soumis à des pressions élevées », *Revue universelle des mines*, 9, 725 (1953).
- (2) L. Deffet : « Les travaux de recherche sous pressions élevées », Comptes rendus du XXXI^e Congrès international de chimie industrielle, Liège, 1, 251 (1959).
- (3) L. Deffet et L. Lialine : « L'influence de l'épaisseur des tubes sur leur comportement sous pression », *Acta Technica Belgica*, 5, 1 (1959).
- (4) J. Gouzou : « The Mechanical Properties of Steels in Relation to the Strain Rate », *Revue CNRM*, 4, 31 (1965).
- (5) J. Gouzou : « Transition des microdéformations aux macrodéformations dans le fer et l'acier doux », *C.R. Acad. Sc.*, 265, 352 (1967).
- (6) J. Gouzou : « Calcul des contraintes dans un cylindre à parois épaisses sollicité par une pression intérieure ». A paraître.
- (7) W.R.D. Manning : « The Basic Design of High Pressure Vessels and Plant : Some Considerations of the Ultimate Strength of Thick-walled Cylinders of High Tensile Material », *Industrie chimique belge*, 31, 871 (1966).

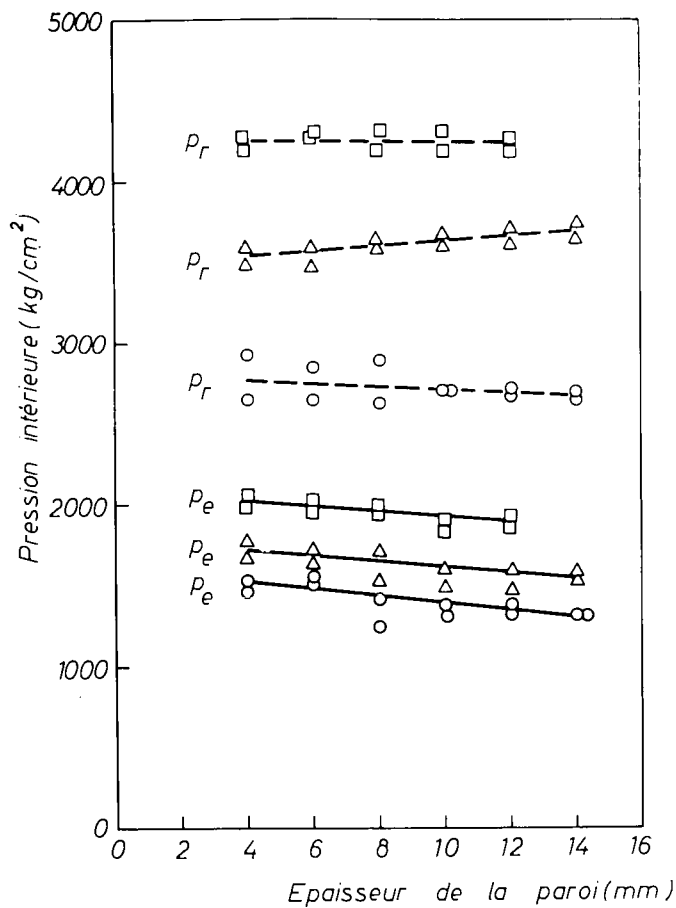


Fig. 1 — Essais à la température ambiante et à -80°C sur cylindres de rapport k = 2
 Acier doux : ○ Essais à la température ambiante
 Acier demi-dur : △ Essais à la température ambiante
 □ Essais à -80°C
 — Pression correspondant à la plasticité complète
 - - - Pression maximale supportée par le cylindre avant rupture

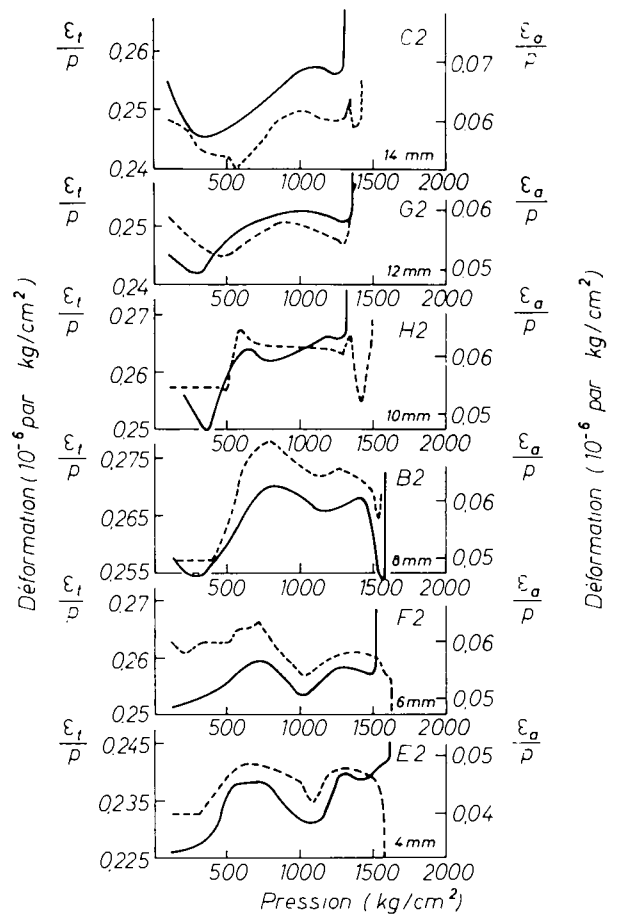


Fig. 2 — Évolution des déformations à l'extrados pour différents cylindres de rapport k = 2, en acier doux. Essais à la température ambiante

$$\frac{\epsilon_t}{p} \quad \frac{\epsilon_a}{p}$$

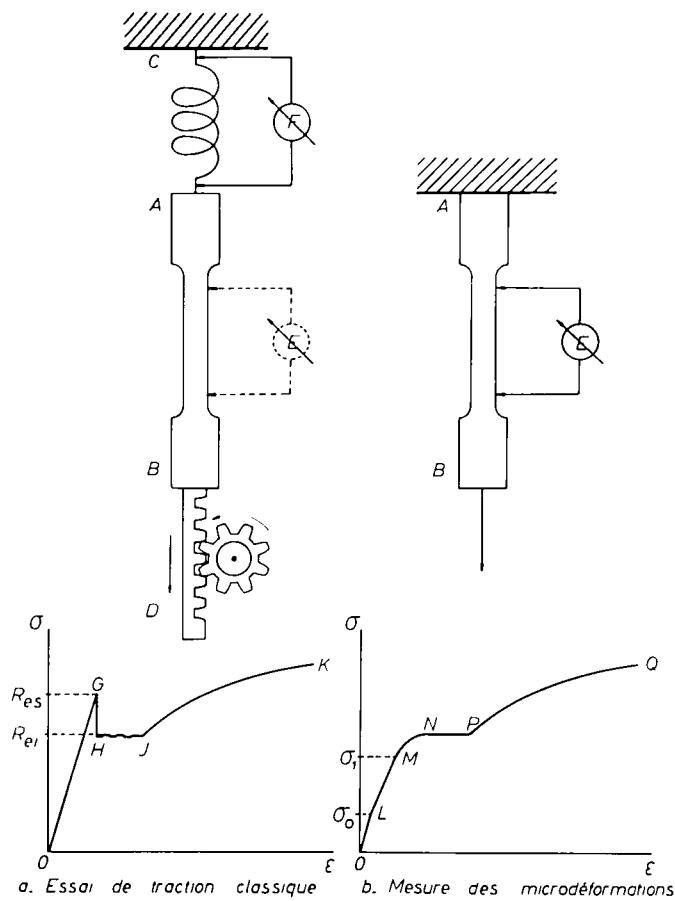


Fig. 3 — Comparaison de l'essai de traction classique et de l'essai de mesure des microdéformations

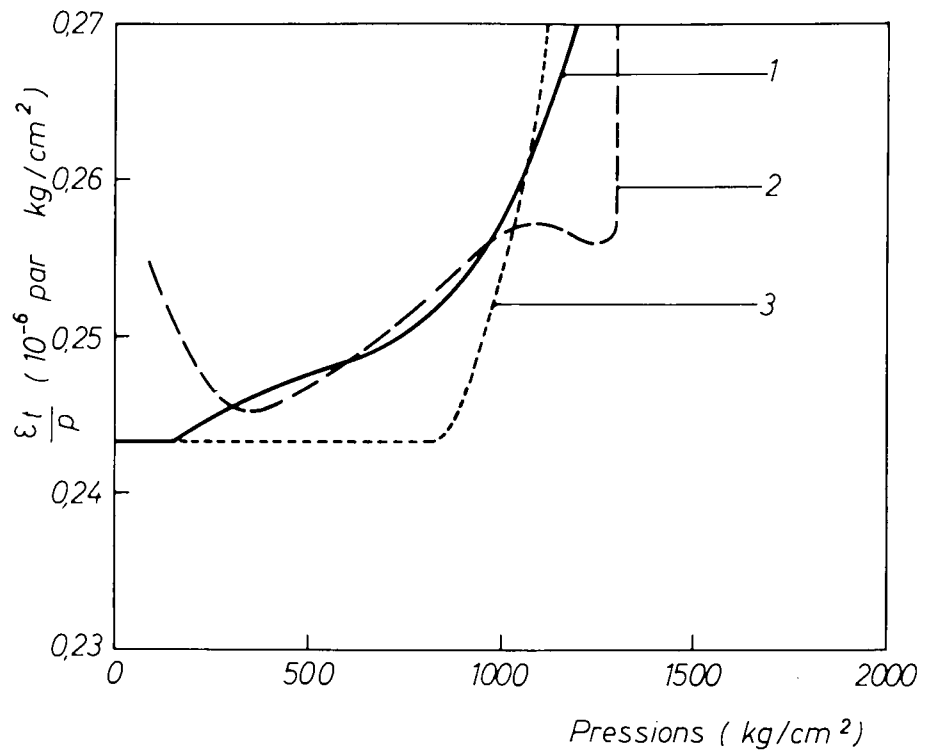


Fig. 4 — Évolution des déformations d'un cylindre en acier doux de rapport $k = 2$

1. Courbe théorique tenant compte des microdéformations.
2. Courbe expérimentale correspondant au cylindre C2
3. Courbe théorique calculée sans tenir compte des microdéformations.

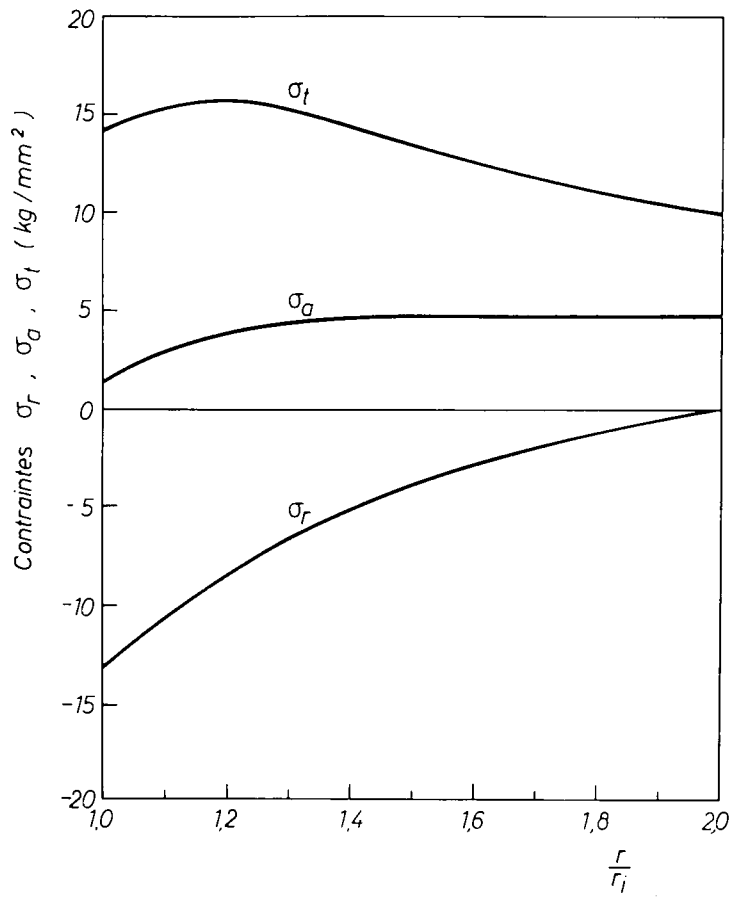


Fig. 5 — Répartition des contraintes dans un cylindre en acier doux de rapport $k = 2$, sollicité par une pression intérieure de 1330 kg/cm²

M. H. de LEIRIS
 Ingénieur général du génie maritime
 Président de commission à l'Institut international de la soudure
 Paris

Mode d'expression du degré de triaxialité des contraintes

En signalant le rôle de la triaxialité des contraintes dans le déclenchement de la rupture des éprouvettes entaillées, Mesnager est sans doute le premier à avoir attiré l'attention sur une notion maintenant devenue familière à tous ceux qui s'intéressent à la rupture fragile.

Dès 1906, en effet, Mesnager remarquait que la flexion élastique de l'éprouvette de résilience faisait apparaître au fond de l'entaille non seulement une contrainte principale de traction parallèle à la longueur de l'éprouvette, mais encore, par suite de l'effet de contraction latérale lié au coefficient de Poisson, une contrainte principale de traction parallèle aux génératrices du fond d'entaille, et même, à peu de distance sous le fond d'entaille, une troisième contrainte principale de traction perpendiculaire à ce fond d'entaille. Cette dernière région est donc en état de triple traction, ce que veut exprimer le mot de triaxialité.

A vrai dire, ce mot n'est peut-être pas très bien choisi, puisque a priori, pour aucune des trois contraintes principales, il n'implique qu'il s'agisse d'une traction plutôt que d'une compression. Toutefois, il est à présent consacré par l'usage et cette courte note se gardera de proposer aucune modification aux habitudes acquises sur ce point. En revanche, elle examinera comment cette triaxialité peut être au mieux exprimée numériquement, en fonction des valeurs des contraintes principales, soit A, B et C, supposées ainsi rangées par ordre décroissant.

En fait, si la notion de triaxialité a été dégagée pour l'état de traction triple, c'est que cet état est considéré comme de nature à favoriser, avant l'entrée en jeu des glissements de déformation plastique macroscopique, l'apparition de ruptures par décohésion, que ces ruptures soient de type foncièrement fragile (ruptures intergranulaires, clivages), ou non. Ces cohésions ne peuvent d'ailleurs survenir, du moins dans la limite des expériences usuelles, dans un état de compression triple : il y a donc bien lieu, dans ce qui suit, de se limiter aux cas où l'on a à la fois :

$$A > 0 \quad A + B + C > 0$$

Dans ces conditions, on voit aisément que la quantité sans dimensions $\Sigma A/3 A$, égale à 1 lorsque les contraintes principales B et C sont égales à la contrainte principale A, c'est-à-dire pour le degré de triaxialité le plus élevé que l'on puisse concevoir, est inférieure à 1 lorsque B et C ne sont plus chacun égaux à A. Cette quantité $\Sigma A/3 A$ fournit donc une expression possible du degré de triaxialité et, en fait, elle est souvent utilisée à cet effet.

Tableau I

État de contrainte	Contraintes principales sur la surface extérieure pour les enceintes)	Valeur du rapport $\Sigma A/3 A$	
		absolue	rapportée à la valeur en traction simple
Traction simple	A \neq 0 B = C = 0	1/3	1
Cylindre mince sous pression	A = 2 B \neq 0 C = 0	1/2	1,5
Sphère mince sous pression	A = B \neq 0 C = 0	2/3	2

Le tableau I indique les valeurs prises par cette quantité pour trois cas de sollicitation classiques : traction simple, cylindre mince sous pression intérieure, sphère mince sous pression intérieure. On voit que, de l'un à l'autre, la valeur obtenue croît jusqu'à être deux fois plus élevée dans le troisième que dans le premier. Cette valeur serait d'autre part nulle en torsion, où : $A = -B \neq 0$ et $C = 0$. Or, on constate bien que la rupture fragile est particulièrement difficile à obtenir en torsion, tandis qu'elle intervient assez volontiers dans la sphère sous pression : il apparaît donc que le degré de triaxialité peut effectivement être exprimé par la quantité $\Sigma A/3 A$.

A la réflexion cependant on reconnaît sans peine que ce mode d'expression n'est pas parfait. En particulier on peut lui reprocher de conduire à la même valeur, quelles que soient les valeurs individuelles de B et de C, dès lors que leur somme $B + C$ demeure constante. On se trouve là en présence d'une objection analogue à celle qu'encourt, dans le problème de l'apparition des déformations plastiques macroscopiques, le critère du cisaillement maximum (ou de Coulomb-Tresca), lequel ne fait intervenir que les contraintes principales extrêmes A et C, mais non la contrainte intermédiaire B. On sait cependant échapper à cette dernière critique en substituant au critère de Coulomb-Tresca le critère énergétique de Huber-Hencky-von Mises, ce qui incite à rechercher de même une expression énergétique pour la triaxialité.

Or, l'énergie potentielle élastique, emmagasinée dans le volume infinitésimal dV , entourant le point où les contraintes principales sont A, B et C peut s'écrire :

$$k = dV \left[[(\Sigma A)^2 + \frac{1 + \nu}{1 - 2\nu} \Sigma (A - B)^2] \right]$$

k étant une constante et ν le coefficient de Poisson, soit environ 0,3 pour les métaux utilisés pour constituer les enceintes sous pression. Cette énergie potentielle est donc la somme de deux termes, dont la première s'annule avec la variation élastique de volume, proportionnelle à ΣA , l'autre au contraire lorsqu'il n'y a aucun glissement élastique, donc aucune variation élastique de forme. Ainsi on peut distinguer une énergie potentielle élastique de *variation de volume* et une énergie potentielle élastique de *variation de forme*, ou de distorsion.

On sait que l'énergie de distorsion fournit le critère de von Mises pour l'apparition des déformations plastiques macroscopiques. Au contraire, la prépondérance du terme de variation de volume dans l'énergie potentielle élastique doit, si la variation de volume est positive, favoriser la décohésion au détriment des déformations plastiques par glissement à l'échelle macroscopique, ceci

Tableau II

État de contrainte	Contraintes principales (sur la surface extérieure) pour les enveloppes	Contrainte de traction simple équivalente selon von Mises	Énergie de variation de volume	
			en fraction de l'énergie potentielle totale	maximale (à l'apparition des glissements) rapportée à la traction simple
Traction simple	$A \neq 0$ $B = C = 0$	A	0,13	1
Cylindre mince sous pression	$A = 2 B \neq 0$ $C = 0$	$\frac{A \sqrt{3}}{2}$	0,31	3
Sphère mince sous pression	$A = B \neq 0$ $C = 0$	A	0,38	4

quelque forme que prenne cette décohésion à l'échelle microscopique. Il suit de là qu'à la notion de triaxialité des contraintes peut être substituée, comme équivalente, celle de l'importance de l'énergie de variation de volume par rapport à l'énergie potentielle élastique totale.

Le tableau II montre clairement cette importance relative pour les trois cas courants déjà considérés dans le tableau I. La proportion de l'énergie de variation de volume est très faible dans le cas de la traction simple. Mais dès qu'on passe au cylindre mince, elle se trouve multipliée par près de 2,5 et, dans le cas de la sphère, à peu près par 3. Si d'ailleurs on considère que, tant que la limite d'élasticité n'est pas dépassée, la voie reste ouverte pour la rupture sans déformation plastique macroscopique, il apparaît encore plus significatif de prendre comme critère le maximum atteint par l'énergie de variation de volume, au moment où cette déformation apparaît, les chiffres de la dernière colonne du tableau II, obtenus de la sorte, accusent plus encore l'écart entre le cas de la traction simple et celui des enveloppes sous pression intérieure qui, sphériques ou cylindriques, sont relativement peu éloignées l'une de l'autre. On notera qu'un tel groupement des enveloppes sous pression n'apparaissait absolument pas avec le mode d'expression de la triaxialité dans le tableau I.

Les exemples considérés dans le tableau II se limitant à des cas de contrainte double, on doit s'attendre à rencontrer, là où la contrainte C est également une traction, des valeurs sensiblement plus élevées encore pour la fraction de l'énergie potentielle élastique qui correspond à la variation de volume. Ainsi, pour revenir au problème évoqué au début de cette note, les essais de photo-élasticimétrie tridimensionnelle par figeage des contraintes ⁽¹⁾ montrent que, dans l'éprouvette de résilience, au point où, sous le fond d'entaille, la contrainte orientée normalement au fond d'entaille est maximale, l'énergie de variation de volume représente 0,49 ou 0,70 fois l'énergie élastique totale, selon que l'entaille est du type en U ou du type en V. Il serait d'ailleurs en ce cas de peu d'intérêt de rechercher ce que devient exactement cette énergie de variation de volume au moment où, au même point, l'énergie de distorsion atteint sa limite, c'est-à-dire où les glissements macroscopiques apparaissent, car cette limite est bien auparavant franchie à *fond d'entaille*, ce qui ne peut manquer de modifier la distribution des contraintes élastiques au point considéré. Mais on sait que la contrainte maximale peut en pratique excéder le double de la limite d'élasticité en traction simple, ce qui ferait apparaître, dans la dernière colonne du tableau II, des valeurs de plus de 10.

La fraction représentée par l'énergie de variation de volume n'est pas moins sensible à l'apparition d'une contrainte C de compression. C'est en fait la situation que l'on rencontre dans l'épaisseur de la paroi des enveloppes et *a fortiori* sur leur surface intérieure, où la contrainte C devient en réalité égale à la pression du fluide contenu. Étant de signe opposé aux deux autres, cette contrainte C vient alors diminuer rapidement l'énergie de variation de volume au profit de l'énergie de distorsion ⁽²⁾ : ainsi, dans le cas purement théorique où l'on aurait $A = 2B = -2C$, la proportion de l'énergie de variation de volume tomberait, avec 0,08, bien au-dessous de sa valeur en traction simple. Dans la représentation par le rapport $\simeq A/3A$, la réduction corrélative serait seulement d'un tiers (par rapport au cas du cylindre mince) et la valeur finale égale à celle qui caractérise la traction simple.

Conclusion

Le degré de triaxialité correspondant, dans le domaine élastique à un système donné de contraintes en un point donné, peut avec avantage être exprimé par la proportion de l'énergie

(1) G. Salet et M^l E. Frappier : « Étude photoélastique comparative des barreaux de résilience à entaille en U et à entaille en V », *Bull. Soc. Franç. Mécaniciens* - 6(21). Troisième trimestre 1956.

(2) Cette diminution rapide permet de comprendre que les cassures observées sur les éclats d'obus explosifs soient souvent tenaces et en biseau le long de la surface intérieure, mais fragiles et d'orientation radiale vers la surface extérieure.

potentielle élastique qui correspond à l'augmentation élastique de volume, c'est-à-dire par l'inverse de la quantité :

$$1 - \frac{1 + \nu}{1 - 2\nu} \frac{\sum (A - B)^2}{(\sum A)^2}$$

A, B et C étant les contraintes principales, rangées par ordre décroissant.

Ce degré de triaxialité ne caractérise d'ailleurs que le risque de voir la déformation plastique macroscopique devancée par un phénomène de décohésion, mais il ne fixe naturellement en aucune manière le niveau de contrainte sous lequel ce phénomène de décohésion peut se déclencher.

Beiträge und Stellungnahmen der Kongressteilnehmer
Communications et interventions des participants
Comunicazioni e interventi dei partecipanti
Bijdragen en gedachtenwisseling van de congresleden
Delegates' papers and comments

Ergänzung zum Vortrag Spähn und Class zum Thema Berechnung

Grundlage für Berechnung und Dimensionierung von Bauteilen, welche höchsten Drücken Widerstand leisten sollen, ist das Experiment, sei es im Labor, sei es zur Sammlung von Erfahrungen in pilotplants. Aus den mancherlei Bauteilen, wie Druckgefäßen, Kompressoren, Pumpen, Wärmeaustauschern, Armaturen und Rohrleitungen wurde in dem Vortrag von Class und Spähn das Rohr — ohne Einbeziehung von Wärmespannungen und Korrosionseinflüssen — herausgegriffen. In Abbildung 2 des Vortrags wird das Verhalten von zwei Rohren aus dem Stahl 30 CrMoV 9 beim Berstversuch dargestellt, angelassen bei zwei unterschiedlichen Temperaturen. Der Berstdruck des niedriger angelassenen Stahls ist bei der entsprechend höheren Festigkeit auch höher als bei dem bei höherer Temperatur angelassenen Stahl. Nachfolgend bringe ich zur Frage der statischen Beanspruchung einen Beitrag über das Verhalten von Stählen noch höherer Zugfestigkeit beim Berstversuch. Die Abbildung bezieht sich auf einen Vergütungsstahl mit etwa folgender chemischer Zusammensetzung: 0,4 % C, 0,9 % Silicium, 5 % Cr, 1,4 % Mo, 0,5 % V. Es wurden vier Vergütungsstufen gewählt mit etwa 130, 155, 165 und 205 kg/qmm Zugfestigkeit. Das Streckgrenzenverhältnis war verhältnismäßig hoch mit etwa 90 %.

Die Berstdrücke bei jeweils gleichen Rohrabmessungen betragen in der Reihenfolge der vorgenannten Festigkeiten 6 700, 8 000, 7 200 und 5 600 Atmosphären. Es zeigt sich also, daß mit Steigerung der Zugfestigkeit eine Umkehr bei etwa 160 kg/qmm in der Weise stattfindet, daß von dieser Festigkeit ab der Berstdruck mit steigender Zugfestigkeit absinkt. Die Bruchart geht mehr und mehr zum ausgesprochenen Trennbruch über. Die zwei Bilder zeigen das Bruchbild. Bei der niedrigsten Festigkeitsstufe entspricht das Bruchbild etwa der Abbildung 2 (rechte Seite) des Vortragberichts mit einem Längsriß. Bei der zweiten Festigkeitsstufe läßt sich beginnende Splitterbildung erkennen. Bei den Festigkeitsstufen 3 und 4 wird die Auflösung in Splitter immer deutlicher.

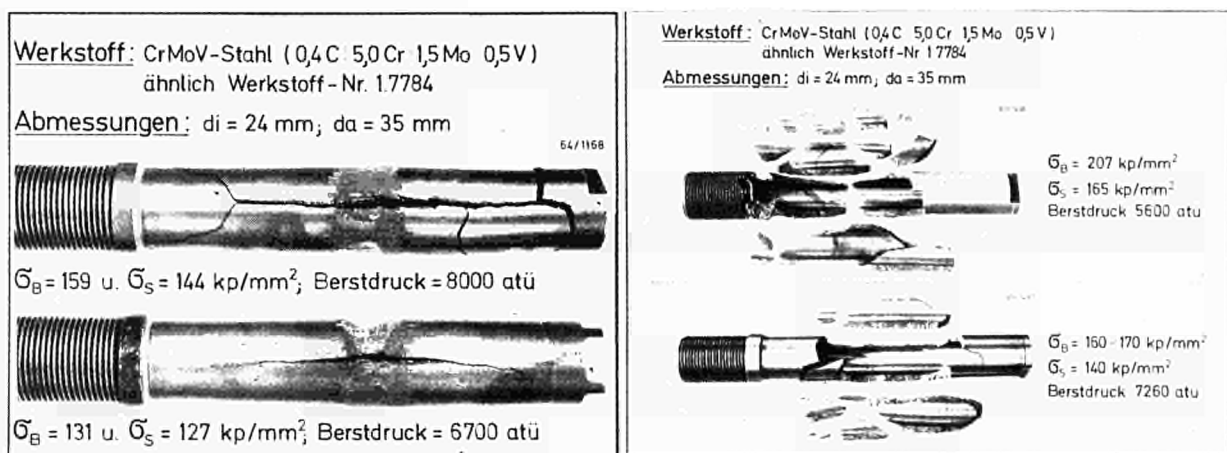
Bei einem 18 75 NiCoMo-Maragingstahl, ausgehärtet bei 480 °C, zeigt sich bei einer Festigkeit von etwa 180 kg pro qmm noch das Bruchaussehen der Abbildung 2 des Vortrags mit einem Längsriß und einer merklichen Verformung. Nach Anbringen einer Längsritze auf der Innenseite des Probekörpers von nur etwa 10 mm Länge und ganz geringer Tiefe riß der Probekörper in der Mantellinie der Ritze über die ganze Länge auf, was bemerkenswert, wenn auch nicht unerwartet erscheint. Bei statischer Beanspruchung würde nach dem Befund dem Maraging-Stahl eine Überlegenheit zuzusprechen sein im Vergleich zu dem hochfesten Vergütungsstahl. Jedoch muß auf die niedrigere Wechselfestigkeit des Maraging-Stahls hingewiesen werden.

Die Ermittlung des Berstdrucks an kleinen Probekörpern von idealer Beschaffenheit, wofür ja auch nach einer bekannten Berstdruckformel größere Gleichmaßdehnung als nachteilig angesprochen wurde, mag zweifellos wichtige Aufschlüsse grundsätzlicher Art über das Werkstoffverhalten bringen. Von der Praxis aus gesehen darf man jedoch nicht verkennen, daß die Fragestellung bezüglich des Werkstoffverhaltens etwas anders sein kann. Wenn man in den Betrieben Meß- und Regeleinrichtungen hat, welche mit Sicherheit eine Überschreitung des Betriebsdrucks vermeiden lassen, dann könnte man sagen, daß zwar ein angemessener Abstand zwischen Berstdruck und Betriebsdruck erwünscht erscheint, daß sich aber die Frage erhebt, wie das Bauteil sich beim Betriebsdruck selbst verhält; dabei wäre zu berücksichtigen, daß damit zu rechnen

ist, daß die Bauteile mit irgendwelchen Fehlstellen behaftet sind, welche entweder schon von der Herstellung her vorhanden sind oder welche durch die Einflüsse des Betriebs, wie z.B. beginnende Spannungsrißkorrosion oder Schwingungsrißkorrosion, zustande gekommen sind. Bei wechselndem Innendruck kann Autofrettieren mitunter vorteilhaft sein.

Die Ermittlung des Berstdrucks an Probekörpern, welche mit Fehlstellen behaftet sind, führt zu der Problemstellung nach der kritischen Rißgröße im Rahmen der Bruchmechanik (fracture mechanics). Versuche in dieser Richtung zeigen, daß der Umkehrpunkt, von dem ab mit zunehmender Festigkeit der Berstdruck absinkt, bezüglich der kritischen Festigkeit wesentlich tiefer liegt als eben für den 5 %igen Vergütungsstahl an Probekörpern idealer Beschaffenheit angegeben wurde, und zwar in ausgesprochener Abhängigkeit von der Zähigkeit des Werkstoffs. Ein gewisses Kriterium für diesen Zusammenhang ist der Verhältniswert der Zugfestigkeit an gekerbtem Zugstab zum glatten Zugstab.

Von großer praktischer Bedeutung ist schließlich die Frage, in welcher Weise das Versagen der Bauteile im Betrieb erfolgt, ob sich zunächst nur eine Undichtigkeit durch einen Anriß anzeigt oder ob im extremen Falle ein Zerplatzen mit Splitterbildung erfolgt. Besonders, wenn sichergestellt ist, daß das letztgenannte Extrem nicht auftritt und kein größeres Gefahrenmoment besteht, sollte man die Entwicklung hinsichtlich der Verwendung von hochfesten Stählen nicht durch einengende Vorschriften aufhalten.



Berstversuche mit Hohlkörpern aus hochfestem Stahl

Berstversuche mit Hohlkörpern aus hochfestem Stahl

Diskussionsbeitrag von Dipl.-Ing. Dietmar STURM

Staatliche Materialprüfungsanstalt an der Universität Stuttgart

Herr Dr. Spähn und Herr Dr. Class haben in ihrem Kongreßbericht erwähnt, daß ein Prüfkörper, in diesem Fall ein Hohlzylinder, gut verformt und der Riß nach einer gewissen Länge aufgefangen wird, sofern der Werkstoff richtig wärmebehandelt wurde und hinreichend verformungsfähig ist.

Diese verhältnismäßig bekannten Tatsachen möchte ich bestätigen und ihnen die Ergebnisse vorlegen, die mit Berstversuchen an Kugelbehältern vor einiger Zeit in der Staatlichen Materialprüfungsanstalt Stuttgart gefunden wurden.

An Kugelbehältern von etwa 1000 mm Durchmesser wurden die Einflüsse der Wanddicke, der Festigkeit sowie der Kerbschlagzähigkeit untersucht.

Hinsichtlich des Einflusses der Festigkeit ergab sich das in Abbildung 1 dargestellte Innendruckverhalten. Die Kugelbehälter waren nach der Herstellung spannungsarm gegläht worden. Im Berstversuch hatten sie sich dann auch alle plastisch verformt. Selbst zwei künstlich gealterte Kugelbehälter konnten bis zum Beginn des vollplastischen Zustands beansprucht werden.

In Abbildung 2 ist der Höchstdruck p_{IH} auf die Zugfestigkeit σ_B bezogen. Diese Verhältniszerte, über dem Durchmesser Verhältnis $u = d_{ii}/d_i$ aufgetragen, lassen sich durch eine Gerade verbinden. Zum Vergleich sind die an Hohlzylindern gefundenen Werte in Form eines Streubereichs eingezeichnet. Die Gerade sowie der Streubereich können durch Gleichungen ausgedrückt werden.

Die Bruchlängen der geborstenen Kugelbehälter sind in Abbildung 3 in Abhängigkeit von der Kerbschlagzähigkeit a_k dargestellt, das Druckmedium war Wasser. Die Behälter aus Werkstoffen mit großer Zähigkeit weisen einen verhältnismäßig kurzen Riß auf.

Da jedoch die Bruchlänge nicht allein von der Zähigkeit des Werkstoffs abhängig ist, wurde der Einfluß des Druckmediums an Rohrproben untersucht, Abbildung 4.

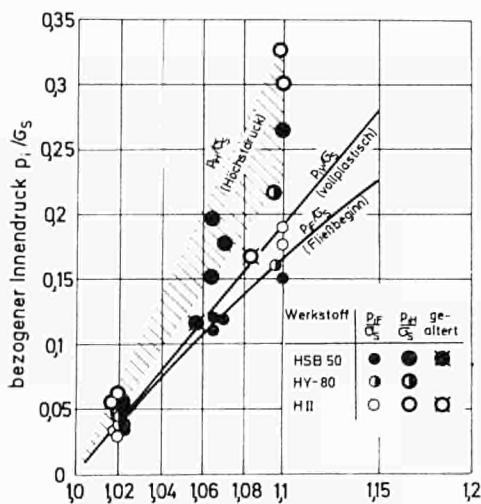


Abb. 1 — Durchmesser Verhältnis u

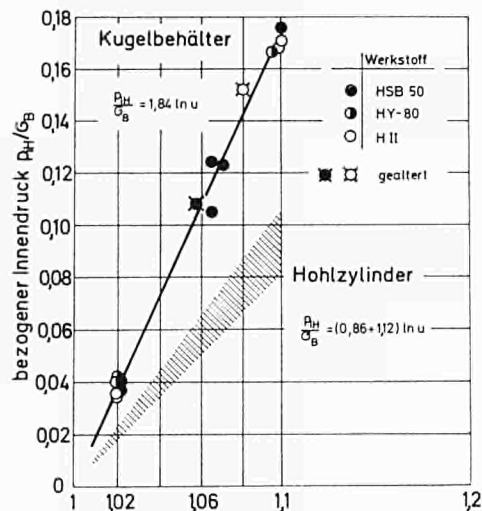


Abb. 2 — Durchmesser Verhältnis u

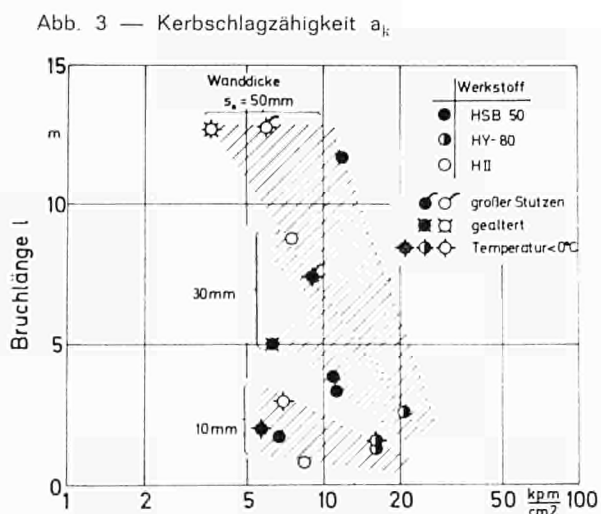


Abb. 3 — Kerbschlagzähigkeit a_k

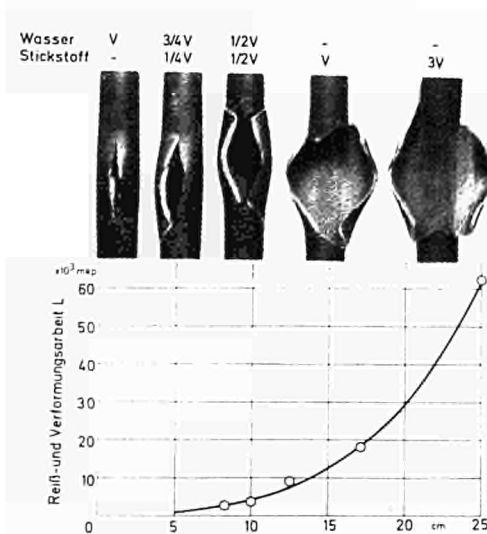


Abb. 4 — Bruchlänge l

Le but des recherches est de dégager d'observations expérimentales sur des cylindres à parois épaisses soumis à une pression intérieure conduisant à des efforts triaxés, une formule ou un critère de calcul expérimental, ceci afin de satisfaire les bureaux d'étude de tous les pays, et en particulier de Belgique, de France et des Etats-Unis, liés à l'application de la formule de Lamé. L'objet de nos recherches actuelles a été basé sur des observations faites à l'Institut belge des hautes pressions, sur des tubes à parois épaisses de dimensions réduites (ext. 37 mm, int. 12 à 25 mm, $k = 1,48$ à 3), observations relatées dans une publication de L. Deffet et J. Gelbgras en 1953, dans laquelle il a été montré que les résultats conduisaient à la conclusion que le critère de von Mises, ou de l'énergie de distorsion, était le plus valable tant pour le début de plastification que pour la plastification complète pour les aciers doux, et que le critère de Tresca ou de cisaillement fournissait pour les aciers demi-durs les résultats les plus proches de la réalité.

Depuis plus de quinze ans, nous étions persuadés que la formule de Lamé devrait être abandonnée pour le calcul des tubulures à parois épaisses. Il restait à le prouver pour des cylindres de plus grandes épaisseurs de parois.

Les recherches reprises avant 1960 ont confirmé ce point de vue et ont, en outre, conduit à observer un effet d'échelle. Cet effet réside dans le fait que pour des cylindres réalisés avec un rapport diamètre intérieur/diamètre extérieur constant, les plus petits résistent le mieux à la pression intérieure.

Les points nouveaux observés et décrits dans le rapport actuel sont les suivants :

1. Effet d'échelle, observé avant 1960 à l'IBHP et confirmé au cours de recherches en collaboration avec le CNRM, ayant débuté en 1962.
2. Cet effet d'échelle a été à nouveau confirmé au cours de recherches ayant débuté en 1967, avec mises en charge de vitesses égales.
3. Des microdéformations s'observent très rapidement et dès le début de l'application de la tension ou de la pression. Il faut tenir compte de ce comportement anélastique dans le calcul de la sécurité.
4. Une méthode de calcul a été mise au point par M. J. Gouzou, méthode basée sur la découverte de l'apparition des microdéformations dans les parois des cylindres, très proche du début de mise sous tension. Celle-ci montre que les formules de Lamé ne peuvent être utilisées, mais que le critère de von Mises conduit à une bonne détermination de l'état de contrainte dans un cylindre à parois épaisses.

Ces observations valent pour tous les types d'aciers ferritiques. Nous avons en cours une recherche sur les aciers du type « martensitique ».

Il en résulte que ces recherches et leurs résultats dépassent à présent le but, somme toute restreint que l'on s'était fixé pour leur application en Belgique, en France et aux Etats-Unis.

Ces résultats, ainsi que ceux que nous obtiendrons dans l'avenir, pourront conduire à une méthode de calcul, basée exclusivement sur l'observation expérimentale de l'apparition des microdéformations et de leur croissance en fonction des tensions, méthode qui pourra être appliquée à tous les types d'aciers, non seulement dans les pays de la Communauté mais dans tous les pays techniquement évolués.

Je voudrais d'abord demander à MM. Deffet et Gouzou de nous donner quelques précisions sur les caractéristiques mécaniques qui sont indiquées au tableau 1, pour l'état normalisé. S'agit-il de *caractéristiques en long* ou de *caractéristiques en travers* ? Il nous semble en effet que les caractéristiques mécaniques en travers ont beaucoup plus d'importance que les caractéristiques en long, si l'acier est anisotrope, sur la *pression d'entrée en plasticité* totale et sur la *pression d'éclatement* des tubes.

Ces différences entre les caractéristiques en long et les caractéristiques en travers pourraient peut-être expliquer une anomalie en la figure 1, sur laquelle on constate un écart relativement faible entre les pressions d'entrée en plasticité totale des tubes en acier doux et celles des tubes en acier demi-dur à la température ambiante ; d'après les valeurs des limites d'élasticité indiquées au tableau 1, l'écart entre ces pressions devrait être beaucoup plus important ; le rapport entre elles devrait être de l'ordre de 1,5.

D'autre part, ce sont les caractéristiques du métal après traitement thermique à 600° qui sont intéressantes ici et non les caractéristiques à l'état normalisé.

Est-ce que les caractéristiques mécaniques sont aussi bien identiques pour tous les tubes, quelle que soit leur épaisseur, c'est-à-dire est-ce qu'il est certain qu'elles ne varient pas avec le diamètre du tube prélevé ?

La seconde question que je voudrais poser à MM. Deffet et Gouzou concerne les causes possibles de l'effet d'échelle qu'ils mettent en évidence. MM. Deffet et Gouzou mentionnent, avec prudence, la vitesse de mise en pression des tubes. Est-ce qu'il ne pourrait pas y avoir aussi d'autres causes : les contraintes résiduelles qui ne sont pas complètement annulées par le *traitement de détente* à 600°, une action superficielle possible du *traitement en bain de sel*, l'action des *bouchons d'extrémité* qui pourrait intervenir sur la *pression d'éclatement* ? C'est peut-être l'effet de la *grosseur des grains* qui pourrait être le plus important sur la valeur de la pression P_e à laquelle la *déformation plastique* atteint l'extérieur du tube. Si la déformation se produit par *cisaillement aux joints des grains*, cette grosseur des grains pourrait avoir un effet important pour les tubes de faible épaisseur (4 mm) ; par contre, pour les tubes épais la grosseur du grain interviendrait beaucoup moins : on constate d'ailleurs sur la figure 1 que, pour les tubes en acier doux, les valeurs de P_e et de P_r sont constantes pour les épaisseurs supérieures à 8 mm.

Enfin, ma dernière question reflète le point de vue d'un *calculateur d'appareil à pression*. Pour un calculateur deux notions sont importantes : il faut d'abord qu'à la première mise en pression de *l'appareil*, qui est probablement une *pression d'épreuve hydraulique*, la *déformation résiduelle* obtenue ne soit pas excessive. Sur ce premier point, il nous semble que les microdéformations obtenues par MM. Deffet et Gouzou sont très inférieures aux déformations qui peuvent en général être admises par un *calculateur*.

La deuxième exigence du calculateur est que, après les premières déformations plastiques produites au cours de la ou des premières *mises en pression*, le *comportement du corps reste élastique*. Ce qui serait important pour cela, ce serait de savoir si, après mise en pression à la pression P_e , le *retour à la pression nulle* est *élastique*. Est-ce que, dans ce retour à la pression nulle, les relations de Lamé restent valables ?

Réponse par M. J. GOUZOU

Les caractéristiques mécaniques indiquées au tableau 1 sont les caractéristiques en long. Les caractéristiques mécaniques en travers n'ont pas été mesurées parce que la dimension des ronds forgés utilisés pour la préparation des cylindres ne permettait pas cette

mesure. On peut noter cependant que l'acier utilisé présente une très bonne constance du rapport des propriétés mécaniques en long et en travers, comme le montre le parallélisme remarquable des courbes (E_t/p) et (E_v/p) d'un même cylindre, dans la figure 2.

L'écart relativement faible qu'on observe, dans la figure 1, entre les pressions d'entrée en plasticité totale des tubes en acier doux et en acier demi-dur, écart qui est nettement inférieur à celui auquel on s'attend en comparant les limites d'élasticité, pourrait être dû, comme le suggère M. Hubert, à une différence entre les caractéristiques en long et les caractéristiques en travers des deux aciers. Nous croyons cependant que cet écart relativement faible est plutôt dû à ce que les courbes de microdéformation des deux aciers sont moins différentes que ce que suggère la simple comparaison des limites élastiques ; nous avons pu constater, en effet, au cours d'autres essais, qu'il n'existe pas de rapport simple entre la loi de microdéformation et la courbe de traction relevée dans l'essai de traction classique. Les essais de mise sous pression de nos cylindres à parois épaisses, qui sont des essais relativement lents, se rapprochent beaucoup plus, par la vitesse de mise en charge, d'un essai de microdéformation que d'un essai de traction classique, et c'est donc plutôt des microdéformations qu'il convient, croyons-nous, de rechercher l'explication du phénomène observé.

Le tableau 1, qui donne les propriétés mécaniques à l'état normalisé, n'a d'autre but que de présenter une certaine description des aciers utilisés. Au contraire, les données numériques groupées en (2), utilisées pour établir la courbe 1 de la figure 4, ont été mesurées après un traitement thermique identique à celui subi par les cylindres.

Les précautions observées dans la préparation des éprouvettes permettent d'affirmer que les propriétés mécaniques sont bien identiques pour tous les cylindres essayés, quelle que soit leur épaisseur de paroi.

Au stade actuel de nos essais, il ne nous est pas encore possible d'affirmer que l'effet d'échelle que nous observons est dû à un phénomène plutôt qu'un autre. Nous signalons cependant que nous avons entrepris tout récemment de nouveaux essais en maintenant rigoureusement la même loi de mise sous pression pour tous les cylindres, et que ces nouveaux essais confirment l'existence d'un effet d'échelle dans l'entrée en plasticité : il est donc vraisemblable que la vitesse de mise sous pression n'a joué qu'un rôle secondaire dans les essais décrits précédemment. Nous ne pensons pas que les autres causes mentionnées (insuffisance du traitement de détente à 600° , réaction superficielle du bain de sel, réaction des bouchons d'extrémité) aient pu jouer un rôle appréciable dans nos essais. Différentes causes de l'effet d'échelle étant ainsi éliminées, nous en arrivons à la seule explication possible. Nous savons que la déformation plastique de l'acier est un phénomène essentiellement hétérogène, et qu'elle s'amorce localement dans des zones de très petite étendue contenant des sources de dislocations ; il est vraisemblable que ces sources de dislocations ne sont pas toutes équivalentes, et que certaines d'entre elles interviennent plus facilement que d'autres ; en augmentant les dimensions géométriques du cylindre, on augmente la possibilité de rencontrer des sources de dislocations plus actives, ce qui expliquerait que les plus grands cylindres se déforment pour des pressions plus faibles. Cette hypothèse peut se discuter quantitativement par la théorie de Weibull (L. Deffet et J. Gouzou : « Study of the Deformation and Fracture of Steel from the Examination of the Behavior of Thick-Walled Cylinders submitted to high Pressures », to be presented at the ASME 1968 Winter Annual Meeting, New York, December 1-5, 1968).

Les microdéformations que nous avons mesurées dans nos essais, au-dessous de la pression p_0 , sont en effet très inférieures aux déformations qui sont admises en général par le calculateur. Les essais décrits ci-dessus ne comportaient pas de retour à la pression nulle après la mise en pression à la pression p_0 . Nous ne pouvons donc pas donner une réponse nette à la dernière question. Nous croyons cependant que, dans un tel essai, le retour à la pression nulle ne laissera qu'une microdéformation résiduelle relativement faible, mais qui pourrait s'accompagner de contraintes internes non négligeables.

Om het elastisch gedrag van een isotroop materiaal te beschrijven, heeft men drie constanten nodig. Voor het éénassige geval is het eenvoudiger en volstaat het meestal met E . Het is al lang bekend dat de wet van Hooke niet volledig juist opgaat en dat, anders gezegd, deze E niet constant is en er al bij betrekkelijk geringe belastingen plastische deformaties optreden.

Deffet en Gouzou voeren „microdéformation” in om deze afwijking van het lineaire gedrag te beschrijven.

In deze vergelijking komen, behalve E , nog 5 nieuwe materiaalconstanten voor. Net zoals in het zuiver elastische geval bij de triaxiale spanningstoestand meer materiaalconstanten nodig zijn dan in de éénmassige toestand, zal dit toch ook bij de microdeformaties het geval zijn (om over het eigenlijke congresonderwerp van polyaxiale spanningen maar te zwijgen).

Hoe zullen we in de praktijk met al die constanten moeten manipuleren?

Wat betekent het dat voor $\sigma = 0$ ϵ_{iii} een negatieve waarde aanneemt?

Als we voor de berekening eventueel toch een rekenmachine moeten gebruiken, is het dan niet eenvoudiger de experimentele trekkromme puntsgewijze in de machine op te nemen, en niet een formule die het nadeel heeft slechts in een beperkt gebied geldig te zijn en daarbuiten zelfs volledig fout, gezien de mogelijke nulwaarden van de noemer van de 2^e term?

Réponse de M. J. GOUZOU à M. Klein-Wassink

Il est exact qu'il est nécessaire d'introduire un plus grand nombre de constantes. En réalité, il y en aura une de moins que celles qui sont signalées dans le rapport. Nous avons depuis lors une relation qui, tout aussi exacte que les précédentes, comprend une constante de moins parce qu'elle serre la réalité de plus près. La difficulté réside évidemment dans le fait qu'il est nécessaire de mesurer ces constantes par un essai spécial qui, dans l'état actuel des choses, est effectivement difficile et relativement long à exécuter mais qui pourra vraisemblablement, dans un délai raisonnable, être ramené à un essai plus facile. Cependant, il y a une remarque qui est importante à faire, c'est que l'utilisation de ces constantes supplémentaires permet un calcul beaucoup plus exact. Quand on compare les résultats obtenus en tenant compte des microdéformations et les résultats qu'on obtient sans en tenir compte, on a des écarts de 15 à 20 % entre les valeurs des contraintes aux endroits les plus sollicités. A partir du moment où on peut utiliser les propriétés exactes des matériaux, quand on connaît la courbe des microdéformations de l'acier, vraisemblablement, les difficultés qui sont signalées par M. de Cadenet dans le cas particulier de l'acier inoxydable, disparaîtraient, simplement parce que l'acier inoxydable serait alors traité avec ses véritables propriétés au lieu d'être traité avec une limite élastique qui a un caractère conventionnel et un peu artificiel, comme le montre le travail de M. de Cadenet. La durée des calculs est intéressante à signaler. Nous avons mis au point, pour les calculs en question, un programme sur ordinateur IBM 1620. Les calculs prennent, pour une pression, trois minutes, et, avec impression complète des résultats, environ dix minutes.

Intervention de M. SCHNADT sur l'exposé de M. Gouzou

Quand on s'occupe de macrodéformations il suffit de distinguer entre déformations élastiques et déformations plastiques. Mais quand on s'occupe de microdéformations on ne peut pas sauter l'état élasto-plastique. Il faut tenir compte, non seulement des déformations

qui sont faussées vis-à-vis de l'un ou de l'autre état, mais on a aussi affaire à des tensions polyaxiales, simplement en raison de la concordance des déformations élastiques et plastiques qui sont reliées entre elles. La question aux auteurs est de savoir jusqu'à quel point ils ont fait intervenir des théories sur des déformations élasto-plastiques, et si vraiment on ne peut pas expliquer les phénomènes un peu bizarres qu'ils ont constatés simplement sur la base de cette théorie.

Réponse de M. J. GOUZOU

La méthode de calcul mise au point tient compte de cette difficulté. Les déformations plastiques apparaissent très tôt dans l'histoire du matériau (dans le cas particulier d'un acier doux, aux environs de 3 kg/mm²) mais le calcul en tient compte, et en particulier du passage de l'état élastique à l'état plastique, sans introduire d'erreurs dues à une hypothèse simplificatrice. La méthode de calcul n'est pas décrite dans le rapport présenté, mais sera décrite dans un travail qui est présenté pour publication aux transactions de l'American Society of mechanical engineers où il y aura une description complète de la méthode.

Diskussionsbeitrag von Prof. K. SCHAAR

Herr Herbiet hat mich mehrmals angesprochen, einige Erklärungen zu geben. Ich möchte mich dem nicht entziehen, obwohl ich der Ansicht bin, daß über meinen Beitrag morgen in der Enddiskussion gesprochen werden sollte, weil er die vielen Punkte, die in den Einzelberichten gegeben worden sind, zusammenfaßt. Ich möchte nur zwei Dinge erwähnen. Erstens ist in meinem Referat ein Druckfehler. Es steht auf der Seite 160 „Ausgehend von dem Wunsch, den Schaden, z.B. das Anfressen eines Behälters...“. Es sollte „Aufreißen“ heißen anstelle „Anfressen“. Dieser Druckfehler ist nicht sofort als solcher zu erkennen, da es vielfach so ist, daß man irgendwelche Eigenschaften, deren Zusammenhang ganz komplex ist, immer wieder vereinfachend in Relation setzt. Es sollte zwar niemand auf den Gedanken kommen, die „Anfressung“ — also Korrosion — mit einem Sicherheitsbeiwert gegen Zugfestigkeit zu koppeln, es gibt aber Ansätze in dieser Richtung. Unsere Berechnungsart entspricht nicht immer ganz dem Stand der Technik und dem Stand der verschiedenen Untersuchungen. Darum habe ich diesen Druckfehler als Beispiel genommen, um darauf hinzuweisen, daß wir jetzt in der Diskussion die einzelnen Faktoren diskutieren sollten, um erst morgen in der Zusammenfassung zu sehen, ob wir verschiedene Eigenschaften und verschiedenes Verhalten durch bessere Konstruktionsregeln erfassen können, als wir sie im Augenblick haben. Ich denke z.B. an einen Beitrag von Dr. Inagaki, in dem die Formel für den Sicherheitsbeiwert in bezug auf Streckgrenze — allerdings schon kombiniert mit dem Streckgrenzenverhältnis — als gegeben vorausgesetzt wird. Wenn wir an die Konstruktion von Höchstdruckbehältern gehen, können wir davon nicht allein ausgehen, sondern wir müssen andere Untersuchungen mit berücksichtigen. Ich würde vorschlagen, daß wir die verschiedenen Berichte zur Diskussion stellen und morgen in der Enddiskussion zusammenfassen, was nun schon als Stand der Technik anzusehen ist und wo wir andererseits weiterarbeiten müssen. In unseren Arbeiten — auch in der ISO — gehen wir davon aus, daß wir verschiedene nationale Vorschriften haben und diese harmonisieren müssen. Ich glaube, daß man zusätzlich die Scha-

denstatistiken und einzelne Schadensfälle analysieren und die sich daraus ergebenden Berechnungsverfahren und Konstruktionsrichtlinien grundlegend ausdiskutieren sollte, damit man unabhängig vom Vorschriftenwerk allgemein und international anerkannte Regeln der Technik für komplizierte Fälle hat. Ich glaube, daß wir diesen Schritt gehen müssen, wenn wir bei einer Zusammenfassung der Anstrengungen in allen Ländern Europas, ja der Welt, wirklich den technischen Fortschritt fördern sollen.

Diskussionsbeitrag von Dr. H. SPAHN

Herr Professor Schaar, nur zu dem einen Punkt den Sie erwähnten, den mit dem Schreibfehler.

Es ist in der Tat so, daß die Berücksichtigung der Korrosion nach wie vor Schwierigkeiten macht. Vielleicht darf ich auch wieder nur an einem Einzelbeispiel auf die Komplikationen hinweisen, die eintreten, wenn auch nur schwache Korrosionsvorgänge ablaufen, zusammen mit einer Wechselbeanspruchung. In unserem Referat haben wir diesen Komplex der Überlagerung von Innendruck-Schwellbeanspruchung und Korrosion vollkommen ausgeklammert. In Wirklichkeit kann es in bestimmten Fällen dazu kommen, daß Korrosion eine Rolle mitspielt und wir wissen heute alle, daß wir dann mit einem starken Absinken sowohl der Festigkeit als auch der Dauerfestigkeit zu rechnen haben.

In Ergänzung unseres Referats möchte ich Ihnen dieses Bild zeigen ; es handelt sich dabei um ein Höchstdruckrohr, welches durch einen besonderen betrieblichen Umstand einen Riß erhalten hat, den wir zunächst als einen normalen Dauerbruchanriß diagnostiziert hatten. Die genauere Untersuchung hat aber für diesen speziellen Fall ergeben, daß hier Korrosion mitgewirkt hat. Das aufgeschnittene Rohr läßt zahlreiche Anrisse erkennen. Diese Häufung der Anrisse ist sehr oft schon ein äußeres Indiz, daß Korrosion mitspielte. Ich verweise noch auf die Ausbildung der Rastlinien, die die Diagnose zunächst sogar erschwert — man denkt in diesem Fall an das Vorliegen eines normalen Dauerbruchs. Selbst die Diagnose ist also häufig nicht einfach. Um so schwieriger wird es natürlich, derartige Dinge in Regeln der Technik hineinzubringen. Über diesen Punkt könnte man, Ihrem Vorschlag entsprechend, morgen diskutieren.

Diskussionsbeitrag von Herrn H. SCHNADT

Ich möchte noch eine kleine Bemerkung zu den Ausführungen von den Herren Spahn und Class machen : Ich glaube, daß wir alle damit einverstanden sind, daß es kein falsches Fließen und darum auch keine falschen Brüche gibt, d.h. daß alles was passiert, sich in ein theoretisches Ganzes einfügen läßt, ob wir dieses Ganze kennen oder nicht. Ich glaube, man sollte doch dafür sorgen, daß dieses Ganze eines Tages als Theorie dasteht und alle Dinge erfaßt. Betreffs der Vorgänge, von denen Dr. Class gesprochen hat, glaube ich es ist ganz einfach, wenn man ein homogenes glattes Rohr hat. Solange die Brüche als Scherbrüche auftreten, werden die Brüche bei höheren Drücken vorkommen, wenn dieser Scherbruch das Maßgebende ist. Solange man den Stahl nur durch Scherbruch bersten kann, werden höhere Festigkeiten immer zu höheren Drücken führen. Bevor diese Bruchform in einen spröden oder weniger spröden Trennbruch übergeht, wird der Berstdruck kleiner wieder abfallen.

Zu Ihrer Bemerkung zu dem Anriß innen, muß ich sagen, daß der Spannungszustand innen an der Oberfläche ist. Da ist der Druck senkrecht und die Züge seitlich. Das hängt von dem Verhältnis der Dicke zum Rohr ab, also des Loches zum Rohr. Wenn man an dieser Stelle und an beiden Seiten Druck hat, kann hier der Bruch nicht entstehen. Er muß außen entstehen, denn an den Randseiten kann bei Druck kein Bruch entstehen. Wenn aber bei der Zugspannung — also tangential — in der inneren Fläche auch Züge sind, dann entsteht der Spannungszustand wo der Stahl praktisch unmöglich durch Trennbruch bersten kann. Der Trennbruch geht immer von außen aus, d.h. wenn man eine kleine Ritze hineinmacht, wird der Einfluß dieses kleinen Striches durch das Plastifiziervermögen der inneren Spannung kompensiert, und spielt daher auch faßt keine Rolle. Das hängt natürlich auch von der Tiefe des Risses ab. Ich möchte nur gesagt haben, wie man durch theoretisches Überlegen das Ganze sehr schön erklären kann. Es ist allerdings viel komplizierter, wenn Fehlerstellen vorhanden sind.

Discussiebijdrage van de heer R.J. KLEIN-WASSINK

Over de bijdrage van professor Spähn, gebaseerd op vergelijking 8, betreffende de eisen te stellen aan het staal om de hoogste druk te kunnen weerstaan, kan het volgende worden opgemerkt.

De conclusies zijn wel juist, maar de gedachtengang laat aan helderheid te wensen over. Als men alleen maar naar de vergelijking kijkt zonder rekening te houden met de gedachtengang, dan is de fundering voor de conclusie die onder de formule staat, nogal zwak.

Er wordt dus gesteld dat een kleine gelijkmatige rek gunstig is voor een vat, en hier wordt dus bedoeld een vat dat in een plastisch gebied ligt, en dit zonder die gelijkmatige rek te beschouwen daar dit een meetgegeven is wat uit de trekproef voortkomt, hierbij komt de omstandigheid dat in die trekproef, het materiaal zich niet bevindt in de toestand waarin het zich in een drukvat bevindt. Men zou zich dus moeten losmaken van die trekproef en over een materiaal moeten beschikken met een zo groot mogelijk ware sterkte en niets anders.

Aan de rek zijn geen andere eisen te stellen dan de volgende : wanneer de buitenkant van het vat zoveel gerekt is dat die de maximale sterkte bereikt heeft moet de binnenkant van het vat zoveel rek kunnen hebben dat deze niet barst. Er moet dus een zo lang mogelijk horizontaal stuk zijn in de trekkromme waarbij gedacht moet worden aan de ware spanning tegen de rek, zodanig dat de binnenkant zo aan rek onderworpen is dat de buitenkant voldoende verstevigd is.

Dat wil dus zeggen dat men een trekrekromme moet hebben die zo stijl mogelijk loopt en als men dit transponeert naar een trekrekromme van een normale trekproef, dat men dan een zo groot mogelijk gelijkmatig rek zou hebben. Het effect is dus veel meer uitgesproken dan wat volgt uit de formule.

Ik zou dus willen weten of mijn gedachtengang juist is om uitsluitend te kijken naar de maximale spanning, de maximale ware spanning die het materiaal hebben kan en dan kan heel die gewone trekkromme worden vergeten.

Antwort von Dr. H. SPÄHN

Ich darf Ihre Frage vielleicht ganz kurz folgendermaßen beantworten : Die Gleichung 8, die Sie hier betrachtet haben (vgl. S. 60), ist aus dem Schrifttum entnommen. Das Schrifttum ist angegeben als Literaturstelle (1), eine Veröffentlichung von Herrn Prof. Wellinger

und Herrn Privatdozent Dr. Uebing. Die Interpretation sollte vielleicht zweckmäßigerweise von einem der Mitarbeiter von Herrn Prof. Wellinger vorgenommen werden, die hier anwesend sind. Ich möchte nur sagen, daß diese Gleichung nur eine Gleichung für den Höchstdruck ist. Wir hatten auch die Literaturstelle (6) zitiert — das ist eine Arbeit von dem verstorbenen Herrn Prof. Krainer. In dieser Arbeit finden Sie weitere Gleichungen für den Höchstdruck, Darüber hinaus gibt es eine Reihe anderer Beziehungen. Sie sehen, daß hier auch sehr stark empirische Konstanten mit in die Betrachtung eingehen. Zweifellos haben Sie Recht — was wir uns wünschen ist natürlich ein möglichst hohes Verformungsvermögen. Um meine Antwort kurz zu machen, möchte ich hier auf unsere kurzen Betrachtungen über die Autofrittage hinweisen.

Diskussiebijdrage van de heer R.J. KLEIN-WASSINK

Nog één kleine opmerking: het is gebruikelijk in technische artikelen dat de eene naar de andere verwijst en het artikel 1 hier vernoemd doet niets anders dan verwijzen naar (Fachtijdschrift für gross Kesselbesitzser) en dat tijdschrift ken ik niet.

Diskussionsbeitrag von Prof. K. SCHAAR

Ich wollte noch ergänzen, daß ich die Gleichmaßdehnung indirekt auch in meinen Tabellen habe, denn die Gleichmaßdehnung ist ungefähr gleich dem Verfestigungsexponenten der Zerreißprobe. So sieht man auch in der Tabelle 1, daß ein hoher Verfestigungsexponent — also eine große Gleichmaßdehnung — hinsichtlich des Berstdrucks unvorteilhaft ist. Es gibt viele Untersuchungen, die darauf hinweisen. Hinsichtlich des Berstdrucks selbst ist es also nicht vorteilhaft, eine hohe Gleichmaßdehnung oder einen hohen Verfestigungsexponenten zu haben. Aber wir müssen beachten, daß der Berstdruck nicht die einzige Grenze ist, deren Erreichen zum Schaden führt. Die Zähigkeit, das plastische Verhalten, spielen eine wichtige Rolle. Greifen wir z.B. das Beispiel des Herrn Class — die Innenkerbe im Zylinder — auf. Da bei einem dickwandigen Zylinder im Inneren wesentlich höhere plastische Verformungen auftreten als außen, können wir eventuell, wenn wir außen nur 0,2 plastische Verformung voraussetzen, bei einem sehr dickwandigen glatten Zylinder unter Umständen innen 1 bis 2 % erreichen. Wenn wir dann eine zusätzliche Kerbwirkung nicht im Spannungsmaß ausdrücken, sondern in Plastifizierung, dann kämen wir bei einem Kerbfaktor von 5 auf Dehnungen im Kerbgrund von 10 oder 15 % oder auch mehr. Gibt der Werkstoff diese Verformung nicht mehr her, weil er auf höchste Festigkeit bei geringer Dehnung gezüchtet ist, müssen diese Teile zu Bruch gehen. Aus ähnlichen Überlegungen werden im Flugzeugbau bei der Abnahme von hochfesten Werkstoffen zusätzlich Kerbzerrversuche durchgeführt, um zu sehen, wo die Grenze der Festigkeit liegt, bei der man noch ein korrektes zähes Verhalten erwarten kann.

Diskussionsbeitrag von Dr.-Ing. J. CLASS

Es dürfte sinnvoll sein, den Berstdruck als Kriterium kurz kritisch zu beleuchten. Wenn in einem Betrieb durch entsprechende Einrichtungen sichergestellt ist, daß eine Überschreitung des vorgesehenen Betriebsdrucks nicht vorkommen kann, dann ist es nicht sonder-

lich interessant, einen sehr großen Abstand zwischen dem Berstdruck im Sinn des Höchstdrucks und dem Betriebsdruck zu haben. Das Entscheidende ist dann, wie das Bauteil sich unter dem konstanten oder gegebenenfalls auch wechselnden Betriebsdruck verhält, insbesondere, wenn das Bauteil eben nicht bzw. nicht mehr ideale Beschaffenheit aufweist, sondern, wenn es Baufehler von Geburt an hat, die natürlich auch den Berstdruck beeinflussen würden, oder Anrisse, z.B. durch Spannungsrißkorrosion oder andere Einflüsse, bekommen hat. Man kommt hier zur Themenstellung der modernen Bruchmechanik (fracture mechanics) mit der Frage nach der kritischen Rißgröße. — Ermittlungen des Berstdrucks (Höchstdrucks) können natürlich über das grundsätzliche Verhalten des Stahls bzw. Bauteils interessante Hinweise geben : insoweit habe ich die Bilder gezeigt, die uns einiges über das Berstverhalten bei sehr hohen Drücken und hoher Festigkeit veranschaulichen konnten.

Diskussionsbeitrag von Prof. K. SCHAAR

Ich möchte in diesem Zusammenhang einen Gedanken des Berichts über das Kaltexpandieren der Austenite aufgreifen. Es werden dagegen Bedenken geäußert, wenn kein gleichmäßig beanspruchtes Bauteil vorliegt, sondern wenn an Ausschnitten örtlich die Verformungen wesentlich höher sind als die Mittelverformung in der Wand. Dabei ist zu beachten, daß das Gesamtverhalten des Werkstoffs von Bedeutung ist, daß eine eventuelle Änderung der Korrosionsempfindlichkeit durch diese starke Kaltverfestigung oder Kaltverformung mit berücksichtigt werden muß und daß bei einem Werkstoff, der nicht ausreichend große Dehnung hat — z.B. möglicherweise bei einem stickstofflegierten Austenit — örtlich die Dehngrenze erreicht werden kann.

Diskussionsbeitrag von Herrn H. SCHNADT

Da der Begriff der Gleichmaßdehnung auch in anderen Abteilungen angeführt und benützt wird, möchte ich eine kurze Bemerkung dazu machen : Es ist nicht mehr schwierig zu beweisen, daß die Gleichmaßdehnung überhaupt keinen Wert für das Plastizitätsvermögen von Stählen darstellt. Die Verformbarkeit des Stahls hängt überhaupt nicht von der Gleichmaßdehnung ab. Die Gleichmaßdehnung ist eine Sache, die nur mit der Instabilität des runden Zugstabs zu tun hat. Was passiert, hängt von der Streckgrenze oder den Verhaltensmöglichkeiten des Stahls ab, und beide zusammen geben irgend einen Wert für die Gleichmaßdehnung. Wenn der Bruch durch lokale Inhomogenitäten oder lokale spröde Stellen entsteht, hat die Gleichmaßdehnung bei der Betriebssicherheit überhaupt keinen Wert. Wenn man aber mit glatten Teilen zu tun hat, ist die Sicherheit oder die Instabilität eines Druckkörpers die gleiche wie die Instabilität des runden Zugstabes. Um das in die Stabilitätsprobleme einzufügen, wenn man beim runden Zugstab eine hohe Gleichmaßdehnung hat, kann man diesen Wert über gewisse theoretische Berechnungen in die Instabilität eines Zylinders oder einer Kugel übertragen. Was dann geschieht, hat mit der Plastizität — der wirklichen Hochdruckplastik — des Stahls überhaupt keine Verbindung. Was da vor sich geht, ist Instabilität : die geometrische Instabilität des ganzen Körpers. Und wie hoch die Gleichmaßdehnung bei diesen Kugeln oder Zylindern wird, ist ein rein mechanisches Problem.

Ich habe einige Fragen an Herrn Kühn, und zwar zur Seite 66 :

1. Offensichtlich ist in der deutschen Ausgabe ein Schreibfehler aufgetreten. Auf Seite 66 oben wird die Differenz zwischen bleibender Dehnung und plastischer Dehnung als $\frac{\epsilon E}{E}$ angegeben.

Es muß wohl richtig heißen $\frac{\sigma E}{E}$.

2. Es wird von Dehnungsmessungen gesprochen, um den Autofrittagedruck zu bestimmen. Ich hätte gerne gefragt, welcher Art diese Dehnungsmessung ist ; ob es sich dabei um Messungen an der Innenseite und an der Außenseite handelt oder nur an der Außenseite ? Was geschähe also, wenn man den Druckeinfluß an der Innenseite auf die Meßgenauigkeit berücksichtigen würde ?

3. Und zum Schluß wird ebenfalls auf Seite 12 erwähnt, daß die Plastifizierung bei der Autofrittage genügend tief in die Wand eindringen müsse. Meine Frage ist : Handelt es sich dabei um die optimale Dimensionierung oder Wahl des Plastifizitätsradiuses ? Würden Sie sagen, daß eine prozentuale Plastifizierung von 25 bis 30 % der Wand ausreichend ist ?

Antwort von Herrn KÜHN

Zu Ihrer Frage der Dehnungsmessungen : An der Innenseite haben wir nicht gemessen. Das ist a sehr schwierig und b sind natürlich die Dehnungen doch schon so, daß man mit der normalen Dehnungsmaßtechnik noch mit weiteren Schwierigkeiten außer der der Abdichtung zu tun hat. Die Abdichtung ist für sich kein Problem. Die Messung erfolgt vielmehr außen, und wir gehen an der Außenwand auf einen bestimmten Betrag der Dehnung, wie Sie eben schon andeuteten, ein.

So einfach ist Ihre letzte Frage in der Tat nicht zu beantworten. Durch richtige Bemessung solcher Rohre ist es ohne weiteres möglich, sie voll betriebstüchtig zu machen. Man kann nachweisen, daß derartige Rohre keinen Dauerbruch erleiden, wenn sie — was natürlich hypothetisch ist — vollständig fehlerfrei wären. Eine gewisse Optimierung ist dann erreicht, wenn die Fehler, die gelegentlich an einem solchen dickwandigen Rohr an der Innenfläche auftreten — ich erwähne eine Fehlerart : Schlackeneinschlüsse. Wenn diese Schlackeneinschlüsse von der teilplastischverformten Zone bei der Autofrittage erreicht worden sind, kann man leicht nachweisen, daß ihre Wirkung durch eine derartig bemessene Autofrittagebehandlung annulliert wird. Man kommt dann wieder auf die Schwellfestigkeiten oder auch auf höhere Werte als ohne einen derartigen Innenfehler. Es ist nicht notwendig, so weit zu gehen, wie Sie im Zusammenhang mit dem Plastifizierungsradius anführen, denn so grob braucht man sich die Einschlüsse nicht vorzustellen. Die Frage der Druckeigenspannung ist selbstverständlich wichtig, denn eben dadurch, daß wir Druckeigenspannung in einer richtig bemessenen Zone der Innenoberfläche erzeugen können, können wir die Innendruckdauerschwellfestigkeit erhöhen. Wir haben an und für sich diese Erhöhung nicht nötig nur in diesem speziellen Fall, der gelegentlich vorkommen kann, wenn solche Einschlüsse vorhanden sind.

M. L. Deffet en M. J. Gouzou zeggen dat men moet afzien van de klassieke vloeigrens (afb. 3a) en dat in werkelijkheid een kromme als in afb. 3b wordt waargenomen. Hierover de volgende opmerkingen :

1. Bij voldoende langzame trekproeven kunnen traagheidskrachten verwaarloosd worden. De werkelijke trekkromme $\epsilon_t = f(\sigma)$ wordt dan gewijzigd in een kromme $\epsilon_m = \epsilon_t + \frac{\sigma}{C}$, waarin C een maat is voor de stijfheid van de trekbank. De trekkromme verandert dus niet belangrijk van uiterlijk, en eventueel kan de ware kromme uit ϵ_m geconstrueerd worden.
2. Beide vloeigrenzen weergegeven in afb. 3 komen voor ; bij een vloeigrens van afb. 3 b is er nog dikwijls een maximum tussen N en P. De scherpe vloeigrens van afb. 3a gaat vergezeld van het optreden van een hüdners band (1) (2) (3). Het type van afb. 3b komt voor bij kleine korrelgrootte, bij een laag C gehalte en bij niet zorgvuldig ingespannen proefstaven. Het bewijs van het bestaan van scherpe vloeigrenzen wordt bij voorbeeld gegeven door (1) en (2). Uit (1) blijkt zelfs dat bij zeer zorgvuldig inspannen een verschil tussen bovenste en onderste vloeigrens van 22 kg/m² gevonden werd.
3. Ook bij scherpe vloeigrenzen treden voor dat de bovenste vloeigrens bereikt wordt microrekken van $\sim 10^{-5}$ op.

BIBLIOGRAFIE

- (1) M.M. Hutchinson Phil. Mag. 8 (1963), p. 121.
- (2) N.J. Petch Acta Met. 12 (1964), p. 59.
- (3) D. McLean. The Mechanical Properties of Metals. J. Wiley, 1962, hoofdstuk 6.7.

*Mr J. F. LANCASTER
Engineering Consultant
Kellogg International Corp.
London (Great Britain)*

*Mr R. W. NICHOLS
Deputy Head of Laboratory
U.K. Atomic Energy Authority
Reactor Materials Laboratory
Culcheth (Great Britain)*

Fabrication of pressure-resistant holders

Introduction

It is the intention of this paper to record the current practice in Western Europe for the manufacture of large, heavy-wall pressure containers other than heat exchangers. Steam drums will be included under this heading because (although their manufacture and use present some special problems) the materials and fabrication methods used are essentially the same. U.S. practice will be considered only insofar as it affects European techniques. Heavy-wall vessels will be arbitrarily defined as those having a wall thickness in excess of three inches. Within this category are included numbers of chemical, petrochemical and refinery vessels used for hydrogenation and other high-pressure processes such as ammonia converters, urea reactors, pressurised water or boiling water nuclear reactors. For the most part such vessels are shop fabricated but, in some cases, the total weight is too great for shipment and some degree of field fabrication must be accepted.

I. Material Selection in Relation to Weldability :

The fabrication of heavy-wall pressure vessels, apart from a limited number of small units made from single forgings, inevitably involves considerable amounts of welding. Indeed, welding plays such a prominent part that the selection of the material for the pressure vessel walls is affected greatly by the ease and cost of making sound welds in such materials, as well as by the properties of the eventual welded joint. These aspects are broadly termed the "weldability" of the steel and, whilst full discussion is not possible in the available space, a number of important aspects are highlighted in the following paragraphs:

a) Characteristics of steels in relation to welding

1. Susceptibility to cracking during welding :

The two major types of cracking that lead to trouble during the fabrication of heavy-wall pressure vessels are hot cracking of the weld metal or heat-affected zone, and low-temperature hardzone cracking associated with hydrogen in the weldment. Hot cracking troubles more frequently occur in the weld metal, but nevertheless can arise from elements in the parent plate mixing with the molten electrode material. Sulphur is one element that can lead to trouble in this way and it can also lead to hot-cracking in the heat-affected zone regions by tearing along thin sulphide lamellae. For these reasons it is usual to keep sulphur contents of pressure vessel steels lower than about 0.05 % and this aspect becomes of greater importance with increase of wall thickness as a result of the greater possibilities of segregation and the tendency for higher car-

bon levels to be present in thick sections. However, recent evidence (1) suggests that it is not desirable to reduce the sulphur level to very small limits (say $< 0.02\%$) because hydrogen cracking problems can be increased probably due to the absence of sulphide inclusions which can act as hydrogen sinks.

The problem of hydrogen-cracking in the hardened heat-affected zone of a weld after the joint has cooled to a temperature lower than 300°C is probably one of the most important aspects of weldability of thick section pressure vessel steels. This type of cracking arises as a result of the internal stresses acting on the hardened microstructure near a weld, particularly when this contains significant amounts of hydrogen. Thus the major factors controlling the occurrence of cracking are the level of the residual stresses, the type of microstructures and their resistance to cracking under these conditions, and the level of hydrogen occurring in the weldment. Increase of thickness of the pressure vessel wall can increase the risk of this type of cracking by increasing the cooling rate (thus leading to more susceptible microstructures) and by increasing the level of restraint and consequently the residual stresses. However, these trends are, to some extent, countered by the increased tendency to use welding processes with high rates of heat input when welding thick sections and by the increased care taken to choose electrode and associated materials which will give low hydrogen contents (typically less than 10 ml hydrogen/100 gm metal) in the weldment. Nevertheless, it is important when selecting the composition of a steel for thick-wall pressure vessels to give consideration to its susceptibility to hydrogen cracking, since this can influence the cost of fabrication by varying the degree of preheat, interpass temperature control and postheat that will be advisable under particular circumstances. The occurrence of hardened structures in a weld increases, of course, with the increase of both carbon and alloy content, because of the effect of these additions on the transformation behaviour of the steel. The susceptibility of the hardened structure to cracking, however, increases primarily with carbon level, with the result that it is common practice to try to keep the carbon content of pressure vessel steels at a low level. This calls for metallurgical ingenuity in the development of higher strength pressure vessel steels if one is to avoid the cheap expedient of increasing strength by increasing the carbon content.

Another aspect which is of growing importance (with the use of more susceptible compositions and thicker sections) is that of hydrogen content of the steel residual from the steelmaking process, with the result that there has been growing interest in the use of vacuum-processed steels, especially for thick-walled nuclear vessels. Such treatments can also be effective in reducing the susceptibility of a steel to another type of cracking. This cracking, which occurs most frequently in the area of fillet-welded attachments, is commonly called lamellar tearing. It is believed to be associated with plate-like inclusions (often large numbers of relatively small platelets) and appears to be increasingly severe with increase of section thickness.

2. Susceptibility to cracking at other stages of fabrication :

In addition to cracking during actual welding, it is possible for cracks to occur during manipulation or simply under the action of internal stresses residual from the welding process, particularly with the high restraints associated with heavy wall vessels. Because of the high costs resulting from delays caused by such cracks, it is advisable to consider this aspect in material selection. One property of importance in this respect is the resistance of the material to brittle cracking. There have been several examples of brittle fracture occurring in partially completed heavy-wall vessels before these have reached the stage of thermal stress-relief. The problem is somewhat different from that of protection against brittle fracture of an internally pressurised stress relieved vessel in service because, during fabrication, cracks can be initiated in the embrittled zones near to a weld under the action of residual stresses and can propagate extensively if the material is at a temperature below its crack arrest temperature. Again, the problem becomes more severe with increasing plate thickness, both as a result of increasing metallurgical difficulty in achieving a particular notch toughness in thick plate and as a result of

geometrical effects. Results of crack arrest tests on specimens of different thickness taken from a thick, uniform plate indicate that the crack arrest temperature can increase by up to 10 °C per inch of thickness from geometrical effects alone. (2) To avoid the risk of extensive brittle cracking during fabrication it is thus advisable that the full-thickness crack-arrest temperature for the plate is below the ambient temperature that exists in the fabrication areas. Such a requirement would also reduce the risk of low-temperature cracking during the early stages of stress-relief similar to that reported in a report of a failure of a thick-walled pressure vessel at Cockenzie. (3) There is however another type of cracking which can occur during thermal stress relief when the short-time creep ductility near to welds is insufficient to permit the amount of relaxation that would normally occur during the high temperature part of the stress-relieving thermal cycle. This type of cracking has been observed in several steels, for example ASTM A 302B, 1/2 CrMoV, 1/2 MoB and 2 1/4 CrMo steels (4) (5), but the sensitivity varies from one steel to another. At present there is insufficient information to predict the behaviour of a particular composition of steel in this restraint and further work using some types of restraint cracking test (4) or notch relaxation test (5) is desirable.

3. Effect of fabrication processes on the properties :

Almost all stages of fabrication can change the properties of the material and this must be borne in mind both in respect to the resistance risk of cracking during fabrication as well as to the eventual properties in service. For example, during hot pressing and hot rolling treatments, metallurgical transformation can occur equivalent to that in normalising, with marked changes in properties. Similarly, if such treatments have to be made on quenched-and-tempered plate, they can act as furthering tempering treatments. Forming at lower temperatures (particularly around 250 °C) can produce serious embrittlement, and even deformation involving several per cent strain at room temperature can raise the transition temperature by 10-50 °C, (6) particularly if associated with subsequent thermal ageing. The extent of such changes vary from one steel to another and must be taken into account in material selection. During the welding process, local strain and thermal cycles near to a weld can produce marked changes in properties. In mild and carbon steels the major effect seems to be one of strain-ageing in a region slightly outside the zone usually described as the heat-affected zone and considerable local increases in brittle/ductile transition temperatures in this region have been noted. (7) In low alloy steels precipitation processes are important and significant differences between different steels have been demonstrated, though not yet explained. (8) In both cases the thermal treatment given to stress-relieve the structure also produces some recovery of the local ductility and it is desirable to choose the material and the stress-relieving conditions to get as near to complete recovery as possible. However, even though the thermal stress-relieving process usually improves local notch ductility, it can increase the transition temperature and change the strength of the parent material (9), especially if the treatment is of long duration or at high temperature. The effects are relatively small for carbon and mild steels, but can be important in alloy steels where precipitation processes (such as those involving vanadium carbide) can occur. In such steels the choice of stress-relieving temperature must be a careful balance of the minimum required for effective recovery of local properties and relaxation of local stress with the highest permitted from the viewpoint of gross change in properties of the parent plate.

4. Other factors :

One effect of increasing thickness which is important with reference to weldability is that of segregation. As pointed out earlier, the risk of hardzone cracking increases with carbon and alloy content, so that local problems could arise where segregation has increased the local levels of alloy content above the average. This segregation can be more marked in thick plate

because of generally higher alloy levels needed to give the required properties, slower cooling rates with larger ingots and less reduction in rolling from the ingot to the plate. Similar effects can produce variation from plate to plate, so that it is important to define whether required analyses are related to actual plate composition or to the results of ladle analysis. Another aspect of composition which is important is that of hydrogen level and of nitrogen level, the latter affecting the magnitude of embrittlement near welds or in strain-aged regions. Content of residual elements (such as copper, arsenic and molybdenum) can be important by influencing the weldability and subsequent properties in different ways. Finally, the general cleanliness of the steel must be considered in relation to welding in locations where laminations can lead to weld defects.

b) Desirable properties of steel for heavy-wall vessels

The above discussion has indicated some of the properties to be desired in a pressure vessel steel. Since many of the problems increase with increasing wall thickness, the steel should have as high a yield strength as can be justified economically without undue sacrifice of other properties. The question of high tensile strength (or UTS/Y.S. ratio) is more contentious, although strain-hardening ability can be an asset in resisting failure resulting from instability situations. The need to reduce the risk of hydrogen cracking leads one to specify low carbon content and the minimum of alloy addition practical at the chosen strength, and the alloy content has to be chosen as that which provides acceptable properties near welds, reasonable stress-rupture ductility to resist stress-relief cracking, and acceptable properties after thermal stress-relief. In many applications the low-cycle fatigue resistance (which is associated with tensile ductility) and creep-rupture strengths of the steel must also be considered.

The question of notch-ductility with respect to failure during fabrication and before thermal stress relief was discussed earlier and it was pointed out that it is advantageous for the material to have a thick-plate crack-arrest temperature below the ambient temperature during fabrication. The determination of this value on every plate is somewhat impractical, and suggested procedure has been to carry out type tests to establish this value for a type of steel and to use these type tests to determine recommended Charpy requirements for quality control purposes. (2) A similar approach has been used in the USA on the basis that the crack-arrest temperature corresponds with the Pellini NDT + 60°F value. The risk of brittle fracture during service is much reduced by the fact that most pressure vessels are thermally stress-relieved and pressure tested before being put into service. Indeed, after fabrication, it is more than likely that the most severe conditions in relation to the risk of brittle fracture are those of the overpressure test. With large pressure vessels (and particularly with pneumatic pressurisation) it has been shown that crack arrest will not occur under the same conditions as those in a laboratory test, and the relevant criterion becomes the prevention of initiation of an unstable crack in the most brittle material in the vessel. In the absence of numerical data on this aspect, and with materials in which the thermal stress relief leads to relatively uniform properties, then the thick plate crack-arrest temperature provides a useful approximation to the temperature limits likely to apply to a vessel designed and made to the requirements of Class 1 pressure vessel codes in which the probable size of the largest defect is considerably less than the plate thickness. It is desirable that for a chosen steel this temperature is less than the lowest temperature at which the vessel will be pressurised. These remarks apply to the steel in its final condition and so it is advantageous if the steel is not sensitive to marked changes in properties during fabrication and stress relief.

c) Steels currently used in Western Europe

A large and ever-increasing number of standardised and proprietary weldable high tensile alloy steels is available in the United States and Europe (10); the most recent survey (11) lists

about 450 different tradenames. Of these only a limited number are either usable or available in the form of thick-plate—indeed, the number of such steels commonly employed for heavy solid-wall vessels in Europe is quite small. Table 1 lists some of the alloys that have been used for heavy-wall construction, whilst fig. 1 shows their elevated temperature yield strength (steels presently under development have not been included). A number of these were first developed for steam drums and have a considerable background of experience, others are relative newcomers. In all but one of these steels weldability has been a primary consideration, and the carbon contents are maintained at a relatively low level. The exception is 24 CrMo 10, which was originally a forging material but which is now available in plate form. As the maximum carbon level permitted by the specification (0.28 %) this alloy is difficult to weld without cracking. It also requires quenching or accelerated cooling to obtain uniform properties across the section. 24 CrMo 10 is, in fact, a material that demands great care in fabrication and it is not surprising that its use has given rise to a number of difficulties. (12)

The American standards for normalised manganese-molybdenum and chromium-molybdenum steels listed in Table 1 are specified for nuclear and petroleum refinery vessels designed to be ASME Code. A very few vessels have been fabricated from quenched and tempered 2 ¼ Cr 1 Mo steel in the United Kingdom. (13) This practice is exceptional in Europe, however, and therefore no attempt has been made to list the properties of quenched and tempered 2 ¼ Cr 1 Mo steel. Heavy-wall vessels in quenched and tempered chromium-molybdenum steel (ASTM A517) have been manufactured in the United States. (14)

A unique type of alloy that has been used for many boiler drums and pressure vessels is represented by WSB 62, which is a niobium-treated copper-nickel-molybdenum steel. Early difficulties with embrittlement from intergranular copper precipitation in this type of alloy have been overcome by careful control of heat treatment. The remaining steels all have their properties enhanced by the addition of vanadium and are respectively manganese-molybdenum-nickel-vanadium (France and Germany), manganese-chromium-molybdenum-vanadium (Great Britain) and manganese-chromium-molybdenum-nickel-vanadium (Italy). Both the vanadium-treated steels and the copper-nickel-molybdenum types are used in the normalised and tempered condition and are broadly comparable as regards weldability and mechanical properties. These steels are generally manufactured to the compositions listed but they may be modified in detail to suit special requirements (e.g. hydrogen resistance) or there may be small alloy additions (e.g. nickel) to assist depth hardenability in thick plate.

The alloy materials discussed above are generally more economic for high pressure vessels designed on a yield strength basis for elevated temperature operation, or for the protection of the vessel against hydrogen attack. Design to the ASME Codes, or design temperatures in the region of atmospheric temperature may, on the other hand, favour the use of carbon steel. The American steel commonly specified has been ASTM A212 Grade B, now replaced by ASTM A515 Grade 70 (for elevated temperature) and A516 Grade 70 (for atmospheric and lower-temperature service). Alternatively, fine-grain carbon-manganese steels of the European type may be used both for solid wall and for wrapping plates of the layered type of vessel which is discussed in a later section. A great variety of such steels exists but generally they may be classified as containing up to 1.5 % manganese, with grain-refining additions for either aluminium, niobium or vanadium, or a combination of these elements, with a controlled nitrogen content. A list of fine-grain carbon-manganese steels having an ultimate strength of about 50 kg/mm² and yield strength 36 kg/mm² is given in Table 2. These steels conform generally to Euronorm No. 25.

II. Design Stress

All major pressure vessel codes in Western Europe now permit (for temperatures below the creep range) design stress up to two-thirds of the yield stress. The British Standard Specification 1515 also requires that design stress should not exceed ultimate stress divided by 2.35. Vessels

may also be designed to the ASME Code Section III, for which design stresses are limited to ultimate stress divided by three. Design based on the ultimate stress divided by 4 (ASME Code Section VIII and BS.1500) is now exceptional for heavy-wall vessel in Western Europe. For boiler drums the level of permissible stress tends to be lower. In Germany, following the discovery of cracks in a number of drums that had been in service, the design level has been reduced from $2/3$ yield stress to that of the I.S.O. Boiler Code—ultimate stress divided by 2.7 or yield stress divided by 1.6. The observed cracks are considered to have been due to a combination of thermal fatigue, stress concentration, design stress level, corrosion and, in a few cases, to an unfavourable metallurgical structure, and to have been associated with special features of boiler drum service. The design stress level for unfired pressure vessels manufactured to the German Code (AD-Merkblätter) has not been changed.

Holland and the Scandinavian countries use a design stress level similar to that of the German authorities but in other countries design stresses are more conservative and are based on a proportion of the ultimate stress. In all cases the design stress may be reduced below the maximum permitted figure because of special requirements—resistance to fatigue or high temperature, for example.

III. Construction

Three basic methods of constructing the cylindrical wall of the vessel are available ; as a solid wall, as a cylinder wound with high tensile steel strip, or as a cylinder wrapped with layers of plate. In addition, two-layer methods of fabrication have been proposed. In one of these, high tensile quenched and tempered forged rings are shrunk on to the outside of the half-thickness shell. The other proposal is to fabricate a half-thickness shell with a loose outer wrapping covering the cylindrical part only. The inner shell is then expanded by hydraulic pressure to be a snug fit in the outer cylinder (autofrettage). (15)

Strip wound vessels are normally made by the Schierenbeck process, as developed by the Badische Anilin und Soda-Fabrik. (16) (17) Specially formed strip is heated above the critical temperature and wound spirally on to an inner core shell. The strip is quenched immediately after forming to the shell, thus increasing its strength and placing it in a state of tension. The core shell is grooved, and the strip is shaped so as to lock into these grooves and to underlying strip: thus the assembly has longitudinal strength (fig. 2). Such vessels are limited in diameter by the winding equipment available. Larger vessels (up to 3 500 mm dia) can be made by winding the vessel with flat strip but in this case the core shell must be thick enough to withstand the longitudinal stress. (16)

Multilayer vessels are made in two ways ; by wrapping the layers and then making the longitudinal welds, or by making cylinders from the wrapping plates and then shrinking these on successively (fig. 3a). A.O. Smith developed a machine for wrapping and tensioning relatively thin plate around the core shell. Longitudinal welds made in the wrapping plates increase the tension as the wall thickness is built up progressively. A.O. Smith no longer make multilayer vessels but have licensed the process to other firms in the USA and Europe. (18) A somewhat similar technique has been developed independently in the United Kingdom. (19)

The other method of making multilayer vessels is due to Struthers-Wells and comprises making accurately sized cylinders that are slightly smaller in internal diameter than the external diameter of the previous wrap. These cylinders (in plate typically 25-35 mm thick) are heated and then shrunk on to the assembly. One advantage claimed for this method is that the longitudinal welds in the wrapping plates are stress-relieved, whereas with the A.O. Smith process they are not. Vessels that are not stress relieved cannot be used where stress-corrosion cracking is possible from the outside of the vessel (e.g. from contaminated water in a water jacket). Nevertheless, such vessels have performed well in service and, to date, have not suffered any brittle failures during hydrotest—in contrast to the experience with solid-wall vessels.

Where a layered vessel is required to contain hydrogen at elevated temperature and pressure, it is necessary to make vents adjacent to circumferential welds in order to avoid a build-up of hydrogen pressure. Such a pressure build-up combined with elevated temperature could give rise to hydrogen attack on the carbon-manganese steel wrapping plates. Vents or weepholes are also provided to detect leakage through the core vessel. Weephole may be instrumented to give warning of any such failure. Typical design details are shown in fig. 3 b and c.

Ammonia converters, hydrocracker reactors (20) (21) and nuclear reactors (22) (to name outstanding examples of heavy fabrication) have been made successfully as multilayer vessels. Multilayer construction is claimed to be about 10 % cheaper than solid-wall (22), to be advantageous from the viewpoint of material procurement and fabrication, and to present a lower brittle fracture risk. On the other hand, there are potential hazards and difficulties in making side-wall openings in layered vessels. In addition, there are only a limited number of shops in Western Europe equipped to manufacture such vessels. At present multilayer design is being used to an increasing extent for petroleum and petrochemical vessels but not in the nuclear field.

High pressure vessels such as ammonia converters have traditionally been designed with nozzle openings in the heads only. Wherever practicable designs for most recent generation of heavy pressure equipment have been similar: hydrocracker reactors and converters for large scale (500 to 1500 ton/day) ammonia plants, for example, have a cylindrical shell with nozzles located in the hemispherical ends. American designers favour nozzles with integral reinforcement and flanged to permit radiography of the nozzle-to-head weld. Alternatively, full penetration butt welds are made to cylindrical nozzles and examined ultrasonically. Such details are commonly specified for vessels designed for a working stress higher than one-quarter of the ultimate strength, although some Codes (Dampfkessel-Bestimmungen, AD-Merkblätter and BS.1515, for example) would permit the use of compensating plates with higher levels of design stress. For various reasons the use of reinforcing plates for heavy-wall vessels is rare: in particular, lack of space (where nozzles are all in the heads), the danger of weld defects such as root and toe cracks, and the difficulty of adequate inspection.

It is not always possible to locate nozzles in heads. For example, nuclear reactors of the pressurised water or boiling water type have major nozzles in the cylindrical portion of the shell, whilst steam drums have numerous tube and nozzle connections. The occurrence of cracking at connections to some German steam drums that were designed to a membrane stress of two-thirds of the yield stress, suggests the need for limiting the design stress in vessels of this type. In practice such vessels will normally be designed either to ASME Code Section III or I.S.O. Boiler Code stresses.

IV. Preparation and Forming of Plate

It is common practice to examine thick plate ultrasonically prior to any cutting or shaping operations. This examination may be carried out in the steel mill: however, in Western Europe mill testing attracts a surcharge of up to 15 %, so many fabricators carry out the tests in their own shop. Testing and acceptance standards for boiler drums and petrochemical vessels are to VDEh Standard 072 Quality Class 3 or equivalent, but for nuclear applications the higher quality classes 1 or 2 may be required.

Heavy plate that is to be shaped by cold bending is obtained from the mill on the fully heat treated condition—generally normalised and tempered. Plate for hot bending may be ordered as-rolled, but the more difficult alloy materials are best in the soft annealed condition. Where it is necessary to cut plates to size, this is normally done by means of an oxy-acetylene torch, preheating alloy steels to a temperature between 100 °C and 300 °C in order to avoid cracking of the cut edge. Flame-cut edges of air-hardening steels are ground back to remove the hardened layer, which might crack during subsequent forming operations. The most hardenable alloys are preheated and given a subcritical anneal after flame-cutting.

Electroslag welds may be made with only a light grinding of the flame-cut surface, but for submerged arc welding the edge must be profiled to a single or double J-form in a plate edge planer. The bending of the plate to form the cylindrical portion of shells may be accomplished by:

- a) Pressing half-cylinders to final size using a punch and die.
- b) Forming half-cylinders or complete cylinders by bending progressively in a press-brake type bender.
- c) Rolling complete cylinders in pyramid-type rolls.

These three techniques are illustrated in fig. 4.

Regardless of the technique, bending may be done hot or cold. For thick plate hot bending is often necessary because of limitations of bending capacity: heating to 900-950 °C roughly doubles the plate thickness that can be bent in any given machine. Additionally, cold bending thick plate may cause surface cracking due to opening up subsurface inclusions. It can also result in brittle failure if the plate has a high transition temperature and for this reason thick plate is often "cold" bent at temperatures between 50 °C and 150 °C. Intermediate anneals may be necessary in cold bending but where this is not required it has the advantage of minimising the amount of heat treatment and avoids the necessity of normalising after making the longitudinal seam. Hot bending, particularly in horizontal rolls, may also generate surface imperfections due to rolled-in scale. The limiting thickness for cold bending depends upon the equipment available and the plate material, and is determined by experience in the shop concerned. Also, some codes require normalising if the cold strain at any point exceeds a limiting value e.g. 5 % in the case of the AD-Merkblätter.

Single operation pressing of half-cylinders may be economic if a number of vessels of the same dimensions are required or if the size is such as to need a large number of strokes. Such pressings are normally made hot in a heavy press, and the diameter is limited by the press dimensions (fig. 4a).

More commonly heavy plate is formed in a bending press, that is to say a machine that forms the curvature by bending short widths—say 4 inches—progressively. Bending presses may be set up horizontally or vertically. The older type of horizontal press incorporates a heavy, downward-moving beam which bends the plate between bolsters that are supported on a solid foundation (fig. 4b). Such a machine is capable of forming long plates of considerable thickness but it can only produce half cylinders. In another type of horizontal press the top beam may be removed sideways, so that complete cylinders may be formed. In the vertical type press, commonly used in the United Kingdom (23) (24), the bolsters and punch are set up vertically (fig. 4c). The bolsters are mounted on the moving beam and press outwards against a roller to give the plate a controlled degree of set. On release of the pressure the roller rotates to move the plate to the next bending position. The roller may be supported by a beam or it may be self-supporting: in either event the dimensions are such that complete cylinders may be formed.

Bending rolls are arranged in pyramidal form as shown in fig. 4d. For heavy plate either a multi-roll (as illustrated) or three-roll arrangement may be used, with the top roller movable in the vertical plane and the bottom rollers moving together in a horizontal plane. The edges may be pre-set in a press or, in more modern equipment, in the rolls themselves. (25) Plate is then bent by rotation of the rolls. When bending heavy plate a substantial amount of power is absorbed by friction in the roll bearings, so that considerable driving power may be required.

Traditionally, heavy plate is bent in a press rather than in rolls because of the greater capacity of this type of equipment. The vertical press in particular is claimed to have some special advantages, such as minimising the use of cranes, using less shop space, and less danger of rolling millscale into the surface. On the other hand, the capacity of bending rolls has increased in recent years, and the larger sizes of heavy plate now available makes the pressing of half cylinders less attractive. There is, therefore, a tendency for new installations to employ rolls rather than presses for plate bending.

After hot forming the steel is usually normalised or normalised and tempered, and this is done

either before or after welding the longitudinal seams. With some steels the required properties may be obtained if the cylinders are cooled from normalising temperature on the furnace bogie. (26) In other cases, and where accelerated cooling or quenching is required, the cylinders must be removed from the bogie when hot so that there is a risk of distortion. To rectify distortion it is usually necessary to reroll each strake after heat treatment. A typical procedure is to bend the plate, weld, heat the strake to normalising temperature with the cylindrical axis vertical, remove from the furnace at normalising temperature, and reroll in horizontal rolls. The German steel 24 CrMo 10 is treated in this way and is given an accelerated cool in the rolls by means of fog quenching (cooling by fans into which a jet of water is injected) or by water jets. (27) Such an accelerated cool is not normally required for any of the other materials at present used for heavy plate in Europe, but it is employed in the United States for a number of steels used in nuclear work viz. ASTM A302B, A517E, HY80, A537B and A533 Classes I and II. Ends are normally shaped hot in a press in the form of a crown and segments, which are then cut to shape and welded together. Welding is usually with manual electrodes for the segment welds, with submerged arc welding for the crown-to-segments joint. Electroslag welding has, however, been successfully used for the welds between segments. After welding the head is normalised and tempered (or where appropriate quenched and tempered), the nozzle openings are cut and the nozzles welded in. Less frequently, heads are formed in one piece by spinning (26) or by pressing. For thick plate both these operations are performed hot: cold forming of ends in heavy plate is not practicable.

V. Welding

Welding operations fall into three main categories: the welding of nozzles and attachments, making the longitudinal seams and making the circumferential seams. A typical selection of welding processes would be manual welding with coated electrodes for nozzles and attachments and for the root passes of circumferential welds; electroslag welding for the longitudinal seams, and submerged arc welding for the filler passes of circumferential seams. Less frequently longitudinal welds are made with the submerged arc process or circumferential welds by electroslag welding. In Britain a process for automatic welding with a coated electrode wire is also employed for longitudinal and circumferential seams.

a) Manual welding with coated electrodes:

In general manual welding generates more defects than automatic welding and under unfavourable circumstances such defects may be a major cause of delays in production. Proneness to defects is associated with some basic characteristics of the process, notably

- 1) The weld pool is small in size as compared with that of automatic processes, and the correspondingly higher cooling rate increases the risk of cracking.
- 2) Basic coated electrodes are almost invariably used for heavy plate welding. Such electrodes produce a low-hydrogen deposit only when careful attention is given to drying the coating and it is inherently difficult to be sure that the drying operation is effectively carried out in all cases. Hydrogen in the weld deposit due to moisture in the electrode coating increases the risk of cracking, particularly in high-tensile steels.
- 3) Coated electrodes are used for root passes and joints where there is an inherently high restraint.

The hazards of defects associated with the manual welding of nozzles are minimised in various ways. The use of full penetration butt welds avoids root discontinuities that often give rise to

root cracking and slag inclusions. Where practicable, nozzles may be welded in the "set-on" position and the bore subsequently machined out to remove root defects. Adequate spacing of nozzles avoids the high residual stress field that can generate brittle fracture or stress relief cracking.

For a more radical solution to this problem, attempts are being made to develop automatic methods of making nozzle-to-shell attachments; for example, it has been proposed that nozzle joints be made by friction welding or by electron beam welding. Regardless of such developments, problems of nozzle welding can be greatly minimised by careful design and, in particular, by avoiding excessively heavy joint sections and too close proximity of joints.

Preheating is necessary in virtually all heavy plate manual welding and is commonly accomplished by gas heaters and controlled by temperature-indicating crayons. For materials of high hardenability or for conditions of severe restraint it may be necessary to heat the whole assembly in a furnace to a uniform temperature, say 50 °C above the required preheat and subsequently maintain preheat temperature by gas heaters or by reheating in the furnace. (26) For such difficult materials or conditions the preheat is maintained until the joint is given a postwelding heat treatment. In all cases uniformity of preheat is essential and control is maintained on maximum as well as minimum temperatures.

Coated electrodes are also used for repairing welds after removal of defects and the repair of deep excavations need adequate care. Cavities are made boat-shaped and as wide as practicable. One method of making repairs in a difficult material is firstly to butter the surface of the cavity with weld metal using a stringerbead technique, and then to fill the remainder using heavy-gauge electrodes or submerged arc welding, with intermediate stress relief if the repair is particularly deep.

b) Electroslag welding:

The electroslag process is now widely used for making longitudinal welds in heavy-wall vessels, and has proved a most economic and trouble-free technique. It has been applied also to circumferential welds and to the welds joining head segments. One major disadvantage is that the weld and heat affected zone is coarse-grained and may have poor impact properties, so that it is usually necessary to normalise after welding. Such heat treatment presents no difficulty for heads and individual strakes, which in any event are usually normalised after hot forming. Circumferential seams are more difficult since normalising in the furnace causes excessive distortion. By special welding techniques and additions to the core wire it is possible to minimise the amount of grain coarsening in the weld metal, and obtain improved impact properties. (28) Boiler drums with electroslag welded circumferential seams that have been subject to a subcritical heat treatment only have been produced in the USSR and in Britain and are giving satisfactory service. More recently it has been shown that electroslag welds in aluminium- and vanadium-treated carbon-manganese steels can be grain-refined by annealing at a temperature (750 °C) between the upper and lower critical temperatures. (29) Thus it may be possible to extend the use of electroslag welding to circumferential seams more widely in the future.

So far as reliability in production is concerned, electroslag welding has an excellent record. When defects occur they are usually due to gross errors in procedure, and affect a large proportion of the welded seam. The most common defect is shrinkage, which is manifest as a series of herringbone shaped cracks which individually may be only 1-2 mm in depth. Such cracks are not always visible in radiographs, but generally show up on ultrasonic testing, particularly after heat treatment. Shrinkage is caused by operating so that the depth of the weld pool is excessive relative to its width, and is promoted by high carbon, sulphur and phosphorus content. (30) (31) As such it is completely avoidable by the use of correct procedures. When defects do appear in electroslag welds it is normal practice to cut out the weld completely and reweld with a revised procedure.

c) Submerged arc welding:

The submerged arc process remains the most widely used method of welding heavy plate, although it is losing ground to electroslag welding. Productivity has been increased by the use of two arcs in series without loss of weld properties. The impact properties of the weld and heat-affected zone are maintained at an acceptable level by limiting the depth of individual passes. Nevertheless, in a vessel where the longitudinal welds are normalised, the impact strength of submerged arc welded circumferential joints may be a limiting factor for acceptability. Provided that adequate attention is paid to general cleanliness, preheat and deslagging, defects are not an outstanding problem with submerged arc welding.

d) Other Processes:

Where access is possible only to one side of the weld, there must be some method of securing adequate root fusion. One method is to provide a backing bar. It is, however, difficult to be sure (using radiography or ultrasonic testing) that the root of such a joint is indeed free from defects, so that the use of a backing bar may be prohibited. One way of obtaining a satisfactory full penetration weld from one side is to make the root pass with the tungsten inert gas process. In heavy-wall vessels such a technique necessitates extremely accurate machining and fitup; nevertheless, it is employed successfully. Dip transfer metal inert gas welding has also been used for such root pass welding but the root fusion obtained is not consistent.

e) Weld metal composition:

Although difficulties may arise with obtaining acceptable impact values there is no difficulty in selecting welding filler alloys that will give adequate yield and ultimate tensile strengths in the joint for the steels listed in Tables 1 and 2. In most instances the weld metal approximates in composition to the plate material, but has a controlled low level of carbon, sulphur and phosphorus content. Most coated electrodes for welding low alloy or high tensile steel consist of a low-carbon-iron core wire with a coating containing the necessary ferro-alloy additions. In submerged arc welding also, all or part of the alloy addition may be made through the flux. Therefore it is necessary, for adequate control over weld metal, to make at least spot analytical checks on the completed welded seams. Such control is particularly important where a minimum alloy content is required for corrosion resistance, notably resistance to hydrogen attack.

f) Cladding by weld deposition:

In heavy plate it may not be practicable to obtain consistent bonding by the roll-cladding of plate, so that where an internal lining of corrosion-resistant material is required (as in nuclear reactors and hydro-crackers) this must be applied by weld deposition. The main problem with weld cladding is to avoid excessive penetration which, by dilution of the deposit metal, can cause cracking and inferior corrosion resistance. The development of the strip electrode process, where a strip about two inches wide is used for the electrode instead of wire, has much reduced problems due to dilution, and permits economic weld deposit cladding in two passes. Deposit rates of 60 lbs or more per arc-hour have been achieved, and it is claimed that the process can compete with rollbonding at thicknesses over 2 inches. (31) A further development, which permits single-pass deposition, is to feed a cold strip, typically 1 1/2" x .050 section, into the arc area. This technique allows increased current and deposition rate (up to 90 lbs/hr) without excessive dilution.

The method of cladding by attaching narrow strips of sheet metal, or by fixing larger sheets by welding at points or on a rectangular grid, is now used only to a limited extent.

VI. Quality control :

Recent failures of vessels during hydrostatic testing (12) (32-35) together with some less publicised failures during service, have focused attention on the need for extending the degree of quality control over solid heavy-wall pressure vessels and, in many cases, purchasers specifications now go far beyond the minimum requirements of boiler and pressure vessel codes. It has already been indicated that joint design is influenced not only by the need to minimise stress concentration and potential notches, but also by the need to a low adequate non-destructive testing. Particular attention is at present directed towards the following areas:

- a) Ensuring integrity of plate and forged parts.
- b) Assurance of sound welding procedure, and of the integrity of welds.
- c) Checking the adequacy of postwelding heat treatment.
- d) Testing to ensure that specification requirements for notch-ductility, mechanical strength and chemical composition are met.

There are many ways in which these ends can be accomplished but, as an example of quality control requirements, the following procedure (which would be applicable to a heavy-wall vessel used in the petro-chemical industry) is typical of recent practice:

1. Make welding procedure qualification tests for all joints in the pressure shell, giving the testpieces a heat treatment simulating as far as possible the heat treatment temperatures and times used in production. Test ultimate and yield strength at room and operating temperature, impact strength in weld and heat affected zone, macrosection and hardness traverse. Make mechanical tests at quarter—and half—thickness.
2. Ultrasonically inspect plate and forgings. After weld preparation make a magnaflux inspection of the weld edges.
3. Check mechanical properties as reported by steel mill.
4. Preferably, allow an additional length of 3 x plate thickness on each strake for mechanical testing after normalising. Otherwise attach a testplate at least 3T long to the edge of each strake before making the longitudinal weld. After welding and normalising round up if necessary (testplate must be shaped to allow this). Before removing testplate and preparing for circumferential welding, take preliminary test samples to ensure that properties will be met.
5. After welding and prior to final postwelding heat treatment, make a full ultrasonic and radiographic check of all butt welds, and ultrasonic plus magnetic particle check of nozzle welds and attachment welds. Sample all welds for chemical analysis.
6. Check final heat treatment by skin thermocouples attached to shell as well as by furnace thermocouples.
7. Repeat ultrasonic and magnetic particle testing of welds.
8. Make overpressure test, measuring elastic extension by straps and/or strain gauges.
9. Radiograph all butt welds and ultrasonically test all butt and nozzle welds.
10. Carry out mechanical tests on testplates, which have remained with the vessel (preferably inside) throughout all heat treatments.

Testplates are left attached to the strakes during accelerated cooling or normalising to obtain representative cooling rates in the samples. By the same token, testpieces should be taken as far from the edge of the plate as possible.

Non-destructive testing after postwelding heat treatment and hydrostatic test has been found necessary because of occasional cracks that occur during stress relief or become visible under such treatment. Hydrostatic testing may also cause cracks to show up. Unacceptable defects found after final heat treatment are repaired and usually given a local stress relief.

VII. Overpressure Testing

The hydrostatic pressure test is the oldest method of proof testing for boilers and pressure vessels, but it has received special attention recently because of some well-publicised brittle failures of vessels during this test. Some of the information contained in the reports of these failures is summarised in Table 3. One or two conclusions may be drawn from this table. The first is that making a hydrostatic pressure test or tests does not secure the vessel against brittle failure during subsequent tests, even when carried out at the same temperature and pressure. Indeed, there is no satisfactory alternative to careful control of material selection and fabrication procedure so as to minimise the risk of defects and, at the same time, ensure good notch-ductility in all parts at both testing and operating temperatures. The second is that for heavy-wall vessels non-destructive testing (in particular crack detection by ultrasonics) should be done after stress relief and after shop hydrotest. Thirdly: making attachment welds to thick plate or forgings without postweldingheat of 200 °F. However, it is not easy to apply The ASME Code Section VIII permits such welds to be made to carbon steel up to a fillet throat thickness of 1/2 inch and subject to a preheat of 200°F. However, it is not easy to apply and maintain a uniform preheat of 200 °F to heavy forgings, nor is it easy to police the operation or to inspect the weld. Eschenbrenner (12) et al. recommend the avoidance of such welds together with improved quality in heavy plate and forgings.

It will be noted that in three of the five failures listed, the material was a MnCrMoV steel. The plate steel had much the same composition in each case, although not all plates came from the same steelmaker. However, it would be wrong to attach too much significance to this fact, because in no case did the post-failure investigation disclose any contributory fault in the plate material: the deficiencies were in fabrication and testing procedure.

To a large extent the conventional pressure test is used as a demonstration of the successful completion of a job and, as such, it must be carried out under the most critical conditions likely to arise in service. These could either be at low temperature, where brittle failure is a risk, or at high temperature where yield failure could occur, depending on the proposed use of the vessel.

However, it has been demonstrated (6) that under many circumstances a prior overpressure can precondition a vessel so that it will not fail under conditions which otherwise would have led to brittle failure. This is particularly the case for a vessel not thermally stress-relieved, where the overstressing provides a mechanical stress relief. Such a preconditioning could be regarded as a final stage of fabrication, to be done before any validating test. It would, of course, be done at a temperature where brittle failure during preconditioning could be avoided. The whole problem can be circumvented by selection of a material with adequate notch ductility and for which the transition temperature is below that at which the overpressurisation would be done.

Conclusion

The technology here described is not, of course, static: indeed, the requirements of the nuclear power, petroleum and petrochemical industries have made considerable demands on the capacity of the pressure vessel manufacturers and there has been a considerable development in the technology of heavy plate construction during the last few years. Unfortunately this development has not always kept pace with requirements and there have been cases—a number of which are here recorded—where there have been costly and time-consuming failures during construction. Many of these failures could have been avoided by the application of existing knowledge and by proper attention to good workshop practice. There is, in this field, no substitute for careful and deliberate control of welding and heat treatment procedures, nor for skilled inspection at all stages. Nevertheless, it is clear that risks could be minimised by the development of methods that are intrinsically less subject to defects.

Thus, it is desirable that the handling capacity of fabrication shops in terms of size and weight should be increased to minimise the need for site fabrication and avoid the use of steels having undesirably high tensile properties. Steel development should be directed towards alloys that have reduced sensitivity to embrittlement or cracking during welding and heat treatment, and towards a continued improvement in notch-ductility. The use of welding methods having a low incidence of defects (such as electroslag welding) could be extended and the amount of manual welding decreased by applying automatic processes where practicable. There is a need to improve the properties of very thick plate and forged material but, at the same time, it may in some instances be possible to avoid the use of thick sections by suitable design or by multilayer fabrication.

Much has been done, by the exchange of experience and, in particular, by the careful examination and reporting of failures, to increase knowledge in this field. Nevertheless, failures continue to occur and there is an urgent need, on the part of steelmakers, designers and fabricators alike, to make yet further efforts to diminish risks and ensure the sound, economical construction of the heavy constructions that will be used increasingly in the future.

BIBLIOGRAPHY

- (1) N. Smith and B. Bagnelli: "The effect of sulphur content on hydrogen cracking in a CMn steel"; to be published, *Brit. Welding J.*
- (2) R.W. Nichols: Contribution to Euratom Conference, Report EUR 3121 dfe 1967.
- (3) Report on the Brittle Fracture of a High-Pressure Boiler Drum at Cockenzie Power Station: South of Scotland Electricity Board, Jan. 1967.
- (4) J.J. Debarbadillo, A.W. Pense and R.D. Stout: *Welding Jnl*; Aug. 1966; p. 357-s.
- (5) J.D. Murray: *Brit Welding.*, 14; Aug. 1967; p. 447-456.
- (6) R.W. Nichols: "The use of overstressing techniques to reduce the risk of subsequent brittle fracture". To be published, *Brit. Welding J.*
- (7) M. Burdekin: *Brit.Welding J.*, 14; Feb. 1967; pp. 81-83.
- (8) B. Watkins, H.G. Vaughan and C.M. Lees: *Brit. Welding J.*: 13; June, 1966; pp. 350-356.
- (9) B. Watkins, D.S. Wood and R.W. Nichols: *Brit. Welding J.*; 10; Feb. 1963; p. 37.
- (10) H. Adrian and F. Bruhl: *Stahl und Eisen*; 86; 11; June 1966.
- (11) K.J. Irvine: The Development of High Strength Structural Steels; ISI/BISRA Jt. Conf. on Tough Structural Steels; Scarborough; April 1967 (Preprint).
- (12) G.P. Eschenbrenner, C.A. Honigsberg and A.M. Impagliazzo: Fabrication Problems with Heavy Pressure Equipment for Large Ammonia Plants; Jt. Meeting of Inst. M.I.Q. and A.I. Chem. E., Mexico City, September 1967 (Preprint).
- (13) Hamilton, I.G.: *I.S.I. Jnl*; vol. 205; 1967; p. 264.
- (14) M.W. Davis and R.E. Lorentz: Fabrication of High-Strength, Heavy-Wall Pressure Vessels; CONF.-660211-1; 1st Midwest Symposium on Nondestructive Testing of Welds; Chicago (Preprint).
- (15) D.H. Pai and I. Berman: Two-Layer Vessel Fabrication by Pressurization—Theory and Experiment: ASME Winter Annual Meeting, New York, Nov/Dec. 1966 (ASME Preprint 66-WA/PVP-8).
- (16) B. Lehmann: Advances with Regard to the Construction of High-Pressure Vessels; 7th World Pet. Congress; Panel Discussion 25; Mexico City, 1967 (Preprint).
- (17) W. Witschakowski: *Chem. and Process Eng.*, vol. 44; 1963; pp. 174-177.
- (18) Maier, A.F.: *Chemie-Ingenieur-Technik*; 1957; 5; pp. 387-392.
- (19) P.J. Palmer: *Brit. Welding J.*; vol. 8; Feb. 1961; pp. 51-57.
- (20) D.W. McDowell, Jr. and J.D. Milligan: *Oil and Gas Jnl*; 1966; Jan.; pp. 66-70.
- (21) D.W. McDowell, Jr and J.D. Milligan: *Hydrocarbon Processing*; vol. 44; 1965; pp. 119-122.
- (22) L.R. Katz, E.A. Goldsmith and J.J. Maurin: *Nucleonics*; vol. 20; 1962; June; pp. 88, 91-93.
- (23) Anon: *Welding and Metal Fab.*; vol. 32; 1964; pp. 357-358.
- (24) A.G. Thompson: *Welding and Metal Fab*; vol. 27; 1959; pp. 253-256.
- (25) Anon: *The Engineer*; 1967; July 7; pp. 13-14.
- (26) G.A. Peacock and E. Freeth: *Welding and Metal Fab.*; vol. 31; 1963; pp. 242-252.
- (27) Gutehoffnungshütte Technical Report 2/64; pp. 2-13.
- (28) Anon: *Brit. Welding J.*; vol. 14; 1967; p. 525.
- (29) E. Malinovska and I. Hrivnak: *Brit. Welding J.*; vol. 14; 1967; pp. 527-532.
- (30) B.E. Paton: "Electroslag Welding"; 2nd Edition; American Welding Society; New York; 1962. (Translation).
- (31) J.E. Norcross: *Welding Engineer*; October, 1965; pp. 53-55.
G. Alqvist and N. Egeman: *Ibid*; p. 56.
- (32) West of Scotland Iron and Steel Inst.; Special Report on Failure of a Boiler; Glasgow; 1964.
- (33) *Brit. Welding Research Ass. Bulletin*; vol. 7; 1966. No. 6; pp. 149-178. See also *Engineering*; 1966; March 18; p. 539.
- (34) A.G. Harding and E.F. Ehmke: *Proc. A.P.I.*; 1962; vol. 42 (III); pp. 107-117.
- (35) W.R. Apblett, Jr. and K.S. Brundige: Brittle Failure of a Feedwater Heater; Foster Wheeler Corporation Bulletin No. SP 65-6.

Table 1

High tensile low alloy steels for heavy-wall boiler drums and pressure vessels

Country	Material	Type of steel	Chemical Composition %										
			C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	S	Nb	Cu	V
USA	ASTM A302 Gr. B	Mn-Mo	0.25 max.	1.15 1.50	0.15 0.30	—	—	0.45 0.60	0.035 max.	0.040 max.	—	—	—
	ASTM A387 Gr. D	Cr-Mo	0.15 max.	0.30 0.60	0.15 0.30	2.00 2.50	—	0.90 1.10	0.035 max.	0.035 max.	—	—	—
Germany	24 CrMo 10	Cr-Mo	0.20 0.28	0.50 0.80	0.15 0.35	2.30 2.60	0.80 max.	0.20 0.30	0.035 max.	0.035 max.	—	—	—
	WSB.62	Cu-Ni-Mo	0.17 max.	0.80 1.20	0.25 0.50	—	1.00 1.30	0.25 0.40	0.035 max.	0.035 max.	0.02	0.50 0.80	—
	BHW.38	Ni-Mo-V	0.20 max.	1.00 1.65	0.40 max.	—	0.40 0.80	0.20 0.60	0.025 max.	0.025 max.	—	—	0.10 0.22
UK	DUCOL W30	Cr-Mo-V	0.17	1.50	0.30	0.70	0.30	0.28	0.050	0.050	—	0.20	0.10
Italy	ASERA 60 N	Cr-Mo-Ni-V	0.20	1.50	0.45	0.60	0.60	0.25	0.030	0.035	—	—	0.20
France	AMMO 65	Ni-Mo-V	0.15 max.	1.55 max.	0.55 max.	0.25 max.	0.60 1.00	0.45 0.55	0.020 max.	0.020 max.	—	0.25 max.	0.10 max.

Table 1 (following)

Mechanical Properties (minimum or range)						Heat Treatment
Country	Yield stress kg/mm ²	Tensile strength kg/mm ²	Elongation %	Bend	Impact Value (longitudinal) at 20°C	
USA	35	56-70	18	3½ T	—	Normalised and tempered Normalised and tempered
	32	53-70	20	3 T	—	
Germany	45	65-80	17	—	DVM 7 kgm/cm ²	Quenched and tempered Normalised and tempered Normalised and tempered
	44	62-77	1200 UTS	—	DVM 7 kgm/cm ²	
	43	60-75	16	—	DVM 5 kgm/cm ²	
UK	42.5	57-66	16	—	Charpy-U 5 kgm/cm ² (5 mm deep notch)	Normalised and tempered
Italy	47	60-75	16	3 T	Mesnager 8 kgm/cm ² Charpy-V at -20 °C : 3.5 kgm/cm ²	Normalised and tempered
France	47	64-76	16	—	Charpy-V 5.2 kgm/cm ²	Normalised and tempered

Table 2

Carbon-manganese plate steels

Chemical Composition %									
Country	Material	C	Si	Mn	P	S	Other	Grain Refinement	Plate Thickness mm
Austria	ALDUR 50	0.20 max.	0.40	1.30	0.040 max.	0.040 max.			30 50/80
Belgium	FERALSIM 52	0.20 max.	0.50 max.	1.30	0.030 max.	0.040 max.	Cr .25/.40	+ Al	40
	SOU DOTENAX 52	0.20 max.	0.25 max.	1.10 1.40	0.030 max.	0.040 max.		+ Al	60
France	CREUSEL SO 38	0.20	0.40	1.20	0.035	0.030	Ni + Cr + Mo + Cu = 0.60	+ Al	50/80
Germany	DIN 17100 (*) St 52-3	0.22	—	—	0.045	0.045	N 0.009	+ Al	(**)
Italy	ASERA 52	0.18	0.35	1.30	0.030	0.035	V 0.20		50
Sweden	OX 520D	0.18 max.	0.15 0.50	1.40 max.	0.040 max.	0.040 max.	N 0.009	+ Nb	50
UK	BS.1501-213 Gr. 32	0.22 max.	0.10 max.	0.90 1.60	0.050 max.	0.050 max.	Ni + Cr + Mo + Cu = 0.70	+ Nb	64 75
	BS.1501-224 Gr. 32	0.22 max.	0.10 0.55	0.90 1.60	0.050 max.	0.050 max.	Ni + Cr + Mo + Cu = 0.70	+ Al	64 75
USA	ASTM A212 Gr. B	0.35 max.	0.15 0.30	0.90 max.	0.035 max.	0.040 max.			50/80
	ASTM A515 Gr. 70	0.35 max.	0.15 0.30	0.90 max.	0.035 max.	0.040 max.			50/80
	ASTM A516 Gr. 70	0.30 max.	0.15 0.30	0.85 1.20	0.035 max.	0.040 max.			50/80

Table 2 (following)

Mechanical Properties								
Country	Yield kg/mm ²	Tensile kg/mm ²	Elonga- tion %	Bend	Impact Strength			
					Plate thickness	Temp.	Testpiece	Value
Austria	34 32	50-60 50-60	25 25		30	-20 °C	DVM (T) +	5 kgm/cm ²
Belgium	36	52-62	24		40	-20 °C	Charpy-V (L) ⁺⁺	6 kgm/cm ²
	36	52-62	22		60	-10 °C	Charpy-V (L) ⁺⁺	6 kgm/cm ²
France	36	52-65	21		50/80	-20 °C	Charpy-V (L) ⁺⁺	6 kgm/cm ²
Germany	(**)	52-62	22		50-80	-20 °C	Charpy-V (L) ⁺⁺	3.5 kgm/cm ²
Italy	36	52-60	24		50	-20 °C	Charpy-V (L) ⁺⁺	3.5 kgm/cm ²
Sweden	36	52-62	22		50	-20 °C	Charpy-V	3.5 kgm/cm ²
UK	33.1 32.44	50-60 50-60	(***) (***)		64 75	-15 °C	Charpy-V (L) ⁺⁺ By agreement	5.1 kgm/cm ²
	29.9 29.31	50-60 50-60	(***) (***)		75	-15 °C	Charpy-V (L) ⁺⁺	6.8 kgm/cm ²
USA	27	49-60	22	2 ½ T				
	27	49-60	21	2 ½ T				
	27	49-60	21	2 ½ T				

+ Transverse ++ Longitudinal

(*) The following proprietary steels are generally in accordance with this Standard : FB 50 : HSB 50 : BH 36 : 50 FK : UNION 36 : SB 36 F : DILLINAL 54 : EF 206. Impact values apply to normalised plate.

(**) According to DIN 17100 yield strength for plates over 50 mm thick is by agreement. Typical values for proprietary steels are : — 50 mm — 34 kg/mm² 100 mm — 32 kg/mm² 150 mm — 30 kg/mm²(***) 42.7 — 0.45 x Tensile strength (kg/mm²) %.

Amended

Table 3

Summary of published information since 1960 on brittle failure of heavy-wall vessels during hydrotest

Country	Ref. and date	Material	Application	Shell thickness mm	30 ft.lb Charpy V-notch transition temperature of failure plates	Test temp.	Pressure
United Kingdom	32 1964	Mn-Cr-Mo-V	Nuclear power station boiler	63.5	~ 0 °C	13 °C (field test)	440 ψ = 1.47 × design pressure
United Kingdom	33 1966	Mn-Cr-Mo-V	Ammonia Converter	150	Plate ~ 0 °C Forging 10 °C Weld metal -- > 100 °C	~ 10 °C (shop test)	5000 ψ = 0.98 × design pressure
United Kingdom	3 1967	Mn-Cr-Mo-V	Steam drum	140	~ + 20 °C	7 °C (field test)	3915 ψ = 1.4 × design pressure
USA	35 1964	ASTM A 266 Class 2 (V-treated C-Mn steel 0.3% carbon forging)	High pressure heat exchanger channel section	230	~ + 50 °C (Drop weight transition 13 °C)	20 °C (shop test)	5300 ψ = 1.43 × design pressure
USA	12 1967		High pressure heat exchanger channel section		Not yet known	4 °C (field test)	3490 ψ = 1.48 × design pressure

Table 3 (following)

Country	Initiating Defect	Test History	Conclusions of Report
United Kingdom	No significant defect found	No previous test : site fabricated vessel	Failure of a support resulted in shock redistribution of stress in shell. Failure initiated at a number of points.
United Kingdom	Small cracks in H. A. Z. of submerged arc weld between shell and end forging (~ 10 mm long)	No previous hydrotest. All seams U. S. tested and radiographed prior to stress relief.	Failure initiated at H. A. Z. crack and propagated through adjacent weld metal, which was brittle in part due to low stress relief temperature.
United Kingdom	Crack 330 mm long × max. 90 mm deep in plate between an economiser nozzle and support bracket.	Six previous hydrotests : one shop test and five on site. Four tests were at ~ 4100 ψ .	Failure initiated at large crack in plate. Crack itself was an arrested brittle crack that formed just before or during stress relief. It is recommended that crack detection should be performed after stress relief.
USA	Junction of tubesheet with weld between pass partition plate and channel forging (weld not stress relieved)	No previous hydrotest.	Hard zone cracking probably initiated failure, and channel forging had high transition temperature (~ 50 °C). It is recommended that temperature of hydrostatic test be NDT + 40 °F.
USA	Junction of partition plate welds to channel forging (one weld not stress relieved).	One previous hydrotest in shop at 15 °C.	Under investigation.

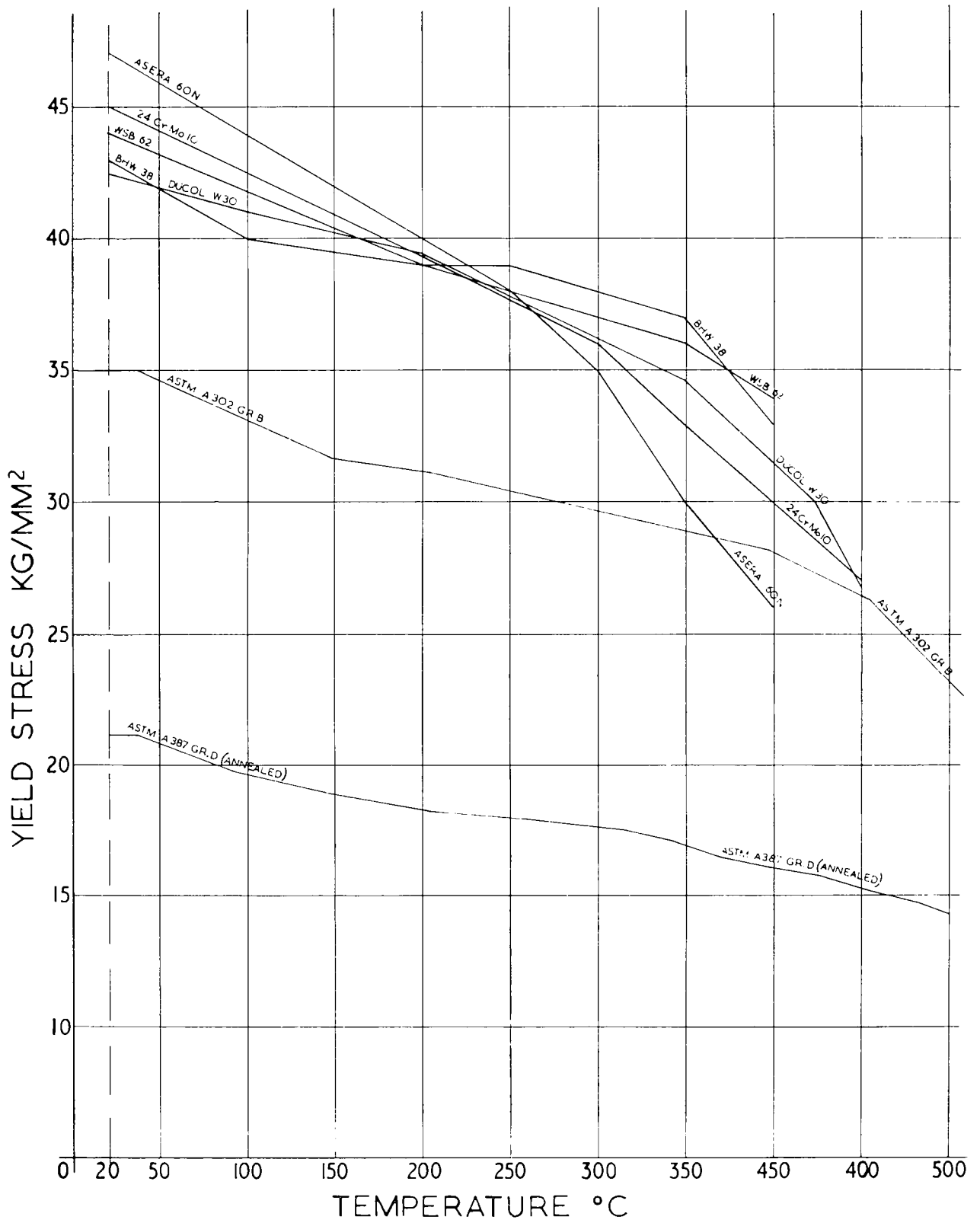
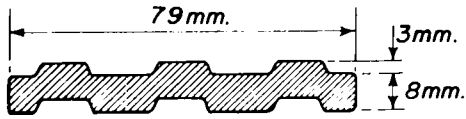


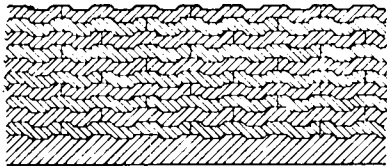
Fig. 1 — Elevated temperature yield stress of high tensile low alloy used for heavy wall boilers and pressure vessels



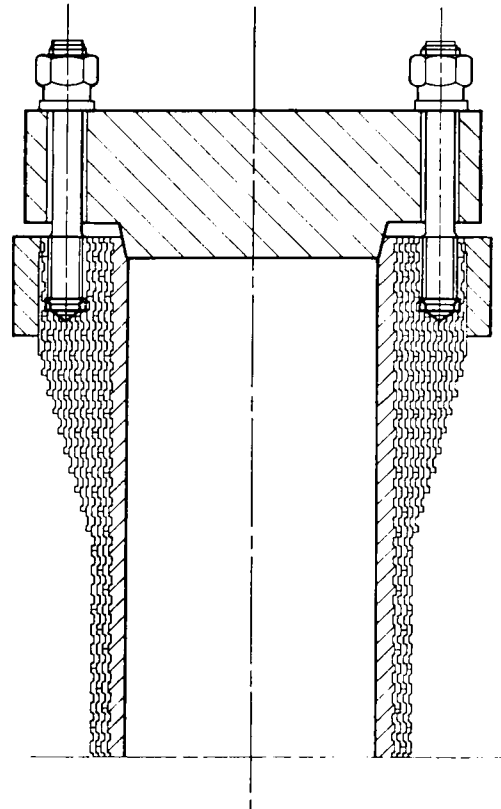
(a) PROFILE OF STRIP



(b) CORE TUBE AND FIRST LAYER OF WINDING

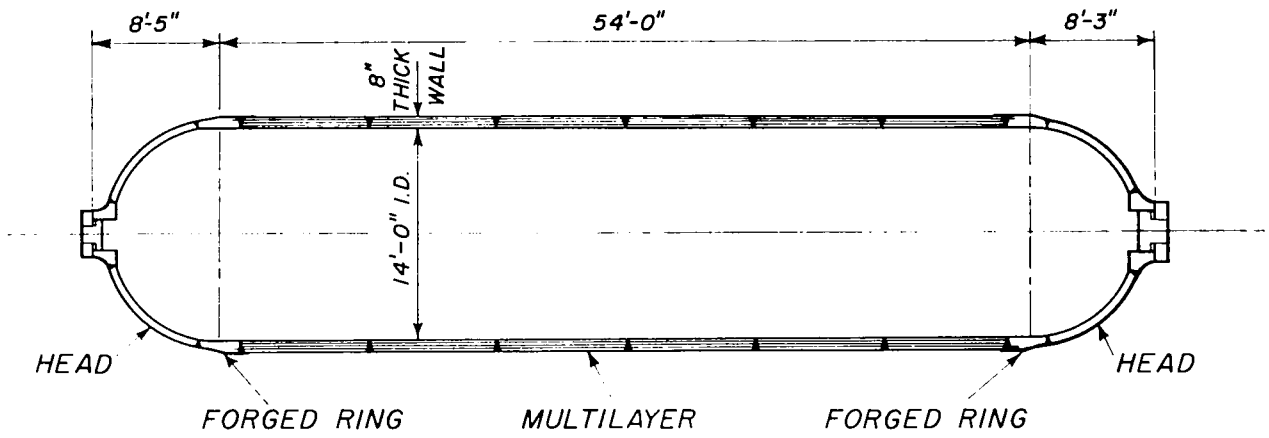


(c) INTERLOCKING OF SUCCESSIVE LAYERS OF STRIP

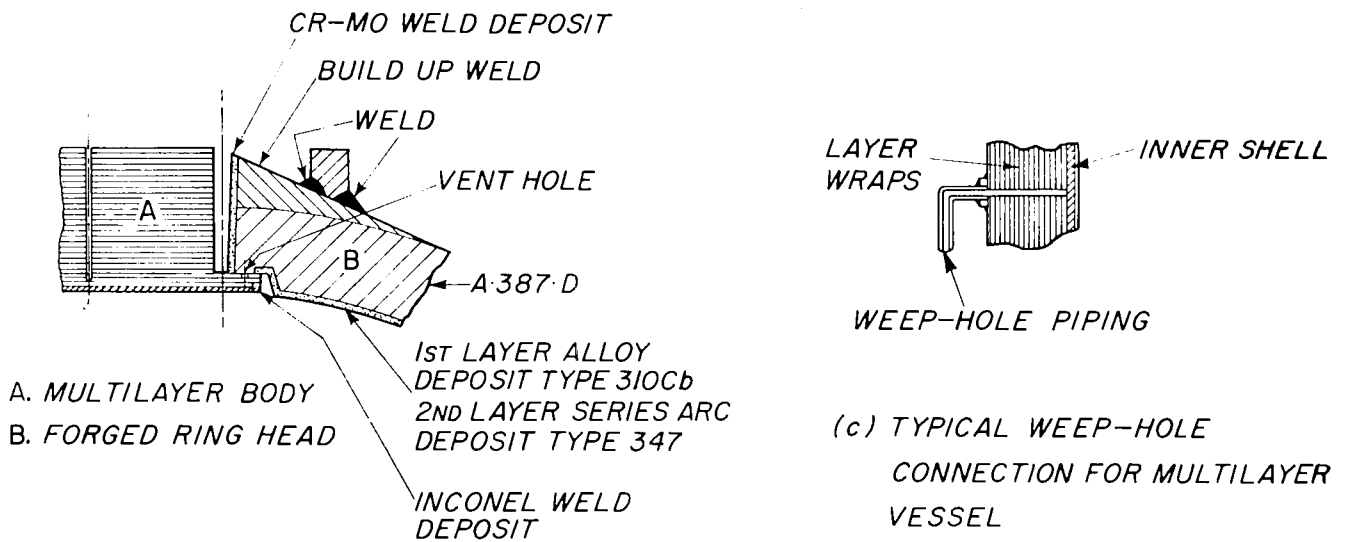


(d) TYPICAL END CONNECTION

Fig. 2 — Strip wound vessel construction

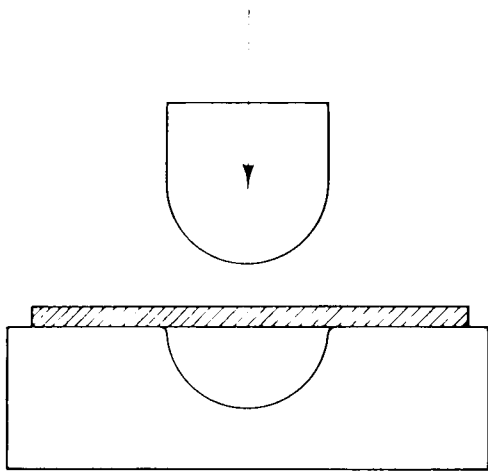


(a) TYPICAL MULTILAYER REACTOR¹⁴

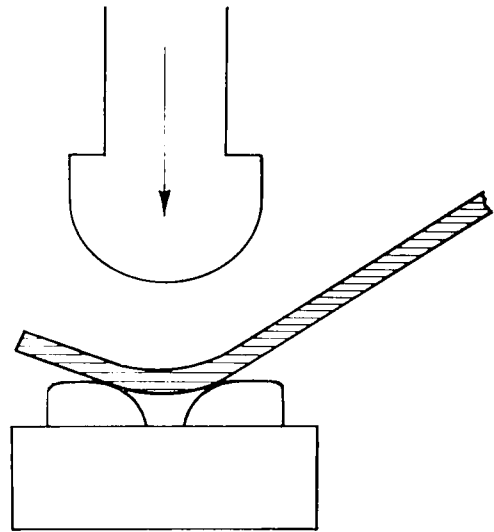


(b) SHELL TO HEAD CONNECTION, VENTED TO AVOID HYDROGEN BUILD-UP IN WELD METAL¹⁴

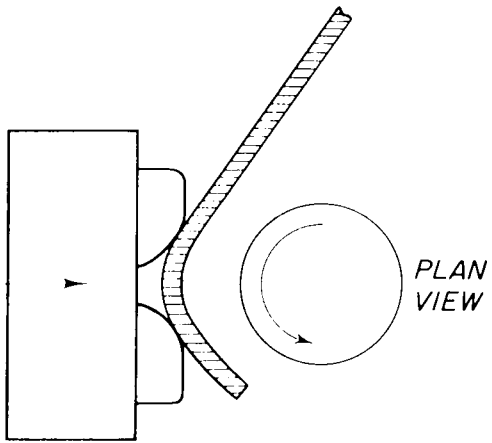
Fig. 3 — Multilayer vessel construction



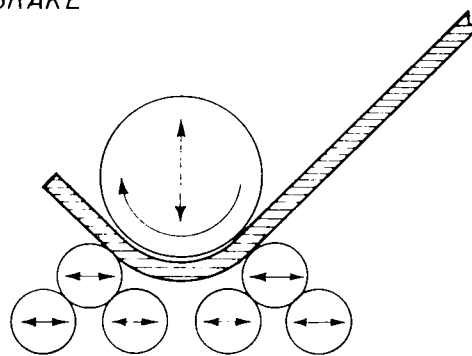
(a) PRESSING IN PUNCH AND DIE



(b) FORMING IN A HORIZONTAL PRESS-BRAKE TYPE BENDER



(c) FORMING IN A VERTICAL PRESS-BRAKE TYPE BENDER



(d) FORMING IN PINCH-PYRAMID PLATE-BENDING ROLLS

Fig. 4 — Forming the cylindrical portion of the shell

Dott. F. MONTECHIARO
Dirigente del servizio metallurgia
Prodotti speciali
Direzione generale Italsider S.p.a. — Genova (Italia)

Dott. ing. A. SOMIGLI
Dirigente degli uffici tecnici
Acciaieria e tubificio di Brescia — Brescia (Italia)

**Ricerche su corpi a pressione e studio sulla scelta dei materiali
Prove estensimetriche di serbatoi portati sino al collasso
Comparazioni fra acciai normalizzati e bonificati; definizione
dei parametri fondamentali per la qualificazione degli acciai
in relazione ai moderni orientamenti per i criteri di progetto**

L'aumento continuo dei valori di diametro e pressione, oltreché degli effetti dovuti alla temperatura, fenomeni di fatica, attacchi chimici, ecc. nei corpi a pressione portano sempre nel tempo ad aumentare l'importanza dello studio di acciai con elevate caratteristiche, in particolare: alta resistenza e tenacità, caratteristiche esaltate negli acciai bonificati. Tenendo conto di questa tendenza le Società A.T.B. ed Italsider hanno deciso di intraprendere un programma di ricerca in collaborazione, unendo la loro esperienza nei rispettivi settori della produzione di lamiere in acciaio ad elevata resistenza (Italsider) e di fabbricazione di importanti manufatti saldati (A.T.B.). Tale ricerca, che viene sommariamente illustrata in questa breve relazione, ha per obiettivo una comparazione fra acciai normalizzati e bonificati per quanto riguarda il dimensionamento di progetto (design) secondo criteri tecnici e economici. Non è oggetto di questa relazione un esame comparativo di composizioni chimiche, trattamenti termici, e così via, e loro influenza sulle caratteristiche meccaniche, nonché problemi tecnologici di fabbricazione, argomenti ampiamente trattati nella letteratura.

1. Criteri di progetto per corpi a pressione

Come è noto, i criteri di progetto per i corpi a pressione variano molto sia di paese in paese sia in relazione al campo di impiego (idraulico, chimico, navale, ecc., alta pressione, alta o bassa temperatura, ecc.) ed all'esperienza peculiare della società progettatrice.

Le cose divengono ancor più complesse con i corpi a caratteristiche speciali, corpi di grosso spessore, di forma complessa e pluristrati, con sollecitazioni meccaniche, termiche, a fatica, ecc. e i criteri classici di dimensionamento perdono gran parte del loro valore, seguendo anche le nuove tendenze sui criteri di sicurezza. Si generalizzano viepiù gli studi in campo plastico con: 1) l'analisi dei « carichi limite » (limit analysis) per definire la pressione di collasso, ossia quella pressione a cui si raggiunge uno snervamento del corpo, e cioè una deformazione considerata inaccettabile (gross deformation); 2) l'analisi della resistenza a scoppio (bursting strength) per definire la pressione di scoppio come limite ad instabilità plastica in funzione dei parametri geometrici $\left(\frac{D}{s}\right)$ e delle caratteristiche meccaniche (duttilità) dell'acciaio [(1) pagg.

10,12,15]. In altre parole i classici parametri di dimensionamento, snervamento e rottura riferiti al provino di trazione, vanno considerati invece riferiti al corpo, con due analisi di studio nettamente distinte di cui la seconda è prevalentemente un esame complementare, esprimente la condizione che la pressione di scoppio deve risultare maggiore che quella di collasso. Si deve inoltre tener presente che gli acciai ad alta resistenza, ed in particolare quelli bonificati, sono generalmente caratterizzati da:

- 1) Valori di $A\%$ di massima inferiori a quelli degli acciai normalizzati, tanto più quanto maggiore è rispetto a questi il valore dello snervamento.

2) Un rapporto snervamento/rottura più elevato che quello degli acciai normalizzati.

Il moltiplicarsi dei problemi e la risultante complessità richiedono un enorme lavoro di ricerca teorica e sperimentale, in parte già effettuato, in parte in programmazione. Con la finalità di organizzare tale lavoro, negli Stati Uniti è stato formato uno speciale gruppo in seno al Pressure Vessel Research Committee, che ha preparato il « Long Range Plan for Pressure Vessel Research » (1).

Uno degli obiettivi è lo studio delle sollecitazioni ammissibili mediante l'analisi dei carichi limite (limit analysis). Le formule tradizionali, attualmente usate, sono essenzialmente delle formule a pressione di scoppio, nel senso che si era constatato che il coefficiente di sicurezza a R_m (U.T.S.) era grosso modo corrispondente al rapporto pressione di scoppio/pressione di progetto. Ma ciò non è più valido con i corpi di grosso spessore attuali, che hanno una pressione di scoppio notevolmente maggiore di quella prevedibile con questo semplice concetto, e per i quali la duttilità del materiale ha un'influenza notevole.

I valori ammissibili delle sollecitazioni in un corpo a pressione, prodotte da carichi statici, devono garantire un margine sufficiente di sicurezza contro una deformazione eccessiva; deformazioni limitate e localizzate sono tollerate in punti di discontinuità, attacchi di bocchelli, ecc. Tuttavia la probabilità del verificarsi di una deformazione eccessiva non è data dal valore della sollecitazione massima in un punto qualsiasi, bensì è data dal raggiungere il carico limite.

Il carico limite, come definito da un'analisi particolareggiata per tutti gli elementi del corpo: cilindri, sfere, bocchelli, ecc. è un criterio di progetto più realistico che la sollecitazione così come calcolata con la teoria dell'elasticità.

Per quanto riguarda la resistenza allo scoppio, le ricerche teoriche e sperimentali sinora svolte su corpi di piccolo e grosso spessore sono state eseguite soprattutto con acciai di duttilità normale. Non vi sono ancora sufficienti informazioni sulla resistenza a rottura di corpi a pressione fatti con acciai di duttilità relativamente bassa, come i bonificati [(1) pag. 12].

Relativamente alla rottura, con l'aumento di spessori, diametri, complessità di forma, sollecitazioni a fatica, ecc. aumenta la possibilità statistica (4) del verificarsi di rotture fragili, per le quali sinora il progettista non ha a disposizione parametri per dimensionare il corpo con coefficienti di sicurezza, come fa per i carichi. Ai progettisti può essere di grande aiuto esprimere la suscettibilità dei materiali alla rottura fragile in termini di sollecitazione, invece che sulla base di prove di resilienza, le quali fondamentalmente relazionano la fragilità ad una temperatura di transizione.

Un metodo d'analisi di progetto completamente nuovo è stato recentemente sviluppato per lo studio della resistenza a rottura (fracture mechanics); mediante il quale è possibile basarsi su valori numerici — ottenuti come dati di prove quantitative, su ogni acciaio — per evitare rotture fragili provocate da intagli iniziali o difetti assimilabili a cricche [(5) pag. 239]. Com'è noto, quando gli intagli producono picchi di sollecitazione eccessivi, il propagarsi della frattura in condizioni di instabilità può causare la rottura a livelli di sollecitazione bassissimi.

Finalità dell'analisi è di fornire valori quantitativi che caratterizzano il comportamento degli acciai in presenza di intagli, in un modo completamente diverso da quello della meccanica tradizionale, i cui « coefficienti di intensificazione della sollecitazione » non sono quasi di aiuto al progettista.

I valori quantitativi ottenuti con questo nuovo metodo possono essere, come le altre caratteristiche meccaniche, una caratteristica intrinseca del materiale, che definisce il massimo intaglio accettabile che non compromette la stabilità del corpo. Questa misura quantitativa della resistenza specifica di un materiale alla propagazione di una rottura fragile deve essere indipendente dalla grandezza e forma dell'intaglio, dalla geometria dell'elemento dove l'intaglio è localizzato e dal modo con cui i carichi esterni sono applicati.

Il nuovo metodo di analisi è già abbastanza ben definito per gli acciai ad alta resistenza, con duttilità relativamente bassa, mentre se ne prevede un lento progresso nel campo degli acciai a media e bassa resistenza ed alta duttilità; ciò è dovuto al fatto che è molto più facile analizzare, sotto questo aspetto, gli acciai del primo tipo. Anche se per questi rimane ancora un lungo lavoro da svolgere, soprattutto per la standardizzazione dei procedimenti di prova,

la teoria però è progredita al punto in cui si può pensare di poter evitare rotture fragili con acciai bonificati, anche con la presenza di intagli e cricche nascoste in corpi a pressione. Le considerazioni sopra svolte sui carichi limite, resistenza allo scoppio e resistenza alla rottura fragile riguardano i parametri fondamentali per il dimensionamento dei corpi e la qualificazione degli acciai, secondo i moderni orientamenti. Passerà forse molto tempo prima che questi orientamenti si trasformino in formule di norme, ma è probabile che essi influenzino sin d'ora le formule di dimensionamento delle norme attuali. Come, è difficile prevederlo da un punto di vista teorico, per la disparità dei criteri; data però l'importanza della cosa, per un giudizio numerico puramente indicativo su alcuni quesiti particolari, ci si può riferire a prove di collasso e di scoppio effettuate.

Due quesiti particolari tipici sono:

- a) Se e come devono essere modificati i coefficienti di sicurezza per gli acciai ad alta resistenza, anche con l'uso dei parametri tradizionali di dimensionamento;
- b) Sino a qual punto è necessario adoperare per gli acciai bonificati metodi e particolari costruttivi diversi da quelli usuali codificati.

2. Prove di scoppio: criteri

La nostra relazione riferisce sui risultati di prove di scoppio come contributo per un giudizio numerico indicativo sui quesiti citati.

Per eseguire le esperienze sono stati progettati 5 corpi a pressione assialsimmetrici con derivazioni e rinforzi simmetrici, tutti corrispondenti ad uno stesso tipo di costruzione, ma in 5 acciai differenti, atti allo studio del comportamento di questi corpi per quanto riguarda particolarmente gli aspetti tecnici del dimensionamento (« design »), nella parte involucro cilindrico e nella parte derivazioni-rinforzi, sia in campo elastico in esercizio sia in campo plastico sino allo scoppio.

Com'è noto (2), (3), nel caso di corpi cilindrici, la pressione di scoppio può venire stimata, per ogni acciaio, come funzione essenzialmente del valore minimo del carico unitario massimo nella prova di trazione R_m (« ultimate tensile strength ») e dell'esponente « n » (strainhardening exponent) della curva logaritmica carichi unitari-deformazioni: questo « n » può venire assunto eguale alla deformazione reale (cioè riferita alla sezione reale) ϵ_n corrispondente al valore R_m (formula Svensson semplificata).

Nel caso di acciai ad alta resistenza il valore alquanto inferiore di ϵ_n rispetto agli acciai comuni tende a far aumentare la pressione di scoppio a parità di R_m . Questa caratteristica, già sensibile nei corpi a parete sottile, si accentua nei corpi a grosso spessore. Nella zona di attacco di eventuali bocchelli questa caratteristica naturalmente si perde, il che richiede in linea di principio che gli attacchi vengano disegnati con criteri specifici per questi acciai.

I corpi assialsimmetrici rappresentano la grande maggioranza — in numero — dei corpi a pressione, e quindi si giustifica un loro studio a parte.

Nei corpi non assialsimmetrici, in genere, i problemi sono alquanto più complessi, data anche la grande varietà di forme.

Oltre ai 5 corpi assialsimmetrici succitati, tutti corrispondenti ad uno stesso tipo A di costruzione, sono stati progettati anche 5 corpi non assialsimmetrici, corrispondenti a 2 tipi di costruzione — B e C, in 3 acciai differenti. Essi verranno realizzati in un secondo tempo.

Le caratteristiche chimiche e meccaniche degli acciai — sia lamiere sia fucinati — impiegati nella costruzione dei 5 serbatoi sono riportate nella tabella 1; nella tabella 1 a sono indicati i valori garantiti e nella 1 b i valori di provino (rilevati sui provini di lamiera).

Tutti i materiali impiegati nella costruzione dei serbatoi provengono, per ciascun tipo di acciaio prescelto, da un'unica colata.

Il trattamento termico di bonifica delle lamiere è stato eseguito in un moderno impianto tipo « Dre-ver ».

Le caratteristiche meccaniche di provino sono state rilevate con provino proporzionale corto di diametro 8 mm e tratto utile $L = 40$ mm e sono state poste in diagramma (fig. 1).

Vengono anche riportate le strutture tipo per ciascun acciaio impiegato (fig. 2).

I criteri di scelta degli acciai per la costruzione dei serbatoi sono elencati in seguito.

L'acciaio « Idrotub 52 F » (UNI 5907:Fe 52.2) per il corpo A-1, è stato scelto come materiale di riferimento, venendosi ad identificare cogli acciai saldabili ad alta resistenza di grano fino, già entrati nell'uso corrente e riconosciuti nelle principali norme di unificazione.

L'acciaio « Asera 60 N » per il corpo A-2 è rappresentativo di un acciaio saldabile basso legato con caratteristiche di resistenza particolarmente elevate allo stato normalizzato, idoneo per impieghi ad alta temperatura.

Gli acciai « Idrotub 64 T » per il corpo A-3 e « Tl » per il corpo A-4 sono rappresentativi di acciai saldabili basso legati bonificati, di cui il Tl costituisce il tipo con caratteristiche di resistenza più elevate tra quelli di comune impiego, mentre l'Idrotub 64 T presenta caratteristiche di resistenza paragonabili all'Asera 60 N.

L'acciaio ASTM A 543 per il corpo A-5 è rappresentativo di acciai saldabili alto legati bonificati con particolari caratteristiche di alta tenacità.

I 5 corpi tipo A, fig. 3, hanno mantelli cilindrici e fondi emisferici od ellittici, $D_i = 1000$ mm, $s = 10$ mm, con eccezione di quelli in Idrotub 64 T e Tl, che hanno in una estremità coperchi flangiati, abbastanza comuni sia nei serbatoi sia nelle condotte forzate.

La lunghezza fra tangenti $L = 4000$ mm è stata fissata in relazione al diametro in modo da avere, oltre alla parte cilindrica con bocchelli e rinforzi, sufficientemente distanziati fra loro, una parte cilindrica senza fori né attacchi con lunghezza 1500 mm $= 1,5 D$, tale cioè da poter avere ivi un rigonfiamento con relativa pressione di collasso e di scoppio abbastanza prossimi ai valori del cilindro indefinito.

È da notare che aumentando questa lunghezza diminuisce la collaborazione dei rinforzi estremali e perciò — tenendo presente che questa collaborazione è maggiore nel caso di grandi allungamenti che nel caso di piccoli allungamenti — i valori della pressione di collasso e di scoppio rimangono praticamente costanti negli acciai bonificati mentre diminuiscono negli altri.

Escludendo l'adozione di lamiere di elevato spessore che, per ragioni metallurgiche e tecnologiche, avrebbero aumentato le variabili da tenere in conto e reso quindi più difficile un'analisi dei risultati ottenuti, si è scelto lo spessore di 10 mm.

Questo spessore è idoneo a mettere bene in evidenza l'andamento delle sollecitazioni in zone di concentrazione di sforzi e il diverso comportamento degli acciai sperimentati, inoltre, essendo esso molto vicino a quello adottato da altri sperimentatori per prove di questo tipo, permette di eseguire comparazioni sui risultati di prove già eseguite.

Tutti i mantelli dei corpi sono stati verificati ad una pressione di progetto nominale che, calcolata con coefficiente 1,5 allo snervamento R_s di listino, risulta per i 5 corpi rispettivamente, secondo norme ISQ, AD Merkblatt B1, ANCC « Progetto generatori di vapore » (1965) ecc., con la formula :

$$p = \frac{s \times 200 \times f \times z}{D_i - s} = \frac{10 \times 200 \times R_s / 1,5 \times 1}{1010} = 1,320 R_s$$

$$P = 48,8 \text{ (A-1)} ; P = 62 \text{ (A-2)} ; P = 66 \text{ (A-3)} ; P = 92,4 \text{ (A-4)} ; P = 79,2 \text{ (A-5)}.$$

I fondi semiellittici con rapporto 2 : 1 risultano all'incirca correttamente dimensionati per queste pressioni mentre i fondi emisferici risultano di spessore circa due volte il necessario. Non è oggetto di questa relazione lo studio dei fondi emisferici e semiellittici, trattandosi di argomento particolare attualmente oggetto di approfonditi studi [(1) pag. 12].

I coperchi flangiati e relative controflange per i corpi A-3 e A-4 sono stati progettati per la stessa pressione nominale del mantello, sempre con coefficiente 1,5 allo snervamento nominale, usando le formule di dimensionamento di ASME Code VIII, par. (UA-6 (4), (b), e prendendo in considerazione per la zona di continuità fra la flangia anello e il coperchio a calotta l'analisi dettagliata esposta da Schwaigerer (« Festigkeitsberechnung von Bauelementen des Dampfkesselbaues », pag. 107.

Tabella 1

Tabella 1 a

Guaranteed mill properties											
Steel	Chemical composition										
	C %	Mn %	Si %	P %	S %	Cr %	Ni %	Mo %	V %	Cu %	B %
Idrotub 52 F	≤ .20	≤ 1.45	≤ .40	≤ .030	≤ .035	—	—	—	≤ .10	—	—
Asera 60 N	≤ .20	≤ 1.50	≤ .40	≤ .025	≤ .035	≤ .30	≤ .60	≤ .35	≤ .20	≤ .40	—
Idrotub 64 T	≤ .20	≤ 1.50	≤ .50	≤ .030	≤ .035	≤ .60	≤ .30	≤ .15	≤ .10	—	—
ASTM-A-517 F (T1)	.10-.20	.60-1.00	≤ .35	≤ .025	≤ .030	.40-.65	.70-1.00	.40-.60	.03-.08	.15-.50	.002-.006
ASTM-A-543 Cl. 1°	≤ .23	≤ .40	.20-.35	≤ .035	≤ .040	1.50-2.00	2.60-3.25	.45-.60	≤ .03	—	—
	Mechanical properties										
	R _s (YP) kg/mm ²	R _r (UTS) kg/mm ²	A %	Bend 180° D -	C°	Kv kgm/cm ²					
Idrotub 52 F	≥ 37*	52-62	≥ 23 (1)	3a	-45	3.5	* guaranteed values for thickness ≤ 16 mm ** guaranteed values for thickness ≤ 50 mm (1) gauge length : 5 ∅ (2) gauge length : 2 ∅				
Asera 60 N	≥ 47*	60-75	≥ 18 (1)	3a	-20	3.5					
Idrotub 64 T	≥ 50*	64-79	≥ 16 (1)	3a	-45	3.5					
ASTM-A-517 F (T1)	≥ 70**	80-95	≥ 18 (2)	2a	-45	3.5					
ASTM-A-543 Cl. 1°	≥ 60	74-87	≥ 16 (2)	3.5a	—	—					

Tabella 1 b

Test values													
Steel	Heat No.	Ladle chemical analysis											
		C %	Mn %	Si %	P %	S %	Cr %	Ni %	Mo %	Cu %	V %	B %	Al%
Idrotub 52 F	50227	.19	1.15	.33	.025	.016	.07	.07	.04	.05	.03	—	.035
Asera 60 N	40156	.14	1.28	.30	.016	.018	.09	.45	.35	.35	.14	—	.015
Idrotub 64 T	60120	.15	.83	.34	.020	.022	.53	.27	.15	.06	.04	—	.036
ASTM-A-517 F (TI)	50225	.13	.75	.25	.016	.021	.55	.82	.48	.26	.04	.004	.025
ASTM-A-543 Cl. 1°	50284	.14	.32	.34	.016	.013	1.53	2.69	.45	.07	—	—	.040
Mechanical properties													
	Heat treatment	R _s (YP) kg/mm ²	R _s (UTS) kg/mm ²	A % 5d	Bend test	C°	Kv kgm/cm ²	50 % Shear at C°	R ₁ /R ₂ %	E	Type of structure see micro No.		
Idrotub 52 F	895° air	39.8	57.2	32.7	good	—45	4.8	—35	69.6	21000	1		
Asera 60 N	890° air	51	64	25	good	—20	3.8	—18	79.7	21150	2		
Idrotub 64 T	680° air									21100			
	890° H ₂ O	58.2	66.9	22.7	good	—45	7	—60	87	21200	3		
	680° air									21190			
ASTM-A-517 F (TI)	900° H ₂ O	78.1	83.5	19	good	—45	6	—78	93.5	21275	4		
	670° air									20480			
ASTM-A-543 Cl. 1°	900° H ₂ O	71.1	80.2	21.5	good	—100	12	—100	88.6	20625	5		
	680° air									20450			
										20600			

I tiranti per i coperchi sono stati dimensionati con coefficiente 3 allo snervamento nominale. La tenuta è stata realizzata con guarnizione ad anello in gomma, con facce di sede piana — scanalata per A-3 e rilievo-scanalata per A-4.

Le derivazioni sono :

- A — 4 bocchelli $D_i = 350$ nel corpo A-1 e 2 bocchelli stesso diametro per i corpi A-2 A-5 di cui metà autorinforzati e metà con piastra di rinforzo, con i rinforzi calcolati secondo AD Merkblatt B9 (equivalente a norme ANCC 1965 e ai criteri ISO) per la pressione di progetto.
Le flange a codolo hanno le dimensioni delle ASA 600 psi = 42 atm. e sono state verificate alla pressione di scoppio con coefficiente superiore a 2 allo snervamento in modo da garantire perfetta tenuta sino allo scoppio, considerando anche che i coperchi piani delle flange a codolo, realizzati in acciaio Idrotub 52 F per tutti i 5 corpi, hanno le dimensioni delle ASA 900 psi = 63 atm.
- B — Un passo d'uomo $D_i = 410$ sui tre corpi che non hanno coperchi flangiati, verificato alla pressione di progetto secondo « Dampfkessel-Bestimmungen », con coperchi piani progettati come in A.
- C — Una battuta $D = 120$, $s = 30$ con tappo filettato, in fucinati Idrotub 52 F per i primi tre corpi, in fucinati TI e A-543 per i due corpi in questi acciai.

I rinforzi sono :

- A — Un manicotto $L = 460$, $s = 30$ in Idrotub 52 F, con anelli fucinati di riduzione in acciaio eguale al mantello in tutti i corpi meno il primo, nel quale le riduzioni sono ottenute nella lamiera stessa di $s = 30$.
- B — Un anello di rinforzo rettangolare 60 x 60 in fucinato Idrotub 52 F.
- C — Una nervatura ad anello da 100 x 10.

I corpi sono stati progettati in modo che, avvenendo lo scoppio in corrispondenza della zona con aperture e rinforzi, si potesse ripetere la prova di scoppio con un corpo ridotto al solo involucro cilindrico senza aperture, ottenuto coll'asportazione della zona predetta sino al manicotto e con richiusura della parte rimanente mediante saldatura di un fondo al manicotto, come mostrato nella figura 3, corpi tipo A bis. Questo allo scopo di avere un paragone diretto fra le relative pressioni di collasso e di scoppio, come mostrato nella tabella 3.

La costruzione dei 5 corpi è avvenuta secondo la normale prassi costruttiva dell'A.T.B., con rigorosa osservanza delle norme esecutive e di controllo con speciale riguardo agli acciai bonificati.

Riportiamo nella tabella 2 dati sui trattamenti termici e sui materiali per saldatura adottati.

Le prove a pressione sono consistite essenzialmente di :

- A — 2 cicli di salita della pressione sino al valore della pressione nominale di prova idrostatica (= 1,3 volte la pressione nominale di progetto).
- B — Terzo ciclo di salita e rilievi dilatometrici dei corpi, in campo elastico con estensimetri e in campo plastico con misure circonferenziali, per la determinazione dei valori medi sul mantello e diametrali sui bocchelli.
- C — Elevazione della pressione sino a quella di scoppio e misure dilatometriche finali.

Durante il decorrere delle prove sono state fatte le seguenti osservazioni :

- 1) Il dimensionamento dei bocchelli, eseguito, come detto, secondo AD Merkblatt B 9, si è dimostrato quasi soddisfacente per quel che riguarda la pressione di scoppio e non soddisfacente per quel che riguarda la pressione di collasso, avendo determinato una eccessiva dilatazione nella zona di attacco dei bocchelli.

È da rilevare che il dimensionamento di questi stessi bocchelli, eseguito secondo ASME Code VIII, richiederebbe un'area di compenso doppia di quella adottata, il che fa supporre un miglior comportamento al collasso.

Heat treatments of formed heads and forgings					
A-1	Idrotub 52 F	: normal.	880 °C		
A-2	Asera 60 N	: normal.	880 °C	+ temper.	630 °C
A-3	Idrotub 64 T	: normal.	880 °C	+ quench hard.	880 °C + temper. 630 °C
A-4	T I	: normal.	880 °C	+ quench hard.	880 °C + temper. 630 °C
A-5	ASTM 543	: normal.	880 °C	+ quench hard.	880 °C + temper. 630 °C

Final heat treatments			
A-1	(stress relieving)	600-620 °C	1 h/1"
A-2	(stress relieving)	630 °C	1 h/1"
A-3	(stress relieving)	580-600 °C	1 h/1"
A-4	(stress relieving)	550-570 °C	1 ½ h/1"
A-5	(stress relieving)	550-570 °C	1 ½ h/1"

Electrodes, wires and fluxes for welding	
A-1	Electrodes DUCTILEND 55 E 7015 : longitudinal and circumferential seams, nozzles, reinforcing ring for all vessels Wire ULME 3 : longitudinal and circumferential seams Flux 2 M : longitudinal and circumferential seams
A-2	Electrodes DUCTILEND Mo E 7016/Al : longitudinal, circumferential, nozzles Wire ULME 2 Mo : longitudinal, circumferential Flux 2 M : longitudinal, circumferential
A-3	Electrodes TENSILEND 60 E 9016 : longitudinal, circumferential s = 10, nozzles Electrodes DUCTILEND 75 E 7015 : circumferential s = 30 Wire T 15 : longitudinal, circumferential s = 10 Wire ULME 2 Mo : circumferential s = 30 Flux 2 M : longitudinal, circumferential s = 10 and s = 30
A-4	Electrodes PH 116 E 11016 : longitudinal, circumferential s = 10, nozzles (preliminary dried at 450 °C) Electrodes DUCTILEND 55 E 7015 : circumferential s = 30 Wire ATB 100 : longitudinal, circumferential s = 10 Wire ULME 2 Mo : circumferential s = 30 Flux 2 M : longitudinal, circumferential s = 10 and s = 30
A-5	Electrodes PH 116 E 11016 : longitudinal, circumferential s = 10, nozzles Electrodes DUCTILEND 55 E 7015 : circumferential s = 30 Wire ATB 100 : longitudinal, circumferential s = 10 Wire ULME 2 Mo : circumferential s = 30 Flux 2 M : longitudinal, circumferential s = 10 and s = 30

Data la dilatazione eccessiva verificata nel corpo A-1 in corrispondenza dei 4 bocchelli, si è stabilito per i corpi successivi di ridurre il numero a due affinché queste deformazioni anormali non falsassero i risultati. A complemento delle osservazioni fatte sopra, si è stabilito di adottare per i bocchelli autorinforzati dei corpi in acciaio bonificato i criteri di raccordo nella zona di attacco definiti nell'ASME Code VIII, fig. UQT-18.1 (D) ed inoltre il dettaglio (A), stesso paragrafo, per le piastre di rinforzo, nei bocchelli dei corpi A-3 e A-4, realizzate però come inserti.

- 2) Per quanto riguarda i coperchi flangiati, la deformazione su flange e calotte è stata minima, mentre le controflange hanno ruotato di circa 3° alla pressione di collasso, in seguito al che la tenuta con faccia piana del corpo A-3 ha cessato di funzionare alla pressione di 138 atm. mentre la tenuta con faccia in rilievo del corpo A-4 ha funzionato sino allo scoppio.
- 3) Tutti i corpi sono scoppiati nella fascia dei bocchelli, il che ha reso necessario la realizzazione dei corpi tipo A bis, come su descritto.
- 4) Nulla di particolare si è registrato per quanto riguarda fondi, passi d'uomo, rinforzi e zone del mantello contigue. La deformazione dei fondi semiellittici, misurata sul colletto, è risultata trascurabile.

3. Prove di scoppio : risultati

A conclusione delle prove effettuate, riportiamo i diagrammi estensimetrici σ max — pressione (fig. 4) e le tabelle complete dei risultati estensimetrici σ max, σ min e angolo della σ max rispetto alla tangente circonferenziale in funzione della pressione, (fig. 5) ricavati in base alle usuali formule per rosette a 3 e a 2 estensimetri. Sui diagrammi si notano, per gli acciai bonificati in paragone con i normalizzati, oltre alla minor deformazione nella zona di attacco dei bocchelli, anche un andamento molto più rettilineo e regolare delle curve sino a circa la pressione di prova idrostatica.

Le figure 6 e 7 mostrano fotografie relative ai corpi tipo A e tipo A bis e alle fratture corrispondenti.

Le fratture mostrano un aspetto pienamente tenace.

Le conclusioni numeriche degli esami comparativi sono esposte nella tabella 3. Da essa si ricava che :

- 1) La pressione di scoppio effettiva risulta superiore a quella calcolata con la formula Svensson semplificata ($n = \epsilon_n$ come sopra detto) di una piccola percentuale che è entro la tolleranza di detta formula. Tale corrispondenza fra valori calcolati e valori effettivi sussiste anche per gli acciai bonificati.
- 2) La pressione di collasso, sempre minore che la pressione di scoppio $p_{1,}$, passa da 75 ÷ 82 % di $p_{1,}$ per gli acciai normalizzati a 90 ÷ 92 % di $p_{1,}$ per gli acciai bonificati.

Abbiamo fissato, a titolo comparativo, per la definizione di pressione di collasso una deformazione limite del 2 %.

La tabella 3 mette in evidenza i valori numerici relativi ai due criteri fondamentali tradizionali di calcolo, l'uno basato su R_s (YP) e l'altro su R_m (UTS), nonché i « rapporti di sicurezza » effettivi, cioè basati sui valori reali, alla pressione di collasso e a quella di scoppio, con riferimento ai nuovi orientamenti di calcolo.

È da osservare che $p_{1,*}$ e $p_{2,*}$ devono essere considerati in relazione a $p_{1,}$ mentre $p_{3,*}$ e $p_{4,*}$ vanno paragonati con $p_{1,}$.

Sono messi altresì in evidenza i valori inferiori delle pressioni di scoppio dei corpi tipo A rispetto ai corpi A bis come conseguenza dei valori eccessivi delle deformazioni in zona bocchelli. Questa caratteristica, comune a tutti gli acciai, si attutisce nei bonificati, per i quali peraltro si sono adottati gli speciali criteri di raccordo ASME Code su riferiti.

Tabella 3

Tabella 3 a

Comparison of design values-based on R_s (YP)-with results of tests											
Test vessel	Design pressure with allow. stress = $\frac{R_s (YP)}{1.5}$ based on		Collapse pressure (2 % gross distortion) P_c (kg/cm ²)	Bursting pressure				Ratio		Mean deformation on diameter of type Abis vessel (%)	Max. deformation on diameter of type A vessel nozzles (%)
	guarant. value P_1^* (kg/cm ²)	test piece value P_2^* (kg/cm ²)		Svensson simplified formula based on		actual for type A vessel P_3 (kg/cm ²)	actual for type A bis vessel P_4 (kg/cm ²)	$\frac{P_c}{P_2^*}$	$\frac{P_4}{P_2^*}$		
				guarant. value P_1 (kg/cm ²)	test piece value P_2 (kg/cm ²)						
A-1	48.8	52.5	101.5	105.4	116	118	124	1.93	2.36	16.5	22.8
A-2	62	67.3	108.5	124.3	134.8	138	145	1.61	2.15	7	20
A-3	66	76.8	139.5	136.4	142.6	146	155	1.82	2.02	5	16
A-4	92.4	103.1	170	171.8	179.4	181	185	1.65	1.79	4	12
A-5	79.2	93.9	180	159	172.3	...	192	1.92	2.04	5	13

Tabella 3 b

Comparison of design values-based on R_m (UTS)-with results of tests											
Test vessel	Design pressure with allow. stress = $\frac{R_m (UTS)}{3}$ based on		Collapse pressure (2 % gross distortion) P_c (kg/cm ²)	Bursting pressure				Ratio		Mean deformation on diameter of type Abis vessel (%)	Max. deformation on diameter of type A vessel nozzles (%)
	guarant. value P_1^* (kg/cm ²)	test piece value P_2^* (kg/cm ²)		Svensson simplified formula based on		actual for type A vessel P_3 (kg/cm ²)	actual for type A bis vessel P_4 (kg/cm ²)	$\frac{P_c}{P_1^*}$	$\frac{P_4}{P_1^*}$		
				guarant. value P_1 (kg/cm ²)	test piece value P_2 (kg/cm ²)						
A-1	34.3	37.7	101.5	105.4	116	118	124	2.69	3.29	16.5	22.8
A-2	39.6	42.2	108.5	124.3	134.8	138	145	2.57	3.44	7	20
A-3	42.2	44.1	139.5	136.4	142.6	146	155	3.16	3.51	5	16
A-4	52.8	55.1	170	171.8	179.4	181	185	3.08	3.36	4	12
A-5	48.8	52.9	180	159	172.3	...	192	3.04	...	5	13

Con riferimento ai quesiti che ci si è posti al termine del primo paragrafo e cioè :

- a) se e come devono essere modificati i coefficienti di sicurezza per gli acciai ad alta resistenza, anche con l'uso dei parametri tradizionali di dimensionamento ;
- b) sino a qual punto è necessario adoperare per gli acciai bonificati metodi e particolari costruttivi diversi da quelli usuali codificati ; si possono fare le seguenti considerazioni :

Al coefficiente di sicurezza tradizionale di 1,5 riferito allo snervamento, corrisponde un « rapporto di sicurezza » che varia per i primi 4 corpi esaminati dal valore 1,61 a 1,93, riferito al collasso, e dal valore 1,79 a 2,36, riferito allo scoppio.

Analogamente, al coefficiente di sicurezza tradizionale di 3 riferito al carico di rottura, corrisponde un « rapporto di sicurezza » che varia per i primi 4 corpi esaminati da 2,57 a 3,16, riferito al collasso, e da 3,29 a 3,51, riferito allo scoppio. L'ampia variazione fra i valori su indicati, più che rispecchiare una dispersione statistica, è indice, a nostro parere, di una inadeguatezza dei parametri tradizionali di calcolo, basati su valori riferiti al provino di trazione, come sostenuto dalle attuali teorie.

Inoltre, tenendo presente l'orientamento di usare in futuro p_r come parametro fondamentale, osserviamo che per le pressioni di progetto p_1^* e p_2^* , calcolate sullo snervamento di provino, il « rapporto di sicurezza » si mantiene sempre maggiore che il coefficiente di sicurezza adottato (1,5), mentre che per le pressioni di progetto p_3^* e p_4^* , basate sulla rottura di provino, questo rapporto è sia maggiore sia minore che il coefficiente di sicurezza adottato (3), con oscillazioni notevoli. Ciò confermerebbe l'uso dello snervamento di provino e non della rottura come parametro da considerare attualmente nei calcoli.

I risultati delle esperienze confermano la metodologia tradizionale di calcolo da noi adottata per quanto riguarda i particolari costruttivi, in quanto i valori della pressione di scoppio nei corpi con bocchelli differiscono soltanto di pochi kg/cm^2 rispetto a quelli dei corpi senza bocchelli.

Qualora invece, in futuro, si assumesse come criterio di calcolo la pressione di collasso, la zona dei bocchelli dovrebbe essere progettata in modo diverso, perché è proprio in quella zona che il collasso si verifica prima e più intensamente che nel resto del corpo.

La tabella 4 confronta i prezzi di vari acciai, riferiti anche alle loro proprietà meccaniche di catalogo, sulla base del prezzo e delle caratteristiche meccaniche dell'acciaio Fe 42 D, considerati unitari.

I valori numerici di detto raffronto sono validi oggi come conseguenza delle formule tradizionali di calcolo in uso, ma dovrebbero nel futuro modificarsi, in base ai nuovi orientamenti di calcolo e studi teorici e sperimentali per gli acciai bonificati, come su riferito.

I dati relativi al corpo A-5 sono contenuti nella tabella 3 ma non possono venire paragonati sulla stessa base con i primi 4 corpi, perché l'acciaio A 543 ha caratteristiche meccaniche speciali con tenacità particolarmente elevata e perciò mostra un comportamento differente — in campo di sollecitazioni poliassiali — sino alla pressione di scoppio.

Tabella 4

Comparison of guaranteed mechanical properties with steel prices									
Steel	Delivery condition	Corresponding test vessel	Mechanical properties		Steel R_s (YP) (Fe 42 D $R_s = 1$)	Steel R_m (UTS) (Fe 42 D $R_m = 1$)	Steel Price (Fe 42 D price = 1)	Special properties	
			R_s (YP) (kg/mm ²) min.	R_m (UTS) (kg/mm ²) min.				At high temperature	At low temperature
Fe 42 D	Normalized		26	42	1	1	1	Good	Good
Idrotub 52	Normalized		37	52	1.42	1.24	1.01	Not guaranteed	Good
Idrotub 52 F	Normalized	A-1	37	52	1.42	1.24	1.06	Not guaranteed	Very good
ASA 60	Normalized		45	60	1.73	1.43	1.22	Not guaranteed	Good
ASA 60 F	Normalized		45	60	1.73	1.43	1.27	Not guaranteed	Very good
Asera 60 N	Normalized	A-2	47	60	1.81	1.43	1.62	Very good	Good
Asera 60 T	Quench. and tempered		55	60	2.11	1.43	1.74	Very good	Good
Idrotub 64 T	Quench. and tempered	A-3	50	64	1.92	1.52	1.20	Not guaranteed	Very good
Ti Type A	Quench. and tempered		70	80	2.69	1.91	1.68	Not guaranteed	Good
Ti	Quench. and tempered	A-4	70	80	2.69	1.91	2.18	Very good (limited to + 375 °C)	Very good
ASTM 543-65	Quench. and tempered	A-5	60	74	2.30	1.76	—	Very good	Very good

BIBLIOGRAFIA

- 1 — Pressure Vessel Research Committee, "Long Range Plan for Pressure Vessel Research", Welding Research Council Bulletin 116 (1966).
- 2 — Pressure Vessel Research Committee, "PVRC Interpretative Report of Pressure Vessel Research, Section 1 — Design Considerations", Welding Research Council Bulletin 95 (1964).
- 3 — Pressure Vessel Research Committee, "PVRC Interpretative Report of Pressure Vessel Research, Section 2 — Materials Considerations", Welding Research Council Bulletin 101 (1964).
- 4 — Document I.I.S. — 125-64 "Considérations sur le coefficient de sécurité...".
- 5 — Hall-Kihara-Soete-Wells: "Brittle fracture of welded plate", Prentice-Hall 1967.

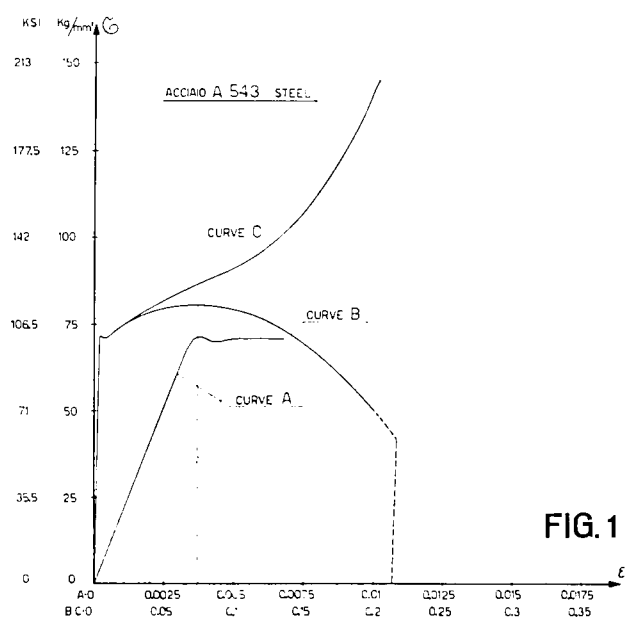
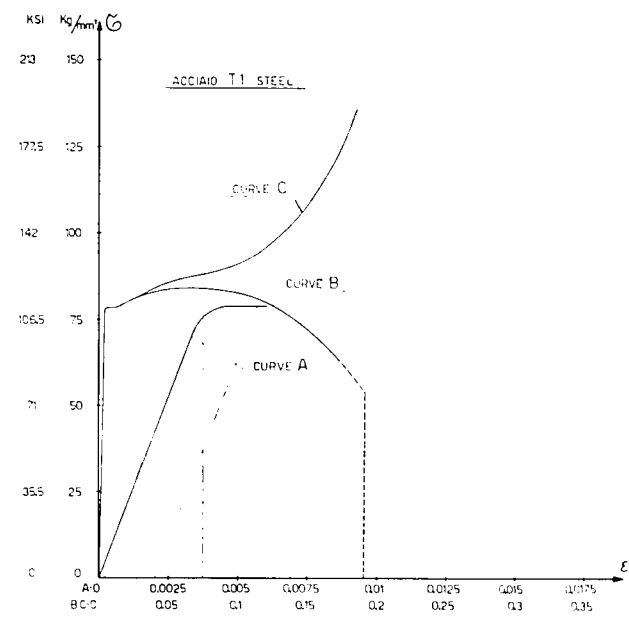
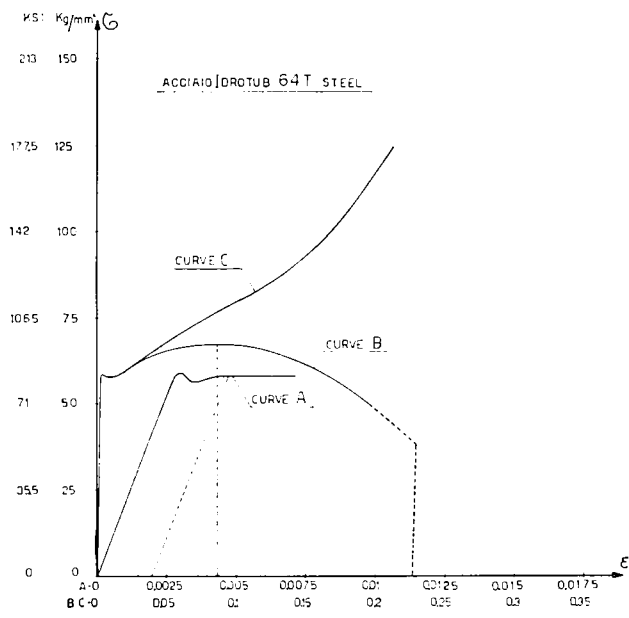
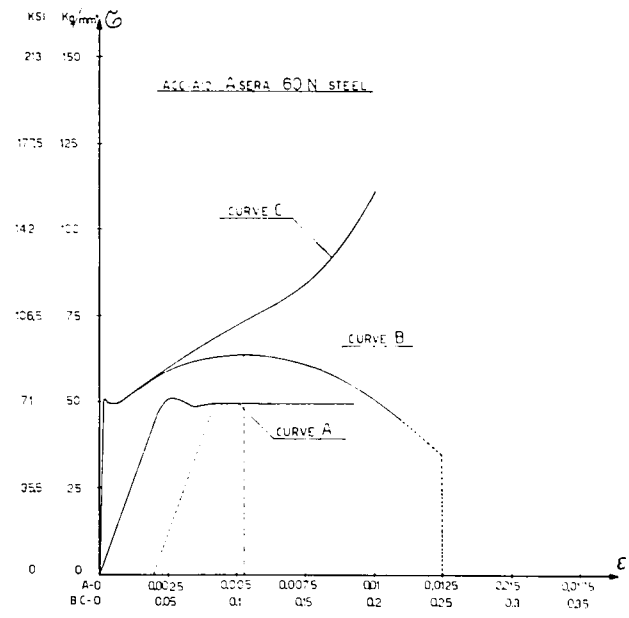
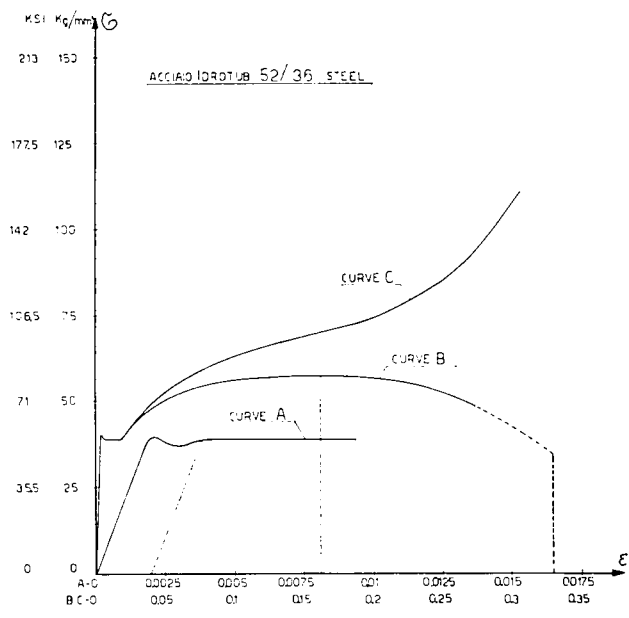
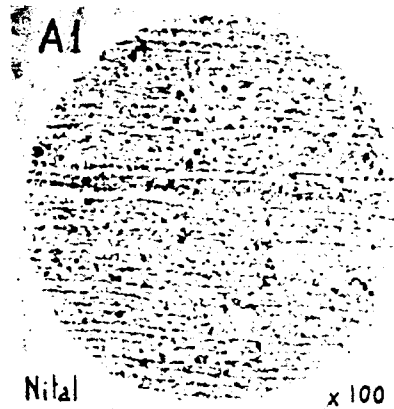
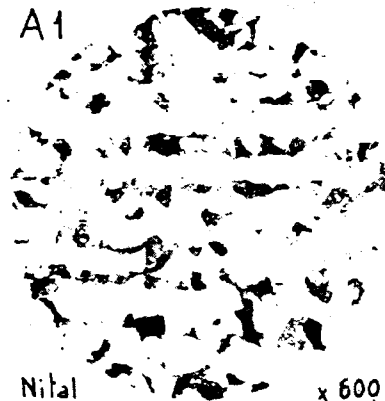


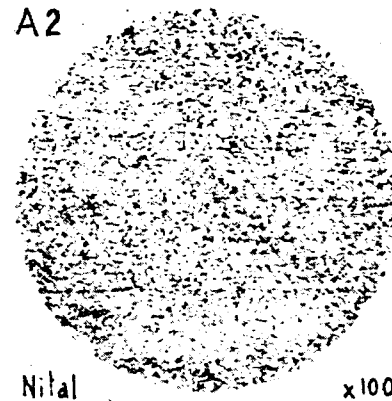
FIG. 1



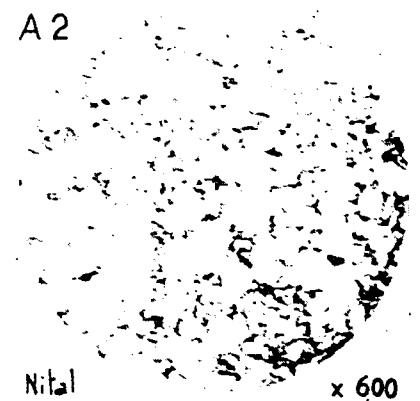
Nital x 100



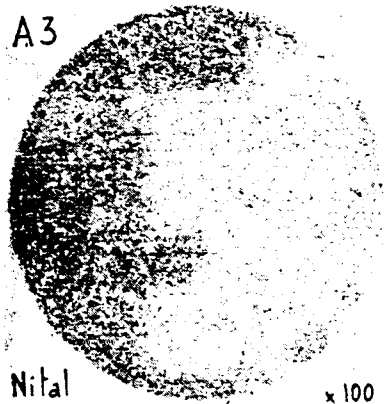
Nital x 600



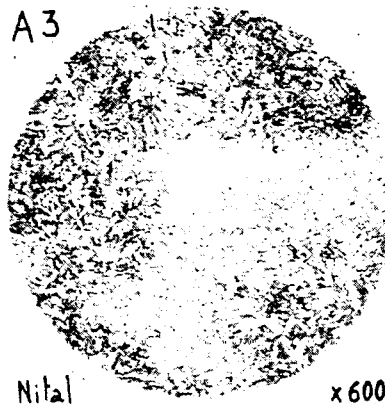
Nital x 100



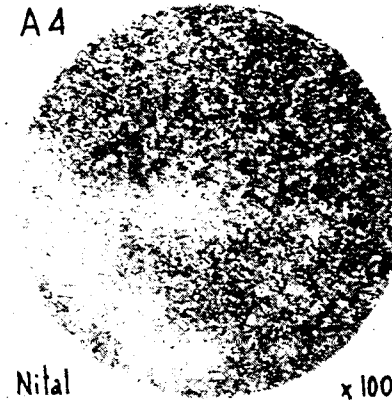
Nital x 600



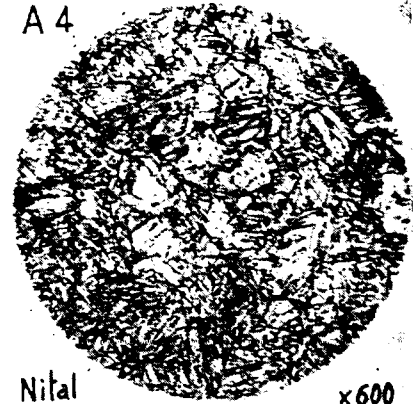
Nital x 100



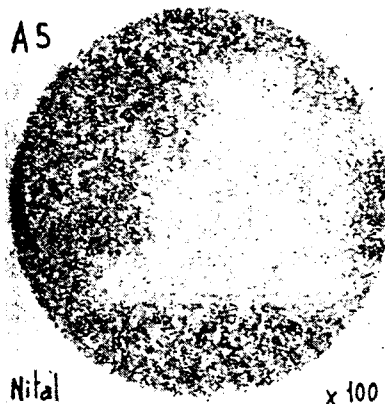
Nital x 600



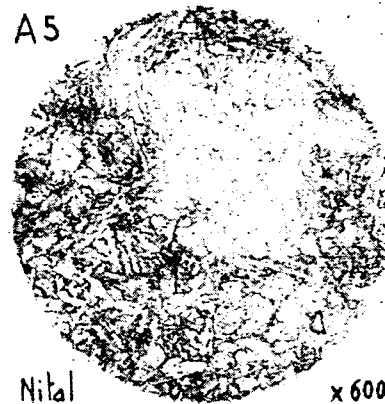
Nital x 100



Nital x 600

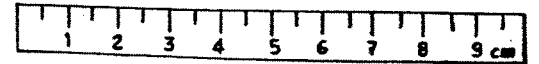


Nital x 100



Nital x 600

FIG. 2



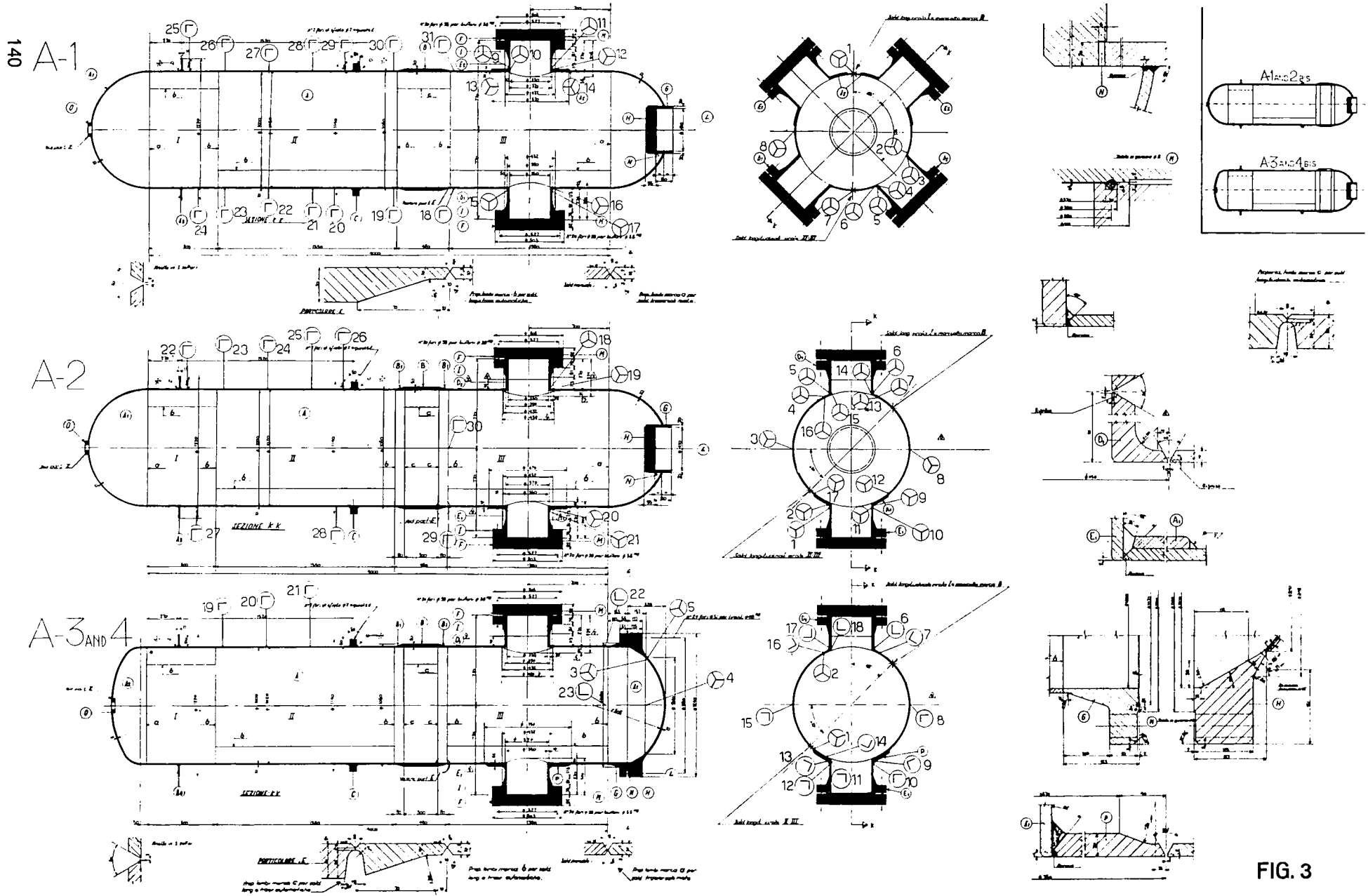


FIG. 3

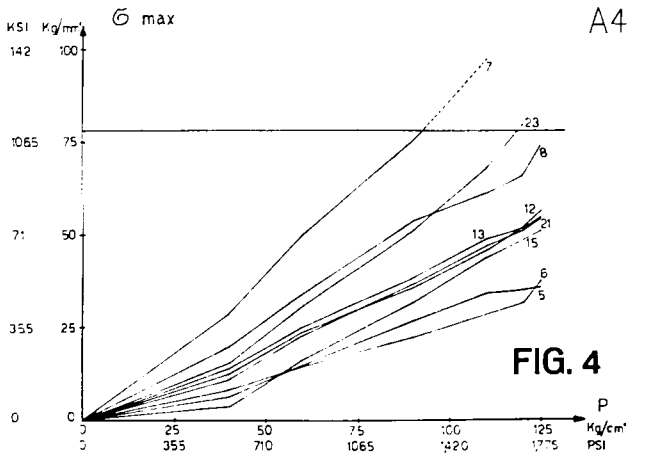
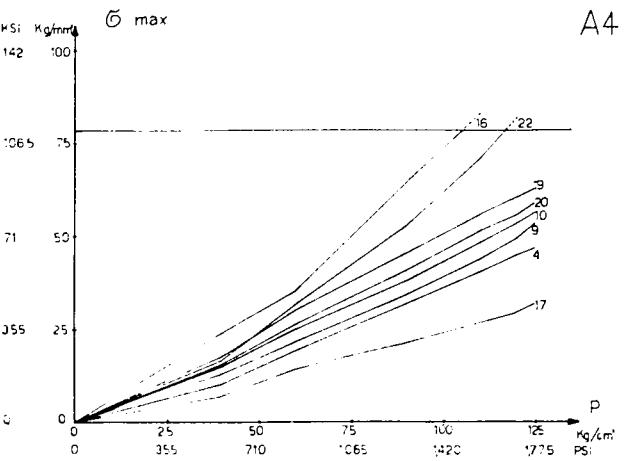
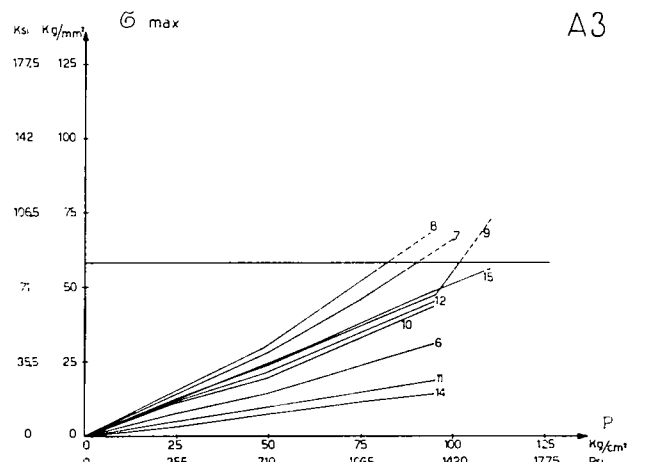
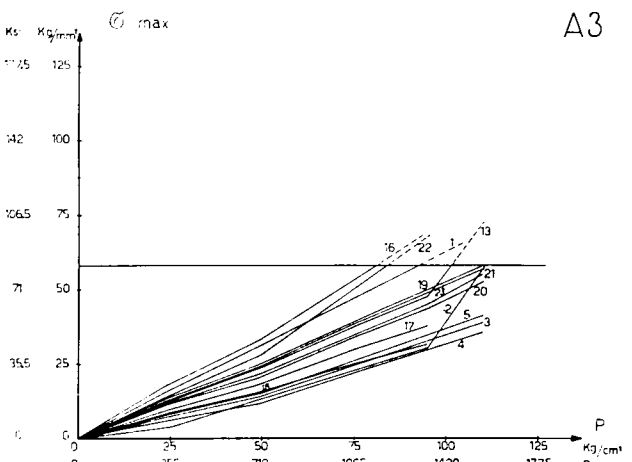
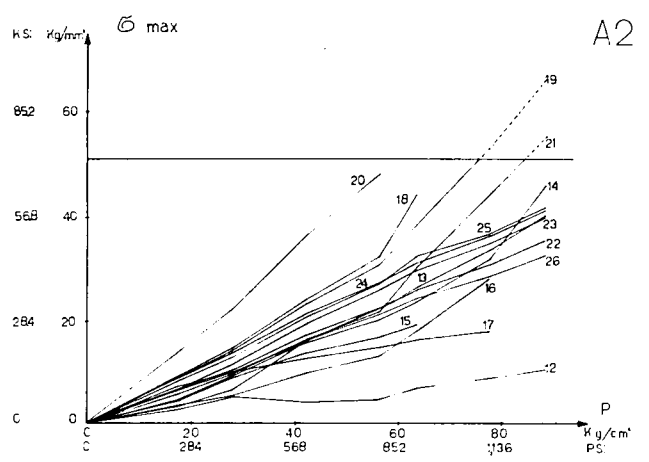
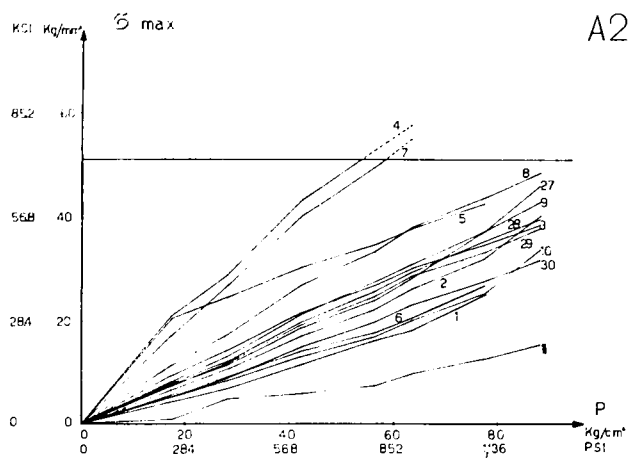
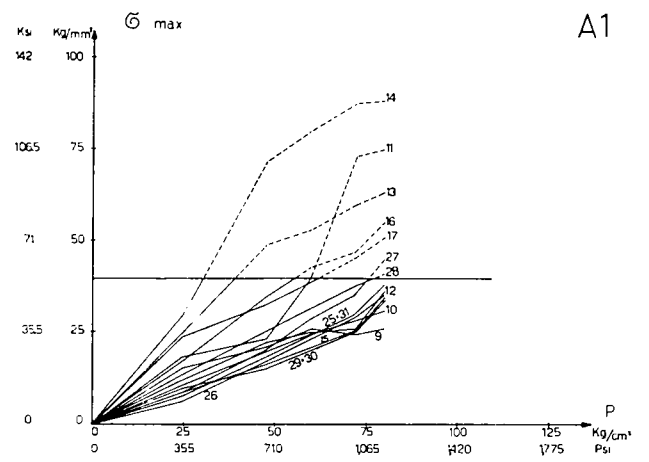
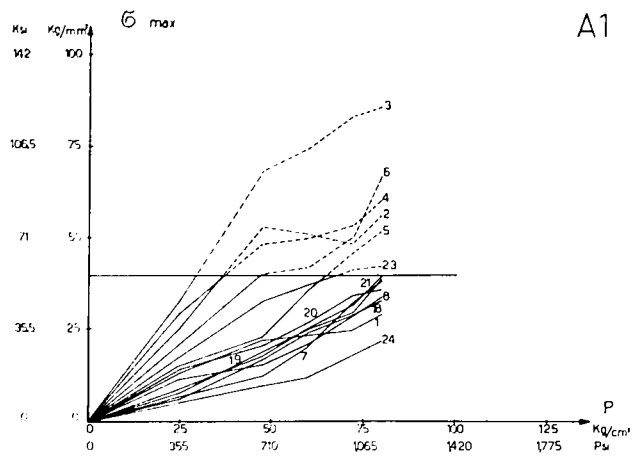
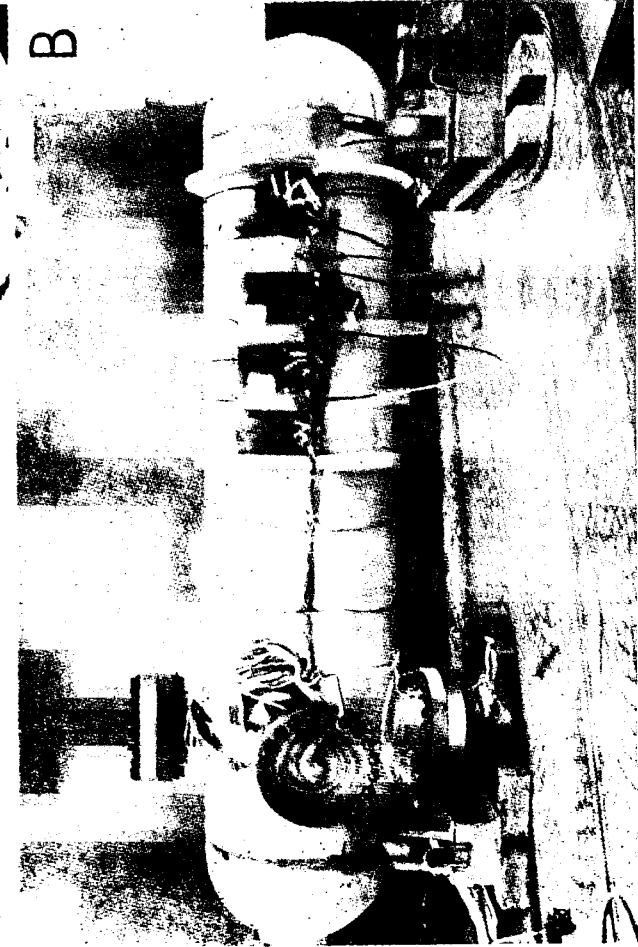
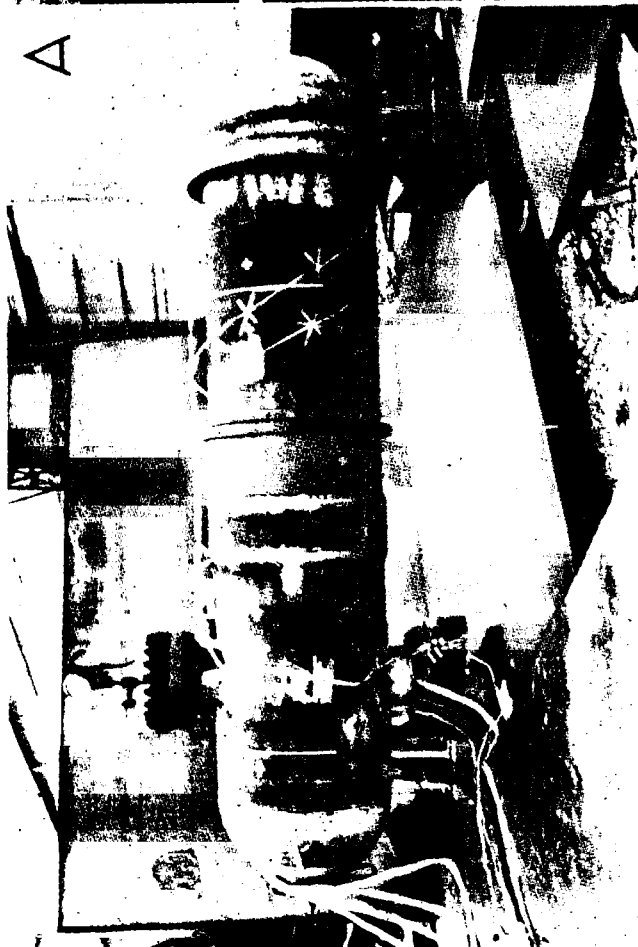
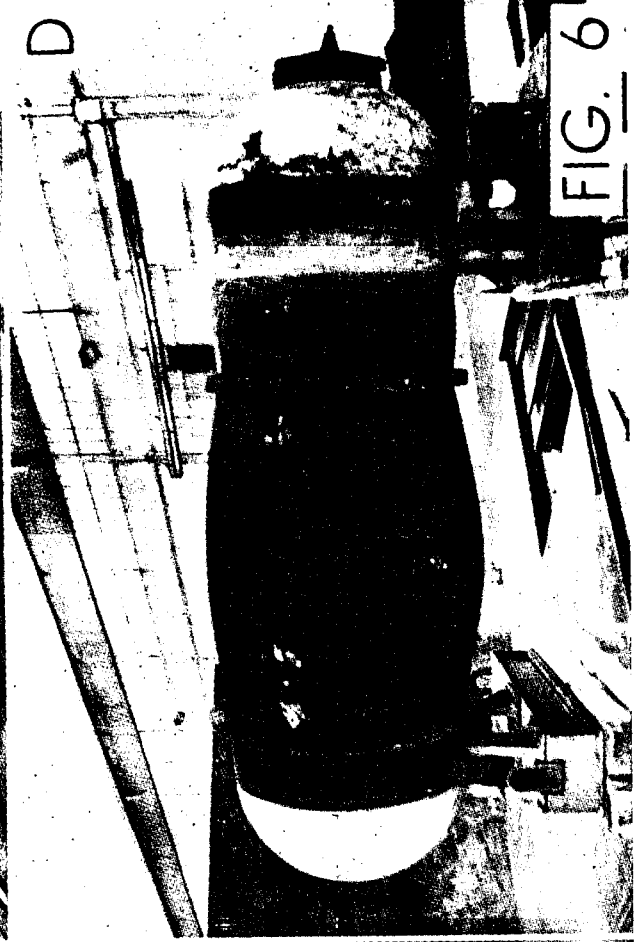
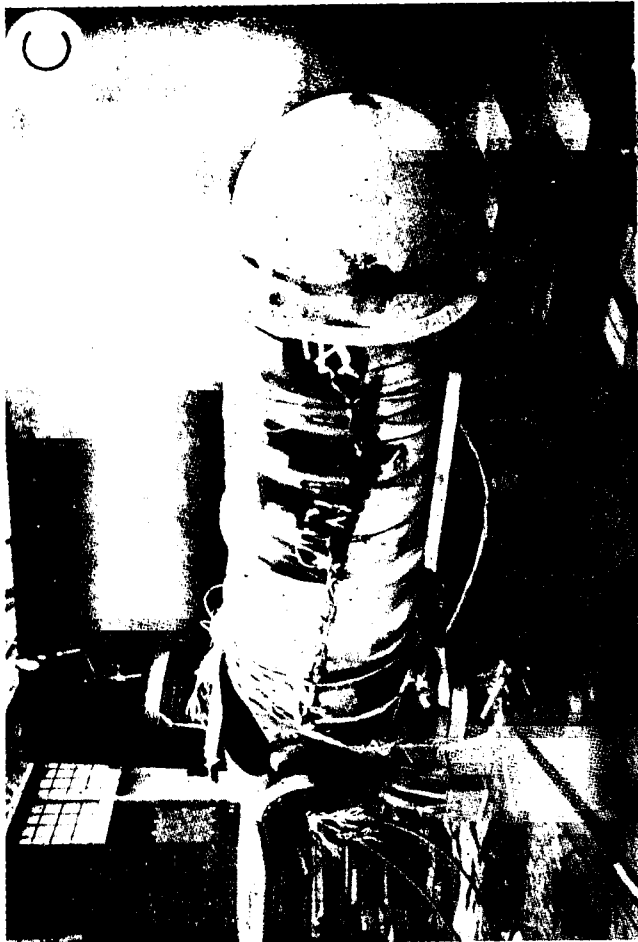
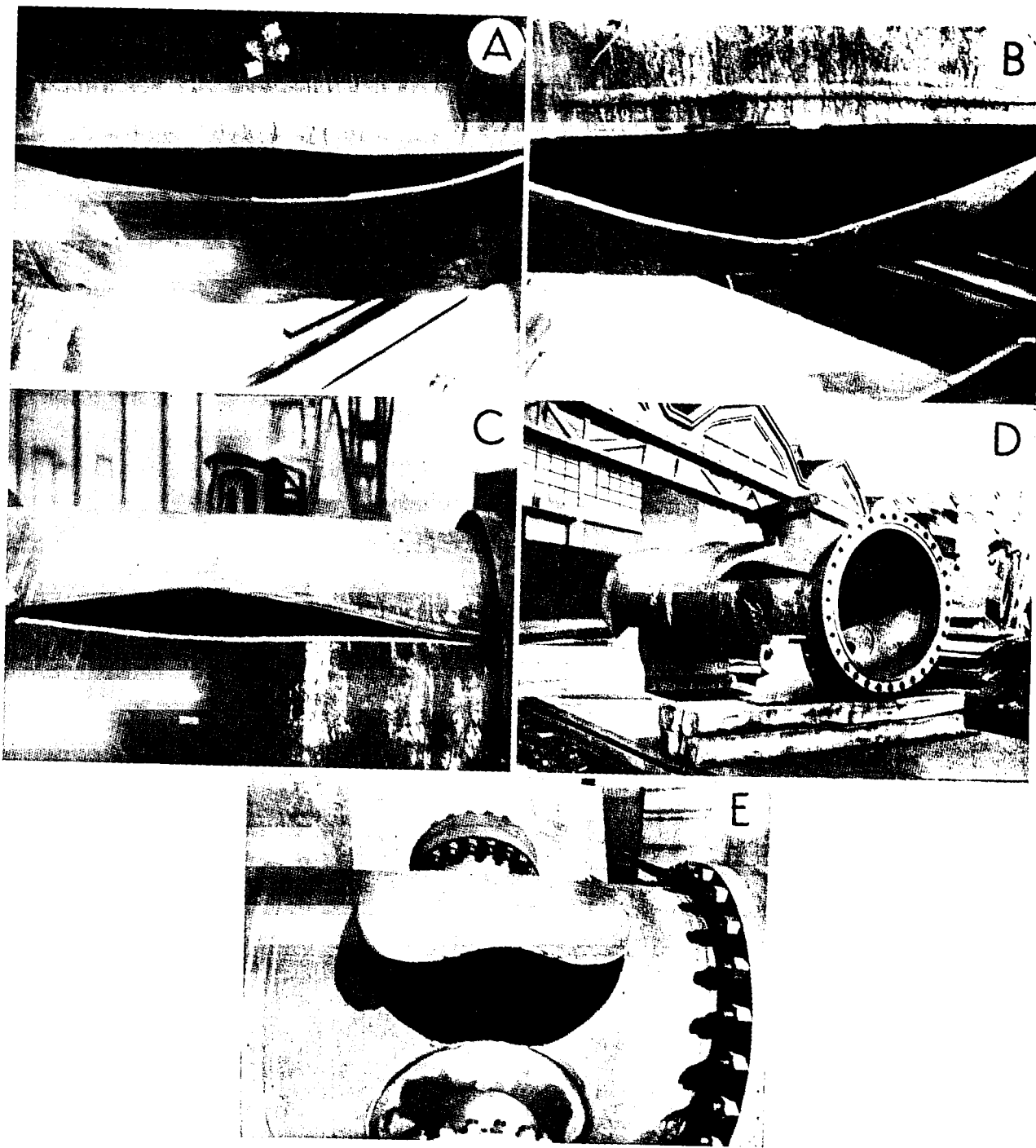


FIG. 4





M. J. J. de CADENET
Ingénieur au Centre de recherches métallurgiques d'Ugine
Société Ugine-Kuhlmann
Ugine (France)

Comportement mécanique des aciers inoxydables austénitiques et bases de calcul pour leur utilisation dans la construction des récipients sous pression, par comparaison avec les aciers de traitement

Dans le domaine des températures suffisamment basses pour que le fluage n'intervienne pas, le taux de travail admissible pour les aciers de traitement, alliés ou non, est obtenu en appliquant des coefficients de sécurité à leur limite élastique ou à leur charge de rupture.

Ces coefficients de sécurité sont choisis de façon à ce que le métal ne sorte pas du domaine élastique lors de l'épreuve d'un récipient chaudronné ni, à plus forte raison, en service.

Dans le cas de ces aciers, le désir de ne pas sortir du domaine élastique est principalement justifié par les deux raisons suivantes :

— Ce domaine constitue une limite de sécurité. En effet la charge de rupture des aciers de traitement n'est généralement pas très éloignée de leur limite élastique. De plus, l'entrée dans le domaine plastique peut s'accompagner d'une instabilité dans le comportement mécanique du métal, caractérisée par le fait que les efforts ne sont plus nécessairement des fonctions croissantes des déformations (palier de limite élastique). Ceci est aggravé par le fait que les allongements de rupture sont relativement faibles.

— Dans le domaine élastique, les dimensions d'une construction ne varient que très lentement en fonction des efforts appliqués. Ceci est assez secondaire dans le cas des récipients chaudronnés, mais bien entendu très important dans le cas des constructions mécaniques.

Enfin on peut remarquer que la réversibilité pratique qui caractérise le domaine élastique est une notion assez satisfaisante pour l'esprit.

Le désir de fixer le taux de travail admissible pour les aciers inoxydables austénitiques à l'aide des critères utilisés pour les aciers de traitement conduit à utiliser de plus en plus leur limite conventionnelle à 0,2 % d'allongement rémanent (notée dans la suite E 0,2) en lui attribuant implicitement une signification mécanique analogue à celle de la limite élastique des aciers de traitement.

Cette façon d'opérer serait justifiée si le comportement mécanique des aciers inoxydables austénitiques était comparable à celui des aciers de traitement. En fait, il n'en est rien, et si cette méthode a donné satisfaction jusqu'ici, cela ne signifie pas qu'elle permette de tirer le meilleur parti de ce type d'aciers, au moins dans le cas des récipients chaudronnés.

En effet, l'étude des propriétés des aciers inoxydables austénitiques montre :

- Que leur comportement mécanique les différencie nettement des aciers de traitement.
- Que l'utilisation de la limite E 0,2 avec une signification analogue à celle de la limite élastique des aciers de traitement pour le calcul du taux de travail conduit à une véritable pénalisation des aciers inoxydables austénitiques.
- Que le choix de la limite E 0,2 comme critère de choix du taux de travail est arbitraire et conduit par ailleurs à des difficultés de détermination.
- Que le fait de fixer le taux de travail à une valeur inférieure à la limite E 0,2 ne donne pas forcément une garantie quant à la stabilité dimensionnelle de la construction.

Enfin nous formulerons quelques suggestions relatives à l'utilisation de ce type d'aciers.

I — Comparaison des aciers de traitement et des aciers inoxydables austénitiques des points de vue du comportement mécanique et de la sécurité

I a — Comportement mécanique des aciers de traitement et des aciers inoxydables austénitiques :

L'enregistrement de la courbe conventionnelle de traction d'un acier inoxydable austénitique hypertrempé avec un coefficient d'amplification de quelques unités pour les allongements présente une partie paraissant rectiligne qui permet de définir une limite élastique apparente par analogie avec les aciers de traitement. La mesure de cette « limite élastique apparente » par voie graphique, en déterminant le point où la courbe quitte sa tangente à l'origine, n'a pas grande signification car cette méthode dépend du coefficient d'amplification de l'échelle des allongements et de l'estimation de l'opérateur.

L'utilisation d'extensomètres à grande amplification montre en fait que la courbe de traction d'un acier parfaitement hypertrempé ne présente pas de partie rectiligne, donc de domaine élastique, d'étendue notable, contrairement aux aciers de traitement.

Pour pallier cette difficulté, l'usage s'est établi de caractériser ces aciers par leur limite conventionnelle à 0,2 % d'allongement rémanent égale à l'effort unitaire qui, appliqué au métal puis supprimé, laisse à l'éprouvette un allongement permanent de 0,2 %.

Le tracé complet de la courbe de traction d'un acier inoxydable austénitique montre de plus que la pente de la courbe de traction diminue continuellement jusqu'à la rupture et qu'il n'existe aucune discontinuité entre le domaine réputé élastique et le domaine plastique. Le comportement mécanique de ces aciers ne possède donc pas de domaine d'instabilité, et le point correspondant à E 0,2 n'a aucune signification particulière par rapport aux autres points de la courbe du point de vue de la sécurité d'une construction chaudronnée, contrairement à la limite élastique des aciers de traitement.

On constate également (voir tableau ci-après) que l'allongement uniformément réparti A_1 et l'allongement de rupture A sont beaucoup plus importants dans le cas des aciers inoxydables austénitiques que dans le cas des aciers ordinaires ou faiblement alliés.

Cette grande ductilité rend difficile la comparaison des courbes conventionnelles de traction. Il est plus intéressant de considérer les courbes rationnelles de traction où l'on porte la contrainte C supportée par l'éprouvette ($\frac{C}{S}$ — charge totale/section de l'éprouvette) en fonction de la déformation rationnelle

$$D = \text{Log} \frac{S_0}{S}$$

(S — section de l'éprouvette, S_0 — section initiale de l'éprouvette). Cette représentation est indépendante de la géométrie de l'éprouvette, et on constate que la courbe de compression est très souvent superposable à la courbe de traction dans le cas des matériaux ductiles. Enfin, l'aire sous-tendue par la courbe rationnelle représente le travail que les forces extérieures doivent fournir à l'unité de volume du métal pour obtenir une déformation donnée.

La figure I compare les courbes rationnelles de deux aciers ordinaires (1) (2) et de trois aciers inoxydables hypertrempés des types Z 6 CN 18-10 (AISI 304), Z 6 CN 17-13 (AISI 316) (3) et

Z 6 CN 18-8. Le tableau I donne les valeurs caractéristiques suivantes de ces trois aciers :

E ou E 0,2 : limite élastique ou limite conventionnelle à 0,2 % d'allongement rémanent

R_1 : résistance à la rupture conventionnelle

C_1 : contrainte correspondant à la résistance à la rupture

C_2 : contrainte de rupture

A_1 % : allongement réparti

A % : allongement de rupture.

Tableau 1

	E ou E 0,2	A l'effort unitaire maximal (avant striction)			A la rupture		$\frac{R_1}{E}$	$\frac{C_1}{E}$	$\frac{C_2}{E}$
		R ₁	C ₁	A ₁ %	C ₂	A %			
	Acier doux recuit	20	36	45	25,5	74	30	1,8	3,2
Acier à 0,35 % C recuit	32	50	60	18,5	106	27	1,5	1,9	3,3
Z 6 CN 18-10 ⁽¹⁾	24	67	108,3	61	232	65	2,8	4,5	9,6
Z 6 CND 17-13 ⁽¹⁾	28	66	94	43	189,5	47	2,4	3,4	6,8
Z 6 CN 18-8 ⁽¹⁾	21,5	77,5	125	62	241	64	3,6	5,8	11,2

(¹) = Valeurs mesurées et non minimales garanties.

Cette comparaison montre que :

- Les aciers inoxydables austénitiques ont un pouvoir de consolidation par écrouissage considérablement plus grand que celui des aciers ordinaires (ou peu alliés), associé à une ductilité avant striction beaucoup plus importante.

Les austénites non parfaitement stables du point de vue de la transformation martensitique par écrouissage ont un pouvoir de consolidation supérieur à celui des austénites stables.

- Les rapports de la contrainte à la charge maximale ou de la contrainte à la rupture à la limite élastique (ou à E 0,2) sont deux à trois fois plus élevés dans le cas des aciers austénitiques.
- Le travail que doivent fournir les forces extérieures pour appliquer une déformation donnée au métal (par exemple le travail que doit fournir la pression intérieure pour déformer un récipient) est plus élevé dans le cas des aciers austénitiques que dans le cas des aciers ordinaires.

Tout ceci peut se résumer en disant que les aciers inoxydables austénitiques ont une capacité d'adaptation à l'effort appliqué supérieure à celle des aciers ordinaires.

Par ailleurs, ils sont insensibles à l'entaille et ne présentent pas de fragilité, même aux températures très basses.

D'après ce qui précède, il pourrait sembler logique d'appliquer à ces aciers un coefficient de sécurité par rapport à la rupture plus faible que celui que l'on applique aux aciers ordinaires ou, d'une façon plus générale, aux aciers de traitement.

l b — Taux de travail des aciers de traitement et des aciers inoxydables austénitiques à la température ambiante :

La comparaison peut être poursuivie en calculant les taux de travail admissibles pour les aciers du tableau I en utilisant les quatre règles de calcul ci-dessous (prises comme exemple) :

A — La plus petite valeur de E ou E 0,2 divisée par 1,6 et R₁ divisée par 3.

B — La plus petite valeur de E ou E 0,2 divisée par 1,6 et R₁ divisée par 4.

C — Pour les aciers ordinaires : la plus petite valeur de E divisée par 1,5 et R₁ divisée par 2,4.
Pour les aciers inoxydables austénitiques : R₁ divisée par 3,5.

D — Pour les aciers ordinaires : la plus petite valeur de E divisée par 1,8 et R divisée par 3.

Pour les aciers inoxydables austénitiques : R₁ divisée par 3,5.

Les résultats sont portés dans le tableau 2. Dans une construction chaudronnée, les petites déformations sont en fait sans grande importance, et la principale préoccupation est la sécu-

rité par rapport à la rupture ; cette sécurité peut être représentée par le rapport S de la charge de rupture conventionnelle au taux de travail admissible, qui figure également au tableau 2.

On constate que dans la grande majorité des cas, l'application des mêmes règles de fixation du taux de travail pour les deux catégories d'acier conduit à déterminer le taux de travail de l'acier inoxydable austénitique par rapport à sa limite E 0,2, et qu'il en résulte un coefficient de sécurité par rapport à la rupture plus élevé, souvent dans une assez large mesure, pour les aciers inoxydables austénitiques que pour les aciers ordinaires.

Cette situation est paradoxale si on considère que l'acier inoxydable austénitique est plus faible, comme on l'a montré au paragraphe I-a, et par ailleurs bien plus coûteux que l'acier ordinaire.

Le seul cas où les coefficients de sécurité sont identiques est celui de l'acier Z 6 CND 17-13, qui se distingue par une limite E 0,2 relativement élevée dans l'exemple choisi, auquel on applique la règle B, qui est la plus sévère par rapport à la rupture. Des cas semblables se retrouvent avec les austénites avec addition d'azote, et avec les austénites faiblement écrouies (voir ci-dessous).

Bien entendu, ces conclusions resteraient les mêmes si on considérait des aciers de traitement ayant des rapports $\frac{R_1}{E}$ plus faibles que dans les exemples choisis.

Tableau 2 (1)

Le taux de travail admissible est le chiffre en caractères gras.

Règle A	E/1,6	R/3	S
Acier doux recuit	12,5	12	3
Acier à 0,35 % C recuit	20	16,6	3
Z 6 CN 18-10	15	22,3	4,45
Z 6 CND 17-13	17,5	22	3,75
Z 6 CN 18-8	13,4	25,6	5,8
Règle B	E/1,6	R/4	S
Acier doux recuit	12,5	9	4
Acier à 0,35 % C recuit	20	12,5	4
Z 6 CN 18-10	15	16,7	4,45
Z 6 CND 17-13	17,5	16,5	4
Z 6 CN 18-8	13,4	19,3	5,8
Règle C	E/1,5	R/2,4 ou R/3,5	S
Acier doux recuit	13,3	15	2,7
Acier à 0,35 % C recuit	21,3	20,8	2,4
Z 6 CN 18-10	00 0	19,1	3,5
Z 6 CND 17-13		18,8	3,5
Z 6 CN 18-8		22,1	3,5
Règle D	E/1,8	R/3 ou R/3,5	S
Acier doux recuit	11,1	12	3,22
Acier à 0,35 % C recuit	17,8	16,7	3
Z 6 CN 18-10		19,1	3,5
Z 6 CND 17-13		18,8	3,5
Z 6 CN 18-8		22,1	3,5
(1) Les valeurs prises en considération pour les aciers inoxydables austénitiques sont des valeurs mesurées sur produit et non des valeurs minimales garanties. Si l'on utilisait ces dernières valeurs, E 0,2 et R seraient réduites dans des proportions analogues et le coefficient B serait pratiquement inchangé.			

2 — Influence de différents facteurs sur la mesure de la limite E 0,2 des aciers inoxydables austénitiques hypertrempés

Les résultats que nous donnons ci-dessous sont relatifs à du métal bien hypertrempé sans sollicitation mécanique entre le traitement et l'essai. Ils ont été obtenus en mesurant la limite E 0,2 par la méthode dite de la simple décharge, par enregistrement de la courbe de traction avec une amplification de 1 000 pour les allongements : lorsqu'un effort unitaire légèrement supérieur à E 0,2 est atteint, on décharge l'éprouvette et on trace par le point 0,2 % de l'axe des allongements une parallèle à la droite de décharge qui coupe la courbe au point d'ordonnée E 0,2.

Toutes les mesures ont été faites à vitesse d'augmentation de la charge constante.

Il serait peu précis d'utiliser une parallèle à la tangente à l'origine, car la détermination de sa pente est difficile.

En raison de l'existence d'un fluage à la température ambiante, la charge maximale ne doit pas être maintenue avant de décharger l'éprouvette. Ce fluage, qui est rapide pendant les premiers instants du maintien, pourrait conduire à sous-estimer les résultats et entraîne de toute façon une dispersion importante dans le résultat de la mesure si le temps de maintien n'est pas parfaitement défini, ce qui est généralement le cas.

La limite E 0,2 d'un acier inoxydable austénitique hypertrempé est fortement influencée par des modifications faibles de la conduite de l'essai de traction ou de l'état dans lequel se trouve le métal.

Nous en donnons ci-dessous des exemples, relatifs à des aciers Z 6 CN 18-10 et Z 6 CN 17-7 hypertrempés à l'air et à l'eau à 1 100 °C 30 minutes. Il faut remarquer que ce traitement donne à l'acier un grain assez gros par rapport à celui obtenu avec le traitement industriel classique à 1 050 °C, ce qui explique que les limites E 0,2 que nous citons sont relativement faibles.

2 a — Influence de la vitesse de traction :

Les essais ont été effectués à des vitesses de montée en charge de 0,02, 0,05, 0,25 et 1,25 hbar par seconde ⁽¹⁾. On a utilisé deux lots hypertrempés à l'eau et un lot hypertrempé à l'air pour l'acier Z 6 CN 18-10 et un lot hypertrempé à l'eau et deux lots hypertrempés à l'air pour l'acier Z 6 CN 17-7.

Les résultats (moyennes de 5 à 8 essais) sont rassemblés sur les graphiques de la figure 2. On constate d'une façon générale que la limite E 0,2 augmente quand la vitesse de traction augmente, au moins dans l'intervalle 0,05 hbar par seconde — 1,25 hbar par seconde. Cette augmentation, qui s'explique principalement par les phénomènes de fluage dont nous parlerons ci-dessous, peut dépasser 10 % de la valeur la plus faible. Ce phénomène peut bien entendu être gênant lorsque la valeur de E 0,2 imposée pour un métal tombe entre les valeurs extrêmes obtenues en faisant varier la vitesse de traction dans les limites permises.

Tableau 3

	Z 6 CN 18-10		Z 6 CN 17-7	
	Eau	Air	Eau	Air
0,05 hbar/seconde	55,4	55,2	95,8	94,1
1,25 hbar/seconde	55,9	55,1	87,2	85,4

⁽¹⁾ La vitesse la plus élevée dépasse la limite de 1 hbar/seconde fixée par la norme A 03-101 et le projet Pr A 03-151, si on considère que la limite E 0,2 d'un acier inoxydable austénitique hypertrempé se place dans le « domaine élastique ».

Dans le cas des austénites stables vis-à-vis de la transformation martensitique à la température ambiante, et dans les limites indiquées, la vitesse de traction n'a pas d'influence sur la charge de rupture conventionnelle.

Dans le cas des austénites instables, une augmentation de la vitesse de traction diminue la charge de rupture conventionnelle. A titre d'exemple, le tableau 3 donne les charges de rupture conventionnelles des deux aciers cités ci-dessus, hypertrempés à l'air et à l'eau pour des vitesses de traction de 0,05 et 1,25 hbar/seconde.

Alors que les résultats obtenus sur l'austénite stable Z 6 CN 18-10 sont indépendants de la vitesse de traction, les résultats relatifs à l'austénite instable Z 6 CN 17-7 sont diminués de 10 % lorsque la vitesse de traction passe de 0,05 à 1,25 hbar/seconde.

Il est probable que dans le domaine des fortes déformations l'augmentation de la vitesse de traction diminue la proportion de martensite formée pour un allongement donné en raison d'un plus grand échauffement de l'éprouvette.

2 b — Influence du traitement thermique :

L'état thermique de référence pour ce type d'aciers est l'état hypertrempé entre 1 000 °C et 1 100 °C. La température et le temps de maintien agissent sur le grossissement du grain dont l'influence défavorable sur la limite E 0,2 est bien connue.

La vitesse de refroidissement à l'hypertrempe a également une influence notable sur la limite E 0,2 : d'une façon générale, E 0,2 augmente quand la vitesse de refroidissement augmente, comme on peut le constater sur la figure 2 en comparant les résultats obtenus sur un même métal hypertrempé à l'eau et à l'air : les écarts peuvent atteindre 12 % pour les aciers considérés, traités à l'état de ronds de 25 mm de diamètre. Même la dispersion normale d'un même processus d'hypertrempe peut avoir un effet notable sur la limite E 0,2 comme on peut le voir sur la figure 4 en comparant deux lots d'un même acier Z 6 CN 18-10 hypertrempés à l'eau, en principe dans les mêmes conditions, et deux lots d'un même acier Z 6 CN 17-7 également hypertrempés à l'air dans les mêmes conditions. Les écarts peuvent dépasser 5 %. Il est probable que ceci puisse être rattaché aux différences d'intensité des contraintes internes résultant d'un refroidissement plus ou moins rapide.

Cette influence de la vitesse de refroidissement à l'hypertrempe est encore plus accentuée dans les aciers inoxydables austénitiques à très bas carbone.

Dans une fabrication industrielle, la vitesse du refroidissement lors de l'hypertrempe peut bien entendu varier en fonction de nombreux facteurs (épaisseur des produits, par exemple) dans des proportions suffisantes pour modifier notablement la limite E 0,2 du métal.

Les opérations appelées « recuits de détente », effectuées sur un métal hypertrempé, peuvent également conduire à des limites E 0,2 faibles ; par exemple, un traitement à 850 °C suivi d'un refroidissement lent appliqué à un acier Z 3 CN 18-10 hypertrempé à l'eau à 1 050 °C fait passer sa limite E 0,2 de 20 hbar à 16/17 hbar.

La charge de rupture est pratiquement insensible aux variations de la vitesse de refroidissement à l'hypertrempe, comme on peut le constater sur le tableau 3.

2 c — Influence de faibles écrouissages d'origines diverses :

La limite E 0,2 des aciers inoxydables austénitiques est très sensible à de faibles écrouissages.

Les opérations de finition après hypertrempe des produits, dressage des barres ou planage des tôles, provoquent des écrouissages suffisants pour élever notablement la limite E 0,2 du métal par rapport à celle du métal hypertrempé. Cependant, l'écrouissage dû à ces opérations est très variable et il est difficile d'en tenir compte systématiquement.

Le cas du glaçage après hypertrempe des tôles laminées à froid est différent, car l'écrouissage qu'il provoque est à peu près régulier et reproductible. La figure 3 donne les courbes de fréquence de la limite E 0,2 de tôles d'une même nuance d'un acier Z 3 CN 18-10 à l'état hyper-

trempe et plané et à l'état hypertrempe et glacé ; le glaçage (ou skinpass), qui entraîne dans ce cas une réduction d'épaisseur inférieure ou égale à 2 %, porte la limite E 0,2 moyenne de 22 hbar à 31 hbar. On constate de plus que l'influence de la vitesse de traction sur la mesure de E 0,2 est très faible dans le cas des tôles glacées.

Il en résulte que le contrôle de la limite E 0,2 d'un lot de métal doit être effectué à l'état de livraison et non après une hypertrempe qui détruirait l'effet des opérations de finition, car le résultat ne serait alors représentatif ni des caractéristiques du métal effectivement mis en œuvre, ni, comme on a pu le montrer par ailleurs, des joints soudés réalisés avec ce métal (4).

Enfin, il faut signaler l'influence que peut avoir sur la limite E 0,2 l'écroissage superficiel dû à l'usinage des éprouvettes. Ainsi, des éprouvettes plates de 12 x 3 mm² de section, usinées à gros traits dans une barre d'acier Z 3 CN 18-10, ont des limites E 0,2 comprises entre 21 et 25 hbar, alors que des éprouvettes cylindriques de 9,8 mm de diamètre tirées de la même barre, pour lesquelles le rapport surface/volume est plus faible, et usinées en passes fines, ont des limites E 0,2 comprises entre 17 et 21 hbar.

Ces faibles écroissages n'ont pratiquement pas d'influence sur la charge de rupture du métal.

3 — Effet d'une précontrainte sur le comportement mécanique des aciers inoxydables austénitiques hypertrempés

Dans la suite, nous appellerons précontrainte une sollicitation préalable exercée dans le même sens que les efforts supportés par le métal en service. C'est un cas particulier de l'influence de l'écroissage évoquée au paragraphe précédent.

Du point de vue pratique, cela peut correspondre à l'épreuve avant la mise en service d'un récipient à pression.

Nous utiliserons l'exemple de l'essai de traction effectué à 0,05 hbar par seconde sur un acier Z 6 CN 18-10 hypertrempe à 1 100 °C. Les résultats sont transposables au moins à tout le groupe des aciers 18-10 et 17-7.

Les figures 4 et 5 représentent les courbes de traction obtenues en déchargeant et rechargeant l'éprouvette lorsque des allongements en charge d'environ 0,2 %, 0,4 %, 1 % et 2 % sont atteints. On constate expérimentalement que les courbes de remontée en charge après application d'une précontrainte sont pratiquement des droites parallèles et que l'enveloppe des courbes obtenues de cette façon est superposable à la courbe que l'on aurait tracée sans décharge intermédiaire.

Il en résulte que la limite E 0,2 d'un métal déformé plastiquement de n % par une précontrainte de traction est égale à la limite conventionnelle à (n + 0,2) % d'allongement rémanent du métal hypertrempe. Dans notre exemple, les limites E 0,2 du métal ayant subi des précontraintes correspondant à des déformations plastiques de 0 %, 0,11 %, 0,29 %, 0,85 %, 1,85 %, sont respectivement de 19,5, 21,2, 22,6, 24,5 et 27,8 hbar ; on voit qu'elles augmentent rapidement avec la précontrainte.

On constate également que la précontrainte de traction entraîne l'apparition, au cours d'un essai de traction ultérieur, d'un domaine d'effort allant au moins jusqu'à 80 % de la précontrainte dans lequel les déformations sont pratiquement proportionnelles aux efforts, et dans lequel l'éprouvette revient à sa dimension initiale quand on supprime la charge.

Il s'agit donc d'un domaine à comportement élastique dont l'étendue ne dépend pratiquement que de la précontrainte (ou de la déformation plastique résultante), et qui est en particulier totalement indépendante de la position de celle-ci par rapport à E 0,2.

Si l'on revient maintenant au cas d'un récipient à pression, on voit que l'épreuve place le métal dans un domaine d'élasticité acquise, pourvu que la pression de service ne dépasse pas 80 % de la pression d'épreuve, quelle que soit cette dernière.

Dans ce sens, le métal n'a acquis ses propriétés de service qu'après l'épreuve qui pourrait être considérée de ce fait comme la dernière opération de fabrication du récipient (1).

(1) En toute logique, un essai de traction sur métal hypertrempe ne peut permettre de connaître les propriétés du métal en service que si l'éprouvette a subi avant l'essai une précontrainte correspondant à la pression d'épreuve.

4 — Remarques

4 a — Fluage à la température ambiante :

Les aciers inoxydables austénitiques hypereux se déforment par fluage à la température ordinaire sous des charges constantes relativement modérées. Pour ne pas alourdir l'exposé, nous n'entrerons pas dans le détail des études effectuées à ce sujet (deuxième référence générale) et nous nous bornerons à signaler :

- Que ce fluage explique l'influence de la vitesse de traction sur le résultat d'une mesure de E 0,2.
- Que l'application d'une contrainte préalable peut pratiquement annuler le fluage sous les contraintes inférieures à la contrainte préalable. On retrouve donc ici une notion d'élasticité acquise identique à celle qui se dégage du paragraphe 3.

4 b — Soudures :

Les aciers inoxydables austénitiques fondus par soudage ont des propriétés mécaniques semblables à celles décrites ci-dessus, mais leur résistance aux déformations faibles est plus élevée à l'état brut de soudage que celle des aciers forgés et hypereux. Ils possèdent en effet une limite E 0,2 supérieure ou égale à 35 hbar. Cette bonne résistance aux déformations faibles est due en partie à la présence éventuelle de ferrite delta dans les soudures et surtout aux effets du refroidissement rapide depuis les très hautes températures auxquelles sont portés les joints soudés.

L'hypereux du métal fondu par soudage ramène sa limite E 0,2 à une valeur voisine de celle du métal forgé hypereux. Si l'on ajoute à cela l'effet d'un recuit de détente sur le métal de base (signalé page 13), il apparaît que le traitement thermique des soudures en acier inoxydable austénitique n'est pas recommandé.

Le grossissement du grain qui peut se produire dans les zones affectées par la chaleur ne se traduit pas dans le cas de ces aciers par une diminution des caractéristiques mécaniques du joint soudé. On constate en effet que des éprouvettes prises en travers d'un joint soudé ne contenant pas de défauts ont systématiquement une charge de rupture et une limite E 0,2 supérieures ou égales à celles du métal de base.

A titre d'exemple, le tableau 4 donne les moyennes des limites E 0,2 et des charges de rupture conventionnelles obtenues sur des joints soudés en tôles de 3 mm d'épaisseur, à l'état brut de soudage. Chaque chiffre est la moyenne d'au moins 5 essais, le chiffre minimal étant indiqué entre parenthèses. Pour la comparaison, on a fait figurer les résultats obtenus sur la tôle correspondante, à l'état de livraison.

Tableau 4

Acier	Caractéristiques de la tôle hbar		Caractéristiques au travers du joint soudé hbar	
	E 0,2	R	E 0,2	R
Z 3 CN 18-10	24,7 (24,5)	57,9 (57,6)	26,3 (25)	58,4 (57,8)
Z 3 CND 18-12	31,9 (30,7)	60,4 (59,9)	33,3 (32,4)	61,0 (50,8)
Z 10 CN 25-20	36,7 (36,1)	70,7 (70,4)	40,1 (37,6)	72,5 (72,4)

Enfin, les aciers de ce type ont une excellente soudabilité sans nécessiter de traitement thermique et les soudures obtenues dans ces conditions possèdent la ductilité et l'excellente résistance à l'entaille des métaux de base.

L'ensemble de ces propriétés paraît justifier l'adoption, pour les soudures, d'un coefficient de joint supérieur à celui des aciers ordinaires. Il pourrait par exemple être pris égal à 1 dans le cas d'un contrôle à 100 % non destructif des soudures non traitées thermiquement.

5 — Conclusions

L'utilisation de la limite E 0,2 pour fixer le taux de travail des aciers inoxydables austénitiques avec une signification analogue à celle de la limite élastique des aciers de traitement conduit en fait à un coefficient de sécurité par rapport à la rupture supérieur à celui utilisé pour ces derniers, alors que :

- la grande capacité de déformation avant rupture,
- l'aptitude au durcissement par déformation plastique (Capacité d'adaptation à l'effort appliqué) et l'absence de vieillissement après écrouissage,
- le fait que le travail des forces extérieures pour obtenir une déformation donnée est plus grand que dans le cas des aciers ordinaires,
- l'absence de sensibilité à l'entaille à toutes températures

qui caractérisent les aciers inoxydables austénitiques rendraient le contraire plus logique.

Par ailleurs, la limite E 0,2 de ces aciers à l'état hypereffort est très sensible à des facteurs pouvant varier de façon aléatoire dans la fabrication du métal et dans les opérations de contrôle, et ceci rend difficile l'obtention de résultats reproductibles.

La limite E 0,2 des aciers inoxydables n'a pas la même signification que la limite élastique des aciers de traitement des points de vue de l'élasticité et de la sécurité, et sa prise en considération a pour seul effet de limiter à une valeur voisine de 0,2 % la déformation à l'épreuve d'un récipient chaudronné, à condition toutefois de négliger les phénomènes de fluage.

Dans un grand nombre d'applications, une déformation supérieure à 0,2 % n'est pas gênante, et les propriétés particulières de ces aciers, notamment le fait que les propriétés du métal en service sont principalement déterminées par la précontrainte qu'il a subie, sont telles qu'il serait plus logique de baser le calcul de leur taux de travail sur des considérations de déformation maximale admissible à l'épreuve.

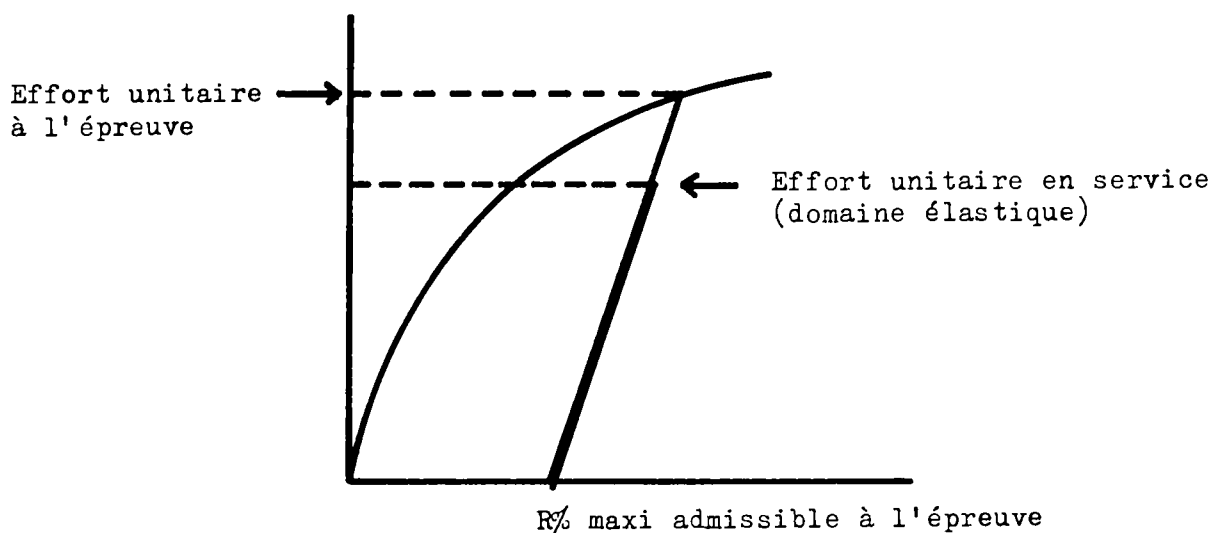


Schéma I

Dans le cas d'un récipient à pression, la déformation maximale admissible à l'épreuve pourrait être fixée en fonction de considérations de dimension ou de forme ; on peut remarquer à ce sujet qu'une déformation de l'ordre de 2 à 3 % laisse subsister une grande sécurité par rapport à la rupture.

Cette déformation maximale étant fixée, la connaissance de la courbe effort-déformation et de l'ordre de grandeur des vitesses de fluage peut permettre de déterminer l'épaisseur à mettre en œuvre pour une pression d'épreuve (donc une pression de service) déterminée (schéma I).

La précontrainte que constitue l'épreuve place ensuite les conditions de fonctionnement normal dans le domaine où le métal a acquis un comportement élastique, en conservant une capacité de déformation avant rupture de l'ordre du double de celle des aciers de traitement. Dans ce sens, l'épreuve est bien la dernière opération qui fixe les propriétés mécaniques du métal en service, comme le fait par exemple le traitement thermique d'un acier faiblement allié.

Dans une méthode de ce genre le coefficient qui relie la pression d'épreuve à la pression de calcul acquiert une signification particulière pour le comportement en service du récipient et il pourrait être choisi de façon à ce que, à la pression de calcul, le métal ne sorte pas du domaine élastique créé par l'épreuve. De ce point de vue, un coefficient de 1,3 serait suffisant.

On peut remarquer qu'il revient au même de se fixer un coefficient de sécurité par rapport à la charge de rupture, qui ne présente pas les difficultés de détermination de la limite $E_{0,2}$, en choisissant le coefficient en fonction de la déformation autorisée par l'application considérée.

Enfin, les joints soudés en aciers inoxydables austénitiques ont à l'état brut de soudage des propriétés mécaniques supérieures ou égales à celles des métaux de base. Ceci justifie l'adoption d'un coefficient de joint de 1 pour les soudures contrôlées à 100 % non traitées thermiquement. Le traitement thermique après soudage diminue les caractéristiques mécaniques des soudures.

Ces types de méthode, fondés sur les propriétés réelles des aciers inoxydables austénitiques plutôt que sur une assimilation peu justifiée aux aciers de traitement, permettraient probablement une utilisation plus rationnelle et plus économique de ces matériaux.

REFERENCES

A — Références générales

— R. Tricot

« Comportement mécanique des aciers inoxydables austénitiques »

Congrès acier — Luxembourg 1965.

Bulletin mensuel du Syndicat national de la chaudronnerie — Février 1966.

Monographie 21 — Chambre syndicale des producteurs d'aciers fins et spéciaux.

— R. Castro et J.J. de Cadenet,

« Limites élastiques et fluage à froid des aciers inoxydables austénitiques »,

Revue de Métallurgie, octobre 1966, p. 803-814.

B — Références particulières

(1) E. Houdremont :

Handbuch der Sonderstahlkunde, 1956, p. 19.

(2) C.W. Mac Gregor :

ASTM 40 (1940), p. 527.

(3) T.S. de Sisto, F.L. Carr :

Technical Report WAL TR 323 — 4/1, décembre 1961.

(4) R. Castro et J.J. de Cadenet :

« Caractéristiques mécaniques de joints soudés en tôles écrouies d'aciers 18-10 »,

Revue de Métallurgie, septembre 1965, p. 791-801.

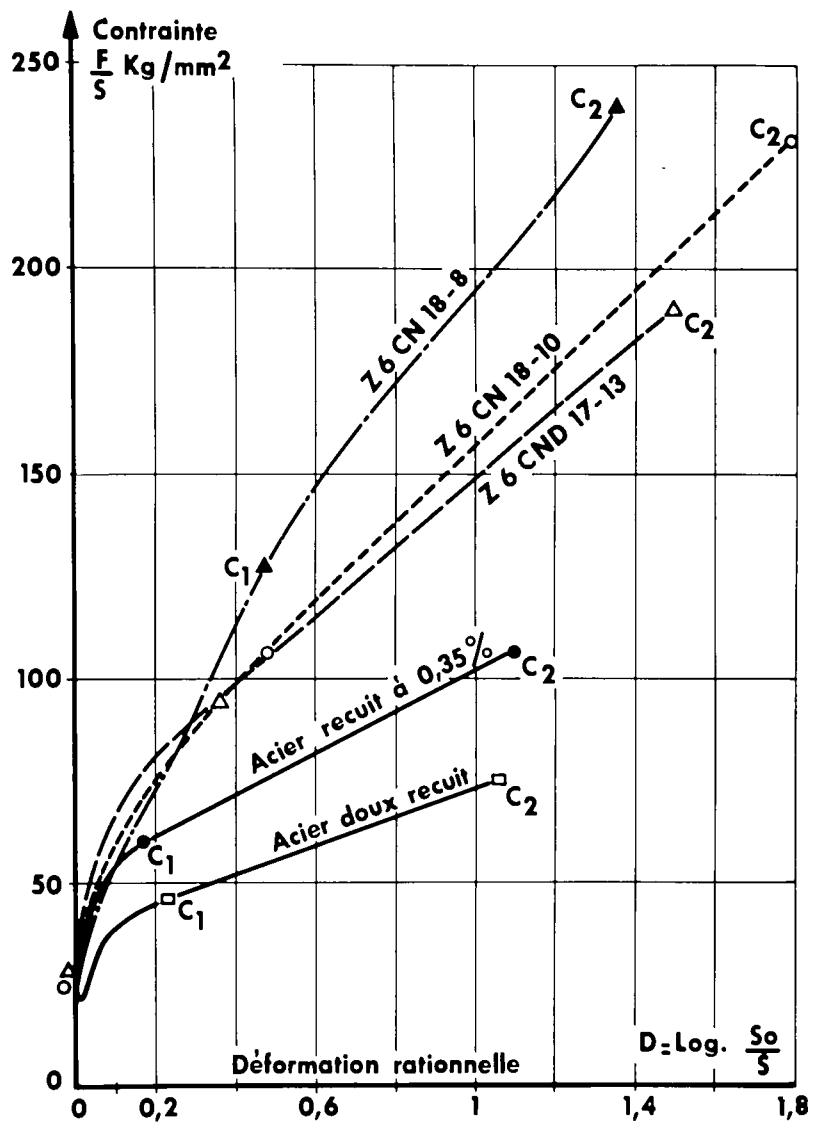


Fig. 1 — Courbes rationnelles de traction d'aciers ordinaires et d'aciers inoxydables austénitiques

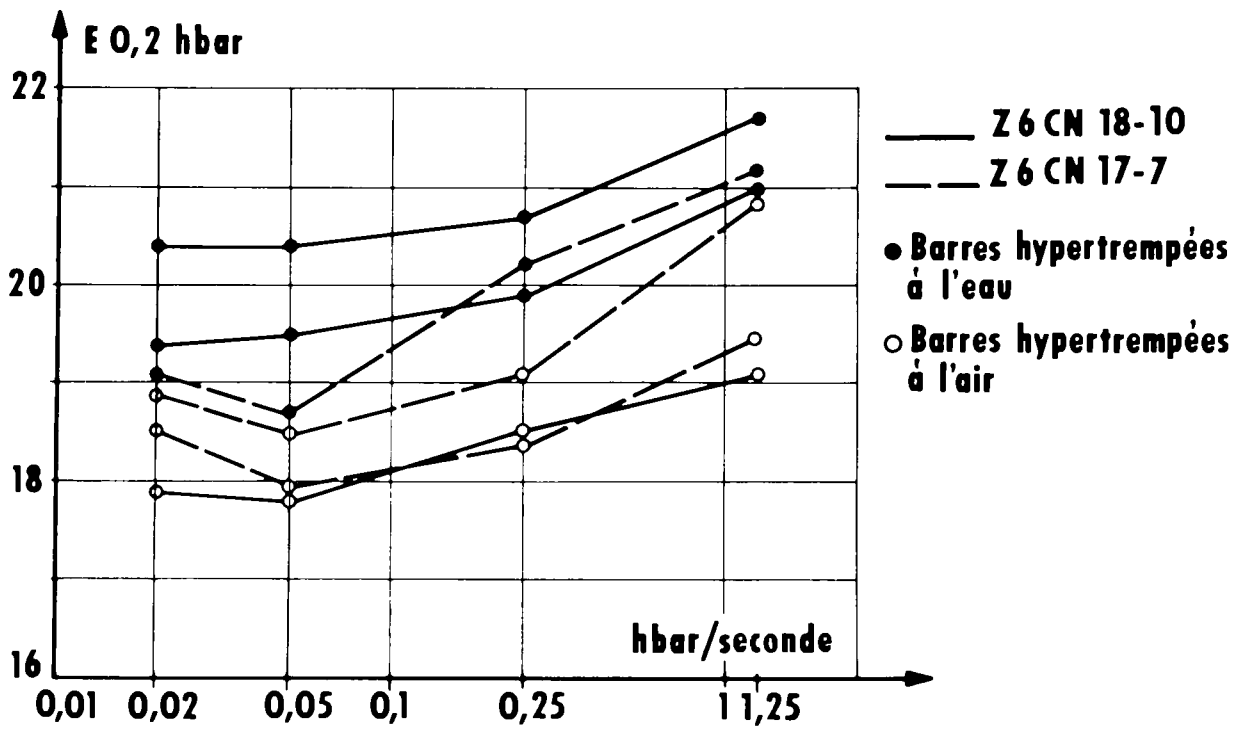


Fig. 2 — Influence de la vitesse de traction sur la mesure de $E_{0,2}$

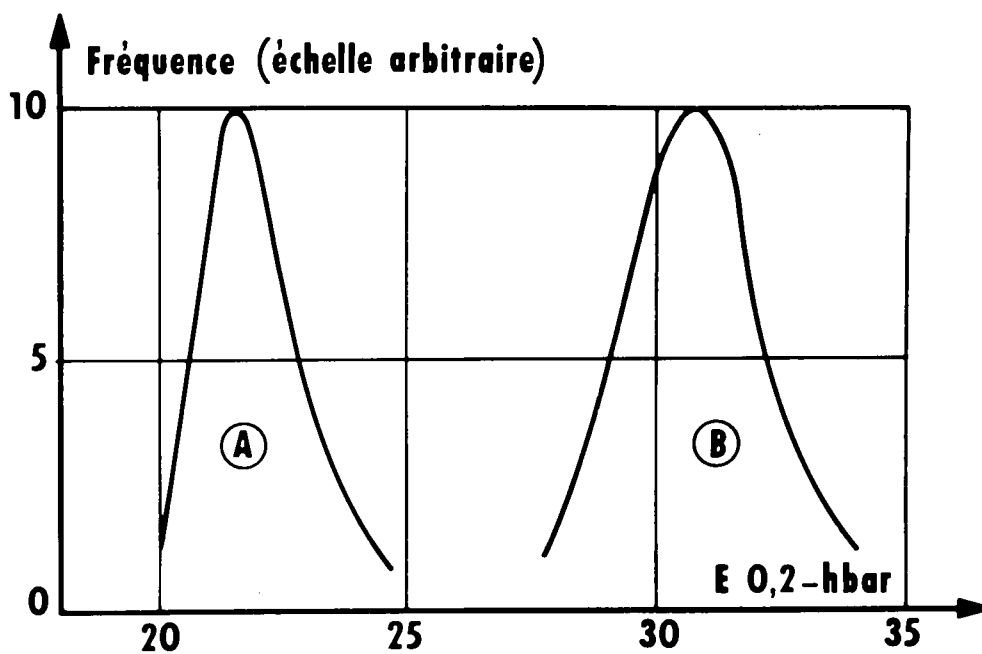


Fig. 3 — Tôles d'acier Z3 CN 18-10

- (A) Tôles hypertrempées et planées
- (B) Tôles hypertrempées et glacées

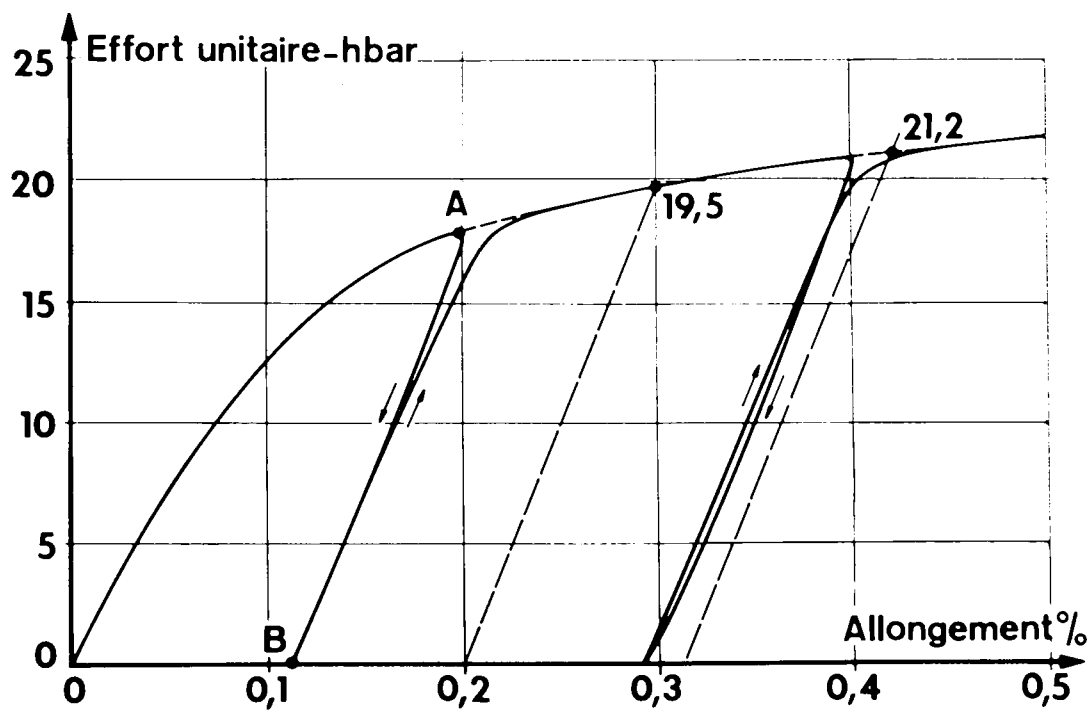
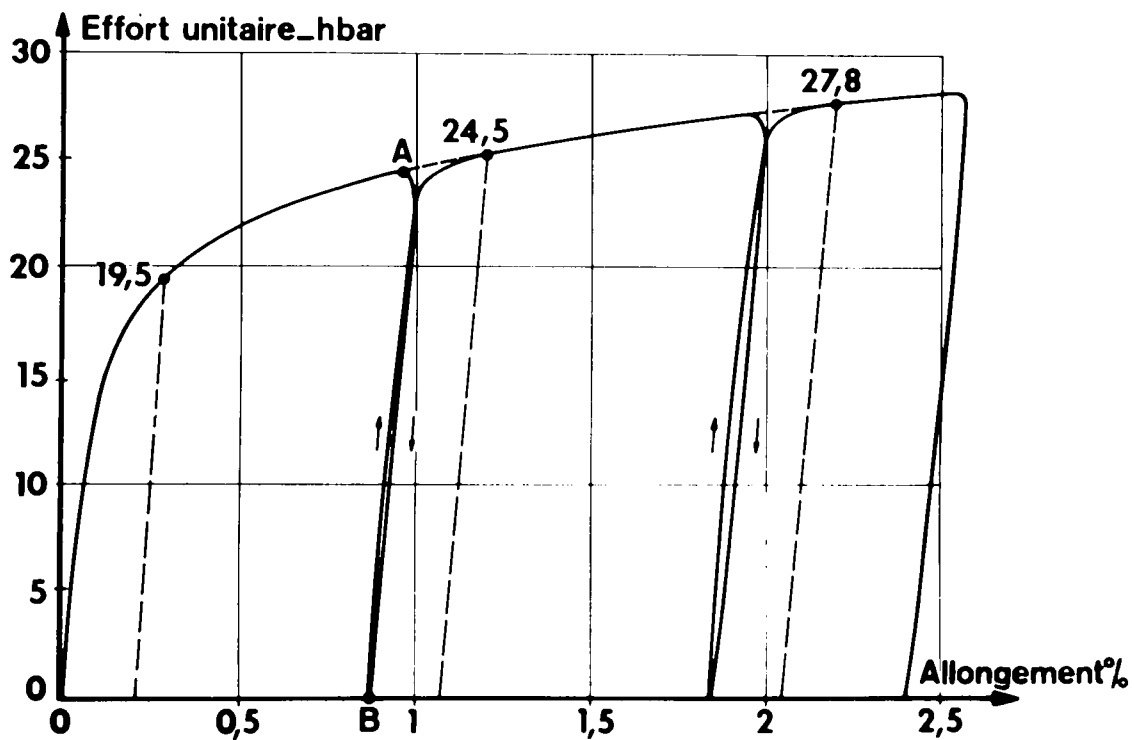


Fig. 4 — Acier Z6 CN 18-10 hypertrempé à 1 100°C - Courbes de traction avec décharges

Fig. 5 — Acier Z6 CN 18-10 hypertrempé à 1 100°C - Courbes de traction avec décharges



Prof. Dr.-Ing. K. SCHAAR
Technischer Überwachungs-Verein Essen e.V.
Essen (Deutschland)

Vergleiche von nationalen Sicherheitsvorschriften in Europa für Höchstdruckanlagen

In diesem Jahrzehnt blicken mehrere Überwachungsorganisationen auf ein hundertjähriges Bestehen zurück. Sie wurden gegründet, weil sich die Gemeinschaft, vertreten durch den Staat, gegen Schäden absichern wollte, deren Auswirkungen im Maße der damals vor allem in Dampfkraftanlagen aufkommenden Zusammenballung von Energie wuchs. Auf die unterschiedliche Erscheinungsform dieser Überwachungs- oder Kontrollorganisationen als staatliche Institution, Versicherungsgesellschaft oder Selbstverwaltungsorgan der Wirtschaft möchte ich hier nicht eingehen, ebensowenig auf den Charakter der Vorschriften, die erstellt wurden als Vorschriften des Staats oder der Berufsgenossenschaften oder der Versicherungen. In allen Fällen gaben sie Richtlinien für die Konstruktion und Berechnung der Bauteile, für die Auswahl der Werkstoffe und ihre Prüfung, für die Herstellung und ihre Überwachung, für die Sicherheitseinrichtungen und die Betriebsbedingungen und deren regelmäßige Kontrolle. Den Vorschriften liegen vor allem Erfahrungen zugrunde; lediglich für die Formulierung und Einbeziehung von Konstruktions- und Herstellungsregeln wurden und werden die Ergebnisse der technisch-wissenschaftlichen Forschung berücksichtigt.

Bei dieser Konzeption ist es nicht verwunderlich, daß all diese Vorschriften einen konservativen Geist vertreten; sie können von den im Sinne der Schadensverhütung bewährten Regeln nur dann abgehen, wenn durch die Änderung mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit keine Vergrößerung der Schadenshäufigkeit zu erwarten ist. In dieser Art sind Vorschriften und Überwachungsorganisationen notwendiger Gegenpol der Entwicklung, nicht Gegner (1). Um das Tor für den Fortschritt offenzuhalten, ist in den Vorschriften fast aller Länder die Ausnahme von der Regel zugelassen, wenn die Überwachungsorganisation aus dem Ergebnis besonderer Untersuchungen oder Prüfungen gutachtlich mindestens die gleiche Sicherheit ableiten kann, die für den Regelfall besteht (2).

Aus dem eben Gesagten ergibt sich, daß die nationalen Sicherheitsvorschriften für Hochdruckbehälter, die ich vergleichen will, nur den Regelfall abdecken, nicht aber die extremen chemischen und physikalischen Beanspruchungen, die das Leitmotiv dieses Kongresses sind. Da auf ihnen jedoch die Entscheidungen der nationalen Überwachungsorganisationen in den Ausnahmefällen aufbauen, ist auch ihre Diskussion notwendig. Ich habe dabei den Vorteil, daß ich auf die ausführlichen Ausarbeitungen z.B. von Lancaster (2) (3) und der International Atomic Energy Agency (4) verweisen kann und mich auf die Diskussion der Ursachen der Unterschiede beschränken kann. Diese sind beträchtlich. So sind z.B. für einen Druckbehälter mit 1500 mm Durchmesser und einer Wanddicke von 25 mm aus einem Kohlenstoffstahl (H II) bei höchster Schweißwertigkeit folgende Betriebsdrücke üblich (3):

- 28 atü in Italien nach dem ANCC-Code
- 31 atü in United Kingdom und Frankreich
- 40 atü in Italien nach dem Supplementary Code
- 48 atü in Holland und Finnland
- 52 atü in Schweden
- 57 atü in Deutschland

Für den Druckbehälter eines Druckwasser-Reaktors, PWR, Connecticut Yankee Plant (462 MW(e)), mit einem Innendurchmesser von 3910 mm, einen Berechnungsdruck von 176 atü und

einer Kühlmittelaustrittstemperatur von 308°C, der aus einem Stahl nach ASME Spec. SA-302-B mit 270 mm Wanddicke gefertigt wurde, ergeben die verschiedenen nationalen Vorschriften (4) :

in USA	264 mm	in Deutschland	270 mm
in UdSSR	303 mm	in Norwegen	326 mm
in Schweden	336 mm	in Belgien	352 mm
und in Dänemark	396 mm Wanddicke		

Die Ursachen für diese oft großen Unterschiede sind vor allem darin zu suchen, daß in einigen Ländern die Bruchfestigkeit, in anderen die Streckgrenze als Werkstoffkennwert der Berechnung zugrunde gelegt wird und daß gegen diese Werte unterschiedliche Sicherheitsbeiwerte eingesetzt werden. Unterschiedliche Festlegungen der Werkstoffkennwerte, z.B. der unteren oder oberen Streckgrenze, und der maximal einsetzbaren Schweißnahtwertigkeit sind demgegenüber weniger von Bedeutung, bis auf wenige Ausnahmen auch die angewandten Berechnungsregeln. Lediglich bei Böden und Ausschnitten können größere Unterschiede auftreten.

Die Frage des Sicherheitsbeiwertes ist von jeher diskutiert worden, und es wurde immer wieder vorgeschlagen, ihn besser Unsicherheitsbeiwert zu nennen. Ausgehend von dem Wunsch, den Schaden — z.B. das Anfressen eines Behälters — mit einem leicht bestimmbar Werkstoffkennwert zu koppeln, wählte man die Bruchfestigkeit σ_B im Zugversuch als Grundlage und hielt die berechneten Spannungen im Betrieb bei einem bestimmten Bruchteil. Bei Stahl war lange Zeit der Sicherheitsbeiwert gegen Bruch : 4. In dieser Höhe liegt er im Regelfall noch jetzt in den USA (ASME VIII), wurde aber auch dort und in anderen Ländern mit wachsender Erfahrung reduziert, und zwar auf $S = 3,0$ in USA (ASME III) und Frankreich $S = 2,7$ in den ISO-Empfehlungen und $S = 2,35$ im United Kingdom (5).

In einigen Ländern, vor allem in Deutschland, zeigten Untersuchungen an Bauteilen und bauteilähnlichen Proben, daß das Festigkeitsverhalten sich besser zur Streckgrenze als zur Bruchfestigkeit in Relation setzen läßt. So wurden Sicherheitsbeiwerte gegen Streckgrenze üblich, zum Teil allerdings in Ergänzung zur Berechnung mit Sicherheit gegen Bruchfestigkeit ; der geringste Wert wird jeweils als zulässige Spannung angesehen. Die Sicherheitsbeiwerte gegen Streckgrenze sind wenig unterschiedlich und liegen zwischen 1,5 und 1,6, wenn nicht besonders große Unsicherheiten hinsichtlich der Werkstoffwerte oder besondere Gefährdung der Umgebung bei einem Schadensfall berücksichtigt werden müssen. Krainer (5) gibt eine Gegenüberstellung der höchstzulässigen Spannungen für verschiedene Werkstoffe in mehreren Ländern :

Stahl	σ_B kg/mm ²	$\sigma_{0,2}$	σ_{zul} in kg/mm ²					
			Deutschland (BR)	Frankreich	UK	ISO	USA	
							III	VIII
C-Stahl (H II)	≥ 41	≥ 24	16	13,7	16	15	13,7	10,2
Mn-Stahl (19 Mn 5)	≥ 52	≥ 32	21,3	17,3	21,3	19	17,3	13
Sonderstahl	≥ 75	≥ 65	43,3 ⁽¹⁾	25	33	28	25	18,75

(¹) Bei weniger als 1000 LW im spannungsarmgeglühten Zustand.

In dem Sicherheitsbeiwert soll, wie gesagt, die Schwankungsbreite in der Relation zwischen Schaden und Festigkeitskennwert erfaßt werden.

Allein für den Fall des Berstens eines Behälters durch Innendruck ohne zusätzliche Einflüsse nennt z.B. Bottema (6) acht Faktoren, deren Produkt den Gesamt-Unsicherheitsbereich ergeben :

S_1 : Unterschied in den mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes

S_2 : Unterschied zwischen den Laboratoriumsversuchen und der Praxis

S_3 : Einflüsse der Änderung der Last

- S₄ : Faktoren, die in den Formeln der Dehnungs- und Spannungsberechnung nicht berücksichtigt sind
- S₅ : Einflüsse der Herstellungsbedingungen (Schweißen, Wärmebehandlung, Toleranzen, Temperatur der Verarbeitung usw.)
- S₆ : Zeiteinfluß, Unsicherheit der Korrekturen und Extrapolationen
- S₇ : Schadensfaktor, der die Auswirkungen eines Schadens berücksichtigt
- S₈ : Alle anderen Faktoren

Der Sicherheitsbewert ergibt sich als Produkt dieser Einzelfaktoren ; kleinere Unterschiede in der Bewertung der Einzelfaktoren wirken sich auf ihn also stark aus.

Die großen Unterschiede in den Sicherheitsbeiwerten der verschiedenen Länder haben aber auch wirtschaftliche Ursachen. Das Verhältnis von Materialkosten und Lohnkosten, das in den einzelnen Ländern unterschiedlich ist, beeinflußt die Tendenz, ob man durch scharfe Kontrollen und durch sehr sorgfältige Berechnung und Herstellung das Produkt der Unsicherheitsfaktoren verringert oder ob man durch eine geringere rechnerische Beanspruchung des Werkstoffes und damit durch einen höheren Materialeinsatz auch mit erleichterten Fertigungs- und Prüfbedingungen ausreichende Sicherheit gewährleistet. Mit der Angleichung der Wirtschaftsbedingungen in den Ländern der Wirtschaftsgemeinschaften wird dieser Gesichtswinkel seinen nationalen Charakter verlieren, trotzdem aber nicht bedeutungslos werden. Wir werden unterscheiden müssen zwischen Massendruckbehältern mit normalen Beanspruchungsverhältnissen, gefertigt aus niedriglegierten Werkstoffen, und Hochdruckbehältern oder Apparaten mit besonderen Beanspruchungen, die den Einsatz hochwertiger Werkstoffe verlangen. Bei den ersteren ermöglicht ein größerer Materialeinsatz bei höherem Sicherheitsbeiwert erleichterte und damit wirtschaftlichere Fertigungsmethoden. Bei den letzteren lohnt sich ein hoher Aufwand bei der Konstruktion, der Fertigung und der Kontrolle, wenn sie zu einer Verringerung der Werkstoffkosten führt. In einigen Fällen wird sie sogar notwendig sein, um überhaupt Apparate für bestimmte Verfahren realisieren zu können.

Auf dem Gebiet der normalen Druckbehälter wird man sicher durch eine Abänderung der bestehenden konservativen nationalen Vorschriften im Sinne einer Harmonisierung dem Wunsch des Zusammenwachsens der Wirtschaftsräume Rechnung tragen. Hier verdient das „Projet de recommandation concernant la construction et la réception des appareils sous pression en acier fixes et demi-fixes“ du Colloque européen des organismes de contrôle (7), das für Druckbehälter mit Betriebstemperaturen zwischen -10° und $+400^{\circ}\text{C}$ aus unlegierten Stählen aufgestellt wurde, Beachtung. In dieser Art, als Kompromiß unter Berücksichtigung neuester Erfahrungen und Erkenntnissc, sind auch die ISO-Empfehlungen für Dampfkessel zu verstehen, die bereits erschienen und von den Länderdelegationen angenommen sind. Die Empfehlungen für Druckbehälter werden z.Z. von ISO/TC XI bearbeitet.

Gestatten Sie mir zur Überleitung zu den Gedanken über Vorschriften für Höchstdruckbehälter oder unter besonderen Bedingungen arbeitenden hochwertigen Apparaten eine kleine Abschweifung. Ich wies bereits zu Anfang auf die Gegenpoligkeit des Naturgeschehens, des Lebens und damit auch der Technik hin. Ebenso wie wir für die Beschreibung des Verhaltens der Elementarteilchen einmal den Korpuskelbegriff, ein anderes Mal den Wellenbegriff verwenden, wie wir Vorgänge in der Natur und im Leben kausal oder final betrachten, so haben wir gleichzeitig in der Technik erhaltende, reproduzierende und fortschreitend final ausgerichtete, unter Umständen Altes zerstörende Tendenzen. So sind wir als Ingenieure eingebettet im Geschehen und gleichzeitig Gestalter am Geschehensablauf, den Teilhard de Chardin in der philosophischen Betrachtung der Entwicklung des Lebens im heutigen Zeitpunkt als eine Zusammenfaltung der Menschheit zu einer in sich selbst geschlossenen höheren organischen Einheit, als den Beginn der „Planetisation“, ansieht.

Kehren wir nun zu unserem Thema zurück, so will es uns schienen, als ob durch die Angleichung der Vorschriften im CEOC-Entwurf und in der ISO-Empfehlung ein großer Schritt auf diesem Weg der Zusammenfaltung getan ist. Aber Teilhard de Chardin sagt auch : „Die wahre Vereinigung (d.h. die Synthese) verschmilzt nicht : sie differenziert.“ Dem entsprechen diese beiden

Empfehlungen weniger, da sie sich im wesentlichen bemühen, Unterschiede auszugleichen, nicht aber eine neue, in die Zukunft weisende Idee zu fixieren.

Anstöße zu einer grundsätzlichen Neugestaltung der Vorschriften kommen besonders aus dem Gebiet der höchstbeanspruchten Behälter und Apparate. Neben den bereits genannten Unsicherheiten, die den Abstand der zulässigen Spannung von dem Festigkeitskennwert des Werkstoffs bedingen, sind gerade hier noch weitere Faktoren als Schadensursache zu nennen, so z.B. nach Carlson (8) und Bottema (9) :

- Hohe plastische Verformung
- Hohe elastische Verformung
- Plastische Wechselverformung
- Korrosionsermüdung
- Spannungsrißkorrosion
- Kriechen und Relaxation
- Schlagbeanspruchung und Sprödbruchbedingungen.

Selbstverständlich sind diese Gedanken nicht neu, nur in geschlossener Form sind sie noch in keiner Vorschrift streng berücksichtigt. Hinsichtlich der Korrosion enthalten fast alle Vorschriften in irgendeiner Form den Hinweis, daß die Betreiber sich vergewissern müssen, daß der Werkstoff den Korrosionsbeanspruchungen gewachsen ist. Die Kriecherscheinungen werden seit langem durch Berechnung gegen Zeitstandfestigkeit, z.B. gegen den $\sigma_{B\ 100\ 000}$ -Stundenwert, angenähert berücksichtigt. Die plastische Wechselbeanspruchung wird im ASME-Code III (10) in die Festigkeitsrechnung einbezogen. Diesen Weg müssen wir weitergehen — und m.E. noch konsequenter weitergehen als bisher —, wenn wir die Weiterentwicklung der Technik nicht unnötig hemmen wollen. Ich habe jahrelang im Flugmotorenbau gearbeitet. Würde man dort nicht in kostspieligen Versuchen mit bauteilähnlichen Proben bei betriebsähnlichen Beanspruchungen eindeutige Aussagen über die Haltbarkeit der Bauteile ermitteln, wäre der Stand der heutigen Entwicklung nie erreicht worden. Die Ergebnisse dieser angewandten Forschung haben sich in der Folge auch für andere Anwendungsgebiete als förderlich erwiesen. Die Themen dieses Kongresses zeigen, daß auch für Druckbehälter unter extremen Beanspruchungsverhältnissen solche Untersuchungen durchgeführt werden und zu neuen Erkenntnissen führen. Ich habe den Eindruck, daß sich für mehrere Einzelfaktoren schon die Unsicherheit abschätzen läßt. Versucht man nicht, sie vereinfachend global zusammenzufassen, so wird man sicherlich zu optimalen Konstruktionen kommen. Der Mehraufwand für Überlegungen, Versuche und Rechnungen wird sich bei diesen hochwertigen Apparaten auszahlen.

Einige der Einzelfaktoren möchte ich nun besonders betrachten :

Da wäre zuerst die Abstimmung der Sicherheit auf den Berstdruck der Behälter. Bedeutung hat sie vor allem bei zylindrischen oder kugeligen Wänden ohne Ausschnitte und dadurch bedingte Spannungskonzentrationen. In die von verschiedenen Stellen aufgestellten Formeln zur Berechnung des Berstdrucks gehen die Bruchfestigkeit σ_B , das Durchmesser Verhältnis D_a/D_i und ein vom Verfestigungsparameter n abhängiger Faktor C ein :

$$p_{\text{Berst}} = C_{(n)} \cdot \sigma_B \cdot 1/n \cdot D_a/D_i$$

Dabei sind für $C_{(n)}$ verschiedene Ansätze gemacht worden, die allerdings wie Bottema (6) und Krainer (5) zeigen, z.B.

für n	=	0,1	0,2	0,3
zwischen $C_{(n)}$	=	0,99 bis 1,07	0,91 bis 1,0	0,84 bis 0,98
schwanken. Für ein Vergleichsbeispiel seien Mittelwerte eingesetzt :		1,03	0,95	0,90

Weiter seien Werkstoffe mit

σ_B	=	80	50	60 kg/mm ²
und σ_S	=	70	32	28 kg/mm ²
		(Vergütungsstahl)	(Mn-Stahl)	(austenitischer Stahl)

verwendet. Dann ergäben sich für einen Behälter mit einem Innendurchmesser von 2000 mm und

einem Betriebsdruck von 200 atü bei einheitlicher Berstsicherheit von 2, wie Uebing (11) für zähe Werkstoffe vorschlägt, Wanddicken von

$$s_1 = 50 \quad 88 \quad 77 \text{ mm.}$$

Bei einer Berechnung mit dreifacher Sicherheit gegen Bruchfestigkeit (10) ergäben sich die weit größeren Wanddicken von

$$s_2 = 78 \quad 128 \quad 105 \text{ mm.}$$

Setzt man die Streckgrenze mit 1,5facher Sicherheit ein, erhält man als Wanddicke

$$s_3 = 44 \quad 98 \quad 113 \text{ mm.}$$

Der Vergleich macht die Bedeutung der Berechnung mit Berstsicherheit gerade für hochfeste und korrosionsfeste Apparate deutlich. Die Berechnungen gegen Berstdruck in dieser Form setzen einen weitgehend homogenen Werkstoff bei gleichmäßiger Auslastung voraus. Berstversuche an geschweißten Druckgasflaschen aus einem weichen Kohlenstoffstahl mit einem Verfestigungsexponenten $n \cong 0,2$, für die man ein $C_{(n)}$ von etwa 0,95 erwarten sollte, ergaben bei zweiteiligen Flaschen mit D/L von $\sim 0,6$ $C_{(n)}$ -Werte zwischen 0,98 und 1,62. Die dickere und festere Rundnaht führte in einigen Fällen zu dieser Haltbarkeitssteigerung im Berstversuch. Anders war es bei dreiteiligen Flaschen mit einem $D/L \cong 0,3$, bei denen die Risse parallel zur Längsnaht auftraten. Die $C_{(n)}$ -Werte lagen mit 0,85 bis 0,98 im Mittel etwas unter den theoretisch zu erwartenden.

Teilweise noch geringere $C_{(n)}$ -Werte ergaben Versuche an längsnahtgeschweißten Rohren (12), nämlich 0,76 bis 0,98 gegen ein $C_{(n)}$ von 1,02 für nahtlose Rohre aus gleichem Werkstoff. Die in vielen Vorschriften übliche Schweißnahtwertigkeit von $v = 0,7$ und $0,8$ für nicht durch Arbeitsproben und mit zerstörungsfreien Verfahren geprüfte Schweißungen erscheint in dieser Sicht als durchaus berechtigt.

Die gleichen Versuche zeigen aber auch, daß bei pulsierender Beanspruchung sich eine weitgehend andersartige Bewertung ergibt. Schweißfehler und Risse geringer Länge, die keine wesentliche Querschnittminderung darstellen und den Berstdruck kaum verringern, können die Zahl der ertragbaren Beanspruchungszyklen wesentlich verringern. Nach den Versuchen in (12) haben z.B. bei einem pulsierenden Innendruck entsprechend einer Nennspannung von der halben Bruchfestigkeit ungeschweißte Rohre bester Oberfläche unendliche Lebensdauer, während geschweißte Rohre bester Qualität nur 10^5 und schlechtesten noch handelsüblicher Qualität nur 10^4 Beanspruchungszyklen ertragen. In anderer Sicht liegt bei 10^4 Lastspielen der ertragene Innendruck bei dem glatten ungeschweißten Rohr nahe bei 100 % des Berstdrucks im statischen Versuch, beim gutgeschweißten bei etwa 80 % und beim schlechtesten bei nur 30 %. Diese Versuche wurden an relativ weichen Stählen durchgeführt (σ_B 42 bis 55 kg/mm²). Es ist bekannt, daß bei höheren Festigkeiten die Empfindlichkeit für Werkstofffehler und konstruktiv bedingte Kerben zunimmt und die Haltbarkeit bei pulsierender Beanspruchung noch stärker absinkt. Will man die Schwankungsbreite dieses Einzelfaktors verringern, wird man die für verschiedene Werkstoffe, verschiedene Schweißnahtformen und Qualitäten und unterschiedliche Grenzlastwechselzahlen geltende Haltbarkeit bestimmen müssen. Ein solcher Aufwand und eine solche Detaillierung ist wirtschaftlich nur vertretbar für hochwertige Apparate. Für sehr hohe Lastspielzahlen für den Bereich der Dauerfestigkeit liegen bereits viele Versuchsergebnisse vor und werden in einer sinnvollen Klassifizierung auch bereits in Berechnungsvorschriften der Luftfahrt und des Stahlbaus berücksichtigt.

Für den Druckbehälterbau mit — im allgemeinen — geringeren Lastspielzahlen sind zu wenig Ergebnisse verfügbar, um einen vertretbaren Katalog der Haltbarkeiten im Gebiet der plastischen Wechselverformung (low-cycle-fatigue) für die genannten unterschiedlichen Bedingungen aufzustellen. In den Grundzügen werden diese Gedanken jedoch bereits im ASME-Code III (10) berücksichtigt. Grenzkurven sind aber nur für zwei grob zusammengefaßte Gruppen von Stählen gegeben. Sie haben allerdings den Vorteil, daß sie auf die Ergebnisse von Versuchen mit konstantem Dehnungswechsel basieren und in dieser Form erlauben, die Rechnungen mit theoretischen Kerbfaktoren durchzuführen. Ordnet man in dieser Art auch verschiedenen Schweißnahtgestaltungen und -qualitäten Formfaktoren zu (13), kann man derartige Kurven der Auslegung verschiedenartiger Druckbehälter zugrunde legen. Aus dem Bewußtsein, daß der vereinfachende

erste Schritt im ASME-Code III noch zu ungenau ist, haben die Verfasser den Sicherheitsbeiwert von 3 gegen Bruchfestigkeit als zusätzliche Bedingung beibehalten. Es ist zu hoffen, daß mit weiter fortschreitender systematischer Ordnung der Versuchsergebnisse später allein das Werkstoffverhalten unter den einzelnen und verschiedenen Beanspruchungsarten berücksichtigt wird, nicht aber ein alle möglichen Bedingungen abgeltender Wert einer „zulässigen Beanspruchung“ (8). Dies wird die wirtschaftliche Fertigung hochwertiger Apparate erleichtern und zum Teil überhaupt erst fortschrittliche Verfahrenstechniken ermöglichen — und das bei vollem Einverständnis der Überwachungsorganisationen.

Die Auswirkung der Auslegung aufgrund der pulsierenden Beanspruchung auf die zulässigen Beanspruchungen und damit auf die Wanddicke möchte ich an den bereits bei der Behandlung des Berstdrucks gewählten Werkstoffen zeigen, d.h.

für den	Vergütungsstahl	Mn-Stahl	Austenitischen Stahl
mit $\sigma_B =$	80	50	60 kg/mm ²
und $\sigma_S =$	70	32	28 kg/mm ²
für die Brucheinschnürungen von $\psi =$	60	40	70 %

vorausgesetzt seien. Nach Manson (14) ergeben sich dann für die glatten Proben Gesamtdehnungsspannen eines Belastungszyklus

$\Delta \varepsilon \left\{ \right.$	für 10 ³ Lastwechsel	2,0	1,4	2,5 %
	für 10 ⁵ Lastwechsel	0,48	0,26	0,45 %

Diese Werte stimmen gut mit den zulässigen Spannungsausschlägen nach ASME-Code III überein, wenn man 10fache Lebensdauer als Sicherheit ansetzt, also die Betriebslastwechsel auf 10² bzw. 10⁴ begrenzt.

Legt man nun für die Spannungskonzentrationen durch Ausschnitte oder durch Stumpfschweißnähte üblicher Druckbehälterqualität eine theoretische Formzahl von $K_t = 3$ zugrunde und berücksichtigt, daß durch die bei der Wasserdruckprobe oder der Erstbelastung im Bereich der Spannungsspitzen entstehenden Druckeigenstressungen die pulsierende Beanspruchung zu einer Wechselbeanspruchung mit geringer Mittelspannung wird, ermittelt man die zulässige Dehnung

in der ungestörten Wand, indem man $\Delta \varepsilon$ durch K_t teilt. Die nach der Formel $\sigma_a' = \frac{\Delta \varepsilon (N)}{K_t} \cdot E$

berechenbare fiktive zulässige Nennspannung liegt bei quasi statisch beanspruchten Behältern (bis $N = 10^2$) über der Bruchfestigkeit. Selbst bei einer Formzahl $K_t = 5$, die man scharfen Kerben oder fehlerhaften Schweißnähten zuordnen könnte, bleibt die fiktive Spannung über der Bruchfestigkeit. Bei einer Nennbeanspruchung von $\frac{2}{3} \sigma_S$ wären noch Formzahlen von $K_t = 9$ beim hochfesten Stahl und weit höhere beim Mn-Stahl und vor allem beim austenitischen Stahl zulässig. Bei Behältern mit häufigen Betriebsunterbrechungen ($N = 10^4$) dagegen liegt schon bei $K_t = 3$ die zulässige Nennbeanspruchung unter der Streckgrenze.

In der Tabelle 1 sind noch einmal die zulässigen Spannungen bei Berechnung mit Sicherheit gegen Bersten und Sicherheit gegen Ermüdungsbrüche gegenübergestellt. Sie macht es offensichtlich, daß bei der Berechnung gegen einen Festigkeitskennwert einerseits in vielen Fällen ein zu hoher Materialaufwand getrieben wird, andererseits bei extremen Bedingungen die Sicherheit des Bauteils nicht gewährleistet ist. Für die bereits erwähnten, von Wellinger (12) untersuchten geschweißten Rohre geringster Haltbarkeit müßte ein $K_t = 8$ in die Festigkeitsrechnung eingesetzt werden, um ausreichende Haltbarkeit zu gewährleisten. In erster Annäherung lassen sich sicher auch die Einflüsse korrodierender Medien auf die Ermüdung durch — meist sehr hohe — Formfaktoren berücksichtigen; gerade hier wird es aber notwendig sein, echte Versuchsergebnisse unter betriebsähnlichen Bedingungen hinsichtlich Werkstoff und Medium zur Grundlage zu nehmen.

Einen für die Sicherheitsbestimmungen bedeutenden Komplex, die Sprödbrechtsicherheit, kann ich in dieser Betrachtung unberücksichtigt lassen, da er im Rahmen der Referate der Fachgruppe II ausgiebig behandelt wird. Für den hier durchgeführten Vergleich der Festigkeitskennwerte, die den Berechnungen zugrunde gelegt werden, ist aber vielleicht der Hinweis auf die Versuche an großen gekerbten und ungekerbten, geschweißten und ungeschweißten Platten angebracht. Sie zeigen, daß auch im Temperaturbereich, in dem die Stähle mindere oder geringe Zähigkeit aufweisen, die ertragenen Nennbruchspannungen kaum unter der Streckgrenze lagen, wenn die Platten ungeschweißt oder nach dem Schweißen spannungsarm geglüht waren (15). Auch in dieser Sicht erhält die Berechnung mit Sicherheitsbeiwerten gegen die Streckgrenze in einigen Fällen eine Berechtigung.

Will man die Werkstoffe besser ausnutzen, ohne die Sicherheit der Bauteile zu beeinträchtigen, muß man, wie schon gesagt, den Herstellungsaufwand und den Prüfaufwand vergrößern. Hinsichtlich der Festigkeitskennwerte muß man eventuell sogar an eine Änderung der Prüfmodalitäten denken. Obgleich z.B. Zugfestigkeit und Dehnung gemessen werden, fällt die Entscheidung lediglich im Sinne einer Ja-Nein-Probe. Die Anwendung der statistischen Auswertung im Rahmen der messenden Prüfung, wie sie in anderen Sektoren schon verbreitet und in Abnahmeregeln gefaßt ist, z.B. in den USA durch den „Military Standard 414“ (16), könnte hier helfen, den Unsicherheitsabstand zu verringern (17). Entspricht z.B. der Gewährleistungswert der Bruchfestigkeit von 40 kg/mm² der unteren Grenze des 95 %-Vertrauensbereichs und liegt die obere Grenze für eine Qualität bei 50, für eine andere bei 60 kg/mm², so wäre durch eine stichprobenweise Ja-Nein-Prüfung kaum sicherzustellen, daß nicht 1 % der abgenommenen Bauteile nur Bruchfestigkeiten von 38,5 bzw. 37 kg/mm² aufweisen. Eine an den Gesetzmäßigkeiten der Statistik orientierte messende Prüfung, wobei die laufenden Betriebsprüfungen bei der Abnahme berücksichtigt werden, kann unter Umständen zu größerer Sicherheit in der Beurteilung der Bauteilfestigkeit führen als die isolierte Prüfung des Einzelstücks.

Ich möchte es bei den Ausführungen über diese wenigen Einzelfaktoren des Problems „Sicherheit“ bewenden lassen. Es wird schwer sein, sie in nationalen Vorschriften zu berücksichtigen, die dem gegebenen wirtschaftlichen Status weitgehend Rechnung tragen müssen. Auch bei der Angleichung von Vorschriften im internationalen Rahmen in Form eines Kompromisses werden sie zwar eine Orientierung ermöglichen, jedoch kaum in eindeutiger Form Eingang finden.

Gegenpol zu dieser aus dem Gegebenen weiterschreitenden Entwicklung kann die Synthese der vielen Analysen, von denen ich nur wenige erwähnen konnte, sein. Wird sie final betrachtet, als Ziel, so kann sie sich in erster Linie darauf beschränken, die Bruchwahrscheinlichkeit bei verschiedenen Beanspruchungen für definierte Werkstoffeigenschaften zu bestimmen. Es wird dann zwischen den verschiedenen Ländern wenig Meinungsunterschiede geben, welche sehr geringe Bruchwahrscheinlichkeit bei einzelnen Gefährdungsgraden notwendig ist, z.B. einerseits bei einem Bremsluftbehälter, andererseits bei einem Reaktordruckgefäß. In diesem, theoretische und empirische Gesetzmäßigkeiten zusammenfassenden „Code“ sollte man möglichst wenig Vereinfachungen zulassen. Diese bleiben dem zweiten Schritt vorbehalten, in dem unter stärkerer Beachtung der wirtschaftlichen Notwendigkeiten für bestimmte Gruppen von Bauteilen oder für bestimmte Beanspruchungsverhältnisse Vorschriften für den Regelfall ausgearbeitet werden, die auf möglichst wenig, aber nachprüfbar Kriterien aufgebaut sind. Im Einzelfall hat dann der Sachverständige immer die Möglichkeit, mit erhöhtem Rechen- und Prüfaufwand festzustellen, ob trotz Abweichungen vom Regelfall nach den genaueren, stärker analysierenden international anerkannten Regeln der Technik, dem „General-Code“, ausreichende Sicherheit gewährleistet ist.

Ich hoffe, mit diesem Referat die Leitlinie der bestehenden internationalen Zusammenarbeit richtig wiedergegeben und genügend Ansatzpunkte für eine lebhaftige Diskussion auf diesem IV. Internationalen Stahlkongreß gegeben zu haben; wenigstens war dies mein Bemühen.

LITERATUR

- (1) L. Armand : „ Philosophie et Prospective des Contrôles ”, APAVE 48 (1967) Nr. 159, S. 39/40.
- (2) J.F. Lancaster : „ Pressure Vessel Steels — US vs. Europe ”, Hydrocarbon Processes 43 (1964) Nr. 10, S. 161/170.
- (3) J.F. Lancaster : „ A comparison of United States, European and British Commonwealth Codes for the Construction of Welded Boilers and Pressure Vessels ”, ASME-Publication Paper 61-SA-40.
- (4) „ Pressure Vessel Codes : Their Application to Nuclear Reactor Systems ”, International Atomic Energy Agency, Technical Reports Series No. 56, 1966.
- (5) H. Krainer : „ Bruchverhalten der Werkstoffe und Sicherheit im Bauteil ”, Materialprüfung 8 (1936) Nr. 1, S. 1/7.
- (6) J. Bottema : „ Pressure Vessel Design and Plasticity ”, Document IIS/IIW-165-65 (ex. doc. XI-92-63).
- (7) Herausgegeben vom Groupement des associations de propriétaires d'appareils à vapeur et électriques.
- (8) W.B. Carlson : „ Pressure Vessel Design Requirements in the Future ”, IIW Doc. XI-72-61.
- (9) M.J. Bottema : „ Fundamentals of Pressure Vessel Design ”, IIW Doc. XI-121-65 (ex. doc. XI-106-64).
- (10) „ ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Section III, Nuclear Vessels ”.
- (11) D. Uebing : „ Forderungen an die Eigenschaften von Werkstoffen für Reaktor-Druckbehälter... ”, Nuclear Structural Engineering 3 (1966) S. 421/31.
- (12) K. Wellinger und M. Liebrich : „ Verhalten unter Pulver geschweißter Rohre bei schwellendem Innendruck ”, Schweißen und Schneiden 18 (1966) Heft 8.
- (13) B.F. Langer : „ Design of Pressure Vessels for Low-Cycle-Fatigue ”, Transactions of ASME, Paper No. 61-Wa-18.
- (14) S.S. Manson : „ Fatigue, A Complex Subject — Some Simple Approximations ”, Experimental Mechanics 5 (1965) Nr. 7, S. 193/226.
- (15) K. Rühl : „ Zur Frage des Sprödbruchs ”, VDI-Zeitschrift 104 (1962) Nr. 27, S. 1389/93.
- (16) Military Standard 414, Sampling Procedures and Tables for Inspection by Variables for Percent Defective. Washington.
- (17) E. Rossow : „ Anwendung statistischer Verfahren für die Güteüberwachung und Werkstoffentwicklung ”, Stahl und Eisen 71 (1951) Nr. 13, S. 649/64.

Tabelle 1

Vergleich zulässiger Spannungen bei der Berechnung mit Sicherheiten gegen Bersten und gegen Ermüdungsbrüche bei einem Behälter von 2000 mm Innendurchmesser und 200 atü Innendruck

	Werkstoff	Vergütungsstahl	Mn-Stahl	Austenitischer Stahl
Festigkeitsangaben	Bruchfestigkeit σ_B kg/mm ²	80	50	60
	Streckgrenze σ_S kg/mm ²	70	32	28
	Brucheinschnürung ψ %	60	40	70
	Verfestigungsexponent n	0,1	0,2	0,3
Zulässige Beanspruchung in kg/mm ² bei maximal 10 000 Betriebsunterbrechungen und einer $\frac{N_{\text{Bruch}}}{N_{\text{zu1}}} = 10$ Sicherheit	σ_p bei S = 2 gegen Berstdruck	41,6	24,3	27,3
	σ_B/σ_p	1,92	2,06	2,20
	σ_S/σ_p	1,69	1,32	1,03
	σ_{a1} für $K_t = 3$	34	18,3	30
	σ_B/σ_{a1}	2,35	2,72	2,00
	σ_S/σ_{a1}	2,06	1,75	< 1,0
	σ_{a2} für $K_t = 5$	20	11	18
	σ_B/σ_{a2}	4,00	4,55	3,33
	σ_S/σ_{a2}	3,50	2,91	1,56

Beiträge und Stellungnahmen der Kongressteilnehmer
Communications et interventions des participants
Comunicazioni e interventi dei partecipanti
Bijdragen en gedachtenwisseling van de congresleden
Delegates' papers and comments

Diskussionsbeitrag von Dr.-Ing. F. BRÜHL

Im Vortrag der Herren Spähn und Class ist bereits deutlich zum Ausdruck gekommen, welche hohen Anforderungen an Bauteile dieser chemischen Höchstdruckanlagen gestellt werden.

1. Es handelt sich hierbei im Allgemeinen um Rohre mit außerordentlich dicken Wandstärken und für die Fertigung kommt sehr ungünstig dazu, daß normalerweise aus konstruktiven und apparatebautechnischen Gründen, Längen von 10 Meter verlangt werden. Derartige Rohrlängen sind bei diesen hier vorliegenden Abmessungen sowohl bearbeitungsmäßig in der Werkstatt sehr schwer zu handhaben.

2. Sie sind vergütungstechnisch sehr schwierig zu handhaben, und gerade wenn wir fragen, welche Eigenschaften für die Haltbarkeit derartiger Bauteile besonders wichtig sind, dann ist es

a) die Reinheit des Stahls

b) die absolut fehlerfreie Innenoberfläche, von deren Fehlerfreiheit man sich durch zerstörungsfreie Prüfungen der verschiedensten Art überzeugen muß und

c) die Gleichmäßigkeit der Vergütung.

Contribution by Mr J. CALDWELL

With regard to the paper on "High Yield Point Steels for the Fabrication of Pressure Vessels" by Prof. Verbraak and his colleagues I would like to draw your attention to the sample of Colvilles Ducol W.30 quoted in Table I.

I have prepared a slide which compares the chemical composition and mechanical properties of this sample with the Ducol W.30 specification and also the chemistry and properties of a typical sample of 1" thick plate normalized from 900 °C and tempered for 2 hours at 650 °C, this being the normal heat-treated condition for this quality.

First of all, with regard to the chemical composition, it will be noted that the sample quoted in the paper has a molybdenum content of more than twice the specified maximum and there appears to be no vanadium. Ducol W.30 Grade A is a CrMoV steel having a vanadium content normally in the region of 0.08 %. The phosphorus content is also exceptionally high, the normal usually being in the region of 0.25 %.

It will also be noted that while the tensile properties met the minimum specified values the notch toughness is well outwith the specified minimum of 20 ft.lb. at 0 °C.

It is obvious, therefore, that the sample quoted is not Colvilles Ducol W.30. A typical composition and properties for 1" thick plate is shown on the slide. Unfortunately we have as yet

no Robertson crack arrest data for this quality but it will be noted that the temperature for 20 ft.lb, in the Charpy Vee-Notch Impact test is -20°C and it would be expected that the Robertson crack arrest temperature would be much lower than the value quoted in Prof. Verbraak's paper although it is not likely to be as low as the values quoted for the other normalized and tempered steels in Table I.

It is worth noting however that many thousands of tons of Ducol W.30 Grade A have been used successfully in thick walled boiler and pressure vessel applications.

To meet the increasing demand by customers for steels having increased resistance to brittle fracture, however, Colvilles have developed a second grade of Ducol W.30 known as grade B. It will be noted from the slide that this grade is lower in carbon and manganese to improve the notch toughness and the strength maintained by addition of nickel without a deterioration in notch toughness. Niobium is added to give increased grain refinement again with an improvement in notch toughness. To date very little of this steel quality has been type tested but typical properties for a 1" thick plate are shown in the slide where it can be seen that the impact and Robertson Crack Arrest properties are much improved and compare favourably with the other normalized and tempered steels shown in Table I.

Colvilles Ltd. Ducol W 30

Ducol W 30 Grade A

	C %	Si %	S %	P %	Mn %	Ni %	Cr %	Mo %	V %	Thickness (Inches)	Y. S. (Kf/mm ²)	U. T. S. (Kf/mm ²)	C. A. T. (°C)	Temp. for 20 Ft lb (°C)
Steel quoted in paper14	.18	.03	.05	1.30	.13	.61	.64	—	/	53	67	+ 38	+ 39
Ducol W 30 grade a (max.)	.17	.30	.05	.05	1.50	.30	.70	.28	.10	/	47 (min.)	60 (min.)	—	0
Ducol W 30 grade a (typical)	.15	.19	.029	.022	1.30	—	.64	.26	.08	/	54	67	—	- 20

Ducol W 30 Grade B

	C %	Si %	S %	P %	Mn %	Ni %	Cr %	Mo %	V %	Nb %	Thickness (Inches)	Y. S. (Kf/mm ²)	U. T. S. (Kf/mm ²)	C. A. T. (°C)	Temp. for 20 Ft lb (°C)
Specification (max.)	.15	.50	.05	.05	1.30	1.0	.70	.28	.10	.10	/	47 (min.)	60 (min.)	—	- 40
Example	.125	.38	.015	.019	1.23	0.8	.65	.27	.08	.03	/	49	66	- 15/- 20	- 50

Discussiebijdrage van de heer H.C. van ELST

Een bepaalde plaat van dit staal (Ducol W30) is door ons onderzocht en naar aanleiding van de vermelde proeven is inderdaad met Colvilles Ltd - Glasgow contact opgenomen. Het was ook voor ons verrassend te constateren dat de stoptemperatuur en de over-

gangstemperatuur hoger uitkwamen dan men wellicht mocht verwachten. Opgemerkt kan worden, dat de maximale kerfslagwaarden bijzonder goed waren.

Voor het aspect van het gevaar voor brosse breuk is overigens niet alleen de stoptemperatuur of de overgangstemperatuur belangrijk, maar speelt tevens het begrip scheurtaaiheid (fracture toughness) een belangrijke rol. Of dit staal normalerwijze lagere stoptemperaturen vertoont dan wij gevonden hebben, kon niet uit de geringe serie proeven die wij konden doen met de beperkte hoeveelheid staalplaat, die ter beschikking verkregen werd, geconcludeerd worden, doch lijkt ons alleszins waarschijnlijk.

DIALOG

In der Diskussion, bei der mehrere Teilnehmer das Wort ergriffen, wurden folgende Punkte hervorgehoben :

1. Das Thema beinhaltet *Stahlauswahl*, bisher wurde nur von *Eigenschaften* gesprochen.
2. Zäher Werkstoff wird bevorzugt, *nicht* spröder oder hochgezüchteter, insbesondere für chemische Anlagen und Hochdruckanlagen, nicht nur wegen der Mehrschichtigkeit, sondern wegen der vielen anderen Beanspruchungen in der Chemie.
3. Die Stahlauswahl sollte nur in engster Zusammenarbeit mit dem Anlagenbetreiber, der die Verhältnisse am besten kennt, getroffen werden.
4. Durch Untersuchungen und ausgedehnte Forschungsarbeiten müßten Methoden zur Vermeidung der Unternahtrissigkeit gefunden werden, die bisherigen Expertisen reichen nicht aus. Ein besonderes Augenmerk ist also auf die Verarbeitung der Stähle zu richten, insbesondere darauf, wie sich diese schweißen lassen.

Entgegnung van Dr. J. CLASS zum Vortrag von Prof. C.A. Verbraak

Auf Seite 241 des Berichts ist auf den Stahl A 542 hingewiesen in vergütetem Zustand. Die deutsche Bezeichnung dieses Stahl ist 10 CrMo 910. Es wurde darauf hingewiesen, daß in USA an Hochdruck-Hydrocrackern großer Abmessungen Wandstärke schwere und kostspielige Schäden im Bereich von Schweißungen nach ganz kurzer Betriebszeit auftraten.

Contribution by Mr D.E. WITKIN

National Forge Co.

Irvine, Pa. USA

With regard to the selection of materials, several of the papers express great concern with respect to weldability of steels for pressure vessel service.

While weldability is of importance in many cases, one should not neglect the higher strength steels which are not normally considered to be suitable for normal welded construction, but which nevertheless are suitable for high pressure vessels. They should not be discarded for consideration merely because of potential welding problems, but rather if these materials are indicated for an application, the designers should be forced to devise a suitable non-welded structure and use should be made of the best metallurgical technology.

Remarks by Mr B. CRAWSHAW

Samuel Fox & Company Limited, Midland Group, British Steel Corporation

Some of the papers discussed in Working Party I have referred to the austenitic stainless steels that are alloyed with nitrogen in order to increase the proof stress. Samuel Fox & Company Limited, Midland Group, British Steel Corporation have now produced over 100 commercial casts of nitrogen bearing austenitic steels (trade name Silver Fox Hi-proof) covering the following range of the popular austenitic grades, types 304, 304.L, 316, 316.L and 347. We have carried out extensive mechanical and corrosion testing and welding trials and it has been shown that a high proof stress is achieved consistently and that the nitrogen addition has no detrimental effects.

The Congress will be interested to know that in order to demonstrate on a practical scale the suitability of these steels in plant constructions, two experimental pressure vessels were built which compared the properties of a normal stainless steel with those of the equivalent high proof stress grade. Hi-proof 316 and normal type 316 steels were selected for the trials.

The vessels were geometrically identical except that the wall thickness of the normal steel vessel was 1.5 times the thickness of the Hi-proof vessel, effecting a considerable weight saving. The design stress was taken as the 1% P.S. divided by 1.5 in agreement with advanced design code thinking at that time and the vessel was designed to work at 38.6 Kg/cm².

Both the vessels behaved in a similar manner during test pressurization and on pressurizing to failure the Hi-proof vessel failed at 126.6 Kg/cm² and the normal vessel only 4 Kg/cm² higher at 131 Kg/cm², failure therefore occurred at approximately 3.5 times the design pressure.

Our work has shown that wherever austenitic stainless steels are used under stress there is a real possibility of achieving considerable economies when designing in nitrogen bearing high proof stress steels. The improved strength to weight ratio of these new stainless steels make them in addition competitive in certain applications with a number of other materials including stainless clad mild steel plates, aluminium and certain of its alloys and 9% nickel steel.

Each case should be treated on its merits and savings in cost up to 40% can be realized when designing in the high proof stress steels to advanced codes of practice.

Hochfeste schweißbare Baustähle

Mehrere Vorträge behandeln die hochfesten Baustähle. Sie vergleichen das Verarbeitungs- und Gebrauchsverhalten dieser Stähle mit denjenigen unlegierter Feinkornstähle. Auf dem Gebiet der hochfesten *schweißbaren* Stähle haben die niedriglegierten wasservergüteten Stähle mit 70 kg/mm² Mindeststreckgrenze inzwischen ein breites Anwendungsfeld. Vorbehalte gegenüber dieser Gruppe von Werkstoffen bestehen hinsichtlich des Aufwands bei der Verarbeitung, und zwar speziell beim Schweißen, hinsichtlich der Schwingfestigkeit und in bezug auf das Sprödbruchverhalten. Einige Erfahrungen mit dem CrMoZr-legierten Stahl N-A-XTRA sollen hier kurz beschrieben werden (Abb. 1).

Die Schwierigkeiten beim *Schweißen* hochfester wasservergüteter Stähle werden im allgemeinen überschätzt. Selbstverständlich ist ein Umlernen der Schweißer und vor allem ein Umdenken der Schweißingenieure erforderlich. Es sind aber nur wenige Gesichtspunkte zu beachten, um einwandfreie Schweißkonstruktionen zu erstellen. Stahl und Zusatzwerkstoffe müssen beim Schweißen frei von Feuchtigkeit sein, eine Forderung, die auch beim Schweißen von Feinkornstählen mit kalkbasischen Zusatzwerkstoffen gestellt wird. Beim Schweißen muß das Wärmeeinbringen begrenzt werden, um die Umwandlung des Gefüges in der wärmebeeinflussten Zone zu steuern. Das Wärmeeinbringen läßt sich ohne besonderen Aufwand niedrig halten, wenn man beim Schweißen mit Stabelektroden nicht pendelt, sondern Zugraupen schweißt und beim Unterpulverschweißen die Mehrlagentechnik anwendet. Weiterhin lassen sich über einen geeigneten Nahtaufbau die Eigenschaften der Schweißverbindung günstig beeinflussen. Der etwas erhöhte Zeit- und Kontrollaufwand wird ausgeglichen durch die Verringerung des einzubringenden Schweißgutvolumens, das mit steigender Streckgrenze und abnehmender Blechdicke zurückgeht, und zwar überproportional. Die Erstellung komplizierter Versuchskörper sowie die Verarbeitung des Stahls in der Werkstatt und auf der Baustelle haben gezeigt, daß der Mehraufwand beim Bauen in hochfestem Stahl gering ist.

Die *Schwingfestigkeit* von Stählen steigt nicht im gleichen Maße an wie die statische Festigkeit bzw. Streckgrenze. Dies gilt besonders für geschweißte und gekerbte Proben. Eine Verbesserung des dynamischen Verhaltens muß deshalb vorwiegend durch konstruktive Maßnahmen wie Vermeidung von Kerben und Vergrößerung der Wanddicke an kritischen Stellen und durch verarbeitungstechnische Maßnahmen wie Überschleifen von Schweißnähten oder Erstellen kerbärmer Schweißverbindungen erfolgen.

Im Vordergrund der Kritik an hochfesten Stählen steht die Befürchtung unzureichender Sprödbruchsicherheit. Diese Vorstellung beruht auf der Extrapolation des Verhaltens normalgeglühter unlegierter Stähle, deren Zähigkeit mit zunehmender Streckgrenze zurückgeht. Außerdem wird ein hohes Streckgrenzenverhältnis, d.h. ein geringer Abstand zwischen Streckgrenze und Zugfestigkeit mit einer erhöhten Sprödbruchneigung in Verbindung gebracht. Eine Vielzahl theoretischer Überlegungen und experimenteller Ergebnisse zeigt, daß die Vorstellung, höhere Streckgrenze und hohes Streckgrenzenverhältnis würden die Sprödbruchgefahr erhöhen, falsch ist. Wasservergütete Stähle haben trotz ihrer hohen Streckgrenze ausgezeichnete Zähigkeitseigenschaften. Die Streckgrenzenenerhöhung wird hier vorwiegend durch eine Verbesserung der Korngröße erzielt, wodurch gleichzeitig die Zähigkeitseigenschaften günstig beeinflusst werden. Eine Vielzahl von Sprödbruchversuchen hat die hohe Sicherheit des Stahls N-A-XTRA gegenüber Sprödbruch immer wieder bewiesen. Abbildung 2 zeigt für die wichtigsten Prüfmethode den Bereich, in dem die Übergangstemperaturen an vielen Blechen gefunden wurden.

Die Übergangstemperatur im Kerbschlagbiegeversuch (ISO-V-Proben) liegt unterhalb -75°C und damit um 50° besser als beim Feinkornbaustahl St 52 3 nach DIN 17 100 (Gewährleistung -20°C). Im Drop-Weight-Test wird der Riß, der in der Rißeinleitungsschweißraupe erzwungen wird, bis

mindestens -60°C arretiert. Diese NDT-Temperatur gilt auch für Schweißverbindungen dieses wasservergüteten Stahls. Dabei wurde der Kerb einmal im Bereich der Wärmeeinflußzone und bei einer weiteren Probenserie im Bereich des Schweißguts angebracht.

Das Studium der Rißausbreitung im isothermen Robertson-Test führt zu einem ähnlich günstigen Ergebnis. Die Crack-Arrest-Temperatur für den Grundwerkstoff und für die nicht spannungsarmgeglühte Schweißverbindung liegt unterhalb -50°C .

Zunehmende Bedeutung erlangt die Kohaerazieprüfung. Im Kerbschlagbiegeversuch mit extrem scharf gekerbten Proben (Kerbradius $r = 0,005\text{ mm}$) deren Kerbgrund plastisch verformt ist, findet man Übergangstemperaturen für vollständigen Mattbruch zwischen -35° und -70°C . Oberhalb dieser Temperatur kann sich ein Sprödbruch auch in dicken Blechen nicht ausbreiten. Der Übergang für 3 oder 5 kgm/cm^2 liegt bei noch wesentlich tieferen Temperaturen.

Drop-Weight-Test, Robertson-Test und Kohaerazieprüfung erfassen das Verhalten eines Stahls bei der Ausbreitung spröder Risse und sein Vermögen, einen Riß zu arretieren. Von gleicher Bedeutung ist das Studium der Rißauslösung. Hierbei werden die Bedingungen Spannung und Temperatur ermittelt, unter denen ein statischer Anriß instabil wird und in einen Sprödbruch übergeht. Die Rißauslösungstemperatur T_i kann mittels Biegeversuchen an scharf gekerbten breiten Flachproben bestimmt werden. Für N-A-XTRA 70 erhält man Rißauslösungstemperaturen von etwa -90°C . Kriterium für diese Grenztemperatur ist der Abfall der Bruchspannung. Diese steigt mit sinkender Temperatur parallel zur Streckgrenze zunächst an und fällt dann innerhalb eines engen Temperaturbereichs deutlich ab. Gleichzeitig wechselt das Bruchbild unterhalb des Kerbes von mattem zu kristallinem Aussehen.

Das Werkstoffverhalten des hochfesten Baustahls N-A-XTRA läßt sich im Spannung-Temperatur-Diagramm übersichtlich beschreiben (Abb. 3). Als Orientierungshilfe ist in das Diagramm zunächst der Verlauf der einachsigen Fließgrenze σ_F in Abhängigkeit von der Temperatur eingezeichnet. Die Bruchspannungen von Flachzugproben, die Kerben in Form von Ermüdungsrissen haben, liegen deutlich höher. Die Werte steigen mit sinkender Temperatur an und fallen in einem kritischen Bereich zwischen -80° und -90°C wieder ab.

In diesem Diagramm sind die Ergebnisse an geschweißten Großzugproben, die im Institut für Werkstofffestigkeit der Universität Gent geprüft wurden, eingetragen. Die ungekerbte Schweißverbindung in der ein ebener Spannungszustand zu erwarten ist, verformt sich bei einer Spannung von 79 kg/mm^2 . Das entspricht dem 1,15fachen der einachsigen Streckgrenze σ_F und stimmt gut mit dem nach der Gehaltänderungsenergie-Hypothese zu erwartenden Fließbeginn überein. Eine vorzeitige Verformung der Schweißverbindung des wasservergüteten Stahls wurde nicht beobachtet.

Die um 1 % verformte Probe wurde anschließend in der Wärmeeinflußzone scharf gekerbt und bei -40°C erneut belastet. Der Bruch erfolgte oberhalb der einachsigen Streckgrenze, und zwar bei der gleichen Spannung, unter der auch die kleineren gekerbten Zugproben zu Bruch gingen. In das gleiche Diagramm wurde das Resultat eines statischen Berstversuchs an einem geschweißten Druckbehälter aus N-A-XTRA eingetragen. Es handelte sich um das Modell einer Verteilung (Hosenrohr) von 1,3 m \varnothing und 19 mm Wanddicke (Abb. 4). Der Versuch wurde bei -20°C durchgeführt, ohne den Behälter vorher spannungsarm zu glühen. Makroskopisches Fließen beginnt im leicht kegelförmigen Bereich des Behälters, wenn die nach der Gehaltänderungsenergie-Hypothese berechnete Vergleichsspannung σ_v die einachsige Streckgrenze σ_F erreicht. Die Umfangsspannung σ_t liegt dann bei $1,15 \times \sigma_F$. Die Bruchspannung liegt auch hier oberhalb der Streckgrenze. Die Vergleichsspannung σ_v im Moment des Berstens entspricht der Zugfestigkeit des Stahls.

In den Aufsätzen von Schaar und Montechiaro/Somigli wird auf die Berechnung des Berstdrucks p_{Berst} von zylindrischen Behältern eingegangen. Es ergibt sich die Gleichung

$$p_{\text{Berst}} = C(n) \cdot \sigma_B \cdot \ln D_a/D_i$$

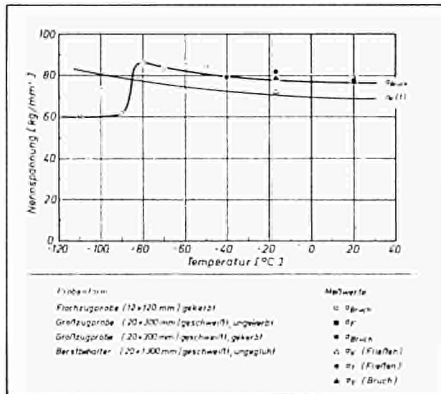
Es war zu erwarten, daß diese Gleichung auch anwendbar ist auf einen Behälter, der nicht exakt zylindrisch ist. Da für N-A-XTRA $n = 0,1$ ist, muß man für $C(n) = 1,03$ einsetzen. Der Berstdruck errechnet sich zu $p_{\text{Berst}} = 241\text{ atü}$. Gemessen wurden im Versuch 272 atü Berstdruck

Stahlmarke	Wärme- behand- lung	Chemische Zusammensetzung [%]							Mechanische Gütewerte									
		C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Mo	Zr	Streck- grenze [kg/mm ²]	Zug- festigkeit [kg/mm ²]	Dehnung [%]	Kerbschlagzähigkeit ISO-V-Kerb [kgm/cm ²]				
														longs	quers	+20°C	-20°C	
N-A-XTRA55		max 0,20	max 0,55	ca 0,75	max 0,035		50	20	0,05	55	65-80	18						
N-A-XTRA60	Wasser- vergütung	20	55	75	0,035		90	60	10	60	70-85	18	7	6	5	5	4	3,5
N-A-XTRA65		max 0,20	ca 0,55	max 0,75	max 0,035		50	20	0,08	55	75-90	17						
N-A-XTRA70		20	60	50	0,035		10	60	12	70	80-95	16						

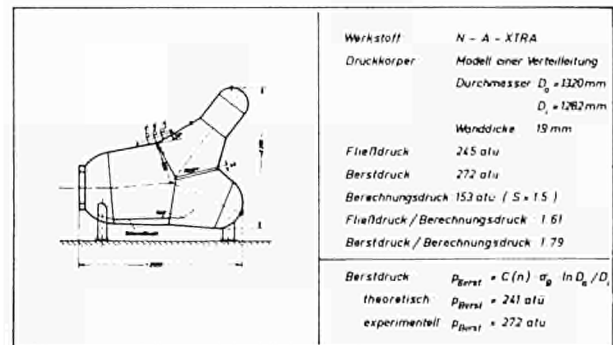
Hochfeste vergütete Baustähle — Chemische Zusammensetzung und gewährleisteteste mech. Gütewerte

Test	Probenform		Ergebnis
			-°C
Kerbschlagzähigkeit	ISO-V	T _{U 2,5}	-75 / -120
Drop-weight-Test	P2	NDT	-50 / -80
Robertson-Test (IRT)		CAT	-50 / -60
Kahterzprüfung	NO	T _{1,80}	-35 / -60
Kerbbiegeversuch	r = 0,005 mm	T ₁	-80 / -110
Kerbzugversuch	Ermüdungsritil	T ₁	-80 / -90
Drop-weight-tear-Test	r = 0,005 mm	T ₀	-35 / -50

N-A-XTRA 70 — Sprödbbruchverhalten



N-A-XTRA — Widerstand gegen Rißeinleitung



Berstversuch



N-A-XTRA — Explosion-bulge-Test

und 245 atü Fließdruck. Die Übereinstimmung kann als gut bezeichnet werden, da es sich nur um eine Näherungsformel handelt.

Der Versuchsbehälter hätte bei einem Sicherheitskoeffizienten $S = 1,5$ gegen Streckgrenze einen zulässigen Betriebsdruck von 153 atü gehabt. Damit beträgt das Verhältnis von Fließdruck zu Berechnungsdruck 1,61 und von Berstdruck zu Berechnungsdruck 1,79. Diese Werte entsprechen den Ergebnissen, die Montechiaro und Somigli an zylindrischen Behältern eines Stahls gleicher Festigkeitsstufe gefunden haben.

Das Sprödbruchverhalten der wasservergüteten Stähle vom Typ N-A-XTRA ist somit sehr genau bekannt und normalgeglühtem Feinkornstahl deutlich überlegen.

Zum Schluß möchte ich noch ein instruktives Beispiel für das Verformungsvermögen von Schweißverbindungen bringen. Ein 10 mm dickes Blech N-A-XTRA 70 mit sich kreuzenden X-Nähten wurde bei der MAK, Kiel, dem Explosion-Bulge-Test unterworfen (Abb. 5). In der Zugzone traten Dehnungen von 13% auf. Grundwerkstoff und Schweißgut nehmen diese Dehnung trotz der extrem hohen Beanspruchungsgeschwindigkeit auf, ohne daß Risse entstehen.

Kugelbehälter und Transportfahrzeuge aus vergütetem Grobblech

Mit meinen Ausführungen möchte ich anknüpfen an den Vortrag von Herrn Prof. Schaar über den Vergleich verschiedener nationaler Sicherheitsvorschriften für die Berechnung von Druckbehältern und hierzu einige Beispiele über die praktischen und wirtschaftlichen Auswirkungen anfügen, speziell im Hinblick auf die in steigendem Maße zur Verwendung gelangenden hochfesten vergüteten Baustähle.

Die Vorteile dieser Stähle lassen sich nur voll ausnutzen, wenn die zulässige Betriebsspannung auf Basis der Streckgrenze errechnet wird, da diese im Verhältnis zur Festigkeit eine relativ hohe Streckgrenze aufweisen. Der dadurch gewonnene Vorteil darf dann natürlich nicht durch Anwendung eines ungerechtfertigt hohen Sicherheitsbeiwerts zunichte gemacht werden. So wurden in Japan zwar bereits zahlreiche Kugelbehälter aus hochfesten vergüteten Baustählen konstruiert; die dort üblichen Berechnungsgrundlagen lassen jedoch nur Spannungen von 28 kp/mm^2 für diese Stähle zu, was aufgrund der Streckgrenze von 70 kp/mm^2 zumindest nach unserer Auffassung als Materialverschwendung betrachtet werden muß.

Bei der in Deutschland üblichen Berechnung von Kugelbehältern nach AD Merkblatt B 1 bzw. DIN 3396 ergibt sich nämlich bei Zugrundelegung des normalerweise verwendeten Schweißnahtfaktors von 0,9 für einen Vergütungsstahl mit einer Streckgrenze von 70 kp/mm^2 eine zulässige Spannung von 35 kp/mm^2 . Hierdurch dürfte selbst bei großen Kugeldurchmessern und hohen Betriebsdrücken nur in Ausnahmefällen eine Wandstärke über 30 mm erforderlich werden. Als Beispiel möchte ich die zwei Stadtgaskugeln erwähnen, die z. Z. aus dem hochfesten vergüteten Baustahl N-A-XTRA 70 in Madrid gebaut werden. Die beiden Kugeln, mit einem Rauminhalt von je 5000 m^3 (= etwa 22 m Durchmesser), wurden nach der Norm DIN 3396 berechnet, wonach sich aufgrund der genannten Daten und des Betriebsdrucks von 15,1 atü eine Wandstärke von 24 mm ergibt (Abb. 1). Der Konstrukteur entschied sich für die Verwendung des hochfesten Stahls, da nur auf diese Weise die Verwendung von Blechen unter 30 mm Dicke möglich war und nur so das für Wandstärken über 30 mm vorgeschriebene, mit hohen Kosten und reichlichen Fehlermöglichkeiten verbundene Spannungsarmglühen der fertigen Behälter vermieden werden konnte.

An dieser Stelle möchte ich im Rahmen der Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen über den Einsatz dieser Stähle auf das oft vorgebrachte Argument eingehen, daß die erforderliche Arbeitszeit für das Kaltkumpeln von Blechen aus hochfesten Vergütungsstählen unwirtschaftlich hoch sei: Dieses Argument wurde hier abermals durch die Praxis widerlegt, obwohl dem Verarbeiter lediglich eine Kumpelpresse üblicher Bauart mit einer maximalen Preßkraft von 1000 t zur Verfügung stand.

Die Preßzeit für ein 24 mm Blech aus N-A-XTRA 70 betrug zwar drei Stunden und war damit um etwa 50 % höher als die für ein gleich dickes Blech aus St 52 3. Es muß aber berücksichtigt werden, daß bei Verwendung von St 52 3 eine Blechstärke von 46 mm erforderlich gewesen wäre. Um ein Blech dieser Stärke und Festigkeit zu pressen, benötigt der Kunde jedoch nach früheren Betriebsaufzeichnungen mindestens vier Stunden, also eine Stunde mehr als für das vergleichbare Blech aus N-A-XTRA 70 (Abb. 2).

Weitere Vorteile, die sich für den Verarbeiter durch Verwendung des N-A-XTRA 70 und der dadurch bedingten Wandstärkenreduzierung ergaben, sollen hier nur am Rande erwähnt werden: z. B. geringere Frachtkosten, niedrigere Montagegewichte auf der Baustelle und geringeres Schweißnahtvolumen.

Abschließend soll noch kurz am Beispiel von Transportfahrzeugen aufgezeigt werden, welche weiteren Möglichkeiten die Leichtbauweise mit hochfesten vergüteten Baustählen bieten kann. Bei diesem Anwendungsgebiet ergeben sich wirtschaftliche Vorteile bereits, wenn bei der Berechnung der ASME-Code zugrunde gelegt wird, die sich aber verständlicherweise noch vergrößern, wenn — wie in Europa üblich — nach der Streckgrenze berechnet wird.

Abmessung etwa 8000 x 3000 mm

Stahlmarke	Wanddicke	Preßzeit *
St 52-3	24 mm	2 Stunden
N-A-XTRA 70	24 mm	3 Stunden
St 52-3	46 mm	4 Stunden

* nach Betriebsaufzeichnungen des Verarbeiters

Preßzeiten für das Kaltkumpeln von Blechen

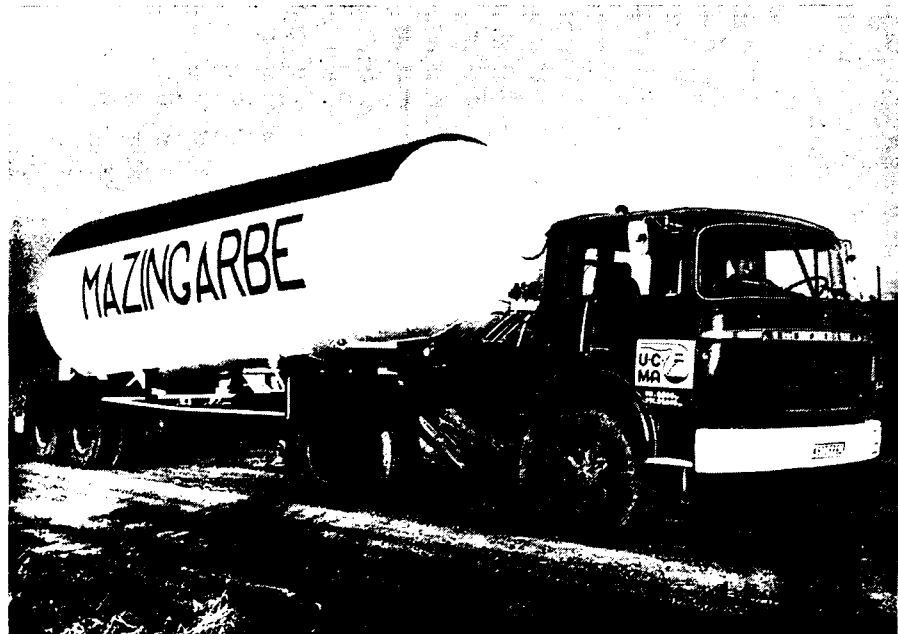
Wanddicke (s) nach DIN 3396

$$s = \frac{p \cdot D_g}{400 \cdot \frac{K}{S} \cdot v} + c$$

p = Betriebsdruck = 15,1 atü
 D_g = Durchmesser = 22,254 mm
 K = Streckgrenze = 70 kp/mm²
 S = Sicherheitsbeiwert = 1,8
 v = Schweißnahtfaktor = 0,9
 c = Korrosionszuschlag = 1,0 mm

s = 24 mm

Berechnung der Stadtgaskugeln in Madrid aus HOAG-N-A-XTRA 70



Bei Transportfahrzeugen wird Leichtbauweise nicht in erster Linie gefordert im Hinblick auf niedrigere Herstellungskosten. Der Betreiber ist meist sogar bereit, etwas höhere Anschaffungskosten in Kauf zu nehmen, wenn er dafür ein Fahrzeug mit merklich niedrigerem Totgewicht erhält. Da das Gesamtgewicht bzw. der Achsdruck für Transportfahrzeuge in allen Staaten durch Gesetze begrenzt ist, kann eine Erhöhung der Nutzlast nur durch Einsparung an Totgewicht erreicht werden.

Die Verwendung von hochfesten Stählen im Fahrgestell, also für die Längs- und Querträger, bringt bereits deutliche Gewichtseinsparungen, wie die Praxis gezeigt hat. Besonders aber bei Fahrzeugen für den Transport von Gasen unter Druck sind für die als Aufbau benutzten Zisterne so große Stahlmengen erforderlich, daß eine Wandstärkenreduzierung durch Verwendung dieser Stähle drastische Einsparungen an Totgewicht ermöglicht.

Die hier als Beispiel gezeigte Zisterne (Abb. 3) mit einem Durchmesser von 2,8 m wurde in Frankreich gebaut und besteht zu 100 % aus N-A-XTRA 70. Durch die hohen Berechnungskennwerte dieses Stahls konnte die Blechstärke im zylindrischen Teil auf 8 mm und in den Halbkugelböden, die in Form von Kalotten und Segmenten gepreßt wurden, auf 6 mm reduziert werden. Dies ermöglicht gegenüber der konventionellen Bauweise eine Einsparung von etwa 6 t Stahl; das bedeutet, bei gleichem Gesamtgewicht des Fahrzeugs können bei jeder Fahrt 6 t Gas mehr befördert werden.

Die sich daraus ergebende spürbare Senkung der Transportkosten demonstriert anschaulich die Vorteile, die sich durch den Einsatz der vergüteten Baustähle bei sinnvoller Ausnutzung ihrer hohen Festigkeitseigenschaften erzielen lassen.

Intervention von Dr. H. SPAHN

Ich möchte doch sagen, daß die Ausführungen die wir eben gehört haben, einen Teils spezieller Natur sind, anderen Teils nicht das gebracht haben, was wir eigentlich hören wollten, nämlich eine Beleuchtung der Dinge von der Sicht des Verbrauchers. Es ist, glaube ich, uns dem Kongreß nicht damit gedient, daß über Spezialitäten berichtet wird, die uns alle mehr oder weniger bekannt sind. Die Problematik liegt ganz wo anders. Ich möchte Sie fragen: Können Sie Auskunft geben über das Verhalten derartiger Stähle, beispielsweise unter den Bedingungen der Spannungsrißkorrosion? Wie schützt man sich davor? Sind Schadensfälle bekannt? Welcher Natur ist die Spannungsrißkorrosion? Welche Agenzen sind wichtig? Wie unterscheiden sich die hier so deutlich abgehobenen Stähle des speziellen Typs, oder allgemein Stähle dieser Festigkeitsstufe von anderen Stählen? Ich glaube, das würde interessieren.

Dr.-Ing. J. CLASS zum Vortrag von Prof. C.A. Verbraak

Zum Thema der Verwendung von vergüteten Feinkornstählen für Druckgefäße:

In den USA sind bei Transporttanks für flüssiges Ammoniak, die aus vergüteten Stählen hergestellt waren, umfangreiche Schäden durch Spannungsrißkorrosion aufgetreten, so daß sich das DOP (Department of Transportation) zu besonderen Vorschriften veranlaßt sah.

Selection of materials

We have been speaking this afternoon mainly about pressure vessels for the range 2000-3000 atmospheres. However there are vessels used in the petroleum and petrochemical industries that are also subject to high polyaxial stress, but for which the internal pressures lie between about 150 and 300 atmospheres. In such vessels the polyaxial stress occurs at nozzle connections and other areas of stress concentration rather than in the cylindrical part of the shell, but they none the less require consideration.

In selecting materials for pressure vessels of this type, which are normally of welded construction, the first consideration must be for safe, trouble-free manufacture and for safe, trouble-free operation. It has been my experience that delays in fabrication, due for example to weld defects, and failures in service, due for example to undetected cracks, are most likely with alloy steel and with increasing tensile strength. It is logical therefore to select for such duties a steel that has the minimum tensile strength and maximum ductility consistent with the limitations of weight, size and thickness imposed by handling facilities. High tensile steels may have many attractive properties, but from a user viewpoint the best material is a ductile steel that can be fabricated and used with the minimum risk of delays and failures.

Remarks by Mr Jan JONSON

Paper by Mr de Cadenet — Coldstretching of stainless steel

The methods of increasing the Y.S. by coldstretching has been used in Sweden for 10 years. The originator, Avesta Jernverk, has during that time made some 400 pressure vessels, mainly for the pulp industry, but also in cryogenics and other chemical industries. The installations have been made in Scandinavia, but also under inspection of Authorities in other countries. The procedure which is explained in our Inf 6831 could be summarised as follows:

- 1) The theory is based on the work hardening properties of austenitic stainless steels and their good ductility (Fig. 1)
- 2) Two methods are used
 - a) stretching of the welded vessel with hydraulic pressure at RT
 - b) use of prestretched sheets and plates plus coldstretching of the vessel, in which case the dimensional changes are minimized.
- 3) Normally 3 % - 5 % stretching is used (max. 7 % - 8 %)
- 4) The normal Y.S. value upon which the design is based is approximatively 75 % higher than for annealed material (i.e. approx. 38 kp/mm²)
- 5) For higher design temp the increase (in kp/mm²) from coldstretching is added to the elevated temp. value for annealed material.
- 6) Normally the wall thickness is thus reduced by 50 %.

For exemplification the following test is mentioned (fig. 2) :

Comparative burst tests were made on two cylindrical pressure vessels (\varnothing 600 x 900 mm) fabric-

ated with shells of annealed and prestretched sheets ($\sigma_{0.2} = 27$ and 40 kg/mm^2). Shells and heads were made from the same 4.2 mm sheet of hot rolled Type 316 + Ti. The prestretched sheet for shell "2 was 4.1 mm thick after the stretching operation.

The max. allowed operating pressure for vessel "1 was 21.5 at according to German rules, and vessel "2 would have been allowed for 36.5 at according to Avesta design rules.

In the tests were recorded deformation and straining of the shell and heads, as well as the local behaviour at the two nozzles. Breakage occurred in both cases at the nozzle reinforcement in the shell. From the measured bursting pressures could the ultimate tensile strengths be calculated to 58 (63) kg/mm^2 , which is 4 kg/mm^2 higher than in the tensile tests. The corresponding safety factors to the allowed operating pressures were then 3.7 (2.4).

The shell reached 0.2 % permanent strain at 29 (43) kg/mm^2 . The max. circumferential elongation at breakage was measured to 20 (18) %, and max. axial to 1.2 (0.7) %. Close to the fracture the local elongation was 38 (28) %, which correlates well with a measured reduction in thickness of approx. 25 %.

All four heads were dished hot from the same 4.2 mm annealed sheet. The heads without nozzle showed a max. of 6 (6) % local strain at bursting pressure, whereas the heads with nozzle reached a max. of 9 (10) % over 50 mm gauge length. Locally, just outside the reinforcements a max. of 23 (16) % was measured on 10 mm gauge length.

All welds were made with covered 316 + Nb electrodes. At the pressure test the straining of the weldmetal and the heat affected zone were studied with 2 mm strain gauges. We noted a permanent 0.2 % strain in the weld at a stress of 40 (48) kg/mm^2 , which is well above the 0.2 % yield strength of the shell.

A high strength steel, which also should be mentioned in Avesta 248 SV, with a YS of 70 and UTS of 90 kg/mm^2 . It has an austenitic-martensitic structure and an analysis of 16 Cr 5 Ni 1 Mo with low carbon. It is presented in Inf 6823.

Because of the high mechanical properties it is a very interesting alternative to the present method of overlay welding on ASTM A 302 B nuclear pressure vessels.

The absence of brittle fracture tendencies is now being investigated further in a comparative fracture toughness program in Sweden. Evaluations are also being made at UKAEA and NRL. AB Atomenergi, Sweden has made several series of irradiation tests which recently were presented at the ASTM meeting in San Francisco, June 1968. The mechanical properties after irradiation are excellent compared with the accepted pressure vessel steels of ferritic type. After irradiation at 270 °C with $4 \times 10^{19} \text{ n/cm}^2$ ($> 1 \text{ MeV}$) the YS was 97 kg/mm^2 with a uniform elongation of 12 %. The transition temperature, measured with miniature impact tests, changed from -170 to -70 °C, which should be compared with changes from ± 0 to $+ 130$ °C for ASTM A 302 B.

In summary—we, as a steelproducer and also fabricator, consider the mentioned developments as very attractive first steps in the gradual change to higher strength stainless steels. The analysis are of known type—the steels are clean, with no additions made for precipitation effects—fabrication problems are of moderate order.

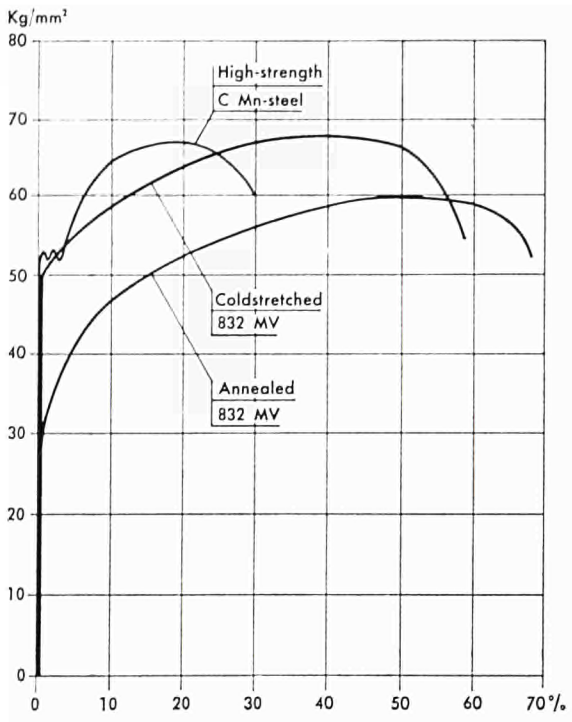
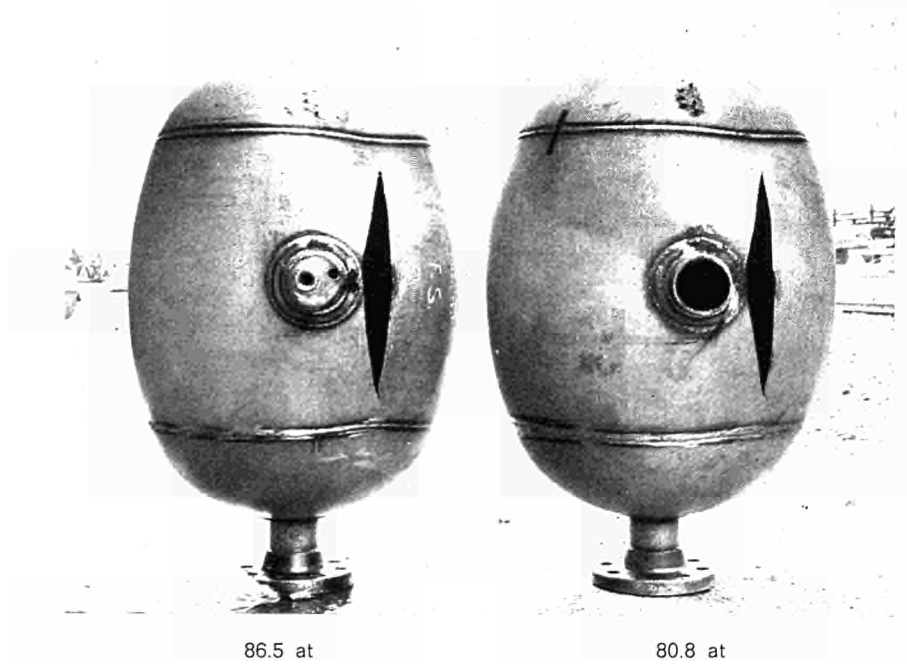


Fig. 1

Fig. 2



Zu den Ausführungen von Herrn Prof. Dr. Schaar bezüglich der Auslegung von Druckbehältern möchte ich die neuesten Ergebnisse von Innendruck-Schwellversuchen an Behältern mit Stutzen mitteilen, die durch Auswertung der in- und ausländischen Literatur sowie durch eigene Versuche gefunden wurden.

Abbildung 1 zeigt die Nenn-Vergleichsspannung σ_{vi} für den ungeschwächten Querschnitt von Behältern mit Stutzen über der ertragbaren Lastwechselzahl, d. h. der Bruchlastwechselzahl, aufgetragen. Rechts oben im Bild sind einige der untersuchten Stutzenausführungen dargestellt. Es bilden sich zwei Streubereiche heraus, und zwar für Behälter aus legierten Stählen und Behälter aus unlegierten Stählen.

Ab einer Lastwechselzahl von über $N = 10^3$ gehen die Streubereiche mehr oder weniger ineinander über. Bei $N = 10^3$ ist ein Unterschied im Werkstoffverhalten nicht mehr erkennbar.

Wird die Nenn-Vergleichsspannung σ_{vi} auf die jeweilige Streckgrenze bezogen, so liegt der Streubereich der Behälter aus unlegierten Stählen über dem der Behälter aus legierten Stählen, Abbildung 2. Aus dem Diagramm können diejenigen Lastwechselzahlen entnommen werden, die bei einer Innendruckbeanspruchung in Höhe der Streckgrenze $\sigma_{vi}/\sigma_s = 1,0$ zum Versagen durch Bruch führen.

Legt man der Berechnung für Behälter aus unlegierten und legierten Stählen die Versuchsergebnisse der Rohre mit Stutzen zugrunde und begrenzt die zulässige Spannung durch die statisch zulässige Nennspannung

$$1. \sigma_n = \frac{\sigma_s}{1,5} \cdot 0,7$$

2. durch die jeweilige untere Grenzkurve für den Anriß (es wird angenommen, daß der Anriß eine Dekade vor dem Durchriß erfolgt),

so erhält man die in Abbildung 3 dargestellten Grenzbereiche.

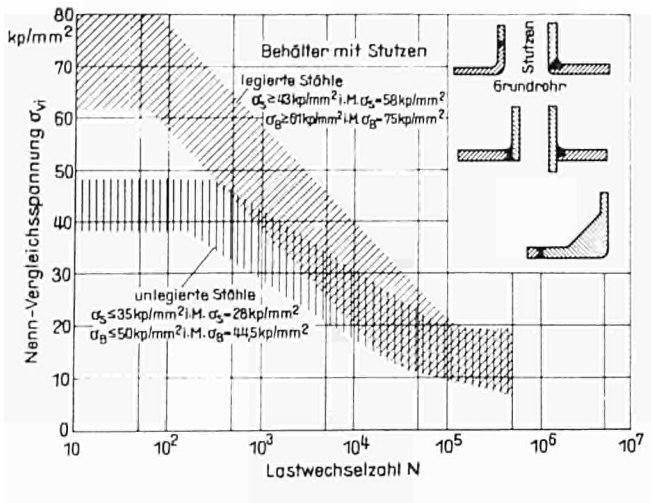


Abb. 1

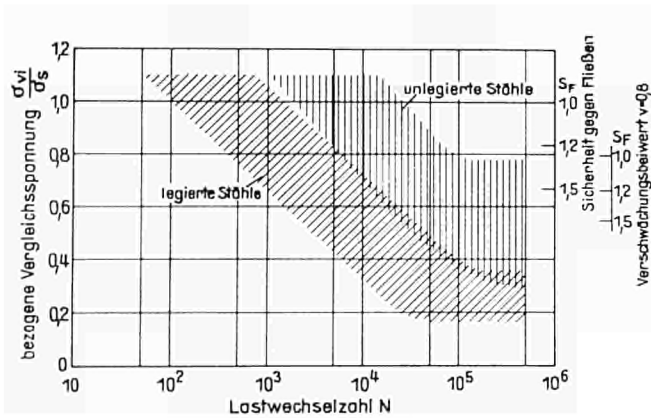


Abb. 2

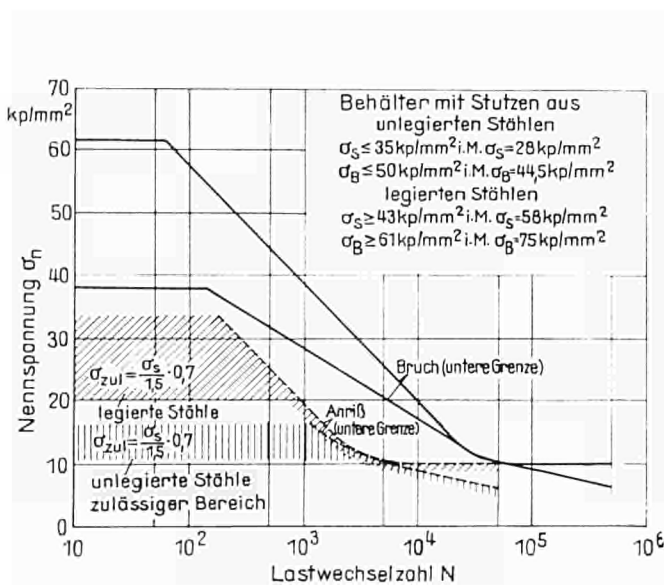


Abb. 3

Dr M. INAGAKI
 Chief Fusion Welding Laboratory
 National Research Institute for Metals
 Tokyo (Japan)

The use of high-resistance steel for welding high pressure installations

Introduction

High-strength steel is an ideal material for pressure vessels since "shell-tension" stress due to internal pressure is the major factor in their design.

Of the various vessel shapes possible, the sphere-possessing such properties as minimum surface dimension of set capacity and minimum thickness of set internal pressure is best for huge, high-pressure vessels. The spherical shape is used extensively, therefore, for giant storage tanks and high-pressure receivers. These also call for steels of the highest strength possible.

As of February 1967, about 85 spherical pressure vessels of high-strength steel of the 80 kg/mm²-class had been built in Japan. US Steel's T-1 steel was used for the first 35, but thereafter the domestically-manufactured WEL-TEN 80C has been mostly used. Figure 1 shows a 110,000Nm³ spherical vessel for storage of city gas. This vessel is made of WEL-TEN 80C. Specifications of these spherical vessels are generally as follows :

Storage substance	Geometric capacity m ³	Pressure kg/cm ²	Internal diameter m	Operating temperature °C	Thickness mm
City gas, LP gas, Oxygen gas	500 ~ 20,000	5 ~ 20	9.9 ~ 33.68	Atmospheric temp. to — 30°C.	19.2 ~ 36

Figure 2 shows a 14,400Nm³ spherical vessel for storage of methane gas at atmospheric temperature, under 24 kg/cm²-pressure. Completed in 1964, the vessel has a net diameter of 10.5m, and wall thickness of 22 mm. It is made of IN-treated WEL-TEN 100N steel of the 100 kg/mm²-class (HT100) jointly developed by Yawata Steel and IHL (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co.). It was the first commercial use of such an ultra high-strength steel in a field-welded vessel.

This report will, therefore, deal on the problems pertaining to the construction of spherical vessels made of WEL-TEN 80C and WEL-TEN 100N steels.

Choice of steels

The standard for high-strength steels to be used in high-pressure vessels was established as HPIS-B104 by the Japan High-Pressure Institute (HPI) in 1964. This standard was later recognized by the Japan Welding Engineering Society as the WES-135 Standard for High-Strength Steel for Use in Welded Structures (HW Standard). (Biblio. 1).

Prior to approving any high-strength steel as meeting the HW Standard, the WES Authorizing

Committee examined its mechanical properties, brittle-fracture behaviour, weldability, welded-joint performance and other properties. When considering low-temperature-use structural steels, the Committee examined results of conventional notch brittleness tests (e.g. Charpy V-notch impact test) and large brittle fracture arrest tests to assess it under the "Evaluation Standard of Structural Steels for Low Temperature Use (WES 136)" (known as "Lt Standard") (Biblio. 2). WEL-TEN 80C, Yawata Steel's Cr-Mo-B type quenched and tempered high-strength 80 kg/mm² steel, differs from other steels of similar strength in that it contains no extra alloys such as nickel or vanadium and is thus more economical to use. With IHI's IN-treatment, WEL-TEN 80C gets improved toughness at low temperatures and better weldability because of low sensitivity to weld cracking. Absence of vanadium and refined grain-size inhibit cracking during stress-relief annealing (Biblio. 3).

WEL-TEN 80C is a WES-approved HW70 steel in thicknesses up to 50 mm. at regular temperatures. For low-temperature-use in thicknesses up to 40 mm. it is WES-approved as LT 70-V-70G and -50A (i.e. for general or G-grade use down to — 70 °C, and for arresting or A-grade use down to — 50 °C). Table 1 shows specifications and properties of WEL-TEN 80C.

WEL-TEN 100N, another Yawata product, is a quenched and tempered Ni-Cr-Mo-V-B type high-strength steel of the 100 kg/mm²-class. It is WES-approved as HW90 in steel plate thicknesses up to 25 mm. Table 2 shows specifications and properties of WEL-TEN 100N.

Steel plate for use in spherical pressure vessel must have a minimum difference between longitudinal and transverse property values, especially for notch toughness. Decreasing the sulphur-content, or cross-rolling helps to minimize the difference. Therefore., WEL-TEN 80C or WEL-TEN 100N plates for use in a spherical pressure vessel are cross-rolled.

Heating for quenching and tempering of these high-strength steels is done in hearth-roller type continuous furnaces in which uniform temperature distribution can be obtained. When quenching, the plates are held in platens and spray-water quenched to give a uniform cooling rate throughout the whole plate, so to obtain a uniform microstructure and satisfactory flatness. Since the increased strength of WEL-TEN 100N is obtained by applying IN-treatment to a chemical composition similar to that of the usual 80 kg./mm² class steels, its weldability, is not so different from that of 80 kg./mm² steels.

IN-treatment is designed to add nitrogen and such metallic-elements as aluminum, titanium and zirconium which easily combine with nitrogen in steel and precipitate fine nitrides of these metallic elements in the steel products after rolling or heat treatment. The effects of applying IN-treatment are mainly an increase of strength and/or improvement of notch toughness.

The development of covered electrodes for these special high-strength steels presented a considerable problem ; the development of electrodes for high-strength steel in general has always been quite a problem since the weld must produce in what amounts to an "as-cast" state equivalent strength, ductility and notch toughness to that of the base metal which has received all benefits of rolling and heat treatment. A Yawata Steel subsidiary, Yawata Electrode Company, has been working on development of electrodes capable of producing welds whose properties equate to those of the base metal. Table 3 shows the recommended welding electrode for WEL-TEN 80C.

As to the welding electrodes for WEL-TEN 100N, special attention must be paid to the mechanical properties of the weld metal, not of all deposited metal, so that they match those of the base metal under actual welding conditions. The mechanical-properties of welded metal in such a high-strength level do not depend only on its chemical composition but vary according to the cooling thermal cycle which is determined by the welding procedure used. Table 4 shows the specification and examples of properties of covered electrodes for WEL-TEN 100N (Biblio. 4).

Design

Economy

In order to evaluate the economy of high- strength steels, it is necessary to study synthetically

the unit price and necessary weight of the steel product, the advantages of saving fabrication time and ease of transportation and construction due to the reduction of weight, and the disadvantages such as the necessity of special considerations in fabrication technique and supervision.

The following advantages are obtained by using high-strength steel for pressure vessels :

- (1) Since the shell thickness of a pressure vessel is determined on the basis of the yield strength of the steel, it is possible to minimize the thickness by using high-strength steel which has high yield ratio.
- (2) Through the utilization of high-strength steel it is possible to construct pressure vessels with greater capacity and higher pressure. Thus less vessels are necessary for storing a given volume of gas ; installation cost is reduced and additional savings are made in the space area needed and in auxiliary equipment.
- (3) Retrenchment of the foundation work cost is achieved, since vessels made of high-strength steels weigh less than those made of mild steels.

Examples of the allowable stress of the various steels, as established under the high-pressure gas restrictive provisions of Japan, and thickness applied to spherical vessels are given in Table 5. This Table shows that the higher the strength of the steel used, the thinner the shell plate can be, thus cutting down on weight. Examples of the economy in the fabrication of a 300 000 Nm³ spherical vessel for storing gas of design pressure 10 kg./mm² are given in Table 6. In this Table, the applicable thickness without stress-relieving at the field welding is set at 38 mm. and the spacing between vessels, when placing more than one, is set at 10 m. As for thickness, 1 mm. is added as corrosion margin, and the welded joint efficiency is evaluated at 100%. As indicated in the Table, the use of high-strength steel for storage tanks of high-pressure and large capacity is more economical than mild steel (Biblio. 5).

Allowable stress and welded joint efficiency

According to the high-pressure gas restrictive provisions of the Ministry of International Trade and Industry of Japan, the following formula is applied in calculating the thickness t.m. of spherical vessels :

$$t = \frac{PD}{100 f \eta - P} + C \quad (\text{Form. 1})$$

- P : Operating pressure, kg./cm²
D : The summation of vessel inner diameter and twice the corrosion margin, mm.
C : Corrosion margin, mm.
f : $4 \sigma_a = \sigma_y (3.4 - 2 \gamma)$ or σ_B , kg./mm²
 σ_a : Allowable stress of material, kg./mm²
 σ_y : Yield strength, kg./mm²
 γ : Yield ratio (σ_y/σ_B), when below 0.7, calculated as 0.7
 σ_B : Tensile strength, kg./mm²
 η : Joint efficiency

In the above formula (Form. 1), f is the attributive factor to allowable stress σ_a , and is based on yield strength σ_y (or tensile strength σ_B). Since the yield ratio of mild steel is below 0.7, the allowable stress σ_a becomes $\sigma_y/2$. In the case of high-strength steel, particularly in quenched and tempered high-strength steel, the yield ratio is generally high and the allowable stress is set slightly lower in accordance with the yield ratio for safety. For instance, when the yield ratio γ is 0.9, $\sigma_\eta = \sigma_y/2.5$.

The welded joint efficiency η is generally considered as not differing from that of mild steel. The following specification is set regardless of the type of steel in the high-pressure gas restrictive provisions, when radiation ray inspection is performed on the overall welded joints :

Both-side welding of butt joint, or the equivalent one-side welding : $\eta = 1.00$

One-side welding of butt joint with backing strip remained as it is after welding :
 $\eta = 0.90$

Regulations concerning the welded joint efficiency of pressure vessels in Japan include the high-pressure gas restrictive provisions of the Ministry of International Trade and Industry, the pressure-vessel structural standard of the Ministry of Labor, and the JIS B8242 pressure-vessel structural standard. The following factors are considered in estimating welded joint efficiency : (I) the kind of base metal, (II) the kind of joint, welding material and welding process, (III) the heat-treatment before and after welding, (IV) the state of surface-finishing after welding or surface-treatment, (V) the inspection method, (VI) the kind of load, and (VII) the conditions under use. It is, however, not advisable to set the joint efficiency by attempting to bring all these factors into full consideration. It is desirable to set the joint efficiency at 100 % as a principle and to simplify such factors to make lowering the joint efficiency. Because the allowable stress is set on the basis of inaccurate safety factors, and the order of safety factors is considerable greater than the welded joint efficiency, the advancement in the base metal properties and the welding technique are increasing the safety of welded joint (Biblio. 6). According to the recent revision of high-pressure gas restrictive provisions of 1966, the welded joint efficiency is set only in accordance with the kind of joint and the extent of radiation ray inspection.

For newly developed steel and new welding procedures approval by the aforementioned Authorizing Committee of WES is required before practical applications can be made. Moreover, standardization of required welded joint properties will be desirable as to the conditions of applications, e.g. low or high temperature use.

Design items of spherical vessels

A number of typical examples is given on the design specifications of spherical vessels made of high-strength steel WEL-TEN 80C in Table 7.

These spherical vessels are to be used as containers for LP gas, oxygen gas, or city gas, etc. There is no problem of stress-corrosion cracks due to sulphide in the case of LP gas since the amount of hydrogen sulphide is controlled below about 50 ppm. and an epoxy type resinous coating is applied onto the vessel interior. As for city gas, de-scaling is undertaken by the shot blast method as well as by zinc metallizing to prevent pitting corrosion. An operating temperature of -10°C is considered as the lowest limit of atmospheric temperature, while in such cold districts as Hokkaido where the minimum temperature goes down to -30°C ., special precautions for low-temperatures are necessary. For storing ethylene at -30°C ., especially designed low temperature vessels are used. The reinforcement of the weld on the outside surface of the welded joint is left untreated although the bead ripple is smoothed. As for inspection, the X-ray test is the main method ; magna-flux is being used for inspection of fillet welds. The required quality of the X-ray test is grade 3, and better, of the JIS Standard although in some cases grade 2 is required. Since the welding of these spherical vessels is almost entirely conducted at the construction site, a system for supervising the welding works has been established. Welders are required to complete educational training and skill tests, and only those who pass these tests are allowed to undertake these welding operations. Careful inspection of electrodes and supervision of preheating, and welding operations (Biblio. 7) assure a reliable welding job.

Design specification and principal inspection items of spherical vessels made of WEL-TEN

100N and constructed by the Yawata Chemical Industries Co. Ltd., are shown in Table 8. The thickness of the tank shell is 22 mm., the maximum operating pressure 24 kg./mm², and the content methane gas. WEL-TEN 100N is used not only for shell plate but also for the supports of the tank. WEL-TEN 100N has been put to practical use for the first time in this tank, therefore, the utmost care has been taken in executing many weldability and weld joint performance tests and finally in the pressurized fracture test of a prototype tank (Biblio. 8). As for the designing of spherical vessels, the primary stress due to internal pressure, the secondary stress due to the effects of the weight of the contents and of the vessel itself, of earthquakes and snowstorms, as well as of the stress concentration at nozzles and supports are taken into consideration and appropriate armatures are furnished.

Working procedure

Weldability

The most important point in the weldability of high-strength steel is the prevention of low-temperature weld cracking.

In the WES and HPI-HW standards the equivalent carbon

$C_{eq} (= C + Mn/6 + Si/24 + Ni/40 + Cr/5 + Mo/4 + V/14, \%)$,

maximum hardness of the weld, and bead-bending tests are prescribed. When the equivalent of carbon is found unsatisfactory, the maximum hardness test of the weld is carried out, and if the results of both tests are found disqualifying, the bead-bending test is undertaken. If the results of one of the above three tests are found satisfactory, the steel is considered to have qualified under the standard. However these tests are aimed at standardizing the products for commercial acceptance, and for the approval by the Authorizing Committee of WES further tests such as the weld cracking test and extensive mechanical property tests of the base metal and welded joint are required.

In general, in the case of high-strength steel, low-temperature weld cracks are apt to occur at the root portion in the initial-layer welding bead. Also, micro-cracks are apt to occur in multi-layer weld metal.

Therefore, in order to estimate the weldability of WEL-TEN 80C, the γ -groove and U-groove restraint cracking tests for root cracks in heat-affected zones and in weld metal, respectively, due to the initial layer welding are carried out, and also for testing micro-cracks in multi-layer weld metal, the window-type restraint cracking is applied. The results of these tests are shown in Table 9 wherein if preheating was carried out to bring the initial-temperature of the steel plate to over about 120 °C, no cracks were to be seen in any of the above tests. Therefore, the preheating temperature of the WEL-TEN 80C should be over about 120 °C to ensure safety in the prevention of weld cracking. However, the covered electrode to be used should be of Yawata's L-80, with a baking temperature before use of 400 during appr. 1 hour and a preservation temperature after baking of 150 °C.

It is believed that welding cracks on WEL-TEN 100N can be prevented by applying similar welding conditions as used for HT 80 class steel, since the WEL-TEN 100N is essentially of a similar chemical composition as the latter. However, since it is the first time that this type of steel has been put to commercial use, tests on various kinds of weld cracking were undertaken and a careful study was made of the prevention of weld cracking. Especially on covered electrodes, it is necessary to raise the chemical composition to a level exceeding that of HT 80 class steel to increase the strength of the weld metal differing from the base metal, that results in increasing the cracking tendency of the weld metal. Therefore, Yawata's L-100 covered electrode developed for welding WEL-TEN 100N has been submitted to the Tensile Restraint Cracking (TRC) Test developed by the National Research Institute for Metals

(NRIM) to seek the relation between the critical tensile stress value causing root cracking and the preheating temperature as well as electrode baking condition, and comparative studies made on the basis of the above test and the restraint cracking tests on both y-groove and U-groove. Also, a large scale TRC test under conditions similar to the actual multi-layer welded joint was performed and the results compared with these of the window-type restraint cracking test to study the welding procedure to prevent weld cracking on spherical vessels made of WEL-TEN 100N.

For covered electrodes used in welding of WEL-TEN 100N, the content of diffusible hydrogen should be as low as 0.5cc./100 gr. when measured by JIS method. For this purpose, materials of flux must be carefully chosen and the rebaking temperature before welding should be raised higher, to about 450 °C for one hour, compared to that of lower grade electrodes. Yawata's L-100 produced under these conditions, is utilized and the results of the slit-type restraint cracking test of the y- and U-grooves are shown in Figure 1. The results of TRC test of the y- and U-grooves are shown in Figure 2.

For comparison, in Figure 2, the test results of U.S. Steel Co. T-1 steel and Yawata Iron and Steel Co. Ltd. WEL-TEN 80C are given. According to the TRC test result of y-groove, even when the hydrogen contents of the electrodes are practically the same (1.1 ~ 1.3cc/100 gr.), the critical stress value to arise root cracking with 150 °C preheating for WEL-TEN 80C was 70 kg./mm², for T-1 steel 67 kg./mm², and for WEL-TEN 100N 80 kg./mm². Therefore, the cracking sensitivity of WEL-TEN 100n, despite of its thickness, is believed to be almost the same as that of WEL-TEN 80C and T-1 steel. Also, if the hydrogen content is held down at below 0.5cc./100 gr., the critical stress value is 72 kg./mm² level with 125 °C preheating temperature to indicate the non-occurrence of weld cracking under considerably stringent restraint conditions. Next, according to the critical stress value obtained from the results of the TRC test on the U-groove, the newly developed L-100 electrode with extremely low-hydrogen content is believed to possess the same cracking sensitivity as the Atom-Arc electrode widely utilized for T-1 steel. There is no need to worry about weld cracking in the practical stage if the same care is given to the welding procedure as when welding high-strength steel of the HT 80 class (Biblio. 9). As for the relation between the TRC test results and the slit-type restraint cracking test results, the following conclusions has been reached: "If the slit-type restraint cracking test is carried out under welding conditions wherein the critical stress value in the TRC test is almost equal to that of the yield strength of the welded joint, root cracking does not occur." Therefore, it is possible to lower the preheating temperature to prevent cracking when the restraint of the welded joint is comparatively lower than the yield strength (Biblio. 10).

There is a tendency of low-temperature cracking, such as micro-cracking, longitudinal cracking, and transverse cracking, due to the delayed fracture phenomenon in the weld metal and the heat-affected zone or fusion line through the presence of hydrogen even in the case of multi-layer welded joints of high-strength steel (Biblio. 11 and 12).

Since this low-temperature cracking occurs during the cooling process after welding, when the temperature is below about 100 °C, such cracking can be effectively prevented by combining application of comparatively low-preheating and the local postheating treatment (450 ° to 500 °C) on the welded joint, before the temperature drops to approximately below 100 °C. This has been confirmed in the large-scale TRC test on a multi-layer welded joint of WEL-TEN 100N. Also, in the window-type restraint test of HT 100 class steel wherein the tensile restraint stress in the direction of the welding is approximately 50 kg./mm² and the stress in the right-angular direction of the welding is approximately several kg./mm², it was proven that micro-cracking can be prevented for WEL-TEN 100N under the same procedure as mentioned above.

Main points of working procedures

In the actual fabrication of spherical vessels, the working procedure for forming of the steel plate is as follows; first, the spherical upper and lower dies are placed on the 1,000 ton press,

and then forming processing is undertaken at normal temperature confined to small areas at a time. During this process, the diameter is made about 1/2.3 smaller than the design radius for spring-back allowance. Moreover, foreseeing expansion and contraction when forming the spherical surface, the steel plates are gas-cut some 25mm. bigger than the design size.

The shape and dimension of the groove for welding are extremely important in relation to the deformation of the spherical tank, the prevention of weld cracking and the service performance of welded joints. Normally, as indicated in Figure 3 (a) the y-groove is used for plates with a thickness below 20mm. and the non-symmetrical X-groove is used for plates with a thickness above 20mm. Considering the operationability, the groove angle in the backing side has been generally selected at 60° and the finishing side angle at 80°; the root face and root gap have been standardized at 3mm.

In fitting the groove, the key-nut, the key-plate, the strong-back or finger-bar are used according to the part to be welded the vessel body after preheating. Scale, oil and fat are removed from the groove surface after gas-cutting by means of a wire brush or by burning with the burner. Electrodes for WEL-TEN 80C are baked at $400 \pm 20^{\circ}\text{C}$. for one hour and then preserved at 150°C . whereas electrodes for WEL-TEN 100n are baked at $425 \pm 15^{\circ}\text{C}$. for one hour and then preserved at 150°C . Welders are required to use electrode within 2 hours after removing it from the storing box.

Preheating was undertaken by maintaining a constant temperature 100mm. wide centering the joint by using the propane gas burner. At the same time, utmost attention was given to maintain the interlayer temperature at the preheating temperature. Namely, the preheating temperature for WEL-TEN 80C with a thickness of below 30mm. was set between 120° to 150°C ., and for those with a thickness of above 30mm. between 150° to 200°C . For WEL-TEN 100N the preheating temperature for thicknesses below 30mm. was set between 150° to 180°C .

When welding relatively heavy thickness plates, JIS D6016 electrodes, which have a lower strength level than the base metal and consequently a low root cracking sensitivity, are used for the initial-layer of butt joint. This initial bead is removed by arc-air-gauging before the finishing side welding, so that there will be lowering of joint strength. Excessive welding heat input tends to decrease the strength and toughness of welded joints. Therefore, it is necessary to keep the welding heat input below 45,000 Joule/cm. for WEL-TEN 80C, used at atmospheric temperature, and below 35,000 Joule/cm. when used below -10°C ., and for WEL-TEN 100N below 35,000 Joule/cm. Also for the purpose of improving joint strength and ductility the Anti-Crack-Initiating Bead (ACI-Bead) is executed on the joint as shown in Figure 3 (b).

The ACI Bead with appropriate width is laid on the toe of the main weld by means of a D 6016 electrode with good ductility. This ACI Bead can shift possible undercuts from the heat-affected zone of the main bead, and also mitigate the stress on the fusion line (bond) by slanting it toward the main stress near the toe.

The welding sequence of spherical vessels is as stated in Figure 3 (c) and Table 10.

Also, to avoid arc-strike on the main body, a separate steel piece is placed beside the welded joint and on this piece the arc is started before transferring it to the main body. Short beads below 30mm. are not welded. As for back chipping, the initial-layer is completely removed by using the arc-air-gauging with preheating. After this, a magna-flux test is undertaken, to examine the presence of possible defects, using the arc-air-gauging again if necessary and welding of the finishing side is executed after forming the groove with a grinder. In finishing the welded joints, the external surface of the spherical vessel is smoothened by removing the ripple of the weld bead with a grinder, and the internal surface is flattened by eliminating the reinforcement of the weld. Heat treatment after welding is sometimes performed on such stress-concentrated parts as the manhole and nozzle, although with the exception of special cases (such as when the thickness is extremely great or when stipulated by regulation) this is not normally done. When applying stress relieving heat treatment, however, the conditions for both types of steel are $570^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$, one hour per thickness of 25 mm. As for non-destructive tests of welded joints, inspection of the surface is undertaken visually and by die-check to examine undercut, overlap, bead shape, finishing condition, and surface defects.

Inspection of internal defects of the butt joints is undertaken mainly by X-ray test over all joints, and if doubts are raised by the results, supersonic inspection is carried out for reference. Inspection of fillet welds, back chipped parts, jig fittings, etc., is undertaken mainly by magnaflex inspection and repair welding carried out fully. Finally, the hydraulic pressure or air pressure tests and air leak tests are undertaken. Since low-temperature cracking due to welding is a kind of delayed fracture phenomenon, and since cracking at times occur about 24 hours after welding, the X-ray inspection is conducted 36 hours after welding (Biblio. 13).

Service performance

Strength and low-temperature notch-toughness of the welded joint

In general, when welding high-strength quenched and tempered steel, the service performance of the welded joint is greatly affected by joint configuration, welding heat input, and whether heat treatment is performed after welding. Therefore, WEL-TEN 80C of approximately 20 mm. thickness was examined by various performance tests on the welded joints under the same welding conditions as in the actual fabrication of the spherical vessel.

The general mechanical properties of a WEL-TEN 80C welded joint of approximately 25mm. width is shown in Table 11.

According to the test result, the strength of joints of this type of steel showed adequate value regardless of the welding position, welding heat input and heat treatment after welding. Also, favourable results were obtained in side-bending and free-bending tests.

In welding structure made of high-strength steel of the 80 kg./mm² tensile strength, where the toughness was lowered in the welding heat-affected zone, concentrated stress due to geometric discontinuity (as the result of the reinforcement of the weld), under-cut and other defects fall on these spots to cause possible brittle fracture along the weld when the temperature is lowered. Therefore, tension tests on wide welded joint of over 400mm. width and close to the actual welded joint were carried out. According to these tests, fracture strength drops when the temperature drops to a certain degree, and this temperature rises when the welding heat input is increased. Furthermore, in order to study the effects of welding defects liable to occur during actual welding work, wide tension tests were carried out on such joints having repeated repairs, slag inclusion (of JIS 6 class level), undercut, short bead, arc-strike, dislocation between both plates, angular distortion, etc. The results show (see Table 12) that among the above defects, the angular distortion has greatest effect to the joint strength. ACI Bead proves to be efficient for assuring joint strength.

The deteriorious effect of angular distortion is believed to be due to the concentrated stress on the toe of the weld brought about by the addition of the bending stress to the normal tensile load stress. Therefore, in spherical vessels, the angular distortion per 1,000 mm. circular length has been set at 5 mm. under the supervisory specification, and construction work was continued by setting the allowable limit of local angular distortion at maximum 10 mm.

Moreover, WEL-TEN 80C of approximately 20 mm. thickness is welded at the standard heat input of 35,000 Joule/cm. in vertical welding position, the Deep-Notch Test carried out to study the characteristics of initiating brittle fracture of the welded joints with ACI Beads, as well as the gradient temperature type Double Tension Test to find the characteristics of arresting of brittle fracture. As a result of the Deep-Notch Test, although a fairly large crack (below about 200 mm.) exists in infinite plates, it is considered that brittle fracture will not occur at a temperature of about —)120°C. Also, according to the Double Tension Test, even if there is a crack of the same size as above in infinite plates, it is considered that the propagation of a brittle crack can be arrested at a temperature of about —)60°C. However, in both cases, these values were obtained by setting the stress at 1/2.56 of the yield strength.

Figure 4 shows the relation between welding heat input and tensile strength and yield strength in the normal tensile test (width 25 mm.) of butt welded joints of WEL-TEN 100N (thickness 25 mm.).

According to this Figure the drop in strength becomes conspicuous when the welding heat input exceeds about 35,000 Joule/cm., and when the heat input is increased to 40,000 Joule/cm., the yield and tensile strength of welded joints drop to values below the HW standard of the base metal. Therefore, in welding on WEL-TEN 100N, excessive heat input should be avoided and the heat input kept below 35,000 Joule/cm. (Biblio. 7 and 8).

Pressurized fracture tests on prototype spherical vessels

In order to study the service performance of spherical vessels made of WEL-TEN 80C, a hydraulic fracture test was carried out on the prototype spherical vessel of internal diameter 1,500 mm. fabricated under almost the same conditions as those in actual construction work. Two prototype vessels were made, one for use in normal temperatures with the testing temperature set at 0°C, and the other vessel for use in low-temperatures (adaptable for semi-pressure and semi-refrigerated storage vessels) ACI Bead treated and with the testing temperature set at -35°C.

As the results of the tests show, the fracture strength of the one tested at 0°C was 81.3 kg./mm², and for the other tested at -35°C was 83 kg./mm², exceeding the nominal tensile strength of 80 kg./mm² of WEL-TEN 80C. The fracture surface revealed that the fracture initiated at the toe of the fillet weld of a leg column (support) and ran straight along the equator, across the welded joint of the shell plate, and stopped at the base metal. The fracture surface of both cases were a 100 per cent ductile fracture. Plastic deformation of overall shell plates, for both vessels was about 1 per cent and the reduction in thickness of the fractured parts between 6 to 8 per cent.

The above results confirmed that spherical vessels fabricated under the aforementioned procedure have a satisfactory service performance at 0°C or at -35°C with ACI Bead.

A prototype test was conducted to prove the safeness of spherical vessels made of WEL-TEN 100N for the first practical application.

The thickness of the shell plate used was 19.3 mm., and the prototype spherical vessel, fabricated with the use of the L-100 welding electrode, had a diameter of 1,500 mm. Considering the operating conditions of spherical vessels for methane gas for Yawata Chemical Industries Co. Ltd., the pressurized fracture test temperature was set at 16°C. In other words, after the temperature of the water has been adjusted to bring the temperature of the prototype spherical vessels' main body at 16°C, the inner hydraulic pressure is raised by a hydraulic pump to 412 kg./cm² (stress = 0.9 γ = 81 kg./mm²) and left in that state for about 15 minutes. After confirming that everything was in good order, the hydraulic pressure was further raised to the fracture.

The results of the test show that the relation between pressure and strain, the measured strain of the shell at a distance of 250 mm. from the weld line coincides satisfactorily with that of the calculated value from pressure. It has also been confirmed that fracture occurs when the plastic strain reaches the fairly large value of about 5×10^{-3} . The measured value of strain occurring at 15 mm. from the edge of the ACI Bead was 1/2 of that of the calculated value. This is believed to be due to the bending stress caused by the slight extrusion of the welded portion from the true sphere. It was learned, however, that no large concentration of strain does occur in this portion, and that the strain develops almost linearly with increasing pressure. It was also confirmed that in relation between pressure and change in radius, the measured value equals that of the calculated value, and in the relation between pressure and change in volume, a fairly large plastic deformation is to be detected before the occurrence of a fracture. The fractured stress is calculated as 100.2 kg./mm² by the fractured pressure $P = 508$ kg./cm².

$$\sigma = \frac{P \gamma}{2 \tau} = 100.2 \text{ kg./mm}^2 \quad (\text{Form. 2})$$

γ = internal diameter + 0.6 t (The Lamè's equation)

τ = shell thickness

The state of the fracture is as shown in Figure 5 wherein the fracture begins from the end of the welded joint of the construction work hole (manhole), and propagates through the base metal. The fracture surface was fully ductile.

From the above test, no disorder of any kind was detected at the test pressure of 1.5 times the design pressure (the pressure required by the regulation for hydraulic pressure tests of spherical vessels), nor at a pressure of 2.33 times (with stress 0.9 σ_v). Moreover, when the fracture test was conducted after raising the hydraulic pressure, the stress was higher than 100 kg./mm² at the time of fracture.

Therefore, the reliable performance of a spherical pressure vessel made of WEL-TEN 100N has been proved satisfactory for practical use, when the appropriate welding procedure, as stated previously, is applied (Biblio. 8).

BIBLIOGRAPHY

- (1) H. Kihara and M. Inagaki : *The Idea of the HW Steels in Japan, Tentative Specification for High-Strength Steel Plates for High-Pressure Vessels and other Welded Structures*, II W Doc. IX-415-64 (1964).
- (2) H. Kihara and T. Kanazawa : *Japan Welding Engineering Society (WES) Evaluation of Structural Steels for Low-Temperature Application*, II W Doc. IX-414-64 (1964).
- (3) M. Yukawa : *Development of Structural High-Strength Steel and Low-Temperature Steel in Japan*, The Iron and Steel Institute Special Meeting, Australia (1967).
- (4) Yawata Electrodes Company's Catalogue for Welding Electrodes (1967).
- (5) Yawata Iron and Steel Company : *High-Strength Steel Design Manual*, common volume and volume on high-pressure vessels (1964).
- (6) M. Tomita : *Welded Joint Efficiency*, the Japan Welding World, Vol. 19, No. 8, p. 473 (1967).
- (7) Y. Kuriyama, Y. Yamazaki and T. Kohno : *Weldability Tests and Applicability for Pressure Vessel of WEL-TEN 80C* Ishikawajima-Harima Engineering Review, Vol. 5, No. 25, p. 482 (1965).
- (8) Hajime Hakamura and Y. Yamazaki : *Weldability Test and Fabrication of Spherical Gas Holder out of Ultra-High-Strength Steel with a Tensile Strength of 100 kg./mm²*, Ishikawajima-Harima Engineering Review, Vol. 5, No. 23, p. 246 (1965).
- (9) M. Inagaki and Harumasa Nakamura : *Weld Cracking Test of WEL-TEN 100N*, Joint Research Report by National Research Institute for Metals, Yawata Iron & Steel Company and Yawata Electrodes Company (June 1965).
- (10) M. Inagaki, Harumasa Nakamura and H. Suzuki : *Effects of Restraint and Hydrogen on Root Cracking of High-Strength Steel Welds (NRIM TRC Test)* Trans. NRIM, Vol. 6, No. 4, p. 183 (1964).
- (11) U. Hashimoto and M. Inagaki : *Structural Steels and their Problems of Welding in Japan* Trans NRIM, Vol. 9, No. 6 (1967).
- (12) M. Inagaki, Harumasa Nakamura, S. Akashi and M. Natsume : *Study on the Delayed Fracture Characteristic of Wide Welded Joint*, submitted to HT Committee of Iron and Steel Division of Japan Welding Engineering Society (1966).
- (13) Hajime Nakamura : *Design and Procedure of High-Pressure Vessels Utilizing High-Strength Steel*, Yawata Technical Report, No. 248, p. 5199 (Sept. 1964).

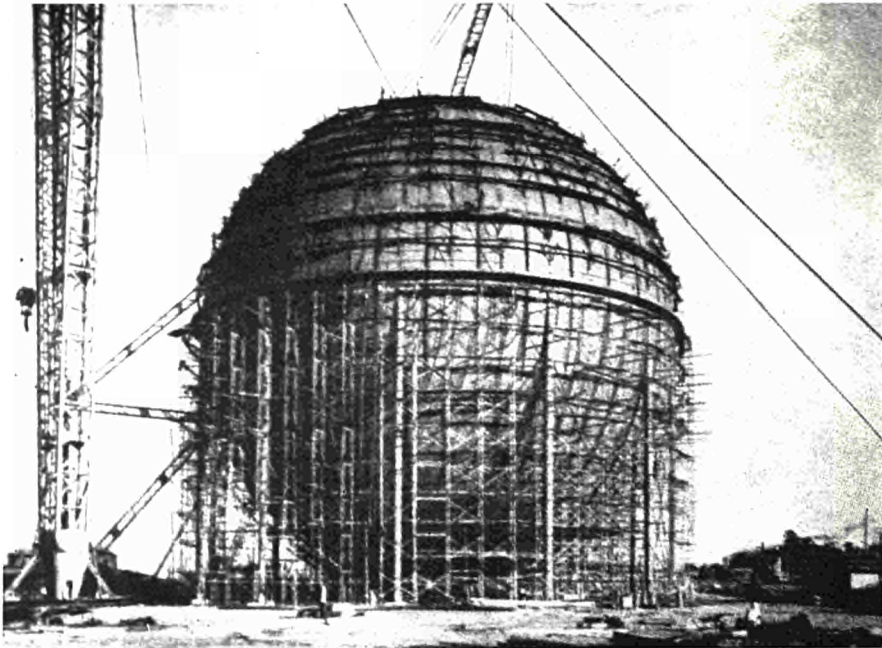
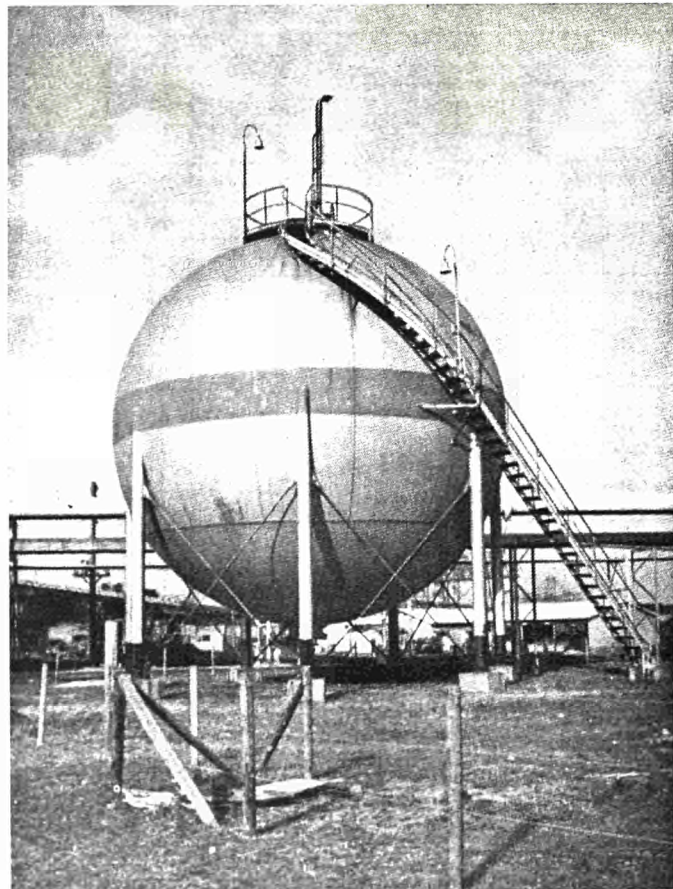


Fig. 1 — General view of 110,000 Nm³ spherical pressure vessel made of WEL-TEN 80 C (under construction)

Contents :	City gas
Design pressure :	5.5 kg./cm ² G
Operating temp. :	Atmospheric temp.
Geometric capacity :	20,000 m ³
Inner diam. :	33,680 mm.
Shell thickness :	22 mm.
Elevation of center of vessel :	18,000 mm.
Number of supporting legs :	12



Contents :	Methane gas
Design pressure :	24 kg./cm ² G
Operating temp. :	Atmospheric Temp.
Geometric Capacity :	600 m ³
Inner diam. :	10,500 mm.
Shell thickness :	22 mm.
Elevation of center of vessel :	6,800 mm.
Number of supporting legs :	7

Fig. 2 — General view of 14,400 Nm³ spherical pressure vessel made of WEL-TEN 100 N

Table 1

Chemical Composition, Mechanical Properties, and Weldability of WEL-TEN 80 C

(a) Chemical Composition and Weldability

	Thickness (mm)	Chemical Composition (%)									Ceq.* (%)	HAZ Max. Hardness (Hv)			Bead-Bend Angle*
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Mo	B		Preheating Temp. °C			
												Rcom* Temp.	100	150	
Requirement	Available Thickness 6~40	0.18 max.	0.15 ~0.35	0.60 ~1.20	0.030 max.	0.030 max.	0.15 ~0.50	0.70 ~1.30	0.60 max.	0.006 max.	0.62 max.	450 max.	—	—	26° min. for 25 mm in Thickness 19° min. for 36 mm in Thickness
Example	25 36	0.14 0.14	0.30 0.22	0.89 0.82	0.011 0.010	0.007 0.007	0.26 0.27	0.95 1.05	0.47 0.46	0.001 0.001	0.59 0.61	432 435	373 428	325 405	57° 45°

Note : 1) Ceq. (%) = C % + 1/6 Mn % + 1/24 Si % + 1/40 Ni % + 1/5 Cr % + 1/4 Mo % + 1/14 V %. 2) * Specified by the WES-135 Standard.

(b) Tensile and Impact Properties

	Thickness (mm)	Tension Test					Charpy Impact Test							
		Yield Strength (kg/mm ²)	Tensile Strength (kg/mm ²)	Elongation (%)			2 mm V-notch Charpy Test				5 mm U-notch Charpy Test			
				Thickness (mm)	Specimen	Min. (%)	Thickness (mm)	Min. Impact Value (kgm)	Impact Value at -60 °C (kgm)	vTr s (°C)	vTr ₁₅ (°C)	Impact Value at -20 °C (kgm)	Impact Value at -60 °C (kgm)	
Requirement	Available Thickness 6~40	70 min.	80~95	12 and under over 12 to 20 incl. over 20	JIS No. 5 JIS No. 4	18 20 19	over 12 to 20 incl. over 20	3.6 at -5 °C 3.6 at -15 °C	—	—	—	—	—	—
Example	25 36	78.2 73.7	82.7 82.1	— —	JIS No. 4 JIS No. 4	23 21	Longi. Trans. Longi. Trans.	vE ₋₁₀ 16.3 vE ₋₁₀ 9.7 — —	— — 10.1 4.8	— — -120 -117	-76 -60 -120 -118	-108 -110 -120 -118	6.5 4.8 5.9 3.2	6.3 4.4 4.6 3.0

Note : vTr s is 50 % Shear fracture transition temperature of V-notch Charpy impact test.
vTr₁₅ is 15 ft lb transition temperature of V-notch Charpy impact test.

(c) Strain Aging Properties

Thickness (mm)	Aging Condition	2 mm V-notch Charpy Impact Test			
		Impact Value at -10 °C (kgm)	Impact Value at -50 °C (kgm)	vTr s (°C)	vTr ₁₅ (°C)
25	As received	16.3	12.7	-76	-108
	5 % Strained and aged for 30 min. at 1000 °C	13.7	9.3	-82	-105
	5 % Strained and aged as above, and annealed for 60 min. at 590 °C	15.3	11.8	-84	-110

Table 2

Chemical Composition, Mechanical Properties, and Weldability of WEL-TEN 100 N

(a) Chemical Composition and Weldability

	Thickness (mm)	Chemical Composition (%)										Ceq.* (%)	HAZ Max. Hardness (Hv)			Bead-Bend Angle*
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V		Preheating Temp. °C			
													Room* Temp.	100	150	
Requirement	Available Thickness 6~3.2	0.18 max.	0.15 ~0.35	0.60 ~1.20	0.030 max.	0.030 max.	0.15 ~0.50	1.50 max.	0.40 ~0.80	0.60 max.	0.10 max.	0.80 max.	480 max.			26° for 25 mm in Thickness 22° for 32 mm in Thickness
Example	25	0.14	0.25	0.83	0.011	0.008	0.24	1.22	0.53	0.54	0.06	0.56	422	410	365	55°
	32	0.15	0.24	0.78	0.013	0.009	0.17	1.26	0.70	0.55	0.07	0.60	440	432	423	37°

Note : 1) Ceq. (%) = C % + 1/6 Mn % + 1/24 Si % + 1/40 Ni % + 1/5 Cr % + 1/4 Mo % + 1/14 V %.

2) * Specified by the WES-135 Standard.

(b) Tensile and Impact Properties

	Thickness (mm)	Tension Test					Charpy Impact Test							
		Yield Strength (kg/mm ²)	Tensile Strength (kg/mm ²)	Elongation (%)			2 mm V-notch Charpy Test					5 mm U-notch Charpy Test		
				Thickness (mm)	Specimen	Min. (%)	Thickness (mm)	Min. Impact Value (kgm)	Impact Value at -60 °C (kgm)	vTr _s (°C)	vTr ₁₅ (°C)	Impact Value at -20 °C (kgm)	Imp. ct Value at -60 °C (kgm)	
Requirement	Available Thickness 6~32	90 min.	97~115	12 and under	JIS No. 5	16	over 12 to 20 incl.	2.8 at -15 °C	—	—	—	—	—	
				over 12 to 20 incl.		22								
				over 20	JIS No. 4	16	over 20	2.8 at -25 °C						
Example	25	96.9	101.2	—	JIS No. 4	21	Longi.	7.5	4.0	-42	<-100	6.4	4.6	
							Trans.	5.0	3.2	-29	<-100	4.5	3.7	
	32	97.5	102.3	—	JIS No. 4	21	Longi.	16.0	12.0	-65	<-100	—	—	
							Trans.	12.4	5.5	-48	<-100	—	—	

(c) Strain Aging Properties

Thickness (mm)	Aging Condition	Tension Test					2 mm V-notch Charpy Impact Test				Hardness Vickers (Hardness Load : 10 kg)
		Yield Strength (kg/mm ²)	Tensile Strength (kg/mm ²)	Elongation		Reduction of Area (%)	Impact Value at -20 °C (kgm)	Impact Value at -60 °C (kgm)	vTr _s (°C)	vTr ₁₅ (°C)	
				Specimen	(%)						
25	As received	100.9	102.9	JIS No. 4	20.2	61.0	8.4	4.0	-64	<-120	339
	2 % Strained and aged for 30 min. at 100 °C	—	100.3	JIS No. 4	18.4	62.4	7.4	2.4	-42	-90	332
	2 % Strained and aged as above, and annealed for 30 min. at 580 °C	—	102.5	JIS No. 4	19.8	63.1	6.3	3.2	-38	-92	329
	5 % Strained and aged for 30 min. at 100 °C	—	113.9	JIS No. 4	13.0	57.6	6.7	4.2	-53	-86	338
	5 % Strained and aged as above, and annealed for 30 min. at 580 °C	—	107.2	JIS No. 4	17.9	59.6	6.6	4.2	-59	-100	335

Table 3

Properties of All Deposited Metal with L—80 Electrode

Equivalent ASTM Code < : ASTM E11016G

Welding Position : All Positions

Polarity : A.C. or DCRP

(a) Chemical Composition

Diameter of Electrode (mm)	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cu %	Ni %	Cr %	Mo %	Diffusible Hydrogen	Welding Position	Baking Temperature
Requirement	0.07 max.	0.35 ∫ 0.55	1.10 ∫ 1.50	0.020 max.	0.020 max.	0.15 max.	2.40 ∫ 2.80	0.10 ∫ 0.30	0.35 ∫ 0.65	cc/g 0.025 max.	—	Recommended 400 °C ± 15 °C × 1 hr.
3.2	0.06	0.41	1.25	0.013	0.011	0.08	2.54	0.16	0.45	—	F	400 °C × 1 hr.
4.0	0.06	0.44	1.37	0.012	0.013	0.08	2.56	0.13	0.44	0.014	F	
5.0	0.05	0.39	1.22	0.014	0.012	0.09	2.56	0.14	0.49	0.014	F	

(b) Mechanical Properties

Diameter of Electrode (mm)	Yield Strength (kg/mm ²)	Tensile Strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Reduction of Area (%)	Charpy Impact Value (kgm)			Preheating and Interpass Temperature	
					vEo	vE-20	vE-40		
Requirement	70~79	80~89	20 min.	—	6.4 min.	—	—	Recommended 200 °C max.	
3.2	AW	78.5	83.4	25.6	68.0	—	—	150 °C	
	SR	75.3	81.4	26.7	66.0	—	—		
4.0	AW	75.7	82.9	23.4	66.1	11.1	8.8		6.6
	SR	76.2	83.4	23.0	65.2	10.0	7.6		5.4
5.0	AW	77.9	86.1	22.4	64.3	—	—		—
	SR	75.1	85.3	21.0	57.0	—	—		—

Note : SR; Stress relieved by annealing at 570 °C

vEo, vE-20, vE-40; V-notch Charpy impact values at 0, -20 and -40 °C.

Table 4

Properties of All Deposited Metal with L—100 Electrode

Classification : Lime Coated Low-Hydrogen Type
 Welding Position : All Positions
 Polarity : A.C. or DCRP

(a) Chemical Composition

Diameter of Electrode (mm)	C %	Si %	Mn %	P %	S %	Cu %	Ni %	Cr %	Mo %	Diffu-sible Hydro-gen	Welding Position	Baking Temperature
Requirement	0.05 f 0.07	0.35 f 0.55	1.00 f 1.40	0.020 max.	0.020 max.	0.15 max.	2.00 f 3.10	0.70 f 1.10	0.90 f 1.50	cc/gr 0.025 max.	—	Recom-mended 425 °C × 1 hr.
3.2	0.05	0.46	1.20	0.008	0.010	0.009	2.10	0.87	0.97	—	F	425 °C × 1 hr.
4.0	0.05	0.46	1.31	0.006	0.009	0.009	2.15	0.65	1.02	0.014	F	
5.0	0.05	0.45	1.34	0.007	0.010	0.008	2.10	0.89	1.10	0.014	F	

(b) Mechanical Properties

Diameter of Electrode (mm)	Yield Strength (kg/mm ²)	Tensile Strength (kg/mm ²)	Elongation (%)	Reduction of Area (%)	Charpy Impact Value (kgm)			Preheating and Interpass Temperature	
					vE0	vE-20	vE-40		
Requirement	8.3 min.	97~115	1.6 min.	—	4.8 min.	—	—	Recommended 120~150 °C	
3.2	AW	90.9	100.0	19.2	58	—	—	150 °C	
	SR	91.1	99.7	20.8	60	—	—		
4.0	AW	84.6	97.3	18.8	51	5.6	5.2		4.9
	SR	88.8	102.0	21.2	59	4.9	4.2		3.4
5.0	AW	87.6	97.1	20.0	55	—	—		—
	SR	83.6	99.9	23.4	59	—	—		—

Note : SR; Stress relieved by annealing at 570 °C
 vE0, vE-20, vE-40; V-notch Charpy impact values at 0, -20 and -40 °C.

Table 5

Allowable Stress and Decreasing of Shell Thickness by Applying High-Strength Steels

(a) Allowable Stress for Design of Pressure Vessel

Steel	Allowable Stress σ_a (kg/mm ²)	$\frac{\sigma_a \text{ for High-Strength Steel}}{\sigma_a \text{ for Mild Steel}}$
Mild Steel SS41	9.2	1
WEL — TEN 50	17.2	1.87
WEL — TEN 55	18.7	2.04
WEL — TEN 60	21.4	2.32
WEL — TEN 80	28.9	3.14
WEL — TEN 100	34.8	3.78

(b) Decreasing of Shell Thickness by Applying High-Strength Steel for Spherical Pressure Vessel

Design Pressure (kg/cm ²)		10		20		30	
Geometric Capacity (m ²)		500	1,000	500	1,000	500	1,000
Steel	Thickness (mm)						
Mild Steel SS 41		25	32	50	63	74	93
WEL — TEN 50		16	20	31	38	47	59
WEL — TEN 55		15	19	29	36	43	54
WEL — TEN 60		13	16	24	31	36	45
WEL — TEN 80		9	12	18	23	27	34
WEL — TEN 100		9	10	16	19	23	28

Calculating Basis : (1) Geometric Capacity : 500 m², 1,000 m²
 (2) Inner Dia. of Spherical Vessel : 9.860 **, 12,500 **
 (3) Weld Joint Efficiency : 1.00
 (4) Corrosion Margin : 1 **

Table 6

Benefit Obtained by Applying High-Strength Steel for Spherical Pressure Vessel (Capacity at 300,000 Nm², Pressure at 10 Kg/cm²)

Material Used	WEL — TEN 80	WEL — TEN 60	Mild Steel SB 42 B
Necessary Number of Wessels	1	2	20
Dimension of Each Vessel :			
Diameter (m)	38.6	30.6	14.2
Geometric Capacity (m ²)	30,000	15,000	1,500
Shell Thickness (mm)	35	37	35
Total Weight of Shell Plate (ton)	1,400	1,900	4,500
Necessary Site Area (m ²)	3,600	4,500	14,500
Comparison of Total Weight of Shell Plate	1	1.35	3.2
Comparison of Total Weight of Other Steel Material	1	2	20
Comparison of Necessary Site Area	1	1.25	4.0

Table 7

Example of Design Items of Spherical Pressure Vessels made of WEL—TEN 80 C

Owned by		Nippon Petrochemicals Co., Ltd	Yawata Iron & Steel Co., Ltd	Toho Gas Co., Ltd	Osaka Gas Co., Ltd	Tokyo Gas Co., Ltd	
Number of Vessels		4	3	1	1	1	
Containment		Liquefied Etylene	Oxygen Gas	City Gas	City Gas	City Gas	
Design Pressure (kg ₁ cm ³ G)		500 PSIG	25	5.4	6	20	
Operating Temp.		-30 °C	30 °C	Atmospheric Temp.	Atmospheric Temp.	Atmospheric Temp.	
Geometric Capacity (m ³)		540	700	20,000	16,680	4,000	
Inner Dia. (mm)		10,100	11,020	33,680	31,700	19,700	
Elevation of Center of Vessel (mm)		6,580	7,000	18,000	17,600	12,000	
Shell Thickness (mm)		32, 33, 34	25	19	20	36	
Number of Supporting Legs		7	6	14	14	8	
Inspection	Butt Weld Joints in Spherical Shell	X-rayed on all weld	X-rayed on all weld	X-rayed on all weld	X-rayed on all weld	X-rayed on all weld	
	Fillet Weld Joints	Magna-Flux	Magna-Flux	Magna-Flux	Magna-Flux	Magna-Flux	
	Pressure Test	Hydraulic Pressure (kg/cm ³ G)	52.7	37.5	—	—	—
		Air Pressure (kg/cm ³ G)	—	—	6.75	7.5	430
Air Leak Test	Air Pressure (kg/cm ³ G)	38.7	27.5	5.94	6.6	22	
Applied Code and Regulation		High-Pressure Gas Restrictive Provision	High-Pressure Gas Restrictive Provision	Regulation for Safety of Pressure Vessels	Regulation for Safety of Pressure Vessels	High-Pressure Gas Restrictive Provision	
Completed in		May 1965	Apr. 1965	Nov. 1965	Nov. 1965	May 1966	

Table 8

Design Items of The Spherical Pressure Vessel made of WEL-TEN 100 N

Design Item	Design Pressure (kg/cm ³ G)	24
	Geometric Capacity (m ²)	600
	Inner Dia. (mm)	10,500
	Elevation of Center of Vessel (mm)	6,800
	Shell Thickness (mm)	22
	Number of Supporting Legs	7
Inspection	Butt Weld Joints in Spherical Shell	X-rayed on all weld
	Fillet Weld Joint	Magna-Flux
	Pressure Test (kg/cm ³ G)	Hydraulic-Pressure : 36
	Air Leak Test Pressure (kg/cm ³ G)	Air-Pressure : 26.4
	Applied Code and Regulation	High-Pressure Gas Restrictive Provision

Table 9

Restraint Weld Cracking Test Results of WEL-TEN 80 C

(a) y-Groove Restraint Cracking Test Result

Plate Thickness (mm)	Elec- trode (mm \varnothing)	Current (A)	Voltage (V)	Welding Speed (mm/mm)	Initial Temp. of Plate ($^{\circ}$ C)	Surface Crack (%)					Crack Depth (%)					Root Crack (%)				
						1	2	3	4	Ave- rage	1	2	3	4	Ave- rage	1	2	Ave- rage		
25	L-80 4 \varnothing	170	23 ~ 27	150	75	0	30	—	—	15	0	73	—	—	37	0	80	40		
					100	0	0	—	—	0	0	0	—	—	0	0	0	0		
					125	0	0	—	—	0	0	0	—	—	0	0	0	0		
38	L-80 4 \varnothing	170	25	150	75	0	0	0	—	0	46	64	60	—	57	—	—	—		
					100	0	0	0	—	0	19	0	0	—	6	—	—	—		
					125	0	0	0	—	0	0	0	0	—	0	—	—	—		
					150	0	0	0	—	0	0	0	0	—	0	—	—	—		
50	L-80 4 \varnothing	170	25	150	75	10	20	0	0	8	39	39	0	23	25	—	—	—		
					100	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	—	—
					125	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—	—

(b) U-Groove Restraint Cracking Test Result

Electrode (mm \varnothing)	Initial Temp. of Plate ($^{\circ}$ C)	Storing Temp. of Electrode ($^{\circ}$ C)	Surface Crack (%)				Crack Depth (%)				Root Crack (%)			
			1	2	3	Average	1	2	3	Average	1	2	3	Average
L-80 4 \varnothing	75	300	0	1	0	0	2	0	0	1	22	0	0	7
	75	150	100	59	49	70	100	81	91	91	100	100	100	100
	100	300	0	10	8	6	0	2	0	1	0	22	0	7
	100	150	10	8	10	9	1	0	2	1	22	0	22	15
	150	300	6	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
	150	150	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

(c) Window-Type Restraint Cracking Test Result

Plate Thickness (mm)	Initial Temp. of Plate ($^{\circ}$ C)	Crack	Welding Condition
22	100	One Transverse Crack at Crater	L-80 (4 mm \varnothing) 160 ~ 170 A 25 V, 150 mm/mm Flat Position
		No Crack	
	120	No Crack	
		No Crack	

Note : Inspected by X-ray. left for 24 hr. after welding.

Table 10

Welding Sequence in Construction of Spherical Pressure Vessel

Sequence	Joint Number	Fit Up	Welding Process	
			Welding	Gouging
①	# 4 × # 4	On Inner Shell Surface	Outer Side	Inner Side
②	# 3 × # 3	On Inner Shell Surface	Outer Side	Inner Side
③	# 3 × # 4	On Inner Shell Surface	Outer Side	Inner Side
④	# 5 × # 5	On Outer Shell Surface	Inner Side	Outer Side
⑤	# 4 × # 5	On Outer Shell Surface	Inner Side	Outer Side
⑥	# 1 × # 2	On Inner Shell Surface	Outer Side	Inner Side
⑦	# 1 # 2 × # 3	On Inner Shell Surface	Outer Side	Inner Side
⑧	# 6 × # 7	On Outer Shell Surface	Inner Side	Outer Side
⑨	# 5 × # 6 # 7	On Outer Shell Surface	Inner Side	Outer Side

Refer to Fig. 3(C).

Table 11

Mechanical Properties of WEL-TEN 80 C Welded Joints

Manual Metal Arc Welding Condition						Stress Relief after Welding	Tensile Test		Side Bend Test	Free Bend Test
Welding Position	Dia. of Electrode (mm)	Welding Current (A)	Welding Voltage (V)	Welding Speed (cm/min.)	Welding Heat Input (Joule/cm)		Tensile Strength (kg/mm ²)	Broken at	Inner Radius of Bend 19 mm, 180°	Elongation (%)
Horizontal	4	170	25	11.5 ~ 15.0	17,000 ~ 21,100	As Welded	88.8 89.1	W.M* B.M**	Good Good	24.4 24.0
						Annealed at 570 °C	86.0 84.2	B.M W.M	Good Good	23.5 23.5
Flat	5	230	25	13.5 ~ 15.8	21,800 ~ 25,300	As Welded	84.8 85.5	B.M B.M	Good Good	26.0 26.0
						Annealed at 570 °C	81.8 82.7	B.M HAZ	Good Good	25.0 28.1
Vertical	3.2	120	25	4.8 ~ 5.6	32,100 ~ 37,000	As Welded	87.3 87.4	B.M B.M	Good Good	21.6 21.0
						Annealed at 570 °C	82.7 83.6	B.M B.M	Good Good	23.5 24.8
Vertical	4	140	25	4.5 ~ 4.8	43,000 ~ 46,000	As Welded	90.0 89.0	B.M B.M	Good Good	20.5 23.7
						Annealed at 570 °C	82.9 82.4	W.M W.M	Good Good	25.6 22.2

Note : 1) Electrode : L-80, Baked at 400 °C for 1 hr., and stored at 150 °C.

$$2) \text{ Welding Heat Input} = \frac{60 \times \text{Current (A)} \times \text{Voltage (V)}}{\text{Welding Speed (cs/mm)}} \text{ Joule/cs}$$

3) Polarity : D.C. Reverse Polarity

4) Free bend tests show no defect at elongation shown in the table.

5) Preheating and Interlayer Temp. 120-200 °C.

6) * W. M. : Weld Metal ** B. M. : Base Metal.

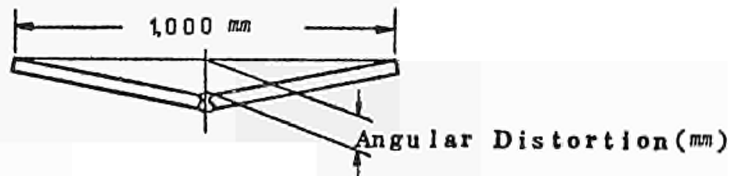
Table 12

Transverse Weld Large Width Tension Test Results of WEL-TEN 80 C

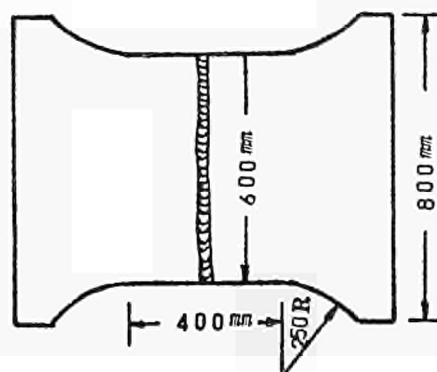
Test Temp. (°C)	Fracture Strength (kg/mm ²)	Broken at	Anti Crack Initiation Bead	Intensionally Induced Defect in Test Welded Joint
- 8	88.7	HAZ	Without ACI Bead	Welding Repaired 3 times
- 16	83.8	Base Metal	Without ACI Bead	Welding Repaired 3 times and Slag Inclusion
- 21	79.6	HAZ	Without ACI Bead	Slag Inclusion and Under Cut
-20.5	80.5	HAZ	Without ACI Bead	Slag Inclusion, Arc Strike, Short Bead
-20.6	76.6	HAZ	Without ACI Bead	8 mm Angular Distortion and 3 mm Dislocation between both plates
- 10	77.0	HAZ	Without ACI Bead	13 mm Angular Distortion and 3 mm Dislocation between both plates
+ 4	87.5	HAZ and Base Metal	Without ACI Bead	24 mm Angular Distortion
+ 4	88.3	Base Metal	With ACI Bead	18 mm Angular Distortion
- 22	90.0	Base Metal	With ACI Bead	19 mm Angular Distortion

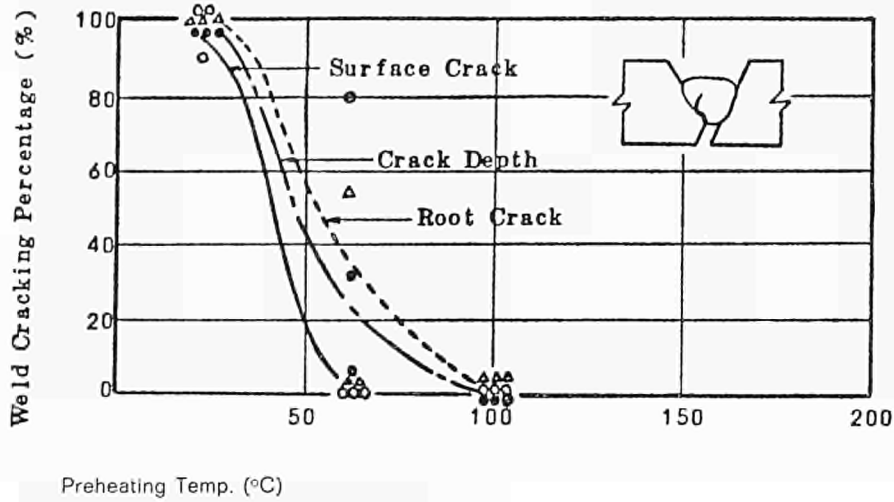
Note : 1) Weld Heat Input : 32.000~37.000 Joule/cm

2) Angular Distorsion :

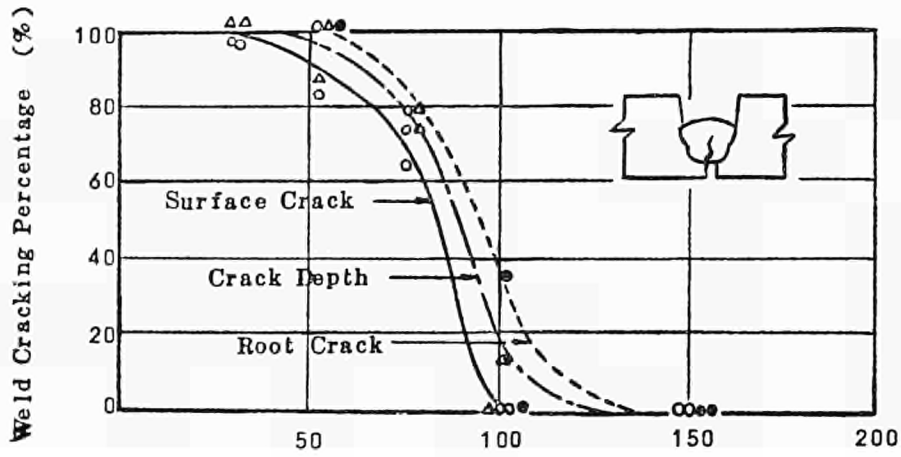


3) Test Specimen :





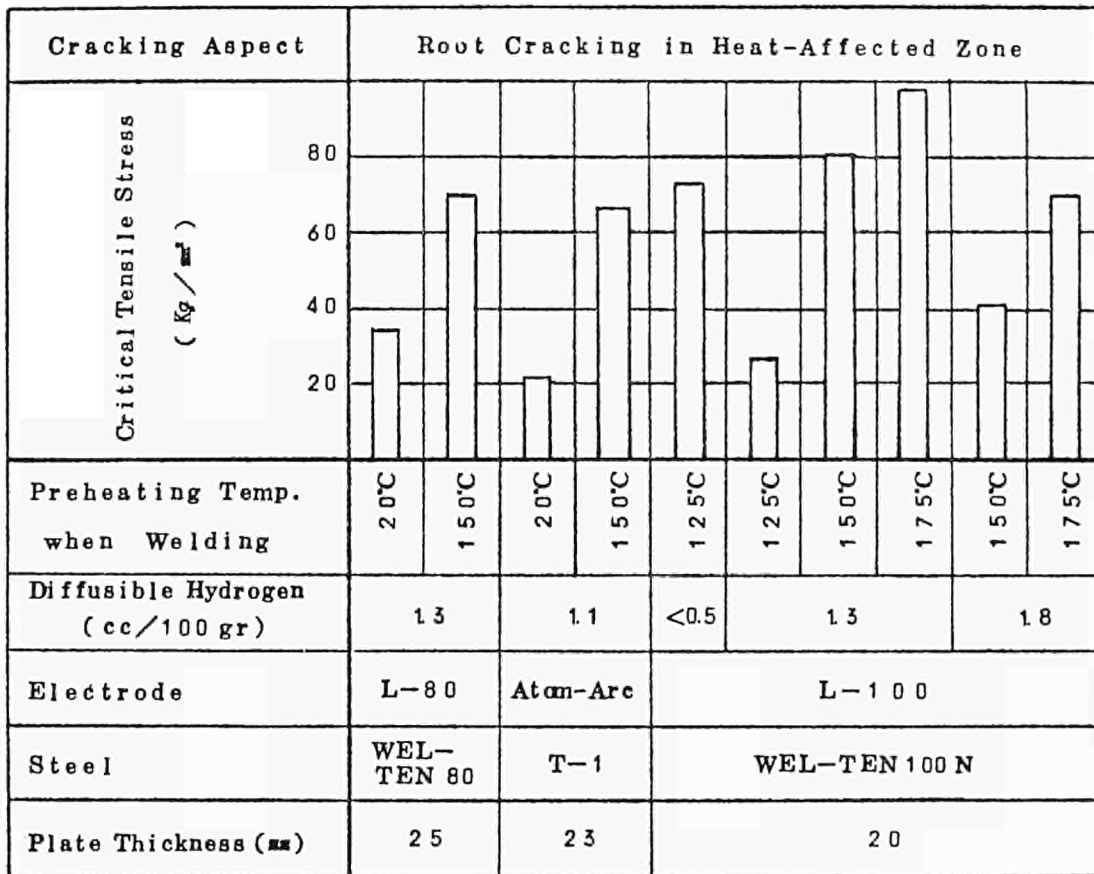
(a) y-Groove Restraint Cracking Test



(b) U-Groove Restraint Cracking Test

Fig. 1 — Slit-Type Restraint Weld Cracking Test Results of WEL-TEN 100 N

Note : Electrode : L-100 (4 mm \varnothing) baked at 400 °C for 1 hr. before welding
 Welding Condition : Current 170 Amps - Voltage 26 Volts - Speed 150 mm/min.
 Plate Thickness : 25 mm.



(a) Y-Groove Restraint Cracking Test Result

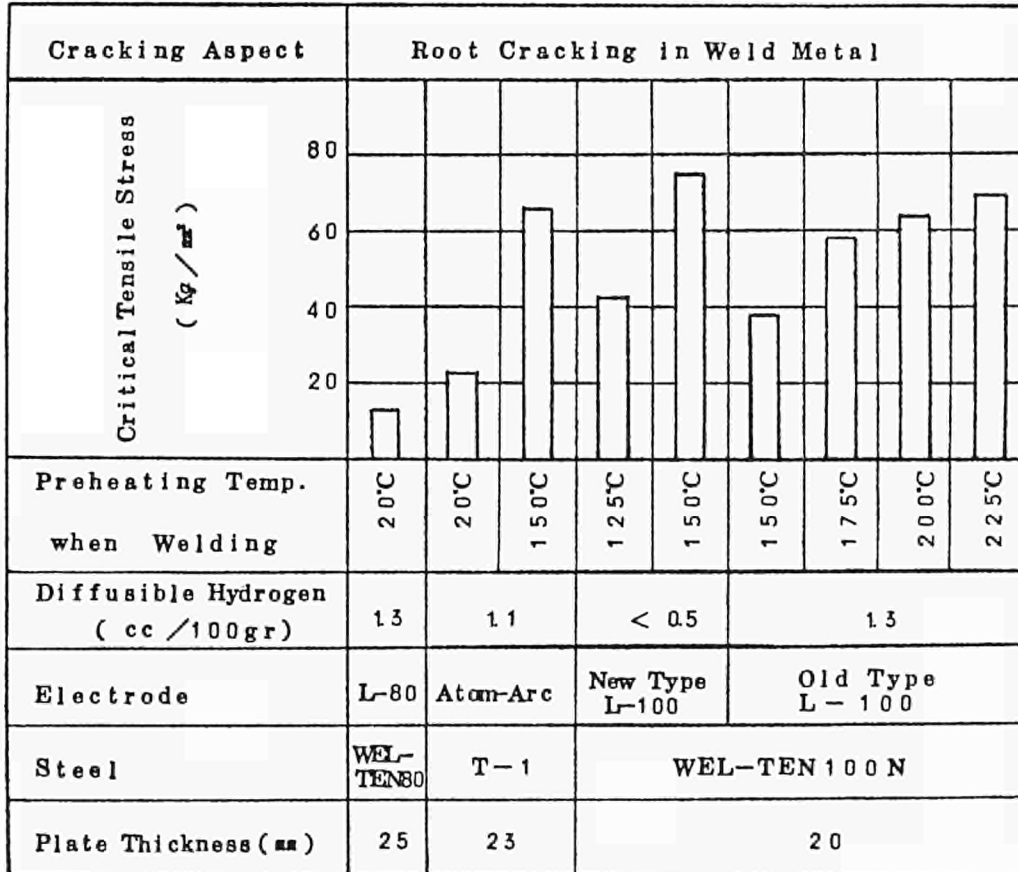
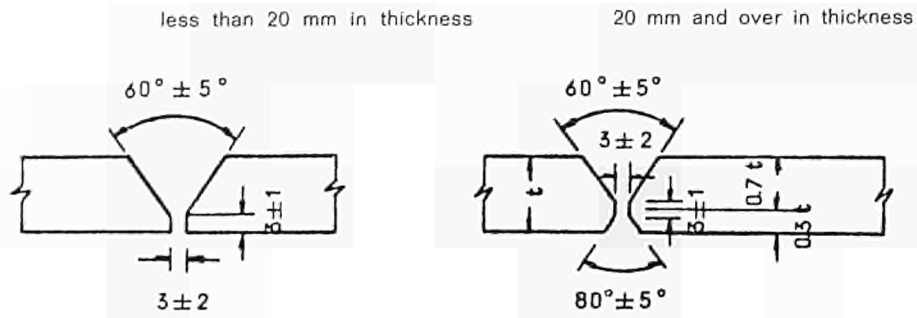
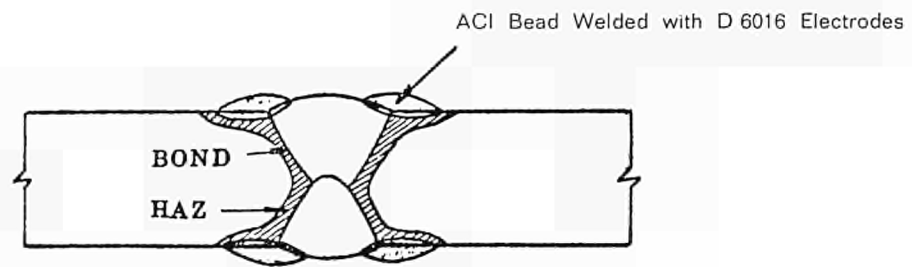


Fig. 2
TCR Test Results
for Root Cracking
in the First-layer
Weld

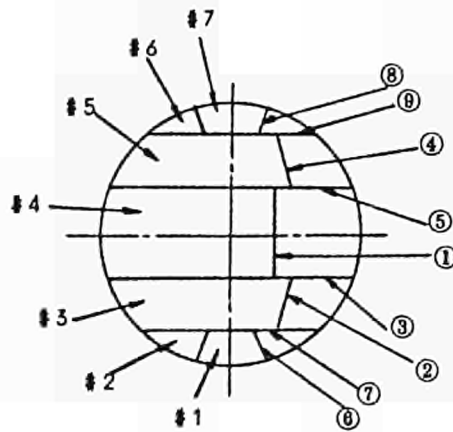
(b) U-Groove Restraint Cracking Test Result



(a) Typical Groove Configuration



(b) ACI-Bead Configuration



Note: 1) Figure in Circle shows Welding Sequence

2) Figure attached shows Segment Number

(c) Welding Sequence

Fig. 3 — Groove Configuration, ACI-Bead and Welding Sequence in Construction of Spherical Pressure Vessel

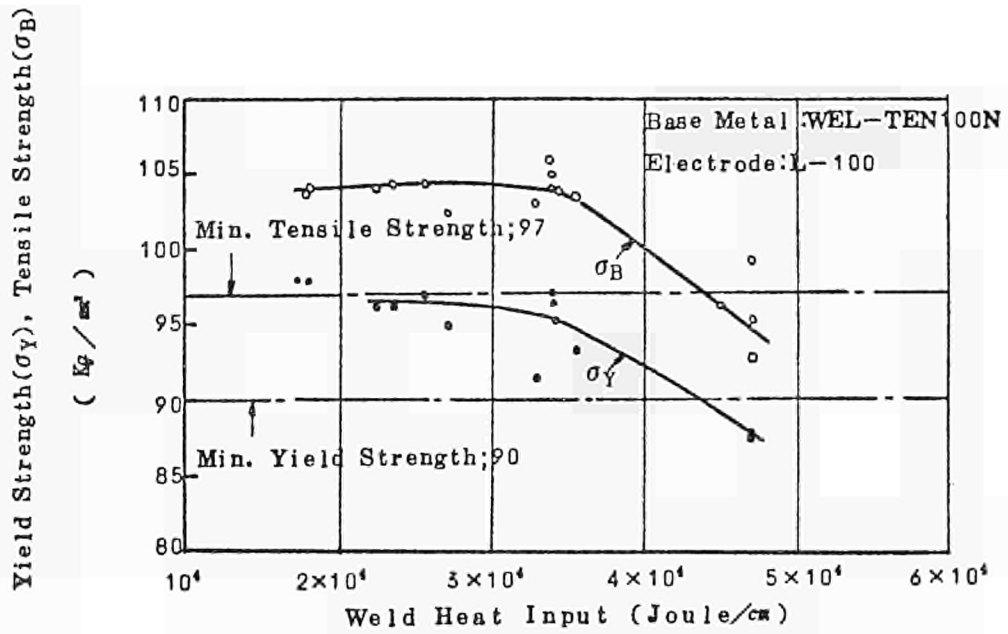


Fig. 4 — Relationship between Tensile Strength of Welded Joint and Weld Heat Input

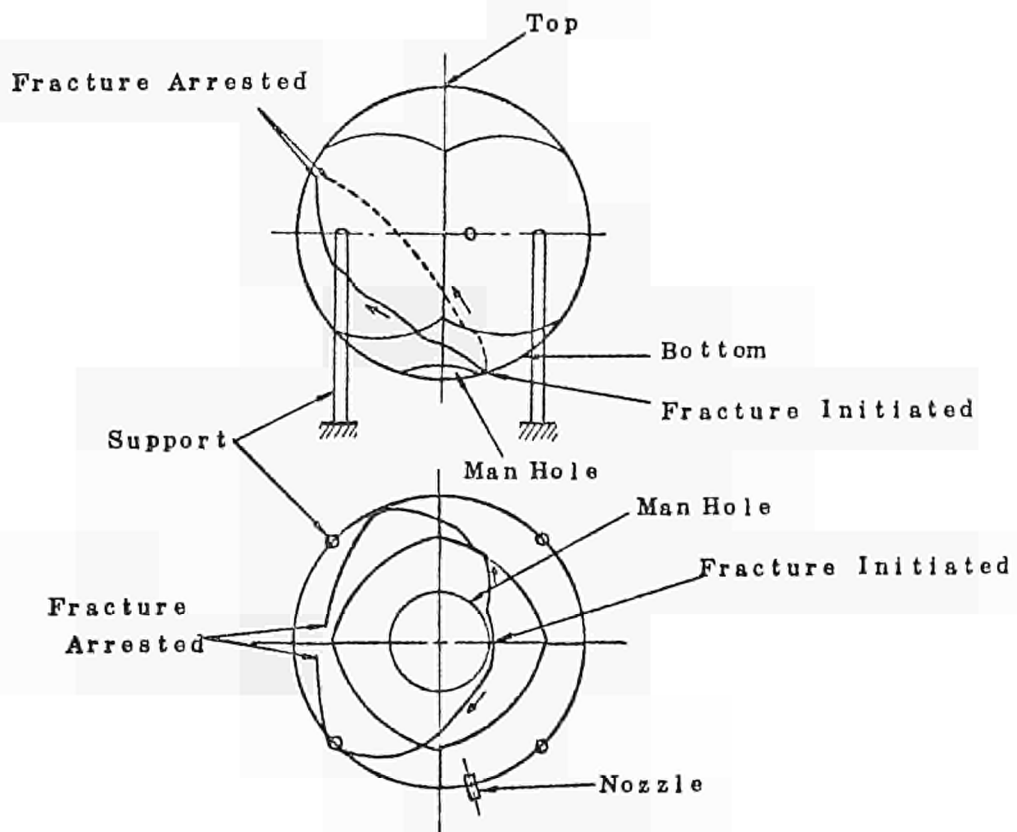


Fig. 5 — Fracture Locations of the Prototype Spherical Vessel made of WEL-TEN 100 N after Hydraulic Fracture Test

M. R. NOËL
Ingénieur en chef
Division chaudronnerie
Chantiers de l'Atlantique
Saint-Nazaire (France)

Conception et fabrication des appareils à pression à virole multicouche du type « Multiwall »

1. Les appareils « Multiwall » — Présentation du procédé

Le procédé multiwall concerne la construction de capacités cylindriques destinées à supporter des pressions intérieures élevées. Le principe en est le suivant :

— Des viroles élémentaires, d'épaisseurs généralement comprises entre 30 et 50 mm, très bien calibrées, soudées longitudinalement avec contrôle radiographique des soudures, sont chauffées à une température correspondant à la température normale de détensionnement du métal employé, et enfilées successivement les unes dans les autres pour obtenir une virole épaisse — d'environ 3 m de long — constituée de plusieurs couches.

Ces viroles sont ensuite usinées aux extrémités et assemblées par des soudures circulaires intéressant toute l'épaisseur, soudures qui sont ensuite radiographiées.

Les extrémités du corps ainsi constitué sont fermées par des fonds de nature diverse qui peuvent être notamment, suivant la destination de l'appareil :

— Des fonds à brides forgées avec couvercles boulonnés.

— Des fonds emboutis, généralement hémisphériques.

Un fond hémisphérique, ayant une épaisseur qui peut être notablement inférieure à celle de la virole, peut n'être pas relié à toutes les couches constituant la virole, mais seulement aux couches intérieures (2 sur 3 ou 4, par exemple). Dans ce cas, la couche extérieure est toutefois rendue solidaire de la couche sous-jacente par une soudure effectuée à quelque distance du raccordement avec le fond.

A l'inverse, un fond forgé peut présenter à la liaison avec la virole une épaisseur plus importante que cette dernière, du fait que ses caractéristiques mécaniques sont plus faibles. Des viroles élémentaires de faible longueur rétablissent alors la continuité de l'épaisseur, à l'endroit de la soudure de raccordement.

La figure 1 donne la disposition d'ensemble d'un appareil multiwall.

Le procédé multiwall a été développé par la Struthers Wells Corporation de New York ; les Chantiers de l'Atlantique, qui ont obtenu en 1964 la licence « Struthers Wells » pour la construction de ces appareils dont une trentaine ont été fabriqués à Saint-Nazaire, ont donné au développement du procédé certains aspects qui leur sont propres, du point de vue du choix des matériaux et des dispositions prises pour éviter la corrosion par l'hydrogène dans les appareils fonctionnant à très haute température.

2. Avantages du procédé multiwall

Les intérêts d'un tel procédé sont multiples :

2.1 Il ne met en œuvre, pour la constitution des viroles de grands appareils sous pression, que des tôles d'épaisseurs modérées dont la fabrication et les critères de qualité présentent moins d'aléas que ceux de pièces très épaisses.

2.2. Il permet l'utilisation, dans des conditions thermiques, d'aciers à caractéristiques mécaniques plus élevées que celles qu'il est possible d'obtenir sur des pièces épaisses, sans recourir à des teneurs assez élevées en éléments d'alliage et à des traitements thermiques délicats.

2.3. Il présente une sécurité naturelle vis-à-vis du risque de rupture fragile, pour plusieurs raisons : d'une part, il est plus aisé d'obtenir des températures de transition basses sur des tôles d'épaisseur modérée que sur des pièces très épaisses, d'autre part, l'état de tensions quasi planes qui règne dans les couches relativement minces entraîne moins de risques de déclenchement d'une rupture fragile que l'état de tensions triaxiales régnant dans une pièce épaisse fortement sollicitée — et enfin, dans le cas jamais constaté où une rupture fragile se déclencherait dans une couche, il est infiniment probable que la propagation de la rupture se limiterait à cette couche, n'entraînant pas la destruction violente de l'appareil. De fait, aucun cas de rupture fragile d'un appareil multiwall n'a jamais été déploré.

2.4. Le procédé multiwall se prête de façon très souple aux combinaisons de matériaux différents dans l'épaisseur de la paroi dans les cas fort courants où l'appareil doit résister intérieurement à certaines formes de corrosion. Dans de tels cas, les nécessités de résister à la corrosion d'une part, et d'assurer la résistance mécanique d'autre part, conduisent fréquemment à des critères de choix difficilement conciliables en un même matériau.

2.5 La résiliation de la paroi en plusieurs couches confectionnées séparément assure aux soudures longitudinales, les plus sollicitées, une garantie de qualité d'exécution et de contrôle excellent en raison de l'épaisseur relativement faible de ces soudures.

2.6. Enfin, un intérêt du procédé, et non le moindre, est qu'il ne fixe pas en lui-même de limites aux dimensions et épaisseurs des corps qui peuvent être fabriqués, et dont les dimensions ne sont plus limitées que par la capacité physique des ateliers du constructeur, et les possibilités de transport. Une autre limitation peut intervenir, il est vrai, lorsque les appareils doivent être fermés par des pièces de forge (brides, couvercles, fonds). Mais cette limitation disparaît pratiquement pour les appareils fermés par des fonds emboutis, et la limite donnée par les possibilités de transport peut en fait être reculée très loin pour tous les sites accessibles par une voie navigable moderne.

Notons d'ailleurs que la possibilité de terminer sur le site l'assemblage d'un appareil multiwall n'est évidemment pas exclue, comme pour tout autre appareil. S'agissant nécessairement d'appareils de grandes dimensions et de fortes épaisseurs, cette éventualité ne doit être toutefois, à notre avis, retenue qu'en dernier lieu, en raison de l'importance considérable des moyens d'exécution et de contrôle à mettre en œuvre sur le site pour obtenir la même qualité de travail que dans un atelier lourd où ces moyens existent nécessairement.

3. Calcul

3.1. Généralités

Le calcul de l'épaisseur de la virole est effectué, conformément au code de calcul imposé par la spécification de commande de l'appareil, comme si la virole était constituée d'une épaisseur unique, et sans prendre en considération la réduction du degré de charge de la fibre interne dû au fretage des couches.

3.2. Effet de frettage

Lors de la constitution des éléments de virole, les couches sont enfilées les unes sur les autres, à chaud, avec un léger serrage. Du fait que les couches sont constituées les unes à la demande des autres, c'est-à-dire que le développement (circonférence) à donner à la couche « n » est déterminé en fonction de la mesure du développement de la couche n-1, et que ces développements successifs doivent être obtenus avec une grande précision — ce qui est d'ailleurs un élément essentiel de l'art de la fabrication de ces appareils — il pourrait être théoriquement possible d'ajuster le degré de compression de la fibre intérieure — et de la traction de la fibre extérieure — de façon que la contrainte circonférentielle soit sensiblement constante à travers la paroi alors que, dans une virole massive, la contrainte due à la pression est plus élevée sur la fibre intérieure que sur la fibre extérieure, d'une quantité égale à la pression intérieure.

En fait, cette possibilité théorique n'est pas prise en considération pour plusieurs raisons :

- a) la précision que l'on peut obtenir sur le développement des viroles — de l'ordre du millimètre — n'est pas suffisante pour que l'effet de frettage puisse être très exactement ajusté sur des viroles non usinées,
- b) du fait du détensionnement d'ensemble que subissent généralement les appareils, les tensions de frettage créées à la constitution disparaîtraient ou, tout au moins, s'atténueraient de façon tout à fait incontrôlable,
- c) les tensions de frettage elles-mêmes, du fait que les surfaces en contact ne sont pas ajustées mécaniquement, ne peuvent présenter une distribution très uniforme.

Nous nous bornerons à conclure sur ce sujet que l'existence de tensions de frettage résiduelles, après l'épreuve hydraulique qui les uniformise et le détensionnement qui les atténue ne peut que jouer dans le bon sens et donner à l'appareil un certain coefficient de sécurité supplémentaire.

3.3. Contrainte admissible

La contrainte admissible considérée pour le calcul de l'épaisseur de la virole est évidemment définie en respectant les réglementations légales ou d'usage dans le pays auquel est destinée la construction. A l'heure actuelle, la pratique se généralise de lier cette contrainte admissible (f) à la limite d'élasticité du métal employé à la température de service de l'appareil (Et), le coefficient de sécurité par rapport à la limite d'élasticité étant de 1,5 (AD Merkblatt — code Stoomwesen BS 1515) ou de 1,6 (code ISO-ASME, section III).

Plusieurs codes — et notamment le code ISO TC.11 — lient la valeur de f à un double critère, sur la résistance à l'ambiante R et sur la limite d'élasticité à la température de service.

La contrainte maximum admise est ainsi donnée comme la plus faible de deux valeurs — tout au moins en deçà du domaine du fluage :

$$\frac{R}{x} \text{ ou } \frac{Et}{y}$$

avec : x : 2,7 ISO — appareils fonctionnant à chaud

2,4 ISO — appareils fonctionnant à froid

2,35 BS 1515

3 ASME section III

y : 1,6 ISO et ASME section III

1,5 BS 1515

Cette pratique nous paraît judicieuse, car elle n'encourage pas le recours inconsidéré à des aciers dont le rapport E/R se rapproche fâcheusement de 1, comme c'est le cas pour certains aciers à très hautes caractéristiques.

Les critères de dimensionnement donnés par les recommandations ISO nous paraissent présenter l'équilibre le plus raisonnable pour le moment, entre une hardiesse ou une prudence également excessives. Nous avons recherché, pour les aciers sur lesquels nous avons fixé notre choix pour couvrir la majorité des cas d'utilisation, une bonne adaptation à ces critères. En tout état de cause, le dimensionnement d'un appareil multiwall avec un autre acier à caractéristiques plus élevées serait effectué en veillant à ce que la contrainte à l'épreuve hydraulique (à 1,5 p) soit au plus égale à une fraction de la limite d'élasticité à l'ambiante du matériau ne dépassant pas 0,65 pour les aciers à rapport E/R très élevé (0,9). On peut d'ailleurs vérifier que cette pratique est très cohérente avec la recommandation ISO concernant la détermination de la contrainte admissible.

3.4. Formule de calcul

La formule adoptée pour le calcul de l'épaisseur de la virole est généralement imposée par l'indication du code de construction figurant à la spécification de l'appareil. La plupart des formules usuelles sont des approximations de la formule de Lamé, et lient la détermination de l'épaisseur au respect de la contrainte admissible sur la paroi intérieure de la capacité cylindrique.

On peut vérifier aisément — tout au moins dans les cas courants où le rapport épaisseur/diamètre n'atteint pas une valeur trop importante — que l'effet sur l'épaisseur obtenue de l'application de l'une ou l'autre de ces formules est relativement mineur, comparativement à l'influence considérable du choix des critères d'établissement de la contrainte admissible.

3.5. Coefficients de soudure

Sur ce point encore, le dimensionnement des appareils doit être conforme à la réglementation en vigueur dans le pays de destination de l'appareil. En raison de l'excellente qualité d'exécution et de contrôle des soudures longitudinales, les appareils multiwall construits pour différents pays ont toujours pu bénéficier, avec l'approbation des services compétents, de la valeur la plus élevée des coefficients de joint. Ce coefficient est pratiquement partout égal à 1, excepté en France où le maximum admis est encore de 0,9.

Les soudures circulaires qui pourraient s'accommoder d'un coefficient de joint inférieur à 1 ne posent pas de problème particulier sous ce rapport. Ces soudures, toujours contrôlées par radiographie et ultrasons, bénéficient d'ailleurs du même coefficient de joint que les longitudinales.

3.6. Liaisons avec les fonds

Le calcul des fonds, brides et couvercles ne présente aucune particularité propre au procédé multiwall. Le problème pourrait se poser de la détermination des tensions longitudinales et de la discontinuité à la liaison avec la virole.

En ce qui concerne les tensions longitudinales des analyses de contraintes effectuées systématiquement, et confirmées par des mesures extensométriques, montrent que le maximum de tension n'atteint jamais la contrainte admissible, bien qu'il puisse localement dépasser 50 % de cette valeur, lorsque le fond n'est pas lié à toutes les couches (fig. 1).

Le calcul des contraintes secondaires de flexion à la liaison virole-fond a été également effectué. Ces contraintes sont plus faibles que dans le cas d'une virole massive, la rigidité de flexion de la virole multiwall étant plus faible.

4. Choix des matériaux

4.1. Généralités

La recherche de l'optimisation technique et économique nous a conduits à sélectionner, en fonction des conditions de service des appareils, une gamme d'aciers bien définis.

Dans le choix des matériaux, il faut concilier plusieurs points de vue dont certains aspects sont contradictoires :

- le souci d'économie pourrait conduire à tirer d'aciers de compositions peu alliées des caractéristiques très élevées, ce qui est toujours possible pour des tôles relativement minces au prix d'un refroidissement énergique après normalisation, mais au détriment de la ductilité et de la résilience,
- le souci de la sécurité de l'appareil conduit à l'emploi de nuances très adoucies, auxquelles un revenu à haute température confère ductilité et résilience, mais généralement au détriment de la résistance et de la limite d'élasticité.

4.2. Matériaux pour tôles

Dans le cas où la température d'emploi est le seul critère de dimensionnement, l'acier le plus économique, utilisable jusqu'à des températures de l'ordre de 350°, semble être un acier dérivé de l'A.52 par une légère addition de Vanadium (0,10 maximum) qui en augmente sensiblement les caractéristiques mécaniques, surtout à chaud. La mise en œuvre en est aisée.

Il est nécessaire toutefois, pour la construction de très grands appareils, pour la réalisation desquels la recherche d'un gain de poids est en elle-même d'une très grande importance, notamment pour le transport, de recourir à des aciers présentant des caractéristiques sensiblement plus élevées.

Il semble alors qu'il y ait intérêt, pour limiter raisonnablement les difficultés de mise en œuvre, et notamment le risque de fissuration dans les soudures épaisses (rupture différée), à s'en tenir à des compositions chimiques faiblement alliées, et aux caractéristiques mécaniques qu'il est possible d'obtenir par normalisation et refroidissement à l'air calme, suivi d'un revenu à température aussi élevée que possible. Le choix s'arrête alors de la façon suivante :

- a) aux températures modérées (jusqu'à 300° environ) aciers Carbone-Manganèse avec légère addition de nickel (0,5 %),
- b) aux températures élevées (jusqu'à 400° environ), aciers Manganèse-Molybdène avec légère addition de nickel (0,5 %) et éventuellement de vanadium (0,15 maximum),
- c) aux températures très élevées (jusqu'à 520°) acier Chrome-Molybdène — 1 % Chrome, 0,5 % Molybdène.

Tous ces aciers présentent, à la température ambiante, en tôles de 35 à 50 mm, une résistance de 60 à 70 kg/mm², et une limite d'élasticité de 45 à 50 kg/mm², de sorte que le rapport E/R est limité à 0,75.

— l'acier b présente à 350° une limite d'élasticité de 37 kg/mm²

— l'acier c présente à 450° une limite d'élasticité de 27 kg/mm² avec une résistance au fluage (charge de rupture en 100 000 h au moins égale à cette valeur).

La température de transition (Kv 5 à 6 kg/cm²) est obtenue entre 0 et — 10° pour les nuances normales.

4.3. Matériaux pour pièces de forge

L'approvisionnement des pièces forgées doit être effectué avec le plus grand soin, en raison des problèmes de fabrication difficiles que peuvent poser ces pièces, dont les dimensions et

poinds atteignent des valeurs considérables, surtout pour les grands appareils présentant une fermeture à bride de diamètre intérieur égal au diamètre intérieur du corps.

La nuance la plus économique, à employer pour les appareils de dimensions moyennes dont la température en service n'est pas trop élevée, et pour lesquels il n'y a pas de problème de résistance à l'hydrogène à chaud, semble être un acier au carbone-manganèse (C 0,22, Mn 1,3) donnant, sur des pièces de 200 à 300 mm d'épaisseur, une résistance de 50 à 60 kg/mm² avec une limite d'élasticité supérieure à 30 kg/mm².

Pour les pièces de dimensions très importantes, la meilleure solution semble être donnée par un acier au Cr-Mo à 1 % de chrome et 0,5 % de molybdène, qui, avec une légère addition de nickel, permet d'obtenir après trempe et revenu à haute température (675° minimum) une résistance de 55 à 65 kg/mm² avec une limite d'élasticité de 40 à 50 kg/mm².

On obtient ainsi, en pièces de forge, un acier dont la structure est très voisine de celle de l'acier pour tôles correspondant, avec des caractéristiques sensiblement inférieures. L'objet de la trempe sur cet acier relativement peu trempant est d'obtenir dans la pièce massive une vitesse de refroidissement comparable à celle obtenue par refroidissement à l'air sur des tôles relativement minces, ce qui est nécessaire du point de vue des caractéristiques aussi bien que pour la finesse du grain.

Pour les couvercles et pièces ne devant pas recevoir de soudure, un acier du même type mais plus chargé en carbone (0,22 % au lieu de 0,16 %) permet d'obtenir des caractéristiques sensiblement plus élevées. Cet acier reste soudable, avec des précautions sévères de préchauffage.

La spécification d'approvisionnement doit comprendre, outre les contrôles de surface et les essais mécaniques classiques, un contrôle de structure pour examen micrographique du grain, et un contrôle aux ultrasons.

Une garantie de résilience Charpy V de 5 kgm/cm² est obtenue à — 10° pour tous ces aciers.

4.4. Matériaux devant résister à l'hydrogène

4.41. Les dommages que l'hydrogène sous pression élevée peut causer à l'acier ne représentent qu'un cas particulier d'agressivité du milieu, mais ce cas particulier présente une importance particulière car il est fréquent d'avoir à le résoudre dans la conception des grands appareils sous pression : convertisseurs d'hydrogène, unités de reforming, unités d'hydrocracking.

La détérioration par l'hydrogène présente un double aspect :

- a) décarburation — irréversible — aux températures élevées,
- b) fragilisation — réversible — aux températures peu élevées.

4.42 Décarburation

La protection contre le risque de décarburation à chaud est obtenue par une addition d'éléments formant des carbures très stables, tels que le chrome, le molybdène et le vanadium. Le choix de la nuance est fait en respectant les prescriptions données par les courbes de Nelson. C'est ainsi que, pour une pression partielle d'hydrogène de 150 kg/cm², l'acier à 0,5 % Mo type b (par. 4.2) convient jusqu'à 330° environ, et qu'un acier à 2 % Cr, 0,5 % Mo convient jusqu'à 410° environ.

Il semble que seule la composition chimique, et non l'état de la structure du métal — plus ou moins adouci par le revenu à température plus ou moins élevée — soit à prendre en considération en ce qui concerne le risque de décarburation par l'hydrogène à haute température. Cette opinion n'est toutefois pas unanimement partagée.

4.43 Fragilisation

Si le phénomène de décarburation semble n'être lié, dans une large mesure, qu'à la composition chimique, le danger de fragilisation à température peu élevée semble n'être lié en revanche qu'à la structure, aux caractéristiques mécaniques, et au niveau de tensions. Le métal est d'autant plus sensible à la fragilisation que ses caractéristiques mécaniques sont plus élevées. Une structure de trempe est défavorable, alors qu'une structure d'équilibre à perlite finement globulisée obtenue après un revenu à haute température, est favorable. De plus, un niveau élevé de tensions, évidemment corollaire du choix d'un matériau à caractéristiques très élevées, semble être en lui-même défavorable.

Sous l'effet d'une « imbibition » de la structure par l'hydrogène, le métal perd toute plasticité et toute capacité d'adaptation, de telle sorte qu'une fissuration sous tension risque de se développer (phénomène de rupture différée). Il y aurait en somme une certaine parenté entre le risque de fragilisation et de fissuration par l'hydrogène à température peu élevée, et les phénomènes de fissuration différée — également dus au dégagement d'hydrogène — qui se développent dans des soudures d'aciers à caractéristiques très élevées, avant qu'un détensionnement suffisant ait été effectué : on a vu ainsi de telles fissures évoluer spontanément, révélées par un contrôle US plusieurs jours après l'exécution de la soudure, la certitude ayant été acquise par un contrôle US préalable qu'elles n'existaient pas deux jours plus tôt.

Le risque de fragilisation par l'hydrogène à température peu élevée ne peut être ignoré, même pour des appareils dont la température de « calcul » est relativement élevée. En effet, des régions plus ou moins étendues de la paroi de ces appareils peuvent se trouver, soit de façon permanente du fait de la disposition des circuits de gaz, soit de façon temporaire, mais pour des durées assez prolongées, au démarrage de l'unité, à des températures notablement inférieures à 200°, valeur qui paraît être la limite du domaine où le risque existe.

Dès lors, le choix d'aciers présentant des caractéristiques relativement limitées, telles qu'indiquées au paragraphe 4.2 paraît présenter, dans l'état actuel de nos connaissances, une prudence raisonnable.

Il est également certain que l'exécution correcte de détensionnements d'ensemble des appareils, à des températures suffisantes, 625-640° au moins pour les nuances b et c (par. 4.2) présente une grande importance vis-à-vis du risque de fragilisation par l'hydrogène, dans la mesure où ce risque est accru par la présence de tensions élevées. Il semble bien que certains cas de fissuration en service de soudures circulaires de convertisseurs d'ammoniac soient attribuables à l'exécution d'un détensionnement local d'efficacité insuffisante.

On doit d'ailleurs penser que l'exécution de détensionnements locaux, appliqués à de grands appareils à parois épaisses, doit faire l'objet d'analyses de contraintes très sérieuses, un détensionnement local mal étudié risquant d'induire plus de contraintes qu'il n'en libère.

5. Particularités de conception d'appareils soumis à différentes formes de corrosion intérieure

5.1. Du fait de l'agressivité du fluide intérieur, il est parfois nécessaire que la paroi intérieure d'un appareil à pression soit garnie d'un matériau résistant à la corrosion. L'utilisation de ce matériau pour constituer toute l'épaisseur de la paroi est généralement peu recommandable, pour des raisons tenant à la résistance mécanique de l'appareil et à l'économie du projet. Il est donc nécessaire de constituer des parois composites.

Par sa nature, le procédé multiwall se prête bien à ce genre de construction.

5.2. Appareils nécessitant un revêtement intérieur en acier inoxydable

Une virole inox d'épaisseur suffisante — généralement 8 à 12 mm — est placée à l'intérieur de la paroi résistante qui est d'abord constituée, chauffée à température modérée, et enfilée sur la virole interne de protection, avec un très léger serrage. Du fait de la très bonne qualité géométrique de la virole multiwall, le contact est excellent.

La détection de fuite est assurée, dans chaque tronçon de virole, par un ou plusieurs orifices de petit diamètre, percés à travers la paroi résistante avant mise en place de la virole en acier inoxydable.

De telles viroles, avant préparation de leurs extrémités pour constitution du corps, sont visibles sur la figure 2. Ces viroles étaient destinées à la constitution de tubes de synthèse d'urée (fig. 3).

Les pièces forgées d'extrémité sont garnies par rechargement d'un revêtement de même nuance.

5.3. Appareils à pression d'hydrogène, à haute température

La résistance à la décarburation par l'hydrogène impose le recours à des aciers alliés (molybdène - chrome molybdène) présentant des teneurs en élément d'addition que la résistance mécanique de l'appareil ne justifie pas. Par exemple, le recours à un acier à 1,25 % Cr - 0,5 % Mo est nécessaire, pour la résistance à l'hydrogène à 200 kg/cm², et 320°, alors que l'acier le mieux adapté à cette température, du point de vue des caractéristiques mécaniques, serait plutôt un manganèse-molybdène. Pour un multiwall, il est aisé de prévoir la couche intérieure en acier Cr Mo, et les autres en acier Mn Mo. L'hydrogène ayant diffusé à travers la première couche, évacué par les trous d'évents, ne peut être que sous très faible pression au contact des autres couches, pour lesquelles l'acier Mn Mo suffit. Naturellement, les soudures et les pièces massives des extrémités doivent présenter la composition chimique convenable.

Pour des appareils fonctionnant sous pression élevée d'hydrogène à très haute température (450-470°), tels que les unités d'hydrocracking, un acier à 3 % de Cr est nécessaire pour la couche intérieure. Cet acier, difficile à mettre en œuvre, ne gagne pas à être employé dans toute l'épaisseur de la paroi, pour laquelle un acier à 1 % Cr est plus recommandable. Mais on désire absolument éviter tout risque de mise sous pression d'hydrogène, même faible, de la paroi résistante en 1 % de chrome.

Pour cela on dispose entre une première couche intérieure, résistant à l'hydrogène, en acier à 3 % chrome éventuellement plaqué d'inoxidable, et la paroi assurant la résistance mécanique, une « couche collectrice ». Nous avons étudié et breveté la couche collectrice représentée par la figure 4.

Cette couche est constituée de deux tôles minces (1 mm) à perforations quinconçées. Les perforations de ces deux tôles sont disposées perpendiculairement, de sorte qu'en respectant une relation géométrique simple entre le pas des fentes et leur longueur, on peut assurer que toutes les fentes d'un réseau sont en libre communication entre elles par l'intermédiaire des fentes de l'autre réseau, sans qu'il y ait besoin de positionner les tôles perforées avec précision. De la sorte, une libre évacuation de l'hydrogène ayant diffusé à travers la couche intérieure est assurée par les évents, sans perte de charge notable. Les tôles de la couche collectrice sont en acier au carbone. La même disposition est appliquée aux fonds, constitués de la façon suivante :

- La tôle épaisse de la paroi et la tôle résistant à la corrosion sont embouties ensemble, avec l'intermédiaire d'une tôle de 2 mm sacrifiée. Les deux fonds sont ensuite déboîtés. Le fond intérieur est habillé de la couche collectrice, et emmanché à la presse dans le fond massif, chauffé légèrement, à l'occasion de cette opération si nécessaire. L'usinage préalable du bord des deux fonds, après leur coomboutissage, donne un repère précis pour s'assurer lors du réemboîtement que le fond intérieur est convenablement en contact avec son enveloppe.

Les pièces de forge massives qui font partie du corps de l'appareil doivent avoir la composition chimique convenable pour résister à l'hydrogène.

Les soudures de raccordement des viroles entre elles, avec les fonds ou avec les tubulures s'effectuent avec passes intérieures en acier austénitique, sur une épaisseur correspondant à celle de la couche intérieure en 3 % de chrome. La diffusion de l'hydrogène à travers l'acier austénitique est extrêmement ralentie, et le peu qui diffuse est repris par la couche collectrice (fig. 5), la pression d'hydrogène dans la soudure, au niveau de la couche collectrice (point A) étant pratiquement nulle.

Des essais élémentaires de la couche collectrice ont été effectués, pour étudier sa « perméabilité » au gaz.

Des disques massifs d'épaisseur d'environ 100 mm, convenablement dressés, mais non usinés, étaient serrés l'un sur l'autre avec une pression du même ordre que celle appuyant la couche intérieure sur les couches extérieures d'un appareil à paroi composée. On ménageait au centre de l'un des disques — de 80 cm de diamètre environ — une arrivée de gaz comprimé, la fuite étant assurée vers le bord par l'intervalle entre les deux tôles.

Ces essais, purement comparatifs, ont montré que, pour une pression donnée d'arrivée de gaz, le débit avec la couche décrite ci-dessus était plusieurs centaines de fois supérieur au débit mesuré entre les tôles serrées l'une sur l'autre sans intermédiaire.

D'autres essais, effectués sur des appareils garnis d'un lining intérieur inox en injectant par chaque trou d'évent un gaz comprimé, et en mesurant le débit, montraient en revanche que, l'appareil étant sous pression relativement faible, l'injection de gaz à 7 kg/cm² dans certains trous d'évent (avec sortie par les autres trous de la virole) ne débitait pas du tout, ce qui montrait qu'aux environs d'un point de l'intercouche, il peut y avoir un contact suffisamment parfait pour que cette région constitue une poche fermée et étanche.

C'est ce qui nous a fait penser que, lorsque la température est très élevée et le risque de décarburation par l'hydrogène particulièrement sévère, il était nécessaire de prévoir une évacuation du débit de diffusion par couche collectrice.

Un appareil complet destiné uniquement à des essais est en construction (novembre 1967). Cet appareil a un diamètre intérieur de 1 100 mm. Il est composé de 2 viroles et de 2 fonds hémisphériques, de longueur totale de 6 m. La paroi comprend une couche intérieure de 25 mm en 3 % Cr plaqué 316 (3 mm), une couche collectrice, et trois couches en 1 % Cr de 30 mm. La construction de cet appareil est employée à mettre au point les détails et procédures d'exécution. L'exécution des fonds en double épaisseur avec couche collectrice s'est effectuée sans difficulté. Après son achèvement, l'appareil subira de multiples essais, comportant notamment des vérifications de perméabilité au gaz de la couche collectrice, et des épreuves à pression très élevée.

6. Position des autorités publiques et des organismes de surveillance à l'égard du procédé multiwall

6.1. Des appareils multiwall ont été construits et sont en service dans un très grand nombre de pays. A l'occasion des premières constructions de ce type, un problème s'est parfois posé d'homologation par les pouvoirs publics ou différents organismes d'utilité publique des pays destinataires du procédé lui-même, et du mode de calcul des appareils.

Aux Etats-Unis, la pratique de conception et de construction de la Sté Struthers Wells a été approuvée par un grand nombre de clients importants, publics ou privés, tels que NASA, US Army, US Air Force, CF Braun, Fluor Corp., Fish Engineering Cy, Chemical Process, Girder Corp., Lummus Corp., Kellogg Corp., Vulcan Engineering, auxquels Struthers Wells a livré plusieurs centaines d'appareils. Le calcul était généralement effectué en utilisant une contrainte admissible supérieure à celle autorisée par le code ASME, section VIII (voir paragraphe 3 ci-

dessus) chaque fois que les règlements publics ne s'y opposaient pas. Dans la plupart des cas, ces appareils ont été soumis à l'approbation des services techniques des Etats.

6.2. En France, le Service des mines a donné son accord pour que les appareils multiwall soient dimensionnés suivant les mêmes règles que les appareils massifs de la plus haute qualité.

6.3. Pour la Grande-Bretagne, le Lloyd's Register a donné son accord pour que les appareils soient calculés suivant les règles de la BS 1515, concernant la conception et l'exécution des appareils à pression les plus avancés.

6.4. Le même accord a été obtenu du Stoomwesen pour les Pays-Bas.

6.5. De nombreux appareils ont été livrés dans plusieurs pays de l'Est, ou sont en construction : Bulgarie, Roumanie, URSS. Le calcul a été fait en appliquant selon les cas des règles du Service des mines français, des « AD Merkblatt », ou du code ASME.

6.6. Les autorités algériennes ont homologué le procédé multiwall, en admettant une contrainte maximum de $E/1,65$.

7. Fabrication et contrôles

7.1. Les viroles élémentaires sont cintrées et assemblées à un développement pré-déterminé, et soudées longitudinalement. Les cordons de soudure sont meulés intérieurement et extérieurement à un contour cylindrique, après quoi la virole élémentaire est calibrée au rouleau avec la précision nécessaire pour l'enfilage. La soudure longitudinale est radiographiée, et contrôlée au US dans la plupart des cas. La virole élémentaire est sablée ou grenillée sur ses deux faces, pour enlever toute trace de calamine. Des viroles élémentaires, ou « couches », sont visibles sur la figure 6, à différents stades d'achèvement.

7.2. La couche intérieure étant ainsi confectionnée, les viroles élémentaires de la 2^e couche sont exécutées de la même manière. Leur développement est calculé en prenant en considération l'épaisseur réelle des tôles, le retrait de soudure et le serrage convenable pour donner après l'enfilage à chaud le léger effort de serrage nécessaire pour assurer un bon contact entre les couches. Les développements sont obtenus avec une précision de l'ordre du millimètre.

7.3. A l'occasion de l'enfilage des couches, les viroles élémentaires de la 2^e couche — et des suivantes — sont portées à la température normale de détensionnement du métal (580 à 640°, suivant les nuances) — la virole élémentaire dilatée est descendue sur la ou les couches inférieures déjà assemblées puis l'ensemble refroidi à l'air calme. La soudure longitudinale d'une couche est décalée d'au moins 30° par rapport à celle de la précédente. Chaque virole élémentaire — sauf la couche intérieure — comporte au moins 4 trous de 6 mm, à ne pas confondre avec les trous d'évents percés à travers toute la paroi de certains appareils (par. 5).

7.4. La constitution des tronçons de virole se poursuit suivant le même procédé, jusqu'à obtention de l'épaisseur totale. Les extrémités de ces tronçons sont ensuite usinées pour préparer les chanfreins des soudures circulaires. Du fait que le contact métal sur métal se fait entre des surfaces non usinées, un contact à

100 % est impossible en raison des légères imperfections géométriques des surfaces. Ces irrégularités apparaissent aux extrémités des viroles par de très petits jeux locaux entre tôles, et sont ainsi limitées. Après usinage le jour entre les couches ne doit pas avoir, pour toute longueur d'arc de 200 mm, une section supérieure à 80 mm² (c'est par exemple la section d'un jour de 150 mm de développement et de 1 mm de largeur maximum). Par ailleurs, la fraction totale du développement en contact parfait ne doit pas être inférieure à 95 %.

A une certaine distance des extrémités de viroles, le contact est encore meilleur, comme l'ont prouvé des essais destructifs exécutés par Struthers Wells Corp.

7.5. Les soudures circulaires sont effectuées comme si la paroi était massive (fig. 8). On veille cependant dans toute la mesure possible à ce que les passes recouvrent les joints entre couches. De multiples coupes effectuées sur des témoins d'homologation de procédé montrent qu'à l'arrêt des couches sur la soudure, il n'y a pas une entaille très aiguë, mais un petit arrondi, dû à l'effet mouillant d'un peu de laitier qui pénètre entre les couches, surtout aux endroits où le contact n'est pas parfait. Ces « entailles géométriques » inévitables sont d'ailleurs orientées dans le sens de la contrainte principale, et soumises à une contrainte normale de compression, de sorte qu'aucun effort ne tend à les ouvrir, et que la contrainte de compression radiale ne peut pas non plus les déformer.

7.6. Les soudures circulaires sont toujours contrôlées par radiographie et par ultrasons (fig. 9).

L'interprétation des radiographies fait l'objet d'une convention particulière, parce que les joints entre couches donnent sur les films des lignes rectilignes plus ou moins continues, qui ne correspondent pas à des défauts de la soudure.

D'une manière générale, le contrôle aux ultrasons est préféré à la radiographie, pour les soudures circulaires. Effectué par des opérateurs bien entraînés, il révèle en effet des défauts beaucoup plus fins, et notamment des fissures dont le plan est perpendiculaire à la surface, qui constituent les défauts les plus dangereux, et qui peuvent passer inaperçus à la radiographie.

7.7. Les appareils terminés subissent un détensionnement d'ensemble, pour autant que leurs dimensions le permettent, et, aussi, certaines particularités de conception. C'est ainsi qu'il est nécessaire de terminer par un détensionnement local l'assemblage d'un tube de synthèse d'ammoniac lorsque les équipements internes ne sont pas démontables et sont mis en place avant la fermeture de l'appareil. De même, un appareil garni intérieurement d'une « lining » en acier austénitique ne subit généralement pas de détensionnement final, qui pourrait entraîner des risques de déformation du revêtement intérieur et en sensibiliserait le métal à la corrosion. Dans ce cas, seules les soudures longitudinales sont détensionnées. En tout état de cause, un détensionnement convenable nous paraît indispensable pour tous les appareils devant supporter leur pression de service à froid.

Le détensionnement des appareils multiwall ne pose aucun problème particulier. Il faut naturellement veiller à conduire le détensionnement de façon que la température soit à tout moment aussi uniforme que possible dans toute l'épaisseur de la paroi, mais cette précaution s'impose également pour les grands appareils à paroi massive.

7.8 Épreuve hydraulique

L'épreuve hydraulique est toujours effectuée en atelier. La pression est celle imposée par la spécification de l'appareil, mais nous ne recommandons pas de descendre au-dessous de 1,5 fois la pression de service, comme l'autorisent certaines spécifications européennes. A l'occasion de l'épreuve, l'eau est chauffée de façon que la paroi soit à une température d'au moins 50°. Nous tenons beaucoup à cette précaution, car l'épreuve, effectuée à une pression suffisamment élevée, conduit vraisemblablement en des points singuliers plus ou moins nom-

breux, à de petites déformations plastiques, cette adaptation jouant ensuite le rôle d'un véritable détensionnement complémentaire : les petites régions déformées plastiquement (généralement sous l'effet de moments secondaires de flexion, à la liaison avec les brides et autres fonds ou au voisinage d'ouvertures) s'établissent ensuite en compression permanente, diminuant ensuite la valeur absolue de la contrainte de traction lorsque l'appareil est mis en pression. Or, il importe que ces adaptations plastiques, qui se produisent tout particulièrement en des points singuliers de l'ouvrage, s'effectuent à une température supérieure à la température d'arrêt de propagation de cassure, qui est d'au moins 30 à 40° supérieure à la « température de transition du métal ». A la rigueur, de nouvelles épreuves ultérieures peuvent être faites à une température inférieure à 50°, jusqu'à 15 ou 20°, à une pression un peu plus faible que celle de la première épreuve (1,2 ou 1,3 p, pour 1,5 p à la première épreuve). Le corps est alors protégé par la première épreuve.

Notons que ces considérations ne s'appliquent pas spécialement aux appareils multiwall, mais aux grands appareils à pression, en général. En tout état de cause, les risques de destruction par rupture fragile d'une virole multiwall nous paraissent tout à fait nuls, comme exposé plus haut (par. 2.3). Il n'en est pas de même, évidemment, pour les parties massives des appareils (extrémités) qui ne présentent à cet égard aucun avantage particulier.

7.9. Tolérances de réalisation

Les tolérances géométriques obtenues sur les appareils multiwall permettent de satisfaire sans difficulté les exigences des codes du point de vue de l'ovalisation et de la rectitude des viroles, et même d'aller nettement au delà de ces exigences, lorsque de telles conditions sont nécessaires : c'est le cas, notamment, pour les tubes de synthèse d'ammoniac qui reçoivent un équipement intérieur dont l'enveloppe est un panier cylindrique qui doit se régler avec précision par rapport à la virole.

8. Développement

8.0. Le développement d'une fabrication nécessite un effort constant de renouvellement et de perfectionnement des méthodes de conception et de la technologie de fabrication, et le développement des appareils multiwall n'échappe pas à cette règle. Parmi les études et essais déjà effectués ou en cours, nous citerons :

8.1. La mise au point de la protection des parois résistantes contre la décarburation par l'hydrogène à chaud (par. 5.3.).

8.2. L'étude de la distribution des contraintes thermiques dans les parois multiwall. L'étude a consisté à mesurer la résistance thermique d'une paroi multiwall, ce qui a été effectué directement. Cette connaissance est nécessaire pour calculer, pour des conditions physiques intérieures et extérieures données (fluide contenu — température — vitesse — isolation extérieure), les gradients de température dans la paroi en régime établi et surtout en régime transitoire. Les résultats de ces mesures sont qu'une intercouche a la même résistance thermique qu'une épaisseur d'acier de 15 mm environ. Une mauvaise conductibilité thermique de la paroi ayant pour effet de nécessiter des précautions accrues dans la conduite des appareils pour limiter les tensions thermiques à des valeurs acceptables (à la montée en température, en particulier), on voit que la paroi multiwall — qui présentera par exemple 2 intercouches seulement pour une épaisseur totale de 120 à 140 mm, n'est pas exagérément pénalisée de ce point de vue. Des mesures de répartition de tension à travers l'épaisseur, pour des répartitions données de température, ont été effectuées par analogie électrique. Ces mesures montrent qu'une paroi

multiwall peut supporter sans contraintes thermiques excessives une différence de température à travers la paroi du même ordre qu'une paroi massive (plus de 50°).

8.3. Construction d'appareils de très grand diamètre

Le procédé multiwall ne donne pas en lui-même de limite technologique aux dimensions et épaisseurs des appareils à construire. Un facteur théorique de limitation pourrait toutefois intervenir pour des appareils de très grand diamètre intérieur. Le serrage des couches l'une sur l'autre entraîne dans la couche intérieure une répartition de tensions plus ou moins identiques à l'application d'une pression extérieure. Or, il n'était pas exclu que, pour des appareils de très grand diamètre, le serrage ne puisse pas être réglé avec une précision suffisante pour que tout risque de flambage de la couche intérieure soit évité.

Il existe en effet entre l'épaisseur des couches et leur diamètre moyen une relation théorique limitant le serrage à une valeur au delà de laquelle il n'aurait plus tendance à appliquer les couches l'une sur l'autre, mais à entraîner un flambage de la couche intérieure, les coefficients numériques intervenant dans cette relation dépendant du mode de flambage qui serait constaté, et qui ne peut être qu'un mode assez élevé.

Nous ne pensons pas qu'il y ait là un problème réellement difficile, puisqu'une couche intérieure en inox de 12 mm d'épaisseur, sur un diamètre de 1,5 peut être serrée légèrement d'une façon parfaitement stable, ce qui semble donner une marge bien large pour un appareil de 6 m de diamètre, en couches de 50 mm, même si la précision de la mesure du développement diminue quelque peu pour de tels diamètres.

Notons qu'une épaisseur de couche de 50 mm ne constitue nullement une limite absolue et qu'il serait possible, si nécessaire, d'aller nettement plus loin au moins pour la couche intérieure, qui pourrait être éventuellement usinée.

Nous nous attachons toutefois à vérifier ce point, par une étude expérimentale approfondie exécutée au moyen de maquettes à échelle raisonnable de viroles multiwall de très grand diamètre.

8.4. Implantation de tubulures dans les parois multiwall

L'implantation de grosses tubulures, liées à toute l'épaisseur par des soudures complètement pénétrées, ne pose pas de problème particulier : la soudure de la tubulure aux couches est comparable à une soudure circulaire entre virole multiwall et une bride.

Des soudures à pleine pénétration peuvent également être effectuées par des tubulures de petit diamètre, mais l'exécution de telles soudures devient alors beaucoup plus coûteuse que la soudure « sur la peau » que l'on pratiquerait sur une virole massive. Dans ce cas, les petites tubulures peuvent être liées uniquement à la couche intérieure, ou aux deux couches extrêmes. Si ces petites tubulures sont en ligne comme c'est le cas pour des ballons de chaudière, le renforcement des orifices doit être alors, naturellement, apporté par une majoration de l'épaisseur de la paroi.

9. Conclusion

Au delà de ses caractères de sécurité et d'économie détaillés dans le présent exposé, le procédé multiwall se prête particulièrement bien à la confection de très grands appareils à pression, qu'il libère — au moins pour les parties cylindriques — des limites technologiques imposées par le poids et la dimension des pièces élémentaires.

On doit donc penser que, dans l'avenir, la part prise dans le développement de ces grands appareils par des constructions à paroi multiple du type « multiwall » sera considérable.

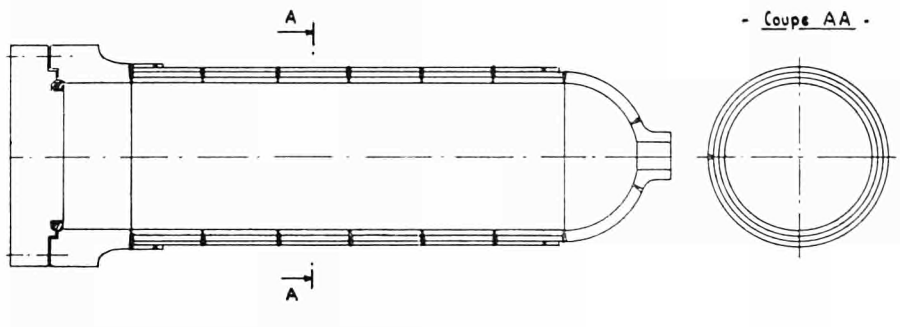


Fig. 1 — Ensemble d'un appareil Multiwall



Fig. 2 — Viroles garnies d'une couche intérieure en acier austénitique type 316 L.

Fig. 3 — Un tube de synthèse d'urée - longueur : 28,055 m ; diamètre : 1,608 m ; poids : 122 t.

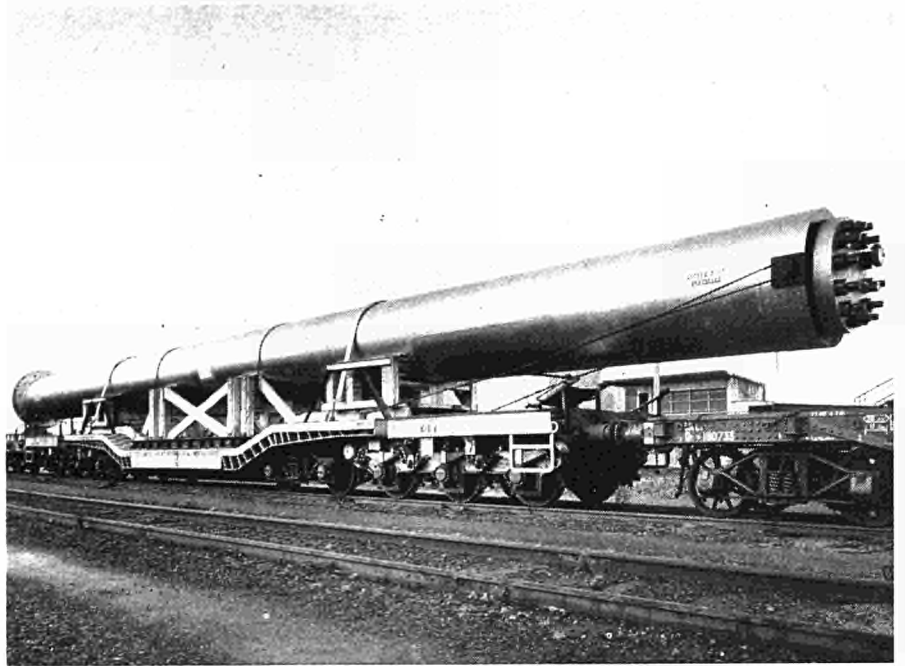


Fig. 4 — Principe de la couche collectrice

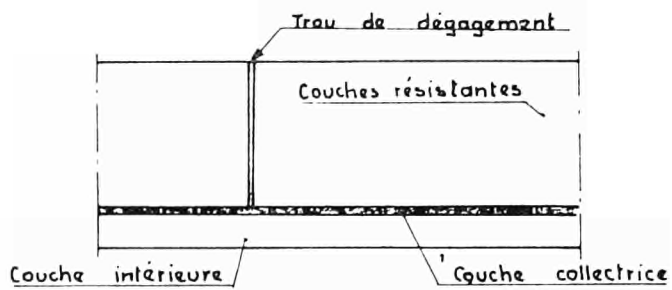


Fig 4a

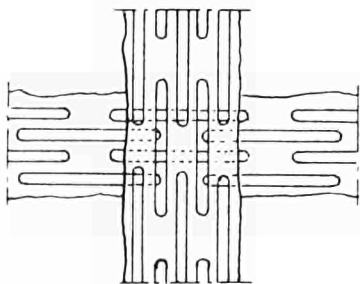


Fig. 4b

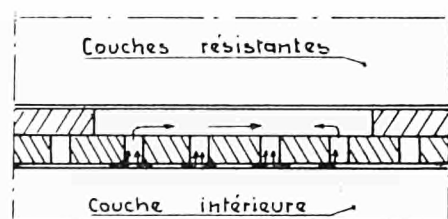


Fig. 4c

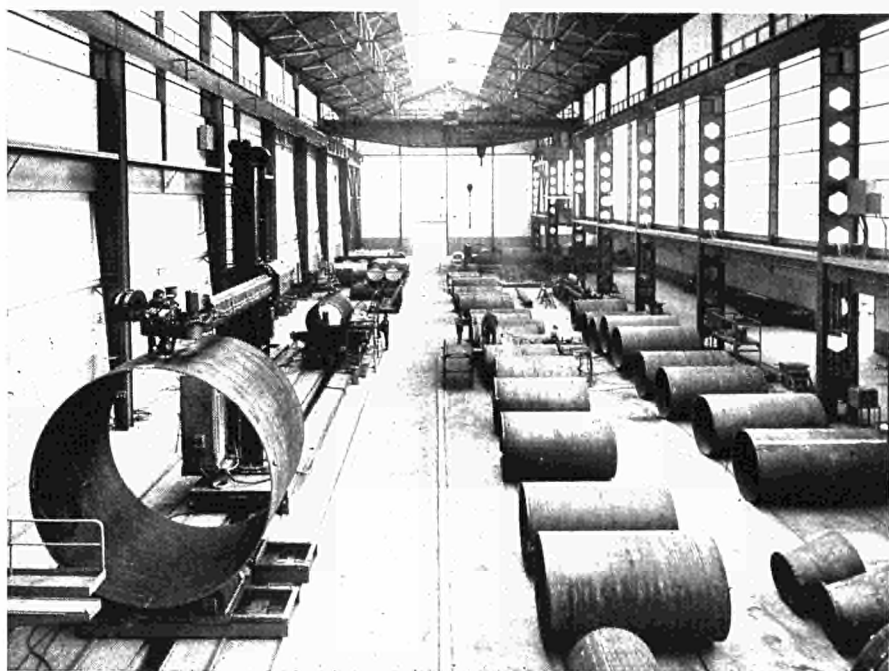
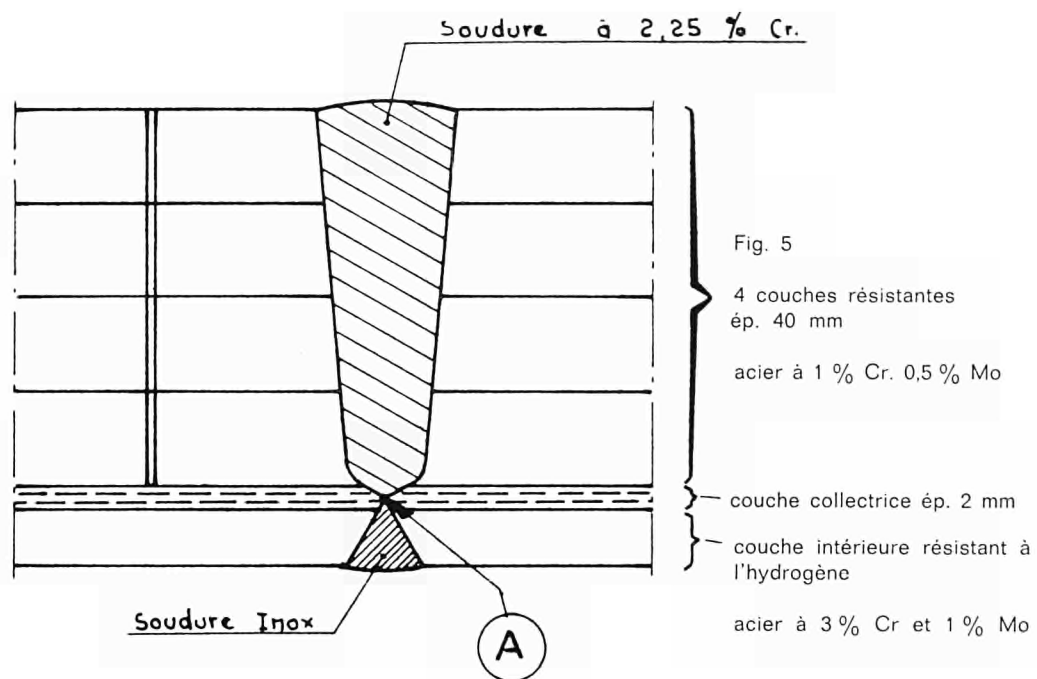


Fig. 6 — Viroles élémentaires d'appareils multiwall

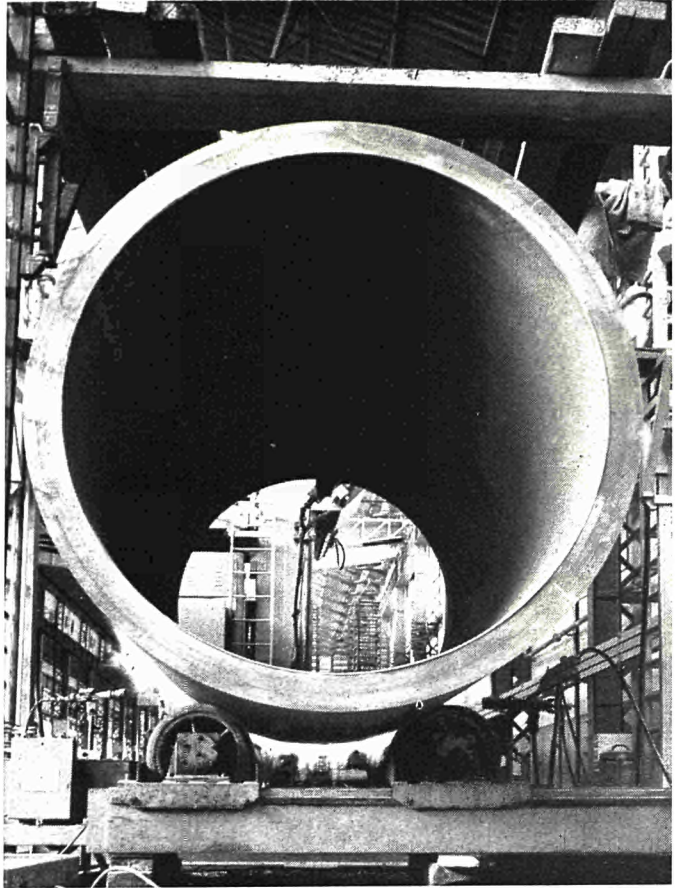


Fig. 7 — Extrémité de virole usinée



Fig. 8 — Exécution d'un soudure circulaire

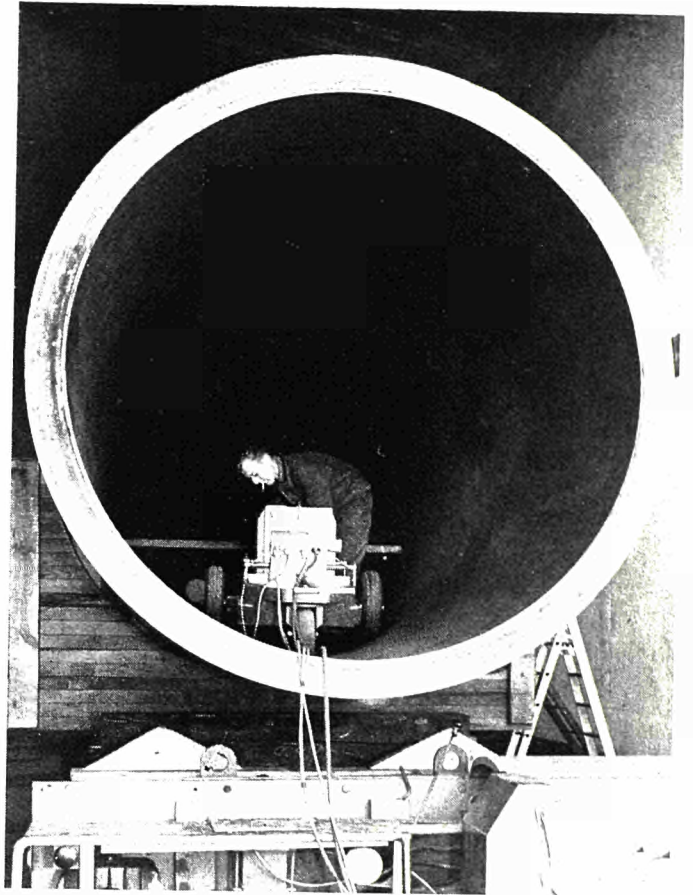


Fig. 9 — Contrôle aux ultrasons
d'une soudure circulaire

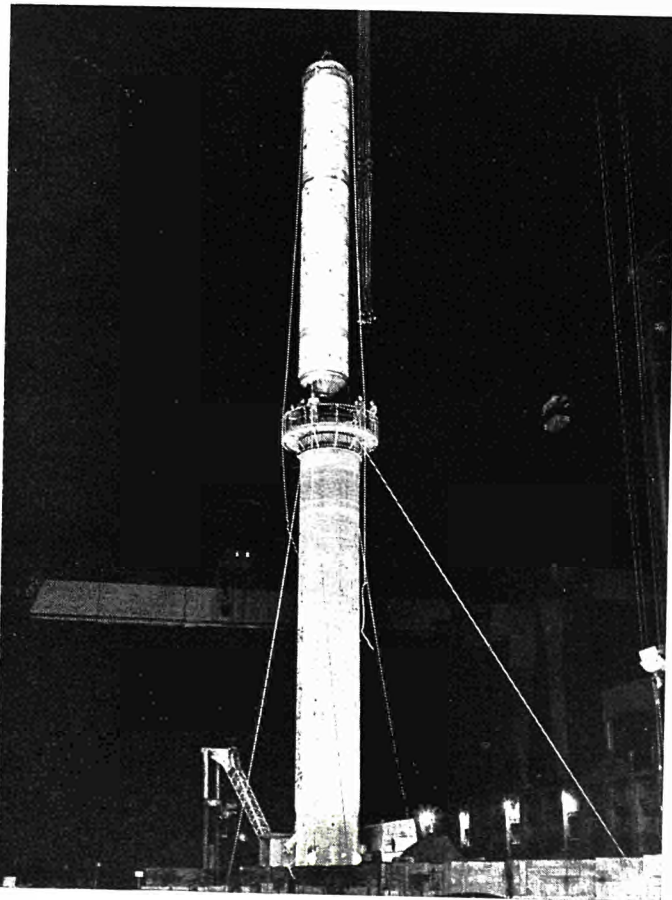


Fig. 10 — Enfilage à la verticale, au moyen
d'une grue de 250 tonnes, de l'équipement
interne d'un tube de synthèse d'ammoniac -
longueur 18,8 m, diamètre 2,586 m, poids 245 t.

Fig. 11 — Embarquement sur un navire spécial
d'un tube de synthèse d'ammoniac de 800 t/j
poids 245 t.
diamètre 2,586 m,
longueur 18,8 m,



Dr.-Ing. F. BRÜHL

Generalbevollmächtigter der Mannesmann AG

Düsseldorf (Deutschland)

Hochfeste schweißbare Baustähle für Chemieanlagen

In diesem Referat über hochfeste schweißbare Baustähle für Höchstdruckanlagen sollen ferritisch perlitische normalisierte bzw. vergütete sogenannte „Feinkornbaustähle“ und ihr Einsatz in der chemischen Industrie behandelt werden. Unter diesen Bedingungen ist es zunächst erforderlich, den Begriff „schweißbar“ einer Definition zu unterziehen. Derartige Stähle sind als schweißbar zu betrachten, wenn der maximale Kohlenstoffgehalt nicht über ein bestimmtes Maß — man kann im allgemeinen sagen, über 0,22 % — in der Schmelzanalyse hinausgeht. Hierdurch wird gewährleistet, daß die Höchststärke in der wärmebeeinflussten Zone neben der Schweißnaht einen bestimmten Höchstwert, möglichst 350 Brinell, nicht überschreitet. Eine weitere Bedingung ist, daß die Legierungs- bzw. Begleitelemente, die dem Stahl zur Erzielung der gewünschten Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften zugegeben werden, das oben charakterisierte Verhalten des Stahls nicht im ungünstigen Sinne beeinflussen. Außerdem ist durch entsprechende metallurgische Maßnahmen, z. B. durch Zusätze von Aluminium zur Desoxydation, dafür Sorge zu tragen, daß Feinkörnigkeit in dem Stahl nach einer erfolgten Wärmebehandlung erzeugt wird. Die Wärmebehandlung kann in einer Normalisierung oder einer Walzung mit kontrollierter Walzendtemperatur oder einer Vergütung bestehen. Derartige Stähle sind nach allgemeiner Erfahrung sprödebruchsfähig. Die Freiheit von Sprödebruch ist eine weitere Eigenschaft, die für die Verwendung solcher Stähle für hochbeanspruchte Bauteile oder Konstruktionen von ausschlaggebender Bedeutung ist. Die Sprödebrucheigenschaften eines Stahls werden einmal mit der Kerbschlagprobe nach Charpy oder der ISO-Spitzkerbprobe geprüft. Man kann sagen, daß ein Stahl, der eine bestimmte Kerbschlagzähigkeit unter bestimmten Bedingungen — z. B. bei -20°C geprüft — noch einen Wert von $3,5 \text{ mkp/cm}^2$ an der ISO-Spitzkerbprobe aufweist, gemeinhin als sprödebruchsfrei gilt. Weitere besonders bekannte Proben sind die von Robertson, Pellini und Schnadt; die Aufzählung könnte durch eine Reihe weiterer Namen ergänzt werden, ohne daß dadurch neue Erkenntnisse oder Gesichtspunkte in diesem Problem gewonnen werden könnten. Bezüglich dieser Proben, ihrer Durchführung und ihrer Bewertung muß auf die umfangreiche, hierüber erschienene Literatur hingewiesen werden. Weitere Ausführungen über das Problem des Sprödebruchs sollen hier nicht gemacht werden, da diese Fragen seit Jahr und Tag in vielen wissenschaftlichen Gremien behandelt und erörtert werden. Von uns wäre hier hinzuweisen auf einen Vortrag „Die Entwicklung der hochfesten schweißbaren Stähle für den Stahlbau und ihre Anwendung und Verarbeitung“, der von Herrn Adrian und dem Vortragenden auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute im Jahre 1966 erstattet wurde.

In diesem Vortrag ist auch eine umfassende Übersicht gegeben worden über die Vielzahl von Stählen der oben skizzierten Art, die in den wichtigsten Stahlerzeugerländern der Welt zur Zeit gängig sind. Es ist interessant festzustellen, daß für die ferritischen normalisierten Stähle zur damaligen Zeit allein 272 verschiedene Marken existierten und etwa 100 für nachträgliche Vergütung geeignete Stähle. Diese Vielzahl von Stählen läßt sich bei genauem Studium auf wenige Grundgüten — im Prinzip wenigstens — zurückführen. Um dies zu tun, ist es notwendig, sich einen kurzen Überblick zu verschaffen, wie die einzelnen Legierungselemente in ihrer Wirkungsweise auf derartige Stahlzusammensetzungen zu werten sind.

Hier ist zunächst das Mangan zu nennen, dessen Wirkung allein oder in Verbindung mit Nickel darauf beruht, daß es die Umwandlungsvorgänge in Richtung auf eine verstärkte Unterkühlung und damit auf eine Verfeinerung des Kornes und der Karbidverteilung beeinflußt. Die Wirkung von Mangan und Nickel kann durch Zusatz von Karbidbildnern, wie Chrom und Molybdän, noch ver-

stärkt werden. Das in verschiedenen Stählen zugesetzte Kupfer gibt darüber hinaus die Möglichkeit einer Aushärtung durch Kupferausscheidungen.

Weiterhin finden sich Legierungszusätze, die vorwiegend zusammen mit dem Stickstoff wirksam werden. Unter diesen ist zuerst das Aluminium zu nennen, das durch die Abbindung des Stickstoffs zu feinverteilten Nitriden, vor allem nach dem Normalglühen, zu Feinkörnigkeit und damit zu erhöhter Streckgrenze und zu hoher Trennbruchempfindlichkeit führt. Diese Arbeitsweise hat sich beim Stahl St 52 bereits seit Jahrzehnten bewährt. Die Wirkung des Aluminiums kann bei ausreichender Menge durch einen erhöhten Stickstoffgehalt noch verstärkt werden, der entweder absichtlich eingebracht wird oder sich aus metallurgischen Gründen, z. B. der Herstellung im Elektroofen, ergibt.

In ähnlicher Weise wirkt Vanadin, das ebenso wie Aluminium den Stickstoff zu Nitrid abbindet, zugleich aber auch als Karbidbildner feinverteilte Sonderkarbidausscheidungen erzeugen kann. Da sich das Vanadinitrid schneller und leichter bildet als Aluminiumnitrid, verfeinert ein Vanadinzusatz das Korn auch stärker und erhöht damit, gegebenenfalls im Zusammenwirken mit Karbid- oder Karbonitridausscheidungen, ebenfalls die Streckgrenze. Auch die Wirkung von Titan auf die Streckgrenze beruht im wesentlichen auf dessen Wechselwirkungen mit Stickstoff und Kohlenstoff, es hat sich aber offenbar gegenüber Vanadin als weniger vorteilhaft erwiesen.

Zu diesen Elementen gehört weiterhin das Niob, das ebenfalls sowohl Stickstoff als auch Kohlenstoff bindet. Dabei dürfte aber im Gegensatz zu den vorhergenannten Elementen die Erhöhung der Streckgrenze in der Hauptsache auf Niobkarbide zurückzuführen sein, die sich bereits im γ -Gebiet des Eisen-Kohlenstoff-Diagramms ausscheiden. Infolgedessen ist die Wirkung dieses Elements im Walzzustand bei niedrigen Walztemperaturen am stärksten; durch nachträgliches Normalglühen geht ein wesentlicher Teil dieser Wirkung durch Einförmung der Niobkarbide wieder verloren. Während Aluminium- und Vanadinitridausscheidungen durch ihre kornverfeinernde Wirkung die Kerbschlagzähigkeit im günstigen Sinn beeinflussen, wird sie durch Niobkarbidausscheidungen deutlich verschlechtert. In diesem Falle muß also die Steigerung der Streckgrenze durch eine Verschlechterung der Kerbschlagzähigkeit erkaufte werden.

Der Steigerung der Streckgrenze im Walz- oder normalgeglühten Zustand durch Legierungszusätze ist naturgemäß eine Grenze gesetzt, die sich aus den hierzu anzustellenden metallkundlichen Überlegungen ergibt. Auf Einzelheiten sollte in diesem Zusammenhang nicht eingegangen werden. Man kann generell sagen, daß auf diese Weise die mögliche zu erzielende Streckgrenze 55 kp/mm² betragen wird.

Die mehrfach erwähnte Vielzahl von Stählen dieser Art, die dem Verbraucher angeboten werden, hat uns in Deutschland dazu veranlaßt, bei den ferritisch perlitisch im normalisierten Zustand verwendeten Stählen eine Vereinheitlichung insofern herbeizuführen, indem wir diese Stähle entsprechend ihrer Streckgrenze und den Anforderungen an die Kerbschlagzähigkeit einander zugeordnet haben, so daß sich hieraus ein Gesamtbild ergibt, wie es die Abbildungen 1 und 2 zeigen. Die bei Stählen mit Streckgrenzen über 39 kp/mm² im Normalzustand gewährleisteten Kerbschlagzähigkeitswerte für die bisher in Deutschland gebräuchliche DVM-Probe und die ISO-Spitzkerbprobe sind in Abbildung 3 tabellarisch zusammengefaßt. Wir glauben, daß dieser Weg für die Erzeuger sowie für die Verbraucher in gleicher Weise die mögliche zu erzielende Streckgrenze liche Sprachregelung für alle, die mit der Lieferung und Verarbeitung solcher Stähle zu tun haben, zu schaffen. Weiterhin sind wir der Ansicht, daß die Einführung dieser Stähle durch solche Maßnahmen, insbesondere bei den Konstrukteuren, erleichtert wird.

Im Zusammenhang mit der Chemie werden diese Stähle in folgenden großen Bereichen in erheblichem Ausmaß verwendet.

1. Bau von Pipelines sowohl für Öl- als auch für Erdgas- und Produktenleitungen.

Die moderne Chemie stützt sich in ihrer Rohstoffversorgung zu einem nicht unerheblichen Teil auf die Zuführung von Öl und Erdgas als Ausgangsprodukte auf Pipelines. An diese Pipelines werden von Jahr zu Jahr höhere Anforderungen gestellt. Ein Betriebsdruck von 67 atü ist sowohl für Erdgas- als auch für Ölleitungen gebräuchlich. In Europa werden für Erdgas zur Zeit Innendurchmesser von 42" entsprechend 1 050 mm für derartige Leitungen verwendet. In einem großen Projekt sind für die Leitung sogar 48" entsprechend 1 200 mm vor-

gesehen. Die gespeicherte Energie des komprimierten Gases in einer großen Leitung ist außerordentlich hoch. Es ist verständlich, daß die Überwachungsbehörden, die in unseren dicht besiedelten Gebieten eine besondere Stellung für die Zulassung dieser Leitungen und für die verschärfte Prüfung des zu verwendenden Materials einnehmen, entsprechende Sicherheitsmaßnahmen ergreifen. Es ist bei uns immer selbstverständlich gewesen, für derartige Leitungen ausschließlich vollberuhigte Feinkornbaustähle zur Anwendung zu bringen. Bis vor einigen Jahren nahm man ausschließlich einen Stahl entsprechend St 53 der deutschen Norm 17 172, der im wesentlichen in seiner Zusammensetzung dem Stahl FE 52 D in der Euronorm 25 entspricht; d. h. die zu garantierende Streckgrenze betrug 36 kp/mm^2 . Die Entwicklung ist inzwischen weitergegangen über einen Stahl mit $39,5 \text{ kp/mm}^2$ Streckgrenze zu einem Stahl mit einer Streckgrenze von 42 kp/mm^2 (Abb. 4). Ein Stahl der letztgenannten Festigkeitsstufe ist bereits nicht mehr ein einfacher Kohlenstoff-Manganstahl, sondern enthält Zusätze von Titan, Vanadin und Nickel einzeln oder in Kombinationen. Er entspricht damit in etwa einem Stahl der Gruppe B des vorher gezeigten Lichtbildes mit einer Streckgrenze über 40 kp/mm^2 . Damit dürfte die Entwicklung auf diesem Gebiet noch nicht beendet sein und es steht die Verwendung eines Stahls mit 45 kp/mm^2 Streckgrenze bevor. Gleichzeitig werden schon Leitungen mit 48" Durchmesser projektiert. Bei derartigen Stählen muß selbstverständlich bei der Verlegung der Leitungen auf dem Feld und beim Schweißen der dazugehörigen Rundnähte mit entsprechenden Sorgfaltsmitteln verfahren werden. Diese Frage ist hier deswegen besonders wichtig, weil sich für das Verschweißen der Rundnähte bei Pipelines spezielle Schweißverfahren — in Sonderheit die sogenannte Fallnahtschweißung — herausgebildet haben, die einen außerordentlich schnellen Schweißfortschritt erlauben und damit an die Verschweißbarkeit der Stähle besonders hohe Anforderungen stellen.

2. Das zweite große Gebiet sind sogenannte Kugelgasbehälter zur Speicherung von Gasen aller Art. Für diese Kugelgasbehälter wurden ursprünglich ausschließlich Stähle der Güte mit 36 kp/mm^2 Streckgrenze verwendet. Auch hier ist man heute bereits bis zu einer Streckgrenze von 51 kp/mm^2 bei Verwendung von Blechen in normalisiertem Zustand gekommen.

Die bis jetzt behandelten schweißbaren hochfesten Stähle, die im normalisierten Zustand bzw. mit einer kontrollierten Walzendtemperatur verwendet werden, finden ihre Ergänzung in einer Reihe von Stählen, die zusätzlich zu den bisher behandelten Eigenschaften der Schweißbarkeit und der Spröbruchempfindlichkeit die der Warmfestigkeit bei erhöhten Temperaturen, z. B. bei 350°C , haben. Diese Stähle lassen sich — wie Abbildung 5 zeigt — in Gruppen nach ihren Warmfestigkeitseigenschaften, insbesondere der Warmstreckgrenze bei 350°C , unabhängig von ihrer analytischen Zusammensetzung, zusammenfassen.

Im Prinzip sind diese Stähle analytisch in gleicher Weise aufgebaut wie die vorher besprochenen schweißbaren hochfesten Baustähle. Zusätzlich wird von allen Stahlerzeugern diesen Stählen Molybdän zulegiert, um die geforderten Warmfestigkeitseigenschaften zu erreichen. Außerdem werden mit steigender Warmstreckgrenze steigende Nickelgehalte angewendet. Als Besonderheit ist eine Kombination einer Zulegierung von Kupfer und Nickel in einem besonders abgestimmten Verhältnis hinzuweisen. Diese Stähle werden, abgesehen von ihrer Verwendung für Kesseltrommeln, in Dampfkraftwerken bei Drücken bis 180 atü und Temperaturen von etwa 350°C , in der Chemie vor allen Dingen zur Herstellung warmgehender Druckbehälter, die innen mit nichtrostendem Stahl oder anderen Legierungen zum Schutz gegen einen chemischen Angriff plattiert werden, benutzt. Die Plattierung kann als Walzplattierung oder durch Aufschweißen als Schweißplattierung aufgebracht werden. Als Beispiel für die Verwendung solcher plattierten schweißbaren Stähle können Zellstoffkocher, in denen unter erhöhtem Druck und bei erhöhter Temperatur der Zellstoff aufgeschlossen wird, angeführt werden, sowie mannigfache Reaktionsbehälter und Druckfäße aller Art.

Wenn die Streckgrenze über 55 kp/mm^2 liegen soll, sind Stähle im normalisierten Zustand, wie sie vorher beschrieben wurden, nicht mehr geeignet, sondern es ist notwendig, Stähle zur Anwendung zu bringen, die vergütet werden müssen. Die Bleche, Profile oder Schmiedestücke, die gebraucht werden sollen, müssen eine Vergütungsbehandlung erfahren, die in einem Ab-

schrecken und Anlassen zu bestehen hat. Die Legierungselemente, die zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und der Vergütbarkeit verwendet werden, sind im wesentlichen die gleichen wie für die im Walzzustand oder im normalgeglühten Zustand vorliegenden Stähle verwendeten. Man findet wieder Mangan und Nickel in Verbindung mit Chrom und Molybdän und außerdem Elemente, die im Zusammenwirken mit Stickstoff oder Kohlenstoff kornverfeinernd und auch bei der Anlaßbehandlung aushärtend wirken, wie Vanadin und Titan. Zusätzlich tritt als Legierungselement bei einer Reihe von Stählen das Element Bor auf, das in Zusätzen von wenigen Tausendstel Prozent die Vergütungseigenschaften stark verbessert.

Die in Wasser oder Öl vergüteten Stähle lassen sich auch — wie Abbildung 6 zeigt — nach ihren Streckgrenzen zusammenfassen. Bei diesen Stählen handelt es sich im wesentlichen um Mangan-Nickelstähle mit Zusätzen von Molybdän und Vanadin. Eine besondere Spielart ist der aus dem Schrifttum bekannte, in den USA entwickelte Stahl T 1. Dies ist ein Chrom-Nickel-Molybdänstahl, bei dem insbesondere von den festigkeitssteigernden Eigenschaften geringer Bor-Zusätze Gebrauch gemacht wird und der in Abbildung 6 als letzter mit seinen Festigkeitswerten aufgeführt ist. Stähle dieser Art finden in der Chemie Anwendung für Druckgefäße und Reaktionsbehälter aller Art, bei denen gegenüber den vorangegangenen Ausführungen mit noch höherer Beanspruchung entsprechend der erhöhten Streckgrenze zu rechnen ist.

Stahl	Streckgrenze		Zugfestigkeit kg/mm ²	Bruchdehnung L = 5 d in % mind	Biegeprobe	
	Streckgrenze kg/mm ² mind	Blech- dicke in mm			180° Biegewinkel Dorndurchmesser : a a = Blechdicke langs quer	
26	≤ 35	26	37 - 49	$\frac{1200}{\text{Zugfestigkeit}}$	1 a	1 a
	>35 - ≤ 50	25				
	>50 - ≤ 70	24				
29	≤ 35	29	40 - 52	$\frac{1200}{\text{Zugfestigkeit}}$	1,5 a	2 a
	>35 - ≤ 50	28				
	>50 - ≤ 70	27				
32	≤ 35	32	45 - 57	$\frac{1200}{\text{Zugfestigkeit}}$	2 a	2,5 a
	>35 - ≤ 50	31				
	>50 - ≤ 70	30				
36	≤ 35	36	50 - 62	$\frac{1200}{\text{Zugfestigkeit}}$	2 a	3 a
	>35 - ≤ 50	35				
	>50 - ≤ 70	34				

Abb. 1 — Festigkeitseigenschaften der Feinkornbaustähle, Mindeststreckgrenze ≤ 36 kg/mm² (Lieferzustand : normalgeglüht)

Stahl	Güte	Kerbschlagzähigkeit in kgm/cm ² (Mindestwerte)												
		Proben- form	Probe- nahme	Lieferzustand (ungealtert)								gealtert ¹⁾		
				Prüftemperaturen in °C										
39 und 43	Grund- und warmt Güte	DVM	langs	9	9	9	8	7						
			quer	6	6	6	5,5	5						
		ISO - Spitzkerb	langs	7	6,5	6	5,5	5						
	Kaltzäh- und alterungsbest. Güte	DVM	langs	9	9	9	8,5	8	7	6	5,5	5	6	
			quer	6,5	6,5	6,5	6	5,5	5	4,5	4	3,5	4,5	
		ISO - Spitzkerb	langs	8	7,5	7	6,5	6	5	4	3,5			
47	Grund- und warmt Güte	DVM	langs	9	8,5	8	7,5	7						
			quer	6	6	5,5	5,5	5						
		ISO - Spitzkerb	langs	6,5	6	5,5	5	4,5						
	Kaltzäh- und alterungsbest. Güte	DVM	langs	9	8,5	8,5	8	7,5	6,5	5,5	5	4,5	6	
			quer	6,5	6,5	6	5,5	5	4,5	4	3,5	3,5	4,5	
		ISO - Spitzkerb	langs	7	6,5	6	5,5	5	4,5	4	3,5			
51	Grund- und warmt Güte	DVM	langs	8	8	8	7,5	7						
			quer	6	5,5	5,5	5	5						
		ISO - Spitzkerb	langs	6	5,5	5	4,5	4						
	Kaltzäh- und alterungsbest. Güte	DVM	langs	9	8,5	8	7,5	7	6	5	4,5	4	6	
			quer	6	5,5	5,5	5	5	4,5	4	3,5	3,5	4,5	
		ISO - Spitzkerb	langs	7	6	5,5	5	4,5	4	3,5	3,5			

1) Nach 5 % Kaltverformung und 1/2 Stunde Anlassen bei 250° C

Abb. 2 — Festigkeitseigenschaften der Feinkornbaustähle, Mindeststreckgrenze > 36 kg/mm² (Lieferzustand : normalgeglüht)

Stahl	Streckgrenze		Zugfestigkeit	Bruchdehnung	Biegeprobe	
	Streckgrenze kg/mm ² mind	Blech- dicke in mm			kg/mm ² mind	L = 5 d in % mind
39	≤ 16	39	52 – 66	1200 Zugfestigkeit	2,5a	3,5a
	>16 – ≤ 35	38				
	>35 – ≤ 50	37				
	>50 – ≤ 60	36				
	>60 – ≤ 70	35				
43	≤ 16	43	55 – 70	1200 Zugfestigkeit	2,5a	3,5a
	>16 – ≤ 35	42				
	>35 – ≤ 50	41				
	>50 – ≤ 60	40				
	>60 – ≤ 70	39				
47	≤ 16	47	58 – 75	1200 Zugfestigkeit	3 a	4 a
	>16 – ≤ 35	46				
	>35 – ≤ 50	45				
	>50 – ≤ 60	44				
	>60 – ≤ 70	43				
51	≤ 16	51	63 – 80	1200 Zugfestigkeit	3a	4a
	>16 – ≤ 35	50				
	>35 – ≤ 50	49				
	>50 – ≤ 60	48				
	>60 – ≤ 70	47				

Abb. 3 — DVM- und ISO-Spitzkerb-Kerbschlagzähigkeit der Feinkornbaustähle, Mindeststreckgrenze > 36 kg/cm² (Lieferzustand : normalgeglüht)

Chemische Zusammensetzung der Stähle									
Kurzname	Chemische Zusammensetzung in Gew.-%								
	Schmelzenanalyse			Stückanalyse					
	C m _{ax}	Si	Mn	P m _{ax}	S m _{ax}	C m _{ax}	Mn m _{ax}	P m _{ax}	S m _{ax}
St 56.7	0,23	0,25-0,55	1,00-1,50	0,040	0,045	0,25	1,60	0,045	0,050
St 60.7	0,23	0,25-0,55	1,10-1,50	0,040	0,045	0,25	1,60	0,045	0,050
Für die Rohre im Lieferzustand gewährleistete mechanische Eigenschaften									
Kurzname	Streckgrenze kg/mm ² mindestens	Zugfestigkeit kg/mm ²	Bruchdehnung (L ₀ = 5 d ₀) % mindestens	Kerbschlag- zähigkeit DVM, quer bei ±0°C kgm/cm ² mindestens	Biegedorn- durchmesser beim Fallversuch (Schweißnaht)	Vergleichbarer Stahl nach API - Norm 5 LX			
St 56.7	39,5	54 – 69	19	4,0	5 a	X 56, X 57			
St 60.7	42	56 – 72	18	4,0	6 a	X 60			

Abb. 4 — Stahlrohre für Fernleitungen für brennbare Flüssigkeiten und Gase

Stahl	Streckgrenze						Zugfestigk. bei 20°C kg/mm ²	Bruchdehn. bei 20°C L=5d, % mind.
	kg/mm ² mind. bei 20°C	kg/mm ² (mind.) bei Temperaturen in °C						
		200	250	300	350	400		
1	43	35	33	31	30	28	56-60	<u>1200</u> Zugfestigk.
2	47	37	35	33	30	28	66-80	<u>1200</u> Zugfestigk.
3	49	38	37	36	35	32	60-75	<u>1200</u> Zugfestigk.
4	44	39	38	37	36	34	62-77	<u>1200</u> Zugfestigk.
5	43	39	39	38	37	33	62-77	18
6	54	43	42	41	40	37	65-80	<u>1200</u> Zugfestigk.
7	50	46	45	44	43	42	65-82	18

Abb. 5 — Festigkeitseigenschaften mit Warmstreckgrenzenwerten der warmfesten Werkssonderstähle

Stahl	Streckgrenze	Zugfestigkeit	Bruchdehnung	Legierungsmerkmale							
	kg/mm ² mind.	kg/mm ²	L = 5d % mind.	Mn	Cr	Ni	Cu	Mo	V	B	Z
1	60	70-85	18	+	+			+			+
2	65	75-90	17	+	+			+			+
3	70	80-95	16	+	+			+			+
4	70	81-95	18	+	+	+	+	+	+	+	
5	70	77-92	16	+	+	+		+	+		
6	70	80-95	18	+	+	+		+	+		

Abb. 6 — Festigkeitseigenschaften der vergüteten hochfesten Feinkornbaustähle

Prof. Dr. Ir. C. A. VERBRAAK
Wetenschappelijk Directeur
Metaalinstituut TNO
Delft (Nederland)

Drs. H. C. van ELST
Afdelingsleider — fysische afdeling
Metaalinstituut TNO
Delft (Nederland)

Ir. J. W. SCHINKEL
Metaalinstituut TNO
Delft (Nederland)

High-yield-point steels for the fabrication of pressure vessels

Abstract

Advantages and drawbacks of current high strength steels are briefly discussed and the different types sketchily reviewed. Special aspects of failure, in particular brittle fracture, are commented.

Present day considerations influencing the choice of steel for nuclear pressure vessel construction are put forward.

1. Introduction

(The pro and contra of high strength steels)

The advantage of the application of high strength steel in constructions is usually obvious. Smaller loaded cross section, meaning for plates smaller thicknesses, are possible without loss of loading capacity. This not only reduces weight and therewith foundation and transportation costs, it can also avoid the possible otherwise occurring necessity of construction on site, which often will turn out unfavourable. The resistance against brittle fracture increases with decreasing thickness as well, while the fracture toughness values of high strength steels compared to conventional steels often show improvement.

Moreover welding — if once developed — finds profit with smaller thickness.

Lighter plate gauges usually have besides a beneficial influence on forming and heat treatment costs, and the necessary non-destructive testing and control can proceed in a more accessible way under cheaper facilities.

Finally the steelplate homogeneity can generally better be achieved when manufacturing thinner plates; the difference in impact values — or other brittle fracture test results as nil-ductility or crack arrest temperature — when comparing the core and the near surface part of the plate, decreases for smaller thickness.

For aeronautic and astronautic constructions (aeroplanes, space vehicles, missiles) the ratio of yield strength to specific mass becomes decisive and here ultra high strength steels are still first ranked among competitive material proposals.

Construction of (deep submergence) marine vehicles using high strength steels obviously offers advantages as well.

Also application for pressure vessels in the petrochemical industry and for nuclear energy is clearly attractive.

In fact e.g. nuclear pressure vessels envisaged for boiling or pressurized water reactors from 1000 MWe to 3000-3500 MWe, if made from steel at all, condition application of high strength steel, as weight of the pressure vessels seems rather at its maximum with 1000 tons.

On the other hand, for large pressure vessels prestressed concrete in large thicknesses appears to be a possible substitute material for high strength steel. (The pressure vessel of the French EDF 3 — reactor e.g. will be made of prestressed concrete, c.f. (1)).

Though the cost pro ton of high strength steel is higher than for the conventional steels, the mentioned advantages usually more than compensate this also financially and the whole project of e.g. a pressure vessel construction can definitely become even more attractive from the commercial point of view.

However several drawbacks might be mentioned :

- welding often needs development of special techniques and weld metal ;
- embrittlement by special but unavoidable heat treatment, e.g. thermal welding-cycles or in service, can occur due to precipitations (an effect comparable to temper embrittlement) ;
- severe deterioration of weld metal or heat affected zone in service can turn out crucial (e.g. by neutron radiation) ;
- static fatigue endurance limit might be disappointing (delayed fractures might occur) ;
- resistance against hydrogen embrittlement might be poor ;
- corrosion resistance might be lacking (implying the necessity of protective coatings) ;
- fatigue strength and creep characteristics might not show significant improvement compared to the lower strength steels (the fatigue strength e.g. remaining below half of the ultimate tensile strength).

It can be stated, however, that from the very nature of these mentioned drawbacks a challenge to “ guided research ” is directed, which can — and in many cases already has — overcome these. This usually leads to a careful choice of alloying elements and restriction within severe concentration limits, as well as to accurately described welding heat cycles and tempering heat treatments with allowable intervals in temperature courses of only 25 °C and time-duration intervals of minutes.

2. Types of high strength steels for structural applications

Compared to ordinary steels, high strength steels are usually based on an increase of carbon and/or manganese (possibly silicon) and/or suitable additions of elements, moreover preferably by careful decrease of common unfavourable impurities as phosphorus and sulphur. The matrix is rather the stronger martensite than the weaker ferrite-perlite, though sometimes even austenite.

Strength increase is obtained by precipitation of carbides and/or intermetallic compounds, sometimes after special heat treatments (e.g. by secondary hardening) and/or by cold deformation.

Certain thermo-mechanical treatments in particular can enhance the martensitic strength. This includes e.g. the so-called “ ausforming ” procedure, at which austenite is being deformed below the recrystallisation temperature. This result a.o. in grain refinement, retainment of the work hardening in the austenite after transformation to martensite, precipitation of ϵ -carbides in a more effective way etc., which consequently increases strength. Especially the 5 and 12 % Cr-steel types — see below — prove to be suitable for this “ ausforming ” process.

Typical cold deformation strengthening steel types are e.g. the AISI 301 (17 % Cr, 7 % Ni), patented cold drawn wire, etc.

Reviewing discussions of high strength steels used as comparison of considerations here intended, are given a.o. in (2), (3), (4).

According to their mechanical strength the following catalogizing of steels is often accepted :

- (a) Conventional steels with yield strength 20-30 kgf/mm² (30-42 ksi).
- (b) Medium high strength steels with yield strength 30-52 kgf/mm² (42-75 ksi).
- (c) Extra high strength steels with yield strength 52-90 kgf/mm² (75-130 ksi).
- (d) Ultra high strength or super strength steels with yield point over 90 kgf/mm² (over 130 ksi). Sometimes one reserves the designation super strength steels for steels with a yield strength over 120 kgf/mm² (over 170 ksi).

Though from the point of chemical composition and heat treatment these types will of course show some overlapping, one can roughly indicate the following characteristics (cf. also (4)) :

Sub a. comprises the ordinary low carbon unalloyed steels, usually in hot rolled condition, with a ferrite-periitic structure.

Sub b. comprises the steels with increased C (up to 0.2 %) and/or Mn (up to 1.5 %), possibly also with increased Si (0.3 — 0.6 %), and/or possibly with Nb- or V-additions, sometimes in combination with Cu-, Ni-, Cr- or Mo-additions. These steels are usually hot rolled and normalized, sometimes quenched and tempered.

Examples are :

the NbV-steels, falling under the heading of SAE J410b ;

the NBVCu-steels, falling with certain restrictions under the heading of ASTM A242, A347, A375 ;

the MnVCu-steels, falling under SAE 950B and with certain restrictions under ASTM A441, A242, A374, A375 ;

the MnCuMoCrNi-steels, falling under the heading of SAE 950A and D, and with certain restrictions under ASTM A242, A374, A375.

Also the N-containing steels can be taken as belonging sub b.

Sub c. comprises the steels with moreover possibly small additions of Ti, B, Zr, W, Ta etc. compared to sub b.

The additions sub b and sub c usually cause precipitation of carbides and nitrides, sometimes of intermetallic compounds or of the element itself (Cu), which in general has the beneficial effect of grain refining and lattice straining. Zr is claimed to prevent excessive undesirable grain boundary precipitation.

Ni improves impact toughness and, like Cr and Mo, hardenability. B is added for improvement or weldability, besides hardenability.

The types of steel sub c are usually quenched and tempered. Sometimes a secondary hardening process at tempering only introduces the desired strength (cf. sub d).

For examples of steel types sub b and sub c, cfr. table I (figures based on own investigations in the Metal Research Institute TNO) and table II resp. The examples in table I and II refer in particular to nuclear pressure vessel steels. In 4. the steels in table II are further discussed in this respect.

Sub d. comprises :

1o. the medium carbon low alloyed and the medium carbon high alloyed martensitic steels.

Examples are e.g. AISI 4340 and 9Ni-4Co-0.25 C resp. Also the matrix steels belong to this latter category ; these are however less suitable for pressure vessel construction until now. These matrix steels are developed from the high speed steels by reducing C to 0.5 % and in this way limiting carbides precipitation under alloying with W, Mo, Cr and V, reaching 280 kgf/mm² ultimate tensile strength. Cf. table III d 1° 1 and 1° 2.

20. the already long time known 5 % Cr "tool" steels with 0.4 — 0.5 % C, now also in strips and sheets as structural material available (e.g. the H11 and H13 steels) for service temperatures up to 500 °C. Cf. table III d 2° ;
30. the martensitic stainless steels with 12 % Cr and Ni, Mo and V additions for high temperature strength (e.g. AISI 410 and AISI 422). Cf. table III d 3° ;
40. the cold deformed austenitic stainless steels. Cf. table III d 4° ;
50. the precipitation hardening stainless steels to be subdivided into martensitic (e.g. 17-4 PH steel), semi-austenitic (eg. 17-7 PH steel and PH 15-7 Mo) and austenitic (e.g. A 286 steel though its yield strength is only $\approx 70 \text{ kgf/mm}^2$). The semi-austenitic contain more Ni than the martensitic, while Cu is replaced by Al or N to achieve the hardening reaction. After quenching these are still austenitic and a special cooling and heat treatment and/or cold deformation causes the transformation to martensite under suitable carbides precipitation.
In the austenitic precipitation hardening steels, strength is due to precipitation in the stable austenite.
Carbon content in all precipitation hardening steels is mostly below 0.1 % indicating the unimportant role of C compared to precipitation for obtaining strength. Cf. table III d 5° 1, d 5° 2 and d 5° 3 ;
60. The maraging steel. Cf. table III d 6°.
These maraging steels, which commercially appeared early in the sixties, are Ni-steels with an extra low C-content, which favours ductility, carbon not hampering dislocation movements.
In fact, strength is obtained by very fine precipitates in the relatively ductile, fine grained Fe-Ni martensite by an age hardening process at 500 °C.
Work hardening is small, the yield strength being only c. 5 % below the ultimate tensile strength and uniform elongation moderate, though necking can become extensive.
As a consequence, at deep drawing, stretch forming capability has to be considered poor, but drawing, as well as bending etc. requiring large local deformations can be well performed (5).
Impact values, though rather low (2-5 kgfm/cm²), hardly decrease with decreasing temperature, but fracture toughness is quite good ($\approx 70 \text{ ksi } \sqrt{\text{inch}}$).
The 18 % Ni maraging steels show rather good resistance against stress corrosion and oppose embrittlement as due to hydrogen, tempering and also neutron irradiation. The high Ni-content does not only provide for hardness, but when over 10 %, induces good fracture toughness and low transition temperature.
The small contents of Si, Mn, P and S essential as well for these properties.
A special important and favourable hardening mechanism is introduced by the Mo-Co combination, besides the Ni₃ (Al, Ti) precipitation mechanism and the formation of Laves phases of Fe₂Mo. The Co-content has not to surpass 15 % to avoid embrittlement. The 12 Ni-5 Cr-3 Mo is especially of interest for nuclear pressure vessels by its absence of Co (cf. 4).
To reach ultimate tensile strength over c. 140 kgf/mm², however, the CoMo combination appears to be essential. Though liability to stress corrosion is present, especially in absence of Cr, cathodic protection with mild steel and Zn proves successful.
Evidently the heat treatment to which maraging steels are submitted, is quite important for the strength level, toughness and corrosion resistance.
Maraging steels with strength values over 280 kgf/mm² can be obtained by cold working and aging, but these show poor corrosion resistance and marked reduced ductility.

Vacuum melting in general improves ductility, especially when Ti is present. For the near future Decker et al. (5) expect maraging steels of 280 kgf/mm² yield strength with 16 ftlbs and 140 kgf/mm² yield strength with 60 ftlbs to become available for practice. Welding proceeds by the TIG-process in particular and MIG-process resp.

The rather scarce fatigue data until now, are somewhat disappointing, the endurance limits being below half of the ultimate tensile strength.

The rate of fatigue crackgrowth \dot{l} in smooth cylindrical Ultrafort 301 rods (with 6 mm diameter and submitted to 4000 cycles/min uniaxial stress loading from 0 to 110 kgf/mm²,

could be described as $\frac{dl}{dN} = cl^{3/2}$ (l = cracklength) after investigations using a

plastic replica method in the Metal Research Institute TNO.

Cf. (6) and fig. 1. Others even found a second power relation (7).

In about 1/10 of the cracklife, extension from a non detectable cracklength to one of critical size for instable fracture can thus occur.

This would imply frequent and careful inspection at service application.

A prediction of fatigue strength was made from pressure vessel fatigue data on A201B, A302B and T1 (cf. (8)).

After 50,000 pressure cycles, cracks were found, when A 201 was loaded at 1.5x, A 302 at 1.22 x and T1 at 1.09x the allowed design stress. Plotting there 50,000 cycles fatigue failure stresses versus the design stress offers an almost linear behaviour (Fig. 2). Extrapolation to the case of maraging steel gives a 50,000 cycles fatigue failure stress of 0.8x allowable design stress, the latter taken as the smallest of half the ultimate tensile strength and two thirds of the yield point resp.

The maraging steel fatigue failure stress thus comes out below half the ultimate tensile strength, which is in good agreement with experimentally found values.

3. Failure danger of high strength steel by brittle fracture

The resistance against brittle fracture of most high strength steels is usually excellent and very low arrest- and nil-ductility temperatures can be quoted, while moreover good impact values are often obtained.

The design stress of a construction is not only obtained by the mechanical properties but also by the "fail safe" philosophy accepted and derived from the stress-strain analysis. Here fracture mechanics tends to overthrow the usual accepted safety coefficient in relation to the yield strength and put forward the concept of residual stress, i.e. the maximum allowable stress σ_c in presence of a defect l of certain dimensions and geometry, just preventing instable fracture. This is expressed in the so-called critical fracture toughness

$$G_c \left(= \frac{2\pi\sigma_c^2 c^3}{E}, E = \text{Young's modulus} \right)$$

value of the material (9) for an infinite plate of unit thickness.

Fracture toughness generally increases with increasing yield strength and thus also from the point of view of fracture mechanics, which can be applied very adequately indeed especially for evaluation of performance of high strength steels, instable fracture danger is less, although the plastic reserve generally appears small.

It might be memorized that an unique correlation between transition temperatures according to notch impact, drop-weight and crack arrest tests does not exist and relations between these tests change with change of the steel type (10).

Moreover, the arrest temperature is dependent on plate thickness, while transition temperatures based on standardized specimen tests will not reveal this dependence.

Admittedly, the metallurgical influence of thickness increase on embrittlement can be adequately demonstrated in notch impact tests from material taken at $\frac{1}{4}$ T and $\frac{1}{2}$ T of the steel plate (T = thickness), but also very homogeneous plates show a geometrical thickness influence and the arrest temperature increases by this effect too with increasing thickness.

Rather poor impact values sometimes offer quite acceptable arrest temperatures and low impact values of high strength steels are without any more certainly no reason for rejection (cf. (10)). The fracture toughness value of maraging steels e.g., is quite acceptable and the fact that maraging steels are successfully applied; where conventional steels failed, illustrates the validity of fracture predictions based on this concept, instead of on impact values.

For evaluation of the use in practice, submittance of the steels to an aging treatment, which simulates endurance to be expected in service, has to be considered enlightening. It can generally be verified, that the increase in nil-ductility or crack arrest temperature by such a process corresponds fairly well to the increase of notch impact transition temperature, without these temperatures themselves showing a definite correspondence with each other.

Some data obtained in the Metal Research Institute TNO with regard to thickness dependence of the crack arrest temperature and influence of aging both on crack arrest temperature and notch impact values, illustrating the above statement, are shown in the diagrams 3a and 3b. Cf. (10) and (11).

For a certain thickness the increase in crack arrest temperature due to aging is fairly described by the temperature shift due to aging of the (relative) notch impact energy level corresponding with the crack arrest temperature in unaged condition. For a more detailed discussion of this valuable aspect of notch impact tests to evaluate embrittlement, i.e. increase of nil-ductility or crack arrest temperature, cf. (10).

Some martensitic structures of low alloyed quenched steels show pronounced delayed fracture, i.e. fracture occurring at prolonged loading far below the short time maximum load. Also internal stresses due only to quenching can already produce intergranular cracks if the quenched steel is not tempered soon enough.

Though hydrogen penetration is often proclaimed the cause (12), the low static fatigue limit revealed by these delayed fractures are found to occur too at ascertained absence of hydrogen and then subscribed to failing of austenite grain boundaries joints due to growth of martensite plates. Cf. (13) (14).

The limiting of strength increase of unalloyed steels with simple chemical composition, originates in welding difficulties which limits C-content (to 0.4 %, though martensitic strength is anyhow not further improved above C = 0.5 % C) and Mn-content.

Generally the welding difficulties for high strength steels as implied e.g. by increase of C and Mn and other additions are already fairly illustrated by the Dearden and O'Neill carbon equivalent :

$$C + \frac{Mo}{4} + \frac{Cr + V}{5} + \frac{Mn}{6} + \frac{Cu}{13} + \frac{Ni}{15} + \frac{Co}{150}$$

without still accounting for the possible embrittlement danger by thermal welding cycles.

Stress relieving heat treatments after welding might as well lead to the so-called temper-embrittlements and are consequently even sometimes omitted — occasionally of course also because of the heavy costs involved when dealing with large constructions — or possibly replaced by an overstressing to accomplish stress relieve.

With respect to their characteristics quenched and tempered steels are of course vulnerable to heat treatments and thus can loose their favourable obtained properties at welding of the construction. If possible the quench and temper treatment will often be accomplished after the construction has been completed.

For nuclear pressure vessel high strength steels the in 1. mentioned possible drawbacks, have of course to be extended to possible poor resistance against radiation damage, both of the parental and weld metal and heat affected zone (cf. however 4).

For the time being a large Co-content (as e.g. in maraging steels) appears to be a decisive

obstacle for nuclear applications by the induced radioactivity of the Co under neutron radiation. B-content is also reason for rejection when considering nuclear service, due to (n, α) reactions which produces He and in this way embrittlement.

4. Pressure vessel steels in particular for application in nuclear technology

The most widely applied steel for boiling and pressurized water reactor vessels until now has been the A302B and A536Mo types of steels with yield strength 35 kgf/mm² and ultimate tensile strength 56 kgf/mm², of which the favourable resistance against radiation damage has been extensively investigated.

The wall thickness of a boiling water reactor of 1000 MWe of this type of steel will be 160 mm at a diameter of 6.5 m (flange thicknesses will be about 400 mm); for a pressurized water reactor of this capacity these values are 240-365 mm and 5 m (and 500-600 mm) resp. Cf. Gaines and Porse (15).

The largest tolerable thickness of A302B which the core, already showing considerable decline of properties compared to the near surface parts, still has acceptable properties, is 8" (certainly for the A533 class II).

It might be memorized that A533 grade A, class I is identic with A302B, qua chemical composition, but quenched and tempered instead of normalized; the A533 grade B and grade C of class II are the A302B compositions with Ni-additions of 0.4 — 0.7 % and 0.7 — 1 % resp, also quenched and tempered; the 1.2 MD 07 steel is quite similar to the A533B steel, but in normalized condition.

For thicknesses over 4" instead of the A302B — of which the chemical composition is identic with A533A — has been applied A533B or C.

A533 class II is now considered for approvement for reactor pressure vessel construction. (Cf. table II.)

For more advanced reactor pressure vessel constructions besides A533 class II, A542 class I and A543 class I, are taken into consideration (cf. table II).

The A542 is the quenched and tempered version of the 2¼ Cr — 1 Mo steel, already widely applied in the normalized and tempered state as A387 grade D by the petro-chemical industry. The cost price is about 5 % higher than for A302B grade B, taking into account the implied reduction of weight by its application. The resistance against irradiation is quite acceptable. The mechanical strength is the same as of A543. Impact values are about equal to A302B grade B. Thickness, however, cannot exceed 8", for which already marked difference between core and surface properties arises. High temperature (500 °C) strength values are, however, superior — in chemical industry its use extended to 580 °C — as well as creep characteristics; also hydrogen resistance under high pressure is excellent.

The A543 class I steel (yield strength 60 kgf/mm²; ultimate tensile strength 73.5 kgf/mm²; 2" fracture elongation 16 %) has already ASME-nuclear code (1358) (section III) been approved. Also in very large thicknesses homogeneity and impact values are excellent. Resistance against radiation damage is fairly good. A slight temper embrittlement between 540-600 °C might occur. Cost price is about 25 % higher than for the A302B grade B, taking into account reduction in weight. However, weld metal might show severe radiation embrittlement as well as tempering at 125-300 °C. Also the heat affected zone can show considerable embrittlement. Until now these difficulties appear to be the bott'e-neck for application of this — in other respects superior — steel for nuclear reactor vessel construction. Cf. also (16) and (17).

It might be memorized, that the increase of nil-ductility or crack arrest temperature by neutron radiation for the different steels is not very different and usually of the order of 200° for 10²⁰ nvt (> 1.5 MeV). The original low crack arrest or nil-ductility temperature of several high strength steels makes these in this respect thus more acceptable for radiation endurance than the

more conventional steel types. One usually accepts for the nuclear pressure vessel steels nil-ductility temperatures up to 10°F (c. — 12°C) as the service temperature is c. 300-350°C and the increase in transition temperature due to neutron fluences till 10^{20} nvt (corresponding with a projected life-time of the reactor of c. 20 years) will keep the nil-ductility temperature well below this value.

The advantage of A543 over A302B in this respect is thus obvious, the former showing considerable lower nil-ductility temperature than the latter and offering a much lower nil-ductility temperature after comparable large neutron fluences.

Table II summarizes some relevant data of the steels mentioned here with respect to reactor vessel construction for water reactors. Table I gives data on (pressure vessel) steels as established in the Metal Research Institute TNO (cf. (10)).

5. Conclusions

High strength steels are being widely and successfully applied for pressure vessels in conventional (petrochemical) and nuclear industry; extra high strength steels are well under way, also for nuclear pressure vessels.

Ultra high strength steels are not yet planned in immediate future for large vessels and a prognosis if and when this will happen seems difficult. In particular for nuclear pressure vessels the time period for water-cooled (non breeding) reactors to be followed up by breeding reactors might about equal the time period in which ultra strength steels will be developed in an economic way to consider nuclear pressure vessel construction.

On the other hand, also the fast (breeder) reactors again will need stronger steels e.g. for the projected large steam turbines of sodium-cooled reactors, while steam-cooled fast reactors again will need large pressure vessels of adequate strong steel.

As already remarked high strength (e.g. maraging) steels containing large Co-contents might remain unsuitable for nuclear applications because of the severe radioactivity of Co, induced by neutron radiation; B-addings lead as well to rejection in the nuclear case due to He-production by (n, α)-reactions, which causes embrittlement.

Never insights for "fail-safe" design, being rather based on the fracture toughness concept than on impact values, are generally favourably met by the high strength steels and will certainly encourage their application also in large constructions as pressure vessels.

Especially the ultra high strength steels generally require more complicated production, forming, welding and inspection techniques and more careful heat treatments.

Pending familiarity with these aspects of their use, their application for structural welded constructions as pressure vessels has been limited until now, especially in Europe.

BIBLIOGRAPHY

- (1) Instructional meeting about nuclear reactors of prestressed concrete. Brussels 7-8 November 1967.
- (2) Huizinga M., Lassymposium 1966. Stichting Nederlands Instituut voor Lastechniek, p. 5.
- (3) Korevaar B.M., Metalen XX no. 9, 1965.
- (4) Metal Progress, vol. 88, no. 2 (1965).
- (5) Decker R.F., Novak C.J. and Landig T.W., Journal of Metals, pp. 60-66 (1967).
- (6) Schinkel J.W., to be published.
- (7) Carman C.M. et al., US Army Report AD 635057 (1966). Low cycle fatigue crack propagation characteristics of high strength steel.
- (8) Bottema M.J., Lassymposium 1966. Stichting Nederlands Instituut voor Lastechniek, p. 65.
- (9) Fracture toughness testing and its applications. ASTM Special Technical Publication no. 381, 1965.
- (10) Elst H.C. van, Proc. of the Euratom Colloquium on brittle fracture and safety problems in nuclear pressure vessels, Brussels 1966. EUR/3121- d,f,e, pp. 345-363.
- (11) Verbraak C.A., Oil Congress Mexico 1967, PD no. 25.
- (12) Troiano A.R., Trans. Am. Soc. Metals 1960, 52, p. 54.
- (13) Mazanec K. and Sejnoha R., Trans. of the Met. Soc. of AIME, 1965, 233, p. 1602.
- (14) Mazanec K. and Hyspecka L., Revue de Métallurgie (March), 1966, p. 217.
- (15) Gaines A.L. and Porse L., 3rd International Conference on the peaceful uses of atomic energy. Geneva 1964.
- (16) Sterne Jr., R.H., Heavy gauge plate steels for nuclear service, June 1966. Internal Report Lukens Steel Cy, Coatesville, Pennsylvania and Nucleonics 25, 3 (1967).
- (17) Lent P.H. van. Internal Report Smit Nijmegen Electrotechnische Fabrieken N.V., Dec. 1967.

Table 1

Steeltrade name	Producer	Corresponding norm	Type	C	Mn	Si	P	S	V	Cr	Ni	Mo	Cu	Others
Soudotenax 56	Cockerill-Ougrée-Belgium		b	.18	1.51	.20	.02	.04		.28	.43	.20	.23	
HSB 55 C	Phœnix-Rheinrohr-West-Germany		b	.15	1.41	.38	.02	.03	.19	.06	.71	.02	.87	
1.2 MD 07	Schneider-Creusot-France		b	.15	1.40	.28	.02	.03		.10	.62	.41		
Ducol W 30	Colvilles Ltd-United Kingdom		b	.14	1.30	.18	.05	.03		.61	.13	.24		
T ₁	U.S.S.-U.S.A.	ASTM A 517 F	c	.14	.81	.23	.01	.05	.02	.60	.87	.45	.36	.01 B
N-axtra 70	Nat. Steel Corp.-U.S.A.	ASTM A 517 A	c	.19	.88	.74	.016	.012	.03	.89		.28	.07	.56 Al .13 Zr .006 N
SSS 100	Armco Steel Corp.-U.S.A.	ASTM A 517 E	c	.12-.20	.4-.7	.20-.35	<.035	<.04		1.4-2.0		.40-.60	.20-.40	.0015-.005 B .04-.10 Ti
Super Elso	Schneider-Creusot-France		c	.15	1.10	.30	<.02	<.025	.02	1.00	2.42	.41	.25	.03 B
3.5. DFOV	Schneider-Creusot-France	ASTM A 508 V	c	<.18	.5	<.40	<.03	<.03	.10	1.50	3.75	.50		

Table 1 (cont.)

Steeltrade name	Max. thickness	Condition	YP kgf/mm ²	UTS kgf/mm ²	ε% (gagelength)	NDT (°C)	¹ CAT (°C)	Charpy V transition temperature in °C (impact value)
Sondotenax 56	8"	HR	46	61	26 (5")	-50	-27 (1")	-69 (20 ftlbs)
HSB 55 C	4"	NT	51	65	27 (5")	-30	-12 (1")	-46 (20 ftlbs)
1.2 MD 07	8"	NT	58	67	20 (5")	-55	-38 (1")	-58 (20 ftlbs)
Ducol W 30	6"	NT	53	67	21 (5")	+25	+38 (1")	+39 (20 ftlbs)
T ₁	6"	QT	71	83	21 (2")	-60	-65 (1")	-109 (20 ftlbs)
N-axtra 70	2"	QT	70	82	18 (2")			-20 (5 kg/m/cm ²)
SSS 100	—	QT	70	80-95	18 (2")			-43 (30 ftlbs)
Super Elso	6"	QT	70	82	24 (2")			-39 (20 ftlbs)
3.5. DFOV	no max.	QT	65-70	75-80				-40 (20 ftlbs)

¹ CAT refers to plate thickness 1" and applied stress = 0,6 YP.

Table 2

Steel norm	Type	C	Mn	Si	P	S	V	Cr	Ni	Mo	Max. thickness	Condition	YP kgf/mm ²	UTS kgf/mm ²	ε% (gage-length)	NDT (°C)	Charpy V transition temperature in °C (impact value)
ASTM-65 A533 grade A class I	c	<.25	1.15-1.50	.15-.30	<.035	<.040				.45-.60	8"	QT	> 35	56-70	>20(2")		
class II	c	<.25	1.15-1.50	.15-.30	<.035	<.040				.45-.60	8"	QT	> 50	69-80	>18(2")		
grade B class I	c	<.25	1.15-1.50	.15-.30	<.035	<.040			.40-.70	.45-.60	8"	QT	> 35	56-70	>20(2")		
class II	c	<.25	1.15-1.50	.15-.30	<.035	<.040			.40-.70	.45-.60	8"	QT	> 50	63-80	>18(2")		
grade C class I	c	<.25	1.15-1.50	.15-.30	<.035	<.040			.70-1.00	.45-.60	8"	QT	> 35	56-70	>20(2")		
class II	c	<.25	1.15-1.50	.15-.30	<.035	<.040			.70-1.00	.45-.60	8"	QT	> 50	63-80	>18(2")		
ASTM-65 A542 class I	c	<.15	.30-.60	.15-.30	<.035	<.035		2.0-2.5		.90-1.10	8"	QT	> 60	> 73.5	>16(2")		
class II	c	<.15	.30-.60	.15-.30	<.035	<.035		2.0-2.5		.90-1.10	8"	QT	> 70	> 80.5	>15(2")		
ASTM-65 A543 class I	c	<.23	<.40	.20-.35	<.035	<.040	<.03	1.5-2.0	2.60-3.25	.45-.60	4"	QT	> 60	73.5-87	>16(2")		
class II	c	<.23	<.40	.20-.35	<.035	<.040		1.5-2.0	3.00-4.00		>4"	QT					
ASTM-64 A508 class IV	c	<.25	.20-.40	<.30	<.02	.02	<.03	1.5-2.0	2.60-3.25	.40-.60		QT	> 60	80.5-95	>16(2")	-1	-29 (30 ftlbs)
class V		<.25	.20-.40	<.30	<.02	.02	<.03	1.5-2.0	2.75-3.9			QT	> 60	> 73.5	>18(2")		-29 (30 ftlbs)

Table 3

Steel designation	Producer	Corresponding norm	Type	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	V	Co	Ti	B	Others	
AISI 4130	Vasco Metals Corp.-USA		d 1.1°	.30	.50	1.30	—	—	.95		.20							
AISI 4340			d 1.1°	.40	.65	.30	—	—	.80	1.80	.25							
Matrix steel			d 1.2°	.55	—	—	—	—	Total alloying elements 19-21 %									
9 Ni-4Co-.25C	Vasco Metals Corp.-USA		d 1.2°	.25	.25	.25	—	—	.35	8.5	.35		.15	4.0				
AISI H 11			d 2°	.30-.40	.20-.40	.80-1.20	—	—	4.75-5.50		1.25-1.75		.30-.50					
AISI H 13			d 2°	.30-.40	.20-.30	.80-1.20	—	—	4.75-5.50		1.25-1.75		.80-1.20					
AISI 410	Bofors-Sweden		d 3°	<.15	<1.0	<1.0	—	—	12.5									
AISI 422			d 3°	.23	.75	.35	—	—	12.0	.8	1.0		.25				1.0 W	
2 RM-2			d 3°	.08	—	—	—	—	13.0	6.0								
2 RM-0	Bofors-Sweden		d 3°	.08	—	—	—	—	13.0	6.0	1.5							
Virgo-39	Schneider Creusot-France	Afnor Z15CN16-02	d 3°	.05	.5	.5	—	—	16.0	4.5	1.0							
AISI 301			d 4°	<.15	<2.0	<1.0	<.045	<.030	16.0-18.0	6.0-8.0								
17-4 PH		AISI 630	d 5.1°	<.07	1.0	1.0	<.04	<.03	16.5	4.0	<.50						4.0 Cu .35 Nb .10 N	
PH 15-5 Mo		AISI 634	d 5.1°	.13	.75	.30	—	—	15.5	4.25	2.75							
17-7 PH		AISI 631	d 5.2°	<.09	<1.0	<1.0	—	—	17.0	7.0		.75-1.50						
PH 15-7 Mo		AISI 632	d 5.2°	<.09	<1.0	<1.0	—	—	15.0	7.0	2.0-3.0	.75-1.50						
A 286		AISI 660	d 5.3°	<.08	1.5	.70	—	—	14.8	26.0	1.25	<.35	.30		1.8			
18Ni Co Mo 250		ASTM A538 grade B	d 6°	<.03	<.10	<.10	<.01	<.01		17.0-19.0	4.6-5.1	.05-.15		7.0-8.5	.30-.50	.003	.02 Zr .05 Ca	
18Ni Co Mo 300		ASTM A538 grade C	d 6°	<.03	<.10	<.10	<.01	<.01		18.0-19.0	4.6-5.2	.05-.15		8.0-9.5	.55-.80	.003	.02 Zr .05 Ca	
20Ni Ti A1			d 6°	<.03	<.10	<.10	<.01	<.01		19.5-20.5		.15-.35			1.2-1.4		.4- .6 Nb	
12 Ni-5Cr-3 Mo			d 6°	.025	—	—	—	—	5.0	12.0	3.0	.35						

Table 3 (cont.)

Steel designation	Max. thickness	Condition	YP kgf/mm ²	UTS kgf/mm ²	ε %	Charpy V transition temperature °C (impact values)
AISI 4130		QT	165	195	8	
AISI 4340		QT	150	180	8	
Matrix steel		QT	—	280	—	
9 Ni-4Co-.25C		QT	—	126-140	17	—56 (30 ftlbs)
AISI H11		QT	170	205	8	
AISI H13		QT	170	205	8	
AISI 410		QT	115	130	17	
AISI 422		QT	140	180	4	
2 RM-2	4"	QT	70	88	22	—60 (8 kg/m/cm ²)
2 RM-0	4"	QT	73	92	20	—60 (10 kg/m/cm ²)
Virgo – 39		QT	90	110	≥13	5 (20 ftlbs)
AISI 301		CR	125	140	—	
17-4 PH		HT	125	135	13	
PH 15-5 Mo		HT	110	135	10	
17-7 PH		HT	130	140	9	
PH 15-7 Mo		HT	140	147	7	
A 286		HT	70	102	25	
18Ni Co Mo 250		HT	175	180	12	
19Ni Co Mo 300		HT	205	210	11	
20Ni Ti A1		HT	180	185	12	
12 Ni-5Cr-3Mo		HT	113-129	119-137	16.5-13.5	—70/—90 (30 ftlbs)

Fig. 1a — Fatigue crackgrowth velocity versus fatigue cracklength at fatigue experiment on Nimark III (18% nickel maraging steel)

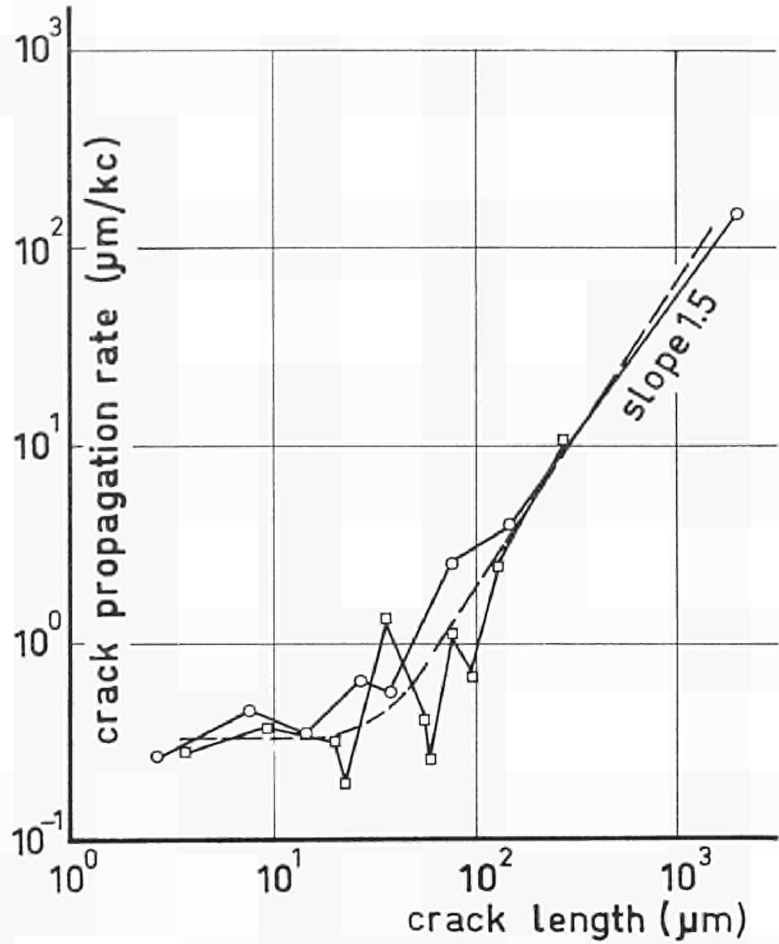


Fig. 1b — Fatigue cracklength versus fatigue life for Nimark III (18% nickel maraging steel) and relevant micro-photographs obtained with plastic-replica method. Fatigue experiments with 4000 cycles/min uniaxial stress loading from 0 to 110 kgf/mm²

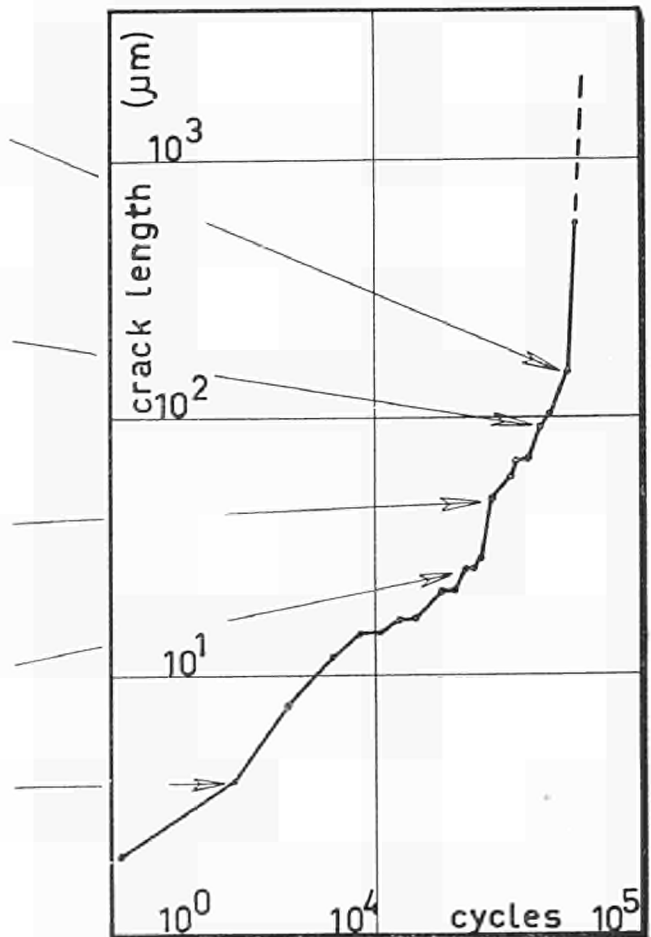
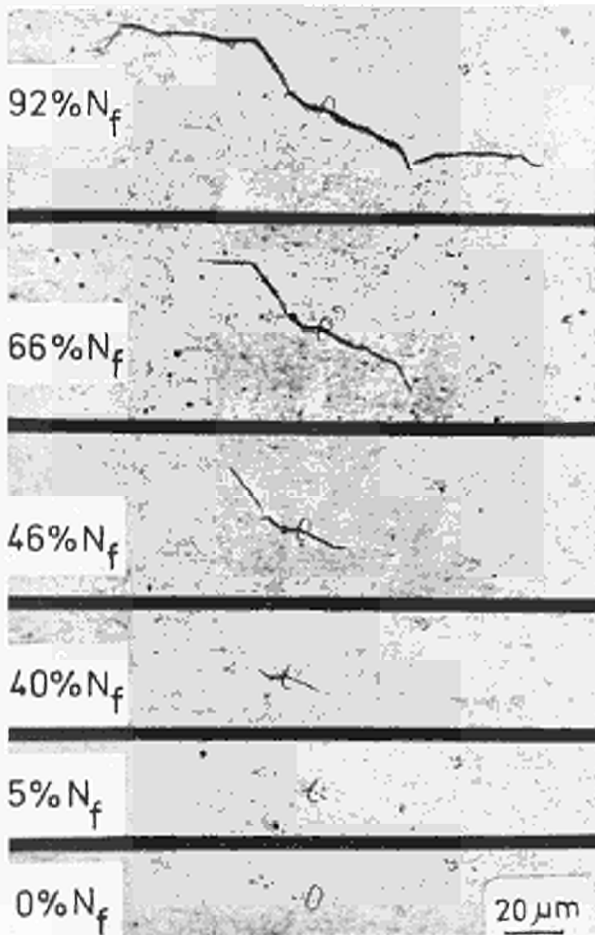


Fig. 2 — 50 000 cycle fatigue failure stress versus allowable design stress for A 201, A 302 and T1-steel, offering prediction for fatigue failure stress of 18 % nickel maraging steel

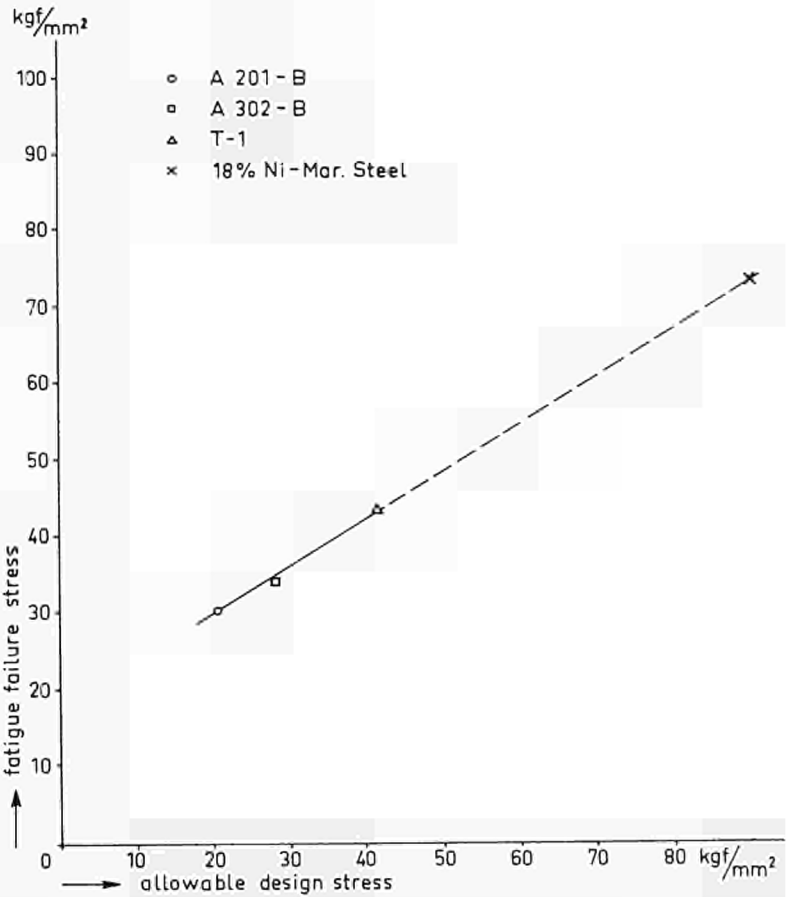
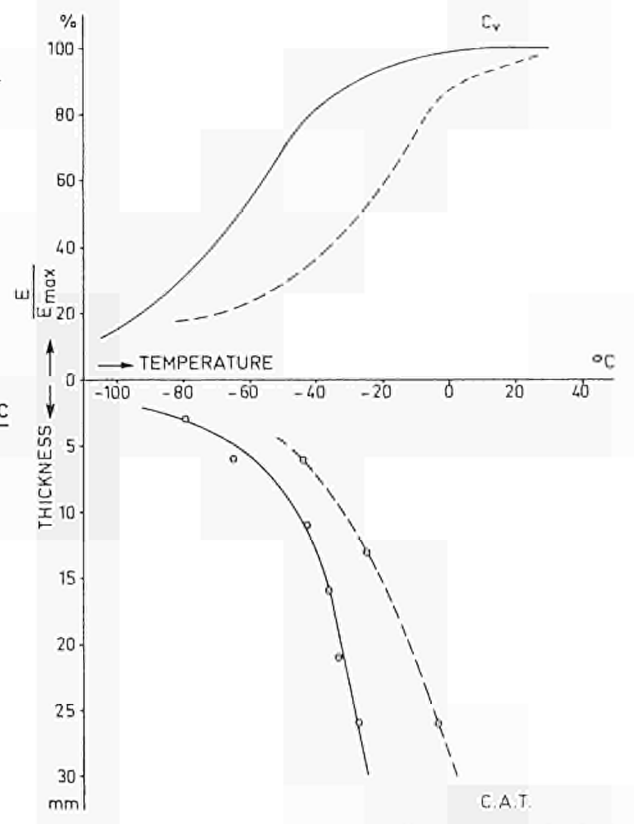
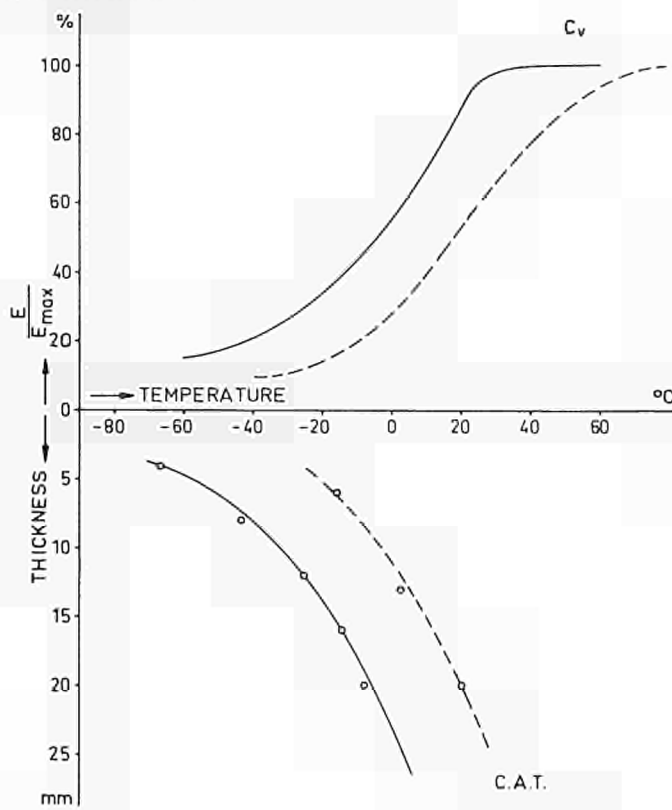


Fig. 3a — Diagram showing temperature dependence of relative notch impact value and thickness dependence of crack arrest temperature in isothermal Robertson test, (with uniaxially applied stress 60 % of yield strength) before and after an artificial aging treatment (5 % deformation and 1/2 hour on 250 °C) for mild steel. The increase of the crack arrest temperature by deterioration equals the temperature shift in the rather constant relative energy level at the crack arrest temperatures before and after deterioration.



Mild steel
 — as delivered
 - - - - - artificially aged

Pressure vessel steel
 — as delivered
 - - - - - artificially aged

Fig. 3b — Ditto fig. 3a for the steel Soudetenax 56

Beiträge und Stellungnahmen der Kongressteilnehmer
Communications et interventions des participants
Comunicazioni e interventi dei partecipanti
Bijdragen en gedachtenwisseling van de congresleden
Delegates' papers and comments

Diskussionsbeitrag von Professor Dr.-Ing. habil. Gerhard OEHLER
Deutsche Forschungsgesellschaft für Blechverarbeitung und Oberflächenbehandlung,
Düsseldorf

Konischrunden dicker Bleche für Hochdruckbehälter

Die Deutsche Forschungsgesellschaft für Blechverarbeitung und Oberflächenbehandlung e.V., Düsseldorf, hat bereits verschiedene Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Herstellung dickwandiger Hochdruckbehälter durchführen lassen. Zu den in letzter Zeit durchgeführten Untersuchungen sind insbesondere die Arbeiten von Wellinger und Krägeloh am Materialprüfungsamt der Technischen Hochschule Stuttgart über Füße- und Mannlochverstärkungen an Hochdruckbehältern und von Vater und Stapper an Kalt- und Warmbiegevorgängen von Grobblechen (TH Aachen) zu nennen. Der Verfasser selbst hat vor einigen Jahren eine größere Untersuchung über den Vergleich zwischen Kalt- und Warmbiegen umgeformter Böden fertiggestellt, der 1966 als Forschungsbericht Nr. 1613 des Landes Nordrhein-Westfalen im Westdeutschen Verlag erschien. Zur Zeit führt er Untersuchungen an konisch gerundeten Blechen durch. Im allgemeinen bereitet das Konischrunden dünner Bleche einer Festigkeit bis zu 40 kp/mm^2 auf Walzenrundmaschinen keine allzu großen Schwierigkeiten, obwohl sich auch dort bereits unkontrollierbare reibungsbedingte Verschiebungen zeigen. Je höher die Festigkeit und je dicker das Blech ist, um so größer sind die Schwierigkeiten und die hierbei auftretenden Querkräfte um so höher. Zum Konischbiegen wäre eine Rundmaschine mit Walzen gleicher Konizität ideal. Da sich dies bei der Verschiedenartigkeit des Bedarfs nicht durchführen läßt, muß versucht werden, durch Neigung der Walzen und durch Bremsmaßnahmen eine Beschleunigung des großen Durchmessers gegenüber dem kleinen Durchmesser bzw. des großen Geifenbogens gegenüber dem kleinen zu erreichen. Wie ungeheuer groß und störend die hierbei auftretenden Querkräfte sein können, zeigt der Schliff eines Stahlblechquerschnitts an der Gleitschuhseite einer Vierwalzenrundmaschine nach Abbildung 1. Zwischen Ober- und Unterwalze blieb das 40 mm dicke Stahlblech St 52 unverändert. Hingegen wurde es durch die hohe Pressung gegen den sich links befindlichen Gleitschuh trapezförmig ausgeweitet, wobei Stauchrisse entstanden und der Gleitschuh sehr stark verschlissen wurde. Es traten hier also Drücke auf, die über 250 kp/mm^2 liegen, um eine solche unerwünschte Formänderung zu bewirken, die selbstverständlich den Rundungsvorgang hemmt. Gewiß würde man durch eine Verringerung des Abstands zwischen den Walzenenden und dem Gleitschuh eine solche Formänderung schon von vornherein weitestgehend einschränken, doch werden dadurch die auftretenden Querkräfte keinesfalls geringer; im Gegenteil, sie wirken sich, da sie sich nicht in Verformung umsetzen können, in anderer Weise gegen das Gestell aus. Es gibt Firmen, die anstelle des Gleitschuhs Rollen verwenden. Doch damit ist an sich nichts gewonnen, da die Rolle viel weniger hemmt als der Gleitschuh. Man sollte daher Brems Elemente derart anbringen, daß sie auch wirklich beiderseits der Blechtafeln angreifen, was infolge der Lageänderung des

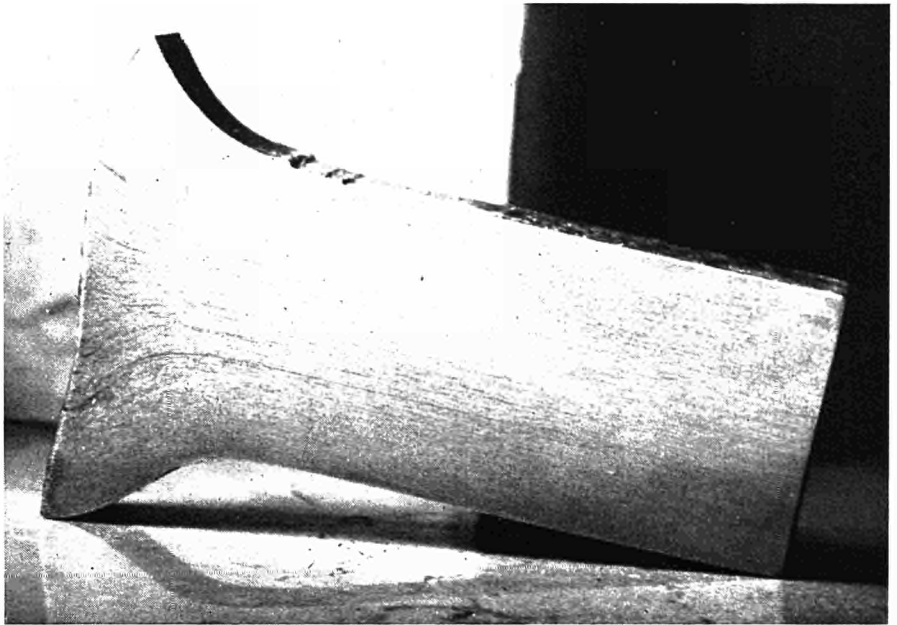
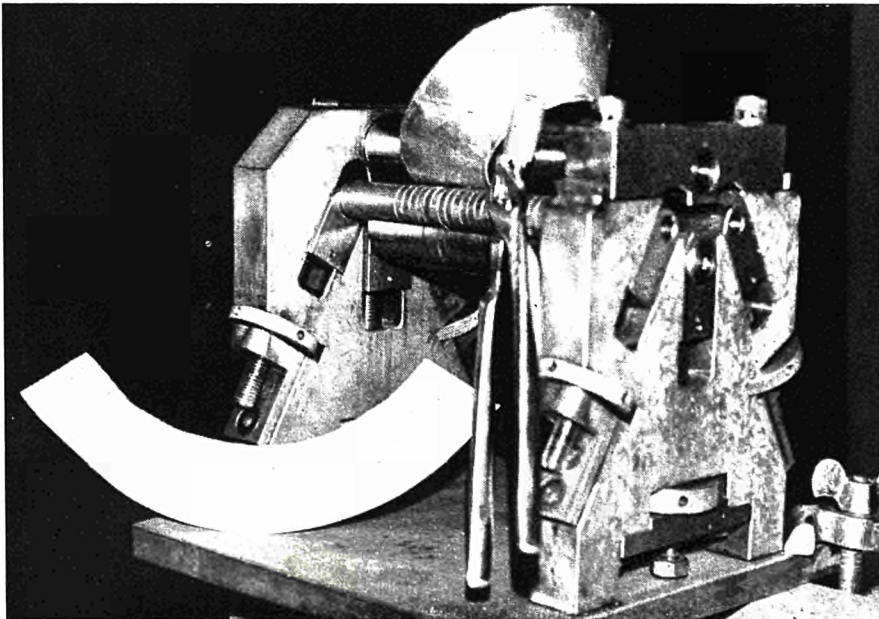


Abb. 1 — Ausschnitt aus einem konisch rundgewalzten 40 mm dicken Stahlblech St 52
Links: Reibkante gegen den Gleitschuh

Abb. 2 — Vierwalzenrundmaschinenmodell mit schmalen, auf Seitenwalzen drehbaren Ringen - Links: Geifenzuschnitt - Rechts: Bremszange



Blechs während des Rundens keineswegs eine leichte Aufgabe ist. Hier hilft nur eine Aufhängung mittels Seilen derart, daß sich diese der jeweiligen Lage des Blechs anpassen. Bei der Herabsetzung der Querkräfte ist dann zu bedenken, daß diese weitestgehend reibungsabhängig sind. Die Herstellung eines konischen Teils mittels zylindrischer Walzen bringt ein solches Reibungsverhalten als notwendige Folgeerscheinung mit sich. Daher würde eine Zerlegung der Seitenstützwalzen, die die Reibung in erster Linie bewirken, in schmale Ringabschnitte erhebliche Vorteile haben, da sich nun die einzelnen Ringabschnitte der unterschiedlichen Umfangsgeschwindigkeit an den einzelnen Stellen des konischen Werkstücks anpassen. Selbstverständlich müssen diese Ringabschnitte kugel- oder wälzgelagert sein. Bisherige Modellversuche nach Abbildung 2 zeigen eine solche Lösung. Bei diesem stark verkleinerten Modell mit etwa 40 mm Durchmesser von Ober- und Unterwalze wurden zu diesem Zweck Messingringe nach Abbildung 2 auf die Seitenwalzen aufgesetzt. Durch farbige Längsstriche wurde die gegenseitige Verdrehung der benachbarten Ringe nachgewiesen. Bei diesem kleinen Modell wurde die Geife am kleinen Durchmesser mittels einer von Hand bedienten Wasserpumpenzange mit Gummischlauchabschnitten an den Zangenspitzen gebremst.

In diesem Zusammenhang sei noch abschließend kurz erwähnt, daß nach einer Untersuchung Reichels über das Konischbiegen die Dreiwalzenrundmaschine als günstiger bezeichnet wird. Dieser Feststellung kann nicht beigepflichtet werden, da die Vierwalzenrundmaschine nicht nur eine konische Schrägstellung der Seitenwalzen, sondern auch der Unterwalze und Oberwalze zuläßt. Beim Konischbiegen wird daher in solchen Fällen die Unterwalze derart eingestellt, daß das zu rundende Blech nur am großen Geifendurchmesser festgeklemmt und transportiert wird. Auf diese Weise läßt sich die Geife während des Konischbiegens leicht drehen, so daß keine allzu hohe Bremskraft durch die Reibung am Gleitschuh oder durch die hier vorgeschlagene Bremsvorrichtung aufgewendet werden muß.

Werden die hier gegebenen Hinweise beachtet, so entfällt das sehr viel umständlichere schrittweise Konischumformen auf Gesenkbiegepresse oder Walzenrundbiegemaschine, die in diesem Fall auch als Presse wirkt.

Questions de M. P. de MARNEFFE à MM. J.F. Lancaster et R.W. Nichols

En fin du 2^e paragraphe de l'étude présentée, il est question de « fissuration qui peut survenir en cours du recuit de détente lorsque près de la soudure, la ductilité de la matière est insuffisante pour résister au fluage de courte durée ».

- 1) Les auteurs peuvent-ils nous préciser à quel moment se produit la fissuration ? Est-ce pendant la montée à température ou le maintien à température ou encore après le recuit lors de l'épreuve hydraulique du fait d'un détensionnement insuffisant ?
- 2) Il a été observé que les aciers au Mo et Mo + V soudés étaient sensibles à la fissuration transversale dans les joints et que cette fissuration était plus particulièrement apparente après recuit de relaxation.
Les auteurs pensent-ils qu'il puisse y avoir une relation entre ces fissures transversales et les fissures citées par eux en fin du 2^e paragraphe ?

I would like to reply to Mr. de Marneffe on this point. Stress relief cracking is a very serious defect, if only because it is exceedingly difficult to repair. Mr. De Marneffe asks specifically when the cracking occurs. I believe this is a very difficult question to answer. My understanding of the nature of this cracking is that it occurs during the relaxation of stress in the heat affected zone of the weld because, during this relaxation period, the ductility of the material is low. Therefore, I think one would find it difficult to say whether this would take place during the heating, during the holding at temperature, or during the initial phases of cooling, but most probably it is during the heating or holding at temperature period.

We have found that stress relief cracking is influenced by three main factors :

- 1) Severe restraint due to considerable thickness of the material being welded and, additionally, due to the type of joint configuration. Nozzles are particularly suspect or liable to this type of defect.
- 2) The material factor : the higher the tensile properties of the material and the higher the tensile strength of the weld metal, the more likely one is to get stress relief cracking.
- 3) For any given tensile strength the composition has an effect and, in particular, the elements vanadium and boron promote stress relief cracking. Boron, when purposely added, is dangerous in this respect. Vanadium, in our experience, is a hazard if the vanadium content of the steel exceeds 0.1 %. I would draw your attention to the steel specifications listed in the table at the end of our paper : two of the steels are specified as having a maximum vanadium content of 0.2 %. I hope the steelmakers concerned will rethink this figure.

Just recently we had a very instructive but very expensive experience with stress relief cracking of a large steam drum. This drum had been fabricated in nickel-molybdenum-vanadium steel perfectly satisfactorily, with a set-on type of nozzle. Due to a change in the design code to which the drum was made, it was necessary to fabricate a second one having set-in nozzles with heavy reinforcement. This increased the restraint factor at the joint to such an extent that we did experience stress relief cracking. All attempts to repair the cracks which so occurred have been, to date, unsuccessful.

I would like to add a point on quite a different subject, i.e. on the question of sulphur content of steel. In our paper we say that recent evidence suggests that it is not desirable to reduce the sulphur level to very small limits — say less than 0.02 % — because hydrogen cracking problems can be increased, probably due to the absence of sulphide inclusions which can act as hydrogen sinks. I would like to qualify this remark by saying that it should not be taken to indicate that a steel with a sulphur content of less than 0.02 % is unweldable or unacceptable, even for quite thick pressure vessels. Indeed, quite recently we had the experience of using thick plate in 24 CrMo 10 material with sulphur content in the range 0.005 % to 0.015 %. The welding of this material was subject only to the same number of defects that we had in a similar steel of normal sulphur content — say 0.03 %. There was no evident effect of low sulphur content in this case. We should interpret this remark simply as a warning of a possible effect, rather than one which we know from experience to occur.

A question was put to Mr. J.F. Lancaster as to whether stress relieving cracking occurred in certain steels during the heating up process, at the stress relieving temperature or during the cooling period. There is no doubt whatsoever that stress relieving cracking is caused by low rupture ductility and it therefore seems most likely that cracking will occur predominantly at the stress relieving temperature. At Swinden Laboratories notched stress relaxation tests have been carried out on specimens of various steels which were flash heated to 1300 °C to simulate a welding cycle. The specimens were then heated to various temperatures around 600 °C, typical of those used for stress relieving low alloy boiler plate steels.

The specimens were then loaded such that the applied stress was equal to 80 % of the room temperature, yield stress but having applied a correction factor for the change in modulus of elasticity that occurs with the increased temperature. The stress that is applied might be better understood by reference to the following equation :

$$\text{Applied Stress at } t^{\circ}\text{C} = 80 \% \text{ Y.S. at R.T.} \times \frac{E_{20^{\circ}\text{C}}}{E_{t^{\circ}\text{C}}}$$

In such tests, rupture can occur in 1/2 % MoB steel in about 1 minute at 625 °C, whereas at 525 °C, rupture will not occur until about 1,000 minutes. This classical C-curve behaviour clearly demonstrates that such failures are controlled by element diffusion processes and it is most likely that cracking will occur mainly at the stress relieving temperature.

These tests have confirmed that elements such as Mo and V promote this type of failure and this is due to the effect that these elements have in promoting the precipitation of M_2X and V_4C_3 carbides. However, I was surprised to hear Mr. Lancaster state that B also promoted stress relieving cracking. B is often added to low alloy steels in order to improve rupture ductility and therefore one would not anticipate that this element would promote stress relieving cracking. There is no doubt that 1/2 % MoB steel is susceptible to this type of failure, but our work would suggest that this type of steel is no worse than 1/2 % Mo steel.

Diskussionsbeitrag von Dr.-Ing. K.A. EBERT

Etwas zu der Versprödung neben der Naht : Man trifft sie besonders ausgeprägt beim Elektroschlackeschweißen, da die Wärmeeinflußzone bei diesem Schweißverfahren wesentlich breiter ist. Es liegen tschechische Untersuchungen von vor 1 bis 2 Jahren vor, aus denen hervorgeht, daß diese Versprödung auf Karbid- und Nitridausscheidungen in der Wärmeeinflußzone zurückzuführen ist. Von dieser Seite wird vorgeschlagen, nach dem Schweißen eine Wärmebehandlung im Temperaturbereich zwischen Ac1 und Ac3 mit einer sehr engen Temperaturtoleranz in der Größenordnung von etwa $\pm 10^{\circ}\text{C}$ vorzunehmen. Ich bin mir natürlich der Schwierigkeiten bewußt, die bei einer solchen Wärmebehandlung in großen Öfen auftreten, und daß sie in der Betriebspraxis kaum mit ausreichender Genauigkeit durchzuführen ist. Der Nachweis war im wesentlichen an Laborversuchen geführt worden.

Von Herrn Rivniak, der diese Versuche im British Welding Journal veröffentlichte, wird auf Vanadin und Bor als wesentliche Urheber hingewiesen.

Naar aanleiding van de laatste opmerking zou ik het volgende willen vragen. Ik neem aan dat dit juist het effect is van „overpressuring“ zoals ook in de „papers“ van Lancaster en Nichols is beschreven. Het komt me voor dat nu belangrijk is dat men de temperatuur kiest waarbij men deze overdruk uitvoert, met andere woorden, of men de temperatuur laat bepalen door de overgangstemperatuur, de stoptemperatuur, of de bedrijfstemperatuur. Ik zou graag de mening van de auteurs en de sprekers willen horen over de keuze van de temperatuur waarbij men deze overdruk wil uitvoeren.

Diskussionsbeitrag von Dr.-Ing. J. CLASS

Ich habe den Eindruck, daß die Risse, die beim Entspannungsglügen entstehen (stress relief cracking), nicht nur unmittelbar auf die Wärmeeinflußzone von Schweißungen, wo sie aus Gründen der Gefügeänderungen meistens anzutreffen sind, beschränkt zu sein brauchen, sondern daß sie auch in einem gewissen Abstand davon, je nach den Eigenschaften des Stahls und den beim Schweißen, besonders von großen Querschnitten, sich einstellenden Spannungen, auftreten können. Hohe Spannungen sind eine der wesentlichen Voraussetzungen, daß die in verhältnismäßig kurzer Zeit ablaufenden Zeitstandbrüche während des Entspannungsglühens, gegebenenfalls auch während des zugehörigen Anwärm- oder Abkühlvorgangs, sich einstellen können.

Diskussionsbeitrag von Dr. S. DITTRICH

Einige Bemerkungen zu dem Thema Rißbildung. Diese Bemerkungen beruhen aufgrund eigener Beobachtungen, die wir im Laufe der letzten Zeit festgestellt haben :

Grundsätzlich haben wir es hier mit mehr oder weniger ausscheidungsfreudigen Stellen zu tun, bei denen die Rißbildung meistens entweder bei den UP-geschweißten oder bei den handgeschweißten Nähten entdeckt wird. Das hängt, nach unseren Beobachtungen, in fast allen Fällen sekundär auch mit dem Grad der Eigenspannung zusammen, die in der Schweißverbindung aufgrund der gewählten Schweißbedingungen entstehen. Nun möchte ich hier im besonderen auf die Vorwärmung während des Schweißprozesses hinweisen : Wenn auch durch die Vorwärmung eine gewisse Förderung der Ausscheidungsvorgänge zusätzlich zu den Vorgängen beim Spannungsarmglügen erfolgt, so ist doch durch den Abbau der Eigenspannungen hier ein so großer Vorteil gegeben, das praktisch die Bildung der Risse unter diesen Bedingungen faßt immer zu vermeiden ist. Man könnte noch hinzufügen, daß bei dem UP-Schweißen der größte Teil der Anwender wahrscheinlich noch nicht die bekannten hochbasischen Schweißpulver einsetzt. Auch da besteht ein Zusammenhang : die Zahl der Schadensfälle ist wesentlich kleiner, wenn man von vornherein ein duktileres Schweißgut anstrebt, wozu gerade bei der UP-Schweißung die erst seit kurzer Zeit auf dem Markt befindlichen hochbasischen Pulver sehr viele Vorteile bieten.

Das Bestimmen der Vorwärmtemperatur birgt doch gewisse Schwierigkeiten in dem Augenblick in sich, wo man es mit durchgesteckten Stutzen zu tun hat. Die langjährige Praxis neigt dazu, möglichst hohe Vorwärmtemperaturen zu wählen. Das braucht und muß nicht immer richtig sein, wenn man z.B. an den durchgesteckten Stutzen in einem großen Behälter denkt. Hierbei werden der Mantel nur in der Umgebung des Stutzenausschnitts und ein längerer Stutzen üblicher Ausführungsform nur am Einschweißende vorgewärmt. Dabei wandert der Mantelwerkstoff infolge der Wärmedehnung und ihrer Behinderung durch den umgebenden kalten Mantelteil nach innen, verkleinert also den Durchmesser des Stutzenausschnitts, und der erwärmte Stutzenteil vergrößert seinen Durchmesser infolge der Temperaturerhöhung. Folglich wird der Spalt zwischen Stutzen und Mantelschuh enger. Nach dem Abkühlen oder bei Zwischenabkühlungen bekommt man höhere Spannung je höher vorgewärmt wurde, da der Stutzen durch die Abkühlung nach innen und der Mantelteil nach außen gehen wollen. In derartigen Fällen muß ein Kompromiß zwischen der vom Werkstoff her gewünschten höheren Vorwärmtemperatur und der von der Formänderung her möglichst niedrigen Vorwärmtemperatur geschlossen werden.

Question de M. P. de MARNEFFE

Cockerill-Ougrès/Providence

On parle beaucoup de fissures qui se manifestent au cours de recuit de détente, mais on ne précise pas les formes ou les orientations de ces fissures.

Je pense que c'est un élément fort important. Quand j'ai posé ma question à M. Lancaster, j'ai demandé de préciser ce point :

« Il a été observé que les aciers au molybdène et au molybdène-vanadium, lorsqu'ils étaient soudés, étaient sensibles à la fissuration transversale présentée dans les joints soudés, et que cette fissuration était plus particulièrement apparente après le recuit de relaxation.

Les auteurs pensent-ils qu'il puisse y avoir une relation entre ces fissures transversales et les fissures citées par eux à la fin du 2^e paragraphe ? »

Reply by Mr J.F. LANCASTER

In talking about stress relief cracking, I was referring to cracks which occur in the heat-affected zone and which lie parallel to the fusion boundary of the weld, and are therefore longitudinal, relative to the axis of the weld. Mr. De Marneffe has also referred to transverse cracks, by which I presume he means transverse cracking in the weld. Let us take this point: transverse cracking in welds is undoubtedly a hazard, both in manual welding and in submerged arc welding, and we have had experience with this kind of cracking with both. Very frequently, such cracking is very fine and is not detected in tests—either ultrasonic tests

or radiographic tests—carried out immediately after welding. When the joint is stress relieved, however, these cracks show up. As to the cause, it is my understanding that this is due to a deficiency in the formulation of the flux. The nature of this deficiency, I don't know, but we recently had the experience of extensive transverse cracking in welding during submerged arc welding, and the supplier of the flux was consulted and said that the silicon-manganese ratio of the flux was incorrect. The flux was changed and the transverse cracking disappeared. If Mr. De Marneffe is referring to transverse cracking in the heat-affected zone, I'm afraid I can't say anything about this because I have never experienced it.

Diskussionsbeitrag von Dr.-Ing. J. CLASS

Zur Frage der Risse längs der Schweißnaht :

Zunächst ist sicherlich die Bedeutung der Vorwärmung zu unterstreichen, um die Spannungen relativ niedrig zu halten. Die einzelnen Fälle liegen allerdings etwas unterschiedlich, wenn man z.B. Randschweißen von dickwandigen Behältern oder an eingesteckte Stützen denkt. Meist ist eine optimale Kompromißlösung zu treffen.

Die Wahl des Schweißzusatzwerkstoffs dürfte auch noch ein wichtiger Gesichtspunkt sein im Hinblick auf die Möglichkeit der Aufnahme plastischer Verformungen des Schweißguts, um so den Grundwerkstoff vor Anrissen zu verschonen. Die Frage der Zulassung weicheren Schweißguts spielt des öfteren bei den Überwachungsgesellschaften eine nicht unwesentliche Rolle. Der Ausdruck „weich“ wird hier von mir nicht nur in bezug auf normale Temperatur benutzt, sondern auch im Hinblick auf das Verhalten bei höheren Temperaturen. Ein warmfester Stahl, wie etwa 10 CrMo 910, kann beträchtliche Eigenspannungen über längere Zeit aufrechterhalten, wird sie also z.B. beim Entspannungsglühen weniger abbauen als ein weniger warmfester Grundwerkstoff.

Ungeeignete Vorwärmtemperaturen, zu hart gewählte Schweißnaht und der Wasserstoffgehalt des Schweißguts sind Ursachen für Querrisse. Durch die Anwendung hochbasischer Schweißpulver besteht heute die Möglichkeit, wesentlich duktilere Schweißnaht zugrunde zu legen ; der Einfluß des Wasserstoffgehalts kann durch sorgfältiges Vortrocknen der Schweißelektroden bzw. des Schweißpulvers vermieden werden.

Contribution by Mr O. HELLSTROEM

I would like to comment on this question of boron and its effect on stress relief cracking. I do so, as most of the experience with molybdenum-boron steels for pressure vessels has been assembled in Sweden. It is not proved that it is boron itself which has this effect but there could be the question of boron creating a bainitic structure instead of the ferritic structure in the steel. There is no doubt that molybdenum-boron steel does create stress relief cracking and we have had some problems with this so what Mr. Lancaster put forward earlier is fully correct.

I would like to mention very broad work which has been done by the Japanese on about 130 different steels. They studied different types of restraint effects on stress relief cracking and they found three things :

- 1) it is a definite composition question—they also put forward the formula with which one can calculate from the analysis, the sensibility for stress relief cracking ;
- 2) the shape of the nozzle, for instance, is very important and if one does a perfect dressing before stress relieving, one can, to a great extent, avoid cracking ;
- 3) one can design time temperature cracking curves for different types of steel. There is no doubt that the cracking does occur during the heating up to temperature. Many experiments have been done in the United States, where they stop during the heating for a certain period of time and then go on to the stress relieving temperature, and so avoid cracking.

As to the reason why molybdenum-boron steel does crack, this has been extensively studied in Sweden. There is a very low point on the creep rupture elongation curve which seems to be between 500° and 600 °C. We have shown that if we use a stress relieving temperature of about 475° to 500 °C, there is no cracking, whereas if we exceed that temperature range, the cracking occurs.

Diskussionsbeitrag von Prof. K. SCHAAR

Ich möchte mich dem Gedanken von Herrn Class anschließen und betonen, daß von den Überwachungsorganisationen immer wieder darauf geachtet wird, daß die Festigkeiten des Schweißguts nicht zu hoch sind. Wir haben seit Jahren davon als „Korsettstangen“ gesprochen, die es zu vermeiden gilt. Es geht natürlich andererseits nicht so weit, daß man mit den Streckgrenzenwerten des Schweißguts wesentlich unter die des Grundwerkstoffs gehen kann, denn die Streckgrenze ist unser Berechnungswert. Es gibt Festlegungen, um wieviel die Bruchfestigkeit des Schweißguts die des Grundwerkstoffs unterschreiten darf.

Zur Frage der Vorwärmung möchte ich auch empfehlen, kompromißbereit zu sein. Es ist nicht immer die höchste Vorwärmtemperatur die beste, denn man kann, vor allem wenn man örtlich vorwärmt, die Spannungen unter Umständen eher erhöhen als erniedrigen. In einigen Fällen erzielt man dadurch Arbeitstemperaturen, bei denen verstärkte Ausscheidungen und dadurch Reißgefahr auftreten.

Antwort von Dr.-Ing. J. CLASS

Man muß hier speziell an die Zeitstandfestigkeit bei der Entspannungsglüh-temperatur denken und unter diesem Gesichtspunkt die Situation beurteilen. Eine gewisse Überschreitung der Berechnungsgrenze halte ich meist für weniger kritisch als an sich gut gemeinte Maßnahmen, wenn diese die Möglichkeit der Gefahr der Reißbildung vergrößern können.

Les orateurs précédents ont maintes fois signalé que des criques se produisent souvent à proximité de la soudure pour certains aciers alliés et en particulier pour des aciers contenant du Molybdène et/ou Vanadium.

Je voudrais signaler que de tels aciers à l'état normalisé présentent après chauffage dans un domaine de températures de l'ordre de 580-630 °C un relèvement notable de la limite élastique avec une baisse correspondante de la ductilité (1).

Le recuit de détensionnement pratiqué sur de tels aciers dans le domaine des températures indiquées pourrait ainsi expliquer les déchirures observées.

Diskussionsbeitrag von Dr.-Ing. K.A. EBERT

Leider stellt die Abnahme nicht nur in der Bundesrepublik eine Forderung, die besonders bei Stählen höherer Festigkeit nicht immer zu erreichen und auch nicht sinnvoll ist. Es wird eine Zugfestigkeit des reinen Schweißguts (Längsstab der Schweißgutprobe) verlangt, die mindestens derjenigen des Grundwerkstoffs entspricht. Das heißt aber, daß dann die Streckgrenze im Schweißgut bei mindestens 90 % der Zugfestigkeit liegt. Andere Streckgrenzenverhältnisse sind leider im ungeglühten Schweißgut praktisch nicht möglich. Anzustreben wäre eine internationale Übereinkunft, daß für Schweißgut die Streckgrenze zugrunde gelegt wird. Dabei ist dann berücksichtigt, daß grundsätzlich in der Schweißverbindung infolge der Stützwirkung des Grundwerkstoffs höhere Festigkeiten als im reinen Schweißgut der Schweißgut-Normprobe erreicht werden.

Dafür ein kurzes Beispiel: Bei einem Feinkornstahl mit einer Zugfestigkeit von 50 kp/mm² haben wir eine Streckgrenze von 36 kp/mm². Den Vorschriften entsprechend wird mit einer umhüllten Stabelektrode mit einer Zugfestigkeit von mindestens 50 kp/mm² geschweißt, bei der die Streckgrenze des Schweißguts bei etwa 48 kp/mm² liegt. Hinsichtlich des plastischen Verhaltens der Verbindung wird somit notwendigerweise eine Versteifung eingebaut. Könnte die Zugfestigkeit des Schweißguts mit zum Beispiel 45 kp/mm² begrenzt werden, dann würde dessen Streckgrenze von etwa 42 kp/mm² nur noch 6 kp/mm² über derjenigen des Bleches liegen. Selbst an einer Zugprobe quer zur Naht kann in diesem Fall durch die Stützwirkung noch eine Zugfestigkeit von 50 kp/mm² gefunden werden. Leider liegen bisher kaum Untersuchungen über den Einfluß der verschiedenen Größen (Streckgrenzen, Festigkeiten, Nahtbreite, Nahtform, Nahtaufbau) auf diese Stützwirkung und damit auf ihre Nutzbarmachung im Sinne einer Verbesserung des plastischen Verhaltens der Schweißverbindung vor.

In der Diskussion wurde außerdem folgendes hervorgehoben: Es besteht kein Bedenken, daß in den Rundnähten die Streckgrenze im Schweißgut etwas unter der Berechnungsstreckgrenze liegt. Sie geht aber gar nicht in die Berechnung eines Zylinders ein.

(1) Ce phénomène serait lié à une précipitation au joint des cristaux de nitrures ou carbures de ces 2 éléments.

Ich möchte bestätigen, daß bei Rundnähten unter Berücksichtigung der Stützwirkung eine geringere Streckgrenze toleriert werden kann. Hier waren aber wahrscheinlich Längsnähte gemeint, bei denen man von keiner Stützwirkung sprechen kann. Die Längsnaht ist durch die Tangentialbeanspruchung im Schweißgut hoch beansprucht. Auch hier braucht man aber nicht unbedingt die Streckgrenze des aufgeschmolzenen reinen Schweißguts zugrunde zu legen. Sie ist aufgrund des großen Volumens, das für die Prüfung aufgeschmolzen wird, niedriger als die Streckgrenze einer Schweißnaht von etwa 10 bis 15 mm Dicke. Aber ich möchte darauf aufmerksam machen, daß damit ein gewisses Risiko für den Hersteller verbunden ist. Man kann zwar in der Verfahrensprüfung feststellen, daß man bei einer bestimmten Schweißnaht von 12 oder 15 mm Dicke vielleicht 38 kg/mm² Streckgrenze erreicht gegenüber 30 kg/mm² am reinen Schweißgut. Es ist aber nicht sicher, daß man das auch überall im Bauteil realisiert. Man wird also vorsichtig sein müssen und muß sagen: Ich habe zwar in der Verfahrensprüfung 38 gefunden, aber ich will nur die Hälfte ausnutzen, d.h. 34 kg/mm² der Berechnung zugrunde legen. Dann muß man z.B. durch Arbeitsproben den Nachweis führen, daß man am Bauteil wirklich diese Streckgrenze in der Schweißnaht erreicht. Es kann natürlich Komplikationen geben, und diese Komplikationen machen meistens dieses Verfahren nicht mehr wirtschaftlich. In Einzelfällen ist es aber durchaus anwendbar und wird auch von den Überwachungsorganisationen toleriert.

Contribution by Mr J.F. LANCASTER

I would like to add my support to Dr Class on the question of excessive strength in the weld metal because this can give rise both to problems during manufacture and to trouble in service. A recent case of this (unfortunately not a very well documented one) was the failure of some isocracking reactors in the United States. These were very large reactors made in quenched and tempered chromium-molybdenum steel. During service (or during shut-down, it is not sure which) cracks appeared in the welds. Because of the lack of documentation on this failure we cannot be certain of the cause of the cracking but it is indicated that one of the factors was excessive strength in the weld metal. In this particular case the excessive strength in the weld metal was present in the first place but could have been reduced by a higher stress relieving temperature. I understand the difficulties raised by Dr Ebert but if one selects a material of the same nominal composition as the plate then inevitably the yield strength of the weld metal is going to be a good deal higher than of the plate and will, therefore, present a hazard. It seems to me there are two possible ways of avoiding this situation:

- 1) To use a welding method which gives as large a weld pool as possible (submerged arc welding, electroslag welding) in order to avoid excessively high yield strength: in other words, not to use manual welding—which is the worst offender in this particular case.
- 2) Reducing the carbon content of the weld metal. It seems that if one can keep the carbon content down to a very low figure (below 0.05 %) it is possible to match properties of weld metal and parent metal more closely.

I would like to comment on the weld metal properties connected with the tendency for cracking. If one speaks about this subject, there are two problems :

- 1) cracking in the weld metal itself ;
- 2) cracking in the heat-affected zone, particularly after stress relieving.

I do agree with the other speakers that we should aim at not using a weld metal which has an unnecessary high strength, which does increase both welding and cracking problems.

Contribution by Mr J.E. RUSSELL

British Steel Corporation

The discussion of stress relieving given in the paper by Nichols and Lancaster, and the discussion that has taken place in this meeting, has all been concentrated on the metallurgical effects of stress relieving, with no reference to its effectiveness in actually relieving stress. A number of investigations have been made of creep relaxation under constant strain at various temperatures, which have been used as the basis of the temperatures and times in current use, but too little attention seems to have been given to *local* stress relieving which if performed badly can leave stresses of the order of the yield point round the heated zone. A study of the stresses associated with the circumferential welding of cylinders was published by Rose (British Welding Journal, 1960. I. Jan. 19-21) but nothing else has appeared since, except that ISO Boiler Code now carries the requirement that *local* stress-relieving of circumferential welds must carry the heating to a distance of $2.5 \sqrt{r \cdot t}$ on either side of the weld, where r is the mean radius and t its wall thickness.

However the real damage may be done by having too steep a temperature gradient from the heated zone into the surrounding cold material. In my firm we use the following formula to estimate the minimum stress (longitudinal) set up by a stress gradient :

σ (longitudinal) = $.353 E \alpha \sqrt{r \cdot t}$ X temperature gradient ($^{\circ}$ C per unit distance along the cylinder) where E and α are Young's modulus, and coefficient of thermal expansion, respectively, and so adjust the temperature-gradient (by positioning of heaters, and insulating blankets) that the above stress does not exceed about 8 kg/mm² for a carbon or carbon-manganese steel. The residual stress does not then exceed about 6 kg/mm², which has been confirmed by X-ray determinations of the stresses in such cylinders. In my opinion it would be very difficult to bring the stresses to much lower levels by local, as distinct from over-all, stress relieving. However this calculation refers only to circumferential welds in cylinders, and it would be most interesting to hear if anything similar has been done for other forms of local stress-relieving.

On the question of the effect of boron, there is now plenty of evidence that boron will stabilise carbides in austenite right up to near fusion temperatures, and that such carbides will move to grain-boundaries causing intercrystalline weakness and hot-cracking. This is certainly true of austenitic steels to which boron has been added to assist forging or rolling, and will probably also be true for ferritic steels with boron when they have been heated high into the austenite range during welding.

Ich möchte eine Frage zu der Höhe der Spannungsarmglühtemperatur stellen. Normalerweise werden in den Normen möglichst hohe Temperaturen angegeben, um die verbleibende Spannung möglichst niedrig zu halten.

Ich glaube, dies ist gar nicht nötig, wenn wir die Haltbarkeit des Bauteils im Auge haben und einen üblichen schweißbaren und damit auch genügend zähen Werkstoff verwenden. Ich könnte mir vorstellen, daß z.B. ein Drittel von der Streckgrenze noch als Resteigenspannung zugelassen wird. Damit kommt man auf niedrigere Spannungsarmglühtemperaturen, als sie in den Normen im allgemeinen angegeben werden. Ich halte das zur Einhaltung des Berechnungskennwerts, der Streckgrenze, für wünschenswert und möchte dies zur Diskussion stellen.

Reply by Mr F.M. BURDEKIN

On the question of stress-relief at lower temperatures than the normal temperature :

Some codes do permit equivalence of longer times at lower temperatures to having a higher temperature for a shorter time. In the case, however, of some of the low alloy steels (in particular vanadium containing steels), apart from the risk of developing stress relief cracks, it is almost certain that one will develop very poor fracture toughness properties in the heat-affected zone after stress relief at lower temperatures. One may well go some way to relieving the stresses, but a metallurgically inferior situation will result in the heat-affected zone. So whilst one may get away with stress relief at lower temperatures on carbon-manganese steels, trouble will occur if one starts doing so on the low alloy secondary hardening type steels.

On the question of local stress relief treatments :

I think it is step forward to get a requirement into the code that the heated bandwidth should be related to the square root of radius thickness. The thermal stress calculations show that this is the important parameter, and not the thickness alone as used to be laid down in the codes. Secondly, I agree, it is no use at all in a code to say that the temperature gradient shall not be harmful because nobody knows what that means. I agree that the temperature gradient should be controlled and should also be related to the parameter square root of r times t . The exact factor on $\sqrt{r \cdot t}$ that should be applied to temperature gradients to limit residual stresses, has not been established and this is a subject to which attention should be paid.

Intervention de M. C. LEYMONIE

Babcock-Atlantique

Je voudrais apporter une précision, puisque le prof. Schaar l'a demandée, au sujet des températures de détensionnement. Je crois qu'effectivement les codes de construction devraient être revus sérieusement de ce côté. En effet, nous effectuons depuis bientôt deux ans des essais de relaxation anisotherme en utilisant la méthode mise au point à l'IRSID par

MM. Constant et Murry. Nous avons jusqu'à présent étudié plus de vingt aciers, partant de l'état normalisé, de l'état normalisé et revenu ou de l'état trempé et revenu, et nous avons, pour chacun d'eux, défini les contraintes résiduelles existant après l'application d'un cycle simulant exactement le cycle de traitement thermique industriel. On s'aperçoit de cette façon, mais ce n'est pas à proprement parler un élément nouveau, que :

- 1) la plus grande partie de la relaxation se produit au cours du chauffage,
- 2) le temps de détensionnement, sur lequel les codes insistent tant, joue un rôle relativement faible,
- 3) les équivalences temps/température que l'on trouve dans certains codes de construction n'ont jamais, dans tous les cas que nous avons étudiés expérimentalement, été vérifiés de quelque manière que ce soit.

Nous pensons donc que la notion de température de détensionnement devrait être basée sur des essais qu'on peut faire facilement sur des machines anisothermes. La question est particulièrement importante dans le cas des réservoirs de forte épaisseur, la stricte application des codes conduit alors à des temps de traitement prohibitifs qui entraînent souvent la détérioration des caractéristiques des matériaux, par effet de revenu.

Il est souhaitable de ne pas séparer les effets physiques des traitements (réduction des contraintes résiduelles) de leurs effets métallurgiques (en particulier restauration de la ductilité des zones déformées au voisinage des soudures).

Contribution by Mr R. WECK

It appears that we take it for granted that residual stresses in steel construction are always dangerous, or at least harmful, and must be eliminated. This, I'm afraid to say, is a superstition which was created 30 or 40 years ago, as a result of certain brittle fractures in early welded steel structures. There is quite adequate practical, theoretical, and experimental evidence to indicate that there are many cases in which residual stresses do not matter at all.

I believe that we are doing far too much stress relieving heat treatment. We do it in the hope that won't do any harm, yet this discussion has shown that there are many cases where it does do positive harm and where, at any rate, it doesn't do much good. A system of residual stresses is always a stress system which is in equilibrium, and one can show theoretically, that as long as there is a minimum degree of ductility in the material, these stresses will have no influence on the ultimate carrying capacity of a structure. If we are concerned with ordinary static ductile carrying capacity, residual stresses, in most cases, don't matter at all. In many cases where stress relieving leads to precipitation phenomena in the heat-affected zone, for instance, these materials could be used, quite satisfactorily, without stress relieving.

Diskussionsbeitrag von Dr.-Ing. J. CLASS

Unser Thema bezieht sich auf Chemieapparaturen unter hohen physikalischen und chemischen Beanspruchungen. So sehr ich dem Herrn Vorredner recht geben möchte, daß man in vielen Fällen die Eigenspannungen bzw. Restspannungen in Kauf nehmen kann, so

sehr muß man aber doch darauf hinweisen, daß in der Chemie immer wieder Sonderfälle vorliegen, in denen die Restspannungen einen üblichen Streich spielen können. Wenn ich z.B. an den Einfluß von Sulphid-Spannungsrißkorrosion durch wäßrige Schwefelwasserstofflösungen denke, wo sehr geringe Gehalte von H_2S in der Lage sind, Spannungsrißkorrosion hervorzurufen, dann können Eigenspannungen, wenn sie als Zugspannung an der Oberfläche vorliegen, überaus kritisch sein. Insbesondere weiß man, daß je höher die Härte und je höher die Festigkeit — und das bezieht sich besonders auf den Schweißbereich — diese Partie um so rißanfälliger ist. Nun haben wir hier speziell die Rißbildungsgefahr beim Entspannungsglühen besprochen. Es gibt viele Fälle, wo das Entspannungsglühen notwendig ist, und für diese Fälle muß man sich mit der Beobachtung der letzten Jahre, daß kritische Risse beim Entspannungsglühen auftreten können, auseinandersetzen. Man kann diese speziellen Fälle auch nicht einfach so behandeln, daß man von weicherem oder festerem Zusatzmaterial spricht. Wenn man z.B. einen Grundwerkstoff mit 0,3 % Molybdän und 0,22 % Kohlenstoff hat und ein Schweißgut mit 0,05 % Kohlenstoff und einem Molybdängehalt von 1 %, dann kann dieses Schweißgut zwar weicher sein bei normaler Temperatur, aber die Zeitstandfestigkeit des Schweißguts beim Entspannungsglühen ist eben höher, und da gibt das Schweißgut nicht nach, sondern der Grundwerkstoff kann in der Übergangszone reißen.

Contribution by Mr R. WECK

I would like to return to this once more and emphasize what I said: if one decides to carry out a stress relieving heat treatment, one must be quite clear in one's mind why one does it. This is very important because it appears that if stress relieving heat treatment is carried out, for instance, to reduce the risk of stress corrosion cracking, it may be necessary but not always necessary to go to very high temperatures. About 20 years ago, when in our gas producing plants, riveted gas mains were replaced by welded gas mains, we were suddenly confronted with an epidemic of stress corrosion cracks, adjacent to welds in the welded gas mains made from mild steel. These were, of course, attributed to the presence of residual stresses, but when the phenomenon was properly investigated, it was shown that these cracks were due to nitrate as a corrosive medium, and that a stress relieving temperature of no more than 300 °C was adequate—at which temperature, incidentally, the residual stresses were not greatly reduced. The phenomenon was recognized to be due, in fact, to a precipitation process, and that this stress relieving treatment at the low temperature of 300 °C, was quite adequate to prevent stress corrosion cracking in the welded gas mains—although it could also be proved that at 300 °C, the maximum residual stresses were only slightly reduced. So again, before one carries out a heat treatment, one must be quite sure whether it is carried out, in fact, because the residual stresses themselves are dangerous, or whether the particular harmful phenomenon one wants to avoid, is due to some other unrecognized cause.

In this context, I would like to remind again, that, originally, when the cracking adjacent to welds in the heat-affected zone of stainless steel of the 347 type was investigated, this too, at first, was attributed to the presence of residual stresses until we found in our laboratory that it was, in fact, the consequence of a precipitation of niobium-carbide particles, which could only be seen under the electromicroscope because they were so fine, and that no stress relieving treatment would have prevented this precipitation phenomenon from occurring—on the contrary, it was as a consequence of stress relieving that the precipitation of niobium-carbide was accelerated.

Nur eine kurze Bemerkung zu dem, was Herr Weck zum Schluß sagte : Hier muß man doch entschieden widersprechen. Im Fall des Stahls 347 müssen ganz besondere Bedingungen vorgelegen haben : es kann sich doch nur um dem Ausnahmefall einer interkristallinen Spannungsrißkorrosion gehandelt haben. Bei der normalen transkristallinen Spannungsrißkorrosion wissen wir doch heute ganz genau, daß wir die Eigenspannungen erster Art abbauen müssen, was praktisch nur möglich ist im Temperaturbereich oberhalb 300 °C. Ich möchte vorschlagen, daß man schärfer in die Begriffe der Spannungen einsteigt und Spannungen erster Art von Spannungen zweiter Art unterscheidet : Spannungen erster Art, die als makroskopische Bereiche wirken, Spannungen zweiter Art als Gefügespannungen.

Contribution by Mr J.F. LANCASTER

Dr Weck is, of course, perfectly correct, in suggesting that there are many cases where residual stress, in itself, is of very little consequence in the welded joint. But one has to remember that in our present context in discussing steels for high pressure containers, we are concerned almost entirely with low alloy or carbon- manganese steels which can develop quite a brittle structure in the heat-affected zones of the welds. If one looks at the table of brittle failures during hydrostatic testing, in Mr Nichols and my paper, one sees that two of the cases there, were specifically due to the failure to heat treat a particular low alloy steel after welding in one of the components. Therefore, I think we ought to take a resolution that we abandon the term "stress relief", and we do what the American Society of Mechanical Engineers has very wisely done, and substitute the term "post-welding heat treatment". This post-welding heat treatment does, in fact, perform a number of functions, not only stress relief, and we very often want it for its softening function when we don't want it for its stress relieving function.

Diskussionsbeitrag von Herrn H. SCHNADT

Ich teile die Ansicht von Dr. Class, daß es in diesen Fällen notwendig ist, wegen Korrosionsfragen ein Spannungsfreiglühen durchzuführen, aber ebenfalls teile ich die Meinung von Dr. Weck, daß in vielen Fällen dieses Spannungsfreiglühen überhaupt sinnlos ist. Man sollte Schluß machen mit der Auffassung, daß innere Spannung immer unbedingt die Sicherheit heruntersetzen muß. Das ist grundsätzlich falsch. Die Sicherheit hängt nicht von der inneren Spannung ab. Die Sache ist viel komplizierter, weil die inneren Spannungen meistens polyaxial sind. Die gemessene Spannung wird nach der Entspannung immer an der Oberfläche gemessen : sie ist ein-, zwei- und dreiaxial. Nur die dreiaxialen Spannungen sind für Korrosion wichtig. Ich glaube, man sollte die ganze Sache umkehren. Spannungsfreiglühen sollte man nur durchführen, wenn :

1. man korrodiert ;
2. man sicher ist, daß die Einflußzonen besser werden und
3. man sicher ist, daß der Stahl nicht schlechter wird.

I would like to agree strongly with previous speakers, who have suggested that heat treatment should not be carried out without good reason. Of course, there are many cases where heat treatment is necessary for softening of the heat-affected zone or other metallurgical reasons. In the chemical industry, clad vessels, ferritic steel vessels which have an austenitic steel liner, are quite common. This is a situation where postweld heat treatment will certainly not relieve residual stresses. One will be left with the yield point residual stresses in the region of the cladding. This is a case where the need for the heat treatment should be very carefully considered as to whether there are other reasons for it, apart from getting rid of residual stresses.

Intervention de M. R. NOËL

Sté Babcock Atlantique

Plusieurs participants se sont étendus sur une théorie suivant laquelle le détensionnement ne serait en général pas nécessaire et ne serait nécessaire que dans certains cas particuliers.

Selon eux, la règle pourrait être de ne pas faire de détensionnement et de ne faire le détensionnement que lorsque sa nécessité est prouvée. En fait, il semble bien que, dans beaucoup de cas d'appareils soumis à des fluides ayant une certaine agressivité chimique, (ce qui est le cas pour la plupart des appareils que nous construisons, soit qu'ils risquent d'être fragilisés par l'hydrogène, soit qu'ils contiennent des produits caustiques, soit qu'ils soient soumis à un rayonnement nucléaire et que le détensionnement est hautement souhaitable) il faudrait prendre le problème à l'envers et maintenir que le détensionnement est la règle générale. Il faut prouver que le détensionnement n'est pas nécessaire, ce qui n'est sans doute pas très facile dans la plupart des cas. M. Schnadt a dit qu'une des raisons de ne pas faire le détensionnement était que, en raison de l'accroissement de la taille des appareils que nous construisons, le détensionnement était de plus en plus difficile à faire. Il semble que ce soit là un peu mettre la charrue avant les bœufs et il faut se demander si le détensionnement est bien nécessaire et le faire, s'il est bien nécessaire, mais ne pas se dispenser de le faire parce que c'est difficile à faire. Naturellement, en matière de détensionnement, et ce problème est également lié à la fissuration des soudures, il y a lieu de prêter la plus grande attention à l'homogénéité des températures pendant l'opération et un représentant de la British Steel Corporation a attiré très justement notre attention sur le fait que des détensionnements locaux mal conduits du point de vue gradient thermique étaient susceptibles d'induire des tensions beaucoup plus fortes que celles que l'on voulait libérer. C'est un aspect certainement très important de la question. Même au risque de paraître conservateur, je dirais donc que la conclusion du problème des détensionnements est que le détensionnement doit être la règle générale et que sa préparation, son exécution et son contrôle, du point de vue de l'homogénéité des températures obtenues, sont des paramètres capitaux de la réussite d'un appareil.

Je voudrais ajouter une précision à ce qui a été dit à propos de l'épreuve hydraulique et particulièrement en ce qui concerne l'effet qu'elle peut avoir dans l'amélioration des propriétés mécaniques du matériau en service.

On dit à propos de cette épreuve qu'elle permettait, dans une certaine mesure, pour autant que la déformation plastique soit notable, de relaxer les contraintes internes. On a dit aussi qu'elle permettait d'améliorer les caractéristiques mécaniques du métal. Ceci est vrai pour à peu près toutes les catégories d'aciers. Je voudrais insister sur la signification très particulière de l'épreuve hydraulique en ce qui concerne les aciers inoxydables austénitiques. Les aciers inoxydables austénitiques n'ont pas, à l'état hyperefflué, qui est en principe leur état normal de livraison, de limite élastique au sens exact du terme. En effet, leur courbe de traction ne comporte pas de partie rectiligne d'étendue notable donc pas de domaine d'élasticité, et on fonde habituellement le taux de travail admissible pour ces métaux sur la limite $E_{0,2}$ du métal, qui n'a aucune signification pratique, à part de limiter à 0,2 % la déformation du récipient au cours de l'épreuve. Or, dans un très grand nombre de cas, une déformation à l'épreuve supérieure, surtout si l'on considère la très grande plasticité de ce type de métaux, serait parfaitement admissible. Un point très particulier à ces aciers-là est qu'une précontrainte exercée dans le même sens que les sollicitations ultérieures confère à l'acier, pour tout effort ultérieurement appliqué, un véritable domaine d'élasticité qui ne dépend absolument pas de la position de la précontrainte par rapport à la limite élastique conventionnelle à 0,2 % de déformation et qui ne dépend pratiquement que de l'ampleur de la précontrainte qui a été appliquée. On peut donc dire, pour ces aciers-là, que l'épreuve est la dernière opération de fabrication du récipient, et c'est elle, et elle seule, pratiquement, qui confère au matériau les propriétés qu'il aura en service, puisque, par le simple fait de soumettre le récipient à une épreuve, on assure, pour le service ultérieur, un domaine à comportement élastique, ce que le matériau hyperefflué ne possédait pas, et ce domaine élastique va à peu près jusqu'à 75 ou 80 % de la précontrainte que l'on a appliquée. Par conséquent, il ne semble pas très logique de fonder le taux de travail admissible sur la limite $E_{0,2}$ mais plutôt sur la déformation plastique maximale admissible au cours de l'épreuve du récipient. De ce fait, s'autorisant par exemple des déformations plastiques à l'épreuve de l'ordre de 2 ou 3 % (ce qui laisse d'ailleurs une très grande marge de sécurité par rapport à la rupture, étant donné la haute plasticité de ce type de métal) on pourrait fixer cette déformation plastique à l'épreuve, ce qui permettrait à partir de là de remonter jusqu'au taux de travail à l'épreuve qui permet d'obtenir cette déformation-là. Ensuite, au cours du service, la pression de service ne dépassant pas la pression de l'épreuve, on serait absolument certain, comme on l'est d'ailleurs déjà, que le fonctionnement du récipient serait dans un domaine élastique. D'ailleurs, on ne peut pas parler de cela sans citer également les travaux récents de Mme Plénard sur ce qu'elle appelle « la limite d'accommodation » de ce type de matériau vis-à-vis de sollicitations cycliques, et elle montre aussi, d'une façon un peu semblable, que l'application d'une précontrainte, pourvu qu'elle soit suffisamment élevée et suffisamment longue, assure la stabilité dimensionnelle ultérieure du matériau dans des conditions de fonctionnement cyclique. Il nous semble donc qu'une méthode de ce genre pour la fixation du taux de travail pour ces aciers-là serait beaucoup plus rationnelle et permettrait d'atteindre des résultats économiques beaucoup plus satisfaisants qu'une assimilation vraiment injustifiée aux aciers ordinaires ou aux aciers faiblement alliés.

Ich wollte nur im Zusammenhang mit der Frage der Spannungsarmglühung darauf hinweisen, daß man oft die Wasserdruckprobe als entspannendes Verfahren einsetzt. Das ist durchaus berechtigt, aber im Zusammenhang mit den vorhin genannten „Korsettstangen“ oder eventuell mit sehr harten Übergangszonen in der Nähe der Schweißnaht kann eventuell ein negativ wirkendes Phänomen hinzukommen. Wir wissen z.B., daß in diesen Aufhärtungszonen meist Druckeigenspannungen entstehen. Bei der Wasserdruckprobe wird in der Umgebung, d.h. in der weichen Zone, Fließen eintreten. Dort werden Druckeigenspannungen erzeugt, und die Zone wird in Zukunft gegen Zug entlastet sein. In der Härtungszone werden jedoch gleichzeitig die Druckeigenspannungen vermindert. Die eventuell spröde Zone wird also im Betrieb mehr auf Zug beansprucht und vielleicht gefährdet. Das zeigt auch wieder das Komplexe der Zusammenhänge. Man darf einmal erkannte Tatsachen nicht auf alle anderen Fälle kritiklos übertragen.

Discussiebijdrage van de heer H.C. van ELST

Met betrekking tot de voorgestelde procedure, voorafgaand aan het in gebruik stellen van een drukvat, het drukvat onder overdruk te zetten, rijst de vraag of men inderdaad overweegt om de temperatuur waarbij dit gebeurt beneden de bedrijfstemperatuur te nemen. Een dergelijke procedure zou althans in ons land met grote reserve ontvangen worden.

Remark by Mr J.F. LANCASTER

It is unfortunate that Mr Nichols, whose special subject this is, was not able to be present at this meeting.

We have suggested in the third paragraph of our paper that the pressure test should be carried out under the most critical conditions likely to occur in service. I think this must be taken as a statement of hope rather than one of expectation. For example, it is not easy to carry out a hydrostatic test at -230°C or, indeed, at elevated temperature. In practice, it is usually necessary to arrive at some compromise which gives the least risk of a brittle failure of the vessel during the hydrostatic test. In my experience, this is a subject which gives rise to many discussions between users and fabricators because the fabricators want to test all vessels at 10°C and the users want to test them at 20° or 30° or 40°C . One of the most sensible suggestions, made by some American authors, was that the criterion should be the transition temperature of the material and that the hydrostatic test be carried out at 40°F above this temperature. This would have the advantage of giving an incentive to fabricators to produce the most notch ductile material possible.

Epreuves hydrauliques

Le procédé Multiwall décrit par M. Noël et le procédé Struthers-Wells décrit par M. Lancaster et M. Nichols utilisent pour obtenir le contact entre les parois multiples emboîtées la contraction résultant du refroidissement de ces parois préalablement chauffées.

On peut obtenir la mise en contact ou la mise en précontact par expansions de parois cylindriques ou sphériques soumises à une pression hydraulique intérieure — sous cette pression la limite d'élasticité de l'acier est dépassée, l'élongation est celle qui a été nécessitée par le jeu permettant l'emboîtement c'est-à-dire 0,5 à 1 % à moins que l'on ne désire augmenter simultanément la limite d'élasticité de l'acier par un écrouissage de traction plus important.

Des articles ont été publiés dans *Water Power* en juin 1966 et mars-avril 1968 sur ce sujet ainsi que dans le *Bulletin Chaudronnerie Tôlerie* d'octobre 1965 et juin 1966.

Ce mode de construction par expansion de paroi comprend donc une épreuve hydraulique sous une pression beaucoup plus élevée que la pression de service et permet de contrôler la résistance réelle de l'appareil.

Diskussionsbeitrag von Dr.-Ing. Peter VIERLING

Fried. Krupp GmbH

Zentralinstitut für Forschung und Entwicklung

Zum Thema „Mehrlagenbehälter“ sollen noch einige ergänzende Bemerkungen gemacht werden, mit denen über eine Entwicklungsarbeit in unserem Haus berichtet wird. Wir beschäftigen uns zur Zeit im Auftrag von Euratom mit der Entwicklung eines Druckbehälters für Kernenergieanlagen, dessen Anwendung aber auch in der chemischen Industrie möglich ist. Das Ziel der Arbeit ist ein Behälter in Mehrlagenbauweise, der vollständig auf der Baustelle gefertigt werden kann; denn sein Durchmesser soll später in der Größenordnung von etwa 15 m liegen. Aus diesem Entwicklungsziel ergeben sich die von den bisherigen Verfahren abweichenden Grundsätze für Konstruktion und Fertigung:

1. Die Lagenbleche werden so dünn gehalten, daß sie nur elastisch verformt werden müssen.
2. Die Schweißnähte werden als sogenannte Dreiblechnähte ausgeführt, d.h. beim Verbinden zweier Bleche einer Lage wird auf das darunter befindliche Lagenblech durchgeschweißt. Sowohl die Längs- als auch die Rundnähte werden in jeder Lage versetzt gegenüber der darunterliegenden angeordnet. Es gibt also keine durchgehenden Rundnähte.
3. Die für den Behälter notwendigen kompakten Bauteile (z.B. Stützenverstärkung, Flansche) werden, um keine Begrenzung in der möglichen Größe zu haben, wie sie im Bericht von Noël angeführt ist, nicht als Schmiedestücke sondern in Auftragschweißung ausgeführt.

Im Rahmen der Entwicklungsarbeit werden zwei Versuchsbehälter mit 2,4 m Durchmesser und 4 m Länge des zylindrischen Teils gebaut. Abbildung 1 zeigt einen Versuchsbehälter in der Fertigung. Er besitzt als Abschluß auf der einen Seite einen Kegel, der über zusätzliche Verstärkungslagen, die durch zahlreiche Dreiblechnähte eine schubfeste Verbindung bilden, an den Zylinder

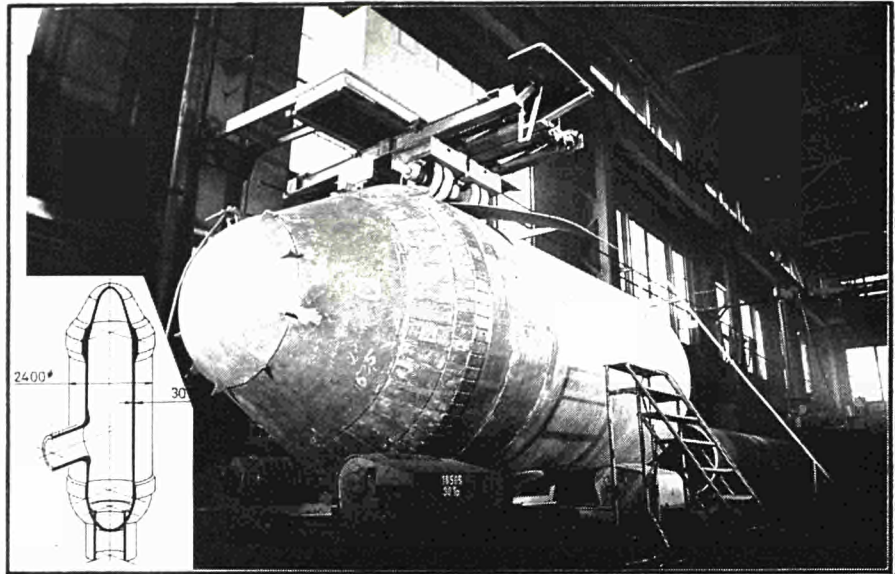


Abb. 1 — Bau eines Mehrlagenbehälters

Abb. 2 — Berstversuch an einem Behälter aus St 52

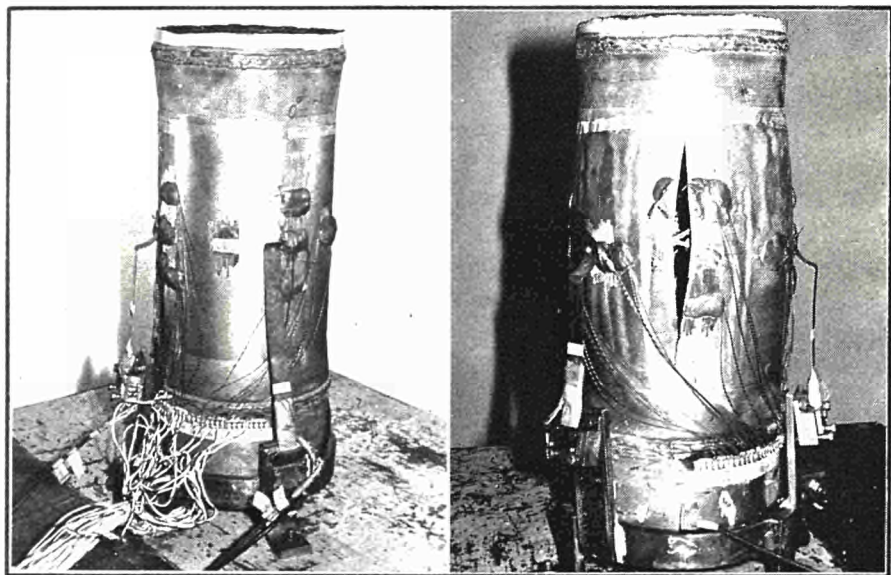


Abb. 3 — Ansicht des auftraggeschweißten Stützens im Rohzustand

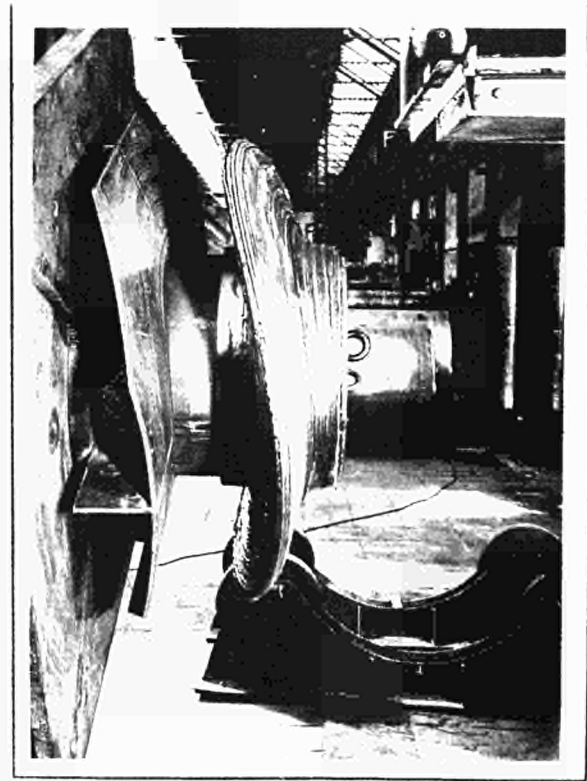


Abb. 4 — Dehnung zweier Meßstreifen beim Berstversuch (Behälter-Außenseite)

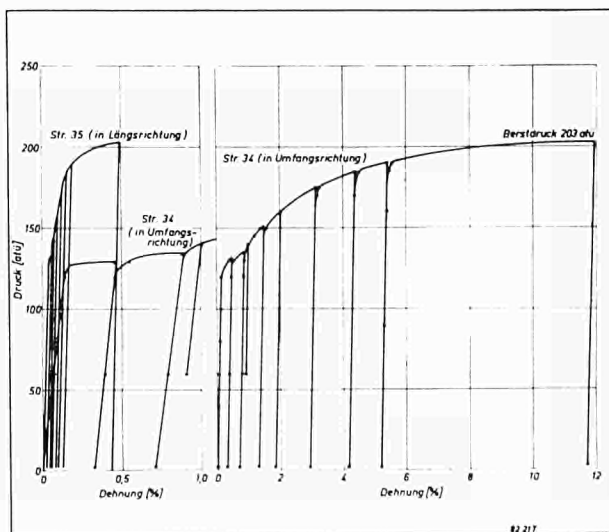
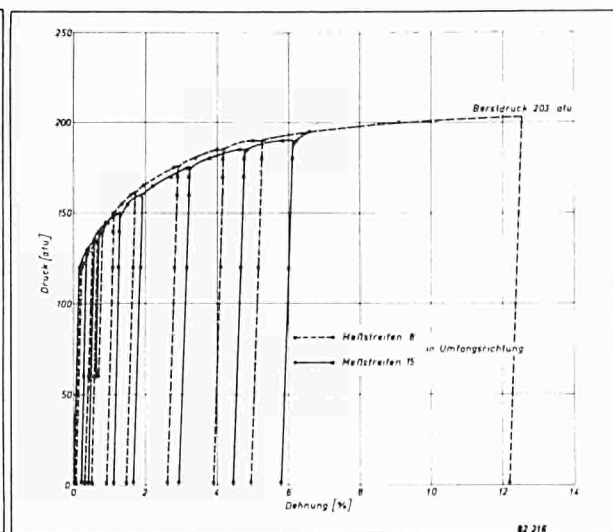


Abb. 5 — Dehnung zweier Meßstreifen beim Berstversuch (Behälter-Innenseite)



angeschlossen ist. Auf der anderen Seite wird der Abschluß durch eine Halbkugel gebildet, die einen auftraggeschweißten Kreuztragring für die Abstützung des Behälters enthält. Abbildung 2 zeigt die vollständig aus Schweißgut aufgebaute Stützenverstärkung, die keiner weiteren Wärmebehandlung unterzogen werden soll.

Die Prüfung der beiden Versuchsbehälter soll in einem Fall statisch bis zum Bersten, im andern Fall mit schwellendem Innendruck bis zum Bruch erfolgen. Hierfür ist ein geeignetes Dehnungsmeßverfahren erforderlich, das es erlaubt, Dehnungen bis zu etwa 10 % auch auf der Innenwand des Behälters zu registrieren. Spezielle Dehnungsmeßstreifen für hohe Dehnungen werden zwar von verschiedenen Herstellern angeboten ; es gibt aber in der Literatur kaum Hinweise auf Erfahrungen mit solchen Streifen. Daher wurden Vorversuche mit ihnen angestellt, bei denen insbesondere das Verhalten der Hochdehnungsmeßstreifen im zweiachsigen Spannungsfeld geprüft werden sollte. Es wurde ein kleiner Versuchsbehälter mit diesen Streifen innen und außen beklebt und zum Bersten gebracht (Abb. 3). Zusätzlich wurde die Aufweitung des Behälters mit Hilfe von Tastern — in Abbildung 3 ebenfalls sichtbar — gemessen. Einige Ergebnisse dieser Versuche zeigen die Abbildungen 4 und 5. Es ergibt sich, daß die Meßstreifen die Dehnung des Behälters beim Bersten in einer Größe von etwa 12 % auf der Innen- wie auf der Außenseite einwandfrei anzeigen. Es ist zu bemerken, daß dieser Erfolg erst nach einer Reihe von Versuchen mit verschiedenen Klebstoffen möglich war. Dabei erwiesen sich die von den Herstellern speziell für hohe Dehnungen angebotenen Kleber als weniger geeignet. Bessere Ergebnisse wurden mit Klebern vom Typ Eastman 910 erzielt. Mit dem geschilderten Meßverfahren soll daher die Prüfung der beiden Versuchsmehrlagenbehälter erfolgen, bei denen mit einem Berstdruck von etwa 200 atü gerechnet wird.

Réponses de M. R. NOËL

Je voudrais répondre aux personnes qui ont posé des questions sur le procédé multi-couches. Je réponds à M. Denoor qui nous a demandé si on ne pouvait pas aussi constituer des appareils multi-couches en utilisant une pression hydraulique intérieure au lieu d'utiliser un certain effet de serrage thermique pour appliquer les couches l'une sur l'autre. Je peux lui répondre que c'est tout à fait certain mais qu'il s'agit là d'un autre procédé. D'autres congressistes ont posé plusieurs questions sur des points du texte qui appellent des éclaircissements. Le point des tensions de frettage : le serrage qui est donné à l'enfilage des couches est suffisamment faible pour que les tensions de frettage n'atteignent que des niveaux d'un ordre de grandeur nettement inférieur à celui des contraintes admissibles en service. Bien que ces tensions ne soient pas extrêmement uniformes, le principe de ce procédé est que les couches doivent être réalisées avec beaucoup de précision au développement et être dans un état géométrique aussi bon que possible. Néanmoins, il ne s'agit pas de couches usinées, mais de couches simplement chaudronnées et grenillées, de telle sorte que la précision de surface n'est pas suffisante pour que l'on puisse parler d'une uniformité raisonnable des tensions de frettage. C'est pourquoi il semble raisonnable de négliger ces tensions tout en s'étant assuré que, globalement, elles sont faibles. Une autre raison de les négliger est que, dans le cas le plus général, les appareils sont détensionnés et que, par conséquent, même s'il existait des tensions importantes à la construction, elles disparaîtraient, ou tout au moins, s'atténueraient fortement au traitement de détensionnement.

Une autre question sur le chapitre VIII fait mention d'une étude de distribution de tension par analogie électrique. Il s'agissait d'essais faits en notre laboratoire et ayant pour but de déterminer quelles pouvaient être les tensions thermiques qui naissaient pendant le dimensionnement.

Tout à l'heure, nous sommes intervenus pour faire remarquer la grande importance qu'avait l'uniformité de la température de détensionnement sur la santé de l'appareil détensionné. Pour donner quelques ordres de grandeur, on se souviendra que, pour l'acier, les tensions thermiques résultant d'une différence de température de part et d'autre d'une paroi correspondent à environ $1,7 \text{ kg/mm}^2$ pour une différence de température de 10 degrés de part et d'autre de la paroi. Toute personne ayant suivi de près les enregistrements de température que l'on peut faire à l'occasion du détensionnement d'un grand appareil dans un four, si l'on ne prend pas les plus grandes précautions, saura que ces différences entre deux points voisins de l'appareil, ou entre la paroi intérieure et la paroi extérieure, peuvent être, si on conduit le four trop brutalement, d'un ordre de grandeur considérablement supérieur à 10 degrés et qu'ainsi on risque, pendant l'opération elle-même, d'induire dans l'appareil des tensions très fortes. Ces essais analogiques dont il est parlé dans le mémoire avaient pour but de tenter une approche des contraintes de cisaillement dans les soudures. Le problème se trouve aux soudures qui risquent, en cas de différence de températures trop forte entre la virole extérieure et la virole intérieure, d'être assez fortement cisailées. Ces essais ont abouti à des règles indiquant quel était l'écart de températures entre deux points de l'appareil qu'il ne fallait pas dépasser lors du détensionnement, et l'opération est conduite en respectant ces règles. En gros, la valeur à ne pas dépasser est de 50° entre l'intérieur et l'extérieur ou, tout au moins, entre deux points de la paroi voisins. C'est une valeur que l'on peut respecter avec quelques précautions. J'insiste sur le fait qu'il ne s'agit que d'études de contraintes engendrées à l'occasion du traitement thermique lui-même. Une autre famille de contraintes très similaires serait celle des contraintes que l'on pourrait avoir dans l'appareil en service si, par suite de variations rapides de la température du fluide intérieur il pouvait se faire qu'une différence de températures importante entre l'intérieur et l'extérieur de la paroi se produise. C'est une circonstance qui se produit dans les chaudières parce que l'échange thermique entre l'eau et le métal est très bon, et l'on peut arriver à avoir (en dehors de variations de charge rapides) des différences de température entre l'intérieur et l'extérieur de la paroi, très importantes si l'on n'y prend garde. Pour les appareils de génie chimique, heureusement, il se trouve que l'échange thermique entre le fluide et la paroi est beaucoup plus mauvais et que la paroi est protégée contre des variations trop brutales par cette médiocrité du coefficient d'échange entre le fluide et la paroi. D'autre part, dans les procédés de synthèse chimique, il est très rare que les appareils aient à subir des variations thermiques brutales. Il n'en demeure pas moins que, pour des appareils à paroi épaisse, qu'ils soient multi-couches ou non, ce problème des différences de température entre deux points de la paroi, soit pendant les traitements thermiques, soit pendant le fonctionnement de l'appareil, doivent être considérés très sérieusement.

Une autre question concernait le niveau des tensions à la liaison entre une virole et un fond. Nous avons mis dans le mémoire, sans en avoir de preuve très formelle, que la rigidité d'une virole multi-couche, la rigidité de flexion, est nécessairement plus faible pour une virole en plusieurs couches que pour une virole massive. Il est inversement proportionnel au carré du nombre de couches, puisque la rigidité de flexion varie comme le cube de l'épaisseur et que d'empiler

n couches d'une épaisseur totale $\frac{E}{n}$ conduit à une rigidité de flexion divisée par n^3 . Donc, dans

les problèmes qui concernent les moments secondaires de flexion au raccordement d'une virole et d'un fond (ou autre discontinuité) la virole multi-couche se comportera de façon plus souple vis-à-vis des sollicitations qui lui sont apportées par les parties extérieures. C'est pourquoi on peut dire, a priori, que les appareils multi-couches ne sont pas, de ce point de vue, plus mal placés que les appareils à paroi pleine ; ils doivent même être mieux placés. Je répète que nous n'avons pas de preuve très formelle, parce que la précision des mesures extensométriques qui sont faites à peu près systématiquement lors de l'épreuve hydraulique des appareils n'est pas suffisante et la dispersion est trop grande pour que l'on puisse isoler ce facteur qui, si l'appareil est bien dessiné, correspond à des pointes de tension longitudinale qui ne sont pas considérables. Donc, très schématiquement, la contrainte circonférentielle serait

$\frac{PD}{2E}$, la contrainte longitudinale dans un cylindre infini serait $\frac{PD}{4E}$ (grossièrement) et, si la jonction d'une virole et d'un fond est faite convenablement, la contrainte supplémentaire de flexion peut correspondre à 1/10 ou 2/10 de la contrainte maximum, c'est-à-dire qu'il faudrait une forte précision des mesures et une très grande fidélité pour apprécier si vraiment le fait que la virole soit multi-couches diminue ces tensions. En tout cas, on peut dire que l'on n'a jamais observé, lors de ces mesures extensométriques faites systématiquement, qu'en aucun point, et en particulier à la liaison avec des fonds, la tension longitudinale le long de la méridienne de l'appareil n'atteignait jamais une valeur approchant la contrainte maximum ayant servi au dimensionnement de l'appareil et qui est naturellement la contrainte circulaire $\frac{PD}{2E}$.

Bemerkung von Dr. H. SPÄHN

Herr Lancaster und Herr Nichols haben in ihrem bemerkenswerten Bericht das Schierenbeck-Wickelverfahren der BASF sehr anschaulich geschildert und haben auch die beiden Varianten erwähnt :

1. Das klassische Verfahren mit dünnwandigem Kernrohr unter Verwendung profilierter Bänder, bei dem die Wickellagen zur Aufnahme der Längsspannungen mit herangezogen werden. Diesem Verfahren wird man den Vorzug geben, wenn es sich um Wickelbehälter mit Betriebsdrücken von 1000 bis 4000 atü mehr handelt.
2. Das Verfahren unter Verwendung eines glatten Bandes, bei dem die Längsspannungen durch das Kernrohr allein aufgenommen werden, wird man bei Wickelbehältern mit größeren Innendurchmessern anwenden, wenn das Kernrohr aus Gründen der Eigensteifigkeit dicker gehalten werden muß.

Contribution by Mr Donald E. WITKIN
National Forge Co.
Irvine, PA. USA

I wish to thank the organizers of this Congress for the kind invitation extended to me to participate in these discussions. Being a visitor, I am somewhat reluctant to make a statement which might be offensive to my hosts. However I feel an obligation to make a general observation, which coming from one outside of your Community, might be useful because of its objectivity.

The papers presented for discussion contain much interesting information, however I was struck by one main feature. Very little new and original work has been reported. Many of the papers are interesting and in some cases comprehensive discussions of the known state of the art. Very few, and I cite one example, the work of professors Deffet and Gouzou, present new and unique approaches to how the engineer can better cope with the problem of steel under high polyaxial pressure and consequently better predict the behaviour of steel under those conditions. I feel it is a pity that more work of this type was not reported here. Whether you agree, or disagree with the validity of this work, it is significant, I think, to the progress of the Steel Community to encourage more of this type of work, accepting the inevitability of change. It would be a mistake to discourage such new work with comments concerned with how things were done in the past and reluctance to give up that with which we are familiar. Instead one should look forward to new technology and new methods, to truly advance the European Steel Community as outlined in the opening session.

Diskussionsbeitrag von Dipl.-Ing. Gerhard STAHL
Leiter der Konstruktionsabteilung Tieftemperaturtechnik
Messer Griesheim GmbH, Frankfurt/Main

Wir haben heute über die Fragen der Spannungserfassung bei der Wasserdruckprobe zusammengefaßt und detailliert diskutiert, und ich möchte hier die Aufmerksamkeit auf ein Problem beim austenitischen Stahl lenken. Wir haben früher die Streckgrenze des Austeniten — ich denke z.B. an den Werkstoff mit der Nr. 4541 mit 27 kg/mm^2 definiert und haben sie heute abgesenkt auf 21 kg/mm^2 . Wir haben weiterhin bei unseren Berechnungsregeln im AD-Merkblatt immer gesagt, wir halten die Dimensionierung der Behälter so, daß wir beim Wasserdruckversuch noch mindestens 10 % Sicherheit gegenüber der Streckgrenze haben. Wenn die frühere Streckgrenzenbestimmung und die daraus abgeleiteten Werte nicht gestimmt haben, dann haben wir früher keine Sicherheit mehr gegen die Streckgrenze beim Wasserdruckversuch gehabt, denn $27/21$ ergibt den Faktor 1,29. Wir haben also unsere Behälter „over stressed“. Aber mir persönlich ist kein Schadensfall bekannt, wo dieser Austenit im Betrieb oder beim Druckversuch versagt hätte. Ich möchte daher die Herren Metallurgen, die alle hier anwesend sind, bitten, den Konstrukteuren und Stahlverbrauchern einmal zu erklären, aufgrund welcher Tatsachen diese Minderung der Streckgrenze und damit stärkere Dimensionierung der Druckbehälter letztendlich geschehen ist.

Intervention de M. J.J. de CADENET
Ugine-Kuhlmann

Deux questions se posent ici :

- 1) Pourquoi a-t-on été amené à diminuer les valeurs garanties pour les limites E_{0,2} (ce ne sont pas des limites élastiques, mais des limites conventionnelles à 0,2 % de déformation) ?
- 2) Pourquoi les récipients construits avec les anciennes valeurs ont-ils donné satisfaction ?

Je pense qu'il est plus facile de répondre en premier lieu à la seconde question : cela tient tout simplement au fait que la limite à 0,2 % de déformation n'a aucune signification dès qu'on a fait l'épreuve du récipient. C'est l'épreuve du récipient qui se fait à une pression plus forte que la pression de service qui détermine entièrement le domaine d'élasticité ultérieure du métal, et cela illustre bien que le fait de fonder le taux de travail sur la limite conventionnelle à 0,2 % de déformation n'a aucune signification.

En ce qui concerne les limites garanties pour ces aciers qui ont diminué au cours du temps, cela est dû tout simplement au fait que la précision des extensomètres a augmenté.

Belastung des Ausbaus bei überhängendem Versatz in steilgelagerten Flözen

Der Versatz in steilgelagerten Flözräumen belastet den Ausbau der Grundstrecken und bei mechanischer Gewinnung mit überhängendem Versatz auch den Strebausbau. Nach der Theorie des Grenzgleichgewichts körniger Medien wurden Gleichungen zur Berechnung dieser Belastungen entwickelt. Für die komplizierteren Belastungsfälle mußten Näherungsannahmen eingeführt werden, die anhand von Modellversuchen aufgestellt wurden.

Die Belastung des Grundstreckenausbaus wurde mit hydraulischen Meßanordnungen untersucht. Sie ergibt sich zum Teil aus dem Eigengewicht des Versatzes und zum anderen Teil durch das Auswalzen des Versatzes infolge von Konvergenz. Der erstere Teil kann durch Ausbauwiderstände von 5 bis 10 Mp/m^2 getragen werden, was auch den rechnerischen Ergebnissen entspricht. Dem Auswalzen muß der Ausbau unter Beibehaltung dieses Widerstandes nachgeben.

Die Belastung des Strebausbaus durch überhängenden Versatz wurde in 15 Rammstreben, die mit Holzstempeln ausgebaut waren, mit hydraulischen Druckdosen gemessen. Die Ergebnisse entsprechen denjenigen der theoretischen Berechnung, wenn eine Reibungszahl von 0,8 zwischen Versatz und Wandungen eingesetzt wird.

Die Belastbarkeit der hölzernen Strebstempel gegen Biegung oder Verschiebung durch überhängenden Versatz wurde in 12 Streben an insgesamt 328 Stempeln gemessen. Es ergab sich ein Mittelwert von $2,5 \pm 34\%$ Mp je Stempel, der doppelt so hoch wie die durchschnittliche wirkliche Belastung im Betrieb ist.

Die Belastungen, denen ein verschiebbarer Ausbau durch ruhende und durch nachrutschende Versatzmassen ausgesetzt ist, wurden in zwei großen Modellen (Maßstab 1 : 1 und 1 : 2) durch Messung untersucht. Während des Nachrutschens ergaben sich Laststeigerungen von etwa 10 % gegenüber dem Ruhezustand. Bei Erhöhung der Wandrauhigkeit gingen die Belastungen zurück.

Die angestellten Untersuchungen gestatten es, Dimensionierungsrichtlinien für den Streb- und Streckenausbau aufzustellen.

Ich habe zum Schluß noch eine Bitte :

Wir haben in dieser Konferenz gesehen, wie immer wieder neue Erfahrungen gewonnen werden, und ich habe in meinem Beitrag dargestellt, daß diese neuen Gedanken mit dem Regelwerk der Vorschriften in den verschiedenen Ländern nicht immer übereinstimmen. Wir haben heute gesehen, daß wir Probleme haben, die wirklich nicht immer mit einfachen Regeln der Technik zu lösen sind. Die technischen Stellen, die mit diesen Problemen zu tun haben, könnten natürlich — und so ist es bisher immer gewesen — in eigener Arbeit oder eventuell in Zusammenhang mit anderen Instituten die Lösung versuchen. Ich glaube, daß wir über dieses Stadium eigentlich hinausgehen und auf jedem Spezialgebiet die Gedanken weltweit zusammentragen und ausdiskutieren müßten, um so einen „General Code“ zu schaffen. An ihn könnte man sich dann immer wieder anlehnen, wenn man im Einzelfall von den üblichen Regeln der Technik abweichen will oder muß.

Wir als Überwachungsorganisation sind gehalten, darüber zu wachen, daß in jedem Fall die Regeln der Technik gewahrt sind. Solange die Vorschriften noch derartig vereinfacht sind, daß sie für die Probleme, wie sie heute aufgezeigt wurden, keine Lösungen geben, wird es immer wieder Schwierigkeiten in der Diskussion und in der Zusammenarbeit zwischen Hersteller und Überwacher geben. Es sollte in einer größeren Gemeinschaft daran gearbeitet werden, die Erfahrungen zusammenzutragen zu einem anerkannten Regelwerk für Einzelfälle, auf das sich auch die Überwacher abstützen können, wenn Entscheidungen außerhalb der Vorschriften zu fällen sind.

Nachträglich eingereichter Beitrag von Herrn W. DÖRRSCHEIDT
Deutscher Dampfkesselausschuß (DDA)
Essen, Deutschland

Auf der Aussprache ist sowohl unter dem Abschnitt „Berechnung“ als auch unter dem Abschnitt „Werkstoffeinsatz“ über die rechnerische Ausnutzung der hochfesten Stähle gesprochen worden, ohne dabei zu einem abschließenden praktischen Vorschlag zu kommen. Dies war auch nicht zu erwarten. Es wäre verfrüht, pauschale Festlegungen zu treffen, wenn man ein Optimum in der Beanspruchbarkeit in den hochfesten Stählen erreichen will. Druckbehälter sind keine geometrisch exakten Kugeln ohne Ausschnitte mit ausschließlich statischer Beanspruchung oder z.B. Gasflaschen mit glatten Zylindern. Die erwähnten Ergebnisse über Versuche an Stützen bei der MPA Stuttgart haben gezeigt, daß gerade diese Störstellen bei der richtigen Beurteilung der hochfesten Stähle wichtig sind.

Auf drei Punkte sei besonders hingewiesen :

1. Wie weit die Meinungen über die Belastbarkeit von hochfesten Stählen in der Welt noch auseinandergehen, hat gerade das Beispiel über den amerikanischen N-A-XTRA 70/80 gezeigt. Nach den geltenden Bestimmungen des Teils VIII des Boiler Code dürfte der Stahl mit Zugfestigkeit

$\frac{\quad}{4,0}$, d.h. 20 kg/mm², in die Rechnung eingesetzt werden. Nach dem gezeigten Beispiel — Kugelbehälter für Spanien — wird der Stahl mit $\frac{70}{1,8}$, d.h. 39 kg/mm², belastet. Dabei steckt

in dem Sicherheitsbeiwert von 1,8 nach der deutschen Norm DIN 3396 bereits ein 20%iger Zuschlag zu dem üblicherweise verwendeten Sicherheitsbeiwert von 1,5 im Hinblick auf etwaige Spannungskorrosionen durch Cyan-Wasserstoff im Stadtgas. Würde der übliche Wert von 1,5 eingesetzt, so wäre die zulässige Beanspruchung 46,7 kg/mm² gegenüber 20 kg/mm² nach dem Boiler Code.

Ich möchte weder für den einen noch für den anderen extremen Wert plädieren. Ich verweise hierzu auf die sehr allgemeine Bemerkung von Mr. Lancaster.

2. Der japanische Bericht von Herrn Dr. Inagaki enthält ebenfalls Vorschläge für die zulässige Beanspruchung. Der Gedanke, ob mit zunehmendem Verhältnis Streckgrenze : Zugfestigkeit auch der Sicherheitsbeiwert erhöht werden müßte, sollte diskutiert werden. Hierzu wäre es aber notwendig, in dem Bericht zunächst einige Klarstellungen vorzunehmen.

Der erste Teil der Formel für „f“ Seite 186 des Berichts (S = 2,0 bei 0,7, S = 2,5 bei 0,9) entspricht den Angaben in Tabelle 5 für die Stähle WEL-TEN 80 bzw. 100. Die Sicherheitsbeiwerte gegen Streckgrenze betragen in Tabelle 5 : 2,43 bzw. 2,6. Die Formel sieht jedoch auch vor „ $\frac{\sigma_{11}}{4}$ “.

Dies würde bedeuten, daß auch vierfache Sicherheit gegen Zugfestigkeit vorhanden sein müßte entsprechend den Regeln des ASME-Boiler Code. Aus der Tabelle 5 ist dies jedoch nicht zu entnehmen.

Ich weise ferner darauf hin, daß die Formel für „t“ (Seite 186) einer Nachprüfung bedarf. Meines Erachtens müßte es im Nenner heißen „400“ statt „100“.

Die Zahl 4 in der Formel für „f“ läßt Irrtümer aufkommen.

3. Im Laufe dieses Jahres wird der „First Draft Proposal“ als Ergebnis der Beratungen von ISO/TC 11 (Druckbehälter) zu erwarten sein. In diesem Vorschlag wird die zulässige Beanspruchung als der niedrigste Wert aus

$\frac{\text{Streckgrenze}}{1,5}$ und $\frac{\text{Zugfestigkeit}}{2,4}$ festgelegt. Dies bedeutet praktisch eine Begrenzung der rechnerisch ausnutzbaren Streckgrenze auf 0,62 der Zugfestigkeit (bei 20 °C). Auch dieser Vorschlag bedarf wohl noch einer Diskussion. ISO-Doc. 851 — Boiler Code

— sieht $S = 1,6$ bzw. $2,7$ vor, d.h. maximal ausnutzbares Verhältnis

$\frac{\text{Streckgrenze}}{\text{Zugfestigkeit}} = 0,59$.

*

Ich möchte noch zu einer weiteren Frage des Einsatzes der hochfesten Stähle Stellung nehmen, insbesondere im Hinblick auf ihre Schweißbarkeit.

In dem Bericht von Herrn Prof. Dr. Verbraak wird auf Seite 240 die Formel für das Kohlenstoff-Äquivalent nach Dearden und O'Neill angegeben. Nun gibt es in der Literatur mindestens 16 Formeln für das C-Äquivalent, wobei einige schon deshalb ausscheiden, weil die errechneten Zahlenwerte in keinerlei Übereinstimmung mit den praktischen Erfahrungen über die Schweißbarkeit, die Notwendigkeit des Vorwärmens oder der Wärmebehandlung nach dem Schweißen stehen. Meines Erachtens ist das C-Äquivalent allein kein Maßstab für diese Schweißbedingungen. Neben einigen anderen Faktoren müßte mindestens die Wanddicke mit in Betracht gezogen werden. In dem oben erwähnten ISO-Vorschlag — Druckbehälter — wird die Notwendigkeit einer Wärmebehandlung u.a. von der Wanddicke abhängig gemacht. Die Stähle sind in einige Gruppen (abhängig von der Analyse) eingeteilt, wobei eine unterschiedliche Staffelung von 0 — 50 mm für die Wärmebehandlung vorgesehen ist. Die von Herrn Dr. Class erwähnte Grenze von 30 mm — nur in Deutschland so festgelegt — wird also überschritten. Dieser ISO-Vorschlag erscheint recht praktikabel. Es wird notwendig sein, ihn daraufhin zu überprüfen, wie weit die hochfesten Stähle in die Gruppe eingereiht werden können, in der auf eine Wärmebehandlung bis zu gewissen Wanddicken verzichtet werden kann. Dies scheint wichtig, wenn derartige Stähle für große Kugelgasbehälter verwendet werden sollen, die auf der Baustelle ohne sehr großen Kostenaufwand nicht wärmebehandelt werden können.

Fachgruppe II

Beanspruchung
durch hohe und tiefe Temperaturen

Commission II

Sollicitations
par les hautes et basses températures

Commissione II

Sollecitazioni
da alte o basse temperature

Commissie II

Belasting
door hoge en lage temperaturen

Working Party II

Stress and Strain
Caused by High and Low Temperatures

**Vorsitzender/Président/
Presidente/Voorzitter/Chairman** M. P. HEURTEY
Président de la SA Heurtey
Paris (France)

**Berichterstatter/Rapporteur/
Relatore** Dr. A. RANDAK
Direktor der Stahlwerke Südwestfalen AG
Geisweid (Deutschland)

Abhandlungen / Communications / Comunicazioni / Inleidingen /
Discussion Papers

Verfasser / Auteurs / Autori / Authors

Cast steel for high-temperature installations

Mr C. EDELEANU, Ph. D.
Group Manager
ICI Materials Group
Billingham (Great Britain)

*Stahlauswahlen für Apparate unter tiefen Betriebs-
temperaturen*

Dipl.-Ing. H.A. BARTH
Leiter der Werkstoffabteilung, Linde AG
München (Deutschland)

*Selection of steels for steady and cyclic service at
high temperatures*

Dr S. YUKAWA
Manager of Metallurgy
General Electric Materials and Processes
Laboratory
Schenectady (USA)

*Criteria voor selectie van staalsoorten, toegepast
voor apparaten in de chemische industrie en aard-
olie-industrie bij lage temperaturen of voor gevaar-
lijke en agressieve producten*

Ir. E.T.H.W.A. DERUNGS
Bataafse Internationale Chemie
Maatschappij N.V.
's-Gravenhage (Nederland)

*Einfluß der Zusammensetzung und des Gefügezu-
standes auf die Zeitstandfestigkeit und die Ver-
sprödungsneigung von CrMoV-legiertem Stahlguß
— Ergebnisse von langzeitversuchen bei 500 °C*

Dr.-Ing. W. FELIX
Vizedirektor, Gebrüder Sulzer AG
Winterthur (Schweiz)

Dr. T. GEIGER
Gebrüder Sulzer AG
Winterthur (Schweiz)

*Utilisation de l'Invar cryogénique pour la réalisation
des cuves de stockage et de transport maritime de
gaz liquéfiés*

M. J. CAILLAUD
Sous-directeur
Société métallurgique d'Imphy
Paris (France)

M. X. WACHE
Directeur du Centre de recherches
Société métallurgique d'Imphy
Imphy (France)

Influenza della disossidazione sotto vuoto sulle caratteristiche degli acciai alle basse temperature

Dott. G. CATTRO
dirigente del controllo di qualità
Nazionale Cogne s.p.a.
Aosta (Italia)

Dott. G. CESTI
controllo lavorazioni
Nazionale Cogne s.p.a.
Aosta (Italia)

Comportement aux températures comprises entre 575 °C et 600 °C d'un acier amélioré à 12 % de chrome

M. M. CAUBO
Chef de département
Centre national de recherches
métallurgiques
Liège (Belgique)

The development of an engineering theory for the creep of components

Mr J. HENDERSON
High Temperature Materials
and Metallurgy Division
National Engineering Laboratory
East Kilbride
Glasgow (Great Britain)

Aciers inoxydables martensitiques à durcissement structural

Dr E.J. DULIS
Director of Research
Crucible Steel Company
Pittsburgh (USA)

Prof. L. HABRAKEN
Ingénieur en chef au Centre national
de recherches métallurgiques
Liège (Belgique)

Über das Zusammenwirken der verschiedenen Elementarmechanismen bei der Bruchbildung bei erhöhter Temperatur unter Neutronenbestrahlung

Dr.-Ing. W. SIEGFRIED
Chefmetallurge
Leiter der Gruppe für angewandte
Metallurgie, Institut Battelle
Genève (Schweiz)

Saldature di acciai a precipitazione per impieghi ad alte temperature

Dott. ing. F. RINALDI
dirigente capo del servizio ricerche
tecniche e laboratori
Dalmine s.p.a.
Milano (Italia)

Dott. E. BIRAGHI
servizio controllo qualità
Dalmine s.p.a.
Milano (Italia)

Aciers forgés et moulés ferritiques pour utilisation dans le domaine des températures inférieures à 580 °C

M. P. WAGENER
Ingénieur au service de recherche
de l'ARBED
Dommeldange (Luxembourg)

Stahlauswahlen für Apparate unter tiefen Betriebstemperaturen

1. Vorbemerkungen

Im vorliegenden Beitrag soll besonders die Stahlauswahl für Apparate, die bei sehr tiefen Temperaturen betrieben werden, erörtert werden. Unter sehr tiefen Temperaturen soll hier verstanden werden: die Temperatur des flüssigen O₂, N₂, H₂, He. Dies entspricht Temperaturen von —183 °C, —196 °C, —253 °C, —269 °C.

Die Methoden, — bzw. Prüfverfahren — nach denen die Eignung von Stählen für Apparate und für ganze Anlagen ermittelt wird, die bei Temperaturen zwischen —10 °C und —183 °C betrieben werden, muß als bekannt vorausgesetzt werden. Auf das sehr umfangreiche Schrifttum hierüber kann hier nur global verwiesen werden (1).

Als zusammenfassende Hinweise mögen folgende gelten:

- a) *Arbeiten des VdEh*, insbesondere die SEW 680 („Kaltzähe Stähle“) (2) und 685 („Kaltzäher Stahlguß“) (1).
- b) *Arbeiten der Arbeitsgemeinschaft Druckgefäße (BRD)*: Hier besonders das AD-Blatt W 10 (1), das z.Z. in Neufassung ist.
- c) *Arbeiten des PVRC (Pressure Vessel Research Comm.)* in der USA und der zugehörigen ASME-Arbeitsgruppen sowie die Vorschriften, die aus diesen Arbeiten resultieren.

Im folgenden sollen einige Prüfeinrichtungen und dabei gewonnene Ergebnisse mitgeteilt werden, die vom Verfasser und Mitarbeitern (im Labor der Linde AG) selbst entwickelt und ermittelt wurden. Weiterhin sollen bevorzugt Überlegungen für *sehr* tiefe Temperaturen angestellt und in Tiefsttemperaturanlagen verwirklicht werden. Damit kann zusammenfassend über die Bewährung der angewandten Methoden in der Praxis geurteilt werden.

Die tiefste Einsatztemperatur eines Stahls wird bestimmt durch die Eigenschaft des Stahls sich bei dieser Temperatur noch „ductil“, d.h. elastisch, plastisch zu verhalten, und somit ein ausgeprägtes „Formänderungsvermögen“ zu besitzen. (3) Bei ferritischen Stählen ist bekannt, welche umfangreichen Untersuchungen und Diskussionen bis in diese Tage über die „kennzeichnende Größe“ für die Einsatzgrenze der Stähle geführt wurden und noch geführt werden. Neben dem klassischen Zugversuch, dem Biegeversuch, Wechselfestigkeits- und Langzeitversuchen sind vor allem die Kerbschlagzähigkeitsuntersuchungen im Zusammenhang mit Sprödbruchuntersuchungen, sowie Rißausbreitungsprüfungen, bekannt geworden. Die gewählte Probestform ist hierbei von entscheidendem Einfluß auf das Ergebnis.

In der Abbildungsanlage zu diesem Bericht sind hierzu Beispiele der verschiedenen Probestformen wiedergegeben, wobei das unterschiedliche Verhalten von drei Stählen in Abhängigkeit von der Prüftemperatur in Vergleich gesetzt worden ist. Alle Untersuchungen über Eigenschaftsänderungen von Stählen bei tiefen Temperaturen sind jedoch nur nützlich, wenn sie *Kenngrößen* für den Konstrukteur liefern, die der *Berechnung* der Bauteile für tiefste Temperaturen

(1) Auch werden in weiteren Beiträgen von anderen Autoren des IV. Kongresses zu diesen Temperaturbereichen Mitteilungen gemacht.

(2) Diese Werkstoffblätter bzw. Richtlinien der Technik sind vom Verfasser miterarbeitet worden.

(3) Dieses Formänderungsvermögen ist abhängig von der (Kristall)-Gitterstruktur der Stähle, das sich unter Einwirkung von Kräften bei tiefen Temperaturen unterschiedlich verhält.

dienen und dazu beitragen, die Abschätzung der *Sicherheitswerte* „realistisch“ zu machen. Die Ermittlung von Kenngrößen bei tiefen Temperaturen setzt vor allem voraus, daß sehr exakt arbeitende Prüfeinrichtungen verwendet werden und daß die zu prüfenden Proben — gleich welcher Art immer — in den Abmessungen sehr genau gefertigt werden. Der hierfür zu treffende Aufwand schlägt sich in geringerer Streubreite der Ergebniskurven nieder. Es kann so weitgehend die Streuung der Meßergebnisse nur als Folge der Strukturbeschaffenheit des Stahls gedeutet werden. Zum Beispiel: Nur wenn ganz exakt gefertigte Kerbschlagproben bei genau eingehaltener Prüftemperatur ($\pm 1^\circ$) geprüft werden, hat diese Untersuchung überhaupt Sinn und gestattet einen Stahl, einen Vergütezustand, den Einfluß von Schweißvorgängen, von Verarbeitungszuständen u.a. zu erfassen.

Jede Probeform, die Eignungsnachweise von Stählen bei tiefen Temperaturen liefern soll, macht erforderlich, wegen der „Einseitigkeit“ ihrer Resultate, eine Vereinbarung (Konvention) zu treffen. Zu jeder Kerbform gehört somit ein zu vereinbarendes Mindestwert, z.B. der verbrauchten Arbeit, damit der Kennwert als aussagefähig für die Sicherheitsüberlegung angesehen wird.

Die Vereinbarung von Kennwerten als Zulassungswerte für den Einsatz eines Stahls bei tiefen Temperaturen hat nur dann praktische Bedeutung, wenn zur „Konvention“ eine bindende Vorschrift bzw. Regel der Technik geschaffen wird, die international anerkannt wird.

Als Beispiel sei genannt:

Die Ermittlung der Kerbschlagzähigkeit mit einer bestimmten Probeform (z.B. ISO-Spitzkerbe) und bestimmter festgelegter Probenlage im Stahlteil oder in der Schweißnaht und mit einem zugeordneten Wert für die Schlagarbeit bei einer bestimmten Temperatur (z.B. 15 ft.lbs bei -193°C). Wenn solche „Konvention“ bindend für alle konkurrierenden Hersteller ist, so ist ausgeschlossen, daß Ausführungen von Tieftemperaturapparaten im Wettbewerb in verschiedenen Stählen offeriert werden, die sich im Typ grundlegend unterscheiden. Dann wird der Preis für eine Tieftemperaturanlage nicht von der Stahlwahl, sondern von der Verarbeitungsfertigkeit entscheidend bestimmt.

Vom Verfasser wurde andererseits schon während vieler Jahre als zweckmäßig erkannt, stets mehrere verschiedene Prüfverfahren gleichzeitig und nebeneinander einzusetzen, um Eignungsprüfungen bei tiefsten Temperaturen durchzuführen. Als sehr aussagefähig zeigten sich hierbei auch gekerbte Zug- oder Biegeproben, bei denen

- a) der Restquerschnitt auf Verformung beurteilt;
- b) die Wulstung am Proberand gemessen werden kann.

Auch kann mittels gekerbten Proben, bei verschiedenen tiefen Temperaturen und Kerben, z.B. ähnlich dem Profil von Schraubengewinden, eine Temperatur-Kerb-Kurve erstellt werden, aus deren zugehörigen Spannungs-Dehnungsdiagrammen die tiefste zulässige Einsatztemperatur bestimmt wird. Dies ist von besonderer Bedeutung für die Beurteilung von Schraubenstählen für Tieftemperaturanlagen.

Bei allen Untersuchungen bei tiefen Temperaturen muß andererseits unterschieden werden, ob der Zweck der Versuche dahin zielt, einen Stahl als Typ zu qualifizieren, oder ob ein bereits als geeignet befundener Stahl in seiner laufenden Liefergüte überprüft werden soll. Ebenso ist es von Unterschied, ob die Verarbeitungsweise im verarbeitenden Betrieb überprüft werden soll, ob z.B. die Eignung von Schweißverfahren, Zusatzwerkstoffen, Übergangszonen, Einflüsse von Wärmebehandlungen, evtl. bei ganzen Bauteilen erfaßt werden sollen, oder ob grundsätzliche metallkundliche Fragen zur Untersuchung anstehen. Hier soll auch verwiesen werden auf die Bestimmung von Wärmeleitfähigkeit, Wärmeausdehnungskoeffizient, Elastizitätsmodul. Auch diese Kennwerte braucht der Verfahreningenieur, der den Wärmeaustausch und das betriebliche Verhalten verschiedener Bauteile berechnen muß, die unterschiedlichen Beanspruchungen, evtl. auch pulsierenden Druckwechselbeanspruchungen, bei verschiedenen tiefen Temperaturen ausgesetzt sind.

Wichtig sind die Stoffkennwerte auch für Isolationsfragen. Besondere Erkenntnisse brachte hier die Vakuumisoliertechnik. So zeigte sich sehr bald, daß für hochvakuumisolierte (10^{-6} Torr.) bzw. ultrahochvakuumisolierte (10^{-10} Torr.) Apparateile der Tieftemperaturtechnik nur solche Werkstoffe, die — im Vakuum erschmolzen oder zumindest im Vakuum vergossen — also völ-

lig entgast werden, verwendet werden können. Winzige Poren, die vor allem in dünnen Blechen haarfein die Wand durchziehen oder eingeschlossen sind, können das hohe Isolationsvakuum nach kurzer Betriebszeit untauglich werden lassen. Derartige vakuumisolierte Behälter müssen deshalb einem He-Test unterzogen werden, bevor ihre Doppelmäntel evakuiert werden dürfen. Eine zusammenfassende Darstellung der vorstehend angedeuteten Untersuchungen wird in einer Abbildung (vgl. An'age) gegeben. Hier ist der Stand der derzeitigen Kenntnisse über die richtige Stahlwahl, entsprechend den hauptsächlichsten Verfahrenstemperaturen bei Tieftemperaturanlagen dargestellt. Gleichzeitig sind die wesentlichen Bauteile und Halbzeuge eingetragen, die bevorzugt in bestimmten Temperaturbereichen in den in der Abbildung erfaßten Stählen ausgeführt werden.

Zwischenzusammenfassung

Die Auswahl von Stählen für Temperaturen bis etwa $-140^{\circ}\text{C}/-170^{\circ}\text{C}$ erfolgt heute überwiegend nach Prüfverfahren, die aus der Beurteilung der Spröbruchempfindlichkeit entwickelt wurden. Die zur Anwendung kommenden verschiedenen Prüfmethode n genügen teilweise nur der Stahlbeurteilung, andere dienen mehr der Beurteilung des voraussichtlichen Verhaltens ganzer Bauteile. Verwiesen sie auf: Kerbschlagversuche mit verschiedenen Kerb- und Probeformen, Versuche über Rißausbreitung, z.B. nach Pellini, Untersuchungen über das Rißauffangvermögen nach Robertson.

Notwendig erscheint eine baldige internationale „Vereinbarung“, „Konvention“ auf Verfahren und Mindestwerte, um die sehr große Zahl der Verfahren zu begrenzen. Der Zeitpunkt dafür scheint jetzt geeignet, da wohl grundsätzliche neue Erkenntnisse nicht mehr zu erwarten sind. Auch aus Gründen des internationalen Wettbewerbs sind „Vereinbarungen“ bzw. „Vereinheitlichungen“ von Prüfverfahren und Gewährleistungswerten dringend erforderlich. Hier scheint ein besonderes Aufgabenfeld für die ISO zu liegen.

2. Hauptteil

a) Ferritische Stähle

Für den Einsatz bei sehr tiefen Temperaturen (ab $-140^{\circ}/-170^{\circ}\text{C}$) kommt z.Z. nur *ein* legierter *ferritischer* Stahl in Frage. Dies ist der 9 % Ni-Stahl (X 8 Ni 9).

Dieser Stahl nimmt eine Sonderstellung ein. Es ist bekannt, daß der 9 % Ni-Stahl im Druckbehälterbau, für den Transport von Flüssiggasen, auf Schiene, Tanks etc., Einsatz findet. Die sehr hohen Streckgrenz- und Festigkeitswerte des 9 % Ni-Stahls können jedoch nicht ausgenützt werden, weil 9 % Ni-Stahl z.Z. nur mit Zusatzwerkstoffen geschweißt werden kann, die Streckgrenzwerte in der Schweißverbindung aufweisen (33 kg/mm^2), die um 25 %, z.T. 40 % niedriger liegen als die Streckgrenzwerte des 9 % Ni-Stahls ($50 - 55 \text{ kg/mm}^2$). Hier ist also noch ein Feld für metallurgische Entwicklungsarbeit offen. Auch darf darauf hingewiesen werden, daß die Prüfung der Schweißverbindung des 9 % Ni-Stahls nach den üblichen Abnahmetesten, z.B. Biegeprüfungen, schwierig bzw. unbefriedigend ist. Es wurden deshalb als Eignungsnachweise „Modellprüfungen“ durchgeführt. So sind schon wiederholt große Druckbehälter in geschweißter Ausführung mit flüssigem Stickstoff gefüllt und zum Bersten gebracht worden. Diese Großmodellversuche sollten zeigen, daß Druckbehälter aus 9 % Ni-Stahl bei der Temperatur des flüssigen N_2 ein Mehrfaches des Betriebsdrucks ertragen, bevor die Behälter geborsten sind. Auch sollte ein Verformungsverhalten des Stahls und die Bruchlage in den Schweißnähten gezeigt werden. Derartige Modellversuche sind jedoch sehr aufwendig und in ihrer allgemeingültigen Aussagekraft umstritten. Die Berücksichtigung der Kosten des Prüfaufwands bei der laufenden Gütekontrolle, von Stählen und Bauteilen, sowie ihrer Verarbeitung, darf jedoch nicht außer Betracht gelassen werden.

Ein besonderes, metallurgisch interessantes Feld nehmen die hochfesten, legierten, vergüteten Feinkornstähle ein. Auf sie kann hier nur hingewiesen werden, da diese Stähle bevorzugt für Raumfahrt und Raketenzwecke, weniger für den Apparatebau für sehr tiefe Temperaturen, interessant bzw. von wirtschaftlicher Bedeutung sind.

Die Einsatzgrenzen derartiger Stähle im Druckbehälterbau liegen wegen der erforderlichen Wärmebehandlung (Spannungsarmglühen) nach dem Schweißen nur im Temperaturgebiet von -30°C bis -50°C .

Aber es scheint, daß noch weitere metallurgische Entwicklungsarbeit hier lohnend ist und dem Einsatz vergüteter legierter Stähle bis -70°C für Hochdruckverfahren neue Lösungen erschließen kann.

b) Austenitische Stähle

Für den Einsatz bis nahe an den absoluten Nullpunkt (¹) sind — neben Kupfer und Aluminium sowie deren speziellen Legierungen — vor allem austenitische CrNi-Stähle als geeignet erkannt worden. Austenitische Stähle besitzen kubisch flächenzentrierte Gitterstruktur (face-centered cubic crystal structure) und bleiben bei entsprechender Legierungszusammensetzung und Erschmelzungsweise stabilaustenitisch.

Auch die austenitischen Stähle werden auf ihre Eignung für Apparate für tiefste Temperaturen nach ihrem Zähigkeitsverhalten bei tiefen Temperaturen ausgewählt. Dehnung, Einschnürung, das Verhältnis von Streckgrenze (0,2 %-Grenze) zu Festigkeit, Wechselfestigkeits- und Dauerstandswerte sind — neben den Werten für Wärmeleitfähigkeit und Wärmeausdehnung die wichtigsten Kenngrößen, auch für geschweißte Verbindung von austenitischen Stählen (²).

Die Kerbschlagzähigkeit hat für austenitische Stähle — ähnlich wie für Kupfer — nicht die Bedeutung wie für ferritische Stähle, weil die austenitischen Stähle keine ausgeprägten Übergangstemperaturen und somit keine Sprödbrechneigung zeigen. Dagegen haben gekerbte Zugproben — auch für austenitische Stähle — Bedeutung erhalten und sind von guter Aussagefähigkeit, auch über die austenitische Schweißverbindung (³).

Eine Apparatur für Zugversuche, wie sie ebenfalls im Labor des Verfassers entwickelt (⁴) und verwendet wird, ist in Bild und Schema in der Anlage wiedergegeben.

Mit dieser Apparatur können runde oder flache Proportionalstäbe entsprechend den deutschen Prüfnormen oder mit 2"-Meßlänge — analog den amerikanischen Probeformen — untersucht werden. Für Untersuchungen bei -253°C (flüssig H_2) besitzt die Prüfapparatur die erforderlichen besonderen Schutzeinrichtungen. Die Prüfstäbe sind völlig von flüssigem H_2 bzw. flüssigem Helium umgeben. Durch die Kühlbadgröße ist schnellste Wärmeableitung der während der Versuche entstehenden inneren Erwärmung der Zugstäbe gewährleistet.

Einige Spannungs-Dehnungsdiagramme (¹) ausgewählter Austenitstähle sind in Abbildungen diesem Bericht beigegeben.

Das Spannungs-Dehnungsdiagramm des Austenitstahls (1.4541) zeigt bei flüssigem He (-269°C) zahlreiche zickzackartige auf- und absteigende Lastabfälle im Kurvenverlauf.

Derartige Unstetigkeiten können wohl als plötzlich auftretende Versetzungen (dislocations) und auch als unstetige Austenit-Martensitumwandlung gedeutet werden. Bei den Versuchen, bei denen eine harte elektronische Zugprüfmaschine verwendet wird, sind diese plötzlichen Lastabfälle unverfälscht und können z.T. als („Knarzen“) Geräusche ähnlich dem bekannten „Zinngeschrei“ akustisch vernommen werden. Messungen der Proben vor und nach dem Versuch — z.T. bei Abbruch der Prüfung, ohne den Prüfstab zu zerstören — zeigten magnetische Zonen im Bereich der Verformung des Probestabs, obwohl die unbelasteten Proben über die gesamte Länge vor

(¹) Zur Zeit : $1,7^{\circ}\text{K}$ erreichbar mit supraliquidem Helium.

(²) Dagegen sind Kerbzug- und Kerb(schlag)biegeprüfungen von Bedeutung für die Untersuchung der Schweißgutzone, in denen Ferritbildner die reine Austenitstruktur beeinflussen.

(³) Schutzrechte sind beantragt. Bauart : Bäumler — Mayer.

(⁴) Weitere Detailbefunde aus noch laufenden Untersuchungen sollen in der Diskussion auf dem Kongreß gezeigt werden.

dem Versuch, auch in den Schweißzonen, unmagnetisch waren. Derartige Erscheinungen konnten dagegen nicht an CrNi-Stahl mit mehr als 19 % Ni beobachtet werden.

Aus den Zugversuchen bei Flüssig-He oder Flüssig-H₂ kann anhand dieser un stetigen Spannungsdehnungskurven auf den Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Stahls oder bestimmter Schweißgut zonen, auf Verformungsgrade des Stahls und evtl. auf Spannungshäufungen geschlossen werden.

Der austenitische Typ 1.4541 (ähnlich AISI Typ 321) (1) war bisher der in Deutschland am meisten verwendete Austenit für Tieftemperaturapparaturen. Dieser Stahl besaß als titanstabilisierter (Ti = 5 x C %) Austenit den Vorzug einer höheren Streckgrenze (0,2 %-Grenze : 25 kg/mm²) als die unstabilisierten niedrig bzw. extraniedrig gekohlten Austenitstähle. Nach den neuesten metallurgischen Entwicklungen kann für diesen Stahl leider nur noch mit ähnlichen niedrigen Streckgrenzenwerten (0,2 %-Grenze : 21 kg/mm²) gerechnet werden wie für die low und extra-low-carbon Typen.

Besonderes Interesse haben deshalb die neuen Entwicklungen gewonnen, austenitische Stähle mit höheren Festigkeits- und Streckgrenzenwerten herzustellen. Dies wird durch spezielle Legierungsgestaltung angestrebt, z.B. durch Legierungen mit Stickstoff, oder kann durch eine besondere Warmkaltverfestigung erreicht werden (2).

In der Abbildungsbeigabe zu diesem Bericht sind Ergebnisse an N₂-legiertem Austenit bei +20 °/—196 ° und —269 °C wiedergegeben.

NB : Es sind in dem letzten Jahr eine ganze Fülle von höherfesten N₂-legierten Austeniten von verschiedenen Herstellern entwickelt worden, die sich z.T. nur geringfügig in Analyse und den mechanischen Güte werten unterscheiden. Es wäre sehr zu begrüßen und ist wohl ein Gebot der Wirtschaftlichkeit, hier recht bald eine Beschränkung durch Typenbereinigung zu treffen. Diese Auslese erscheint als sehr nützliche Aufgabe für die ISO und wird sowohl den Interessen der Hersteller als auch der Verarbeiter dieser Stähle dienen. Durch rechtzeitige Vereinbarungen sollte verhindert werden, daß nicht eine ähnliche große Palette von „höherfesten Austeniten“ den Markt belastet, wie es bei den Feinkornstählen schon geschehen ist.

Interessant erscheint auch eine vergleichende Gegenüberstellung in graphischer Darstellung von Kupfer, einer ausgehärteten AlZnMg-Legierung und von 2 austenitischen Stählen in drei charakteristischen Kenngrößen bei tiefen Temperaturen.

Hier soll in der Abbildung gezeigt werden, welche Eigenschaften konkurrierende Werkstoffe gegenüber Stählen für tiefste Temperaturen aufweisen.

Im Zusammenhang mit der Entwicklung hochfester Austenite ist für die Anwendung dieser Stähle im Tieftemperaturapparatebau wichtig, das Verhalten dieser Stähle unter statischer und pulsierender Dauerbeanspruchung zu kennen. In einer Apparatur, die ebenfalls vom Verfasser und seinem Mitarbeiter (Herr Franz Bäuml er) entwickelt wurde, können Kriechversuche bei Temperaturen bis Flüssig-He durchgeführt werden (vgl. Abb. der Anlage).

Untersuchungen über das statische und dynamische Langzeit(kriech)verhalten bei tiefen Temperaturen sind für Schrauben, Stützkonstruktionsteile und in Verbindung mit Pulsierversuchen für Druckbehälter von Bedeutung, die bei tiefen Temperaturen Druckwechselbeanspruchungen ausgesetzt sind (vgl. Abb. der Anlage). Außerdem muß das Verhalten dieser Stähle bei zeitweilig einwirkenden höheren Temperaturen untersucht sein, denn verschiedene Apparate teile von Tieftemperaturanlagen müssen bei den Auftauen oder bei dem Regenerieren von Füllmassen mehrstündig oder einige Tage Temperaturen über +150 ° bis +500 °C ausgesetzt werden und

(1) Der Einfluß verschiedener Mo-Gehalte bei CrNi-Stahl 4541 wird z.Z. in einigen Versuchsreihen im Labor des Verfassers bei tiefsten Temperaturen (Flüssig-N₂, -H₂, -He) untersucht. Hierbei werden vergleichende Untersuchungen an glatten und gekerbten Zugstäben durchgeführt. Es ist beabsichtigt, über die etwa Ende Juni abgeschlossenen Versuchsreihen auf dem Kongreß in Ergänzung zu dem vorliegenden Beitrag zu berichten.

(2) Über weitere Ergebnisse aus eigenen, noch laufenden Versuchen, insbesondere von Langzeitkriechversuchen, kann vom Verfasser, in Ergänzung zu vorstehenden Ausführungen, in der Diskussion am Stahlkongreß ergänzend berichtet werden.

sollen dabei ihre weitere Funktionsfähigkeit (z.B. Dichtheit der Flanschnungen) bei tiefen Temperaturen nicht verlieren.

Einige besondere Vorteile für den Einsatz austenitischer Stähle sollen noch abschließend erwähnt werden.

1. Rotationssymmetrische Bauteile für Tieftemperaturanlagen wie Behälter, Tanks und Rohrleitungen, die aus austenitischen Stählen gefertigt werden, werden üblicherweise nur in Wandstärken ausgeführt, die keine nachträgliche Wärmebehandlung erforderlich machen.
2. Um Fertigungsspannungen abzubauen, können durch entsprechende Kaltreckung, evtl. unter Flüssigkeitsdruck, austenitische Bauteile plastisch gereckt werden. Dabei kann der Streckgrenzen- und Festigkeitswert des ganzen Bauteils in genau begrenztem Maße erhöht werden und, da die Dehnung groß bleibt (siehe Diagramme auch bei tiefen Temperaturen), die Sicherheit des Bauwerks sogar gesteigert werden. Eine allgemeine Anwendung dieses Verfahrens wird vorläufig durch das Fehlen einer internationalen Vereinbarung in den Druckbehälterrichtlinien erschwert. Die wirtschaftliche Bedeutung der Methode ist aber außer Zweifel. Deshalb sollte möglichst bald eine internationale Kommission für dieses Verfahren Richtlinien erstellen.

3. Zusammenfassung

Für die Auswahl von Stählen für sehr tiefe Temperaturen werden Prüfeinrichtungen und -methoden beschrieben. Es wurde versucht zu erklären, daß die Eignung von Stählen durch ihr Formänderungsvermögen für tiefste Temperaturen (bei der angestrebten tiefsten Einsatztemperatur) bestimmt wird. Dieses Formänderungsvermögen wird durch Bestimmung von Streckgrenze, Festigkeit, Dehnung, Einschnürung, Langzeitkriech- und Wechselfestigkeitsprüfungen ausreichend gekennzeichnet.

Anstelle von Kerbschlagprüfungen treten bei austenitischen Stählen besser Kerbzugversuche. Stähle mit ausgeprägten Übergangstemperaturen wie sie bei ferritischen Stählen bei Spröbruchversuchen bekannt wurden, erscheinen für Temperaturen unter $-140^{\circ}/-170^{\circ}\text{C}$ nicht geeignet. Überwiegend sind austenitische Stähle für Einsatztemperaturen unter $-120^{\circ}/-170^{\circ}\text{C}$ zu wählen. Eine bedingte Ausnahmestellung (bis -195°C) kommt nur dem 9 % Ni-Stahl zu, dessen Schweißung jedoch noch nicht befriedigend gelöst scheint.

Von besonderer Bedeutung erscheinen in Zukunft die N₂-legierten Austenite mit höheren Streckgrenzwerten (35 kg/mm² und mehr) für sämtliche Arten von Bauteilen für Temperaturen bis 1,7°K. Durch eine internationale Vereinbarung sollte das Verfahren zum Kaltrecken von austenitischen Behältern anerkannt und geregelt werden.

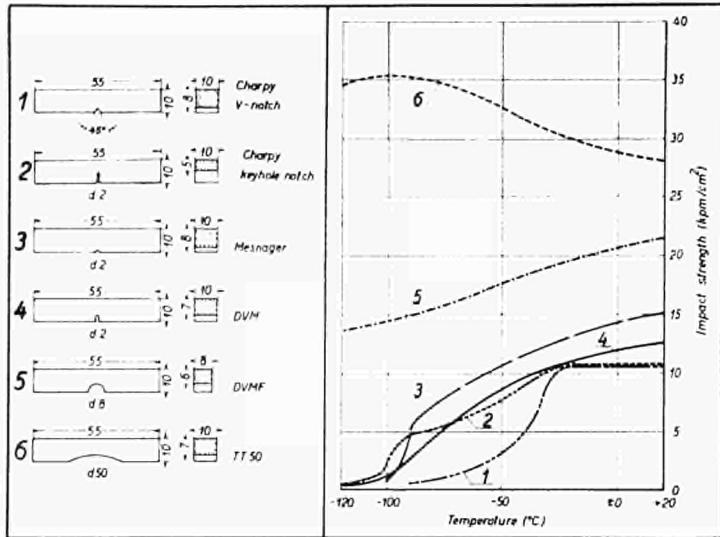


Abb. 1 — C-Stahl: Einfluß der Probenform

Abb. 2 — Kerbschlagzähigkeitskurven von 4 verschiedenen Probenformen

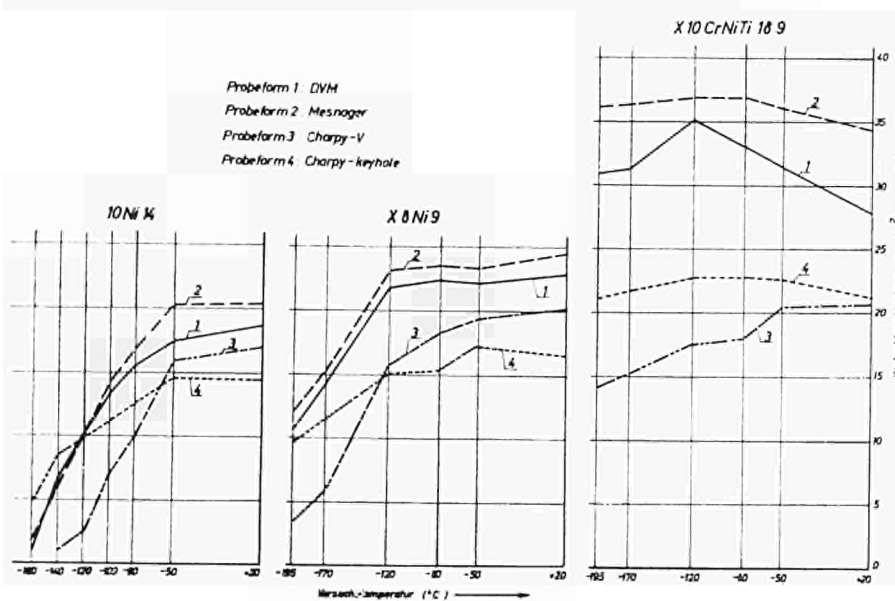


Abb. 3 — Fahrbare Tieftemperatureinrichtung für Kerbschlagproben. Prüftemperatur bis -195°C



Abb. 4 — Prüfvorrichtung für Zugversuche bis -195°C

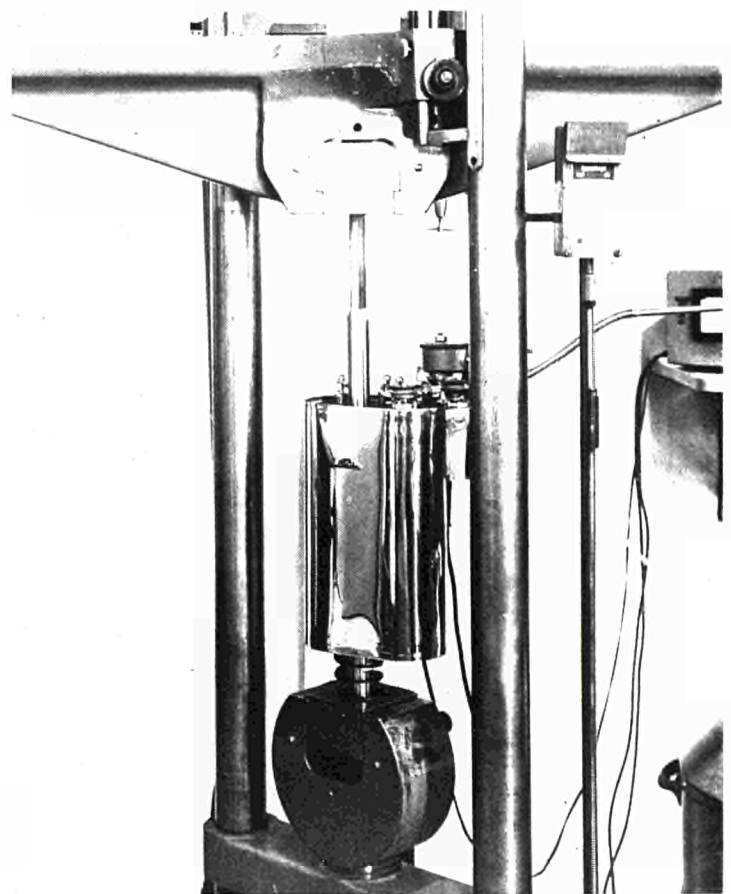
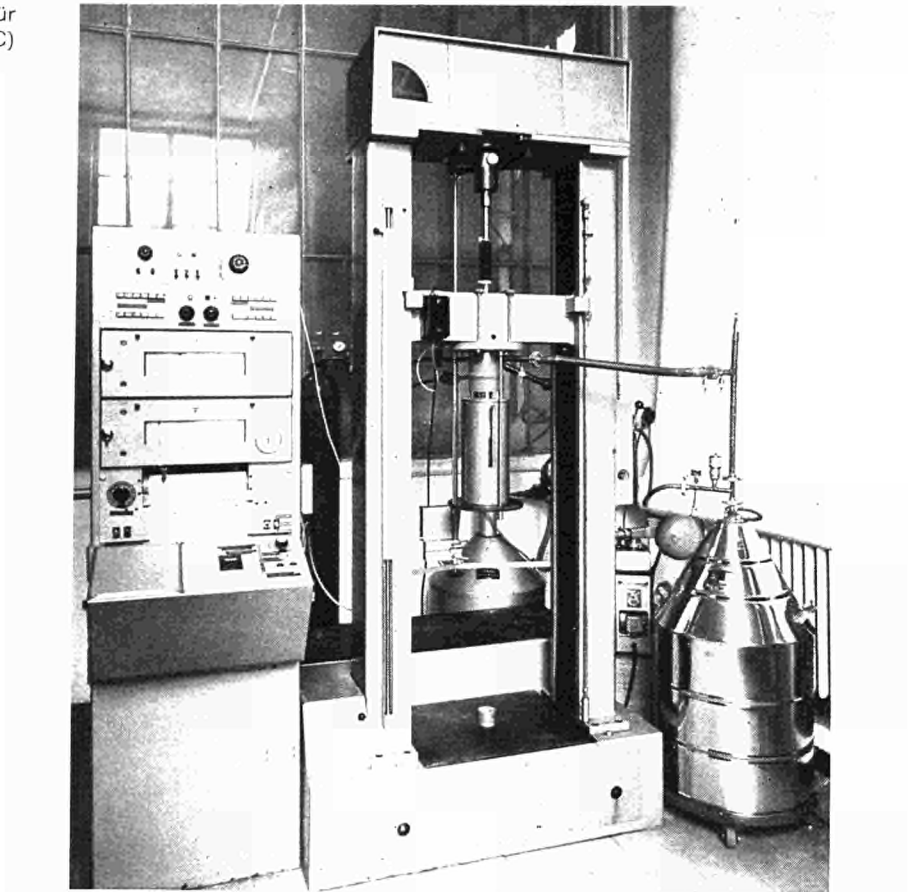


Abb 5 — Tieftemperatureinrichtung für Zerreiversuche bei fl. He (-269°C)



Siedepunkte einiger Stoffe (760 mm Hg)							
He	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	versch. Stoffe	
-269	-252,8	-195,8	-183	-161,4	-103,9	-80	
						-50	-10 °C
							versch. Stle
							TT-Stle
							FK-Stle
							35Ni-Stl
							5Ni-Stl
							9Ni-Stl
							austenitischer Stl, N ₂ leg aust Stl
							Schrauben, Mtern
							5Ni-Stl
							1,5 Ni-Stl
							austenitischer Stl, N ₂ leg aust Stl
							Gutcke
							niedrig legierter Stlgu
							unlegierter Stlgu
							austenitischer Stlgu

Abb. 6 — Anwendungsbereiche der fr die Tieftemperaturtechnik wichtigsten Stle

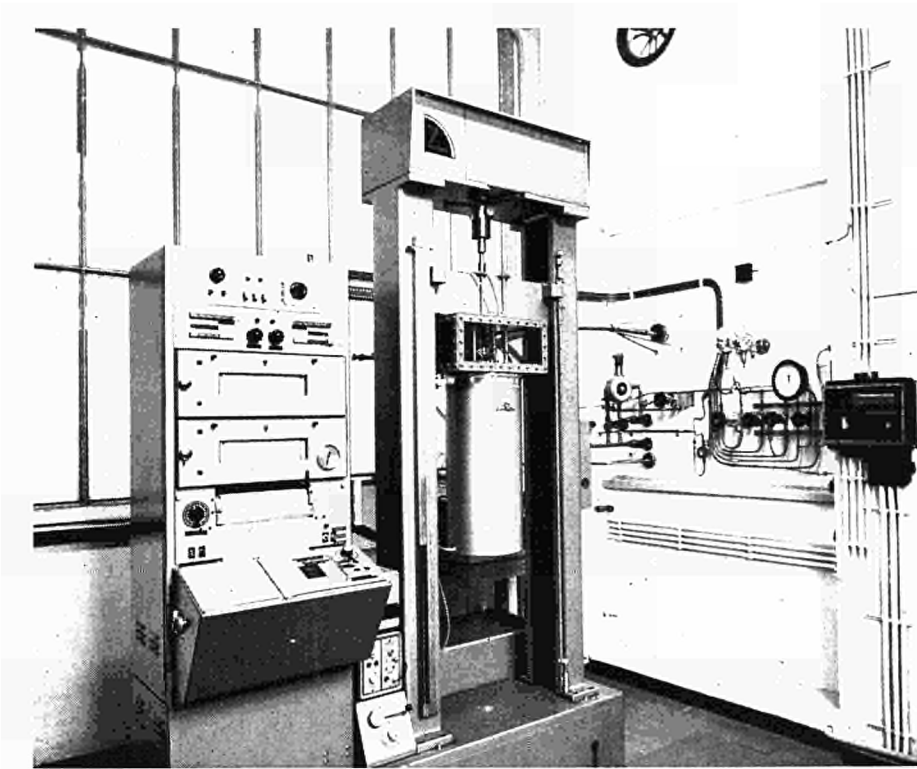


Abb. 7 — Tieftemperatureinrichtung für Zerreiversuche bis fl. He (N_2 , Ne, H_2)

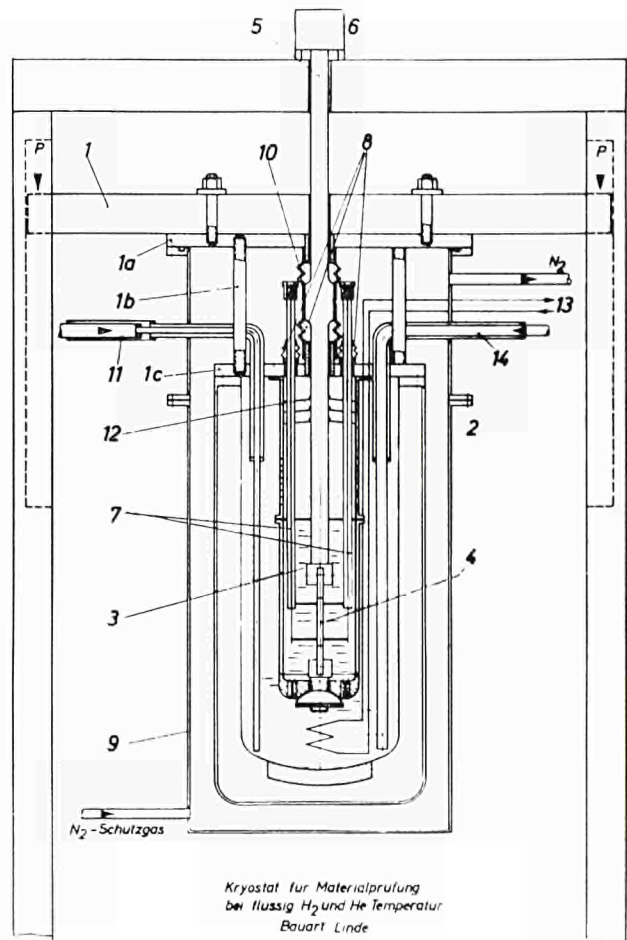


Abb. 8 — Schema zur Tieftemperatureinrichtung für Zerreiversuche bis fl. He

- 1 Querhaupt der Zugprüfmaschine
- 1a und 1c Druckplatten
- 1b Stehbolzen
- 2 Vakuumisoliertes Metalldewar
- 3 Druckzylinder
- 4 Probestab
- 5 Zugstange
- 6 Kraftmedose
- 7 Dehnungsaufnehmer
- 8 und 10 Gummibge
- 9 Schutzmantel
- 11 und 14 Vakuumisolierte flexible Rhre
- 12 Strahlenschutzblenden
- 13 Rohrschlange
(vakuumisoliertes Rohr fr Gasaustritt
ist in der Skizze nicht eingezeichnet)

Kryostat fr Materialprfung
bei flssig H_2 und He Temperatur
Bauart Linde

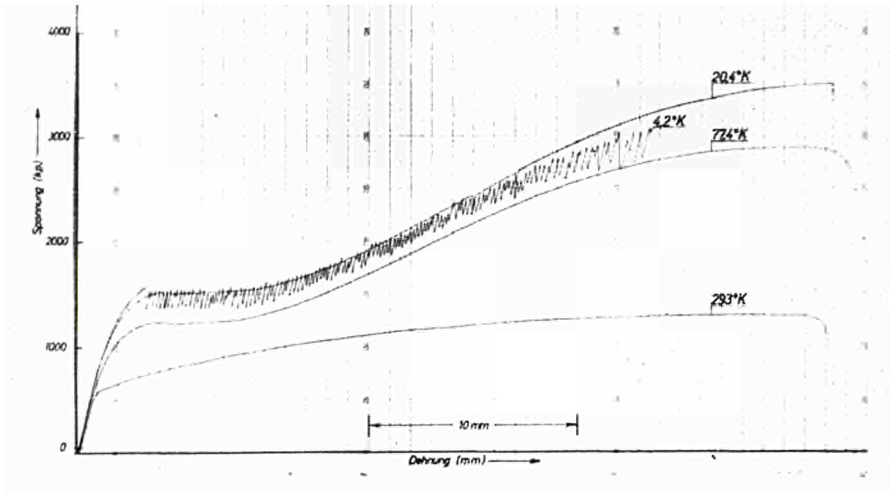


Abb. 9 — Spannungs-Dehnungsdiagramme von X 10 Cr-NiTi 18 9 (ungeschweißt)

X 10 CrNiTi 18 9

(ungeschweißt - Längsproben)

Versuchstemperatur	°K	293	77,4	20,4	4,2
Streckgrenze	kp/mm ²	29,7	36,6	44,4	44,9
Zugfestigkeit	kp/mm ²	69,5	153,2	186,2	160,5
Dehnung (auf 50 mm)	%	48,9	42,0	39,1	27,9

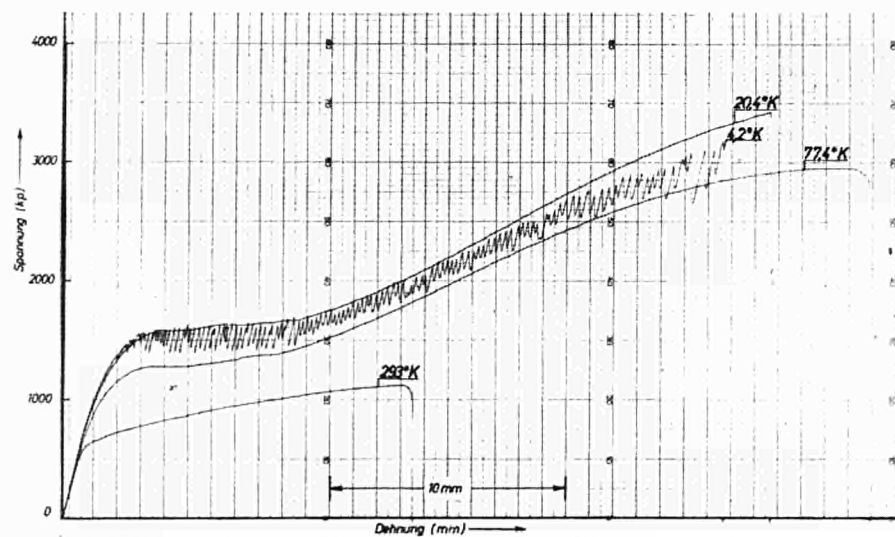


Abb. 10 — Spannungs-Dehnungsdiagramme von X 10 CrNiTi 18 9 (WIG-geschweißt mit Zusatzdraht X 5 CrNi 19 9)

X 10 CrNiTi 18 9

(WIG-geschweißt mit Zusatzdraht X 5 CrNi 19 9 - Längsproben)

Versuchstemperatur	°K	293	77,4	20,4	4,2
Zugfestigkeit	kp/mm ²	57,2	150,5	166,0	164,5
Dehnung (auf 50 mm)	%	18,9	37,2	29,2	28,3

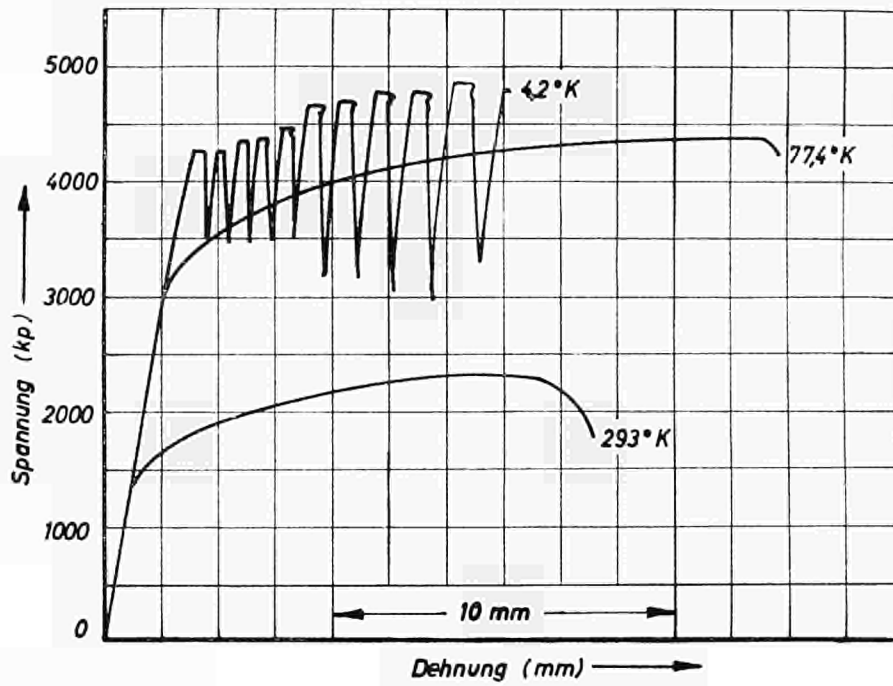


Abb. 11 — Spannungs-Dehnungsdiagramme von X 4 CrNiMoN 19 16

X 4 CrNiMoN 19 16

Versuchstemperatur	°K	293	77,4	4,2
Streckgrenze	kp/mm ²	46,0	104,2	140,0
Zugfestigkeit	kp/mm ²	82,5	156,5	172,2
Dehnung (5x d_0)	%	42,6	47,0	24,3

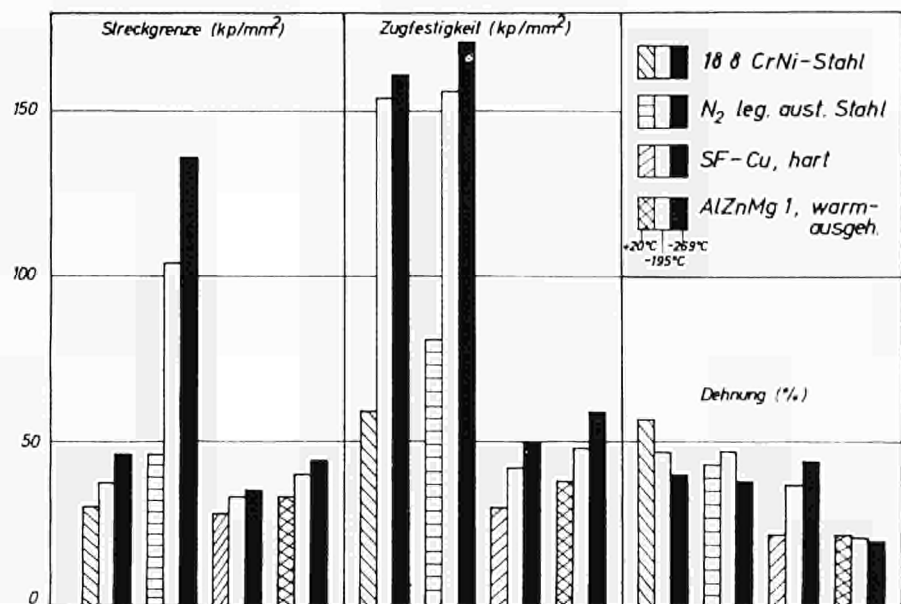


Abb. 12 — Mechanische Eigenschaften von verschiedenen Werkstoffen bei +20°, -195° und -269 °C

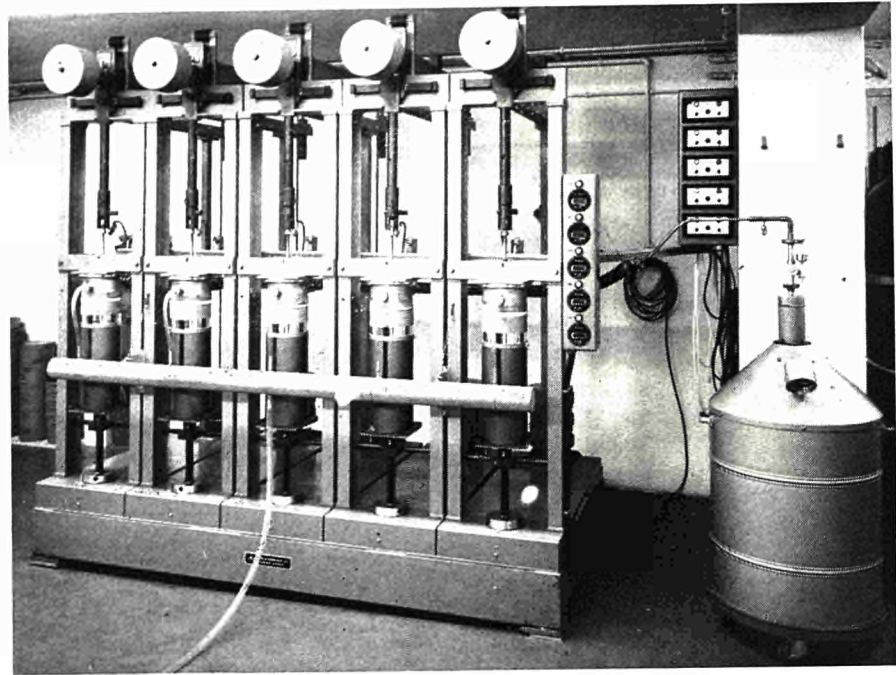


Abb. 13 — Apparatur für Dauerstandsversuche für Temperaturen bis -195°C

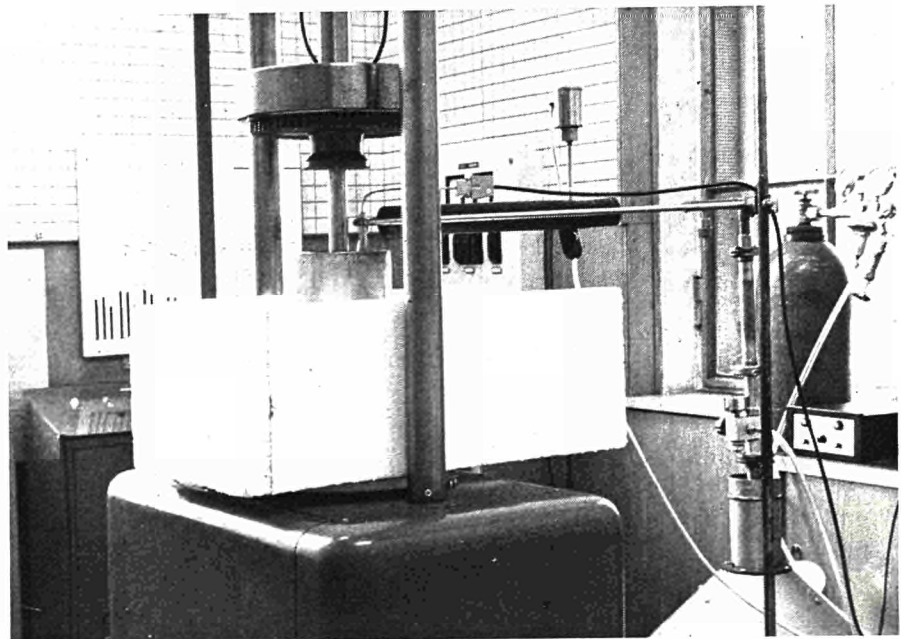


Abb. 14 — Apparatur für Wechselfestigkeitsuntersuchungen bis -195°C

M. J. CAILLAUD
Sous-directeur
Société métallurgique d'Imphy
Paris (France)

M. X. WACHE
Directeur du Centre de recherches
Société métallurgique d'Imphy
Imphy (France)

Utilisation de l'Invar cryogénique pour la réalisation des cuves de stockage et de transport maritime de gaz liquéfiés

Il est apparu que l'utilisation d'un alliage à bas coefficient de dilatation et conservant de bonnes propriétés de ductilité à froid permettrait d'apporter de nouvelles solutions dans la construction des cuves pour le stockage et le transport maritime des gaz liquéfiés et, dès 1963, la Société métallurgique d'Imphy a étudié, en liaison étroite avec les Chantiers du Trait, puis avec Gaz-Transport, les problèmes posés par l'élaboration et la mise en œuvre de l'Invar, ferro-nickel à très faible coefficient de dilatation entre l'ambiante et les très basses températures.

Cet alliage, découvert avant le début du siècle par Ch. Ed. Guillaume, a été développé à Imphy pour la métrologie et les bilames, surtout aux températures voisines de l'ambiante. Depuis plusieurs années, des études ont été effectuées au centre de recherches de cette société pour étendre la connaissance des caractéristiques mécaniques et des diverses propriétés physiques de cette famille d'alliage au domaine des très basses températures.

Successivement, la réalisation d'un réservoir à Nantes, puis, courant 1967, la construction d'un propanier de 20 000 m³ par la CNIM à la Seyne-sur-Mer, puis la mise en chantier de 2 méthanières de 70 000 m³ à Malmö par Kockums, ont attiré l'attention sur la validité des techniques utilisant des membranes minces en Invar, techniques étudiées — brevetées — et mises au point par Gaz-Transport, en coopération avec Gaz de France.

Au cours de cet exposé, nous indiquerons d'abord comment ces techniques se distinguent des autres modes de construction des cuves cryogéniques.

Nous rappellerons ensuite les caractéristiques principales de l'Invar cryogénique et nous terminerons par une étude particulière des propriétés de ductilité à haute température pouvant influencer les caractères de soudabilité.

I. Aperçu sur les techniques Gaz-Transport à membranes minces en Invar

On sait qu'il y a deux types de techniques utilisées actuellement pour les transporteurs de gaz liquéfiés

- les cuves autoporteuses
- les cuves intégrées ou à membranes

Dans la première, les cuves sont à parois métalliques épaisses et résistantes. Les alliages utilisés qui sont, soit l'acier à 9 % Ni, soit un alliage d'aluminium, ont des coefficients de dilatation tels que, pour éviter les contraintes internes dues aux contractions entre l'ambiante et les températures d'utilisation (—160 °C pour le méthane), on prévoit des artifices de construction entraînant de graves sujétions.

La mise à froid de ces cuves épaisses nécessite parfois plusieurs jours pour éviter des gradients thermiques élevés — ce qui entraîne des immobilisations et un défaut de souplesse d'utilisation.

Ces cuves d'un poids très grand, en alliages qui doivent conserver leur ductilité à basse température, sont d'un prix très élevé.

Pour ces diverses raisons, les générations actuelles de navires pour gaz liquéfiés ont des cuves intégrées. Les citernes sont alors constituées par la coque du navire et comportent une ou plusieurs couches isolantes revêtues chacune d'une membrane mince (barrière) assurant l'étanchéité mais ne supportant pas la pression.

Ces membranes peuvent être gaufrées dans un sens ou dans deux directions rectangulaires, de façon à absorber par leurs ondulations les dilatations et contractions thermiques.

Dans le système Gaz-Transport ces membranes sont en Invar, alliage à 36 % Ni, ductile à basse température et à très faible coefficient de dilatation. De ce fait les gaufrages sont inutiles, ce qui élimine toutes les difficultés de construction liées à ce procédé et permet un sondage automatique.

La figure 1 donne une coupe perspective d'un navire méthanier à revêtement intégré qui fait l'objet des brevets Gaz-Transport. Elle montre le positionnement des caissons de l'isolation primaire et secondaire.

Les membranes planes en Invar cryogénique sont montées comme indiqué sur la figure 2. Elles sont constituées par des virures planes, de largeur 0,400 m comme les boîtes isolantes qui ne comportent aucun joint transversal (longueur 30 m environ). Les bords sont relevés à angle droit. Chaque caisson primaire comporte une glissière fixe G en Invar, fixée le long de l'un de ses flancs (fig. 3). Une virure mobile M est engagée dans les languettes de tous les caissons d'une même file (voir fig. 2).

La virure est intercalée entre les glissières mobiles de deux files de caissons adjacentes (fig. 4 - 5 - 6 et 7). On soude ensemble soit par fusion, mais de préférence par résistance à la molette, les bords relevés de deux virures adjacentes et la glissière mobile intercalée.

Le mode de tenue des virures secondaires est analogue.

Pour faciliter ces opérations de relevage des bords des virures et de la soudure sur les languettes, les bandes d'Invar sont fournies avec des tolérances de flèches extrêmement faibles sur la longueur de 30 m — moins de 1 mm. Cette tolérance serrée a nécessité des procédés de fabrication particuliers.

Pour mieux comprendre l'intérêt des cuves intégrées avec membranes minces (0,5 mm d'épaisseur) en Invar, rappelons les trois types de contraintes qui se développent dans les cuves à gaz liquéfiés.

Ces problèmes de résistance mécanique se posent aussi bien pour les navires construits suivant la technique autoporteuse que suivant la technique intégrée, mais la nature des efforts est différente sans que l'on puisse toujours — comme pour la technique Gaz-Transport — donner un poids à chacun des paramètres :

σ_p tension due à la pression hydrostatique du gaz liquéfié

σ_c tension due à la contraction du métal entre l'ambiante et la température d'utilisation

σ_f due à la flexion longitudinale du navire.

Examinons en détail chacune de ces contraintes :

1) σ_p est maximale dans les cuves autoporteuses.

Dans le système de cuves intégrées à membrane gaufrée, la pression exercée sur les ondulations non soutenues engendre une contrainte qui ne peut être calculée, mais qui n'est pas négligeable.

Par contre, cette tension est en principe nulle dans les cuves intégrées à membrane en Invar non gaufrée puisque toutes les charges sont alors supportées par l'isolation contre laquelle la membrane reste appliquée.

2) σ_c due à la contraction est une traction égale à

$$E \cdot \alpha \cdot \Delta T$$

E = module de Young en kg/mm²

α = coefficient moyen de dilatation entre l'ambiante et la température du gaz liquéfié

ΔT = différence de température entre l'ambiante et la température du gaz.

Si les membranes sont constituées en un alliage cryogénique tel que le 9 % Ni, AG 4 ou un 18/8 ct, si cette membrane est rigidement fixée à ses extrémités, les contraintes thermiques libérées par la mise à froid sont voisines de la limite élastique du métal, ce qui ne peut être admis.

Une solution consiste dans le gaufrage dans deux directions orthogonales, ce qui, pour une membrane de 1 mm en 18/8 entraîne dans la formule ci-dessus un module de Young fictif qui a été estimé à 200 kg/mm². D'où des contraintes thermiques faibles, mais des difficultés de fabrication.

L'utilisation de membranes minces en Invar pour lesquelles α est inférieur à $2,10^{-6}$, entraîne pour un méthanier des contraintes statiques qui sont certainement inférieures à

$$14\,000 \times 2,10^{-6} \times 180 = 5 \text{ kg/mm}^2$$

extrêmement faibles pour un métal dont la limite élastique à -160° est de l'ordre de 40 kg/mm².

3) σ_f intervient de façon plus importante dans les navires à technique intégrée que dans ceux à technique autoporteuse, car dans le premier cas il y a une liaison plus intime entre les cuves et la coque du navire.

Dans la technique Gaz-Transport, l'Invar, du fait de la valeur relative de son module de Young, subit des contraintes de flexion qui ne sont que les 2/3 de celles de l'acier de la coque, ce qui est extrêmement favorable.

Par ailleurs, les mesures effectuées sur des pétroliers, par l'enregistrement pendant une année des contraintes de flexion dans le pont du navire, montrent que les conditions limites de houle ne sont atteintes qu'un très petit nombre de fois pendant la vie du navire et, dans ces conditions, les contraintes maximales dans les membranes correspondent à des conditions limites qui ne peuvent être assimilées à des contraintes de fatigue.

Donc, dans la technique de cuve intégrée Gaz-Transport avec membrane d'Invar :

σ_p est nulle

σ_c est très basse, et

σ_f est amoindrie

par la valeur relativement faible du module.

Il est important de noter que les membranes minces (0,5 mm d'épaisseur) entraînent un tonnage relativement faible d'Invar, ce qui fait qu'un méthanier, avec membrane d'Invar, contient moins de Ni qu'un méthanier à cuve autoporteuse en acier à 9 % Ni, ce qui au total entraîne une économie de métal noble et un prix inférieur des cuves.

II. Propriétés générales de l'Invar cryogénique (1)

Nous examinons les propriétés particulièrement intéressantes pour l'emploi aux basses températures et d'abord la dilatabilité.

1. Dilatation

La figure 8 résume les travaux de Ch. Ed. Guillaume : elle montre comment varie le coefficient de dilatation à 20 °C des ferro-nickels, le minimum se trouve sensiblement à 35,5 de Ni.

Cette anomalie correspond, on le sait, à la disparition progressive du magnétisme qui s'accompagne d'une contraction compensant partiellement la dilatation normale. Cette contraction est d'une amplitude exceptionnelle pour l'Invar.

Après disparition du magnétisme, c'est-à-dire au-dessus de 250 °C, la dilatabilité redevient

(1) Nous remercions particulièrement M^{me} M. Palmier et MM. J. Durr, M. Gard, R. Idasiak, du centre de recherches, qui ont contribué efficacement aux études des chapitres II et III.

normale. Au-dessous de l'ambiante, jusqu'aux très basses températures, elle reste très faible (fig. 9).

Entre 0 et -180°C pour des coulées industrielles nous garantissons un coefficient moyen de $1,5 \pm 0,5 \cdot 10^{-6}$. Des mesures statistiques précisent comment ce coefficient varie avec la teneur en nickel (fig. 10).

Une relation de la forme

$$\alpha = (0,5 \% \text{ Ni} - 16,45) \cdot 10^{-6}$$

est applicable, mais il faut noter les dispersions liées aux écarts inévitables pour les autres éléments et aux erreurs sur les dosages.

L'anisotropie du coefficient de dilatation dans le sens long et dans le sens travers d'une bande laminée à froid d'épaisseur 0,5 mm, puis recuite, est extrêmement faible. Les mesures ci-après le montrent :

$$\begin{array}{l} \text{Echantillon n}^{\circ} 1 \text{ Recuit} \\ \text{Echantillon n}^{\circ} 2 \text{ Recuit} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \alpha_m = 0,96 \cdot 10^{-6} \text{ en long} \\ \alpha_m = 0,91 \cdot 10^{-6} \text{ en travers} \\ \alpha_m = 0,95 \cdot 10^{-6} \text{ en long} \\ \alpha_m = 1,01 \cdot 10^{-6} \text{ en travers} \end{array} \right.$$

2. Caractéristiques mécaniques

2.1. Essais statiques effectués sur des bandes d'épaisseur 0,5 mm et 1,5 mm.

Les valeurs minimales obtenues sur coulées industrielles sont rassemblées ci-après :

Eprouvettes lisses

Température d'essai	$E_{0,2}$ kg/mm ²	R kg/mm ²	A %
Ambiante	28	47	30
-196°C	61	87	30

A titre indicatif, sur éprouvette entaillée (éprouvette plate largeur 3,5 mm, profondeur des 2 entailles 0,75 mm, angle 60° , $r = 0,10$ mm), la résistance à la rupture est de 52 kg/mm² à l'ambiante et 97 kg/mm² à -196°C . L'effet d'entaille caractérisé par le rapport des résistances à la rupture sur éprouvettes entaillée et lisse demeure voisin de 1,10 à 1,20 aussi bien à l'ambiante qu'à -196°C , ce qui traduit l'absence de fragilisation à basse température. Sur les tôles convenablement adoucies l'anisotropie est très faible.

2.2. Effet d'un séjour prolongé à la température de l'azote liquide

2.2.1. Eprouvettes de traction

Il était essentiel de s'assurer que les propriétés ainsi déterminées n'étaient pas affectées par un séjour prolongé à très basse température. Des éprouvettes ont été tractionnées après des séjours de 20, 100, 200 et 1 000 heures dans l'azote liquide. Pour accroître la sévérité

de l'essai, la traction a été effectuée sur éprouvette entaillée à la température de l'azote liquide. Les résultats donnés dans le tableau montrent que les propriétés de l'Invar cryogénique ne sont pas modifiées par un séjour prolongé dans l'azote liquide, même en se référant à des critères sévères comme la sensibilité à l'entaille.

Durée du séjour dans l'azote liquide	Température d'essai	Essais de traction sur tôle de 1,5 mm				
		Type d'éprouvette	E _{0,2} kg/mm ²	R kg/mm ²	A % L = 5,65 √ ^s	RE/RL
0	—196 °C	Lisse Entaillée	61,1	88,4 101,7	40,2	1,15
20 h	—196 °C	Lisse Entaillée	61,5	88,2 102,1	41,7	1,16
100 h	—196 °C	Lisse Entaillée	59,4	87,8 99,7	42,3	1,14
200 h	—196 °C	Lisse Entaillée	58,8	87,0 100,8	40,9	1,16
1000 h	—196 °C	Lisse Entaillée	60,5	87,8 102,5	39,6	1,17

2.2.2. Essai de résilience sur produits intermédiaires

Sur éprouvette Charpy V qui comporte une entaille en V à 45°, dont le rayon à fond d'entaille est de 0,25 mm, les valeurs de résilience ci-après confirment que l'Invar est à l'abri des ruptures fragiles à basse température et qu'un séjour prolongé est sans effet sur ces propriétés :

Température d'essai	Durée du séjour dans l'azote liquide	Résilience Charpy V kg/cm ²
Ambiante		24,2-26,3
—196 °C	0	13,8-15,7
	20 h	12,7-13,8
	100 h	13,8-14,3
	200 h	13,5-13,8
	1000 h	14,1-14,3

2.3. Variation des propriétés avec le coefficient d'érouissage

Les figures 11 et 12 montrent comment E, R et A % varient à l'ambiante et à —196 °C après

des écrouissages allant jusqu'à 70 % effectués à l'ambiante. La variation est tout à fait normale. On notera la valeur élevée de la capacité de déformation à -196°C malgré un écrouissage de 70 %.

2.4. Fatigue

Pour apprécier la tenue à la fatigue en pleine tôle et sur bandes soudées, des machines de flexions alternées ont été spécialement adaptées pour réaliser ces essais sur des éprouvettes de 0,5 mm d'épaisseur à l'ambiante et dans l'azote liquide.

Les éprouvettes de fatigue prélevées dans les tôles recuites industriellement n'ont subi aucune préparation de surface avant essais. Les courbes de Wöhler à 20° et à -196°C , figures 13 et 14, montrent que les limites de fatigue sont respectivement de 23 kg/mm^2 à l'ambiante, et de 41 kg/mm^2 dans l'azote liquide.

Ces résultats obtenus à la fréquence de 1500 cycles/minute ne sont pas modifiés à la fréquence de 2400 cycles/minute. La fréquence de sollicitation n'a donc pas d'influence sensible.

D'autres essais ont été effectués pour déterminer la limite de fatigue sur éprouvettes tirées de soudures à clin, soit avec métal d'apport, soit sans métal d'apport. Compte tenu d'une dispersion liée à la forme géométrique du cordon de soudure, et plus accusée à -196°C qu'à la température ambiante, on a donné des limites de fatigue de l'ordre de 15 kg/mm^2 à la température ambiante et de 18 à 28 kg/mm^2 à -196°C : dans le cas le plus défavorable, la limite de fatigue demeure égale à 45 % de la limite de fatigue en pleine tôle.

3. Soudage

La soudure de bandes minces en Invar cryogénique peut être effectuée par résistance à la molette et c'est généralement la solution qui est utilisée pour les soudures des bords relevés de deux virures adjacentes et de la glissière mobile intercalée. On peut également utiliser les procédés TIG ou MIG avec ou sans métal d'apport, celui-ci devant alors de préférence être un Invar avec addition de Ti et Mn.

La troisième partie de notre exposé montrera que les difficultés rencontrées lors du soudage peuvent avoir pour origine des impuretés normalement présentes dans toute coulée industrielle, le soufre en particulier.

III. Amélioration de la capacité de déformation à chaud de l'Invar par des additions diverses

Ce problème a d'abord été abordé en étudiant le mécanisme de fragilisation à chaud par différentes impuretés connues et contrôlées. On a ensuite étudié l'action d'antidotes, tels que V, Zr, Ti, U, Nb. On a enfin considéré l'incidence de ces additions sur le grossissement du grain dans la zone de transition des soudures.

III.1. Domaine de fragilité à chaud de l'Invar — Influence du soufre :

III.1.1. Mise en évidence de la fragilité à chaud :

Le métal de départ provient de coulées de laboratoire de 10 kg dont les analyses sont résumées dans le tableau 1 (coulées 1 et 2).

Toutes les coulées, à teneur réduite en désoxydant et désulfurant (C, Si, Mn...), ont été forgées en plat de 60 x 15 mm.

La striction d'éprouvettes tractionnées à températures échelonnées de l'ambiante à 1000°C sert

de critère pour apprécier la capacité de déformation. Les conclusions seraient qualitativement les mêmes si l'on basait l'interprétation sur l'allongement total.

Les éprouvettes ont subi sur ébauches un traitement de trempé à l'huile à 1100 °C maintenu 1 heure. La vitesse de traction était sensiblement la même dans tous les cas, soit 0,1 % s⁻¹. Les essais sont faits à l'air.

La figure 15 montre que la solution solide FeNi 36 % présente un minimum accusé de ductilité vers 700° (striction voisine de 40 %), et que cette fragilité est sensiblement augmentée lorsque le soufre croît (la striction est de 30 %).

III.1.2. Aspect des joints en relation avec la fragilité :

Le mécanisme de cette fragilisation par le soufre a été observé sur métal non corroyé, élaboré dans les mêmes conditions que précédemment, mais *en supprimant toute introduction de manganèse et de silicium* (aux dépens de la forgeabilité, d'où l'obligation d'étudier le métal à l'état de lingot). La désoxydation est faite uniquement par le carbone ajouté d'entrée sous forme de graphite.

Trois teneurs en soufre échelonnées ont été étudiées. Le tableau 1 donne l'analyse des coulées (coulées 3, 4, 5).

La figure 16 montre que le soufre abaisse la ductilité dès la température ambiante. L'usinage des éprouvettes de traction de la coulée la plus riche en soufre (jusqu'à 200 ppm) n'a pas été possible.

Une très faible capacité de déformation subsiste dans toute l'échelle des températures, jusqu'à 1000° avec 27 et 89 ppm de soufre. Les ruptures sont intergranulaires.

L'examen en microscopie électronique des surfaces de rupture d'échantillons rompus à la température de l'azote liquide a permis de mettre en évidence un phénomène de striation des joints de grains.

La planche 1 montre l'évolution de l'aspect des joints avec la teneur en soufre : lorsque la teneur en soufre augmente, la proportion de joints de grains striés augmente ; simultanément, on observe des précipités intergranulaires plus importants et en plus grand nombre. L'examen à la microsonde des répliques avec extraction effectuées sur ces joints a permis de déceler la présence de soufre.

La microscopie optique, après attaque par immersion dans une solution à 10 % de persulfate d'ammonium (planche 1), montre en plus de la précipitation intergranulaire un effet intracrystallin ; celui-ci s'accroît lorsque la teneur en soufre augmente. Il peut s'agir d'une véritable précipitation ou d'une décoration, par ségrégation, des défauts du réseau.

Ces structures observées sur éprouvettes de traction ne semblent pas être fonction de la température d'essai, et peuvent donc être considérées comme stables dans un large domaine de température.

Des coulées réalisées, dans les mêmes conditions avec des teneurs en phosphore échelonnées entre 100 et 200 ppm et avec une teneur minimale en soufre, montrent que les phénomènes sont qualitativement les mêmes qu'avec le soufre seul, figure 16 (coulées rep. 22, 23, 24, tableau 1).

III.2. Influence d'additions d'éléments désulfurants :

III.2.1. L'élaboration des coulées d'étude de 10 kg a été faite au four Balzers sous vide et parfois sous argon. La composition des coulées figure au tableau 1. Ces coulées comprennent deux groupes différents pour le mode de désoxydation.

Désoxydation au Mn, et au Si

— une coulée témoin repère 1 à bas soufre (S = 20 ppm) dont la striction à 700° est de 40 % ;

- une série de coulées repérées 2, 6, 7, 9, 11, 13 à soufre relativement élevé avec additions diverses : Mn, Ti, Mg, U. Dans ces coulées où les précipitations de sulfures sont abondantes, on cherche à les obtenir sous forme peu gênante pour la forgeabilité ;
- une série de coulées repérées 8, 10, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 25 où les teneurs en soufre sont faibles. Les concentrations en éléments métalliques sont généralement peu importantes, l'un des buts étant d'éliminer la fragilisation due au soufre par des additions faibles ne risquant pas de dépasser la limite de solubilité dans la matrice FeNi, ou d'augmenter notablement la dilatabilité à basse température.

Désoxydation par le carbone seul

- coulées repérées 3, 4, 19, 20, 21 à soufre variable élaborées sans addition de silicium, ni de manganèse.

III.2.2. *Les essais de traction à chaud* sont effectués dans les mêmes conditions que précédemment, soit sur métal corroyé, soit sur métal à l'état de lingot.

L'étude du métal non corroyé, en conservant les ségrégations d'impuretés, permet d'exagérer les phénomènes intergranulaires dus à celles-ci et de les observer plus facilement en micrographie.

III.2.3. *Influence des différents éléments sur la capacité de déformation :*

— *Manganèse* (fig. 17)

Une haute teneur en manganèse, dont on sait qu'elle favorise la formation d'un film continu de sulfure de manganèse intergranulaire, a un rôle néfaste sur la striction.

— *Magnésium* (fig. 18)

Avec un soufre faible, le magnésium fait baisser rapidement la capacité de déformation. La non-solubilité du magnésium dans le FeNi intervient vraisemblablement dans cette action. Avec un soufre élevé, une partie du magnésium se trouve décanté sous forme de sulfures et la diminution de ductilité est moindre.

— *Vanadium et Aluminium* (fig. 19)

Ces deux éléments accentuent sensiblement le minimum de ductilité.

— *Uranium* (fig. 20)

La concentration en atomes pour cent d'uranium est très faible, de l'ordre de 0,024 %. Malgré cette faible teneur, on constate une amélioration sensible de la ductilité ; à 700° on a encore 57 % de striction.

L'addition d'uranium dans les alliages Fe-Ni est couverte par le brevet « Société métallurgique d'Imphy, brevet français n° 1 465 578, du 30-11-1965 ».

L'uranium fixe le soufre sous forme de sulfure US très lourd, s'éliminant partiellement par descente au fond du creuset, le reste présentant une forme globulaire stable moins dangereuse que le sulfure sous forme de film intergranulaire.

— *Titane* (fig. 21)

Avec soufre faible et une teneur en titane de 0,12 % (rep. 25), l'amélioration est quasi nulle.

Il faut atteindre une teneur de 0,80 % pour que le titane améliore nettement la ductilité dans le domaine de 700 °C. A ce moment la striction n'est jamais inférieure à 60 %. Avec soufre et manganèse élevés, le rôle inhibiteur du titane est encore plus marqué (comparaison des coulées 6 et 7, fig. 17 et 21).

— *Zirconium* (fig. 22)

Avec un soufre faible, des teneurs de 0,04 à 0,18 % améliorent la ductilité de manière importante puisque la striction n'est jamais inférieure à 60 %. Pour le métal désoxydé au carbone (fig. 23), l'amélioration est encore plus spectaculaire puisqu'on ne descend pas au-dessous de 70 % à 80 % de striction. Quelques éléments ont l'avantage, outre la suppression du domaine de fragilité vers les basses températures, d'augmenter la limite élastique à l'ambiante.

V augmente $E_{0,2}$ de 10 % avec 0,09 % V
Ti augmente 21 % avec 0,9 % Ti
Zr augmente 28 % avec 0,1 % Zr

Recristallisation dans la zone de transition des soudures :

Ces éléments, qui apportent une amélioration de la ductilité dans le domaine de 700°, ont également une influence limitative sur le grossissement du grain dans la zone de transition des soudures.

Des études portant sur l'action du zirconium, du titane, de l'aluminium, du vanadium, du calcium, du cérium, sur la recristallisation de tôles écrouies, montrent que le zirconium et surtout le titane retardent la recristallisation et freinent le grossissement du grain de façon appréciable (fig. 24). L'indice de grain ASTM passe de 3 sur l'Invar normal, à 5 en présence de Zr, après recuit à 1100°.

Des études analogues ont été poursuivies aux températures supérieures à 1000 °C, sur les facteurs de la fissilité du métal fondu pendant l'opération de la soudure ; elles ont fait ressortir la possibilité de recourir à une élaboration limitant la proportion des additions à un niveau compatible avec la faible dilatabilité de l'Invar.

Les études aux basses températures des caractéristiques mécaniques et physiques de l'Invar confirment que cet alliage peut être utilisé dans les vastes domaines ouverts par les stockages et les transports des gaz naturels liquéfiés.

Outre celle des navires, la technique des cuves intégrées à membranes minces d'Invar permet d'aborder la construction de réservoirs terrestres dans des conditions économiques intéressantes.

Il convient d'ajouter que l'Invar peut également être envisagé pour la réalisation des conduites terrestres de GNL et des travaux dans ce sens sont activement poussés.

Tableau 1

Alliage Fer-Nickel à 36 % Ni avec additions — Composition chimique

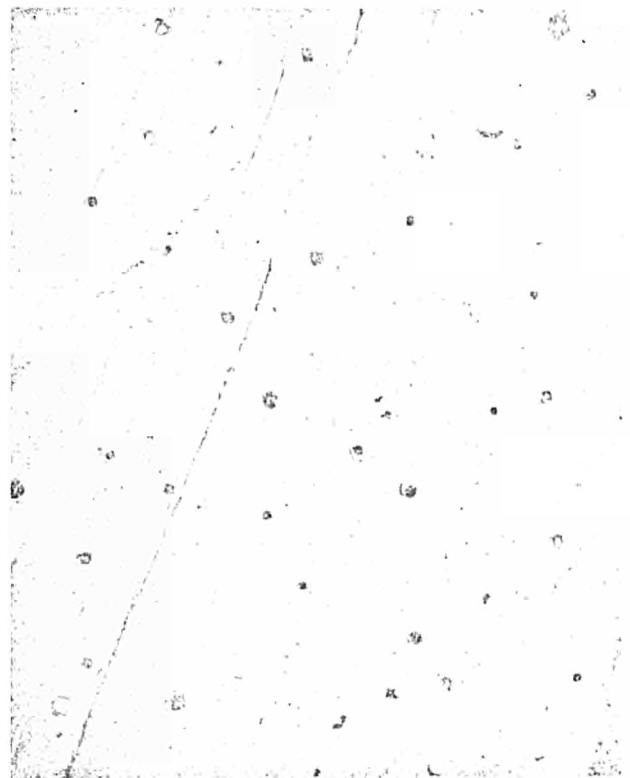
Coulée	Mode d'élaboration	Désoxydation	C ppm	Si %	S ppm	P %	Mn %	Ni %	Ti %	Mg %	U %	Zr %	Al %	V %
1	Argon	Mn-Si	99	0,08	20	0,006	0,24	35,92						
2	Argon	Mn-Si	144	0,08	128	0,007	0,23	35,92						
3	Vide	C	318	≤ 0,01	27	0,0031	tr	35,92						
4	Vide	C	300	≤ 0,01	89	0,0034	tr	36,09						
5	Vide	C	152	≤ 0,01	(121 ⁽¹⁾ (209 ⁽²⁾)	0,0031 0,0042	tr	35,92						
6	Argon	Mn-Si	216	0,10	139	0,007	3,05	35,92						
7	Argon	Mn-Si	172	0,08	132	0,008	3,00	35,92	0,96					
8	Argon	Mn-Si	178	0,09	31	0,008	0,24	35,92	0,87					
9	Argon	Mn-Si	152	0,09	89	0,007	0,24	35,92	0,88					
10	Argon	Mn-Si	142	0,10	13	0,008	0,24	35,92		0,04				
11	Argon	Mn-Si	64	0,08	118	0,008	0,23	35,92		0,03				
12	Argon	Mn-Si	222	0,08	32	0,010	0,25	35,92			0,10*			
13	Argon	Mn-Si	264	0,08	116	0,008	0,22	35,92			0,10*			
14	Vide	Mn-Si	240	0,08	< 30	0,009	0,24	36,27				0,09		
15	Vide	Mn-Si	200	0,09	< 30	0,015	0,23	36,85				0,18		
16	Vide	Mn-Si	400	0,10	< 30	0,006	0,26	36,10				0,04		
17	Vide	Mn-Si	300	0,09	< 30	0,009	0,20	36,39						0,09
18	Vide	Mn-Si	280	0,10	< 30	0,009	0,27	36,10					0,10	
19	Vide	C	178	≤ 0,01	18	0,0034	tr	35,92						
20	Vide	C	147	≤ 0,01	88	0,0030	tr	35,92						
21	Vide	C	240	≤ 0,01	153	0,0033	tr	35,91						
22	Vide	C	261	≤ 0,01	31	0,0091	tr	36,01						
23	Vide	C	310	≤ 0,01	28	0,0121	tr	36,00						
24	Vide	C	160	≤ 0,01	26	0,0189	tr	36,09						
25	Vide	Mn-Si	260	0,09	< 30	0,007	0,26	36,10	0,12					

(*) Teneur visée. (1) Prélèvement en périphérie. (2) Prélèvement à cœur.

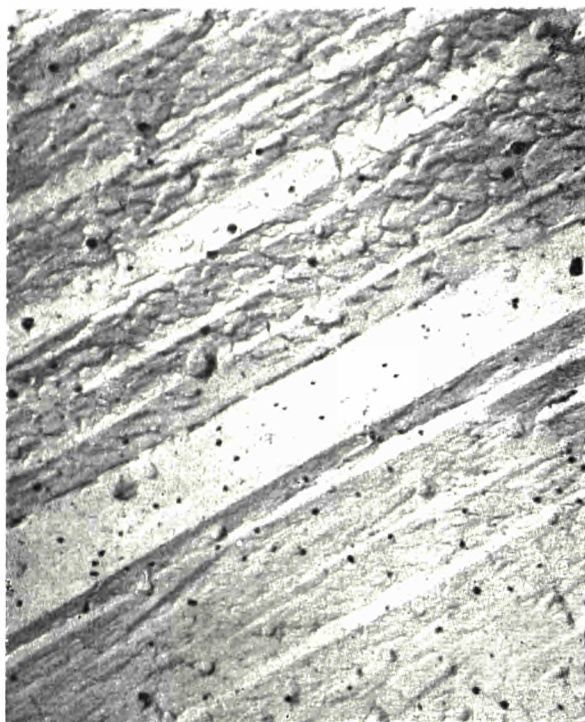


Coulée n° 4 (S = 89 ppm)
 × 500
 Joints en chapelet
 Ponctuation intercrystalline

Planche 1 — Microstructure de l'Invar : Evolution en fonction du soufre. Evolution des joints observés en microfractographie avec la teneur en soufre

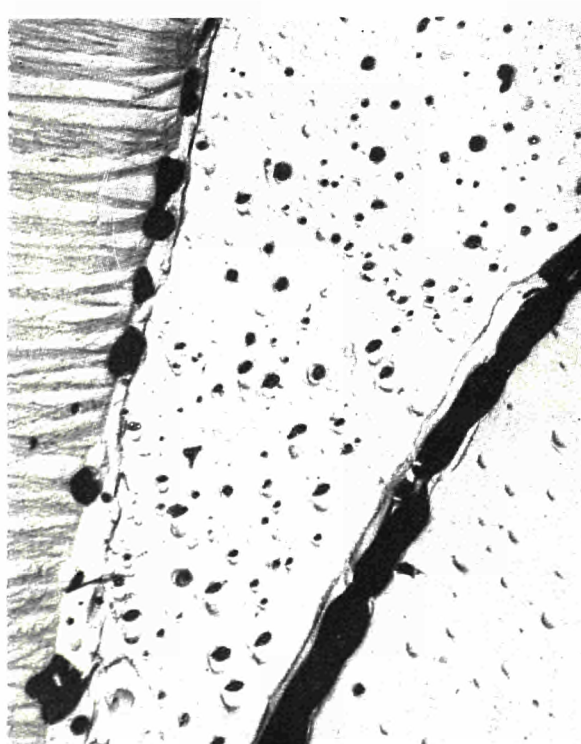


Coulée n° 3 (S = 27 ppm) × 4 000
 Striation aux joints des grains
 Quelques précipités



Coulée n° 4 (S = 89 ppm) × 4 000

Coulée n° 5 (S = 120, 209 ppm) × 4 000
Striation intense
Précipités nombreux



Revêtement intégré G.T.

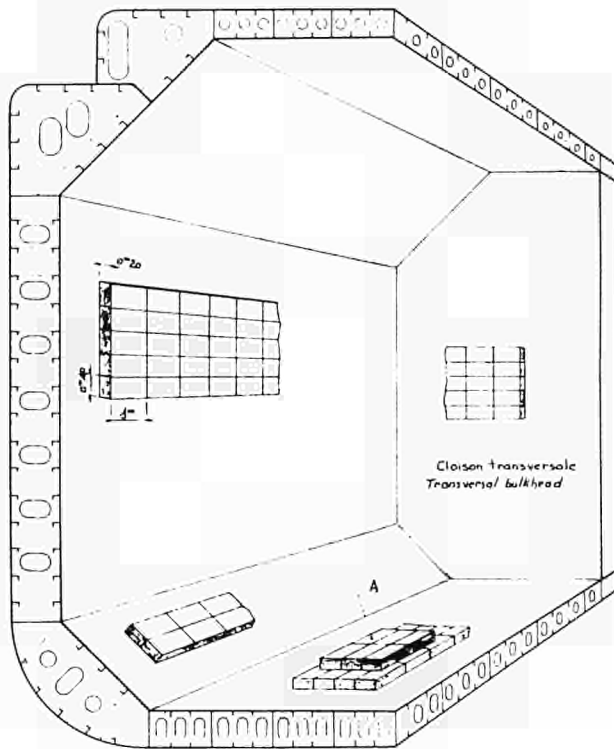


Fig. 1

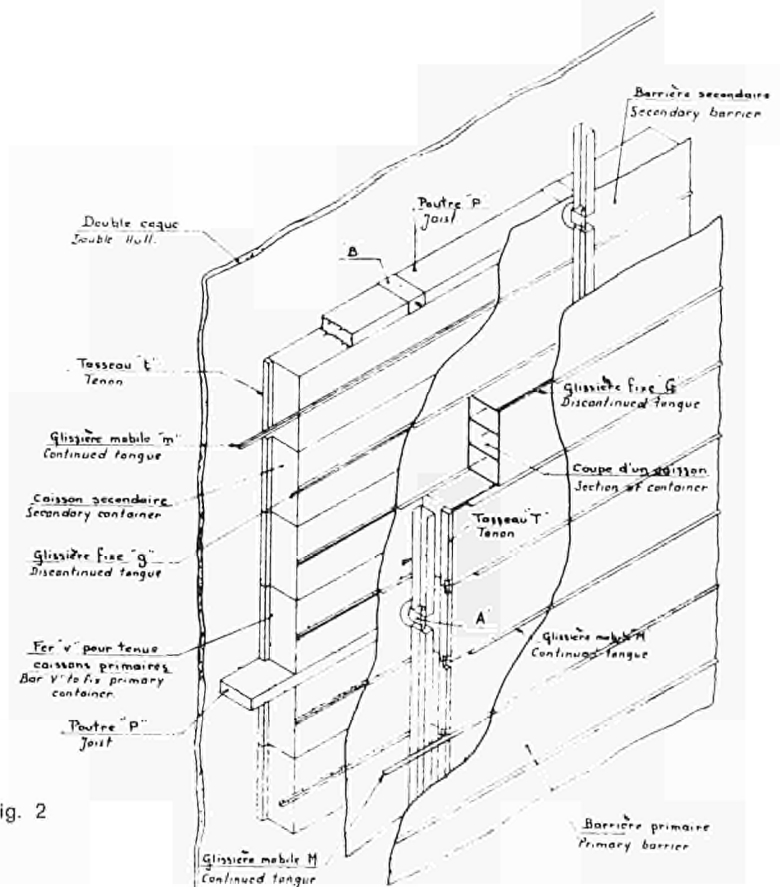


Fig. 2

Fig. 3

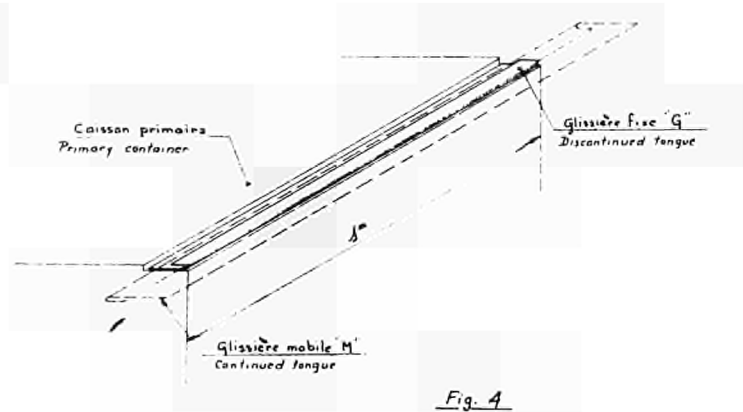


Fig. 4

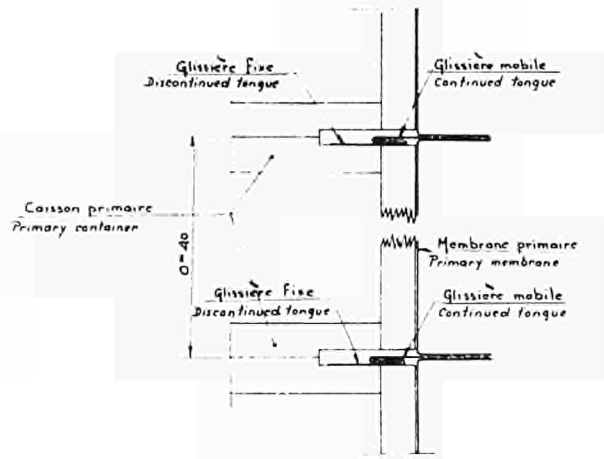


Fig. 5

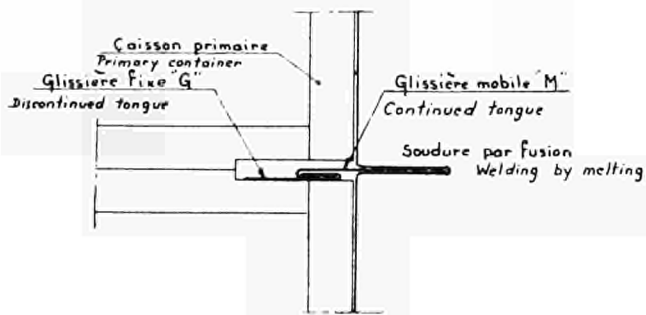


Fig. 6

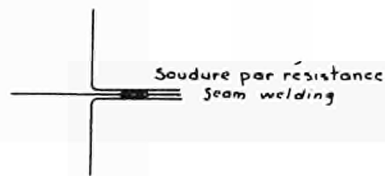
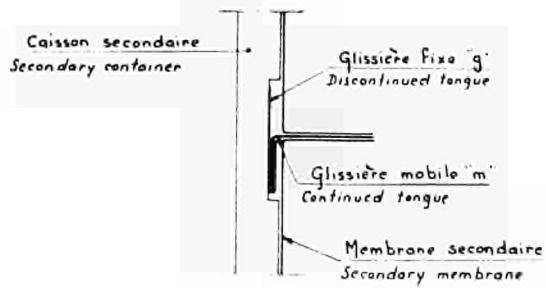


Fig. 7



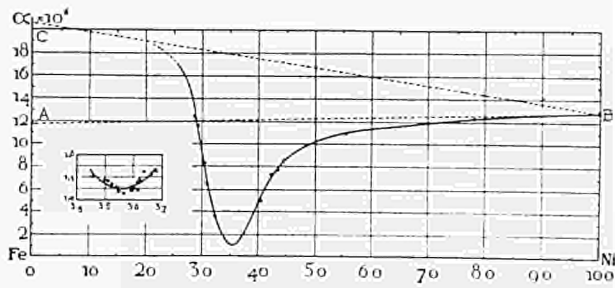


Fig. 8 — Dilatabilité à 20 °C des ferronickels réversibles

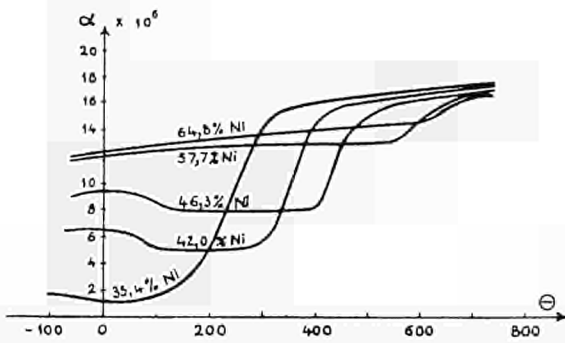


Fig. 9 — Variation du coefficient de dilatation vrai en fonction de la température pour quelques ferronickels

Fig. 10 — Variation du coefficient de dilatation en fonction de la teneur en Ni

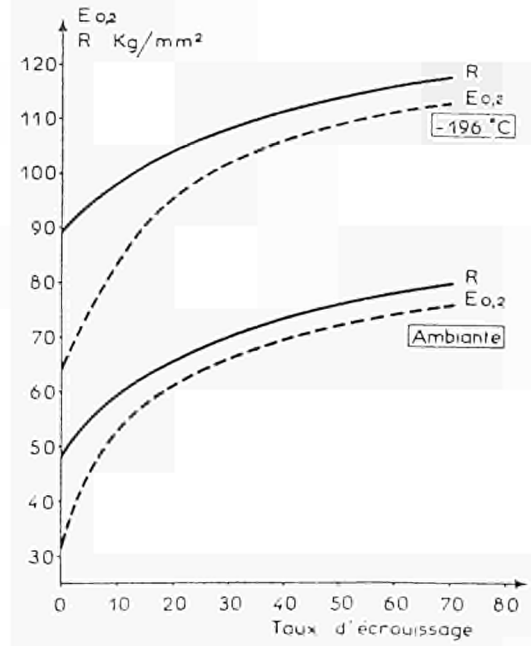
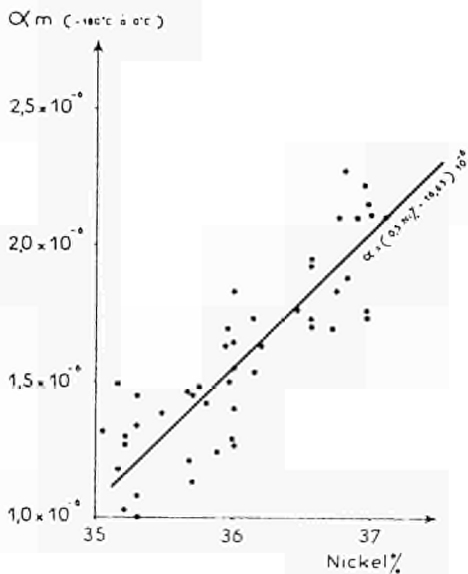
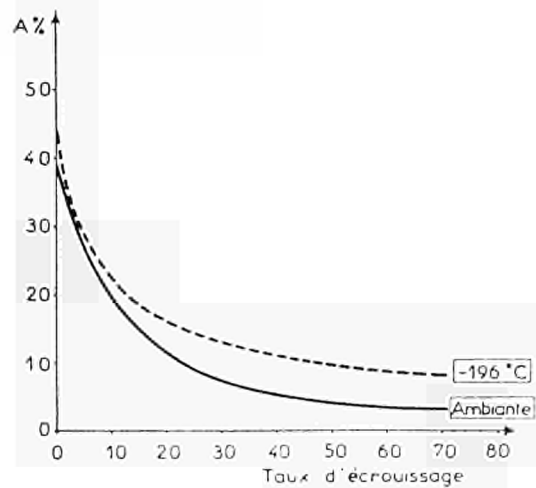


Fig. 11 — Influence de l'écroutissage sur les caractéristiques mécaniques

Fig. 12 — Influence de l'écroutissage sur les caractéristiques mécaniques



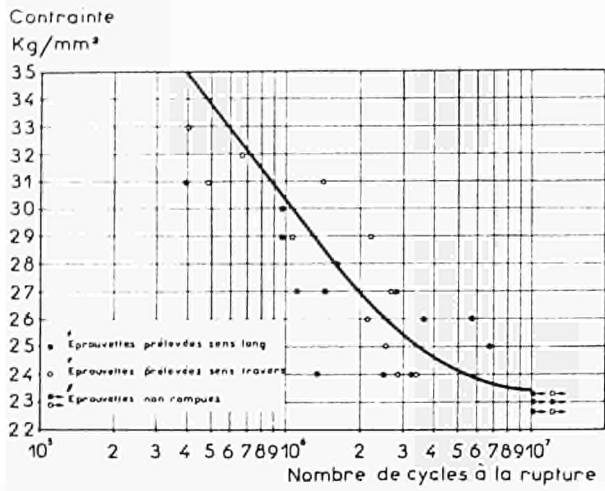


Fig. 13 — Essais de fatigue par flexion alternée (température ambiante)

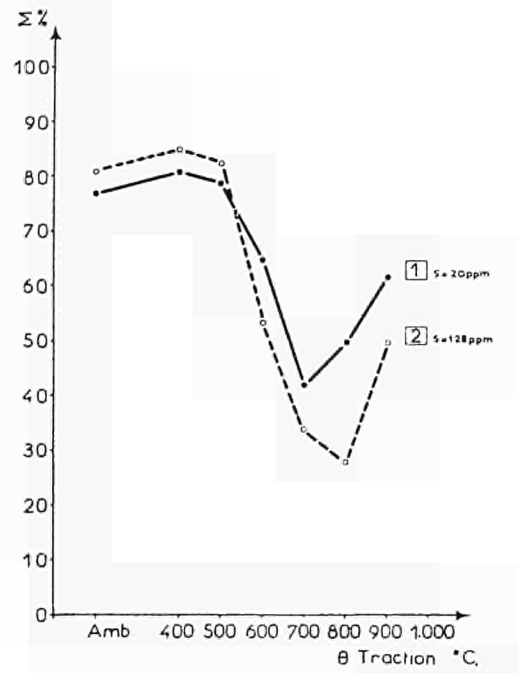


Fig. 15 — Influence du soufre (métal forgé désoxydé par Mn et Si)

Fig. 14 — Essais de fatigue par flexion alternée (température de l'azote liquide —196 °C)

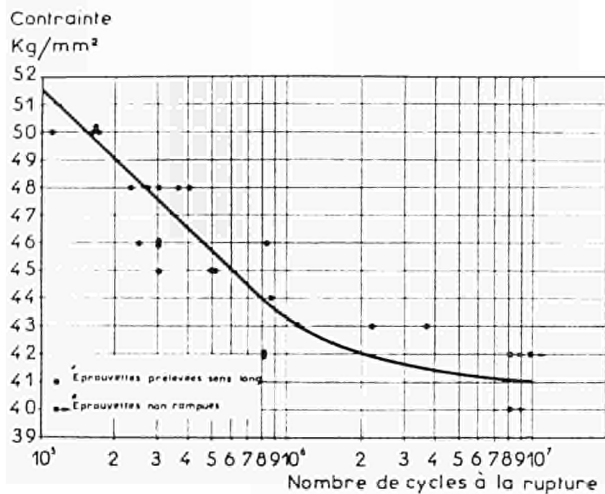
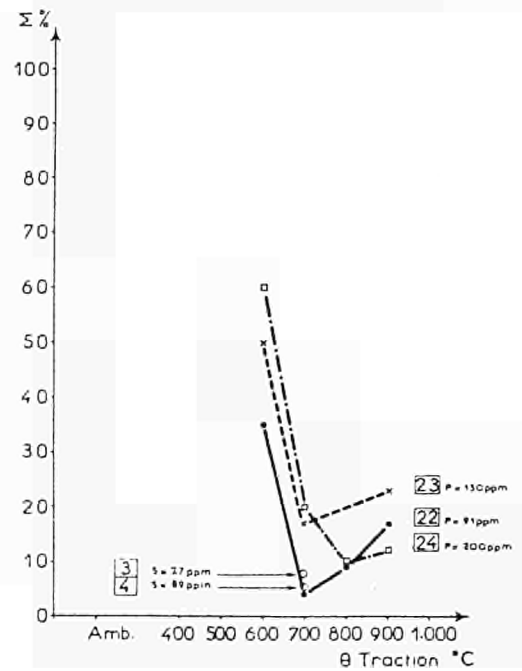


Fig. 16 — Influence du soufre et du phosphore (métal non corroyé désoxydé au C)



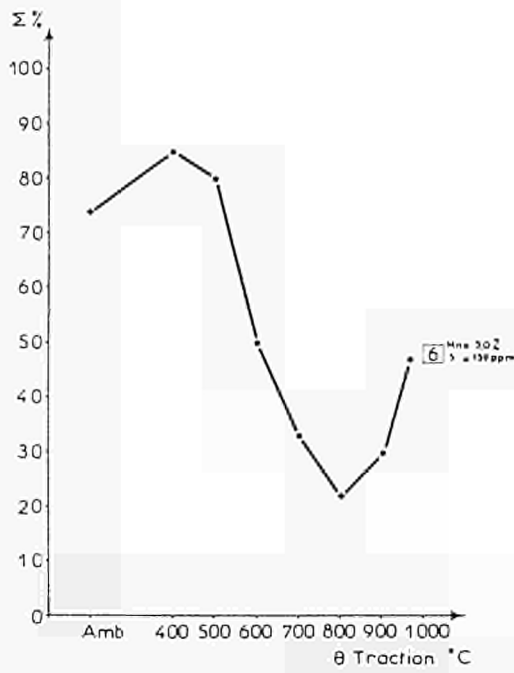


Fig. 17 — Influence du manganèse (métal forgé)

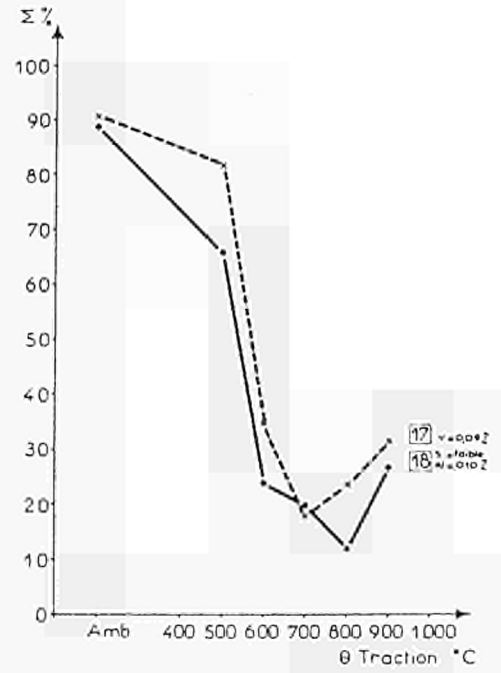


Fig. 19 — Influence du vanadium (métal forgé)

Fig. 18 — Influence du magnésium (métal forgé)

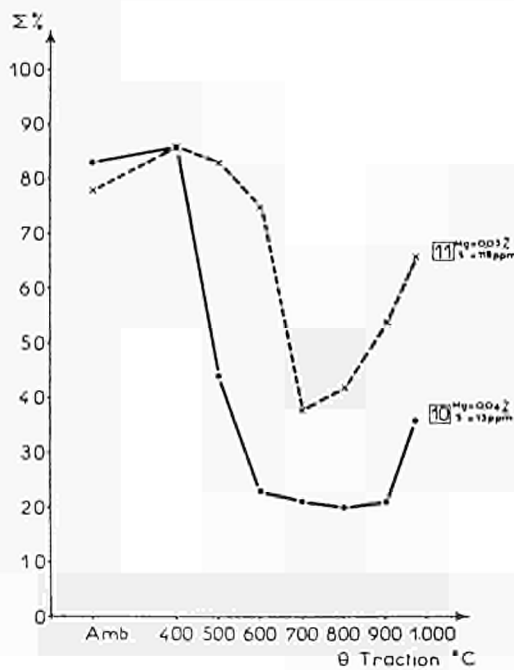
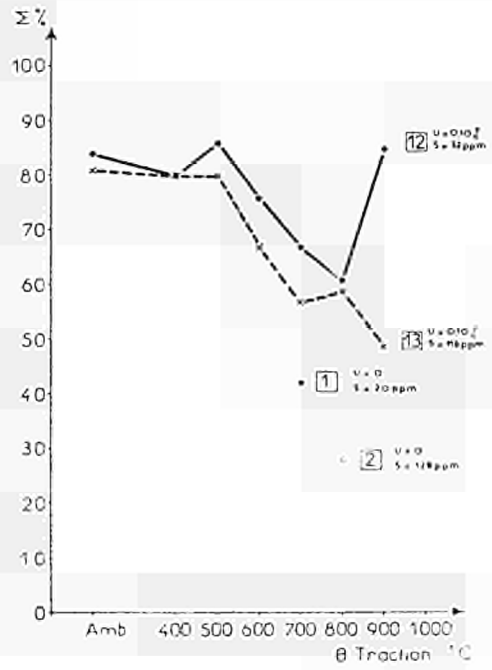


Fig. 20 — Influence de l'uranium (métal forgé)



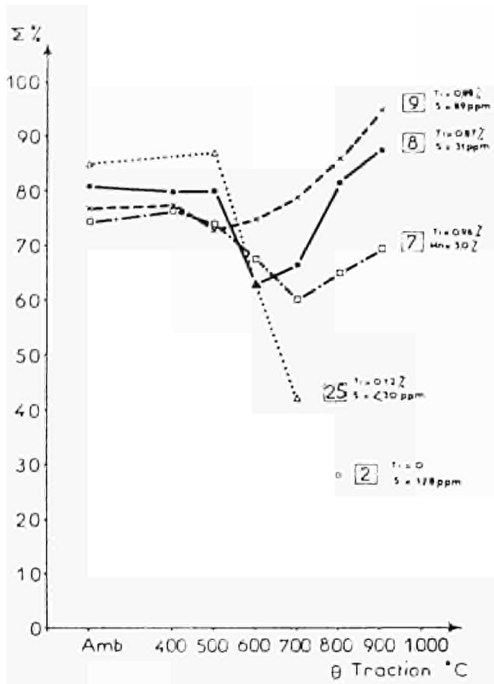


Fig. 21 — Influence du titane (métal forgé)

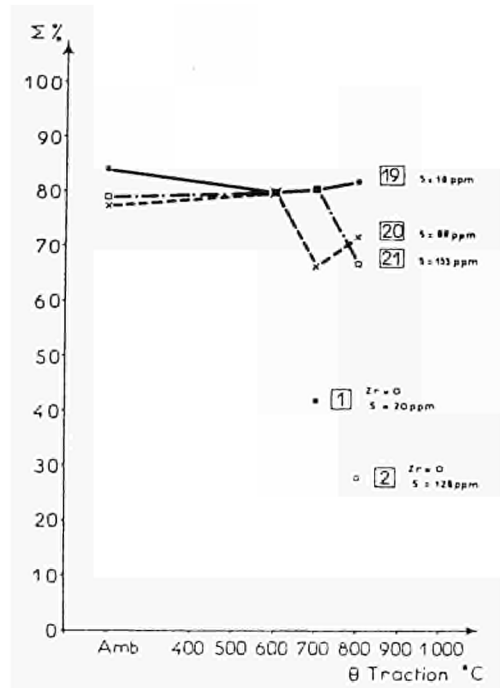


Fig. 23 — Influence du zirconium (métal forgé désoxydé au C)

Fig. 22 — Influence du zirconium (métal forgé désoxydé par Mn et Si)

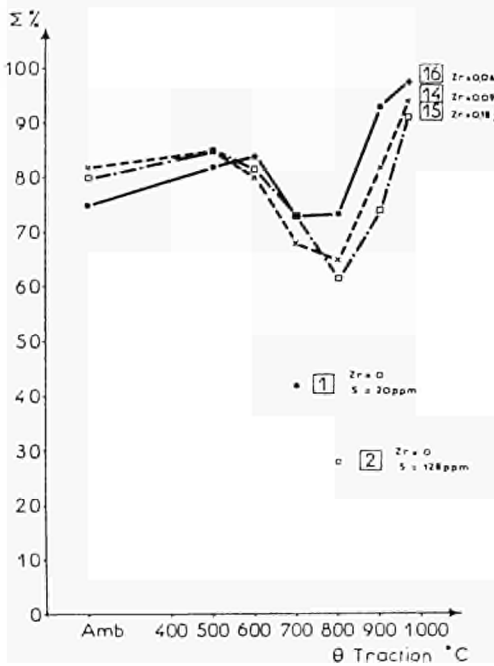
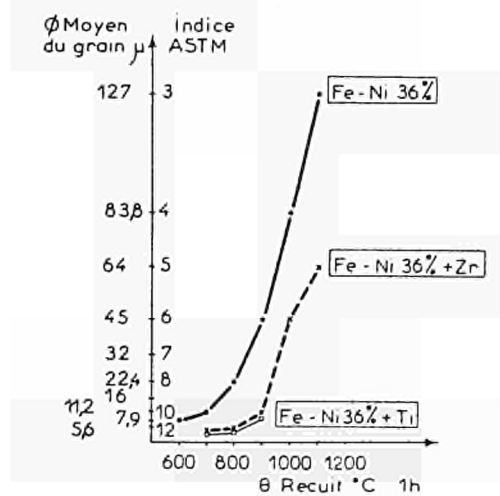


Fig. 24 — Influence du zirconium et du titane sur le grossissement du grain



Dott. G. CATTRO

Nazionale Cogne s.p.a. — Aosta (Italia)

Dott. G. CESTI

Nazionale Cogne s.p.a. — Aosta (Italia)

Influenza della disossidazione sotto vuoto sulle caratteristiche degli acciai alle basse temperature

La tecnica del colaggio sotto vuoto ha portato, nell'ultimo decennio, un contributo valido e tangibile alla qualità degli acciai ed in particolare degli acciai speciali. La Cogne di Aosta che vanta una solida tradizione nel campo degli acciai speciali di alta qualità e che aveva subito adottato, al suo apparire, il colaggio sotto vuoto in lingottiera, degli acciai destinati a fucinatura, ha man mano affinato le modalità delle sue tecniche di colaggio, giungendo infine al colaggio « tap degassing » con degasaggio in siviera allo spillamento dal forno.

Come è oramai familiare ai produttori di acciaio, tale metodo di degasaggio, che interessa la presente comunicazione, abbina alla diminuzione dei gas disciolti, tradizionale vantaggio del colaggio sotto vuoto in lingottiera, anche la possibilità di disossidazione sotto vuoto. Con questo processo, noto come VDC (Vacuum Carbon Deoxidation) ed in funzione del vuoto ottenuto, si ha l'eliminazione dell'ossigeno disciolto nel liquido mediante reazione gassosa diretta tra carbonio ed ossigeno, senza necessità di aggiunta di altri disossidanti che formano prodotti di reazione di impossibile dissociazione e di difficile eliminazione.

Tale tecnica di disossidazione che, ripetiamo, è funzione principalmente del grado di vuoto ottenibile, può essere variata a piacere in funzione degli impianti per il vuoto disponibili.

Dalle oramai classiche pompe meccaniche tipo Roots, la cui portata era dell'ordine delle migliaia di m³/h, si è oramai passati agli eiettori a vapore, la cui portata è dell'ordine delle centinaia di migliaia di m³/h che permettono, attualmente, alla Cogne di garantire una pressione praticamente costante a valori bassissimi, con possibilità, quindi, di una accurata regolazione della disossidazione gassosa sotto vuoto.

Presso la Cogne, con il procedere dell'esperienza e della messa a punto della tecnica di disossidazione sotto vuoto, incominciò, la scelta degli acciai che, in rapporto all'impiego, si giudicavano più interessati dai vantaggi che la nuova tecnica rendeva attingibili, particolarmente nel campo della micropurezza con l'attesa diminuzione delle inclusioni. Oltre quindi a determinati tipi di acciai ad elevato livello qualitativo quale, per esempio, quelli da cuscinetti o quelli destinati all'industria aeronautica e motoristica in genere, si è pensato di approfondire la idoneità della nuova tecnica a particolari campi d'impiego, come quello delle basse temperature.

È noto, ed è stato purtroppo confermato anche tragicamente, che le basse temperature agiscono sugli acciai abbassandone notevolmente la tenacità, tanto che sono stati studiati appositamente acciai per simili impieghi. Numerosi sono oramai gli studi al riguardo, i relativi metodi di prova e le ricerche sui fattori metallurgici in gioco (1).

Anche il grado di disossidazione dell'acciaio ha la sua influenza sulla temperatura di transizione dalla frattura tenace a quella fragile, come già chiaramente messo in evidenza fin dal lontano 1934 da Herty jr. e D.L.McBrid (2).

L'effetto benefico di una disossidazione completa ed accurata è quindi noto ed era pensabile che non variasse sostanzialmente col suo trasferimento nel campo del vuoto, tanto più che numerose sono già le indagini sugli effetti benefici di tale trattamento (3).

Non è tuttavia a nostra conoscenza uno studio particolareggiato sullo specifico argomento delle curve di resilienza, in funzione della temperatura, di materiale disossidato sotto vuoto. Si è pertanto impostata un'indagine sulla variazione delle caratteristiche meccaniche alle

basse temperature, con particolare rilievo alla resistenza all'urto dei provini Charpy con intaglio a V, provocati dalla disossidazione sotto vuoto nei confronti di materiali fabbricati con il procedimento tradizionale.

Si sono prese in particolare esame 9 colate disossidate sotto vuoto e si sono confrontate con 9 colate fabbricate con marcia normale a doppia scoria.

Ogni gruppo di 9 colate era costituito da tre diversi acciai e precisamente :

- acciaio Cogne A 1 K (UNI C 15 — SAE 1015) a basso C con temperatura di transizione elevata ;
- acciaio Cogne GNB2 (UNI 38 NiCrMo 4 — SAE 9840) da bonifica al CrNiMo con temperatura di transizione relativamente bassa ;
- acciaio Cogne CG2 (UNI 16 CrNi 11 — SAE 3415) da cementazione ad alto tenore di Ni con temperatura di transizione notevolmente bassa.

La scelta dei tre tipi di acciai è stata operata sia tenendo conto degli andamenti delle singole curve di transizione sia cercando di utilizzare acciai di corrente fabbricazione presso la Cogne. Si è quindi voluto compiere un'indagine preliminare per accertare se la tecnica di disossidazione sotto vuoto, potendo portare ad effetti positivi nel campo delle resilienze alle basse temperature, poteva agevolare od orientare, in senso anche economicamente positivo, le scelte dei materiali in questo campo:

Si è operato su colate pre singolo acciaio e tipo di trattamento per attenuare la normale dispersione dei dati tra colata e colata.

1. Elaborazione colate

Nella figura 1 sono riportati, schematizzati, i due tipi di elaborazione delle colate :

- a) colate normali con colaggio all'aria ;
- b) colate disossidate sotto vuoto in secchia.

Tutte le colate da 50 t sono state fabbricate allo stesso forno elettrico basico ad arco della potenza massima di 15 000 KVA.

I lingotti da 3000 kg sono stati laminati a un laminatoio blooming da 950 mm.

I risultati delle analisi delle colate sono riportati nella tabella 1.

Le cariche usate per i tre tipi di acciaio sono state analoghe : carica solido-liquida partendo da rottame interno selezionato e ghisa preaffinata al Bessemer per l'acciaio CG2 (UNI 16 CrNiMo 11) e GNB 2 (38 NiCrMo 4), carica liquida da ghisa preaffinata al Bessemer per l'acciaio A1K (UNI C 15).

A fusione avvenuta, per ambedue i tipi di marcia è seguita la normale fase ossidante, con insufflazione di O_2 ad 8 atmosfere in ragione di 800 m^3/h e velocità di decarburazione di 2-3 punti/min, seguita da scorificazione totale.

A bagno scoperto si è proceduto alla carburazione mediante insufflazione di carbone in polvere sotto pressione ed alla aggiunta leghe.

A questo punto i due tipi di marcia sono stati nettamente differenziati. Nelle colate normali con colaggio all'aria, il bagno è stato completamente calmato e la scoria, ottenuta con calce e spato, è stata mantenuta riducente con aggiunta di SiCa per tutto il tempo di affinazione, durante il quale si è provveduto sia alle correzioni di composizione, resesi necessarie in base ai controlli analitici, sia all'ottenimento della temperatura di colaggio che, nel nostro caso, è compresa tra i 1610-1640 °C. Al termine del periodo di affinazione, della durata di 1 h 20' circa, si è colato.

Nel caso delle colate disossidate sotto vuoto in secchia, il bagno non è stato completamente disossidato ed è rimasto in uno stato semicalmato con tenori di Si sullo 0,10. La scoria è stata ottenuta con sola calce. Per migliorarne la fluidità e per minimizzarne l'azione aggressiva sul rivestimento del forno (particolarmente sensibile, a causa dell'alta temperatura) si è aggiunto

allumina. Per mantenere il carattere riducente si è proceduto a piccole aggiunte di SiCa ; la temperatura del bagno, per questo tipo di marcia, è stata mantenuta decisamente più elevata, con uno scarto di circa 100°, rispetto alle colate normali. Dopo aggiunta delle leghe di correzione e scorifica si è proceduto al colaggio in secchia dove si è praticata la disossidazione finale, direttamente, sotto vuoto e l'aggiunta di Fe Si per soddisfare i limiti di composizione. L'impianto per il vuoto utilizzato nella fabbricazione delle colate in esame era ancora del tipo meccanico con pompe Roots della capacità di 15000 m³/h, sufficiente a garantire un vuoto inferiore ad 1 mm di Hg (mediamente 0,8) all'inizio del colaggio ed a ripristinarlo nel caso che questo superasse i 5 mm.

In questo caso si interrompeva il passaggio dell'acciaio dalla secchia paniera alla secchia principale fino al ripristino del vuoto desiderato.

2. Effetto della disossidazione sotto vuoto sul contenuto in gas

I valori ottenuti di H₂, N₂ ed O₂, determinati sul prodotto finale, confermano i dati riportati nella bibliografia per colate disossidate sotto vuoto con lo stesso procedimento (4).

È da notare che i valori di gas nelle colate fabbricate con procedimenti normali sono risultati particolarmente buoni.

Netta è la differenza tra i due tipi di marcia nel tenore di H₂, come si può rilevare dalla tabella 1.

Sensibile può considerarsi anche la differenza nel tenore di N₂, anche se, in questo caso, la distinzione tra i due tipi di marcia non è più così netta, essendovi una sovrapposizione delle due fasce di dispersione.

Le colate normali hanno avuto un tenore basso di O₂ che non permette una netta differenziazione con le colate disossidate sotto vuoto.

Dai grafici della figura 2 è tuttavia ben messo in evidenza che la caduta del tenore di O₂ tra acciaio in forno e prodotto finito è molto più forte per le colate disossidate sotto vuoto ; si ha cioè, per queste ultime, una disossidazione molto più energica nella fase finale di spillamento e degassamento favorevole, tra l'altro, anche all'eliminazione del N₂.

Si può quindi concludere che, pur con le limitazioni dovute al piccolo numero di colate e alla perturbazione dovuta alla forte variabilità, i risultati analitici dei tenori di O₂, H₂ e N₂ confermano l'influenza positiva del procedimento per l'eliminazione di questi elementi.

3. Modalità di prova e controlli eseguiti

Allo scopo di uniformare i dati ottenibili da un numero limitato di colate, i campioni sono stati prelevati secondo uno schema fattoriale che teneva conto sia del lingotto che della posizione nello stesso. Sono state laminate billette da 120 mm al blooming.

Successivamente da ogni spezzone di billetta si sono ricavati, mediante successive fucinature al maglio, quadri (atti all'ottenimento rispettivamente delle provette di trazione e resilienza) nel numero prefissato di 2 e 3 per singola temperatura, con ripetizione delle prove di resilienza nel caso di forte dispersione dei dati.

I tre acciai sono stati sottoposti ai seguenti trattamenti termici :

- acciaio A1K (UNI C 15) : normalizzazione da 900 °C ;
- acciaio CG2 (UNI 18 CrNi 11) : tempra in olio da 830 °C e rinvenimento a 620 °C ;
- acciaio GNB2 (UNI 38 NiCrMo) : tempra in olio 850 °C e rinvenimento a 620 °C.

L'intervallo di temperatura preso in esame per le prove di resilienza è stato compreso tra +40 °C e —180 °C, mentre per le prove di trazione ci si è limitati ai —60 °C per difficoltà contingenti di esecuzione della prova.

Per ottenere le temperature desiderate abbiamo utilizzato un complesso frigorifero al Freon per temperature fino a -100°C ; per temperature inferiori si sono usati vasi di Dewar contenenti ossigeno liquido, nei quali si sono immersi più o meno profondamente i recipienti contenenti le provette.

La temperatura prefissata è stata mantenuta con una approssimazione di $\pm 4^{\circ}\text{C}$.

Dopo l'esame dell'aspetto della frattura dei provini di resilienza sono state esaminate le seguenti caratteristiche metallografiche che potevano avere influenza sui risultati stessi:

- a) Esame delle microinclusioni non metalliche di cui si riferisce più avanti.
- b) Controllo dell'omogeneità strutturale; questo anche se lo stretto controllo delle condizioni di trattamento termico dava buone garanzie di uniformità.
Indirettamente l'omogeneità strutturale è stata confermata dal grano ferritico di tutte le colate di acciaio A1K risultato uniformemente compreso tra i valori 6-8 della scala ASTM.
- c) Controllo delle dimensioni del grano austenitico eseguito secondo McQuaid.
I dati medi per i due tipi marcia sono da ritenersi del tutto confrontabili, con leggera tendenza dell'acciaio CG2 DSV ad avere grano austenitico maggiore.
I risultati ottenuti non devono, quindi, ritenersi influenzati dalla grossezza del grano austenitico.

4. Caratteristiche meccaniche

Nella tabella 2 sono riportate le caratteristiche meccaniche ottenute, nella prova di trazione a $+20^{\circ}\text{C}$ e -60°C sulle 18 colate, dalla quale risultano confermati gli aumenti del limite di snervamento, del carico di rottura e dell'allungamento e la diminuzione dei valori di contrazione al passaggio dal $+20^{\circ}\text{C}$ a -60°C .

Non essendosi riscontrate differenze tra le due serie di colate, tenendo conto della dispersione dei dati, non abbiamo giudicato interessante riportare i dati stessi né diagrammare il loro andamento.

5. Curve di transizione e di tenacità

Nella tabella 3 sono riportati i valori medi della resilienza riscontrata alle varie temperature per i tre tipi di acciai.

Nel caso di risultati notevolmente dispersi la prova è stata ripetuta fino ad un massimo di 6 provette ed anche i dati ripetuti sono stati mediati.

Nella figura 3 sono riportate le curve di transizione per i singoli acciai e nella figura 4 la curva di tenacità ⁽¹⁾ e l'istogramma della variazione massima dei valori di tenacità per una stessa temperatura.

Dalla tabella e dai grafici riportati si rileva:

- a) Acciaio A1K (UNI C 15 - SAE 1015)

Nell'intervallo di caduta della K la dispersione dei valori è limitata per le colate DSV, mentre forti dispersioni si notano per le colate tradizionali.

Il miglioramento a favore delle colate DSV è invece chiaramente presente nella curva di tenacità, che sposta a valori di temperatura decisamente più bassi la frattura tenace.

Non è però da ritenersi apprezzabilmente spostato l'intervallo di temperatura di transizione, come si può anche osservare dall'istogramma della dispersione dei dati di tenacità per le singole temperature.

⁽¹⁾ La curva di tenacità è rappresentata in funzione della temperatura e della percentuale di area a frattura tenace presentata dai provini a quella temperatura.

Come è noto, la zona di caduta della K è anche accompagnata da notevole dispersione dei dati e questo fatto può prendersi come indice dell'intervallo di temperatura in cui avviene la caduta stessa.

Nel caso dell'acciaio in questione, caratterizzato da notevole disuniformità dei dati ottenuti, la dispersione nel caso delle colate DSV è decisamente più contenuta.

b) Acciaio GNB2 (UNI 38 NiCrMo 4 - SAE 9840)

Esiste una netta distinzione tra le colate con diversa elaborazione sia per la curva dei valori di K che per quella della tenacità. Le colate DSV, pur presentando analoghi valori iniziali di K, ed arrivando agli stessi valori finali, presentano una caduta nettamente spostata a temperature più basse.

L'influenza della disossidazione sotto vuoto si manifesta quindi, per questo acciaio, non tanto in un miglioramento dei valori di K in senso assoluto, quanto in una maggior resistenza alla rottura fragile alle basse temperature.

Si è notata anche una maggior dispersione dei dati di tenacità delle colate DSV nella zona di transizione, il che fa pensare ad una estrema sensibilità del fenomeno a fattori di perturbazione anche casuali.

c) Acciaio CG2 (UNI 16 CrNi 11 - SAE 3415)

Anche per questo acciaio è netta la distinzione tra le colate elaborate con le due diverse tecniche.

Il materiale disossidato sotto vuoto è decisamente migliore.

Dal confronto delle singole curve delle colate si nota un comportamento eccezionalmente favorevole della colata 16 fino a — 160 °C, con caduta brusca a — 180 °C.

Anche in questo caso è evidente il miglioramento non come valore assoluto, ma come spostamento dell'inizio della zona di transizione a temperature più basse, sempre accompagnata da maggior dispersione dei dati nella zona di flesso.

Esame microinclusioni

Il controllo di routine aveva già ampiamente dimostrato, presso i nostri stabilimenti, la favorevole influenza della disossidazione sotto vuoto sulle microinclusioni ed in particolare sul numero delle inclusioni di maggiori dimensioni.

Questo è stato provato in particolare sull'acciaio Cogne CK3 (UNI 100 C6 - SAE 52100) per cuscinetti ed anche su acciai da bonifica e da cementazione più vicini ai tipi di acciaio di questa comunicazione.

La tabella riporta, come esempio, i risultati ottenuti su alcune colate di acciaio Cogne NG4 (UNI 20 CrNi 4 - SAE 3120) da cementazione e Cogne KM 1 (UNI 40 CrMo 4 - SAE 4 140) da bonifica.

Campi con inclusioni di grosse dimensioni

Acc.	Tipo di marcia	Campi con incl. tondeggianti di grosse dimensioni	Diminuzione percentuale
NG4 NG4	Normale DSV	9 % 4 %	55 %
KM1 KM1	Normale DSV	7 % 5 %	30 %

Sull'acciaio per cuscinetti l'influenza in questo senso è ancora più marcata ; per questi acciai è in vigore presso la Cogne, anche il controllo della densità delle inclusioni $> 12 \mu$ espressa in unità per cm^2 .

Abbiamo constatato che la densità media di tali inclusioni varia come segue :

	Densità media per cm^2
Colate tradizionali	0,60
Colate DSV	0,06

La differenza tra i due tipi di elaborazione porta quindi ad una netta differenziazione ancor più che nella densità generale delle microinclusioni in quella delle inclusioni di maggior grandezza.

Le colate di prova hanno presentato a grandi linee lo stesso panorama che si era osservato su tutta la produzione analoga.

Il basso tenore di solfo che caratterizza gli acciai Cogne, giustifica la trascurabile presenza di solfuri.

Le inclusioni osservate sono quasi esclusivamente del tipo C della tabella Jerkontoret (silicati e inclusioni complesse) e si presentano con diversa morfologia di cui si riportano aspetti tipici nella figura 5 :

- a) Fortemente deformate, e a forma allungata, spesso con struttura duplex e abbinate a rari solfuri.
- b) Di forma tondeggianti a struttura complessa e plasticità decisamente inferiore a quella del tipo a), singole con andamento lineare o spezzettato.
- c) Tondeggianti di maggiori dimensioni a struttura complessa, accompagnate da allineamenti di piccole altre inclusioni spezzettate.
- d) Inclusioni singole a spigoli vivi di natura complessa.

Data la complessità dell'argomento è stata posta in atto un'ulteriore indagine per una differenziazione più precisa delle inclusioni relative ai due tipi di elaborazione basata sull'esame delle inclusioni allo stato di formazione non deformate da successiva deformazione plastica.

Conclusioni

Dai dati esposti pensiamo sia legittima una conclusione, se pure improntata alla prudenza : la disossidazione sotto vuoto sembra influenzare positivamente la tenacità degli acciai alle basse temperature in misura sensibile. Si tratta soprattutto di una maggior resistenza del materiale alla rottura fragile.

Il miglioramento è diversamente apprezzabile su diversi acciai, ma esso sembra tuttavia tale da suggerire di prendere in considerazione, nella scelta dell'acciaio per impieghi sotto zero, il metodo di fabbricazione. Il nostro lavoro preliminare ha inteso sfruttare acciai di fabbricazione corrente presso la Cogne ; il risultato incoraggia a estendere il lavoro ad altri acciai, perfezionandolo con indagini ulteriori.

Questo consentirà di disporre di altri elementi per approfondire l'interpretazione del fenomeno. Esso, in linea generale, è da associare al miglioramento della micropurezza e del contenuto in gas, che possono influenzare la forza coesiva del materiale sia per fatti puramente meccanici legati alle inclusioni sia per una diversa distribuzione delle dislocazioni nei singoli cristalli per gas interstiziali.

Il problema si presenta assai vasto e complesso ; ulteriori indagini sono necessarie e sono già in corso nel campo della morfologia e della composizione delle inclusioni e della loro effettiva influenza.

Tabella 1

Analisi chimica delle colate

N	Acciai	Tipo - Marca	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	S	P	N	H ₂	O ₂
1	A1K	N	0,15	0,22	0,49	0,06	0,04	0,02	0,008	0,013	0,007	7,9	0,0045
2			0,14	0,21	0,47	0,04	0,04	0,03	0,010	0,015	0,012	6,2	0,0064
3			0,14	0,29	0,49	0,05	0,03	0,04	0,008	0,020	0,008	5,4	0,0034
4		DSV	0,16	0,22	0,37	0,05	0,06	0,02	0,030	0,010	0,008	1,5	0,0075
5			0,14	0,25	0,46	0,05	0,03	0,02	0,013	0,013	0,007	1,6	0,0042
6			0,16	0,25	0,60	0,06	0,02	0,03	0,020	0,020	0,007	1,1	0,0036
7	GNB2	N	0,42	0,23	0,76	0,97	0,90	0,22	0,009	0,017	0,011	7,4	0,0059
8			0,39	0,21	0,66	0,96	0,80	0,23	0,009	0,020	0,010	7,7	0,0026
9			0,38	0,23	0,72	0,94	0,87	0,19	0,009	0,020	0,010	4,8	0,0039
10		DSV	0,37	0,31	0,60	0,89	0,76	0,20	0,020	0,020	0,007	2,0	0,0038
11			0,38	0,26	0,69	0,85	0,79	0,20	0,016	0,016	0,006	1,4	0,0033
12			0,38	0,24	0,70	0,89	0,83	0,22	0,018	0,020	0,007	1,7	0,0023
13	CG2	N	0,16	0,32	0,43	0,76	0,85	0,11	0,020	0,020	0,009	5,4	0,0040
14			0,16	0,20	0,42	0,72	2,95	0,07	0,018	0,024	0,013	4,4	0,0020
15			0,17	0,32	0,43	0,74	2,89	0,14	0,007	0,020	0,005	6,6	0,0022
16		DSV	0,16	0,24	0,39	0,73	2,89	0,12	0,019	0,014	0,006	2,0	0,0030
17			0,15	0,28	0,44	0,72	2,85	0,09	0,018	0,014	0,006	1,2	0,0039
18			0,18	0,29	0,50	0,75	2,77	0,10	0,020	0,019	0,008	1,1	0,0034

Tabella 2

Caratteristiche A + 20 °C e - 60 °C

	A1K						GNB2						CG2					
	N			DSV			N			DSV			N			DSV		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Rs +20°	28,3	28,6	32,8	30,3	28,0	31,8	96,8	98,8	93,0	89,2	92,0	94,0	73,6	73,9	76,3	66,3	71,0	73,2
Rs -60°	36,0	34,7	38,2	37,2	35,3	39,5	102,0	103,6	98,8	96,5	96,1	100,9	89,6	80,6	85,1	71,7	75,4	78,1
R +20°	42,7	45,5	48,1	45,5	43,3	50,9	108,0	108,7	103,6	101,7	103,0	106,1	81,3	81,6	85,7	75,2	78,4	80,9
R -60°	50,3	52,3	56,0	52,6	49,7	56,0	116,3	115,0	111,3	110,6	112,2	115,0	88,5	89,5	94,0	82,2	85,0	87,9
A +20°	37,5	34,7	33,4	35,5	35,6	34,3	17,5	16,5	19,4	19,4	18,7	17,5	21,0	21,3	20,7	21,3	22,0	21,1
A -60°	41,2	37,5	36,8	40,7	40,2	35,1	18,9	19,1	20,8	20,0	18,6	18,5	24,2	23,5	23,4	23,2	25,1	24,3
Z +20°	72,9	70,8	68,2	69,7	69,2	70,2	59,6	64,7	64,0	64,4	63,2	60,9	70,3	71,4	70,3	74,0	72,9	71,4
Z -60°	71,3	70,2	67,6	68,2	69,2	67,6	57,1	59,6	60,2	60,7	60,2	56,5	67,0	68,7	69,7	71,4	69,7	89,2

Tabella 3

Resilienze medie delle singole colate

Temp. °C	A1K						GNB2						CG2					
	N			DSV			N			DSV			N			DSV		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
+40°	20,4	22,8	15,9	16,7	17,4	16,3	8,5	9,2	9,3	9,3	9,2	8,3	14,1	14,7	17,3	16,7	14,2	13,1
+20°	20,6	20,8	13,0	16,8	15,9	14,3	8,3	9,0	9,0	9,2	9,3	8,0	13,5	14,3	17,1	16,3	14,0	13,0
0°	17,0	19,7	9,4	12,5	15,2	13,7	8,0	8,7	9,0	9,0	9,0	8,3	14,0	14,5	16,5	16,4	15,0	13,7
-20°	17,0	18,2	5,5	13,5	12,8	11,2	7,8	8,8	8,6	9,1	8,5	7,6	13,7	14,9	16,9	16,8	14,2	12,3
-40°	13,3	8,0	3,2	9,2	9,2	10,4	7,4	7,9	8,5	8,9	8,3	7,7	14,2	14,5	16,2	16,5	13,6	12,8
-60°	5,3	0,9	0,9	0,8	3,3	2,5	5,5	6,4	8,0	7,9	8,1	7,8	13,4	10,3	15,8	15,5	14,3	11,9
-80°	1,1	0,9	1,1	0,7	1,0	1,7	3,5	4,0	4,5	7,3	6,9	5,1	13,5	11,2	13,6	16,5	13,2	11,9
-100°	0,7	0,9	0,9	0,5	0,7	0,9	2,7	3,0	3,2	4,3	6,0	7,4	5,7	5,2	10,7	15,5	12,6	12,1
-120°	—	—	—	—	—	—	2,7	3,1	2,9	3,1	3,4	3,2	4,8	4,8	8,7	17,0	12,3	10,5
-140°	—	—	—	—	—	—	2,5	2,5	2,6	3,0	2,8	2,5	5,5	3,1	6,6	15,6	12,0	6,3
-160°	—	—	—	—	—	—	2,4	2,6	2,6	3,2	2,7	2,6	3,4	2,7	7,5	16,5	7,9	3,3
-180°	0,3	0,4	0,3	0,5	0,3	0,4	1,7	2,3	2,1	1,8	1,7	2,1	2,3	1,5	2,7	2,0	2,7	2,5

BIBLIOGRAFIA

- (1) Szczepanski : "The Brittleness of Steel", Wiley & Sons, 1963.
- (2) "Effect of Deoxidation of the Impact Strength of Carbon Steels at Low Temperatures", Cooperative Bulletin 67, Mining and Metallurgical Advisory Board, Carnegie Institute of Technology and Bureau of Mines, Pittsburgh, 1934.
- (3) Myers : "Improvement in manufacture of large forgings — Vacuum Degassing of Steel", J.S.I. Special Report n. 92, 1965.
- (4) A Sickbert : "Tap Degassing of Tool and Constructional Steels — Vacuum Degassing of Steel", J.S.I. Special Report n. 92, 1965.

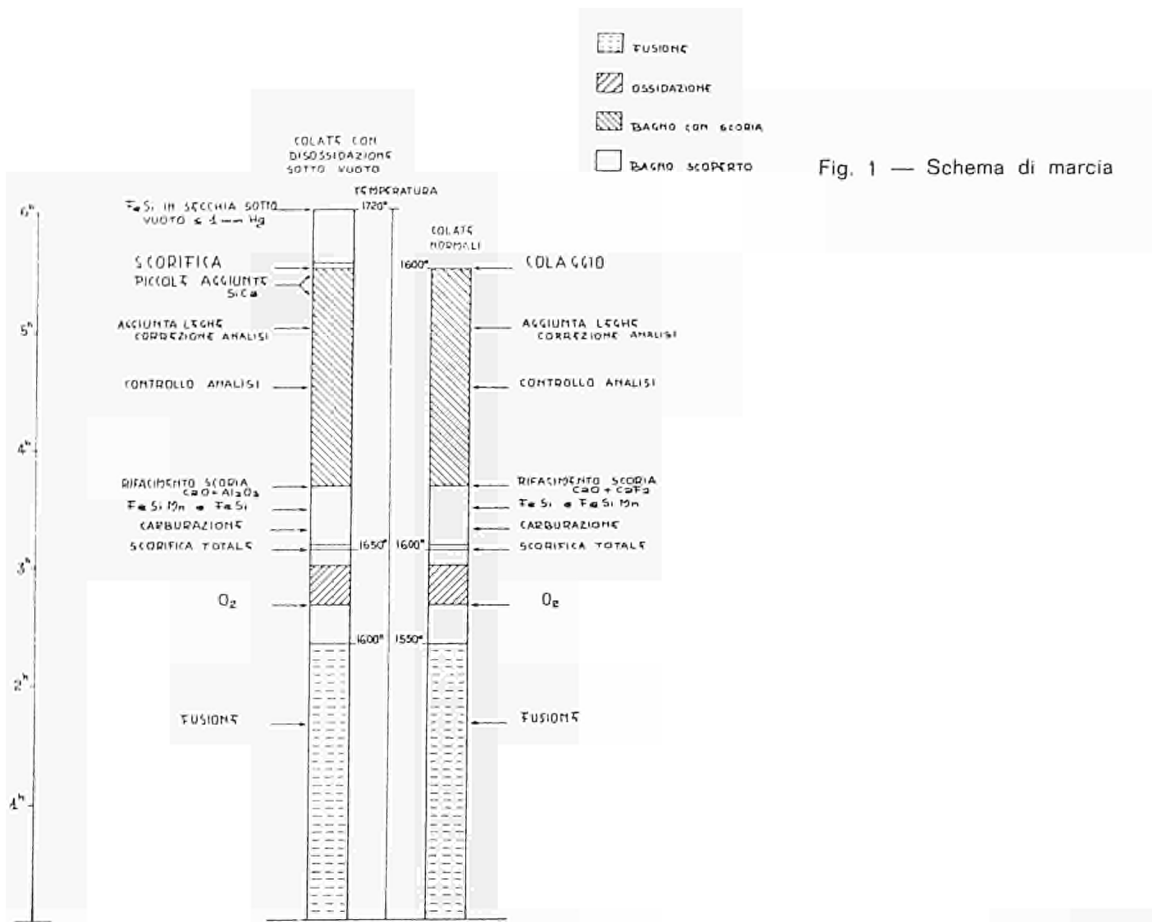


Fig. 1 — Schema di marcia

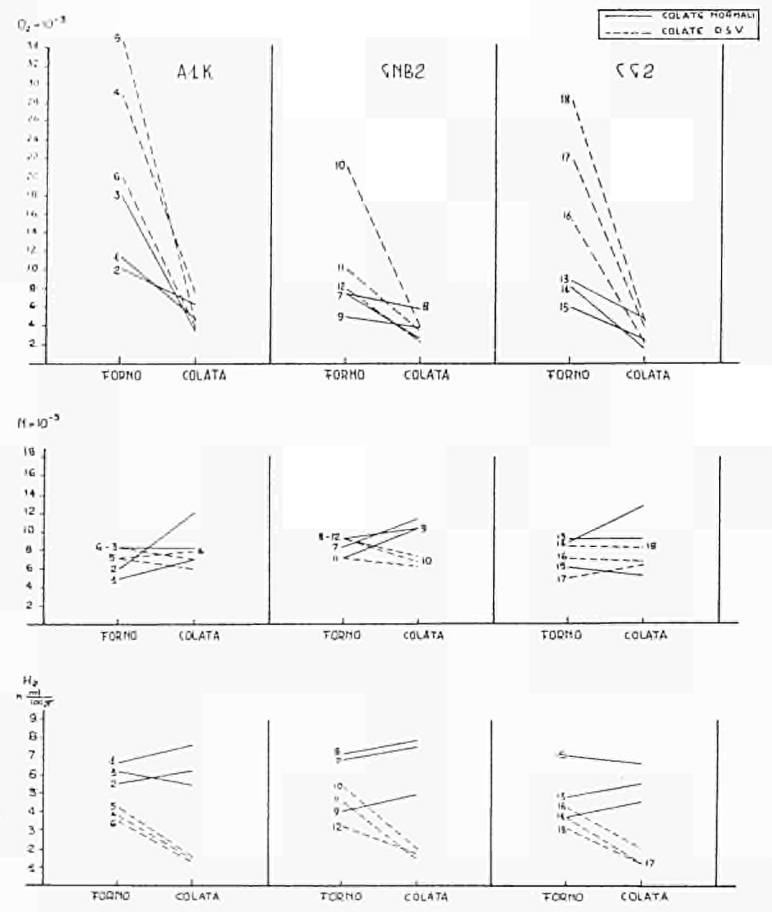


Fig. 2 — Variazione del tenore di $O_2-N_2-H_2$

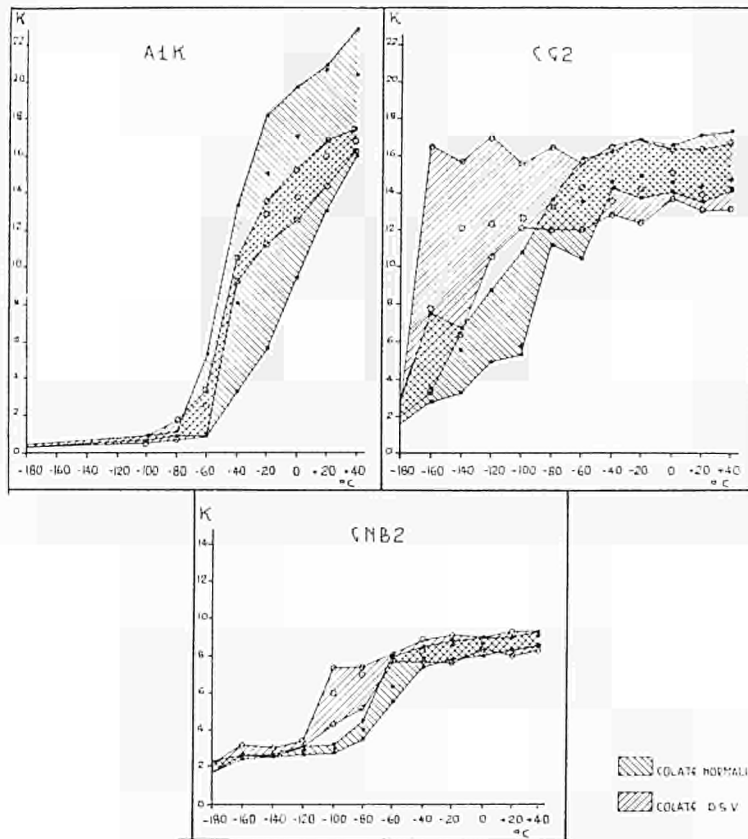


Fig. 3 — Curve di transizione

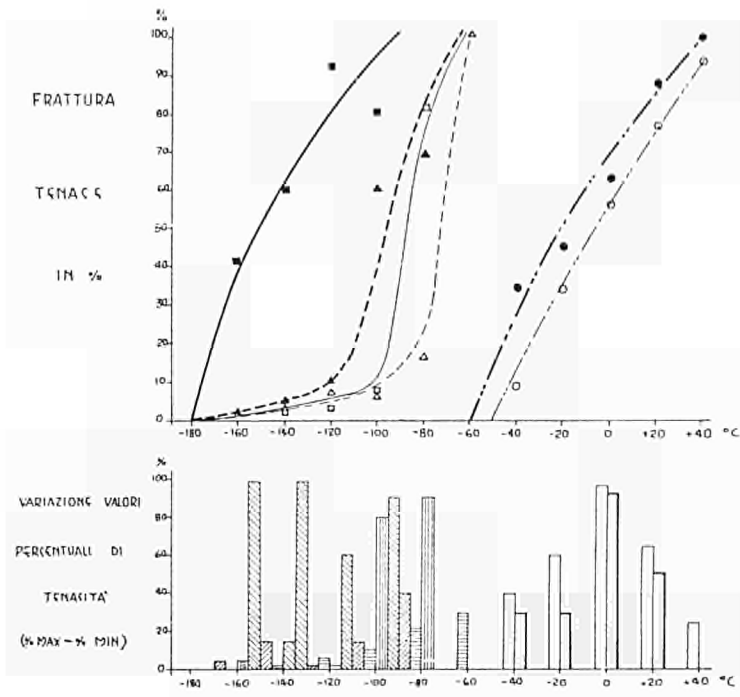
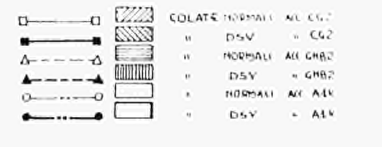


Fig. 4 — Valori di tenacità

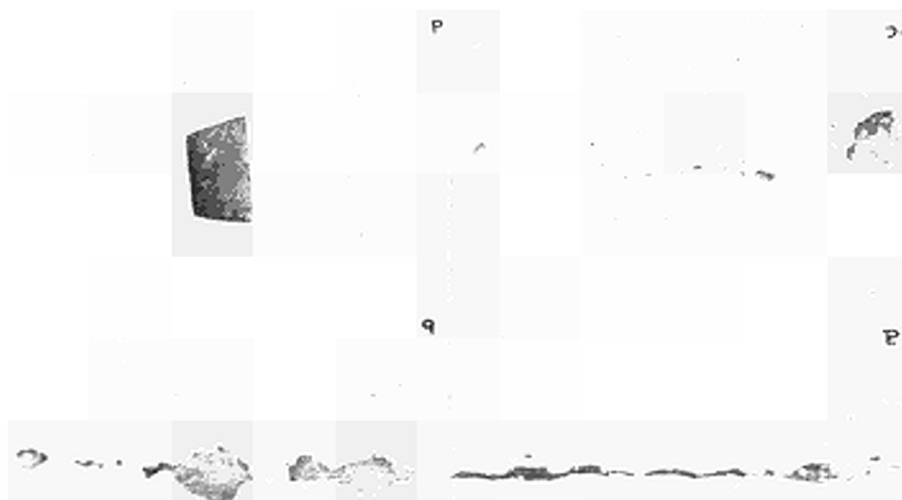


Fig. 5 — Tipi di inclusioni riscontrate (senza attacco $\times 500$):

- a) deformate ed allungate
- b) tondeggianti lineari,
- c) tondeggianti con allineamenti
- d) singole a spigoli vivi.

Criteria voor de selectie van staalsoorten, toegepast voor apparaten in de chemische industrie en aardolie-industrie bij lage temperaturen of voor gevaarlijke en agressieve produkten

1. Samenvatting en conclusie

De praktijk heeft aangetoond dat een spontane breuk in staal, dikwijls met catastrofale gevolgen, bij lage temperatuur onder veel lagere belastingen kan voorkomen dan men normaliter zou verwachten. Er zijn verschillende oorzaken voor dit verschijnsel genoemd, zoals :

- kerfgevoeligheid van het staal
- aanwezigheid van spanningsconcentraties waardoor het materiaal plaatselijk niet meer kan vloeien
- optreden van spanningspieken
- stootbelasting
- aanwezigheid van onbekende restspanningen
- metallurgische gebreken

Er zijn verschillende beproevingsmethoden onderzocht ten einde te komen tot een proef (of proeven), waarvan de resultaten een zekere beveiliging verschaffen tegen het optreden van dergelijke onverwachte breuken.

Onze conclusie is dat de B.W.R.A. « wide plate »-proef in combinatie met de kerfslagproef beantwoordt aan de eisen die voor het opstellen van doelmatige voorschriften vervuld moeten zijn.

2. Materiaaleigenschappen bij lage temperatuur

2.1 Algemeen

De invloed van temperatuurverlaging op de mechanische eigenschappen van metalen komt tot uiting in een verhoging van de treksterkte en de vloeigrens, terwijl de ductiliteit in het algemeen afneemt.

In het bijzonder vertonen koolstofstaal en ferritische gelegerde staalsoorten (kubisch ruimtelijk gecentreerde kristalroosters) een sterke vermindering van de ductiliteit in een van de soort van het materiaal en van de vorm van het proefstuk afhankelijk kritisch temperatuurinterval. Als gevolg van deze geringere ductiliteit zijn de thans bekende ferritische staalsoorten in het algemeen niet geschikt voor toepassing bij temperaturen beneden ongeveer — 100 °C. Voor de meeste staalsoorten ligt de minimaal toelaatbare temperatuur evenwel veel hoger. Het is dan ook niet verwonderlijk dat de meeste vermeldingen van het bezwijken van staalconstructies als gevolg van brosse breuk betrekking hebben op temperaturen tussen ongeveer + 15 en — 30 °C.

Een uitzondering op de strenge beperking van het gebruik van ferritische staalsoorten vormt het 9 % nikkelstaal volgens ASTM A 353, dat speciaal voor cryogene toepassing is ontwikkeld. Ofschoon ook bij austenitische staalsoorten (vlakkegecentreerde kristalroosters) de ductiliteit bij temperatuurdaling afneemt, blijkt de beïnvloeding bij temperaturen tot — 200 °C niet zo ernstig te worden dat een gevaarlijke toestand ontstaat.

Bepaalde non-ferrometalen, zoals aluminium, koper, nikkel en hun legeringen, zijn niet onderhevig aan beperking ten aanzien van hun gebruik bij lage temperaturen, behalve dan de algemeen geldende beperkingen voor hun gebruik in procesapparatuur.

2.2 Mechanische eigenschappen van enkele staalsoorten bij lage temperatuur

De verhoging van de treksterkte, de vloeigrens en de verhouding vloeigrens/treksterkte alsmede de vermindering van de ductiliteit (d.w.z. rek- en kerfslagwaarden) van bepaalde staalsoorten bij lage temperaturen zijn in Tabel I vermeld. Hierin zijn bij verschillende temperaturen de waarden van enkele mechanische eigenschappen gegeven in verhouding tot de waarde bij kamertemperatuur.

Uit deze tabel blijkt dat de verhouding vloeigrens/treksterkte bij koolstofstaal groter wordt naarmate de temperatuur daalt; dit geldt eveneens, doch in mindere mate, voor 5 % nikkelstaal, terwijl deze verhouding bij 9 % nikkelstaal en austenitische staalsoorten kleiner wordt of ten minste constant blijft. Met andere woorden de variatie van de verhouding vloeigrens/treksterkte, afhankelijk van de temperatuur, geeft een duidelijke aanwijzing omtrent de kerfgevoeligheid van het materiaal. Tevens blijkt uit deze tabel dat koolstofstaal bij dalende temperatuur een duidelijke vermindering van de rek- en in het bijzonder ook van de kerfslagwaarden te zien geeft.

Hoewel in de bestaande voorschriften geen rekening wordt gehouden met een eventuele verhoging van de sterktecijfers bij lage temperaturen, dient met de vermindering van de ductiliteit en in het bijzonder van de kerftaaiheid van een staal rekening te worden gehouden, ten einde mogelijke, vaak ernstige gebreken in bij lage temperatuur werkende apparatuur als gevolg van brosse breuk te voorkomen.

3. Verschillen tussen brosse en taai breuk; definities van termen

In Tabel II zijn de meest opvallende verschillen tussen een brosse en een taai breuk samengevat.

Tabel III vermeldt de definities van enige termen.

4. Verklaring van het begrip overgangstemperatuur

Uit Tabel I blijkt dat onder andere de vloeigrens van staal bij dalende temperatuur aanzienlijk stijgt. Er zijn andere middelen om de vloeigrens te verhogen, zoals:

— vergroting van de vervormingssnelheid (treksnelheid), of het toepassen van triaxiale spanningen, bij voorbeeld door het aanbrengen van een kerf, of beide.

De breekspanning is een grootheid die in de werktuigbouwkunde gewoonlijk buiten beschouwing blijft en daarom niet in Tabel I is vermeld. Er kan echter worden opgemerkt, dat de breekspanning van staal bij dalende temperatuur slechts in geringe mate toeneemt (1) (*).

In fig. 1 is aangegeven hoe de hier bedoelde grootheden onderling samenhangen bij een zeker materiaal (2).

De temperatuurzone tussen T_1 en T_2 wordt het gebied van de overgangstemperatuur (transiettemperatuur) genoemd.

De term « overgangstemperatuur » wordt dikwijls gebruikt wanneer voor een staal de gevoeligheid voor brosheid bij lage temperatuur moet worden vermeld. In tegenstelling tot bij voorbeeld

(*) Voor literatuur zie blz. 341.

het smeltpunt, is de overgangstemperatuur voor een bepaald materiaal kennelijk niet onder alle omstandigheden gelijk. Zij is mede afhankelijk van de geometrie van het proefmonster, van de spanningstoestand en van de reksnelheid. De term overgangstemperatuur dient derhalve slechts te worden gebruikt in samenhang met duidelijk omschreven beproevingsomstandigheden en men dient voor ogen te houden dat het toepassen van een lagere bedrijfstemperatuur dan de aldus bepaalde overgangstemperatuur in de praktijk niet noodzakelijkerwijze behoeft te betekenen dat het materiaal dan bros zal breken.

Fig. 1 verduidelijkt het verband tussen de temperatuurafhankelijkheid van de verhouding vloeigrens/treksterkte en de kerfgevoeligheid van het materiaal, zoals aangegeven in par. 2.2. Het is duidelijk dat hoe minder de verhouding vloeigrens/treksterkte toeneemt bij afnemende temperatuur, des te meer de snijpunten van de krommen A en C, resp. B. en C naar lagere temperatuur verschuiven.

5. Invloed van het fabricageproces op de kerftaaiheid van ferritische staalsoorten

De belangrijkste op de staalfabricage betrekking hebbende factoren die het gedrag van ferritische staalsoorten bij lage temperaturen rechtstreeks beïnvloeden zijn :

- de chemische samenstelling van het staal en de toegepaste desoxydatiemethode
- de korrelgrootte van de ferrietkristallen, die onder andere door de materiaaldikte wordt bepaald
- de vloeigrens en de treksterkte voor zover zij door de ferriet-perlietstructuur worden bepaald, al dan niet in aanwezigheid van andere precipitaten.

Het duidelijkst blijkt dit uit fig. 2, waarvoor ik dank verschuldigd ben aan de Koninklijke Nederlandsche Hoogovens en Staalfabrieken N.V., IJmuiden. Onder verwijzing naar fig. 2A wordt de aandacht gevestigd op de volgende punten :

- a) De nummers vermeld bij de krommen en de overeenkomstige nummers in de bijgaande tabel hebben betrekking op staalsoorten met steeds lagere overgangstemperaturen, die gebaseerd zijn op een kerfslagwaarde van 2,1 kgm (Charpy-V kerf) (15 ft lbs).
- b) De overgangstemperatuur daalt naarmate de verhouding van mangaan/koolstof stijgt. Dit kan worden bereikt door het mangaangehalte te verhogen of het koolstofgehalte te verlagen.
- c) Een lage eindtemperatuur bij het walsen leidt tot een kleinere korrelgrootte van de ferrietkristallen en verlaagt de overgangstemperatuur (zie fig. 2 B en vergelijk nrs. 2 en 5 van fig. 2 A).
- d) Een met silicium en aluminium (volledig) gekalmeerd staal heeft een lagere overgangstemperatuur dan halfrustig staal met dezelfde treksterkte (vergelijk nrs. 6 en 7, ofschoon de mangaan-koolstofverhouding in het gekalmeerde staal nr. 7 iets lager is).
- e) Normaliserend gloeien na het walsen verlaagt de overgangstemperatuur (zie fig. 2 B en vergelijk nrs. 4 en 9 van fig. 2 A).
- f) Bij staalsoorten met een hogere treksterkte als gevolg van een hoger perliet (C) gehalte is het overgangstemperatuurgebied naar hogere temperaturen verschoven (vergelijk nrs. 8 en 9, zelfs al zijn in staal nr. 8, dat een grotere treksterkte heeft, de mangaan/koolstofverhouding en eventueel korrelgrootte gunstiger dan in staal nr. 9, dat een lagere treksterkte heeft).
- g) De aanwezigheid van een precipitaat dat korrelverfijning veroorzaakt, kan de overgangstemperatuur verlagen, zelfs al worden de treksterkten tegelijkertijd aanzienlijk verbeterd (vergelijk nrs. 8 en 10).
- h) Toevoeging van nikkel aan staal verlaagt de overgangstemperatuur (vergelijk nrs. 9 en 13).
- i) Het drastische effect van de mangaan/koolstofverhouding op de verlaging van de over-

gangstemperatuur blijkt nogmaals bij vergelijking van nrs. 13 en 14. (N.B. : De overgangstemperatuur van staal nr. 14 is aanzienlijk gedaald, niettegenstaande zijn lager nikkelgehalte).

- j) De overgangstemperatuur stijgt in het algemeen naarmate de materiaaldikte toeneemt (alle krommen) hoewel dit effect minder duidelijk is bij staalsoorten waaraan speciale elementen zijn toegevoegd, ten einde de korrelstructuur te verfijnen (krommen nrs. 10 en 12).

Het algemene streven om het gehalte aan N, P en S bij het vervaardigen van gewone staalsoorten zo laag mogelijk te houden, dient in elk geval te worden gevolgd voor staalsoorten die voor gebruik bij lage temperaturen zijn bestemd, aangezien de aanwezigheid van deze elementen het staal gevoeliger maakt voor veroudering, dus gevoeliger voor brosse breuk.

6. Gevolgen van materiaalspanningen en maatregelen om deze tegen te gaan

6.1 Hydrostatische persproef

Een hydrostatische persproef wordt uitgevoerd om tweeërlei redenen, namelijk het verschaffen van zekerheid dat

- a) de onder druk staande apparatuur vrij is van lekkage, en
 - b) de installatie de in het ontwerp gespecificeerde bedrijfsdrukken kan verdragen.
- In de laatste jaren heeft het inzicht veld gewonnen dat een drukvat hogere belastingen kan weerstaan als het aan een hydrostatische persproef onderworpen is geweest (3). In deze gedachtengang betekent de hydrostatische persproef een additionele veiligheidsfactor voor drukvaten in het algemeen. Dit geldt in het bijzonder voor bedrijfscondities, waarbij lage temperaturen een rol spelen, doch wegens de onzekerheid ten aanzien van de in het materiaal werkelijk aanwezige spanningen moet men de gunstige invloed van een dergelijke persproef niet overschatten door in het ontwerp een lagere veiligheidsfactor toe te staan. Met nadruk wordt er evenwel op gewezen dat deze proef een nuttige veiligheidsmarge verschaft en daarom dient te worden uitgevoerd waar dit praktisch mogelijk is.

6.2 Warmtebehandeling na het lassen

Warmtebehandeling na het lassen wordt om de volgende redenen toegepast :

- a) eliminatie van de in het materiaal aanwezige restspanningen,
- b) verbetering van de metallurgische conditie van het materiaal (b.v. opheffing van hardheids- en verouderingseffecten van de door warmte bij het lassen beïnvloede zone).

7. Metingen van kerftaaiheid, interpretatie van proefresultaten

Om de kerftaaiheid te meten zijn de volgende proeven nader bestudeerd om aan te tonen of zij voor ons doel geschikt zijn :

- de trekproef volgens « Tipper » (4)
- de langzame buigproef volgens « Van der Veen » (5)
- de « Drop-weight »-proef volgens « Pellini » (6)
- de « Robertson »-proef (7)
- de « Wide-plate »-proef (8)
- de kerfslagproef volgens « Charpy » (9)

In fig. 3 is een samenvatting gegeven van de meest belangrijke kenmerken van deze proeven. Het hierboven gegeven overzicht van beschikbare proeven is niet volledig, doch heeft slechts betrekking op die beproevingsmethoden die reeds uitgebreid waren toegepast of die veelbelovend waren toen de door de Koninklijke/Shell Groep aanbevolen werkwijze werd ontwikkeld (1961-1963).

De beschikbare proeven kunnen in twee grote groepen worden geclassificeerd, t.w. :

- a) proeven die voorspellen op welke wijze in een staal gebreken kunnen ontstaan, en
- b) proeven die gegevens verstrekken die rechtstreeks bij werktuigkundige berekeningen kunnen worden toegepast.

De proeven volgens Charpy, Van der Veen en Tipper behoren tot de groep a), terwijl de B.W.R.A. « wide-plate »-proef in het bijzonder kenmerkend is voor de proeven van groep b). Wij zijn tot de conclusie gekomen dat de B.W.R.A. « wide-plate »-proef de meest volledige technische gegevens verschaft, waarbij tevens de omstandigheden van de praktijk zo nauwkeurig mogelijk worden nagebootst. Deze proef is echter niet geschikt voor routine-onderzoek. Het werd daarom juist geacht de B.W.R.A. « wide-plate »-proef te gebruiken voor het ontwikkelen van lage-temperatuur-voorschriften, waarbij gelijktijdig de Charpy-proef wordt gebruikt om te verifiëren of het desbetreffende materiaal tenminste gelijk is in kwaliteit aan dat wat oorspronkelijk in de B.W.R.A. « wide-plate »-proef wordt gebruikt.

7.1 « Wide-plate »-proef volgens B.W.R.A.

Bij de « wide-plate »-proef, zoals ontwikkeld door de British Welding Research Association (B.W.R.A.), wordt een serie proefstukken bij verschillende temperaturen onder trekbelasting beproefd totdat breuk optreedt. Daarbij worden proefstukken toegepast die de in de praktijk gangbare afmetingen benaderen. Hierbij wordt tevens de volgende informatie verkregen :

- Het verband tussen spanning en rek bij verschillende temperaturen voor platen van verschillende dikte, met inbegrip van de invloed van een kunstmatige lasfout (spanningspiek) en de aanwezigheid van restspanningen (tijdens de bewerking ontstane spanningen en spanningen welke het gevolg zijn van het achterwege blijven van een juiste warmtebehandeling).

Een criterium dat wordt toegepast bij de interpretatie van de resultaten van een B.W.R.A. « wide-plate »-proef met het oog op het gedrag tijdens bedrijf, is de temperatuur van het proefstuk dat een plastische rek vertoont van 0,5 % gemeten over een standaardlengte van 5 inch. Uit controleproeven is gebleken dat rek dicht bij het breukvlak verscheidene malen groter is dan de gemiddelde rek gemeten over een standaardlengte van 5 inch.

Door middel van de « wide-plate »-proef volgens B.W.R.A. is duidelijk aangetoond dat beneden een bepaalde temperatuur proefstukken die na het lassen geen warmtebehandeling hebben ondergaan, meestal bezwijken bij spanningen die beneden de vloeigrens liggen. Dergelijke voortijdige breuken ontstaan doordat de ductiliteit van het staal nabij de punt van de kerf in de door warmte beïnvloede zone nihil is. Bij proefstukken die na het lassen wel een warmtebehandeling hebben ondergaan, treedt breuk echter in het algemeen pas op na het bereiken van de vloeigrens, d.w.z. nadat enige plastische vervorming (omstreeks vijfmaal de rek bij de vloeigrens) heeft plaatsgehad.

7.2 Kerfslagproef volgens Charpy (10)

De kerfslagproef is waarschijnlijk de oudst bekende proef voor het vaststellen van de gevoeligheid voor brosheid van een staalsoort. De kerfslagproef die thans in de praktijk wordt toegepast, werd omstreeks 1912 door Charpy ingevoerd, waarbij hij de door Russel in 1897 gepubliceerde principes van de proef overnam.

De overgangstemperatuur bij de kerfslagproef volgens Charpy wordt door de volgende twee criteria bepaald :

- a) de temperatuur waarbij de door de proefstaaf opgenomen energie ten minste gelijk is aan de gespecificeerde kerfslagwaarde uitgedrukt in kg m/cm², of in ft lb met referentie aan de breedte van de gebruikte proefstaaf ;
- b) de temperatuur waarbij de breuk over niet meer dan een voorgeschreven percentage een broos uiterlijk vertoont (bij voorbeeld 70 %).

De tegenwoordig toegepaste beproevingscondities zijn in principe vastgelegd in de volgende ISO aanbevelingen :

ISO R 83 : Charpy kerfslagproef, U-kerf, voor staal,

ISO R 148 : Kerfslagproef, V-kerf, voor staal.

De Charpy-proef kan een tweeledig doel dienen :

Ten eerste het controleren van de algemene structurele kwaliteit van een materiaal (bij voorbeeld het bepalen van verouderingseffecten bij een bepaalde staalsoort ; het verifiëren van de op het staal toegepaste warmtebehandeling of van het uitvoeren van het walsen in twee verschillende richtingen). Voor dit doel is de Charpy U-kerf proefstaaf, die dwars op de uiteindelijke walsrichting wordt uitgenomen, reeds vele jaren met goed resultaat gebruikt.

De meest toegepaste U-kerf is de 3 mm diepe DVM-kerf (DIN) met een afrondingsstraal van 1 mm bij het diepste punt. Ten einde echter de uniformiteit te bevorderen en zoveel mogelijk vergelijkbare statistische gegevens te verkrijgen, wordt de in de Verenigde Staten reeds gangbare 5 mm diepe kerf volgens ISO R 83 eveneens met een afrondingsstraal van 1 mm, thans in Europa meer en meer als de bij voorkeur toegepaste standaard (bij voorbeeld Euronorm 28) aanvaard.

Het bovengenoemde eerste doel van de kerfslagproef, namelijk de broosheid van een staal als zodanig aan te tonen, dient men niet te verwarren met het tweede doel van de kerfslagproef, t.w. het vaststellen van de gevoeligheid voor brosse breuk van een staal bij lage bedrijfstemperaturen. Met dit doel voor ogen is o.a. in de Verenigde Staten een groot aantal kerfslagproeven uitgevoerd (10). Deze proeven werden uitgevoerd gedurende en na de Tweede Wereldoorlog, ten einde een verklaring te vinden voor het ontstaan van brosse breuk bij schepen die in koude streken opereerden. In het algemeen waren de toegepaste proefstaven van het V-kerftype volgens Charpy die evenwijdig aan de richting van de laatste walsbewerking uit het materiaal waren genomen.

Om dezelfde redenen als hiervoor genoemd bij de voorkeur voor ISO R 83, wordt het uitvoeren van kerfslagproeven bij lage temperaturen gebaseerd op het gebruik van V-kerf proefstaven volgens Charpy overeenkomstig ISO R 148. Er wordt in het algemeen de voorkeur gegeven aan in langsrichting uitgenomen proefstaven, omdat bij toepassing van in dwarsrichting genomen proefstaven, die een lagere kerfslagwaarde vertonen, de vergelijking van de meetresultaten dientengevolge moeilijk is.

In fig. 4a wordt schematisch aangetoond hoe de overgangskrommen van een staalsoort kunnen worden beïnvloed door toepassing van verschillende kerven onder overigens dezelfde beproevingsomstandigheden.

Uit fig. 4b blijkt de invloed die op de overgangskrommen wordt uitgeoefend, enerzijds door de proefstaven ten opzichte van de richting van de laatste walsbehandeling in verschillende richting uit te nemen, anderzijds door de richting van de kerf ten opzichte van het plaatoppervlak te variëren.

De meest gebruikelijke en bekende nationale en industriële codes en specificaties voor staalsoorten die bij lage bedrijfstemperaturen (beneden 0 °C) worden toegepast, zijn gebaseerd op de kerfslagwaarden van deze staalsoorten bij bepaalde, lage temperaturen.

Enkele belangrijke argumenten die pleiten voor de Charpy-proef zijn :

— eenvoudige beproevingsmethode, die over de gehele wereld ingevoerd en bekend is ;

- gemakkelijk en snel uit te voeren ;
- slechts kleine hoeveelheden materiaal nodig ;
- goedkoop.

Statistische gegevens hebben over het algemeen bevestigd dat het bezwijken van staalconstructies in zekere mate samengaat met slechte kerfslageigenschappen van de desbetreffende materialen ; vooral statistische gegevens verkregen uit proeven met platen van halfrustig staal met een dikte tot ongeveer 19 mm ($\frac{3}{4}$ inch) die voor schepen en tanks worden gebruikt, hebben het nut van de Charpy-proef bewezen.

De volgende twee nadelen worden gewoonlijk kenmerkend voor de Charpy-proef genoemd :

- spreiding in de beproevingsresultaten, en
- het afhankelijk zijn van de kerfslagwaarden van de richting van de laatste walsbehandeling.

De spreiding heeft twee oorzaken, namelijk de inhomogeniteit van het materiaal en de onnauwkeurigheid van de beproevingsmethode. Bij een onderzoek in het Koninklijke Shell Laboratorium te Amsterdam is echter komen vast te staan dat in het overgangsgedebied de spreiding als gevolg van eventuele onnauwkeurigheid van de beproevingsmethode van ondergeschikt belang is vergeleken met de spreiding als gevolg van het feit dat het materiaal niet homogeen is (11). Hetzelfde onderzoek heeft aangetoond dat bepaling van de overgangstemperatuur op basis van het uiterlijk van de breuk nagenoeg onafhankelijk is van de oriëntatie van de structuur (walsrichting) van het materiaal.

De bij een kerfslagproef geabsorbeerde energie is als zodanig geen volledig geschikt criterium voor het bepalen van de gevoeligheid voor brosheid bij lage bedrijfstemperaturen. Van de twee criteria die wel geschikt blijken te zijn, is het begrip « begin van brosse breuk » mogelijk een verbetering ten opzichte van het begrip « uiterlijk van de breuk » dat reeds in een aantal specificaties voorkomt.

Wij definiëren de « Brittle Fracture Initiation Temperature » als de hoogste temperatuur waarbij direct onder het diepste punt van de kerf geen tekenen van ductiliteit kunnen worden aangetoond bij macroscopisch onderzoek van het breukvlak.

8. Speciale voorschriften voor ontwerp en fabricage

8.1 Algemeen

Het volgende hoofdstuk geeft de door de Koninklijke Shell groep aanbevolen werkwijze weer en is grotendeels daaraan ontleend.

Deze voorschriften zijn bedoeld voor :

- a) onder druk staande apparatuur/pijpen, met inbegrip van aangelaste delen, die bij temperaturen beneden 0°C werken ; (onderdelen vervaardigd uit materiaal van mindere kwaliteit mogen alleen dan aan onder druk staande apparatuur/pijpen worden gelast, indien een tussenstuk wordt gebruikt waarvan het materiaal ten minste dezelfde kwaliteit heeft als het materiaal van het onder druk staande deel) ;
- b) apparatuur/pijpen en tanks die ontvlambare of giftige stoffen bevatten en die aan temperaturen beneden 0°C worden blootgesteld ;
- c) apparatuur/pijpen waarvan de inhoud bestaat uit vloeibaar gas (met inbegrip van LPG) of andere gevaarlijke stoffen, die in geval van lekkage ernstige gevolgen kunnen hebben (b.v. halogenen).
- d) delen van constructies en apparatuur die niet tot de genoemde groepen a), b) en c) behoren en die bij temperaturen beneden 10°C worden toegepast, voor zover een gebrek aan het desbetreffende deel een gevaar zou vormen of ernstige economische gevolgen zou hebben.

De minimumbedrijfstemperatuur waarbij deze voorschriften van kracht worden, zal van 0 °C tot + 15 °C worden verhoogd, indien de apparatuur/pijpen voor inbedrijfstelling niet aan een doelmatige hydrostatische persproef worden onderworpen (extrapoleer de grenslijnen in fig. 7a tot 15 °C indien hydrostatische persproef niet wordt toegepast).

Bij onderdelen die zich in het inwendige van de apparatuur, enz. bevinden en die niet aan de buitenwand zijn gelast, mag de bevoegde projectingenieur/metallurg een uitzondering op bovengenoemde voorschriften maken, indien een gebrek aan het desbetreffende onderdeel niet tot uitwendige lekkage leidt en evenmin gevaar oplevert.

De constructie van apparatuur/pijpen die bij lage temperatuur worden gebruikt, moet voldoen aan de op dit gebied gebruikelijke goede normen. Als algemene regel geldt dat elke constructie voldoende flexibel en zo eenvoudig mogelijk moet zijn. Grote temperatuurgradiënten dienen te worden vermeden.

Er mogen geen verstijvingsplaten worden gebruikt. Ondersteuningsringen voor de isolatie moeten doorlopend zijn. Pijpondersteuningen en ankers moeten bij voorkeur worden voorzien van een manchet waarin de pijp zich vrij kan bewegen.

Er dienen behoorlijke voorzorgsmaatregelen te worden genomen, ten einde te voorkomen dat kerven ontstaan ten gevolge van onjuistheden in het ontwerp of bij de fabricage (bij voorbeeld sterke profielwijzigingen, overmatige versterking, scheuren, slakinsluitingen en beschadigingen door het aantikken van de laselektrode).

Het knippen van plaatranden is niet toegestaan, tenzij het vervormde materiaal wordt verwijderd door mechanische bewerking, slijpen, of hakken en slijpen. Hakken is niet toegestaan als het niet wordt gevolgd door slijpen, behalve indien het gehele oppervlak waaraan gehakt is tijdens het daarop volgende lassen wordt gesmolten.

Het lassen van alle onderdelen en aansluitingen dient met dezelfde zorg en aandacht te geschieden als het lassen van de hoofdnaden die later weerstand moeten bieden aan de druk. De lasverbindingen moeten zijn uitgevoerd als stuiklas met X-naad voorbereiding en moeten volledig zijn ingebrand. Er mag alleen goedgekeurd vulmateriaal worden gebruikt.

Er worden geen andere beperkingen opgelegd ten aanzien van smeltlassen en lassen onder poederdek, mits het laswerk voldoet aan de eisen van goed vakmanschap.

Andere lasmethoden mogen slechts worden toegepast nadat zij grondig zijn beproefd en nadat zij door bevoegde ingenieurs/metallurgen zijn goedgekeurd.

Het is noodzakelijk dat apparatuur/pijpen na de fabricage zorgvuldig worden gekeurd.

Indien de specificatie geen strengere voorschriften bevat, moeten van alle apparatuur/pijpen die bij een temperatuur lager dan — 15 °C worden gebruikt, ten minste het volgende aantal röntgenfoto's worden genomen :

- a) voor apparaten : 1 ½ maal het totale aantal T-lasnaden met een minimum van 2 foto's ;
- b) voor pijpen : 10 % van het aantal lasnaden in ongelegeerd staal en 25 % van het aantal lasnaden in gelegeerd staal.

De keurmeester zal aangeven van welke plaatsen röntgenopnamen moeten worden gemaakt.

8.2 Definitie van de minimumtemperatuur

Gewoonlijk wordt de laagste ontwerptemperatuur voor een apparaat of een pijp, of voor onderdelen daarvan gelijkgesteld aan de minimumbedrijfstemperatuur bij de maximale bedrijfsdruk die gedurende normaal bedrijf kan optreden. In gevallen waarin het niet mogelijk is een tijdens bedrijf voorkomende hogere minimumtemperatuur van het metaal aan te geven, moet als minimumbedrijfstemperatuur worden genomen :

- a) in het geval de apparatuur/pijpen niet uitwendig zijn geïsoleerd : de laagste gemiddelde omgevingstemperatuur over een dag vermeerderd met + 10 °C, of de temperatuur van het zich

in de apparatuur/pijpen bevindende medium, waarbij de laagste van de temperaturen moet worden aangehouden (*);

- b) indien de apparatuur/pijpen uitwendig zijn geïsoleerd : de minimumtemperatuur van het medium dat zich erin bevindt.

8.3 Definitie van de materiaaldikte

De volgende dikten van afzonderlijke onderdelen zijn bepalend :

- a) de nominale dikte van de dikste van twee door een stuiklas verbonden platen (met inbegrip van verbindingen tussen de fronten en de mantel), gemeten bij de las ;
- b) bij verbindingen tussen mantel en pijpplaat : de nominale wanddikte van de mantelplaat, indien een gesmede pijpplaat voorzien van een opstaande rand voor het stuiklassen van de plaat aan de mantel wordt gebruikt of de nominale dikte van de pijpplaat, indien de mantel in de pijpplaat wordt gezet en door middel van stuik- en hoeklassen wordt bevestigd. Eventueel moeten de pijpplaat en het daarmee verbonden korte mantelstuk als montage-eenheid na het lassen een warmtebehandeling ondergaan ;
- c) de nominale plaatdikte van de mantel of het front in het geval van in- of opgelaste stompen ;
- d) de nominale wanddikte van de stomp die door middel van lassen met een voorlasflens wordt verbonden : beneden -15°C mogen slechts voorlasflenzen worden toegepast ;
- e) beneden -15°C mogen slechts geflensde afsluiters worden gebruikt ; de wanddikte van de afsluiter wordt nominaal gelijk gesteld aan de flensdikte.

8.4 Kerfslagproef

De kerfslagproef dient te worden uitgevoerd volgens de ISO-voorschriften R 83/R 148.

De proefstaven moeten voldoen aan :

ISO R 83 voor U-kerfslagproefstaven volgens Charpy, 10×10 mm, met een 5 mm diepe U-kerf (of sleutelgatkerf) met een afrondingsstraal bij het diepste punt van 1 mm, proefstaaf dwars op de richting van de laatste walsbewerking, of

ISO R 148 voor V-kerfslagproefstaven volgens Charpy, 10×10 mm, met een 2 mm diepe V-kerf met een tophoek van 45° , en een afrondingsstraal bij het diepste punt van 0,25 mm, proefstaaf evenwijdig aan de richting van de laatste walsbewerking.

Proefstaven met een U-kerf worden toegepast indien het uitgangsmateriaal bij kamertemperatuur (ongeveer 20°C) aan een kerfslagproef wordt onderworpen, terwijl proefstaven met een V-kerf worden gebruikt indien de kerfslagproef bij lagere temperaturen wordt uitgevoerd.

Lasmetaal van apparatuur/pijpen die bij lage temperaturen worden toegepast, moet worden beproefd aan proefstaven met een U-kerf, als de apparatuur/pijpen na het lassen geen warmtebehandeling ondergaan en aan proefstaven met een V-kerf als de apparatuur/pijpen na het lassen wel een warmtebehandeling ondergaan. De desbetreffende eisen voor de in kgm/cm^2 uitgedrukte kerfslagwaarde moeten in beide gevallen hetzelfde zijn.

De eisen voor de kerfslagproef moeten overeenstemmen met de desbetreffende materiaalspecificatie voor proefstaven van standaard-afmetingen.

Er moet worden gecontroleerd dat de breuk over niet meer dan 70 % een broos uiterlijk vertoont bij de desbetreffende laagste beproevings temperatuur.

Kerfslagproeven die bij lagere temperaturen worden uitgevoerd moeten aan de volgende eisen voldoen.

(*) Regel ex API 620.

Voorlopig is (wegens het ontbreken van geschikte normen) een kerfslagwaarde van 3,5 kg m/cm² (20 ft lbs) voor een standaardproefstaaf met V-kerf volgens Charpy vereist voor alle koolstof- en koolstofmangaanstaalsoorten.

De beproevingstemperatuur moet zijn aangepast aan elk type staal. De aandacht wordt erop gevestigd dat de Charpy-proeven worden toegepast als een routinecontrole op de staalkwaliteit en dat de beproevingstemperatuur niet noodzakelijkerwijs gelijk behoeft te zijn aan de minimum-bedrijfstemperatuur (zie paragrafen 4 en 10).

Er dienen drie kerfslagproeven te worden uitgevoerd. De gemiddelde waarde moet ten minste gelijk zijn aan het vereiste minimum, terwijl de waarde van slechts één der drie proeven minder dan het vereiste minimum maar niet minder dan 70 % daarvan mag zijn.

Indien de werkelijke laagste ontwerptemperatuur hoger is dan de laagste ontwerptemperatuur, die respectievelijk in fig. 7a en 7b is aangegeven, mag de proeftemperatuur van de kerfslagproeven desgewenst worden aangepast. In dergelijke gevallen mag de beproevingstemperatuur evenveel worden verhoogd als de laagste begrenzingskromme van de desbetreffende materiaalgroep wordt verhoogd.

Bij deze op hogere temperatuur uitgevoerde proeven dienen de gespecificeerde kerfslagwaarden te worden bereikt.

Indien het bij voorbeeld de bedoeling is een met aluminium gekalmeerd fijnkorrelig koolstofmangaanstaal (materiaalgroep C) met een gespecificeerde kerfslagwaarde van 3,5 kg m/cm² toe te passen bij —40 °C inplaats van bij —50 °C zouden de in de fig. 7a en 7b aangegeven lagere krommen voor staal van materiaalgroep C met 10 °C moeten worden verhoogd.

9. Vergelijking van de voorschriften van de Koninklijke Shell groep met enige bestaande codes

De keuze van staalsoorten voor de bouw van apparatuur/pijpen voor gebruik bij lage temperatuur wordt mede bepaald door :

- de toegestane minimumbedrijfstemperatuur voor verschillende niet-gelegerde en gelegerde staalsoorten,
- de materiaaldikte,
- de kerfgevoeligheid van het staal,
- corrigerende maatregelen die na de fabricage worden genomen ten einde restspanningen en tijdens de fabricage ontstane metallurgische gebreken op te heffen.

Op grond van deze overwegingen en uitgaande van de resultaten van laboratoriumonderzoek, gerapporteerde schadegevallen van gelaste apparaten en ervaring met bestaande codes, heeft de Koninklijke Shell groep in 1963 een afbakening van materiaalgroepen voor toepassing bij lage temperatuur, zoals afgebeeld in fig. 5, ingevoerd. Deze afbakening van materiaalgroepen is nog steeds van kracht, met dien verstande dat 9 % nikkelstaal (ASTM A 353), toegepast overeenkomstig ASME Case 1308-4 (special ruling), thans ook voor materiaalgroep G mag worden gebruikt.

Het is duidelijk dat, wegens gebrek aan voldoende experimentele gegevens, bij het ontwerpen van deze regels voor de toepassing van staalsoorten bij lage bedrijfstemperaturen vaak subjectieve maar voor dit doel toch wel geheel praktische argumenten moesten worden gebruikt.

In fig. 6a is getracht deze regels grafisch samen te vatten, onder toevoeging van een derde variabele, d.w.z. de nominale spanning (bedrijfsdruk) bij 20 °C. In deze figuur is de toegestane temperatuurdaling als functie van de bedrijfsdruk 1 °C per 2 % daling in de bedrijfsdruk tot de atmosferische druk is bereikt. Deze regel zal in de nabije toekomst enigszins worden veranderd, zoals uiteengezet in paragraaf 10.

Uit de fig. 6b en 6c blijkt het verband tussen respectievelijk BS 1500, bijlage C (Engelse Standaard) en ASME, paragraaf VIII (Amerikaanse Standaard) en de in fig. 6a afgebeelde voorschriften van de Koninklijke Shell. Met behulp van fig. 6d is een vergelijking mogelijk met AD

Merkblatt W 10 (Duitse Standaard). Deze fig. 6d verschilt van fig. 6a in de eerste plaats doordat er geen temperatuurbegrenzing wordt aangehouden afhankelijk van de materiaaldikte in het gebied van 0-30 mm dikte, terwijl niet-gelegeerd staal juist in deze dikten gevoelig is voor elke warmtebehandeling. In de tweede plaats staat fig. 6d ons inziens teveel vrijheid toe bij de keuze van constructiematerialen indien de nominale bedrijfsdruk wordt verlaagd.

10. Voorgestelde verbeteringen in de bestaande voorschriften van de Koninklijke Shell groep

De afbakening van materiaalgroepen volgens de bestaande voorschriften van de Koninklijke Shell groep (fig. 5) heeft het nadeel dat slechts een enkele materiaalsoort, namelijk koolstofstaal, zowel met als zonder warmtebehandeling na het lassen wordt beschouwd.

Bovengenoemde code is onlangs herzien zoals hieronder nader is beschreven. Deze revisie is sterk beïnvloed door besprekingen in een werkgroep van de OCMA (*), waarvan de auteur lid is. Het resultaat is een logische ontwikkeling van de vroegere voorschriften van de Koninklijke Shell groep en is in overeenstemming met de inzichten van de OCMA werkgroep.

Temperatuur/plaatdiktekrommen hebben betrekking op gewone koolstof- en koolstofmangaanstaalsoorten met een gespecificeerde minimumtreksterkte van minder dan 47,0 kg/mm².

Voor staalsoorten die een gespecificeerde minimumtreksterkte hebben die gelijk aan of hoger dan 47,0 kg/mm² is, zijn de krommen met het oog op de gestegen gevoeligheid voor brosse breuk verhoogd.

Deze krommen zijn gebaseerd op de resultaten van B.W.R.A. « wide-plate »-proeven, waarbij een plastische rek van 0,5 % als criterium werd toegepast.

Er zijn veiligheidsfactoren (in temperatuur uitgedrukt) toegepast, waarbij werd uitgegaan van een op bedrijfservaring gebaseerde conservatieve schatting.

De onderste begrenzings volgens fig. 7a die betrekking heeft op staalsoorten die na het lassen géén warmtebehandeling hebben ondergaan, zijn zeer goed vastgelegd voor de materiaalgroepen A en E aan de hand van krommen A en E opgesteld uit proefresultaten (**). Krommen voor staalsoorten van tussenliggende kwaliteit zijn door middel van interpolatie gevonden.

Fig. 7b, die betrekking heeft op staalsoorten die na het lassen een warmtebehandeling hebben ondergaan, is op dezelfde wijze als fig. 7a samengesteld. Bij het uitzetten van de krommen van staalsoorten die na het lassen een warmtebehandeling hebben ondergaan, is men ervan uitgegaan dat deze staalsoorten dan metallurgisch in goede conditie zijn. Deze conditie zou echter tijdens bedrijf gemakkelijk weer achteruit kunnen gaan. Het is bovendien gewenst dat enige voorzichtigheid wordt betracht bij de interpretatie van de gegevens van de B.W.R.A. « wide-plate » proef met betrekking tot materiaal dat na het lassen een warmtebehandeling heeft ondergaan, aangezien praktische ervaring bij temperaturen als vastgesteld door middel van B.W.R.A. « wide-plate »-proeven nog steeds schaars is. Om deze reden wordt een grotere veiligheidsmarge aangehouden voor staalsoorten die na het lassen een warmtebehandeling hebben ondergaan.

De toelaatbare minimale bedrijfstemperaturen voor verschillende niet-gelegeerde en gelegeerde staalsoorten volgens

Fig. 1 Staalsoorten, gelast zonder warmtebehandeling te hebben ondergaan,

Fig. 2 Staalsoorten, die na het lassen een warmtebehandeling hebben ondergaan ;

hebben de bedoeling om een veiligheidsmarge te verschaffen wanneer gelast is volgens de smelt- of poederdeklasmethode en de apparatuur ontworpen is volgens onderstaande regels :

— nominale spanning = $\frac{2}{3}$ vloeigrens bij kamertemperatuur, geen stootbelasting, en normale kwaliteit van ontwerp en laswerk.

(*) OCMA staat voor « Oil Companies Materials Association » (London). De bedoelde werkgroep werkt voorstellen uit in samenwerking met bepaalde belanghebbenden. Deze voorstellen zijn aanbevolen aan de « British Standards Institution », als noodzakelijke revisie van hierop betrekking hebbende « British Standards ».

(**) Zie British Welding Journal, March 1964, blz. 123 tot en met 136.

De toelaatbare minimale bedrijfstemperatuur voor constructies van verschillende koolstof en kolstofmangaanstaalsoorten waarvan slechts kritische onderdelen na het lassen een warmtebehandeling hebben ondergaan (b.v. gecompliceerde appendages van drukvaten voor opslag) liggen 15 °C beneden die voor staalsoorten in gelaste toestand (fig. 1).

Het toepassingsgebied is onderverdeeld in 5 groepen naar de volgende verschillende staalsoorten :

- A) Koolstofstaal,
- B) Koolstofmangaanstaal,
- C) Koolstofmangaanstaal fijnkorrelig,
- D) Staalsoorten speciaal voor lage temperaturen welke van geval tot geval door de opdrachtgever goedgekeurd moeten worden,
- E) 9 % Nikkelstaal, austenitisch staal en bepaalde non-ferro metalen.

De onderste grenzen — groepen A, B en C zijn van toepassing op materialen met een gespecificeerde minimum treksterkte minder dan 47,0 kg/mm².

De stippellijnen, midden tussen de getrokken lijnen die de grenzen van groep B en C aangeven, bepalen de toepasbaarheid van staalsoorten met een gespecificeerde minimum treksterkte gelijk aan of groter dan 47,0 kg/mm².

De eisen voor de kerfslagwaarde voor ieder gedeelte zullen echter dezelfde zijn als voor de gehele groep, ongeacht de treksterkte.

Gedurende bedrijf mag de temperatuur 10 °C beneden de volgens ontwerp minimum toelaatbare werktemperatuur dalen, mits de berekende nominale spanning niet hoger is dan 0,5 van de minimum vloeigrens zoals in de betrokken materiaalspecificatie vereist is.

Eveneens is een temperatuurdaling van 50 °C beneden de minimum werktemperatuur geoorloofd, mits de berekende nominale spanning niet hoger is dan 5 kg/mm² (of 75 % van de Robertson Plateau Spanning), maar niet meer dan 50 °C, omdat andere thermische spanningen tot een gevaarlijke hoogte kunnen toenemen.

Deze uitzonderingen zijn van toepassing waar de druk afhankelijk is van temperatuur, en lage temperaturen slechts optreden tegelijk met het dalen van druk/belasting, zoals b.v. in fabrieksapparatuur welke onder gecontroleerde omstandigheden uit bedrijf wordt genomen.

In het geval dat apparatuur/pijpwerk zoals gelast wordt gebruikt, zijn lagere temperaturen bij verlaagde druk slechts dan toelaatbaar wanneer de apparatuur/pijpwerk aan een passende hydrostatische persproef is onderworpen.

Uitzonderlijk lage temperaturen die, hoewel hypothetisch mogelijk, slechts kunnen optreden door het falen van veiligheidstoestellen, verkeerde operatie of onvoorziene oorzaken, mogen worden verwaarloosd.

Nota 1. In geval van bedrijfsapparatuur waarvan de inhoud bestaat uit vloeibaar gas (met inbegrip van LPG) of andere gevaarlijke stoffen die in geval van lekkage ernstige gevolgen kunnen hebben (b.v. halogenen), mag de ontwerptemperatuur met betrekking tot de materiaalselectie nooit hoger dan 0 °C zijn. In geval van opslagvaten met een dergelijke inhoud mag bovendien de temperatuur van de kerfslagproef nooit hoger zijn dan 0 °C, tenzij het vat geheel een warmtebehandeling ondergaat.

Nota 2. Berekende wanddikten mogen niet verhoogd worden uitsluitend om aan bovengenoemde criteria te voldoen ten einde het gebruik van een mindere kwaliteit staal toe te staan.

De fig. 7a en 7b gelden voor apparaten van elke wanddikte en voor pijpen met een wanddikte gelijk aan of groter dan 10 mm.

Voor pijpen met een wanddikte kleiner dan 10 mm (ongeveer 80 % van alle pijpen die in chemische fabrieken en olieraffinaderijen worden toegepast) mogen alleen staalsoorten van de beste kwaliteit, verkrijgbaar volgens nationale codes, worden gebruikt voor toepassingen bij lage temperatuur. Dit houdt in dat slechts naadloze pijp van halfrustig of rustig staal volgens bijvoorbeeld API 5L, ASTM A 106 (A333, A524) of BS 3601-3603 acceptabel zijn, zij het met de volgende beperkingen :

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R.L. Smith, G.A. Moore and R.M. Brick : Mechanical Properties of High-Purity Iron-Carbon Alloys and Low Temperatures. National Bureau of Standards Circular 520 (May 1952) blz. 153-179.
- (2) E. Orowan : Fundamentals of Brittle Behaviour in Metals. The Technology Press of the Massachusetts Institute of Technology (symposium June 1950), blz. 139-167.
- (3) H. Kihara and K. Masabuchi : Effect of Residual Stress on Brittle Fracture. Welding Journal (April 1959), blz. 159s-168s.
F.M. Burdekin : Full Scale Brittle Fracture Test on CO₂ Liquefier. B.W.R.A. Research Report No. B6/22/62 (Nov. 1962).
- (4) J.F. Baker and C.F. Tipper : The Value of the Notch Tensile Test. The Institution of Mechanical Engineers (Proceedings 1956), blz. 65-94.
- (5) J.E. de Graaf en H.J. van der Veen : The Notched Slow-Bend Test as a Brittle-Fracture Test. Journal of the Iron and Steel Institute (Jan. 1953), blz. 19-30.
- (6) P.P. Puzak, M.E. Schuster and W.S. Pellini : Crack-Starter Tests of Ship Fracture and Project Steels. Welding Journal (Oct. 1954), blz. 481s-495s ; ASTM Standard E 208 (1966), Part 30, blz. 606-624.
- (7) T.S. Robertson : Propagation of Brittle Fracture in Steel. Journal of the Iron and Steel Institute (Dec. 1953), blz. 361-374.
- (8) A.A. Wells : A 600-ton Test Rig for Brittle Fracture Research. British Welding Journal (Jan. 1956), blz. 25-30.
R. Kennedy : The Influence of Stress-Relieving on the Initiation of Brittle Fracture in Welded Plate Specimens. British Welding Journal (Nov. 1957), blz. 529-534.
A.A. Wells : Welded Ferritic Steel Construction for Intermediate Low-Temperature Service. ASTM Special Technical Publication No. 302 (March 1962), blz. 21-40.
- (9) F. Fettweiss : „Die Kerbschlagprobe ; Entwicklung und Kritik“, Archiv für das Eisenhüttenwesen (April 1929), blz. 625-674.
ISO Recommendation R 83 (Febr. 1959) en Euronorm 7-55 : Charpy Impact Test, U-Notch, for Steel.
- (10) M.L. Williams : Brittle Fracture in Ship Plates. National Bureau of Standards Circular No. 520 (May 1952), blz. 180-206.
- (11) L.J. van der Toorn, J. Meisner, W.A. Derungs en A.J. van Riemsdijk : Improved Evaluation of Charpy Impact Test Data. British “Journal of the Iron and Steel Institute”. (Jan. 1968 blz. 50-59).

Table 1

Mechanical properties of some steels at low temperature

Type of steel	Mechanical properties	Relative values at temperature °C							Chemical Analysis
		+20	-25	-50	-80	-120	-170	-195	
Carbon steel, normalized (TT St 35 N) 1)	Tensile strength	1.00	1.14	1.23	1.34	1.49	1.86	2.28	C = 0.16 max. Si = 0.10-0.35 Mn = 0.40-0.60 P = 0.050 max. S = 0.050 max.
	Yield Point	1.00	1.19	1.33	1.67	1.91	2.66	3.34	
	Ratio YP/TS	0.60	0.63	0.65	0.74	0.77	0.86	0.88	
	Elongation (1 = 5d)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.46	
	Charpy U-notch (KCU ₃)	1.00	0.62	0.42	—	—	—	—	
5 % Nickel steel (12 Ni 19) 1)	Tensile strength	1.00	1.03	1.07	1.12	1.20	1.37	1.50	C = 0.20 max. Si = 0.15-0.35 Mn = 0.30-0.50 P = 0.035 max. S = 0.035 max.
	Yield Point	1.00	1.07	1.11	1.20	1.33	1.60	1.78	
	Ratio YP/TS	0.75	0.77	0.78	0.81	0.83	0.88	0.89	
	Elongation (1 = 5d)	1.00	0.95	0.90	0.90	0.85	0.80	0.75	
	Charpy U-notch (KCU ₃)	1.00	0.94	0.88	0.75	0.63	0.31	0.19	
18/8 Cr-Ni steel (austenitic stainless steel) (× 12 Cr-Ni 18 9) 1)	Tensile strength	1.00	1.60	1.80	2.10	2.40	2.80	3.00	C = 0.12 max. Si = 1.0 max. Mn = 2.0 max. P = 0.045 max. S = 0.030 max. Cr = 17.0-19.0 Ni = 8.0-10.0
	Yield Point	1.00	1.27	1.36	1.55	1.73	2.14	2.41	
	Ratio YP/TS	0.44	0.35	0.33	0.32	0.32	0.34	0.35	
	Elongation (1 = 5d)	1.00	0.94	0.90	0.86	0.80	0.68	0.60	
	Charpy U-notch (KCU ₃)	1.00	1.00	1.00	0.95	0.90	0.80	0.75	
Carbon-manganese steel, Si-killed, fine grained, normalized (St 52) 2)	Tensile strength	1.00	1.05	1.09	1.16	1.26	1.44	1.71	C = 0.17 Si = 0.32 Mn = 1.39 P = 0.031 S = 0.020 Cu = 0.06
	Yield Point	1.00	1.17	1.25	1.38	1.58	2.00	2.43	
	Ratio YP/TS	0.73	0.81	0.83	0.86	0.91	0.99	1.03	
	Elongation (1 = 5d)	1.00	1.06	1.12	1.15	1.09	1.06	1.00	
	Charpy V-notch (KV)	1.00	0.73	0.27	0.07	—	—	—	
	70 % Crystallinity	—	—	-47 °C	—	—	—	—	
	50 % Crystallinity	—	-35 °C	—	—	—	—	—	
3 ½ % Nickel steel, quenched and tempered 2)	Tensile strength	1.00	1.09	1.13	1.21	1.30	1.43	1.64	C = 0.075 Si = 0.18 Al = 0.088 Mn = 0.62 P = 0.012 S = 0.020 Ni = 3.5
	Yield Point	1.00	1.09	1.13	1.24	1.35	1.63	1.96	
	Ratio YP/TS	0.87	0.86	0.87	0.90	0.90	0.99	0.97	
	Elongation (1 = 5d)	1.00	1.06	1.06	1.12	1.19	1.06	1.12	
	Charpy V-notch (KV)	—	1.00	0.93	0.60	0.23	—	—	
	70 % Crystallinity	—	—	—	—	-100 °C	—	—	
	50 % Crystallinity	—	—	—	-80 °C	—	—	—	
9 % Nickel steel, quenched and tempered 2)	Tensile strength	1.00	1.05	1.10	1.15	1.24	1.39	1.53	C = 0.041 Si = 0.185 Al = 0.060 Mn = 0.45 P = 0.014 S = 0.025 Ni = 9.25
	Yield Point	1.00	1.04	1.07	1.10	1.19	1.30	1.48	
	Ratio YP/TS	0.96	0.95	0.94	0.92	0.92	0.90	0.93	
	Elongation (1 = 5d)	1.00	1.09	1.09	1.14	1.18	1.14	1.27	
	Charpy V-notch (KV)	—	—	—	—	—	3)	4)	
	70 % Crystallinity	—	—	—	—	—	—	—	
	50 % Crystallinity	—	—	—	—	—	—	ca -200 °C	
1) data from VDE Werkstoffblatt 680-60		3) 10.0 kgm/cm ²							
2) data from Royal Dutch/Shell Laboratory, Amsterdam		4) 6.5 kgm/cm ²							

Table 2

Differences between brittle and ductile fracture of steel

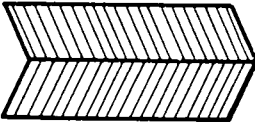
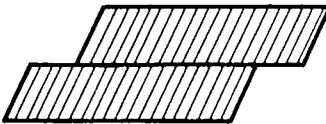
Fracture; Behaviour of material	Brittle	Ductile (tough)
Fracture-kinetics	Spontaneous development of fracture with low energy absorption	Gradual development of fracture with high energy absorption
Mode of destruction	Cleavage, without marked deformation, often shattering into many pieces	Shear, with pronounced deformation, no shattering
Macro-appearance of fracture	Granular (crystalline); fracture surface perpendicular to direction of highest stress; often " chevron " markings, pointing to the origin of fracture	Fibrous; fracture surface in an angle of approx. 45° to direction of highest stress; neck formations, " shear lips "
Micro-appearance of fracture	Often presence of twins, readily shown by normal metallographic techniques 	Slip-bands not detectable by normal metallographic techniques 

Table 3

Definitions of some terms

Brittleness Brosheid Sprödigkeit Fragilité	The quality of a material that leads to crack propagation without appreciable plastic deformation
Notch-brittleness Kerfbrosheid Kerbsprödigkeit Fragilité à l'effet d'entaille	Increased sensitivity of a material to brittle fracture due to the presence of a notch
Ductility Ductiliteit Dehnbarkeit Ductilité	The ability of a material to undergo plastic deformation without fracture
Toughness Taaigheid Zähigkeit Ténacité	The ability of a material to undergo plastic deformation and thereby absorb energy before fracturing
Transition temperature Overgangstemperatuur Übergangstemperatur Température de transition	The temperature at which the fracture characteristics of a steel change from brittle to ductile and vice versa

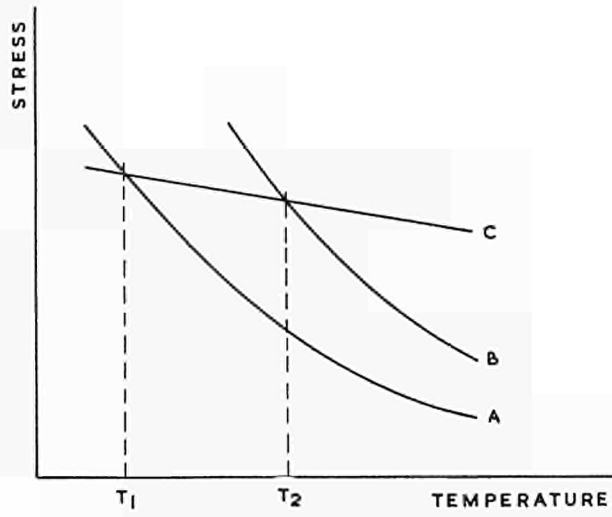


Fig. 1 Transition temperature

A = Yield point as a function of temperature

B = id. in presence of a notch

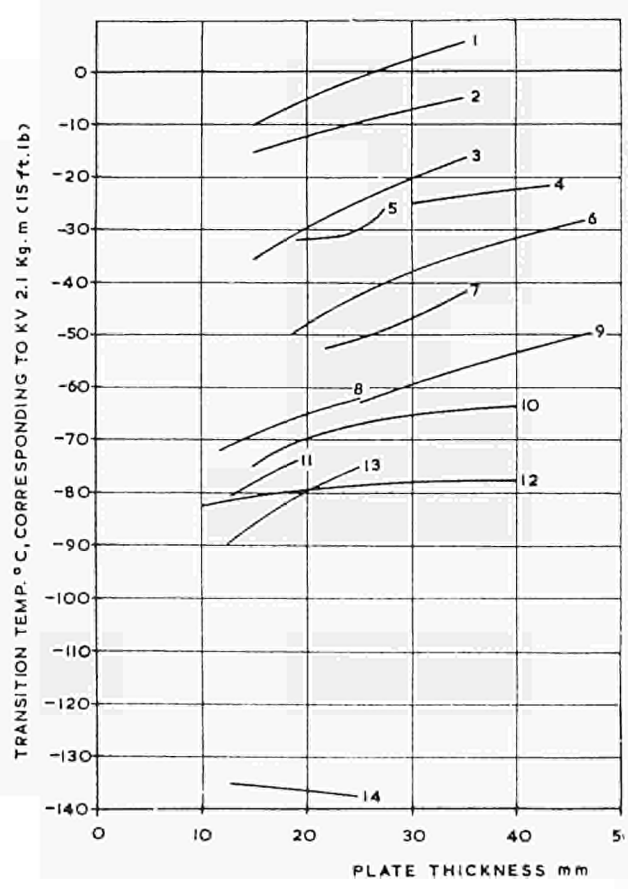
C = Fracture stress = $\frac{\text{load at fracture}}{\text{cross section area at fracture}}$

Below T₁: fully brittle (not merely notch brittle)

Between T₁ and T₂: quasi brittle or notch brittle (transition temperature range)

Above T₂: fully ductile (not even notch brittle)

Fig. 2a) — Transition temperature in relation to type of steel



No.	Type of steel	Final rolling temperature and/or heat treatment	Mn	
				C
1	Semi killed steel 41	high		3.9
2	Semi killed steel 41	high		4.6
3	Semi killed steel 41	high		6.2
4	Si-Al killed steel 41	high		3.9
5	Semi killed steel 41	low		4.8
6	Semi killed steel 41	low		8.6
7	Si-Al killed steel 41	low		7.5
8	Si-Al killed steel 52	low, normalized		6.8
9	Si-Al killed steel 41	high, normalized		5.0
10	Si-Al killed steel 56, treated with Nb	high, normalized		7.8
11	Al killed steel 41	high, normalized		10.7
12	Si-Al killed steel 52, treated with Nb	normalized		9.2
13	2¼% Ni Steel	normalized		5.0
14	1½% Ni steel	normalized		19.6

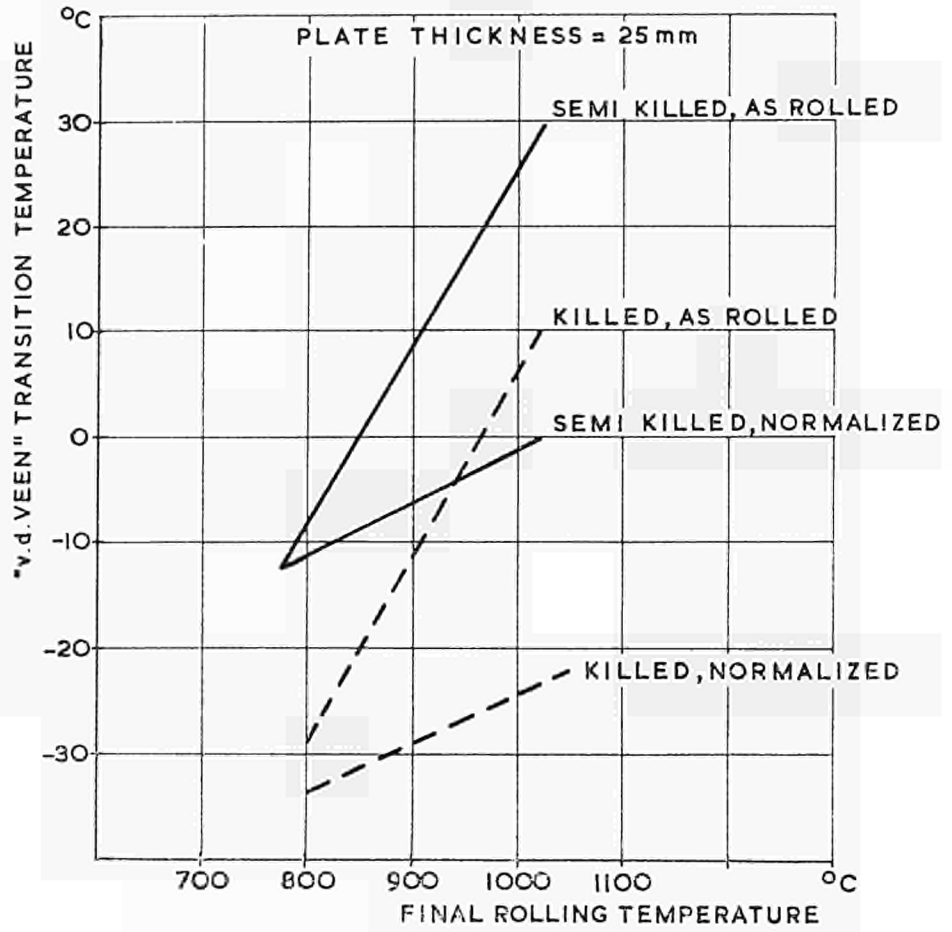


Fig. 2b) — Influence of final rolling temperature on transition temperature

Fig. 3 — Measurement of notch-brittleness

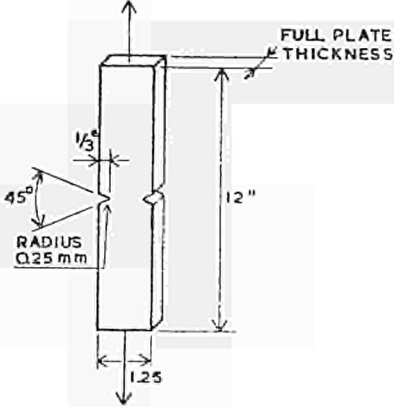
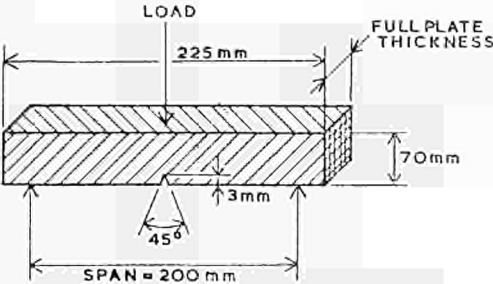



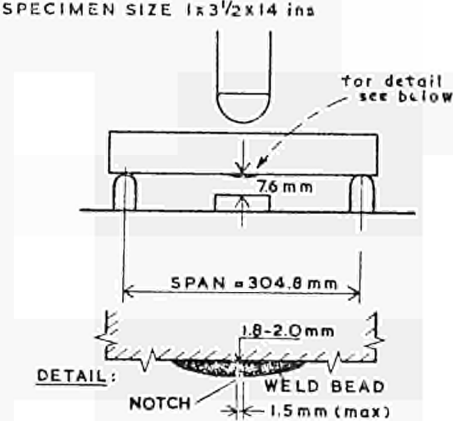
Test	Arrangement (diagrammatic)	Controlled variable	Criterion
Tipper (tensile)		Temperature	a) Type of fracture b) Reduction of area
v.d. Veen (slow bend)	 <p> TOP AND BOTTOM—MILLED EDGES  SIDE —ROUGH PLATE  END —SAWN OR FLAME CUT  </p>	Temperature	Type of fracture
Pellini (drop weight)	 <p> DETAIL: NOTCH — 1.5 mm (max) WELD BEAD — 1.8-2.0 mm </p>	Temperature	Nil-ductility transition temperature

Fig. 3 (follow)

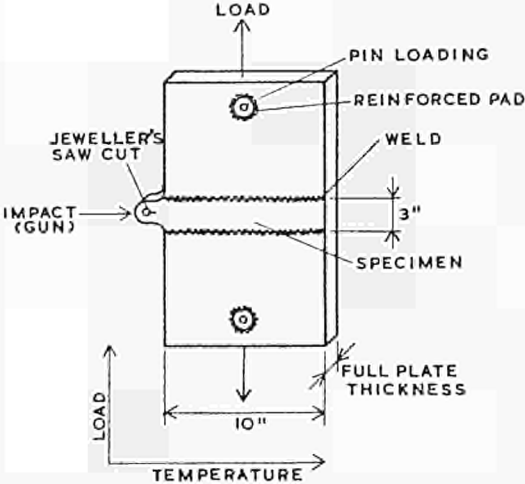
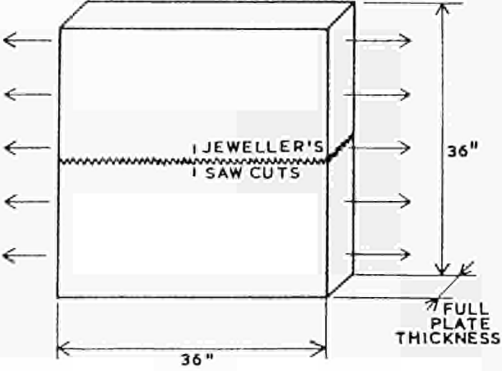
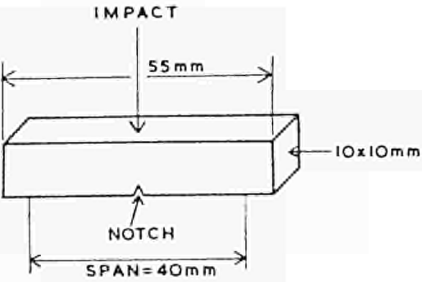
Test	Arrangement (diagrammatic)	Controlled variable	Criterion
<p>Robertson (tensile plus impact)</p>		<p>Stress and temperature</p>	<p>Temperature at which a fracture ceases to propagate at a given stress (crack arrest)</p>
<p>B.W.R.A. wide-plate (tensile)</p>		<p>a) Temperature b) Residual stress</p>	<p>a) Highest temperature for fracture at stress below yield point b) temperature corresponding to fracture at 0.5% plastic strain</p>
<p>Charpy (impact)</p>		<p>Temperature</p>	<p>a) Energy absorbed b) Type of fracture</p>

Fig. 3 — Impact test monogram derived from fig. 1 steels, as welded

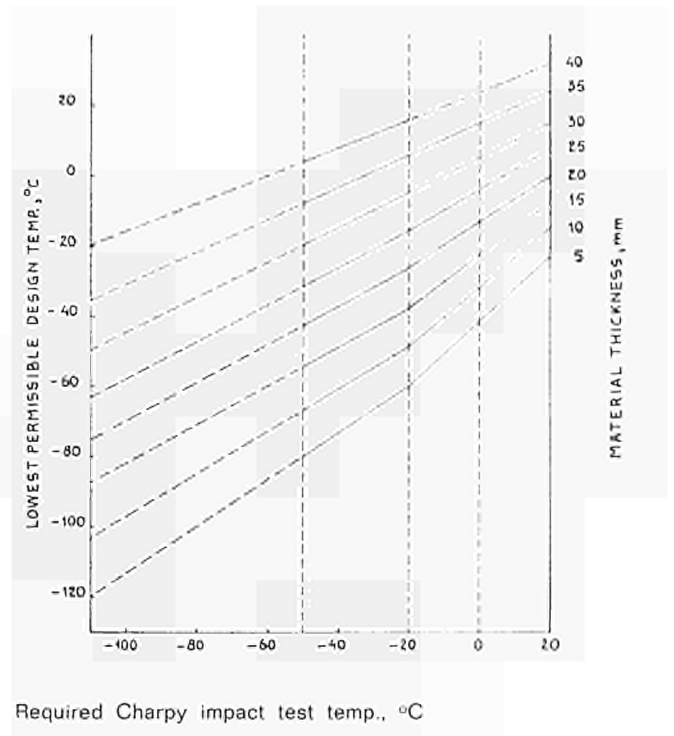


Fig. 4 — Relation between various impact test specimens and transition curves (arbitrary scale)

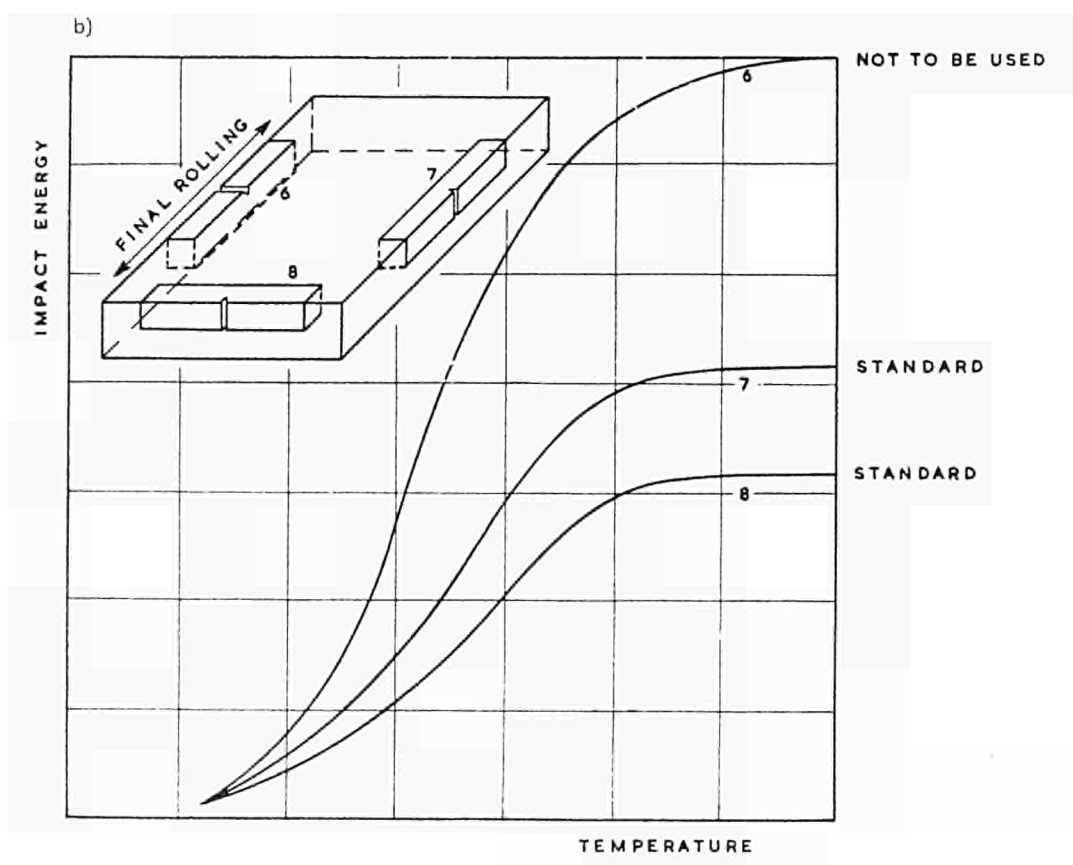
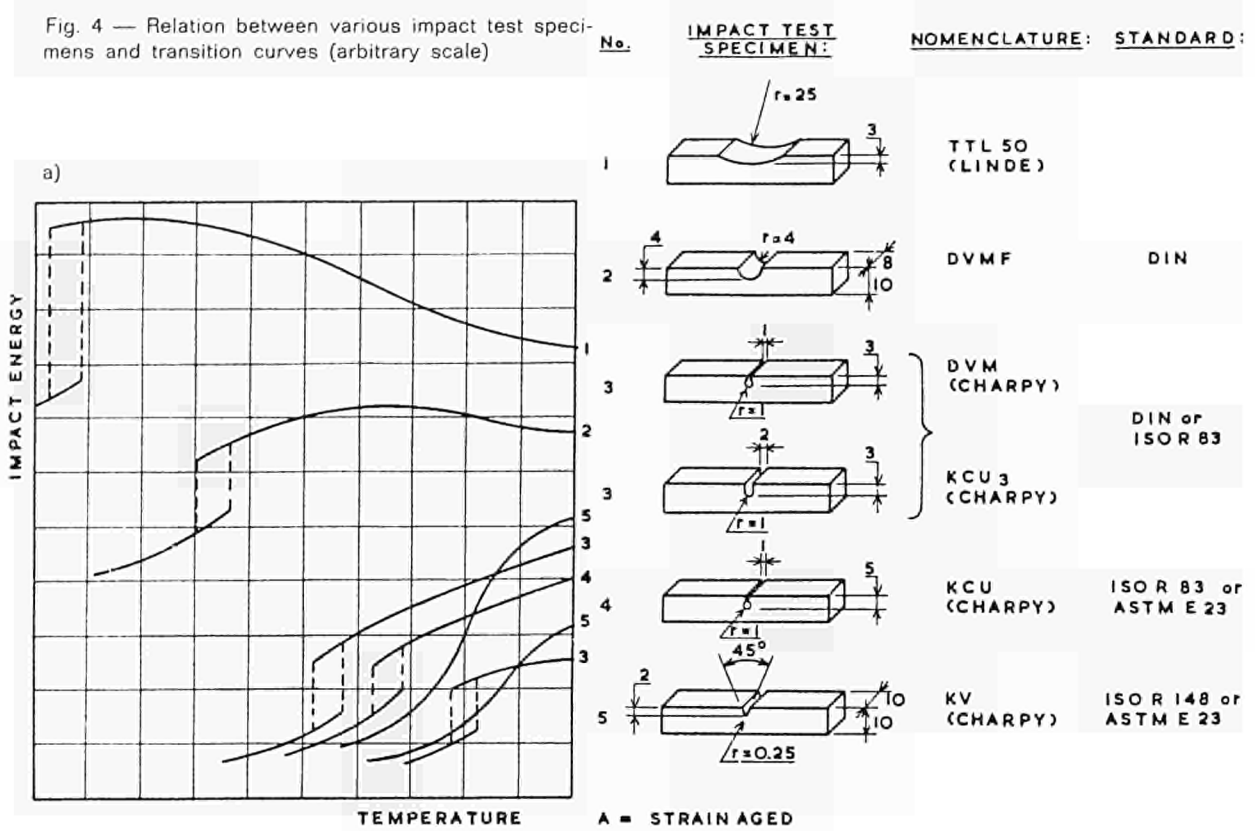


Fig. 4 — Impact test monogram derived from fig. 2 steels, post-weld heat-treated

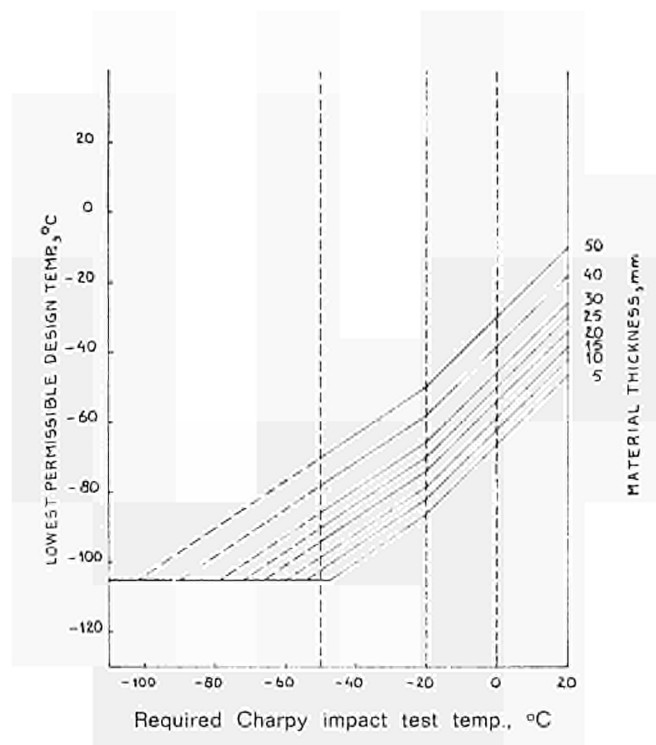
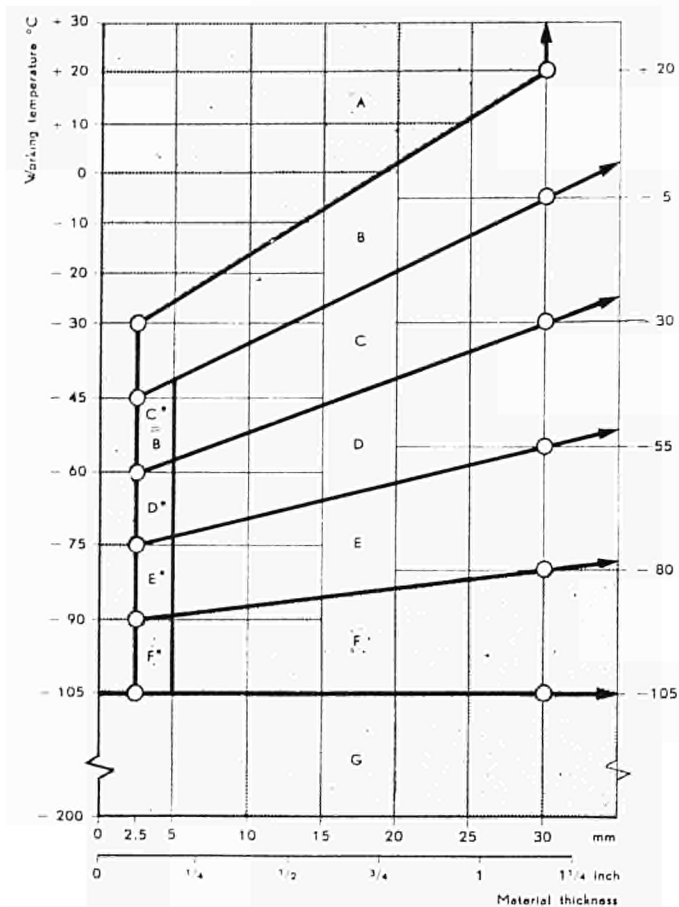


Fig. 5 — Demarcation of material groups for low-temperature service



- A
MILD STEEL,
not stress relieved, not impact tested.
- B
MILD STEEL,
stress relieved, not impact tested.
- C
MILD STEEL,
stress relieved, impact tested at room temperature.
- D
FINE GRAINED STEEL,
stress relieved, impact tested at minimum working temperature.
- E
LOW ALLOY-STEEL,
stress relieved, impact tested at minimum working temperature.
- F
9% Ni-STEEL,
not stress relieved, impact tested at minimum working temperature.
- G
AUSTENITIC STEEL AND CERTAIN
NON-FERROUS METALS,
not stress relieved, not impact tested.

Dotted area : Not stress relieving required, unless for reasons other than low temperature (e.g. stress corrosion)

Non-dotted area : Stress relieving required

* Material thinner than 5 mm (0.197 in.) not impact tested.

Note : Reference is also made to revision as shown in fig. 7 a/b

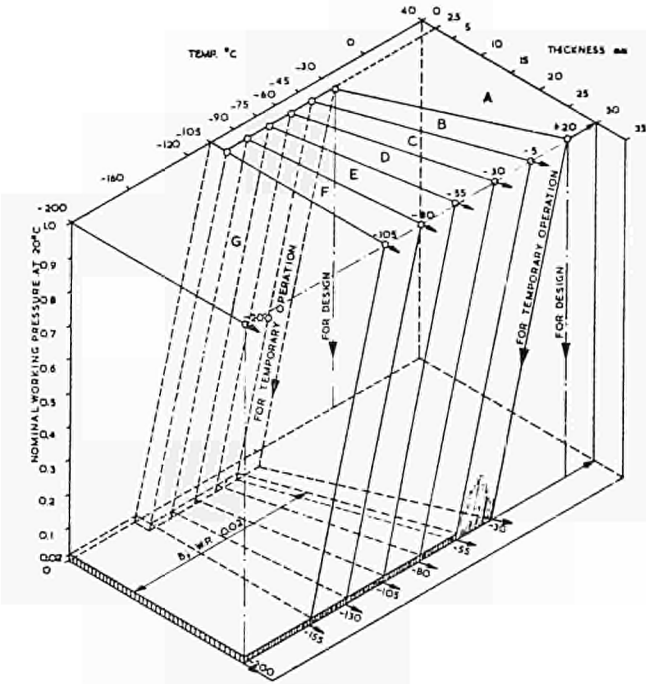


Fig. 6a — Application of steels following royal Dutch/Shell rules (1963)

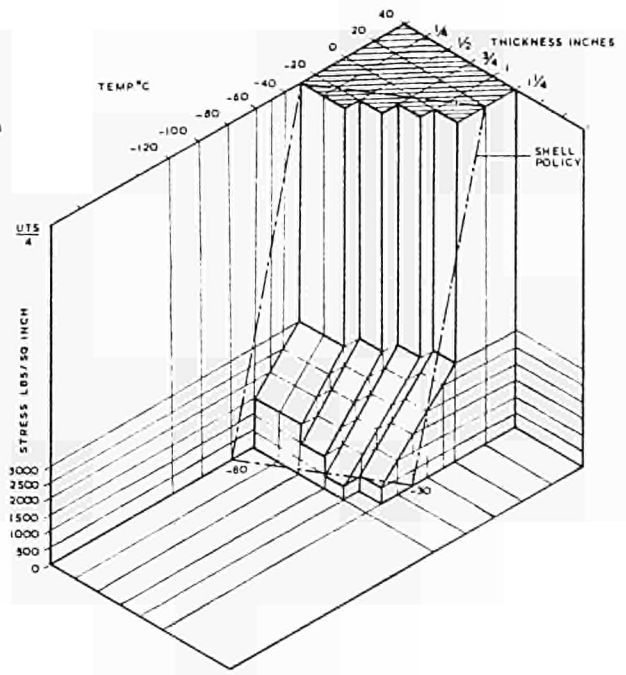


Fig. 6b — Application of semi-killed mild steel, as welded, following BS 1500 (1958 and 1964)

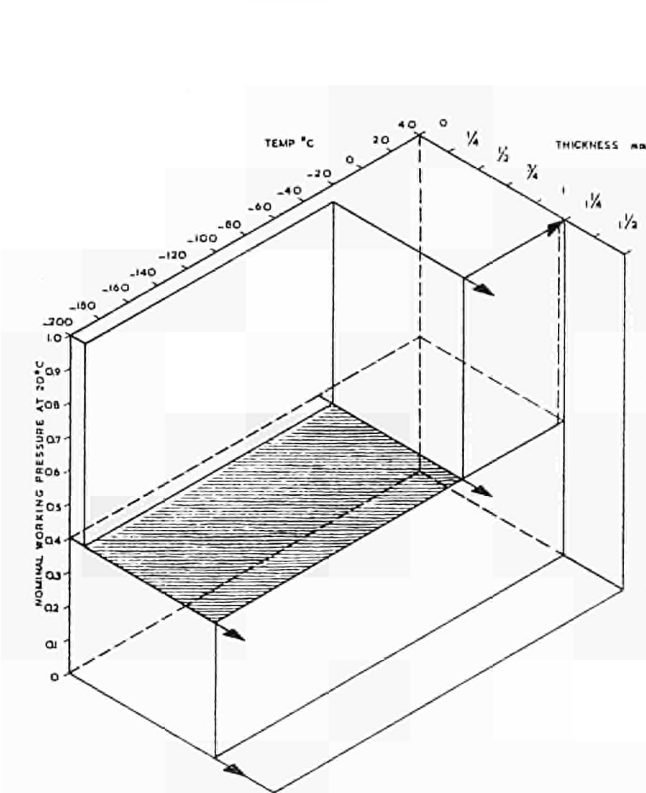


Fig. 6c — Application of semi-killed mild steel, as welded, following ASME section VIII (1962 and 1965)

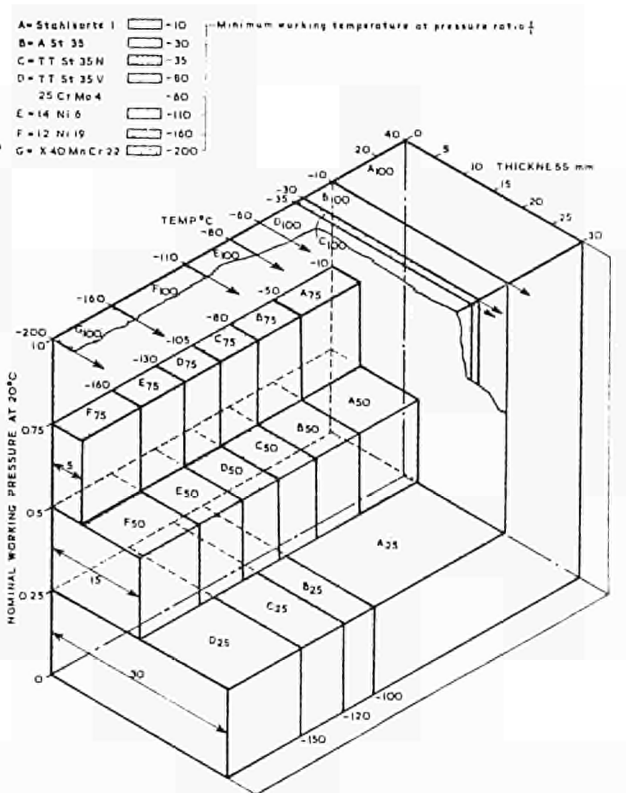
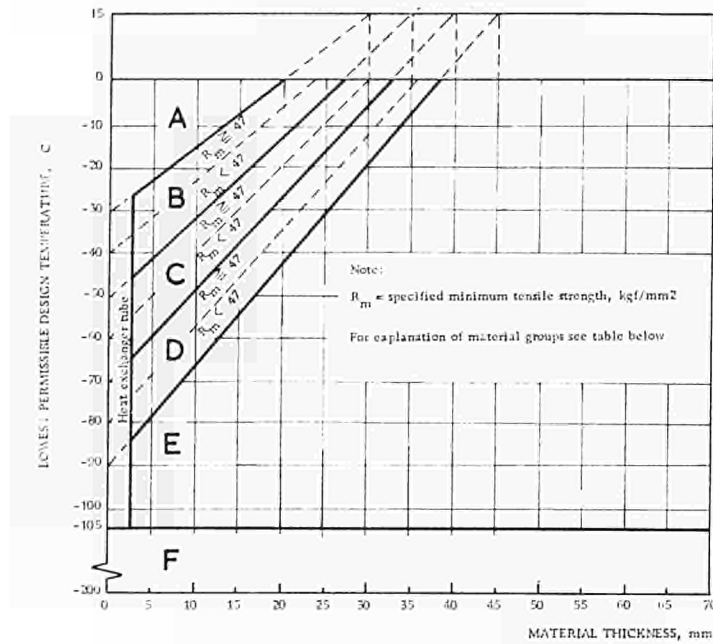


Fig. 6d — Application of steels following AD Merkblatt W 10 (1963)

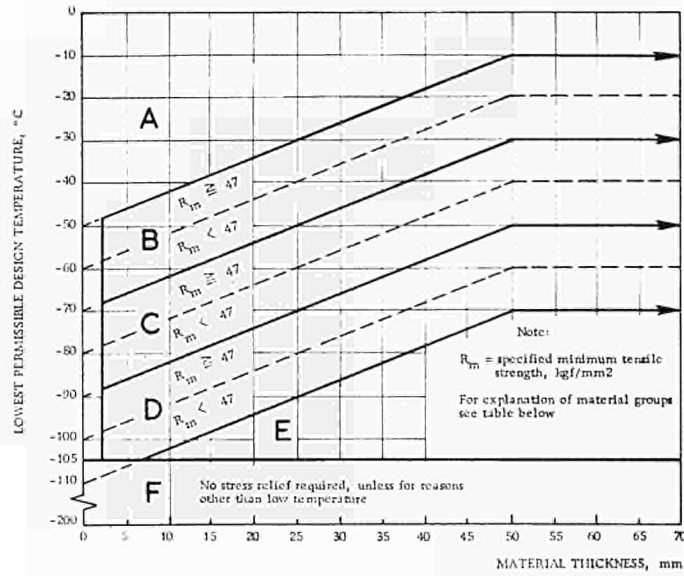
Fig. 7a — Demarcation of material groups for low-temperature service - Steels, as welded



Material Group	Type of Steel	Standardized Impact Test
A	C steel, Mn/C \geq 2.5 Si killed (and semi killed) *	St 37 6 kgf m/cm ²) St 42 5 kgf m/cm ²) St 47 4 kgf m/cm ²) St 52 4 kgf m/cm ²) KCU ₀ transverse, at room temperature
B	C-Mn steel, Mn/C \geq 4.5 Si killed (and semi killed) * with or without grain refinement	3.5 kgf m/cm ² KV longitudinal, at 0 °C
C	C-Mn steel, Mn/C \geq 4.5 Si killed (and semi-killed) * with or without grain refinement	3.5 kgf m/cm ² KV longitudinal, at - 20 °C
D	C-Mn steel, Mn/C \geq 4.5 Si killed, with addition of Al, Nb, etc. for grain refinement	3.5 kgf m/cm ² KV longitudinal, at - 50 °C
E	Special types of low temperature steels, to be approved by the parties concerned for each individual case	
F	9 % Nickel steel **, austenitic steels, and certain non-ferrous metals	

* Use of semi-killed steel restricted to 0 °C. Lower temperatures are permitted provided this has been agreed between parties concerned.
 ** Note that 9 % Nickel steel, like other high tensile strength steels, is particularly prone to hydrogen embrittlement caused by corrosive environment.

Fig. 7b — Demarcation of material groups for low-temperature service
Steels, post-weld heat treated



Material Group	Type of Steel	Standardized Impact Test
A	C steel, $\text{Mn/C} \geq 2.5$ Si killed (and semi killed) *	St 37 6 kgf m/cm^2) St 42 5 kgf m/cm^2) St 47 4 kgf m/cm^2) St 52 4 kgf m/cm^2) KCU ₂ transverse, at room temperature
B	C-Mn steel, $\text{Mn/C} \geq 4.5$ Si killed (and semi killed) * with or without grain refinement	3.5 kgf m/cm^2 KV longitudinal, at 0 °C
C	C-Mn steel, $\text{Mn/C} \geq 4.5$ Si killed (and semi-killed) * with or without grain refinement	3.5 kgf m/cm^2 KV longitudinal, at -20 °C
D	C-Mn steel, $\text{Mn/C} \geq 4.5$ Si killed, with addition of Al, Nb, etc. for grain refinement	3.5 kgf m/cm^2 KV longitudinal, at -50 °C
E	Special types of low temperature steels, to be approved by the parties concerned for each individual case	
F	9% Nickel steel **, austenitic steels, and certain non-ferrous metals	

* Use of semi-killed steel restricted to 0 °C. Lower temperatures are permitted provided this has been agreed between parties concerned.
** Note that 9% Nickel steel, like other high tensile strength steels, is particularly prone to hydrogen embrittlement caused by corrosive environment.

Beiträge und Stellungnahmen der Kongressteilnehmer
Communications et interventions des participants
Comunicazioni e interventi dei partecipanti
Bijdragen en gedachtenwisseling van de congresleden
Delegates' papers and comments

Intervention de M. J. CAILLAUD

Je voudrais insister sur une des particularités intéressantes de la conception des cuves intégrées système Gaz-Transport méthaniers. Il s'agit de l'existence d'une barrière secondaire en Invar. Outre son action évidente pour renforcer la sécurité relative à l'étanchéité, cette barrière métallique, conductrice de la chaleur, améliore la répartition des températures. Elle évite notamment les points froids dans l'isolation et surtout dans la cuve externe en acier ordinaire au carbone — points froids pouvant créer des fissures.

Diskussionsbeitrag von Dr. A. RANDAK

Wenn wir nun über diese vier Berichte diskutieren sollen, so glaube ich, sagen zu dürfen, daß es den Verfassern sehr gut gelungen ist, die Probleme, die bei den Stählen für den Einsatz bei tiefen Temperaturen bestehen, aufzuzeigen, und auf ungelöste Fragen hinzuweisen.

Wir sollten darüber sprechen, welche Erprobung und Bewertung der Stähle für tiefe Temperaturen sinnvoll ist, und Mißverständnisse und auch um Differenzen zu vermeiden. Herr Derungs hat auf den Wide-Plate-Test für Grundsatzuntersuchungen hingewiesen. Er hat aber ebenso wie Herr Barth mit Nachdruck betont, daß man unterscheiden muß zwischen Grundsatzuntersuchungen und Routineuntersuchungen. Für die Routineuntersuchungen zur Beurteilung bei Raumtemperatur schlägt Herr Derungs die Rundprobe in Querrichtung vor; zur Beurteilung bei tiefen Temperaturen die V-Probe in Längsrichtung. Es wäre sehr zu begrüßen, wenn es gelänge, eine übereinstimmende Auffassung über die zweckmäßige Erprobung der Stähle für tiefe Temperaturen zu erhalten.

Diskussionsbeitrag von Herrn W.A. DERUNGS

1951 hatten wir uns entschlossen, für Raumtemperaturen die Schlüsselkerbe — also die Rundkerbe — zu gebrauchen, so als gebräuchlich in den meisten Materialnormen und Spezifikationen.

Gleichzeitig führten wir für Tieftemperaturen die V-Kerbe ein, da in diesem Falle aufgrund der meisten Untersuchungen (Schiffsplatten in Amerika) hauptsächlich Resultate bezogen auf die V-Kerbe bekannt waren. Aus praktischen Gründen wollte man möglichst viele Ergebnisse gleichzeitig bekommen. Dieser Gedanke ist auch in der nationalen und internationalen Normung durchgedrungen. In der Euronorm 28 wird bei Raumtemperatur wieder die U-Kerbe gebraucht (quer) und bei niedrigen Temperaturen die Spitzkerbe (längs). Dieses Prinzip wurde auch durch ISO-TC 17, Werkgruppe 10 übernommen. Hier ist also bereits ein Schritt zur Verständigung vorhanden.

Diskussionsbeitrag von Herrn H.A. BARTH

So einfach wie Herr Derungs das jetzt darstellt, ist es leider nicht. Auch die Übereinstimmung ist nicht so selbstverständlich. Ich habe in meinem Bericht versucht, in Gegenüberstellung einige Stähle mit verschiedenen Kerbschlagproben zu testen und den verschiedenen Verlauf darzustellen. Es wird gerne übersehen, wie schnell ein Stahl durch eine scharfe Probe abqualifiziert wird. Ich möchte die Anregung geben, daß man von hier ausgehend, Anlaß nimmt zur Bildung eines internationalen Komitees. Die ISO ist zwar eine Standardisierungsvereinigung, die das schon in einigem erfaßt, aber ist in manchen Dingen nicht so straff, wie wir es vielleicht von hier aus beeinflussen könnten.

Frage von Dr. A. RANDAK

Herr Barth, glauben Sie, daß durch die V-Probe Stähle schlechter qualifiziert werden als es den praktischen Erfahrungen entspricht?

Antwort von Herrn H.A. BARTH

Ich möchte sogar sagen: als den bisherigen praktischen Bewahrungen entspricht. Darum haben wir uns außerdem sehr oft zur Kombination mit dem Zugversuch entschlossen, weil wir das Dehnvermögen oder das Formveränderungsvermögen im Zugversuch wesentlich mitberücksichtigen — nicht allein, genauso wie wir nicht gern allein den Kerbschlagzähigkeitsfaktor berücksichtigt sehen.

Auf Spröbruch muß mit einer scharfen Kerbe geprüft werden ; da die Charpy-V-Probe keine scharfgekerbte Probe ist, sagt sie in vielen Fällen überhaupt nichts aus. Weiterhin wird der Einfluß der Verformungsgeschwindigkeiten nicht berücksichtigt, obwohl unterschiedliche Verformungsgeschwindigkeiten das Prüfergebnis stark beeinflussen können.

Zusammenfassende Erklärung von Herrn H.A. BARTH zu den Diskussionsfragen betreffend seinen Beitrag

Wichtig scheint mir darauf hinzuweisen, daß die Arbeit von Herrn Derungs und meine Arbeit sich ergänzen und gegenseitig abgegrenzt sind.

Die in der Arbeit von Herrn Derungs aufgestellten Einsatzgrenzen und Auswahlen für Stähle, betrachte ich als wertvollen Beitrag, der meinem Vorschlag entsprechend eine Diskussionsunterlage sein kann, für die von mir angeregte internationale „Konvention“ über Prüfverfahren und Bewertungswerte (Kennwerte).

Meine Arbeit hat ihren Schwerpunkt in der Bewertung von Stählen für Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt. Ich glaube, daß bei Nachlesen meines Beitrags Herr Schnadt seinen Einwand berichtigen kann. Mit meinen Prüfungen bei Flüssig-Wasserstoff und Flüssig-Helium ist wohl der „Schritt in die Zukunft“ längst getan. Herr Schnadt zeigte eine Abbildung, die seit vielen Jahren bekannt ist und nur einen Punkt der Prüfung mit künstlichen Kerben neuerlich anschneidet. Auch hier verweise ich auf meinen Vorschlag zur internationalen Konvention. Ich denke in einem solchen Gremium von Experten sollte dann auch endgültig Herrn Schnadts so oft gebrachter Hinweis auf seine Beurteilungsmaßstäbe ausdiskutiert werden.

Der Hinweis der Herren von Messer-Griesheim auf ihre Elektrode zum Schweißen von 9 % Nickelstahl ist für mich nicht neu.

Er ist jedoch nur einer von zur Zeit vielen angebotenen neuen Vorschlägen, die leider auch nicht in der Höhe (50 kg/mm² im niedergeschmolzenen Schweißgut) mit Sicherheit reproduzierbar sind. Hier kann ich nur auf Abnahmeversuche verweisen, die wir in den letzten Tagen mit internationalen Klassifikationsgesellschaften durchführten und wobei zum Teil noch Werte unter 33 kg/mm² (— wie ich sie im Bericht nannte —) ermittelt wurden.

Die Schweißung von ferritischem Stahl — wie z.B. dem 9 % Nickelstahl — und austenitischem Zusatzwerkstoff für Tieftemperatureinsatz, schneidet immer die Frage nach der Bewertung der geschweißten *Verbindung* und der Probenlage bzw. Probenentnahme an. Was die Ermittlung der Kennwerte der Schweißnaht betrifft, so bin ich der Ansicht, daß ein Schweißzusatzwerkstoff in der gleichen Verfahrensart verschweißt und geprüft werden sollte, wie sie am Druckbehälter zur Anwendung kommt. Die Prüfung des Schweißguts, entnommen aus einer Schweißnaht, — z.B. einer Verfahrensprobe oder einer Arbeitsprobe — liefert meines Erachtens erst die echten Berechnungskennwerte für die Schweißverbindung des Druckbehälters. Die Ermittlung von Kennwerten des reinen Schweißguts — z.B. wie nach DIN 1913 Blatt 2 — liefert für die *Schweißverbindung* nicht die identischen Werte, wie sie z.B. nach TRD 201 bzw. AD-Merkblatt H I an Zugproben ermittelt werden, die in Längsrichtung dem Schweißgut der Schweißnaht entnommen werden.

Abb. 1 — 189 CrNi-Stahl mit Mo-Gehalten von 0,00-2,78 % (Rundzerreiproben 6 mm \varnothing)

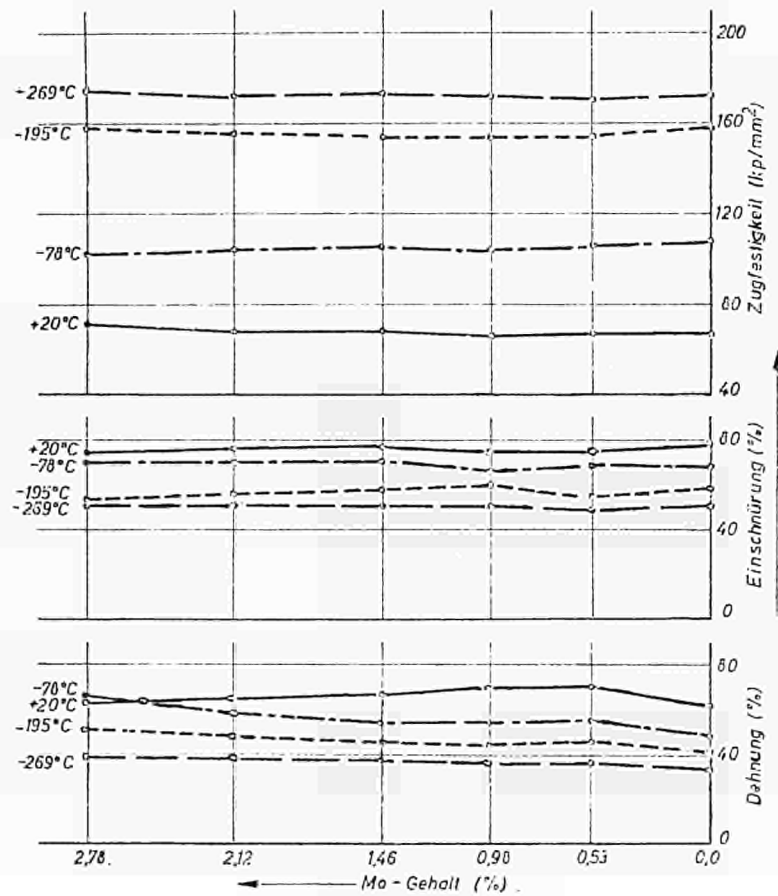


Abb. 2 — 189 CrNi-Stahl mit Mo-Gehalten von 0,00-2,78 % (Kerbzugproben)

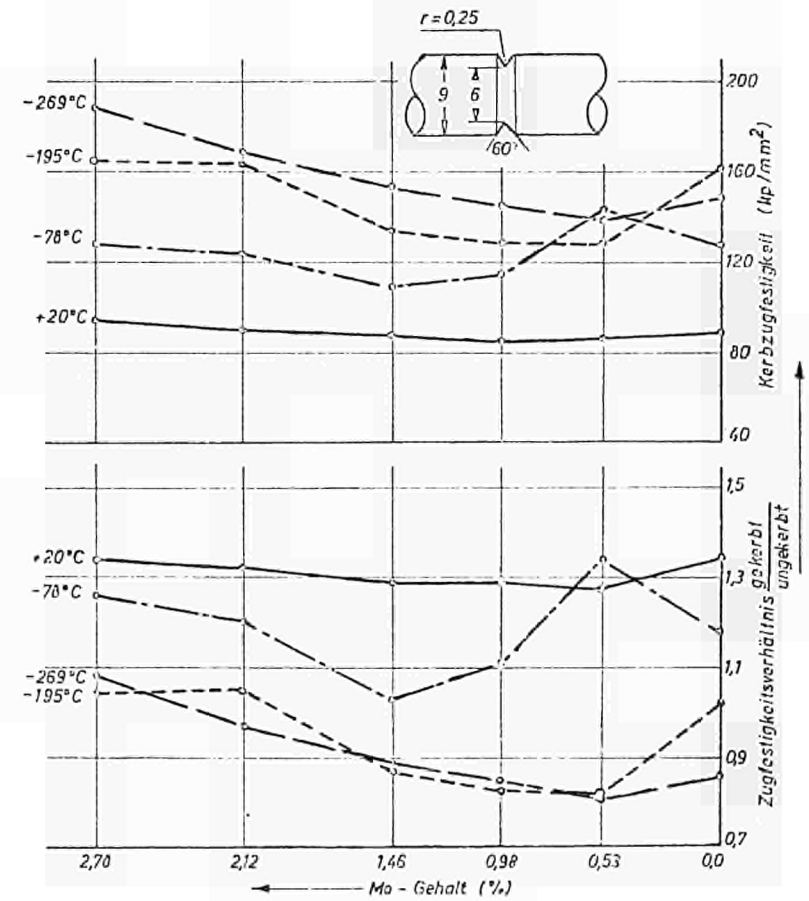


Abb. 3 — Zeitstandversuche (100 Stunden) Werkstoff : X 5 CrNiN 18 8 w.k.

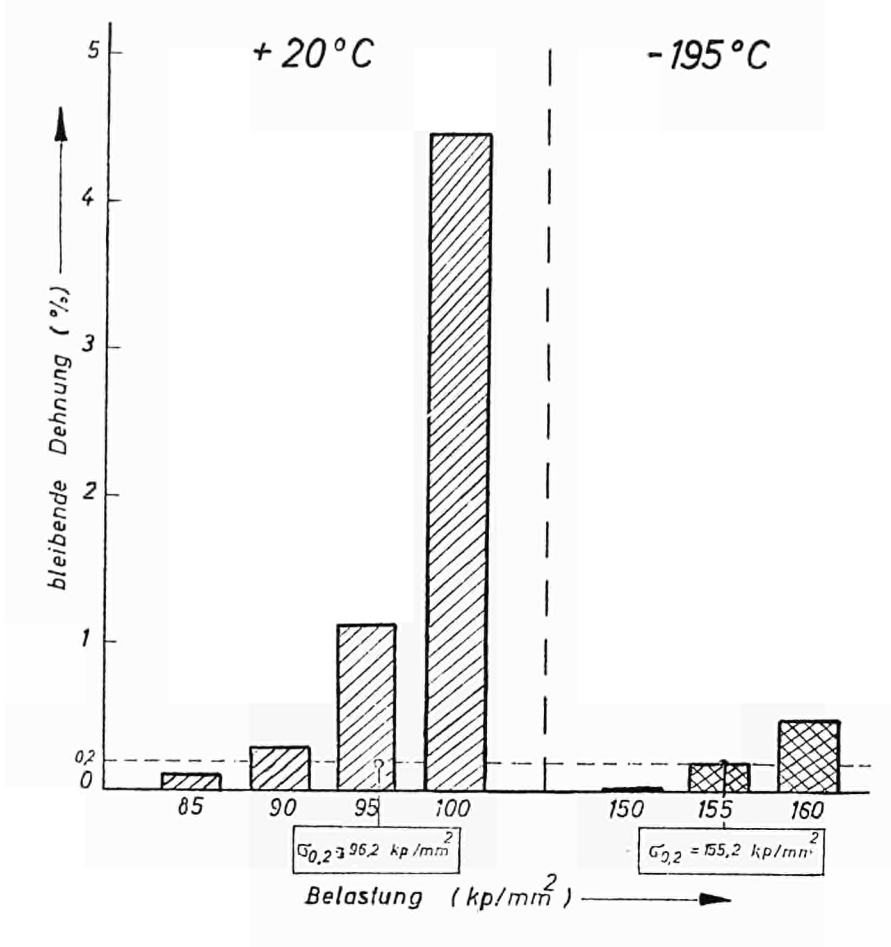
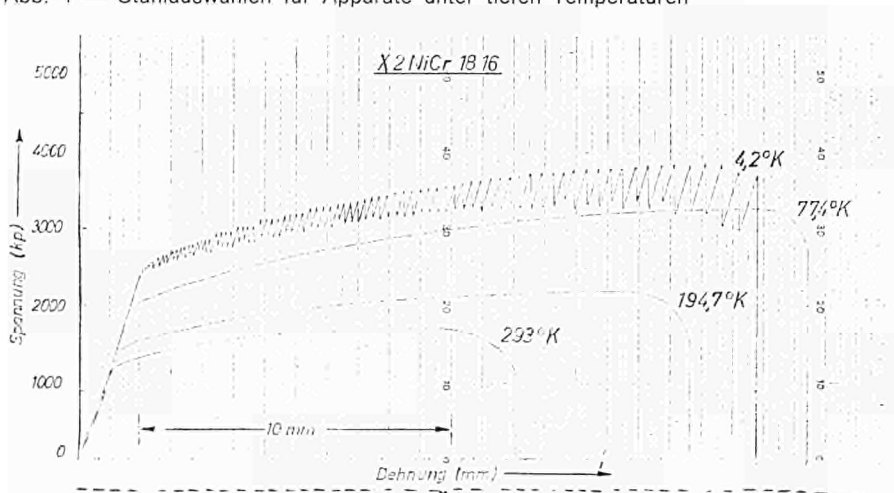


Abb. 4 — Stahlauswahlen für Apparate unter tiefen Temperaturen



Somit erscheint mir mein Hinweis in meinem Bericht, „ daß die Prüfung der Schweißverbindungen des 9 % Nickelstahls nach den üblichen Abnahmetesten schwierig bzw. unbefriedigend ist“, als berechtigt.

Ich glaube auch zu Recht gesagt zu haben : „Hier ist noch ein Feld für metallurgische Entwicklungsarbeit offen.“

Wir wissen, daß auch in England und Frankreich an Schweißwerkstoffen für 9 % Nickelstahl gearbeitet wird, was ich sehr begrüße und hoffe, daß auch bald eine allgemeingültige, internationale Lösung zu einer entsprechenden Prüfvereinbarung führen möge, damit „ austenitische Schweißverbindungen“ für Temperaturen von -170°C bis -269°C einheitlich bewertet werden können. Ich bedanke mich für den Hinweis des Herrn aus Schweden und die Berechnungs- und Kennwerte für kaltgereckte austenitische, geschweißte Behälter. Wir haben dieses Verfahren im Ausland, aber leider noch nicht in Deutschland anwenden können. Auch hier werde ich es begrüßen, wenn eine internationale Vereinbarung dieses Verfahren für Behälter für tiefsiedende Gase allgemeingültig einzuführen, erlaubt.

Zum Abschluß möchte ich noch die in meinem Bericht angekündigten Ergänzungen durch (Licht) bilder belegen.

Zwei Bilder zeigen den Einfluß unterschiedlichen Mo-Gehalts auf die Zähigkeitsveränderung bei Temperaturen bis -269°C , und zwar am glatten und gekerbten Zugstab (Kerbfaktor $K_t = 3,0$ nach Petersen).

Ein Bild zeigt das Kriechen von einem Austenitstahl, das bereits nach geringster Überschreitung der $\sigma_{0,2}$ -Grenze (bei -195°C von $155,2 \text{ kp/mm}^2$) beginnt.

(Ein praktischer Hinweis für Schraubenteste für Tieftemperaturbeanspruchung, der von uns auch für geschweißte Verbindungen durchgeführt wird.)

Im vierten Bild noch zum Abschluß Spannungs-Dehnungsdiagramme bei tiefsten Temperaturen. Der bei $4,2^{\circ}\text{K}$ auftretende Zackenverlauf tritt ein, obwohl der Stahl unmagnetisch bleibt.

Intervention de M. J. CAILLAUD

Pour répondre à une remarque d'un des assistants, je dois dire que la mise au point de l'Invar pour l'utilisation à très basse température dans les cuves intégrées pour réservoirs de gaz liquéfiés a été faite depuis près de 4 ans en liaison étroite avec le constructeur et inventeur du système : Gaz-Transport, et aussi avec les utilisateurs, notamment Gaz de France. Cette collaboration assure que les caractéristiques physiques mécaniques ont été adaptées au mieux aux conditions d'utilisation.

Diskussionsbeitrag von Herrn W. NEUHAUS
Oberhausen

Kaltzähe Stähle für Lagerung und Transport verflüssigter Gase

In dem Bericht von Herrn Derungs wird mit Recht die Gefahr für Leib und Leben in den Vordergrund gestellt, welche sich beim Versagen von Behältern einstellt, die

mit brennbaren oder toxisch wirkenden Flüssiggasen gefüllt sind. Es liegt im Interesse der Stahlerzeuger, daß solches Versagen — wenn es eintritt — nicht auf die Verwendung ungeeigneter — weil billiger — Stähle zurückgeführt werden muß, wenn schon aus wirtschaftlichen Gründen nicht die sichersten Transportwege gewählt werden.

Flüssiggasbehälter stehen entweder unter erhöhtem Innendruck oder unter tiefer Betriebstemperatur — oder unter beidem. Der Übergang des ferritischen Stahls vom zähen in den spröden Zustand bei fallender Temperatur macht die richtige Stahlauswahl zu einem wichtigen Problem. Aus der Fülle von Angaben des Berichts, welche die Zustimmung der Fachleute finden werden, müssen zwei Punkte herausgegriffen werden, deren Behandlung noch nicht endgültig sein dürfte.

1. Der Hinweis auf Zusammenhänge zwischen dem Streckgrenzenverhältnis und der Spröbruchneigung eines Stahls.
2. Die Bewertung des Kerbschlagversuchs als Maß für die Spröbruchneigung eines Stahls.

Derungs zeigt in Tabelle 1 zwei Manganstähle, die praktisch keinen Markt als kaltzähe Stähle besitzen. Die aus dem Verhalten von TTSt 35 N und St 52 gezogenen Schlüsse auf die Bewährung leichtlegierter Feinkornstähle sind nicht stichhaltig. Das gilt besonders für das Streckgrenzenverhältnis und die Kerbschlagzähigkeit. Stähle entsprechend anderen Lastenheften werden in beträchtlichen Tonnagen zur Lagerung und zum Transport verflüssigter Gase eingesetzt und zwar sowohl normalgeglühten als auch im vergüteten Zustand mit erhöhtem Streckgrenzenverhältnis.

Nach allen vorliegenden Versuchsergebnissen sind die vergüteten Sorten mit höherem Streckgrenzenverhältnis noch spröbruchsicherer als die normalisierten Stähle.

Beim Vergleich eigener Werte des normalgeglühten mit dem vergüteten Zustand zeigt sich neben den besseren Festigkeitswerten nach dem Vergüten auch eine merkbare Steigerung der Kerbschlagzähigkeit bei -50° und -75°C . Dieser Sachverhalt ist in Japan seit langem bekannt. Fast alle LPG-Tankkapazitäten werden aus solchem Stahl mit 60 kg/mm^2 Mindestfestigkeit hergestellt. Für die Behälter, in denen die Flüssiggase gekühlt und drucklos aufbewahrt werden, finden Stähle gleicher Fertigungsart mit 45 kg/mm^2 Mindestfestigkeit Verwendung.

Neuerdings werden in Europa auch Werkstoffe nach ASTM-A 537 in Verbindung mit A 300 im vergüteten Zustand bestellt. Auch in diesen Fällen wird „crack-arrest“-Verhalten bei -50°C erwartet. Sie entsprechen als Typ und nach den Herstellbedingungen den vorgenannten japanischen Werkstoffen.

In der letzten Zeit werden hier auch vergütete CrMo-Stähle mit den Werkstoffeigenschaften von ASTM-A 517 für Druckgefäße und Flüssiggasbehälter eingesetzt, und zwar ausgehend vom Straßentransport. Die hierbei erzielten Gewichtsersparnisse sind beträchtlich. „Crack-arrest“-Verhalten bis herab zu -50°C ist auch bei diesem Stahl gesichert.

Mangels befriedigender Lösungen hat auch Derungs vorläufig an der Konvention festgehalten, wonach ein Kerbschlagwert von $3,5\text{ kgm/cm}^2$ an der V-Kerbprobe die Grenze zwischen brauchbar und unbrauchbar darstellt. Es wäre sicherlich von Nutzen, sich näher mit der japanischen Regelung zu befassen. Dort gilt die halbe Höhe des Kerbschlagwerts bei seinem Scherbruch — bei niedrigstmöglicher Temperatur ermittelt — als Mindestwert bei der Prüftemperatur.

Die immer wieder festgestellten erheblichen Streuungen der Einzelwerte bei der Kerbschlagprüfung können wohl kaum der Inhomogenität des Stahls zugeschrieben werden. Es ist bekannt, daß z.B. die Bestimmung der NDT-Temperatur mit dem Drop-Weight-Test nach Pellini an einer einzigen Tafel Blech die Streuung der Übergangstemperatur auf Kerbschlagbasis praktisch beseitigt. Der Pellini-Versuch erscheint auch als Abnahmeversuch besser geeignet, die Brauchbarkeit einer Tafel zu beurteilen als 3 oder 6 Kerbschlagproben.

Zum anderen fällt mir auf, daß in der Tafel das Streckgrenzenverhältnis verglichen wird, und daß dabei die ferritischen Stähle sehr schlecht abschneiden, mit Ausnahme des 9 % Nickelstahls. Ich möchte darauf hinweisen, daß der Stahl mit 9 % Nickel schon bei Raumtemperatur ein sehr hohes Streckgrenzenverhältnis aufweist, das sich naturgemäß nicht mehr bei tiefen Temperaturen erhöht. Das gilt, soweit mir bekannt ist, für alle vergüteten Stähle. Ich möchte auf eine Arbeit von Herrn Yukawa hinweisen, die im Journal of Iron and Steel Institut veröffentlicht

ist. In Japan werden sehr viele vergüteten Stähle verwendet für den Transport von Flüssiggas, und die haben alle hohe Streckgrenzenverhältnisse bei Raumtemperaturen, und bleiben auch bei tieferen Temperaturen konstant.

Diskussionsbeitrag von Herrn W.A. DERUNGS

Die Beispiele in Tabelle 1 habe ich nur angegeben, um zu zeigen, wie die Materiale sich bei niedrigen Temperaturen verhalten. Ich wollte damit nicht sagen, daß die Tabelle 1 auch eine Auswahl von Stählen darstellt. Ich möchte für diesen Zweck auf die *neuen* Abbildungen 1 und 2 verweisen. Die dort aufgenommenen Stähle wurden der Euronorm 28 entnommen. Auch die feinkörnigen Stähle sind dabei inbegriffen. Sie haben eine Gruppe I für gewöhnliche Stähle und eine Gruppe II für feinkörnige Qualitäten.

Zur Frage von Herrn Schnadt zur Abbildung 2 : In dieser Abbildung 2 wird ebenfalls deutlich, daß sich bei hochfesten Stählen die Übergangstemperatur nach oben verschiebt. Diesem Umstand muß man Rechnung tragen, wenn man z.B. einen Stahl 52 verwendet. Das habe ich bewerkstelligt durch eine engere Begrenzung der Anwendungstemperatur für Stähle mit einer Festigkeit über 47 kg/mm^2 , oder alternativ durch Erhöhung des geforderten Kerbschlagwerts von 20 auf 30 ft.lb.

Intervention de M. J. CAILLAUD

Le système Gaz-Transport nécessite des bandes minces d'environ 400 mm de large : cette largeur est motivée par une limitation des contraintes des barrières travaillant comme des membranes de flexion.

Ces virures sont soudées longitudinalement par résistance à la molette des machines automatiques circulant sur des rails placés parallèlement aux lignes à souder, ce qui entraîne une grande rapidité et une très bonne régularité de qualité. C'est l'un des avantages exceptionnels de cette conception par rapport à celle utilisant des bandes en 18/8 gaufrées. Ce dernier système entraîne, en effet, pour les soudures, des sujétions de forme difficiles à vaincre et coûteuses.

La micrographie n° 1 montre la structure d'une soudure par résistance à la molette sur les bords relevés des virures. On peut également envisager la soudure par fusion TIG sous argon : il n'y a pas de problème et la micro n° 2 montre que là aussi les résultats sont satisfaisants. Notez que pour faciliter les assemblages puis les soudures sur les bords relevés, la société métallurgique d'Imphy livre des bandes avec des flèches de rives inférieures à 0,5 mm sur des longueurs pouvant atteindre 30 m.

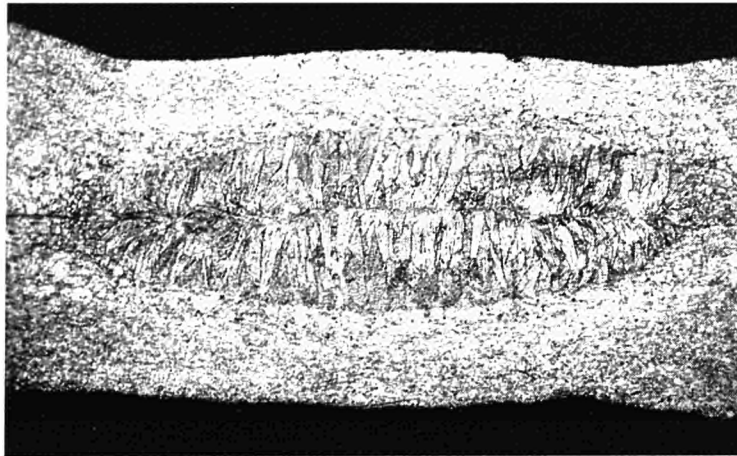


Fig. 1 — Aspect micrographique d'une soudure de virure par résistance à la molette (attaque au bisulfite G \times 40 environ)

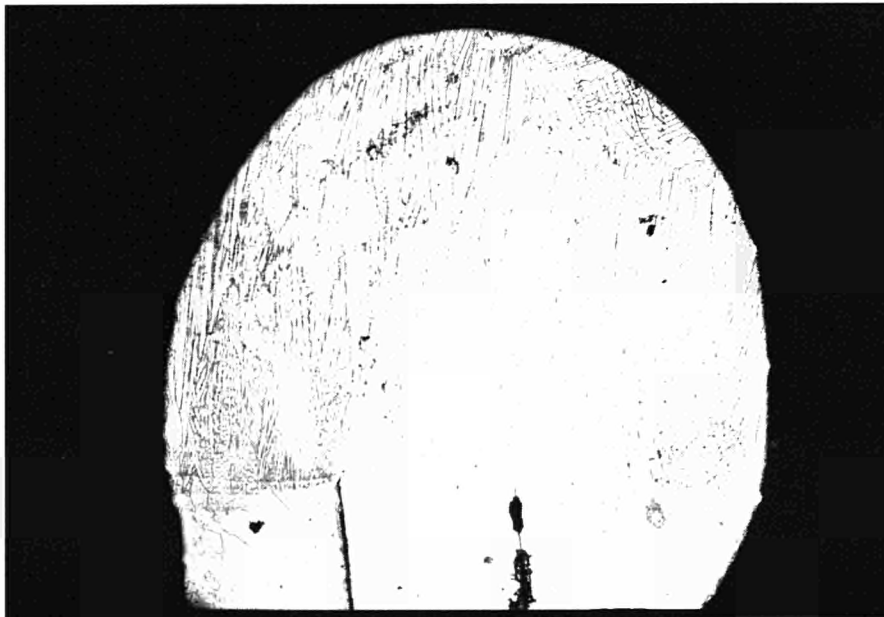


Fig. 2 — Aspect micrographique d'une soudure TIG sur les bords relevés d'une virure en Invar (attaque au bisulfite G \times 40 environ)

Kerbschlagprobenform für Prüfungen bei tiefen Temperaturen

In dem Beitrag von Derungs „Criteria for the selection of steels which are employed in the chemical process and petroleum industry for low temperature service of for products which are hazardous“ wird in Abschnitt 8.4 „Impact testing“ die Charpy-V-Probe (ISO R 148) für die Prüfung des Schweißguts im wärmenachbehandelten Zustand vorgeschlagen. Diese Probenform hat zweifellos ihre Berechtigung bei Schweißgutproben oder Schweißnahtproben mit Kerblage in Nahtmitte. Bei der Prüfung der Übergangszone zwischen Grundwerkstoff und Schweißgut, die insbesondere in Fällen nichtartgleicher Schweißung beispielsweise von 9 % Nickelstahl mit austenitischem Schweißgut zweckmäßig und gefordert ist, ergeben sich nachteilige Schwierigkeiten. Von den in Deutschland üblichen, im AD-Merkblatt W 10 festgelegten drei Probenlagen der Übergangszone (Abb. 1) spricht bevorzugt die Kerblage B auf Schädigungen in diesem Bereich an. Während schon die bisher verwendete DVM-Probe gewisse Ungenauigkeiten bei der Kerblage zur Schmelzlinie verursacht, wird dieser Fehler bei einer Spitzkerbprobe noch größer, da sie Schmelzlinie auch nach Ätzen nur verhältnismäßig schwer beim Anreißen zum Fräsen zu treffen ist und diese Schmelzlinie bei den meist vorherrschenden Handschweißungen über die Probenbreite nicht geradlinig verläuft.

Andererseits zeigt Abbildung 2, daß bei der bisher verwendeten DVM-Probe der Bruch weder im Kerbgrund beginnt noch genau in Kerbrichtung verläuft. Der Bruch folgt bei dieser Probenform der schwächsten Strukturrichtung, das ist im ungeglühten Zustand die Dendritenrichtung des Schweißguts und im angelassenen Zustand die infolge Kohlenstoffdiffusion durch Karbidbildung geschwächte Schmelzlinie. Ein spitzer Kerbgrund würde dagegen in verstärktem Maße die Bruchrichtung erzwingen und somit nicht in gleichem Maße die schwächsten Stellen auffinden lassen. Bei der DVM-Probe sind folglich auch Fehler, die beim Anreißen der Kerblage und beim Bearbeiten entstehen können weit weniger von Einfluß als bei einer Spitzkerbprobe.

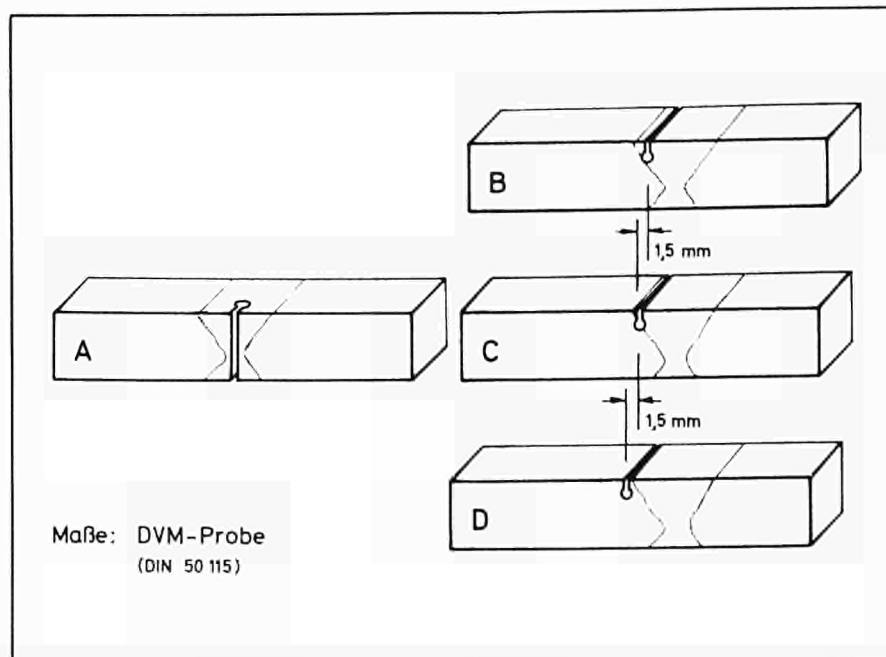


Abb. 1 — Kerblagen bei Prüfung von Schweißverbindungen für tiefe Temperaturen (nach AD-Merkblatt W 10)

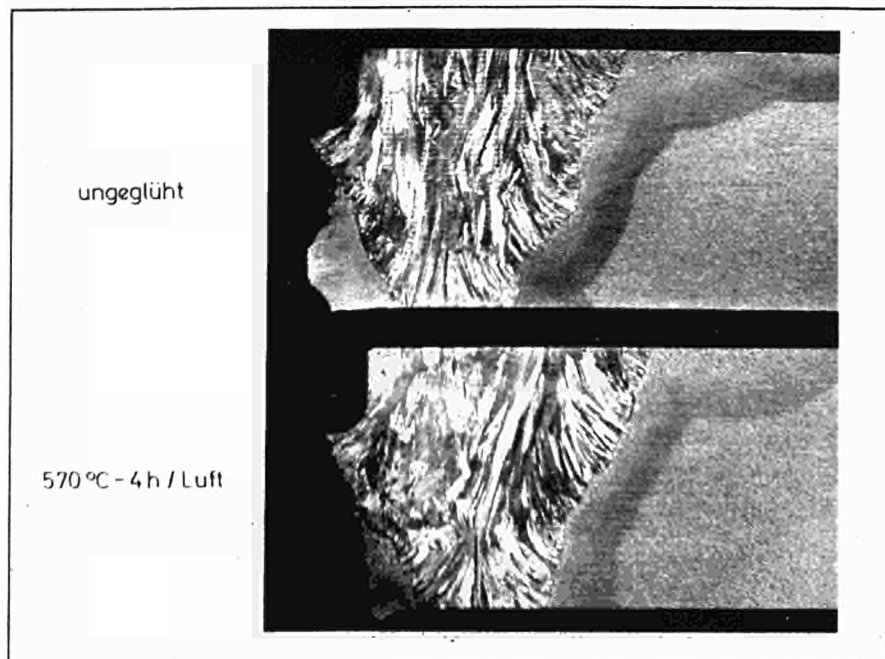


Abb. 2 — Bruchverlauf bei DVM-Kerbschlagproben aus der Übergangszone einer Schweißverbindung an 9 % Ni-Stahl mit austenitischen CrNi-Stahlschweißgut (Kerblage B von Abb. 1)

Diskussionsbeitrag von Herrn E. HEITZ

Herr Barth greift in seinem Bericht die Schweißbarkeit des 9 % Nickelstahls an ; er sagt, der 9 % Nickelstahl sei nicht zu schweißen. Als möglichst höchste Festigkeit gibt er 33 kp/mm^2 an. Das stimmt nicht mit unseren Erfahrungen überein. Wir verwenden zur Zeit in der eigenen Fertigung den 9 % Nickelstahl mit einer Berechnungsfestigkeit von 50 kp/mm^2 — auch im geschweißten Zustand bei entsprechender Auswahl der Zusatzstoffe.

Es gibt viele Schweißzusatzwerkstoffe, die in Frage kommen. Zum Schweißen der kaltzähen Stähle wird in der Literatur noch oft der 18 8 6 empfohlen. Er ist dafür eigentlich nicht geeignet. Der andere Typ, der 25 20 Chrom-Nickelstahl, kommt für den 9 % Nickelstahl auch nicht in Frage. Die Tendenz geht im Augenblick zum 16 13 Chrom-Nickelstahl, mit etwa 9 % Mangan und 3 % Wolfram. Es gibt auch noch den bekannten Typ 70 % Nickel.

Sie sehen, warum diese Stähle zum Teil nicht einsetzbar sind. Die Berechnungskennwerte sind identisch zu setzen mit der Streckgrenze in der reinen Schweißgutprobe — also nicht in der Schweißverbindung. Setzt man für 9 % Nickelstahl 50 als Berechnungskennwert an, dann bleiben nur zwei Stähle, bei denen die Tieftemperaturkerbschlagzähigkeit nicht ausreicht. Es bleibt eigentlich nur einer übrig, der vollkommen voll auswertbar ist ; dieser liegt bei 45. Die beiden unter-

scheiden sich nur in der Art des Aufbaus, sonst sind sie gleich. Der 70 % Nickel ist zur Zeit international mit 38 und in Deutschland mit 42 zugelassen.

Bei der Auswahl muß man sich danach richten, wie die Wärmebehandlung des 9 % Nickelstahls nach dem Schweißen aussieht, denn es wird nicht nur im ungeglühten Zustand, sondern auch im angelassenen Zustand (550° - 570 °C, 1 - 2 Std. Luftabkühlung) beurteilt. In Sonderfällen, und zwar dann, wenn es sich z.B. um gekümpelte Böden handelt, die man nicht aus einem Stück herstellen kann sondern zum Kümpeln zunächst schweißen muß, muß nach dem Kümpeln eine volle Wärmebehandlung durchgeführt werden. Dann käme diese Doppelnormalisierung und Temperung, also die volle Wärmebehandlung dieses 9 % Nickelstahls, in Frage. Diese Gesichtspunkte müssen bei der Auswahl unbedingt berücksichtigt werden.

Wichtig ist dabei das Verhalten der Übergangszone. Man muß beachten, daß im ungeglühten Zustand die größte Härte ganz kurz neben der Schweißnaht im Schweißgut liegt und nicht in den schwarzen Zonen, die allgemein als kritisch bezeichnet werden.

Im wärmebehandelten Zustand, also angelassen, zeigt der 25 20 mit Mangan, der bereits starke Ausscheidungen auf den Dendridenrestfeldern zeigt, nur eine Kohlenstoffdiffusion, die relativ schmal ist, während der 70 Nickel selbst sogar breite Kohlenstoffdiffusion erkennen läßt.

25 20 geht voll durch bis zum doppelnormalisierten Zustand, nur der 70 Nickel verträgt das Doppelnormalisieren.

Auch in der Übergangszone sieht man ähnliche Verhältnisse ; im angelassenen Zustand macht sie sich nicht bemerkbar ; sie macht sich aber bemerkbar wenn sie über die Doppelnormalisierung geht, denn dort geht sofort die Kerbzähigkeit weg. Nur beim 70 Nickel bleibt trotz des breiten Saumes die Kerbzähigkeit erhalten.

Ganz kurz zusammenfassend : wo liegen diese Stähle ? Im Scheffler Diagramm, also praktisch alles Vollaustenite, während diejenigen, die das Ferritgebiet anschneiden, nicht in Frage kommen.

Diskussionsbeitrag von Dr. A. RANDAK

Meines Wissens ist es heute so, daß generell die hohe Streckgrenze des 9 % Nickelstahls leider bei weitem nicht ausgenutzt werden kann. Ihre Werte sehen sehr positiv aus — können Ihre positiven Ergebnisse für andere Stähle bestätigt werden ?

Contribution by Mr G. SWALES

I think the point is made that you don't get the full utilization of the high strength of the 9 % nickel-steel at the moment, but nevertheless, it can still be used very economically, as indicated by the wide usage of these steels for large diameter liquid natural gas storage in all parts of the world.

Nevertheless, there are developments which enable people now to use almost the full strength of 50 kg/mm², and these will be made fairly evident in work which will be published in the future. One point I think ought to be discussed, is that most codes of practice, particularly in Europe, in computing allowable values for design use as a basis minimum all-weld metal properties and

not the strength of the joint. If one considers the strength of the joint, the minimum properties of the steel can be achieved. I think this is a topic for international consideration.

Diskussionsbeitrag von Herrn Gerhard STAHL
Messer-Griesheim GmbH, Frankfurt/Main

Die Frage nach der praktischen Bewährung von Schweißzusatzwerkstoff EKb 1713 Mn 9 W 3 kann ich wie folgt beantworten :
In unseren Werkstätten der Tieftemperaturtechnik werden vakuumisolierte Lagerbehälter für Flüssig-Sauerstoff - Stickstoff - Argon aus 9 % Ni-Stahl in Serien von 30 bis 50 Stück/Monat hergestellt. Die laufende Überwachung der Herstellung sowie die Arbeitsproben und Wiederholungsprüfungen der Schweißer zeigen eindeutig, daß der genannte Zusatzwerkstoff eine Streckgrenze von 50 kg/mm² in der Naht bringt, unabhängig von der Zuordnung der Probe zur Naht.

Intervention de M. GUINGAND
Sté Heurtey - Paris

La capacité de pompage indiquée dans le rapport de MM. Cattro et Cesti, (15 000 Nm³/h) semble être insuffisante puisqu'il faut interrompre le traitement quand la pression dépasse 5 mm Hg.

Les auteurs peuvent-ils répondre aux questions suivantes :

- 1° Quelle est l'influence des variations de pression constatées sur la désoxydation ?
- 2° Quelle serait la capacité de pompage nécessaire au maintien de la pression de 1 mm Hg pour la vitesse de coulée adoptée ?
- 3° Quelle est l'influence de la nature des matériaux réfractaires de la poche sur le degré de désoxydation atteint ?

Risposta del dott. G. CATTRO

La capacità di pompaggio che usiamo attualmente, è decisamente superiore perché abbiamo introdotto un impianto ad eiettori a cinque stadi che dà una possibilità di evacuazione di 250 000 m³/h.

A quell'epoca, si tratta delle prime prove che si facevano, quando il vuoto andava al di sopra dei 5 mm, s'interrompeva il passaggio del metallo, quindi praticamente si aumentava il tempo

totale di colaggio, in modo da ottenere il vuoto che si voleva e non superando mai i 5 mm di mercurio.

Evidentemente, più il vuoto è spinto, più la disossidazione sotto vuoto è migliore. Oggi, poi, non abbiamo più la necessità di interrompere il passaggio del metallo in quanto siamo sempre al di sotto dei 2-3 mm di mercurio.

Per quanto riguarda l'influenza dei refrattari, non abbiamo ancora dati precisi ; stiamo studiando il problema dell'influenza del refrattario sul contenuto delle inclusioni, in quanto anche noi pensiamo che questo problema sia molto importante.

Per studiare questo, stiamo cercando di isolare le inclusioni allo stato naturale, praticamente sezionando lingotti grossi allo stato di colata, in modo di avere l'inclusione proprio allo stato iniziale.

Questions de M. H. LEJAY

Société des forges et ateliers du Creusot

Je voudrais poser deux questions aux docteurs Cattro et Cesti.

1. Vous ne mentionnez pas la teneur en aluminium résiduel se trouvant éventuellement dans les aciers étudiés. Or, cet élément a une influence particulièrement grande sur la résilience à basse température.

Ne pensez-vous pas qu'il serait utile d'étudier la présence de cet élément ?

2. Vous étudiez uniquement des aciers de construction qui ne sont pas spécialement destinés aux emplois à basses températures. Avez-vous l'intention d'étudier aussi les aciers au nickel ?

Plus en général, je voudrais faire observer que l'on a parlé aujourd'hui des emplois de l'Invar, d'une part, et des aciers à 9 % de nickel, ou teneurs plus faibles, d'autre part, comme si ces deux catégories étaient en concurrence. Je pense que l'avenir déterminera les domaines respectifs d'emploi de ces deux catégories d'acier, l'Invar ayant son principal intérêt pour des réservoirs à paroi mince, donc fonctionnant sans pression, ou à pression très faible, l'acier à 9 % de nickel et les nuances voisines gardant leur intérêt pour des réservoirs plus épais, lorsqu'il y a une pression assez forte.

Risposta del dott. G. CESTI

Il tenore di alluminio non è stato riportato perché noi non abbiamo usato l'alluminio come disossidante ; infatti la nostra disossidazione è fatta con disossidanti tipo silicio di calcio, ferrosilicio o ferrosilicomanganese.

Per quanto riguarda invece i tipi di acciai scelti, lo scopo della relazione è il confronto dell'influenza del tipo di disossidazione sulla curva di transizione di acciai e quindi sono stati scelti acciai che avevano tre tipi di curve di transizione diverse.

Anche se era nostra intenzione introdurre l'acciaio al 9 % di nickel, alla fine lo si è escluso perché ci sarebbe voluto troppo tempo per determinare il programma delle colate. Lo scopo della relazione era proprio quello di confrontare l'influenza della disossidazione sull'andamento della curva di transizione e non tanto di confrontare un determinato tipo di curva. Abbiamo cercato di trovare un acciaio di normale e comune produzione che avesse un tipo di curva che si avvicinasse a quella dell'acciaio al 9 % di nickel, anche se evidentemente non lo è a causa del tenore di nickel più basso.

Intervention de M. C. LEYMONIE
Babcock-Atlantique - France

On a dit qu'il existait un fossé entre les aciéristes et les utilisateurs. Entre les deux, il y a les constructeurs qui ont aussi leurs problèmes. Ils se procurent des tôles qui ont en général de très bonnes caractéristiques, mais ils les détériorent globalement ou localement par le formage, le sardage et les traitements thermiques. Ils doivent tenir compte de ces détériorations pour obtenir, après mise en œuvre, des assemblages possédant en tous points de bonnes caractéristiques. Les valeurs de résilience Charpy V indiquées par M. Derungs concernent-elles l'ensemble d'un appareil terminé ; en d'autres termes, doivent-elles être également appliquées au métal de base, aux soudures et aux zones affectées thermiquement ? La question de la résilience imposée au métal déposé n'est pas encore très claire. La structure des soudures est tellement différente, dans le cas général, de celle des tôles, que rien n'indique a priori si les critères de résistance à la fragilité choisis pour le métal de base doivent aussi être retenus pour les soudures ; d'où l'intérêt des essais de fragilité globaux sur des joints soudés. En ce qui concerne la résilience proprement dite, je voudrais rappeler que cette grandeur est un travail, c'est-à-dire le produit d'une force par une déformation. On peut parvenir à augmenter la résilience en augmentant la charge de rupture sans améliorer nécessairement la ductilité. Le résultat peut alors convenir aux spécifications, mais est-il toujours satisfaisant quant à la qualité même de la construction ? Le développement des méthodes d'enregistrement électronique des efforts et des déformations pendant les essais de fragilité (essais de résilience entre autres) devrait permettre, dans les prochaines années, de préciser l'idée de ductilité (ou de capacité de déformation) qui, en pratique, a peut-être plus d'importance que la notion de travail de déformation.

Antwort von Herrn W.A. DERUNGS

Ihre Frage ist richtig, und ich möchte noch einmal betonen, daß die Materialgruppierung sich auf fertiggeschweißte Apparate bezieht. Die Materialauswahl beruht auf dem sogenannten „Wide-Plate-Test“, in unserem Fall entwickelt durch Professor Wells, wonach eine Platte von beliebig gewählter Dicke, entsprechend der Dicke des Materials im Apparat quer in zwei Hälften geteilt und wieder zusammengeschweißt wird, nachdem man vor dem

Schweißen senkrecht zu einer der zu verschweißenden Flächen noch einen Sägeeinschnitt als künstlichen Fehler angebracht hat.

Im „Wide-Plate-Test“ unterscheiden wir dann zwischen Material das nach dem Schweißen nicht bzw. wohl spannungsfrei gegläht wurde, wobei sich ergibt, daß sich das geglähte Material viel günstiger verhält, was in den Abbildungen 7a und 7b entsprechend zum Ausdruck kommt.

Frage von Dr. A. RANDAK an Herrn Edeleanu

Herr Barth hat in seiner Arbeit auf die Möglichkeit hingewiesen, austenitische Behälter kalt zu recken und damit die Festigkeitseigenschaften zu steigern. Nun wissen wir, daß dieses Verfahren in Schweden, und wenn ich richtig informiert bin, auch in Großbritannien angewandt wird. Wir wissen, daß in anderen Ländern entschiedene Bedenken bestehen. Ist es möglich, von schwedischer oder britischer Seite zu bestätigen, daß positive Erfahrungen vorliegen ?

Reply by Mr C. EDELEANU

Yes, in Britain we have, in the last two or three years, been using what you have referred to as warm-worked or cold-worked steel. I think these description terms are not entirely correct. The steels produced in Britain have simply not had the final 1050 heat treatment ; a conventional heat treatment dating back from 40 years. As far as I can see, there is now no longer a metallurgical or engineering reason for it and there is no point in producing a steel and then spoiling it by giving it a too high temperature heat treatment. The exact heat treatment given is a part of the steelmakers knowhow and I cannot disclose it. The product is a purely austenitic material which has very much higher strength than the one you have heat treated at 1050°. In every other respect it's identical and we have no objection to using this material at low temperatures or at intermediate temperatures. There is a weight saving and therefore a price saving.

Contribution by Mr J. JONSON

With reference to what I said yesterday in Working Party I., I think it is important to remember that we as steel producers and fabricators consider the mentioned developments as very attractive first steps in the gradual change to higher strength stainless steels.

The analysis are of known type ; the steels are clean with no additions made for precipitation effects and the fabrication problems are of moderate order.

Paper by Mr J. Caillaud and Mr X. Waché

The progress reported on the use of Invar in cryogenics is most interesting. The case for using the method described on ships seems good, but is the case as good for land based vessels where we already have reasonably well tried methods? Could I also ask whether there is a danger of stress corrosion with Invar and if so whether any special precautions have to be taken.

Réponse de M. J. CAILLAUD à la question de M. C. Edeleanu

1) Pour constituer des réservoirs terrestres contenant du méthane liquide, plusieurs systèmes d'enveloppes extérieures sont en concurrence : cuves en béton, cuves en acier, réservoirs enterrés.

Tout en n'utilisant que peu de métal cryogénique, la combinaison de cuves en béton et des membranes en Invar permet de réaliser une étanchéité excellente ; le béton constitue une barrière secondaire efficace en cas de rupture de la membrane primaire en Invar, et donne ainsi une sécurité accrue par rapport à tout autre procédé.

2) La corrosion généralisée de l'Invar est lente : mesurée sur 15 ans, la perte de poids est d'environ 1 mg/dm²/jour pour l'exposition au brouillard salin naturel, et d'environ 5 mg/dm²/jour pour une immersion alternée dans l'eau de mer. Mais des phénomènes de corrosion localisée et de corrosion sous tension avec fissuration dans les zones tendues peuvent être provoqués en laboratoire par exposition au brouillard d'une solution de NaCl 5 %, 35 °C (norme Afnor X 41 002) d'échantillons contraints entre 50 % et 100 % de E_{0,2}. Ceci est conforme à l'ensemble des résultats acquis dans divers laboratoires selon lesquels une teneur en nickel de 36 % n'est pas suffisante pour que l'alliage soit insensible à la corrosion sous tension en milieu chloré.

De telles conditions qui conduiraient à une corrosion fissurante, ne sont jamais réalisées lors de la vie normale d'un méthanier ou d'un réservoir de stockage terrestre.

Les procédés Gaz-Transport en effet — tenant le plus grand compte des problèmes de corrosion — mettent tout en œuvre pour éviter que l'Invar ne soit soumis à l'action de l'eau de mer, ou de l'atmosphère marine.

a) Grâce à sa faible dilatabilité, le taux de travail supporté par l'Invar, du fait des variations de température entre l'ambiante et la température du méthane liquide — 160°, est très bas et ne dépasse pas 5 kg/mm². Le taux de travail total, comme il ressort de la communication faite au 4^e Congrès de la CECA, reste également très faible. Ceci a été vérifié expérimentalement sur des modèles soumis à des essais de fatigue pendant plusieurs millions de cycles.

b) Les bandes Invar sont expédiées et stockées à l'abri de toute corrosion extérieure. L'assemblage des virures a lieu en atmosphère climatisée, les cuves sont mises sous air conditionné 2 mois avant la réalisation des soudures. On voit donc qu'aucune trace de corrosion superficielle ne peut intervenir pendant la fabrication des bateaux. Cette précaution est efficace vis-à-vis de la corrosion sous tension, car les fissures observées en laboratoire sont toujours précédées d'une corrosion superficielle plus ou moins localisée.

- c) La conception du procédé Gaz-Transport est telle qu'en service l'eau de mer ne peut venir au contact des membranes en Invar, puisque celles-ci sont situées à l'intérieur d'une cuve en acier étanche. Pendant l'utilisation du navire, un gaz désoxydé et déshydraté est maintenu entre les parois. Le cas échéant, des détecteurs préviendraient en temps utile pour éviter tout incident.

Pendant les réparations ou les révisions, lorsque les cuves sont vidées du méthane, elles sont mises sous atmosphère conditionnée.

Diskussionsbeitrag von Herrn J. EWALD

Staatl. Materialprüfungsanstalt an der Universität Stuttgart

Einordnung der Übergangstemperaturen unterschiedlicher Kerbschlagbiegeproben nach deren Spannungsverteilung und maßgebendem Mehrachsigsigkeitsgrad

In der Staatlichen Materialprüfungsanstalt an der Universität Stuttgart wurden Untersuchungen durchgeführt, die es ermöglichen, die Übergangstemperaturen von Kerbschlagbiegeproben mit verschiedenem Kerbradius und unterschiedlicher Probenbreite (Abb. 1) in einen eindeutigen Zusammenhang zum maßgeblichen Mehrachsigsigkeitsgrad π zu bringen (Abb. 2).

Die für die Ermittlung des Mehrachsigsigkeitsgrads $\pi = \frac{\sigma_{\text{vGE}}}{\sigma_1}$ notwendigen Hauptnormalspan-

nungen wurden spannungsoptisch bestimmt. Die Hauptspannungen und ihr Mehrachsigsigkeitsgrad stellten sich, wie erwartet, insbesondere im Kerbbereich als inhomogen heraus. Für die Auslösung vorformungsarmer Brüche erwies sich der elastische Spannungszustand an der Stelle des Maximums der Radialspannungen bzw. der dort herrschende mit π_M bezeichnete Mehrachsigsigkeitsgrad als maßgebend.

Die an den untersuchten Kerbschlagbiegeproben für vier unlegierte Stähle ermittelten Übergangstemperaturen lassen sich in Abhängigkeit des Mehrachsigsigkeitsgrads π_M in einen stetigen und weitgehend linearen Zusammenhang einordnen (Abb. 3).

Bezeichnung	Kerb-faktor α/ρ	Kerb-tiefe t	Proben-breite B	Flanken-winkel ω	Probenform
Scharfkerbe nach Schnadt MK	—	2	10	45	
Spitzkerbe SK	7/0,11	3	10	45	
Charpy-V-Notch Ch-V	8/0,25	2	10	45	
DVM-S	7/0,5	3	10	45	
DVM-und ähnliche	7/1	3	10/8 6/4	0	
Zwischenprobe 1 Z1	7/2	3	10	0	
DVM-F	6/4	4	8	0	
Zwischenprobe 2 Z2	7/10	3	10	90	
Flachprobe FP	7/∞	—	10	180	

Abb. 1 — Probenformen

Abb. 1 Probenformen

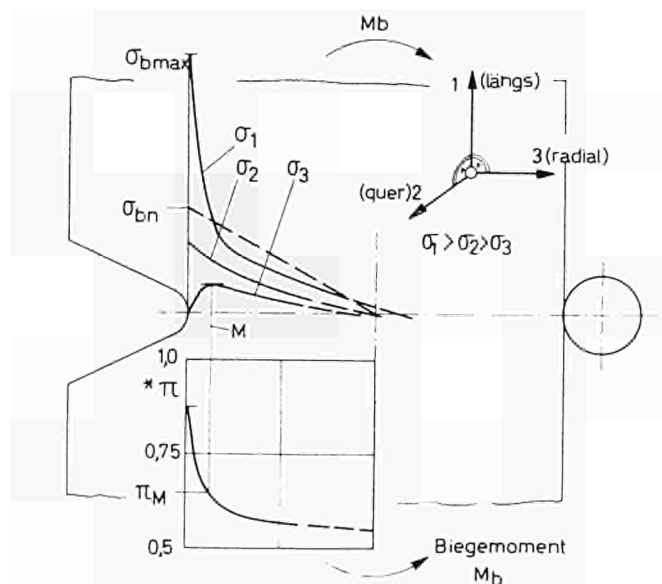


Abb. 2 — Elastische Spannungsverteilung, Mehrachsigenzustand

$$* \pi = \frac{\sigma_{VGE}}{\sigma_1} ; \sigma_{VGE} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2}$$

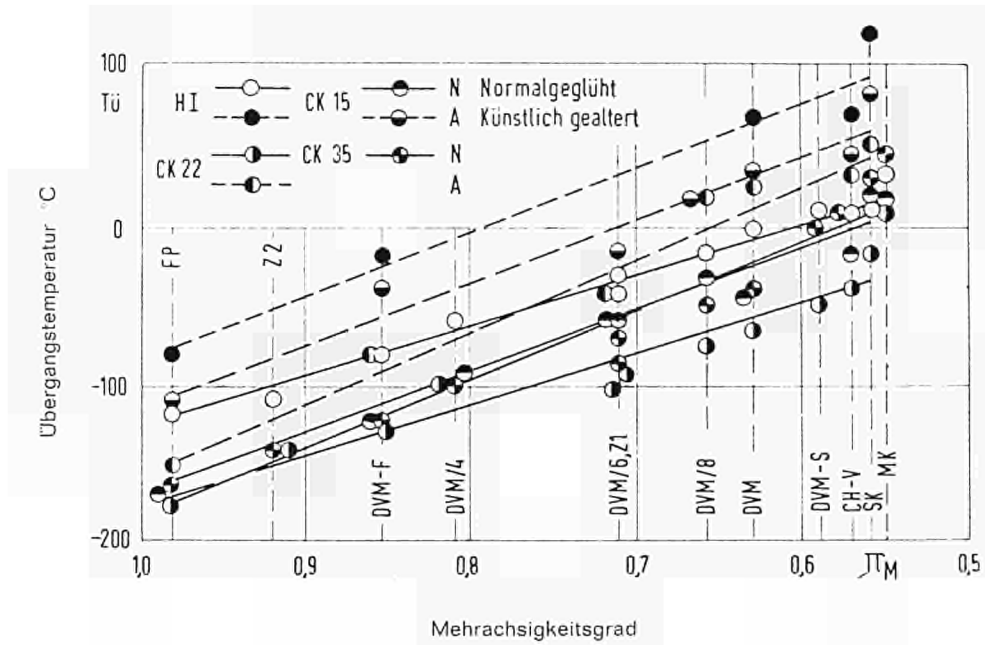


Abb. 3 — Übergangstemperatur - Spannungszustand - Kennlinien

Diskussionsbeitrag von Dr.-Ing. K.A. EBERT
Frankfurt/Main

Zusatzwerkstoffe zum Schweißen der kaltzähen Nickelstähle

Die in dem Aufsatz von H.A. Barth „Stahlauswahl für Apparate unter tiefen Betriebstemperaturen“ in Abschnitt 2a auf Seite 287 enthaltene Anregung, die metallurgische Entwicklung der Schweißzusatzwerkstoffe zur vollen Festigkeitsausnutzung des 9 % Ni-Stahls voranzubringen, kann dahingehend ergänzt werden, daß diese Forderung bereits durch einen Zusatzwerkstoff mit einer Streckgrenze von 50 kp/mm² im Schweißgut erfüllbar ist.

Abbildung 1 gibt die chemische Zusammensetzung der z. Z. zum Schweißen der kaltzähen Nickelstähle eingesetzten, empfohlenen oder möglichen Zusatzwerkstoffe an. Die Kurzzeichen für die hier aufgeführten umhüllten Stabelektroden wurden in Anlehnung an DIN 8556 gebildet. Diese und die weiteren Ausführungen gelten jedoch nicht nur für umhüllte Stabelektroden, sondern mit den gleichen Abhängigkeiten für WIG-Stäbe und MIG-Drahtelektroden, soweit sie in diesen Legierungszusammensetzungen als Stäbe und Drahtelektroden zur Verfügung stehen. Abbildung 2 nennt für die gleichen Zusatzwerkstoffe die Berechnungskennwerte und die sich daraus ergebenden Anwendungsmöglichkeiten für die drei derzeit üblichen kaltzähen Nickelstähle unter der Voraussetzung, daß nach dem Schweißen keine Wärmebehandlung erfolgt. Der bekannte Zusatzwerkstoff E Kb 18 8 Mn 6 muß dabei auch in der stickstoffhaltigen Abwandlung E Kb 19 9 Mn 7 N wegen seiner unterhalb -100°C bis -120°C nicht ausreichenden Kerbschlagzähigkeit (vgl. Abb. 6) auf den 3,5 % Ni-Stahl beschränkt bleiben. Der ebenfalls bekannte Typ E Kb 25 20 und seine manganhaltige Abwandlung E Kb 25 20 Mn 6 erreichen nur einen Berechnungskennwert (Streckgrenze) von 40 kp/mm^2 , so daß der 5 % und der 9 % Ni-Stahl festigkeitsmäßig nicht ausgenutzt werden können. Bei dem Schweißgut E Kb 22 16 2 Mn 7 N handelte es sich um eine Versuchsentwicklung mit hoher Streckgrenze (50 kp/mm^2), jedoch ergab diese Legierung keine ausreichend sichere Kerbschlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen (vgl. Abb. 6). Diese Forderung wird jedoch von den beiden wolframlegierten Typen E Kb 16 13 Mn 9 W 3 und E Kb 17 13 Mn 9 W 3 erfüllt. Während die erstgenannte Elektrode mit teilweiser Legierung aus der Umhüllung (Kerndraht aus austenitischem CrNi-Stahl ohne Mangan und Wolfram) einen Berechnungskennwert von 45 kp/mm^2 erreicht, wird mit der kerndrahtlegierten Type E Kb 17 13 Mn 9 W 3 durch einen Berechnungskennwert von 50 kp/mm^2 die volle Ausnutzung des 9 % Ni-Stahls möglich. In der letzten Zeile ist außerdem noch der bisher am häufigsten für diesen Zweck eingesetzte hochnickelhaltige Zusatzwerkstoff S NiCr 15 FeNb mit dem üblichen Berechnungskennwert von 38 kp/mm^2 angegeben, dessen Streckgrenze in einer deutschen Abwandlung bis auf einen Berechnungskennwert von 42 kp/mm^2 angehoben werden konnte.

Für die Auswahl des Zusatzwerkstoffs muß jedoch auch sein Verhalten bei nachträglichen Wärmebehandlungen berücksichtigt werden. In der Praxis kommen die drei in Abbildung 3 angegebenen Wärmebehandlungszustände in Betracht. Überwiegend werden die Bauteile ohne nachträgliche Wärmebehandlung eingesetzt. Bei nach dem Schweißen noch kaltgeformten Teilen, z.B. kaltgekümpelte dünnwandige Böden großer Durchmesser, ist ein Anlaßglühen und bei warmgeformten Teilen, z.B. warmgepreßten dickwandigeren Böden großer Durchmesser, eine volle Wärmebehandlung (Doppelnormalisieren und Anlassen) erforderlich.

Da es sich bei allen Schweißungen um nichtartgleiche Verbindungen zwischen ferritischem Ni-Stahl und austenitischem Schweißgut handelt, treten an der Schmelzlinie Gefügeveränderungen durch Kohlenstoffdiffusion mit mehr oder weniger ausgeprägter Karbidbildung auf. Beim Anlaßglühen (Abb. 4) bleibt die hiervon betroffene Zone verhältnismäßig schmal. Bemerkenswert ist, daß auch im ungeglühten Zustand die höchste Härte (kleinster Härteeindruck in Abb. 4) nicht unmittelbar in der Schmelzlinie, sondern wenige 0,01 mm daneben im Schweißgut liegt.

Durch eine volle Wärmebehandlung wird die durch Kohlenstoffdiffusion betroffene Zone jedoch wesentlich breiter (Abb 5). Während bei dem wolframhaltigen Typ E Kb 17 13 Mn 9 W 3 der Kohlenstoff zwischen den Dendriten tief in das Schweißgut eindringt, bleibt er sichtbar bei dem hochnickelhaltigen Zusatzwerkstoff S NiCr 15 FeNb auf die unmittelbare Nachbarschaft der Übergangszone ebenso wie bei dem austenitischem CrNi-Stahl-Schweißgut E Kb 25 20 Mn 6 beschränkt.

Die Kerbschlagzähigkeit des letztgenannten Schweißguts wird aber ebenso wie dasjenige der Elektrode E Kb 17 13 Mn 9 W 3 durch diese Wärmebehandlung so stark geschädigt, wie die in Abbildung 6 wiedergegebenen Versuchswerte von Schweißgutproben erkennen lassen, daß diese Elektrodentypen bei notwendiger vollständiger Wärmebehandlung nicht eingesetzt werden können. Noch deutlicher geht dies aus Abbildung 7 an den Werten von Kerbschlagproben aus der Übergangszone von Schweißverbindungen an 9 % Ni-Stahl (Kerblage B nach Abb. 8) hervor. Trotz der verhältnismäßig breiten Diffusionszone (vgl. Abb. 5) bleiben jedoch die Kerbschlag-

zähigkeiten bei der Elektrode S-NiCr 15 FeNb unbeeinflusst, so daß nur dieser Zusatzwerkstoff eingesetzt werden kann, wenn eine vollständige Wärmebehandlung nach dem Schweißen erforderlich wird. Aus Abbildung 7 ist außerdem zu entnehmen, daß ein Anlaßglühen nach dem Schweißen zwar bei den CrNi-Austeniten die Kerbschlagzähigkeit der Übergangszone herabsetzt, aber mit Ausnahme des bereits vorher aus anderen Gründen ausgeschiedenen Typs E Kb 18 8 Mn 6 ohne Bedenken angewendet werden kann. Allerdings muß hier einschränkend darauf aufmerksam gemacht werden, daß die Höhe der Temperatur und die Haltezeit einen entscheidenden Einfluß auf die Kohlenstoffdiffusion und ihre Folgen ausüben und daher die in Abbildung 3 genannten Daten beim Anlaßglühen nicht überschritten werden sollten.

Zusammenfassend sind die in diesem Beitrag erwähnten Schweißzusatzwerkstoffe nochmals im Schaeffler-DeLong-Diagramm (Abb. 9) aufgeführt. Es ergibt sich daraus, daß ausreichende Kerbschlagzähigkeiten bis $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ nur mit voll-austenitischem Schweißgut und dem in das Diagramm nicht eintragbaren hochnickelhaltigen Typ erreichbar sind. Durch die Entwicklung eines wolframhaltigen austenitischen CrNiMn-Stahlschweißguts (E Kb 17 13 Mn 9 W 3) mit einer Streckgrenze von über 50 kp/mm^2 und einem in Deutschland vom Technischen Überwachungs-Verein zugelassenen Berechnungskennwert von 50 kp/mm^2 kann die vom Apparatebau gewünschte volle festigkeitsmäßige Ausnutzung des 9% Ni-Stahls als erreicht angesehen werden.

Kurzzeichen	Chem. Zusammensetzung (Schweißgut) in Gew.-%				
	C	Cr	Ni	Mn	Sonstige
E Kb 18 8 Mn 6	< 0,20	17 - 20	7 - 9	5 - 7	
E Kb 19 9 Mn 7 N	< 0,10	18 - 20	8 - 9	5 - 7	N: +
E Kb 25 20	< 0,15	24 - 26	19 - 22		
E Kb 25 20 Mn 6	< 0,12	24 - 27	19 - 22	5 - 7	Mo: 0,5
E Kb 22 16 2 Mn 7 N	< 0,07	21 - 24	15 - 17	6 - 8	Mo: 2-2,5 N: +
E Kb 16 13 Mn 9 W 3	< 0,20	15 - 17	12 - 14	8 - 10	W: 3-4
E Kb 17 13 Mn 9 W 3	< 0,25	16 - 18	12 - 14	8 - 10	W: 3-4
S - NiCr 15 Fe Nb	< 0,07	15 - 20	65 - 75	5 - 7	Mo: 1-3 Fe: 2-5 Nb: 2-3,5

Abb. 1 — Chemische Zusammensetzung von Schweißgut für kaltzähe Nickelstähle (Richtanalysen)

Kurzzeichen	Streck- grenze kp/mm ²	Zugfestig- keit kp/mm ²	Berechn.- kennwert kp/mm ²	Anwendung für kaltzähe Stähle mit		
				3,5%Ni	5 %Ni	9 %Ni
E Kb 18 8 Mn 6	≥ 40	60-70	40	+		
E Kb 19 9 Mn 7 N	≥ 40	60-70	40	+		
E Kb 25 20	≥ 40	60-70	40	+	(+)	(+)
E Kb 25 20 Mn 6	≥ 40	60-75	40	+	(+)	(+)
E Kb 22 16 2 Mn 7 N	≥ 52	65-80	50	+	+	+
E Kb 16 13 Mn 9 W 3	≥ 45	65 75	45	+	+	(+)
E Kb 17 13 Mn 9 W 3	≥ 50	65 75	50	+	+	+
S-NiCr 15 Fe Nb	≥ 42 (= 38)	60 70	42 (38)	+	(+)	(+)

Abb. 2 — Festigkeitswerte, Berechnungskennwerte und Anwendungsmöglichkeiten von Schweißgut für kaltzähe Nickelstähle

Wärmebehandlung	Glühtemperatur – Glühzeit / Abkühlung
ungeglüht	—
angelassen	550 bis 590 °C – 1 bis 2 Std. / Luft
doppelnormalisiert und angelassen	920 °C – 1 Std. / Luft + 820 °C – 1 Std. / Luft + 550 bis 590 °C – 1 bis 2 Std. / Luft

Abb. 3 — Wärmebehandlung von Schweißverbindungen an 9% Ni-Stahl

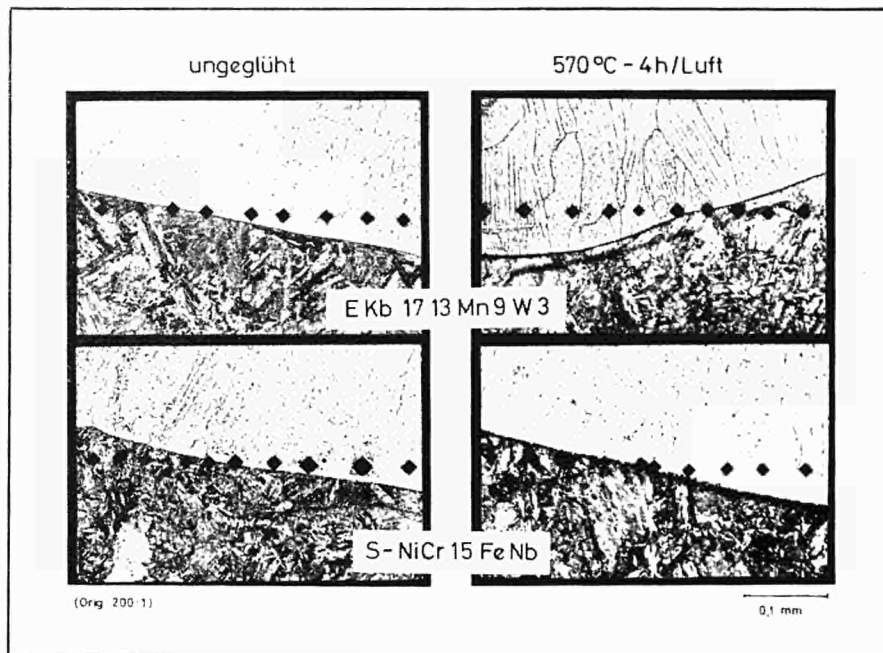


Abb. 4 — Gefügeänderungen der Übergangszone durch Wärmenachbehandlung von Schweißverbindungen an 9 % Ni-Stahl

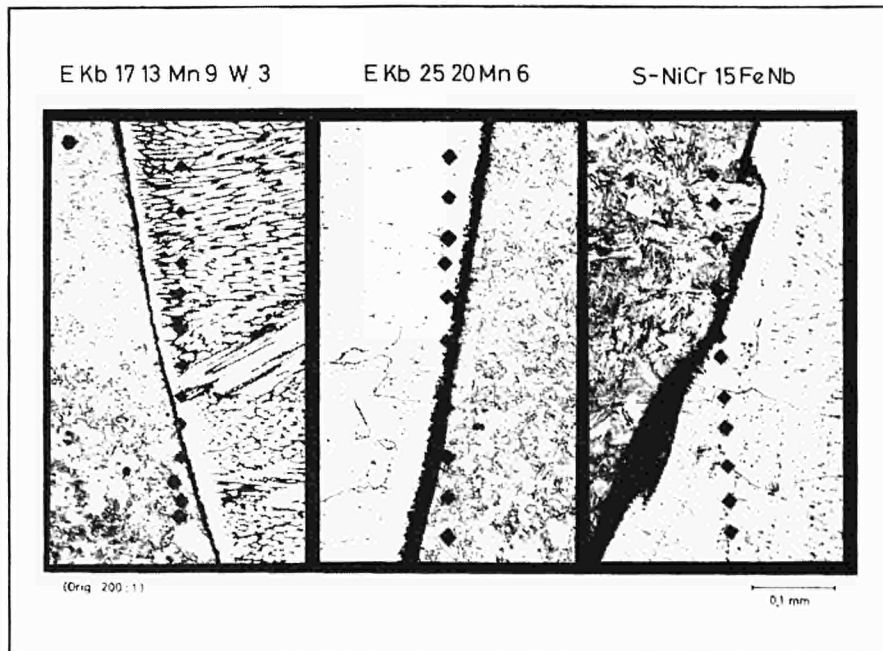


Abb. 5 — Gefügeänderungen der Übergangszone durch vollständige Wärmebehandlung (Doppelnormalisieren und Anlassen gemäß Abb. 3) von Schweißverbindungen an 9 % Ni-Stahl

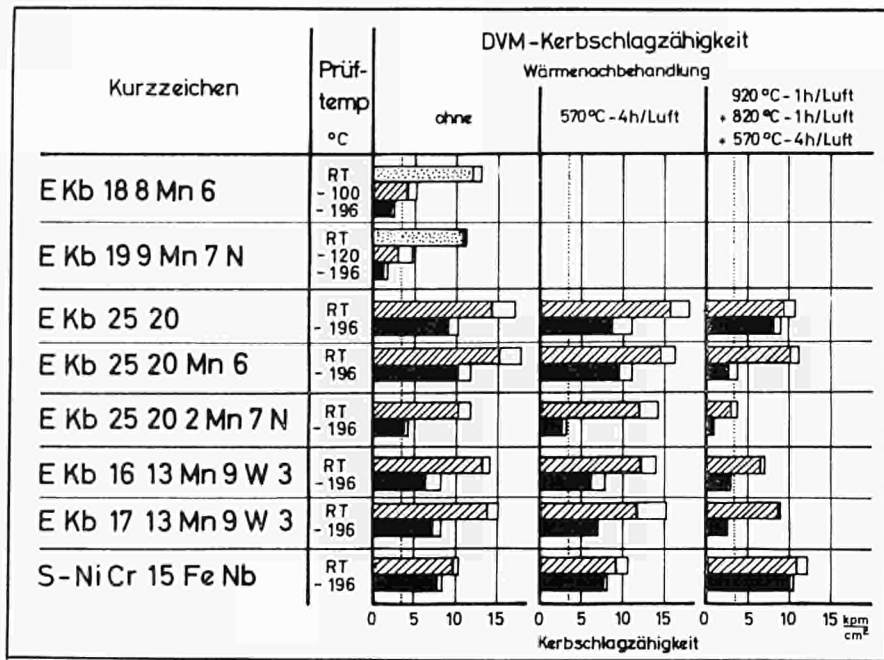


Abb. 6 — Kerbschlagzähigkeit des Schweißguts der Schweißzusatzwerkstoffe für kaltzähe Ni-Stähle (Schweißgutprobe, Kerb in Schweißgutmitte)

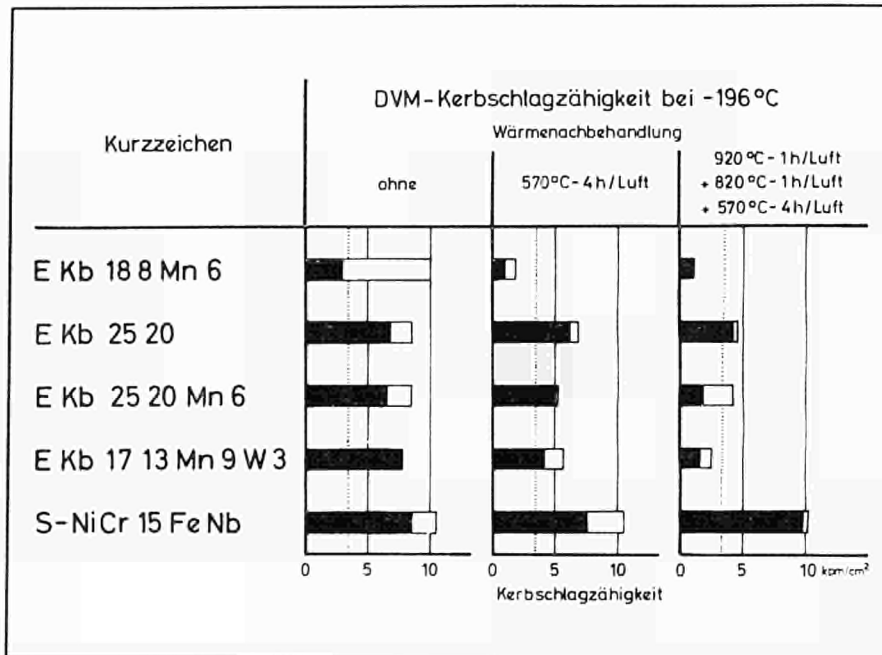


Abb. 7 — Kerbschlagzähigkeit der Übergangzone von Schweißverbindungen an 9% Ni-Stahl (Kerblage B in Abb. 8)

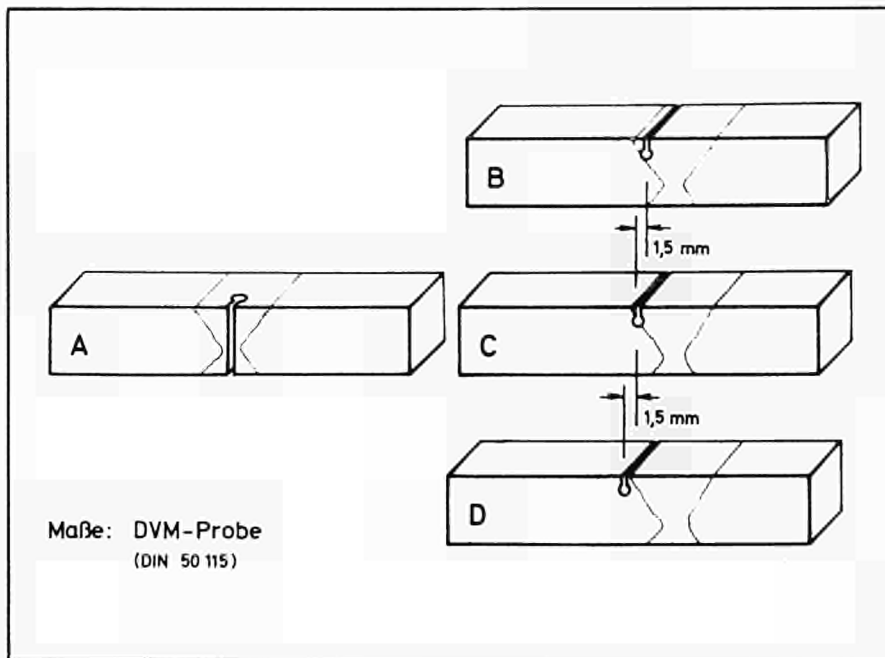


Abb. 8 — Kerblagen bei Prüfung von Schweißverbindungen für tiefe Temperaturen (nach AD-Merkblatt W 10)

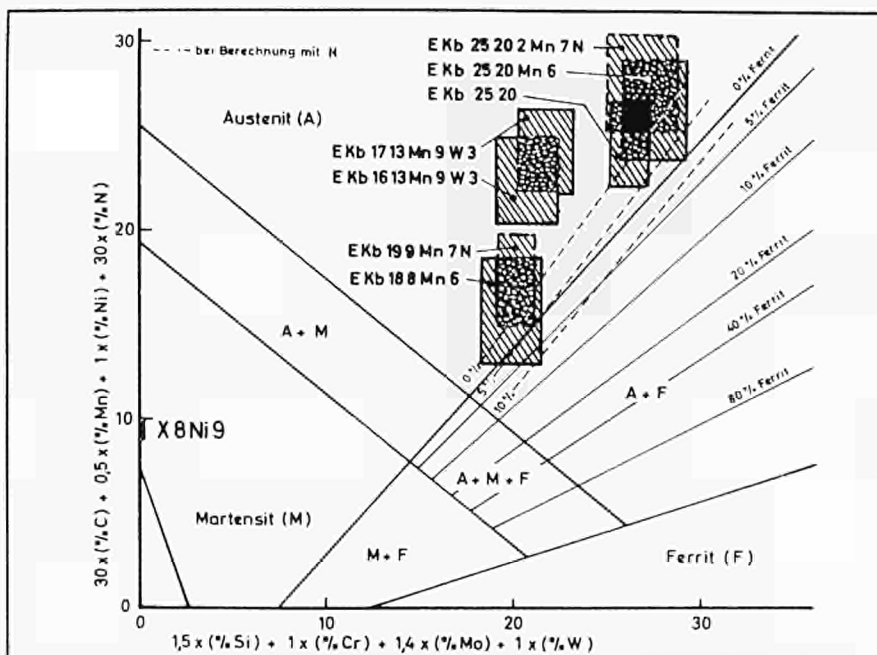


Abb. 9 — Lage der in den Abb. 1 und 2 aufgeführten Schweißzusatzwerkstoffen im Schaeffler-Diagramm (Stickstoffbewertung nach De Long)

Nach Herrn Barth sind Untersuchungen über Werkstoffänderungen bei tiefen Temperaturen nur dann nützlich, wenn sie dem Konstrukteur Kenngrößen für die Berechnung von Bauteilen und die Abschätzung realistischer Sicherheitswerte gestatten.

Die Anwendung geeigneter Versuchsmethoden soll an einem praktischen Beispiel erörtert werden. Die Erörterung bezieht sich auf einen normalisierten Feinkornstahl mit 0,12 % C, 0,30 % Si, 1,20 Mn und 0,30 Ni.

Die Abbildung stellt ein vollständiges Bruchdiagramm des Werkstoffs dar. Eingetragen ist in diesem Diagramm zunächst zur Orientierung die Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze σ_s und der Bruchspannung der Rißeinleitungstests an ungeschweißten und geschweißten, scharfgekerbten Biegeproben.

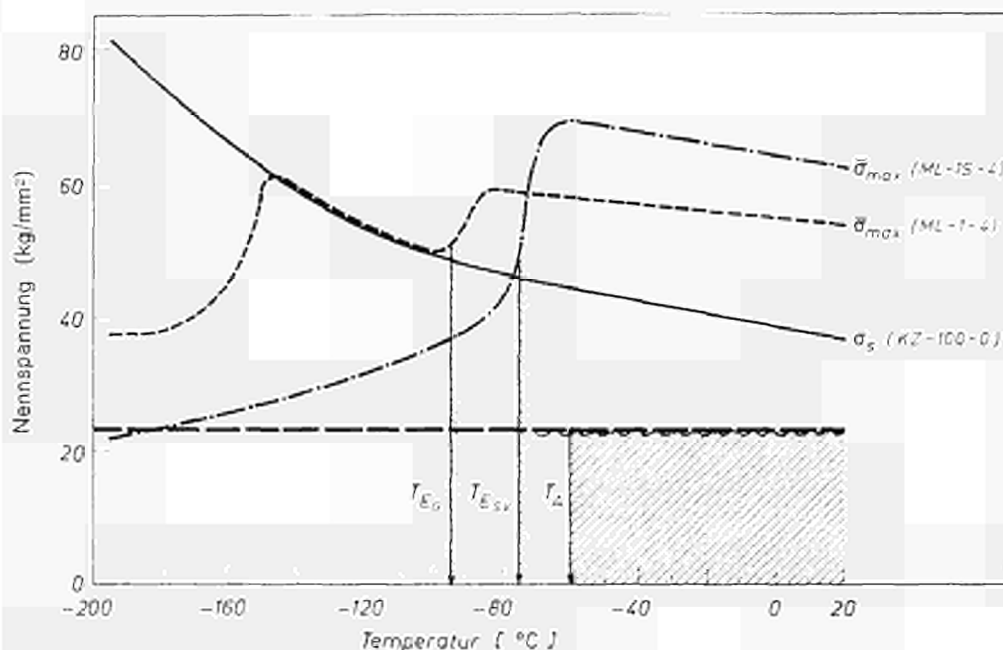
Außerdem sind die kritischen Temperaturen des Stahls eingetragen: Rißeinleitungs- und Rißausbreitungstemperatur von Grundwerkstoff und Verbindung.

Dem Konstrukteur liefert das Bruchdiagramm folgende Kennwerte für 30 mm dicke Bleche: Als Berechnungsgrundlage für die Dimensionierung eines Bauwerks soll die Streckgrenze von $\sigma_s = 36 \text{ kg/mm}^2$ dienen. Unter Beachtung eines Sicherheitsbeiwerts von $S = 1,5$ beträgt die zulässige Spannung 24 kg/mm^2 .

Wird dieser Nennspannungswert in einer Konstruktion nicht überschritten, so ist der Stahl nach dem Befund des Robertson-Test, dessen Lastspannung ebenfalls 24 kg/mm^2 betrug, bis $T_A = -60^\circ\text{C}$ imstande, einen mit hoher Geschwindigkeit sich ausbreitenden Sprödbbruch zu arretieren. Erst unterhalb dieser Grenze vermag der Riß das Material ungehindert zu durchlaufen. Das sprödbrechtsichere Gebiet und die tiefste Anwendungstemperatur von -60°C sind im Bruchdiagramm durch Schraffur gekennzeichnet.

Soll nur hinreichender Widerstand gegen Rißeinleitung gewährleistet sein, so darf die Betriebstemperatur noch etwas tiefer liegen. Die Arresttemperatur gegen Rißeinleitung kann dem Diagramm ebenfalls entnommen werden. Sie beträgt für den Grundwerkstoff $T_{EG} = -95^\circ\text{C}$ und für die Schweißverbindung $T_{ESV} = -75^\circ\text{C}$. Unterhalb dieser Temperatur versagt der Werkstoff bereits bei Spannungen, die unterhalb der Streckgrenze, bei sehr tiefen Temperaturen sogar unterhalb der zulässigen Spannung liegen.

Mit dieser Darstellung ist das Verhalten des Stahls unter den Bedingungen der Rißeinleitung und Rißausbreitung hinreichend erfaßt. Sie ermöglicht eine konstruktionsgerechte Werkstoffauswahl.



Hoag CG 1 - Tieftemperaturzäher Feinkornbaustahl

Dr. Ing. W. FELIX
Vizedirektor, Gebrüder Sulzer AG
Winterthur (Schweiz)

Dr. T. GEIGER
Gebrüder Sulzer AG
Winterthur (Schweiz)

**Einfluss der Zusammensetzung und des Gefügestands
auf die Zeitstandfestigkeit und die Versprödungsneigung
von CrMoV-legiertem Stahlguss - Ergebnisse von Langzeitversuchen
bei 550 °C**

Einleitung

Unter den niedrig legierten warmfesten Stahlgußsorten nehmen die CrMoV-legierten Qualitäten infolge ihrer im Temperaturbereich um 550 °C noch bemerkenswert hohen Zeitstandfestigkeit (1) (2) eine Vorzugsstellung ein.

Analysenmäßig haben sich im Laufe der Zeit gewisse Standardzusammensetzungen herausgebildet, bei denen unterschieden werden mag zwischen Stählen mit höherem Kohlenstoffgehalt (0,15 bis 0,20 % C) und mittleren Legierungsanteilen an Chrom und Molybdän (je etwa 1 bis 1,5 % und solchen mit tieferem Kohlenstoffgehalt (max. 0,15 %) und geringeren Chrom- und Molybdänanteilen (je etwa 0,5 bis 1,0 %). Als typischer Vertreter der ersteren Gruppe ist Stahlguß GS 17 CrMoV 51 1 nach DIN 17245 zu erwähnen, während die zweite Gruppe eher durch englische und amerikanische Spezifikationen bestimmt wird (z.B. CEEB Standard No. 6601/1, General Electric Spec. No. 148 uam.).

Die Warmfestigkeit von CrMoV-Stahlguß im Analysenbereich der ersten Gruppe ist durch Langzeitversuche gut belegt (Deutsche Gemeinschaftsversuche) (3), während von den Stählen der zweiten Gruppe ausreichend belegte Langzeitwerte nur spärlich vorliegen.

Mit den folgenden Ausführungen über das Langzeitverhalten niedriggeköhlter gegossener CrMoV-Stähle soll ein Beitrag zur besseren Kenntnis dieser für Hersteller und Verbraucher interessanten Stahlgußklasse geleistet werden.

Versuchsmaterial und Versuchsdurchführung

Als Versuchsmaterial lagen im basisch zugestellten Induktionsofen aus schwedischen Rohschienen und Ferrolegierungen erschmolzene Chargen von 80 bis 100 kg Gewicht vor, welche nach Desoxydation mit Kalzium-Silizium in Schamotteformen zu dreiflügeligen Probekörpern vergossen worden waren.

Die Analysen der Versuchsschmelzen sind in Tabelle 1 den entsprechenden Standard-Zusammensetzungen gegenübergestellt. Danach genügen die Versuchschargen A, B, C und D weitgehend der Vorschrift für CEEB 6601/1 Grade B, wobei die Chargen C und D außerdem Ni- bzw. Ni + Cu-Zusätze enthalten. Die Charge E liegt im Cr- und besonders im V-Gehalt deutlich unter den heute angestrebten Mindestwerten.

Bemerkenswert ist der sehr tiefe Kohlenstoffgehalt der Charge A.

Zur Wärmebehandlung wurden die Probeleiten vom Einguß getrennt und der in Tabelle 2 aufgeführten Behandlung unterzogen (Vergütungsquerschnitt 30 x 40 x 200 mm). Die bei Raumtemperatur gemessenen Festigkeitswerte sind ebenfalls in Tabelle 2 wiedergegeben.

Die Zeitstandversuche bei 550 °C wurden mit glatten Probestäben (\varnothing 8 mm, 40 mm Meßlänge,

in Ausnahmefällen \varnothing 4,5 x 16 mm) und gekerbten Probestäben (\varnothing 10 mm, Kerbtiefe 1 mm, Kerbradius 0,1 mm) in einer Vielprobenmaschine, Bauart Darmstadt, durchgeführt, Dehnung und Einschnürung der Zeitstandproben wurden bei den glatten Stäben nach dem Bruch im kalten Zustand gemessen.

Untersuchungsergebnisse

a) Ergebnisse der Zeitstandversuche

Die Einzelergebnisse der Zeitstandversuche bei 550 °C mit glatten und gekerbten Stäben sind zusammengestellt in den Tabellen 3a bis 8a, während die anhand der Einzelergebnisse in der üblichen Weise graphisch bestimmten Werte der Zeitstandfestigkeit in den Tabellen 3b bis 8b wiedergegeben sind. Bei Versuchszeiten um $90 \cdot 10^3$ Stunden können die durch Extrapolation ermittelten 100 000 Stunden-Werte der Zeitstandfestigkeit als weitgehend zuverlässig beurteilt werden. Außer der eigentlichen Zeitstandfestigkeit interessiert — besonders bei vanadinlegiertem Stahlguß — auch die bei Langzeitbeanspruchung auftretende Warmversprödung. Zur Beurteilung der Versprödungsneigung kann die Zeitstandbruchdehnung sowie das Verhältnis der Zeitstandfestigkeit glatter und gekerbter Stäbe, letzteres bezeichnet als Kerbempfindlichkeitskoeffizient Y_K ($Y_K = \frac{\sigma_{\text{glatt}}}{\sigma_{\text{gek.}}}$), bzw. die Änderung dieser Größen mit zunehmender Versuchsdauer herangezogen werden.

In den Abbildungen 1 bis 3 sind die Ergebnisse der Zeitstandversuche graphisch dargestellt. In den Langzeitwerten der Warmfestigkeit bei 550 °C (100 000 Stunden-Bruchlast, glatte Stäbe, (Abb. 1)) zeigen die Chargen A bis D nur unwesentliche Unterschiede ($\sigma_B/10^3 = 9$ bis 10 kg/mm^2), während in den kurzzeitigeren Werten sowie im Zeitstand-Dehnungsverhalten (Abb. 2) und in der Versprödungsneigung (Kerbempfindlichkeit) (Abb. 3) größere Unterschiede bestehen. Charge E liegt infolge des zu niedrigen Legierungs-(V)-Gehalts warmfestigkeitsmäßig deutlich unter den bei CrMoV-legiertem Stahlguß erwarteten Werten. Im einzelnen ergeben sich folgende Feststellungen :

Charge A

Bei einem in der üblichen log.-log.-Darstellung (Abb. 1) gleichmäßig gekrümmten Verlauf der Zeitstandkurve weist diese sehr niedrig gekohlte Charge etwa die auch bei GS 17 CrMoV 51 1 erwarteten Werte der Zeitstandfestigkeit (vgl. Roesch (1)) auf.

Bemerkenswert ist die geringe Versprödungsneigung, die sich in einem vergleichsweise nur geringfügigen Einbruch in der Kurve der Zeitstand-Bruchdehnung (Abb. 2) sowie im Verhalten der gekerbten Stäbe äußert. Tatsächlich fällt die Dehnung am glatten Stab nie unter den Wert von 10 % und die nach einer Versuchsdauer von 50 000 Stunden am gekerbten Stab gemessene Zeitstandfestigkeit liegt noch deutlich über dem Wert des glatten Stabs (Abb. 3, $Y_K < 1,0$).

Charge B

Die Zeitstandfestigkeit dieser Charge liegt bis etwa 50 000 Stunden merklich über den Werten aller übrigen Versuchsschmelzen, fällt jedoch bei noch längeren Zeiten schnell ab und dürfte nach 100 000 Stunden etwa bei 9 kg/mm^2 liegen. Einen ähnlichen Verlauf der Zeitstandkurve haben Stauffer und Keller (4) für GX 22 CrMoV 12 1 hoher Vergütungsfestigkeit sowie Jusko und Gut (5) für CrMoV-Stahlguß bekanntgegeben.

Die an den glatten Stäben gemessene Bruchdehnung (Abb. 2) fällt bis 30 000 Stunden stetig ab, wobei der Minimalwert bei etwa 1 % liegt, und steigt dann steil wieder an. Dieser Dehnungsanstieg deckt sich zeitlich etwa mit dem Bereich schneller abfallender Zeitstandfestigkeit.

Die im Dehnungsverlauf zu erkennende hohe Versprödungsneigung dieser Charge äußert sich ebenso deutlich im Zeitstandverhalten der gekerbten Stäbe, deren Zeitstandkurve bei Standzeiten bis etwa 10 000 Stunden sehr deutlich unterhalb derjenigen der glatten Stäbe liegt. Im Bereich der wieder ansteigenden Bruchdehnung strebt der Kerbempfindlichkeitskoeffizient \bar{Y}_K nach dem Wert 1 (Abb. 3).

Gesamthaft vermittelt die Charge B das typische Bild eines von hoher Temperatur (1000 °C) gehärteten CrMoV-legierten Stahls mit hoher Zeitstandfestigkeit bei mittleren Standzeiten und gleichzeitig hoher Kerbempfindlichkeit. Bemerkenswert ist der steile Abfall der Zeitstandkurve nach etwa 30 000 bis 50 000 Stunden Versuchsdauer, der die Notwendigkeit langer Versuchszeiten für eine zuverlässige Bestimmung der 100 000 Stunden-Zeitstandfestigkeit bei 550 °C von vergüteten CrMoV-legierten Stählen deutlich erkennen läßt.

Charge C

Innerhalb der bei Langzeitversuchen zu erwartenden Streuung stimmen die Standzeiten der glatten und gekerbten Stäbe bei dieser mit etwa 0,5 % Ni legierten Charge etwa überein, so daß Material im ganzen Versuchsbereich als weitgehend kerbunempfindlich bewertet werden kann ($\bar{Y}_K = 1$). Damit übereinstimmend ist auch der Einbruch im Verlauf der Dehnungskurve viel weniger ausgeprägt (~ 5 % nach etwa 20 000 Stunden) als bei der stark versprödenden Charge B.

Die 100 000 Stunden-Bruchlast liegt mit 10 kg/mm² im erwarteten Bereich.

Charge D

Bei übereinstimmender Streckgrenze und Zugfestigkeit bei Raumtemperatur liegt diese zusätzlich mit Ni + Cu legierte Charge in der Zeitstandfestigkeit mit 9 kg/mm² etwas tiefer als die ebenfalls Ni-haltige Charge C, kann jedoch bis zu einer Versuchsdauer von 100 000 Stunden als ausgesprochen kerbunempfindlich beurteilt werden. Die Dehnkurve ist nur bis 20 000 Stunden mit Versuchswerten belegt und daher im Langzeitbereich nicht bekannt.

Charge E

Die 100 000 Stunden-Zeitstandfestigkeit der Charge E liegt in beiden Wärmebehandlungszuständen unter dem erwarteten Mindestwert von 8 kg/mm².

Diese geringere Warmfestigkeit ist zweifellos durch den niedrigen V-Gehalt bedingt, wobei auch durch die Erhöhung der Austenitisierungstemperatur auf 1000 °C der fehlende Legierungsgehalt nicht aufgewogen wird.

Bemerkenswert ist die wiederum sehr ausgesprochene Versprödung der bei 1000 °C austenitisierten Proben.

Diskussion der Ergebnisse der Zeitstandversuche

Zusammenfassend können folgende Feststellungen getroffen werden :

Der niedriggekohlte CrMoV-legierte Stahlguß (entsprechend etwa CEGB 6601/1 — Grade B) genügt in den Langzeiteigenschaften (100 000 Stunden-Zeitstandfestigkeit bei 550 °C) bei zweck-

entsprechender Wärmebehandlung (1) dem erwarteten Wert von 9 bis 10 kg/mm². Eine Senkung des V-Gehalts unter 0,2 % hat eine merkliche Einbuße in den Warmfestigkeitseigenschaften zur Folge. Ni- bzw. Ni + Cu-Zusätze scheinen sich warmfestigkeitsmäßig nicht ungünstig auszuwirken und, unter sonst gleichen Bedingungen, eher zu einer Verbesserung der Zähigkeit bei Langzeitbeanspruchung beizutragen (Verminderung der Kerbempfindlichkeit).

Der durch eine Erhöhung der Austenitisierungstemperatur über etwa 970 °C über kurze bis mittlere Versuchszeiten zu erzielende Gewinn an Zeitstandfestigkeit geht bei Langzeitbeanspruchung (> 50 000 Stunden) weitgehend wieder verloren. Dabei fördern zu hohe Austenitisierungstemperaturen beträchtlich die Neigung zur Warmversprödung. Eine merkliche Kerbempfindlichkeit im Bereich der so überhöhten Warmfestigkeit ist die Folge, der auch durch hohe Anlaßtemperaturen (720 °C) nicht begegnet werden kann. Diese Kerbempfindlichkeit scheint sich immer dann einzustellen, wenn am glatten Probestab die Zeitstandbruchdehnung einen Wert von etwa 5 % ($\dot{\epsilon} = 5d$) unterschreitet.

b) Ergebnisse der metallkundlichen Untersuchungen

Um das in den Zeitstandversuchen festgestellte Verhalten der verschiedenen Versuchsschmelzen mit deren Gefügeausbildung in Beziehung zu setzen, wurden an den Ausgangszuständen und an gebrochenen Zeitstandstäben metallkundliche Untersuchungen durchgeführt. Besonderes Gewicht wurde auf die elektronenoptische Gefügebeurteilung gelegt, da nach dem heutigen Stand der Kenntnisse vor allem die in der Matrix fein verteilten Karbidausscheidungen für das Verhalten bei Zeitstandbeanspruchung maßgebend sind. Die Präparation wurde nach dem direkten Kohleextraktionsabdruckverfahren durchgeführt.

Die Bestimmung der Karbidphasen erfolgte mit Hilfe der elektrolytischen Isolierung, wobei das Isolat sowohl röntgenographisch als auch mikrochemisch untersucht wurde. Die Abtrennung der in diesem Stahltyp besonders feinen Vanadin- und Molybdänkarbide bietet erhebliche Schwierigkeiten. Trotz potentiostatischen Bedingungen bei der Isolierung mit einem Zitrat-Bromid-Elektrolyten und Sammlung in einer hochtourigen Zentrifuge dürfen die Resultate nicht als quantitativ betrachtet werden, da u.U. feinste Karbidanteile kolloidal in Lösung gehen.

Bei der lichtoptischen Untersuchung zeigen die verschiedenen Schmelzen ein weitgehend übereinstimmendes Gefüge. Es handelt sich vorwiegend um angelassenen oberen Bainit, wobei in der ferritischen Matrix neben lichtoptisch auflösbaren Karbiden Feinausscheidungen durch eine „Ätztönung“ angedeutet werden. Dieses Gefüge erfährt im Verlaufe der Zeitstandbeanspruchung, abgesehen von einer gewissen Zunahme der Feinausscheidungen (angezeigt durch stärkere Dunkelfärbung des Ferrites), keine wesentlichen Veränderungen.

Eine feinere Differenzierung der verschiedenen Schmelzen nach den Gefügeänderungen im Verlaufe der Langzeitversuche ermöglicht die elektronenoptische Untersuchung. Im Verein mit den Ergebnissen der Isolatuntersuchung (Tab. 9) lassen sich die Gefüge der fünf Schmelzen wie folgt kennzeichnen.

Charge A

Der Ausgangszustand enthält neben locker verteilten, länglichen Zementitteilchen bereits deutliche Mengen an Vanadinkarbid. Das V₄C₃ erscheint einerseits in der Form sehr feiner, gleichmäßig in der Matrix ausgeschiedener kohärenter Teilchen ($d < 500 \text{ \AA}$) und andererseits als kleine Plättchen in der Größenordnung von 1000 Å, locker verteilt in der Grundmasse oder angereichert auf den ehemaligen Austenitkorngrenzen (Abb. 4). Im Verlauf der Zeitstandbeanspruchung wird das Eisenkarbid zunehmend aufgelöst, während Molybdänkarbid ausgeschieden wird. Die Mo₂C-

(1) Über den Einfluß des Vergütungsquerschnitts auf die Höhe der Zeitstandfestigkeit können hier keine Feststellungen getroffen werden. Entsprechende Versuche sind vorgesehen.

Nadeln kristallisieren dabei vorwiegend in epitaxialer Verwachsung doppelseitig an die V_4C_3 -Plättchen an, was die typische H-Form ergibt (Abb. 5). Selbst nach einer Standzeit von etwa 96 000 Stunden sind die Vanadin- und Molybdänkarbide nur wenig koaguliert, das Fe_3C ist jedoch völlig verschwunden und neu tritt das Mischkarbid M_7C_3 in körniger Form auf (Tab. 9).

Charge B

Die im Anlieferungszustand vorhandenen Karbidphasen und ihre Veränderungen sind ähnlicher Art wie bei Charge A (Fe_3C abnehmend, Mo_2C zunehmend). Die Karbidverteilung ist jedoch ungleichmäßiger, indem die „gröberen“ Mo- und V-Karbide vorwiegend längs den Bainit-Subkorn Grenzen auftreten, während die feinen kohärenten Vanadinkarbide in der Matrix eher dichter ausgeschieden sind (Abb. 6). Beim Stab mit der höchsten Standzeit (etwa 65 000 Stunden) sind die Karbide merklich vergrößert (Abb. 7). Diese Koagulation, welche mit einem röntgenographisch nachgewiesenen Abbau der Gitterstörungen in der Matrix verbunden ist, bewirkt offenbar den beobachteten Abfall der Zeitstandkurve und den gleichzeitigen Wiederanstieg der Bruchdehnung.

Chargen C und D

Die Karbidverteilung (Abb. 8) ist im Bereich des überwiegenden Anteils an globularem Bainit ziemlich gleichmäßig (feine Vanadinkarbide + H-förmige VMo-Karbide). Zum Unterschied gegenüber den anderen Chargen enthält der Ausgangszustand praktisch kein Fe_3C , sondern das Doppelkarbid Fe_3Mo_3C .

Charge E

Das auffallendste Gefügemerkmal dieser Charge ist der hohe Anteil an Eisenkarbid, der bis zur höchsten geprüften Standzeit (etwa 25 000 Stunden) nicht merklich abnimmt (Tab. 9). Im Verlauf der Zeitstandsbeanspruchung wird zwar Mo_2C ausgeschieden, das sich zusammen mit dem Vanadinkarbid, vor allem in dem bei 1000 °C austenitisierten Zustand jedoch rasch vergrößert (Abb. 8). Die Bainitkorn Grenzen sind oft dicht mit gröberen Karbiden belegt.

Diskussion der metallographischen Ergebnisse

Bei den recht komplexen Zusammenhängen zwischen Gefüge und Eigenschaften darf keine in allen Belangen eindeutige Interpretation der gemachten Beobachtungen erwartet werden. Immerhin ergeben sich gewisse qualitative Hinweise über das unterschiedliche Langzeitverhalten der geprüften Versuchsschmelzen.

Daß die Schmelze A trotz des niedrigen C-Gehalts eine gute Langzeitfestigkeit aufweist, dürfte auf eine genügend dichte Durchsetzung der Matrix mit feinen Karbiden zurückzuführen sein. Die Wirkung des bereits im Ausgangszustand vorhandenen Vanadinkarbids wird dabei durch die während des Zeitstandsversuchs ablaufende Mo_2C -Ausscheidung unterstützt. Der für diese Karbidbildung notwendige Kohlenstoff wird durch die Auflösung des instabilen Zementits geliefert. Das gute Zähigkeitsverhalten dieser Schmelze dürfte mit der gleichmäßigen Karbidverteilung zusammenhängen, durch die auch die Schmelzen O und D gekennzeichnet sind. J. Jusko und K. Gut (5) fanden bei Untersuchungen an CrMoV-Stahlguß eine gute Bruchdehnung besonders dann, wenn bei relativ hohen Verformungsgeschwindigkeiten (respektive Bruchzeiten unter 1000 Stunden) die H-förmigen Vanadin-Molybdänkarbide ausgeschieden wurden. Bei Charge A sowie etwas ausgeprägt bei den Schmelzen C und D haben wir diese Karbidkombination auch bei

geringeren Belastungen respektiv langen Standzeiten im Zusammenhang mit guter Duktilität festgestellt.

Die starke Versprödungsneigung der bei 1000 °C austenitisierten Charge B dürfte einerseits auf die große Dichte an V_4C_3 -Feinstausscheidungen, andererseits auf eine Anreicherung der „gröberen“ Karbide längs den vorwiegend nadelförmigen Bainitsubkorn Grenzen zurückzuführen sein. Dadurch ergibt sich offenbar ein Mißverhältnis zwischen Matrix- und Korn Grenzenfestigkeit. Im Zusammenhang mit ungünstigen Zähigkeitseigenschaften eines CrMoV-Stahls haben W. Koch, A. Krisch und A. Schrader (6) bei elektronenoptischer Gefügeuntersuchung ebenfalls Karbidanreicherungen längs den Grenzen zwischen nadelförmigen Ferritbereichen festgestellt.

Die geringe Zeitstandfestigkeit der Charge E kann erklärt werden durch die Anwesenheit von relativ viel grobem Zementit vor allem auf den Bainitsubkorn Grenzen. Infolge des zu geringen Vanadinehalts erfolgt die Umsetzung des Eisenkarbids in Sonderkarbide nur in ungenügendem Ausmaß.

Man ist heute mehrheitlich der Ansicht, daß eine oberbainitische Gefügeausbildung bei der vorliegenden Stahlklasse die günstigsten Zeitstandeigenschaften hinsichtlich Festigkeit und Duktilität ergibt.

Unsere Resultate deuten darauf hin, daß diese Aussage unter Berücksichtigung der verschiedenen Ausbildungsarten des oberen Bainits noch etwas präzisiert werden kann. Besonders günstige Langzeiteigenschaften scheint eine vorwiegend globulare Ferritbildung des oberen Bainits mit gleichmäßiger Verteilung der Karbide zu ergeben. Entsteht in der oberen Bainitstufe, z.B. infolge etwas schnellerer Abkühlung oder bei erhöhter Austenitierungstemperatur eine mehrheitlich nadelige Ferritbildung, so kann sich diese ungünstig auf die Duktilität auswirken, da die Nadelgrenzen bevorzugte Stellen für Karbidanreicherungen bilden.

Bei ungenügenden Legierungsanteilen (z.B. zu tiefer V-Gehalt bei Charge E) geht jedoch der günstige Einfluß des globularen Bainitgefüges verloren, indem sich grobe Eisenkarbide an den Korn Grenzen ausscheiden können.

Nachtrag

Im Nachtrag zu unserem Bericht erlaube ich mir, Ihnen den heutigen Stand der Zeitstandsversuche in der üblichen graphischen Darstellung vorzulegen. Im weiteren werde ich die Ergebnisse einer inzwischen ergänzend durchgeführten mikroanalytischen Karbiduntersuchung mitteilen.

Vielleicht darf ich in Erinnerung rufen, daß es sich bei unserem Versuchsmaterial um einen niedrig gekohlten CrMoV-Stahlguß handelte, welcher in 5 Versuchschargen unter Anwendung unterschiedlicher Austenitierungstemperaturen auf eine Festigkeit von 60 bis 75 kg/mm² vergütet worden war. Die Härtung erfolgte im Öl an dreiflügeligen Probekörpern in Querschnitten, die einem Rundbarren von etwa 70 mm Ø vergleichbar sind. Die Anlaßtemperatur lag bei allen Chargen bei 720 °C.

Das Material wurde im Zeitstandsversuch bei 550 °C mit glatten und gekerbten Probestäben geprüft, wobei einzelne Proben heute eine Standzeit von 100 000 Stunden überschritten haben. Die folgenden Bilder zeigen die Zeitstandkurven der im Bericht beschriebenen Versuchschargen A, B, C und E.

Die Abbildung 11 zeigt die Kurven der mit 0,07 % Kohlenstoff sehr niedrig gekohlten Charge A. Die Standzeiten der mit 10 kg/mm² belasteten, noch nicht gebrochenen glatten und gekerbten Stäbe liegen heute bei 90 000 bis 100 000 Stunden. Im unteren Teil der Abbildung sind die an den ungekerbten Zeitstandstäben gemessenen Werte der Bruchdehnung und Einschnürung wiedergegeben.

Auf die geringe Versprödungsneigung dieser Charge wurde bereits im Bericht hingewiesen. Die Austenitierungstemperatur lag bei 970 °C.

Bei der in der Abbildung 12 dargestellten, bei 1000 °C austenitisierten Charge B beginnt die bis zu mittleren Standzeiten deutlich überhöhte Zeitstandfestigkeit der glatten Stäbe nach etwa 30 000 Stunden steiler abzufallen, wobei gleichzeitig die an den gebrochenen Stäben gemessene Dehnung und Einschnürung wieder ansteigt. Das Dehnungsminimum liegt mit 2 % ebenfalls bei 30 000 bis 40 000 Stunden. Bis zu diesem Zeitpunkt ist das Material ausgesprochen kerbempfindlich. Die Annäherung der Zeitstandkurven der glatten und gekerbten Stäbe bei höheren Standzeiten, wie auch der Dehnungsanstieg, lassen auf eine abnehmende Kerbempfindlichkeit des Materials bei langen Zeiten schließen.

Die Charge C (Abb. 13) erhält, außer den erwähnten Legierungselementen 0,5 % Nickel. Das Material wurde bei 970 °C austenitisiert. Im Langzeitversuch weist die Charge eine verhältnismäßig geringe Neigung zur Versprödung auf. Das Dehnungsminimum liegt bei 20 000 Stunden um 5 %, und die Zeitstandkurven der glatten und gekerbten Stäbe fallen innerhalb der Streuung im ganzen untersuchten Bereich zusammen.

Schließlich weist die Charge E (Abb. 14) infolge des kleineren V-Gehalts von 0,15 % eine deutlich niedrigere Zeitstandfestigkeit auf. Die 100 000 Stunden-Bruchlast liegt bei etwa 7 kg/mm² gegenüber 9 bis 10 kg/mm² bei den übrigen Chargen. Die Versprödungsneigung ist beurteilt nach den im Langzeitversuch beobachteten Werten der Bruchdehnung und Einschnürung bei dem von 1000 °C gehärteten Material noch sehr ausgesprochen. Das bei 920 °C austenitisierte Material ist weniger kerbempfindlich, jedoch fehlen hier eigentliche Langzeitwerte.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß der untersuchte CrMoV-Stahlguß mit etwa 0,1 % C, je 0,7 bis 0,8 % Cr bzw. Mo und mindestens 0,20 % V im banitisch vergüteten Zustand eine 1 000 000 Stunden-Zeitstandfestigkeit bei 550 °C von 9 bis 10 kg/mm² aufwies, einem Wert, wie er auch für den warmfesten Stahlguß GS-17 CrMoV 511 nach DIN 17245 angegeben wird. Bei Anwendung nicht zu hoher Austenitisierungstemperaturen zeichnete sich dieses Material im Langzeitversuch durch eine geringe Versprödungsneigung und Kerbunempfindlichkeit aus.

Im Nachtrag zur Untersuchung der aus den Zeitstandstäben isolierten Karbide möchten wir sodann folgendes mitteilen :

Als Ergänzung zur röntgenographischen Bestimmung der Phasen in den Karbidisolaten, deren Ergebnisse in Tabelle 9 zusammengestellt sind, wurde die Veränderung der Karbidzusammensetzung in Abhängigkeit von der Standzeit bei den Chargen A, B und E mikroanalytisch verfolgt. Kennzeichnend für die Proben der Chargen A und B ist der über die Versuchsdauer konstant bleibende Vanadinegehalt von etwa 20 % im Karbidrückstand sowie der abnehmende Eisen- und zunehmende Mo-Gehalt (Abb 5). Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den elektronenmikroskopischen Beobachtungen, wonach die feinen Vanadinkarbide bereits im Ausgangszustand vorhanden sind und über lange Zeiten stabil bleiben. Im Laufe der Zeitstandbeanspruchung findet dagegen eine Auflösung des Eisenkarbids und eine Neuausscheidung von feinem Molybdänkarbid (Mo₂C) statt. Diese Mo-Karbide bewirken eine zusätzliche Erhöhung des Kriechwiderstands.

Gitterkonstantenbestimmungen ließen erkennen, daß im Vanadinkarbid (VMo)₄C₃ mehr oder weniger große Anteile an Molybdän gelöst sind. Im Ausgangszustand enthält das Vanadinkarbid der Charge B mehr Molybdän als jenes der Charge A (45 % gegenüber 30 %). Der Unterschied verstärkt sich noch mit zunehmender Standzeit, indem bei Charge A der Mo-Anteil im V-Karbid deutlich stärker abnimmt als bei Charge B. Die im V-Karbid gemessenen Mo-Gehalte sind im unteren Teil der Abbildung für die Chargen A und B separat dargestellt.

Der Befund weist darauf hin, daß die Charge B trotz etwa übereinstimmendem V-Gehalt im Isolat vergleichsweise mehr Karbide vom Typ V₄C₃ enthält als Charge A, was wahrscheinlich auf die höhere Austenitisierungstemperatur zurückzuführen ist.

Im Bereich des ausgeprägten Abfalls der Zeitstandfestigkeit von Charge B oberhalb etwa 30 000 Stunden wurde keine wesentliche Veränderung der Karbidzusammensetzung festgestellt. Aufgrund der elektronenoptischen Gefügeuntersuchung dürfte der Abfall des Kriechwiderstands im wesentlichen durch einen beschleunigten Koagulationsvorgang der feinen Karbide bewirkt worden sein.

Kennzeichnend für die V-ärmere Charge E ist der tiefere Vanadinegehalt im Isolat (< 10 %) und der nur geringfügige Abbau des Eisenkarbids im Verlauf des Zeitstandversuchs. Dieser Befund, der in Übereinstimmung mit den elektronenmikroskopischen Beobachtungen steht, dürfte die geringere Zeitstandfestigkeit dieser Charge erklären.

LITERATUR

- (1) K. Roesch et al.: „Stahlguß“, Stahleisen-Bücher, Bd. 17, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1966.
- (2) H. Zeuner, „Warmfeste Gußwerkstoffe“, Schriftreihe Guß und seine Verwendung, Heft 11, Düsseldorf.
- (3) K. Richard et al.: „Stand der deutschen Gemeinschaftsuntersuchungen an warmfesten Stählen in Langzeitstandversuchen bei 400 bis 570 °C“, Bericht anlässlich der Aussprache in Düsseldorf im Juni 1960.
- (4) W.A. Stauffer et al.: „Über das Zeitstandverhalten des warmfesten hochlegierten Chromstahls“, Schweizer Archiv, 27 (1961) S. 121/25.
- (5) J. Jusko et al.: „Ausscheidungen bei niedriglegiertem warmfestem CrMoV-Stahlguß während des Zeitstandversuches“, Schweizer Archiv, 32 (1966) S. 16/27.
- (6) W. Koch et al.: „Die Karbide und das Zeitstandverhalten von Chrom-Molybdän-Vanadinstählen“, Archiv für das Eisenhüttenwesen, 28 (1957) S. 445/458.

Tabelle 1

Zusammensetzung der CrMoV-Versuchsschmelzen

Chargen- Bezeichnung	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Ni	Cu %
A	0,07	0,23	0,58	0,79	0,70	0,20	0,05	—
B	0,11	0,34	0,55	0,64	0,82	0,25	<0,1	—
C	0,10	0,47	0,55	0,54	0,83	0,24	0,49	—
D	0,11	0,43	0,64	0,52	0,83	0,24	0,62	0,36
E	0,13	0,44	0,79	0,38	0,71	0,15	0,09	—
CEGB 6601 /1 Grade A	0,15 max.	0,45 max.	0,40 0,70	0,70 1,00	0,70 1,00	0,25 0,35	0,30 max.	0,30 max.
Grade B	0,15 max.	0,45 max.	0,40 0,70	0,50 0,70	0,50 0,70	0,25 0,35	0,30 max.	0,30 max.
DIN 17245	0,15	0,30	0,50	1,20	0,90	0,20	—	—
GS-17	0,20	0,50	0,80	1,50	1,10	0,30	—	—
CrMoV 511								

Tabelle 2

Wärmebehandlung der CrMoV-Versuchsschmelzen

Charge	Diffusionsglühung	Härten	Anlassen	Streckgrenze kg/mm ²	Zugfestigkeit kg/mm ²	Bruch- dehnung l = 5d %
A	—	970 °C/2 Std./Öl	720 °C/5 Std.	54,0	60,4	25,4
B	1100 °C/5 Std.	1000 °C/2 Std./Öl	720 °C/6 Std.	64,7	74,6	19,8
C	1100 °C/5 Std.	970 °C/2 Std./Öl	720 °C/6 Std.	64,2	72,7	23,0
D	1100 °C/5 Std.	970 °C/2 Std./Öl	720 °C/6 Std.	62,2	72,7	22,5
E I	—	1000 °C/1 Std./Öl	720 °C/5 Std.	53,6	67,2	20,0
E II	1000 °C/1 Std.	920 °C/1 Std./Öl	720 °C/5 Std.	55,8	66,8	21,3

Tabelle 3a

Zeitstandversuche bei 550 °C, Charge A

Spannung kg/mm ²	Glatter Stab			Gekerbter Stab Standzeit Stunden
	Standzeit Stunden	Dehnung %	Kontraktion %	
25	946	22,0	75	5 964
20	5 712	18,6	57	12 435
20	8 414	13,4	44	11 550
15	43 301	12,3	40	48 681
15	43 580	11,0	41	
12	70 127	17,3	39	
12	68 488	13,9	54	
10	> 95 000			> 75 000 /
10	> 95 000	nicht gebrochen		> 75 000 \ nicht gebrochen

Tabelle 3b

Standzeit (t) Stunden	Zeitstandfestigkeit kg/mm ²		Kerbempfindlichkeitskoeffizient τ_K (1)
	Glatter Stab	Gekerbter Stab	
1.10 ³	25	30	0,83
10.10 ³	19,5	21,5	0,91
50.10 ³	13,5	15	0,9
100.10 ³	10	—	—

$${}^{(1)} \tau_K = \frac{\sigma \text{ glatter Stab}}{\sigma \text{ gekerbter Stab}}$$

Tabelle 4a

Zeitstandversuche bei 550 °C, Charge B

Spannung kg/mm ²	Glatter Stab			Gekerbter Stab Standzeit Stunden
	Standzeit Stunden	Dehnung %	Kontraktion %	
35	361	16,9	58	—
30	1 835	8,4	30	331
30	3 669	7,0	14	—
25	8 655	3,8	14	—
25	12 465	2,7	15	1 326
20	19 041	5,1	25	5 695
20	20 463	4,6	27	—
20	36 534	1,7	8	2 355
20	46 724	2,4	13	—
15	50 784	(1)	25	53 465
				25 598
10	61 227	6,9	32	—
10	90 000	nicht gebrochen	—	—
8	65 427	(1)	48	—

(1) Nicht gemessen (Körner nicht mehr sichtbar).

Tabelle 4b

Standzeit Stunden	Zeitstandfestigkeit kg/mm ²		τ_K
	Glatter Stab	Gekerbter Stab	
1.10 ³	33	25	1,3
10.10 ³	25	20	1,25
50.10 ³	15	14	1,07
100.10 ³	9	—	—

Tabelle 5a

Zeitstandversuche bei 550 °C, Charge C

Spannung kg/mm ²	Glatter Stab			Gekerbter Stab Standzeit Stunden
	Standzeit Stunden	Dehnung %	Kontraktion %	
35	89%	22,5	75	—
30	445	33,7	49	906 (¹)
30	636	15,4	58	—
25	7 328	6,7	8	—
25	1 106	30,0	72	—
20	5 578	14,7	54	10 843
20	7 313	6,2	33	—
20	21 198	4,5	16	—
15	40 500	(¹)	17	52 655 (¹)
15	32 649	(¹)	(¹)	18 909
15	50 885	6,7	19	47 317
12	34 948	(¹)	36	—
10	57 281	(¹)	27	68 056 (¹)
12	83 049	9,3	29	—

(¹) Nicht gemessen (Körner nicht mehr sichtbar).

Tabelle 5b

Standzeit Stunden	Zeitstandfestigkeit kg/mm ²		TK
	Glatter Stab	Gekerbter Stab	
1.10 ³	28	28	1,0
10.10 ³	20	20	1,0
50.10 ³	13	13	1,0
100.10 ³	10	~ 10	~ 1,0

Tabelle 6a

Zeitstandversuche bei 550 °C, Charge D

Spannung kg/mm ²	Glatter Stab			Gekerbter Stab Standzeit Stunden
	Standzeit Stunden	Dehnung %	Kontraktion %	
35	94 ¼	22,3	76	—
30	262	19,8	72	872
25	625	26,8	64	—
20	4 846	14,1	31	5 863
20	7 184	8,9	19	7 089
15	18 270	6,3	26	27 500
15	14 877	(¹)	36	26 694
12	29 600	(¹)	25	—
10	90 281	(¹)	20	75 923

(¹) Körner nicht mehr sichtbar.

Tabelle 6b

Standzeit Stunden	Zeitstandfestigkeit kg/mm ²		TK
	Glatter Stab	Gekerbter Stab	
1.10 ³	25	30	0,83
10.10 ³	16	19	0,84
50.10 ³	11	12	0,92
100.10 ³	9	~ 9	~ 1,0

Tabelle 7a

Zeitstandversuche bei 550 °C, Charge E – Behandlung I

Spannung kg/mm ²	Glatter Stab			Gekerbter Stab Standzeit Stunden
	Standzeit Stunden	Dehnung %	Kontraktion %	
30	81	11,9	29	207
25	558	4,0	10	345
25	535	3,6	7	—
20	1 786	2,8	12	1 437
20	1 820	2,8	5	1 324
15	11 415	3,1	15	7 820
15	8 786	1,7	8	6 652
12	25 071	1,5	12	—
10	42 332	2,2	3	—
8	> 80 000	nicht gebrochen		

Tabelle 7b

Standzeit Stunden	Zeitstandfestigkeit kg/mm ²		TK
	Glatter Stab	Gekerbter Stab	
1.10 ³	23	21	1,1
10.10 ³	15,5	14	1,1
50.10 ³	9,5	—	—
100.10 ³	~7	—	—

Tabelle 8a

Zeitstandversuche bei 550 °C, Charge E – Behandlung II

Spannung kg/mm ²	Glatter Stab			Gekerbter Stab Standzeit Stunden
	Standzeit Stunden	Dehnung %	Kontraktion %	
30	40	19,0	61	345
25	452	17,0	49	682
25	420	18,0	38	—
20	1 192	10,6	20	1 551
20	1 407	12,7	22	1 493
15	6 872	8,0	26	6 841
15	6 031	5,1	12	6 715
12	12 023	5,2	11	—
12	12 954	3,8	11	—
10	27 973	3,8	5	—

Tabelle 8b

Standzeit Stunden	Zeitstandfestigkeit kg/mm ²		TK
	Glatter Stab	Gekerbter Stab	
1.10 ³	21,5	23	0,93
10.10 ³	13	13	1,0
50.10 ³	~8,5	—	—
100.10 ³	—	—	—

Tabelle 9

Röntgenographisch in den Isolaten nachgewiesene Karbidphasen

Charge	Standzeit Stunden	Karbide (in der Reihenfolge abnehmender Mengenanteile)
A	Ausgangszustand 5 712 68 488 96 304	Fe ₃ C, V ₄ C ₃ Mo ₂ C, V ₄ C ₃ , Fe ₃ C Mo ₂ C, V ₄ C ₃ , M ₇ C ₃ Mo ₂ C, V ₄ C ₃ , M ₇ C ₃
B	Ausgangszustand 20 463 36 534 50 748 65 427	V ₄ C ₃ , Fe ₃ C, Mo ₂ C Mo ₂ C, V ₄ C ₃ , Fe ₃ C Mo ₂ C, V ₄ C ₃ Mo ₂ C, V ₄ C ₃ , Fe ₃ Mo ₃ C Mo ₂ C, V ₄ C ₃ , Fe ₃ Mo ₃ C
C	Ausgangszustand 57 281 83 049	Fe ₃ Mo ₃ C, Mo ₂ C, V ₄ C ₃ Mo ₂ C, V ₄ C ₃ , Fe ₃ Mo ₃ C V ₄ C ₃ , Mo ₂ C
E II	Ausgangszustand 1 407 6 872 12 023	Fe ₃ C, Mo ₂ C, V ₄ C ₃ Fe ₃ C, Mo ₂ C, V ₄ C ₃ Fe ₃ C, Mo ₂ C, V ₄ C ₃ Fe ₃ C, Mo ₂ C, V ₄ C ₃

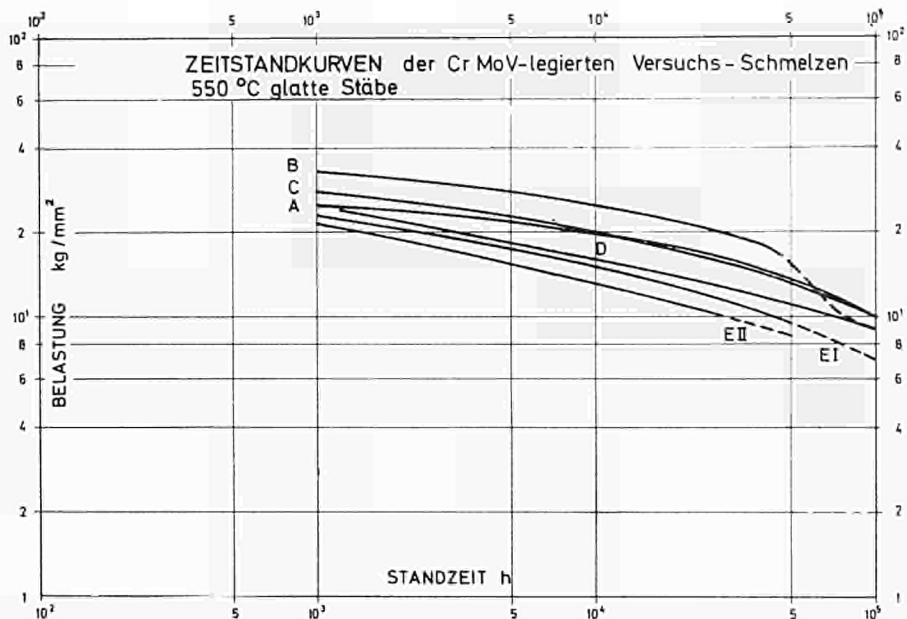


Abb. 1

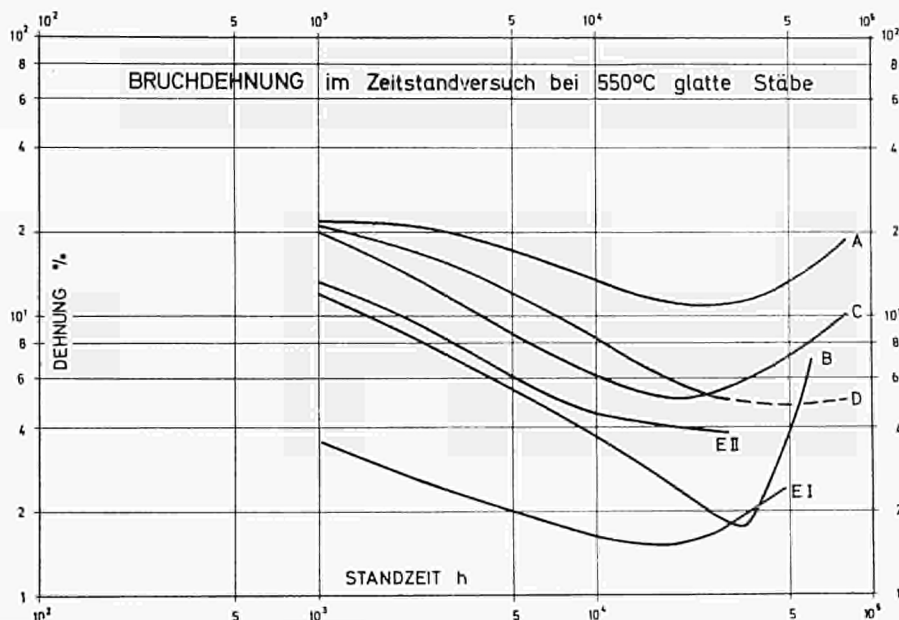


Abb. 2

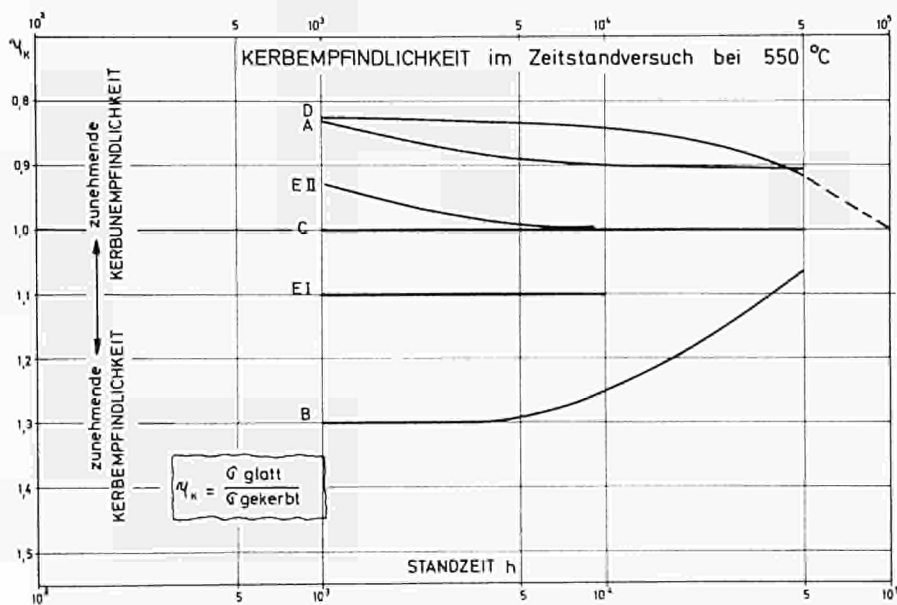


Abb. 3

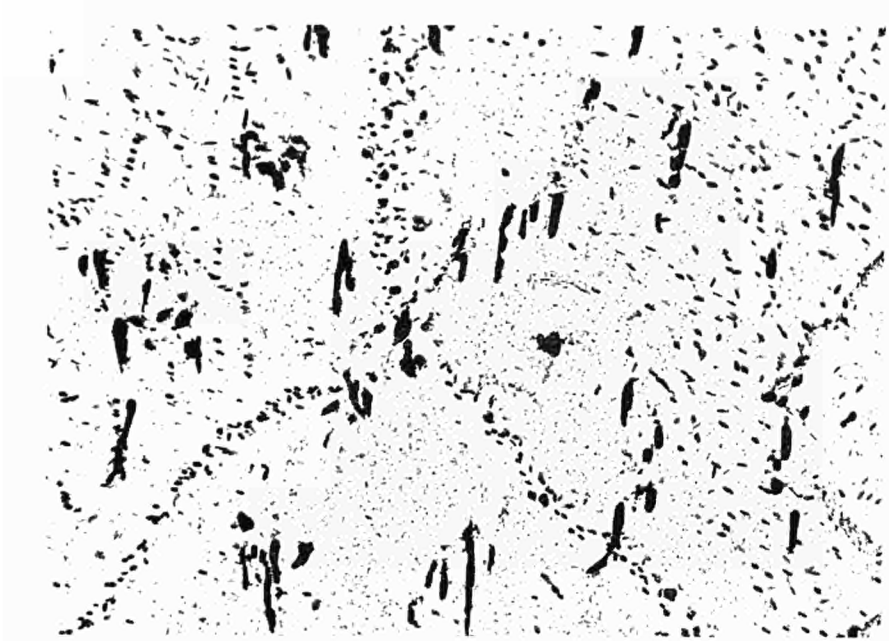


Abb. 4 — Charge A - Anlieferungszustand - $\times 10\ 000$

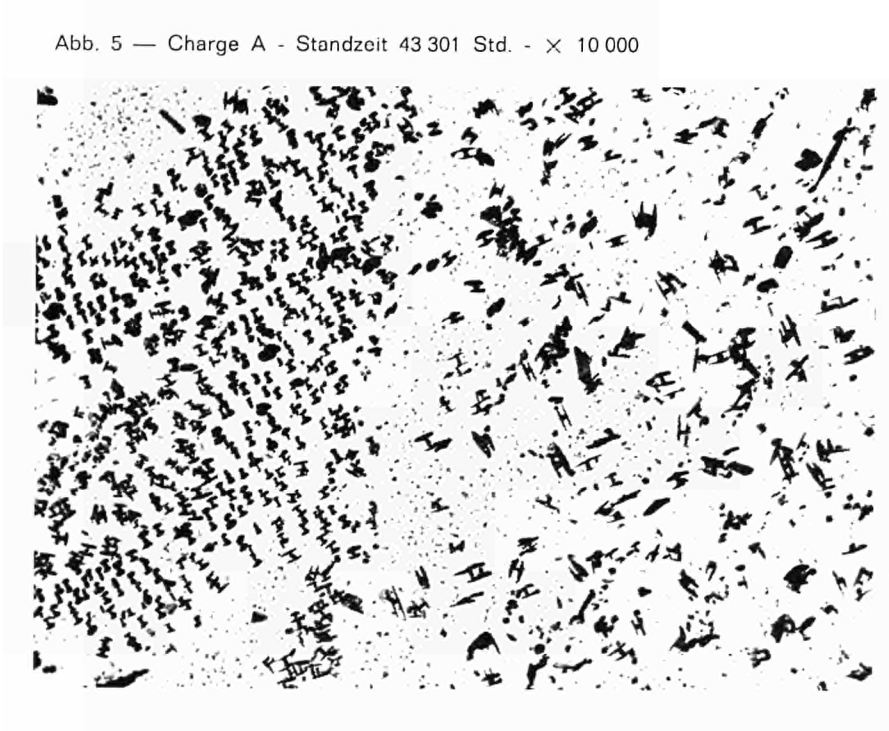


Abb. 5 — Charge A - Standzeit 43 301 Std. - $\times 10\ 000$

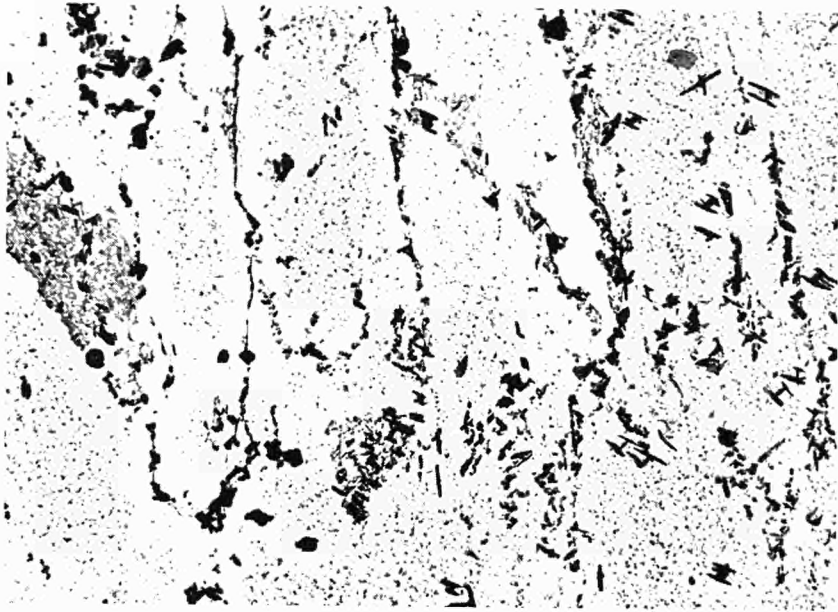
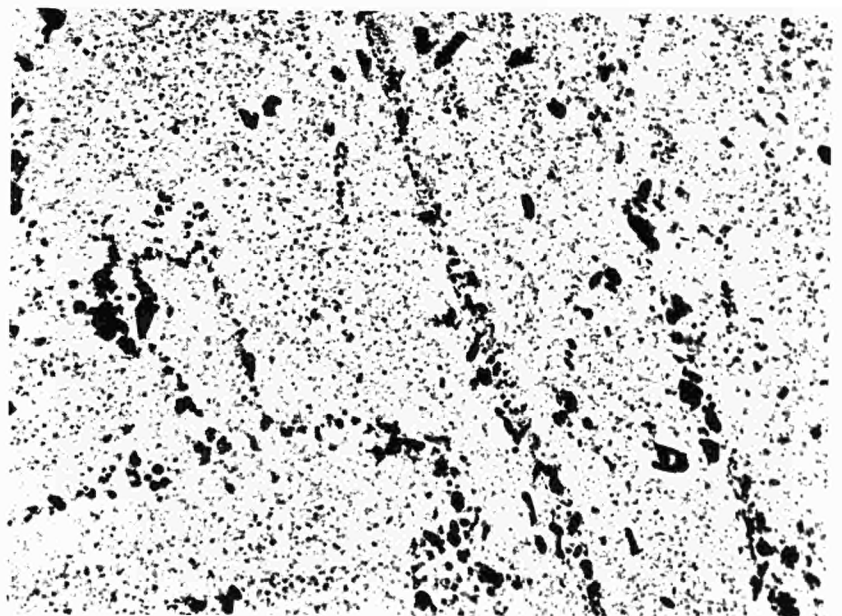


Abb. 6 — Charge B - Standzeit 46 724 Std. - $\times 10\,000$

Abb. 7 — Charge B - Standzeit 65 427 Std. - $\times 10\,000$



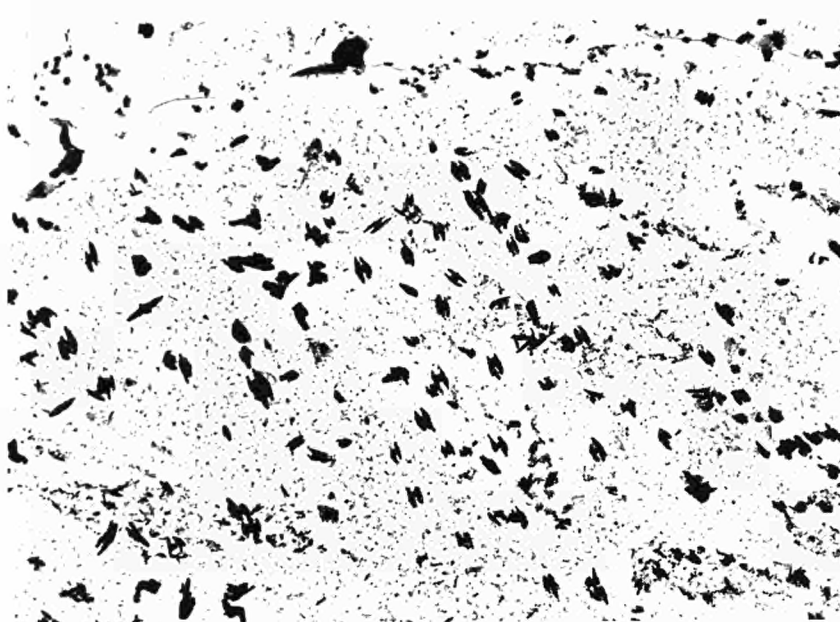
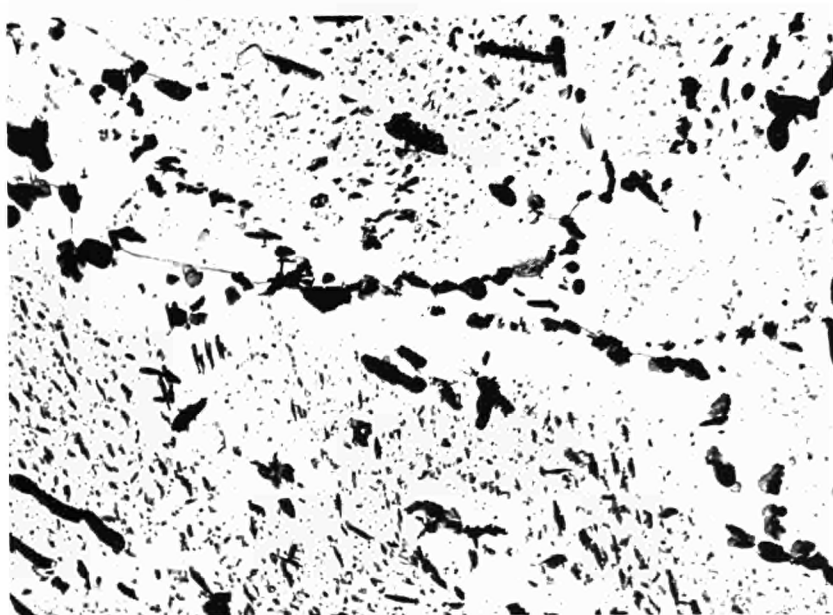


Abb. 8 — Charge C - Standzeit 50 885 Std. - \times 10 000

Abb. 9 — Charge E I - Standzeit 25 071 Std. - \times 10 000



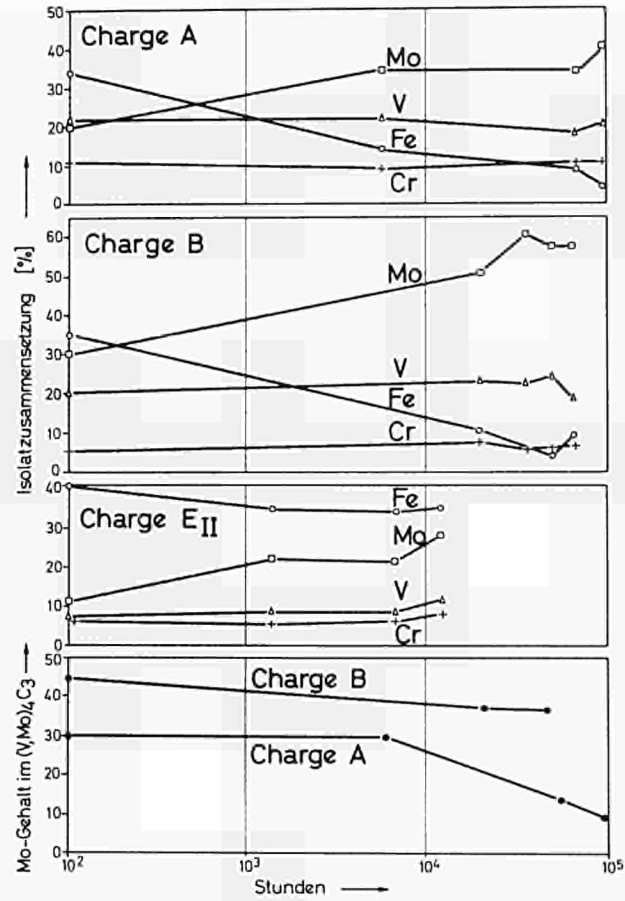
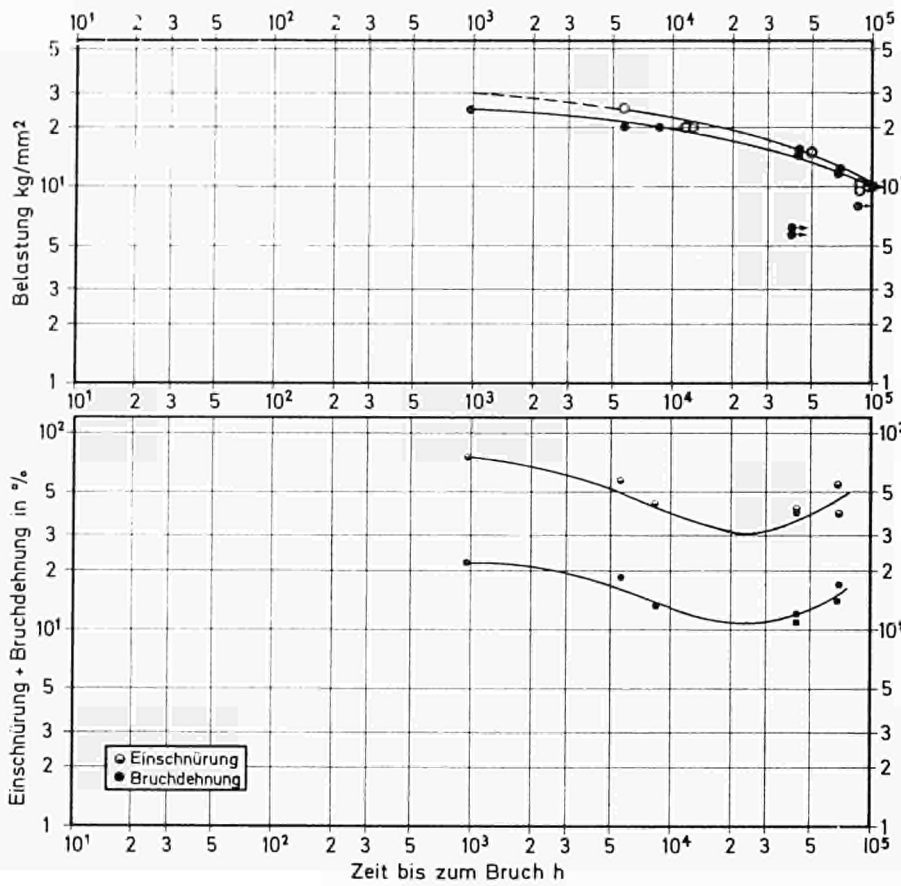


Abb. 10



● glatter Stab
○ gekerbter Stab

Abb. 11 — CrMoV-Stahlguß
Charge A
970 °C/Ol + 720 °C/5 h
Prüf­temperatur 550 °C

● glatter Stab
○ gekerbter Stab

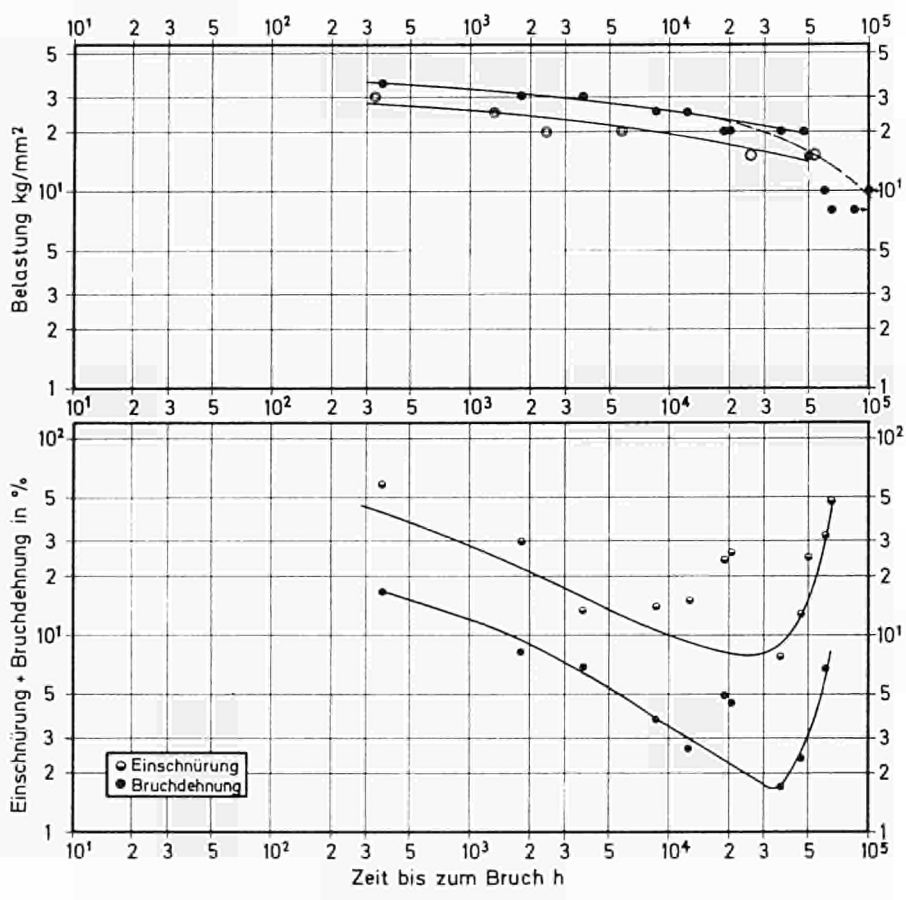


Abb. 12 — CrMoV-Stahlguß
Charge B
1000 °C/Ol + 720 °C/6 h
Prüf­temperatur 550 °C

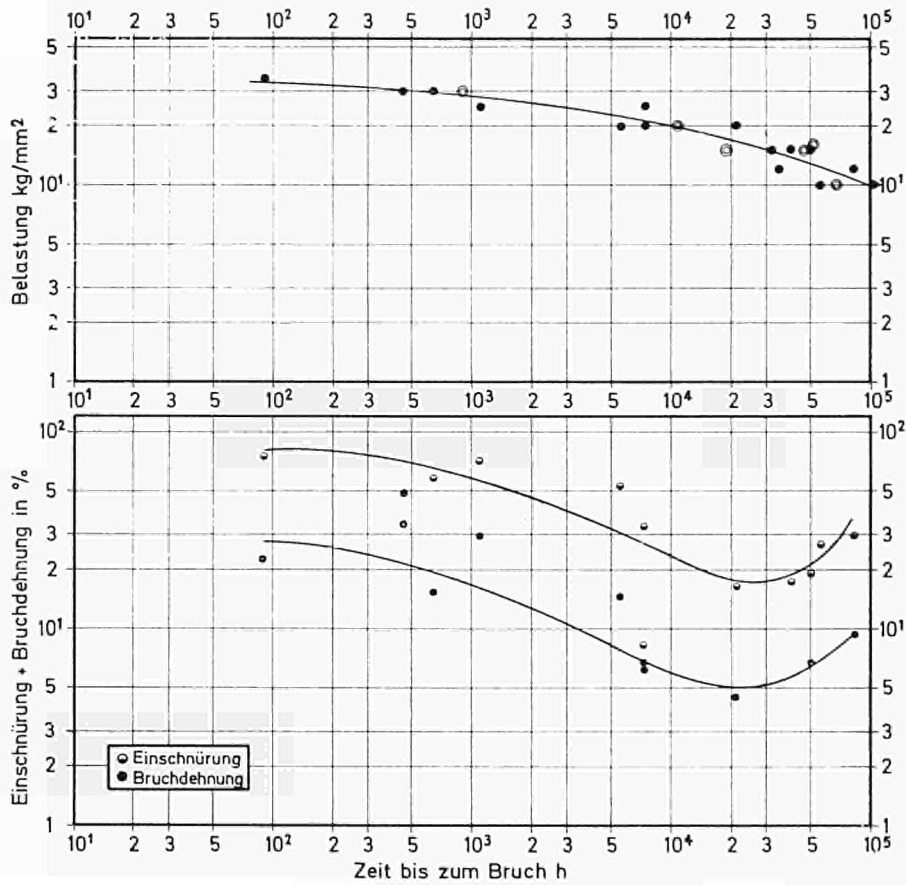


Abb. 13 — CrMoV-Stahlguß
 Charge C
 970 °C/Ol — 720 °C/6 h
 Prüftemperatur 550 °C

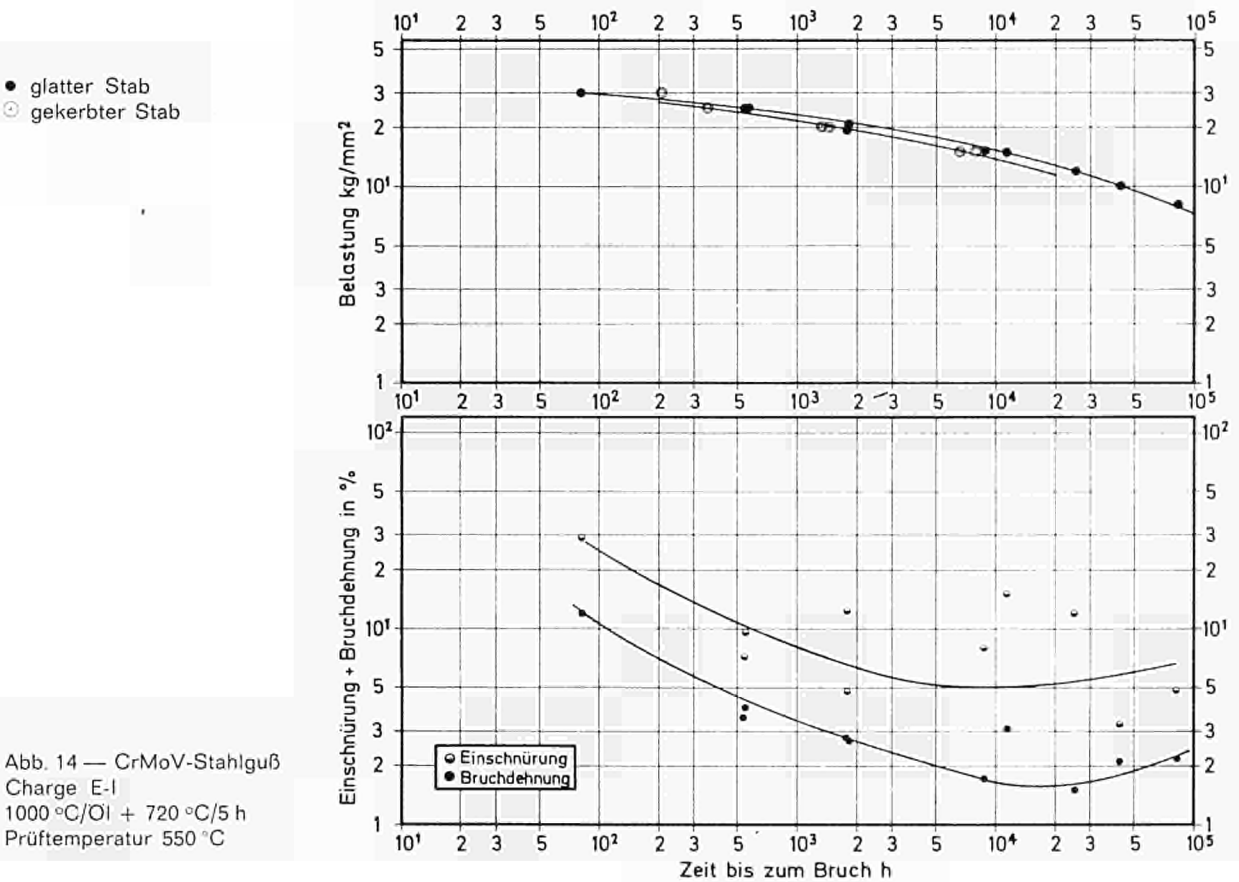


Abb. 14 — CrMoV-Stahlguß
 Charge E-I
 1000 °C/Ol + 720 °C/5 h
 Prüftemperatur 550 °C

Dott. ing. F. RINALDI
dirigente capo del servizio
ricerche tecniche e laboratori
Dalmine s.p.a. — Milano (Italia)

e

Dott. E. BIRAGHI
servizio controllo qualità
Dalmine s.p.a. — Milano (Italia)

Saldature di acciai a precipitazione per impieghi ad alte temperature

Nella costruzione di tubazioni per centrali termoelettriche di media potenza si è andato diffondendo di recente l'impiego di una classe di acciai particolari, detti a precipitazione, che assumono caratteristiche metallurgiche, strutturali ed economiche interessanti.

Questi materiali presentano proprietà di lavorazione analoghe agli acciai comuni, mentre le caratteristiche d'impiego sono pari o superiori a quelle degli acciai tradizionali al CrMo. Il vantaggio economico nell'uso di tali acciai deriva sia dal minor contenuto di elementi di lega, sia dalla possibilità di realizzare costruzioni più leggere; quest'ultimo aspetto consente inoltre di ottenere una flessibilità delle linee irraggiungibile altrimenti. In particolare, per le tubazioni del vapore principale e del vapore risurriscaldato caldo, operanti alle condizioni d'esercizio più gravose, è stato sviluppato un tipo di acciaio al CrMoV (con tenori 0,5 %) la cui resistenza allo scorrimento si ottiene mediante precipitazione submicroscopica controllata nella matrice ferritica. Particolare cura va posta naturalmente nell'esecuzione del trattamento termico finale.

Il ciclo termico di saldatura, variabile da punto a punto, altera in una zona ristretta la distribuzione dei precipitati che controllano le caratteristiche dell'acciaio. Si è ritenuto pertanto utile eseguire un'indagine di quanto avviene nelle zone interessate dalla saldatura, realizzata con diverse modalità operatorie.

Utilizzando la normale tecnologia metallurgica ed esaminando le zone più caratteristiche al microscopio elettronico, sono state studiate le trasformazioni connesse con i cicli termici della saldatura e con il trattamento termico finale del giunto. In particolare il lavoro ha messo in luce alcuni fenomeni che si possono verificare al limite tra zona fusa e zona termicamente alterata.

Si sono ottenute indicazioni utili per la pratica industriale di prefabbricazione e montaggio.

1. Introduzione

Le tubazioni per le moderne centrali termoelettriche vengono previste per condizioni di esercizio estremamente gravose di pressione e temperatura: a questo si aggiunge la necessità di poter sopportare frequenti variazioni di carico conseguenti alle discontinuità della richiesta di energia. Alle sollecitazioni di lavoro, si aggiungono così quelle derivanti da dilatazioni e contrazioni alternate a cicli lenti. Nella progettazione si deve quindi tener conto della flessibilità dell'intera linea. Per sopperire a tali esigenze si è andata affermando di recente una classe di acciai particolari, detti a precipitazione, le cui proprietà consentono al progettista di realizzare costruzioni notevolmente alleggerite, raggiungendo tra l'altro un'economia sul costo complessivo. Naturalmente, nel corso della costruzione normalmente eseguita mediante la tecnica della prefabbricazione, occorre curare in massimo grado gli aspetti metallurgici legati con le operazioni di curvatura e saldatura.

In una precedente memoria (1) si è fatto cenno ai problemi relativi a tubazioni, la cui temperatura d'esercizio ne consente il progetto sulla base del limite di snervamento a caldo (es. linea di alimentazione dell'acqua in caldaia).

Il presente lavoro si propone l'esame delle questioni metallurgiche inerenti alla costruzione di tubazioni soggette allo scorrimento a caldo — come è il caso delle linee del vapore principale e del vapore risurriscaldato caldo — in acciaio al CrMoV.

2. Generalità sugli acciai a precipitazione e sul loro impiego nel campo dello scorrimento

Gli acciai a precipitazione raggiungono le loro particolari proprietà per la presenza diffusa di finissimi precipitati in una matrice duttile.

Nel citato precedente lavoro (1) si è già accennato alle condizioni idonee alla precipitazione; basterà qui ricordare alcuni tra i molti studi fondamentali per una migliore comprensione del fenomeno.

D. Raynor e coll. (2), operando su campioni di alta purezza temprati, hanno dimostrato che la precipitazione ha inizio fin dai primi stadi dell'indurimento secondario durante il trattamento termico corrispondente (chiamato rinvenimento nella pratica industriale); la formazione di nuclei si manifesta in modo coerente con il reticolo cristallino della soluzione solida di partenza, soprassatura delle fasi interessate, con una certa tendenza all'accumulo nelle dislocazioni. La contemporanea presenza diffusa di placchette (nel caso della fase M_4C_3 (1), lungo i piani reticolari fornisce una resistenza in accrescimento, che si oppone al movimento delle dislocazioni di nuova formazione.

R.G. Baker e J. Nutting (3) hanno potuto chiarire le fasi successive dell'indurimento esaminando acciai di uso pratico. Convieni qui menzionare nel caso degli acciai al CrMoV la scarsa partecipazione del Cr alla precipitazione, essendo il suo effetto circoscritto al campo di temperatura intorno ai 600° e comunque in netta diminuzione con l'aumentare della permanenza a temperatura. È pure interessante ricordare che, sperimentando con prolungati rinvenimenti, questi autori hanno mostrato la possibilità di formazione di particelle sferiche fino al \varnothing di 1000 Å ai bordi dell'austenite preesistente, mentre ai bordi della ferrite si verifica solo un modesto accrescimento in forma di placchette del V_4C_3 aciculare.

F.B. Pickering (4) ha rilevato che quando si raggiunge il massimo indurimento secondario, i precipitati presenti nella matrice hanno dimensioni ben più piccole di 100 Å. I carburi del tipo M_3C (in cui M è prevalentemente Fe) tendono a ridiversi rapidamente durante il rinvenimento, partecipando alla reazione di precipitazione di carburi più stabili, principalmente costituiti da V_4C_3 .

In condizioni speciali si verifica la possibilità di formazione di uno speciale eutettoide a frangia al contorno di grani particolari, com'è stato mostrato da R.G. Baker e J. Nutting (3), da R. Pusch e H.J. Schüller (5) e da E. Szabo (6) per acciai al vanadio, ma anche da A. Schrader e coll. (7) e da R.G. Baker e J. Nutting (8) per gli acciai al cromo e molibdeno. La fase carburo di questo eutettoide può essere V_4C_3 o anche Mo_2C .

Nel caso di acciai basso legati il meccanismo suddetto si viene a sovrapporre a quello di formazione della bainite, messo in luce con particolare chiarezza da K.J. Irvine e F.B. Pickering (9). Questi autori hanno illustrato il probabile meccanismo di trasformazione isoterma austenite/bainite, a vari tempi, compresi nell'intervallo tra 10" e qualche minuto; sono state considerate le trasformazioni isoterme a temperature comprese tra 600 e 400 °C. Detti autori ritengono, come già suggerito in precedenza, che la trasformazione abbia inizio per nucleazione di ferrite; il carbonio liberato dalla trasformazione si diffonde, allontanandosi dalla ferrite in accrescimento.

(1) In cui M è prevalentemente V, ma può essere sostituito da Mo fino al 40% (4).

La velocità di diffusione del carbonio limita l'accrescimento del grano ferritico e la reazione, alle temperature meno elevate, può procedere solo per precipitazione di carburi nei grani di ferrite.

Per ulteriori informazioni sui processi di precipitazione si ricorda il recente convegno sulla « precipitazione negli acciai ferritici » tenuto presso l'ISI inglese nel dicembre 1965 (10).

Dal punto di vista pratico, sull'acciaio in esame è stato pure compiuto molto lavoro preparatorio, per chiarirne il comportamento alle condizioni di esercizio e fornire dati sulla resistenza allo scorrimento e sulla sua saldabilità. Basti qui ricordare il gruppo di memorie (11) presentate ad una seduta del VGB nel novembre 1963 per le caratteristiche dell'acciaio in relazione all'impiego pratico ; tra le diverse pubblicazioni relative al materiale d'apporto si citano H. Gerlach e coll. (12) ed E. Lister e coll. (13).

In pratica non tutte le tubazioni realizzate nei diversi paesi hanno dato risultati pienamente soddisfacenti.

Già nel citato gruppo di memorie (11) erano ricordate talune « difficoltà » incontrate dai costruttori e veniva messa in dubbio la validità delle prove abitualmente applicate in sede di collaudo. Successivamente sono state pubblicate notizie di inconvenienti anche di una certa gravità ; si veda in proposito il rapporto edito a cura del comitato materiali del VGB in cui sono raccolti i casi più tipici verificatisi in centrali tedesche su fucinati o su giunti saldati (14). Cenni ad inconvenienti si trovano pure nella letteratura inglese. K.P. Bentley (15) ha mostrato rotture verificatesi durante il trattamento termico susseguente la saldatura di tubi di grossi spessori dell'acciaio considerato. P.G. Stone e J.D. Murray (16) hanno fatto cenno ad una particolare sensibilità degli acciai al CrMoV nei confronti di concentrazioni di sforzi ed alla loro tendenza a dar luogo a rotture premature in corrispondenza di intagli.

3. Programma sperimentale

Il lavoro sperimentale è stato condotto sul tipo d'acciaio al CrMoV ritenuto in molti paesi come il più adatto per tubazioni previste per convogliare vapore surriscaldato alle temperature massime ammesse per gli acciai ferritici. La sua composizione è riportata nella tabella 1 ; nella tabella 2 sono indicate le caratteristiche meccaniche prescritte.

In base alle considerazioni suesposte si è ritenuto opportuno chiarire i problemi connessi con le lavorazioni di prefabbricazione e montaggio delle linee che presentano in taluni punti raggi di curvatura e diametri irrealizzabili mediante semplice forgiatura, in altri diramazioni per i collegamenti alle valvole di scarico, a strumentazioni varie, ecc.

La forgiatura di pezzi ricavati da lingotto ha richiamato l'attenzione di parecchi sperimentatori ; in particolare H. Gerlach e H.R. Kautz (17) hanno dimostrato la possibilità di ottenere prodotti con caratteristiche perfettamente soddisfacenti, operando con le necessarie cure ; in particolare occorre scegliere tra il trattamento termico di normalizzazione e quello di tempra in olio per fornire l'opportuna velocità di raffreddamento ai diversi spessori presenti.

L'allestimento delle curve comporta alterazioni metallurgiche importanti. In base a prove tecnologiche si è trovato che, utilizzando il tubo come materiale di partenza per l'ottenimento di curve ad ampio raggio, è necessario ripetere dopo curvatura il trattamento termico già eseguito sul tubo di partenza (normalizzazione 950-980 °C seguita da rinvenimento a 660-680 °C).

Il ciclo termico di saldatura provoca alterazioni importanti nella distribuzione e nella stessa composizione dei precipitati che controllano le caratteristiche nell'acciaio, in zone ristrette, sottoposte a gradienti cospicui. Tale situazione è ulteriormente complicata dalla sovrapposizione di più passate. A questo riguardo E. Szabó (7) ha cercato di individuare le trasformazioni metallurgiche connesse, operando su piccoli campioni di metallo base, assoggettati a trattamenti termici simulanti cicli termici considerati come tipici. Pur riconoscendo notevole interesse ai risultati ottenuti da questo autore, nella presente indagine si è ritenuto opportuno verificare i risultati mediante osservazione diretta di zone localizzate su giunti reali.

Lo studio sulle saldature ha richiesto l'esecuzione di diversi giunti con modalità identiche a quelle impiegate in fase di prefabbricazione : sono stati presi in considerazione i due procedimenti di più largo impiego e cioè la saldatura manuale con elettrodi rivestiti e quella in arco sommerso. Le tradizionali prove meccaniche di qualifica del procedimento sono state integrate da numerose prove di resilienza. Le provette, ricavate nelle diverse posizioni caratteristiche del giunto, sono state preparate secondo la norma DIN 50115 (DVM) con l'intaglio posto in zona fusa, ed in zona termicamente alterata alle distanze di 1 mm, 3 mm e 5 mm rispettivamente dal limite anzidetto. Dati gli spessori in gioco (60 mm) le provette sono state ricavate sia in corrispondenza delle prime, che delle ultime passate di saldatura. Per meglio localizzare l'intaglio in zona termicamente alterata il cianfrino è stato preparato a $\frac{1}{2}$ V, cioè con un lembo retto, per la saldatura manuale ; per la saldatura in arco sommerso uno dei lembi del cianfrino è stato eseguito secondo ASA B 16.25 figura 2, l'altro con un'inclinazione di 10° .

La saldatura manuale testa a testa è stata eseguita in asse fisso orizzontale, su tubi con \varnothing 460 e 57 mm di spessore ; la saldatura manuale longitudinale per la realizzazione di curve a raggio stretto, invece, è stata eseguita su piastre di spessore 35 mm. Per la saldatura automatica in arco sommerso sono stati impiegati, ancora, tubi con \varnothing 460 e 57 mm di spessore.

Sono stati sperimentati diversi materiali d'apporto : nella tabella 1 sono riportate le composizioni dei depositi ottenuti con i materiali prescelti per la presente indagine.

Dato il campo di temperature previsto per l'esercizio delle tubazioni, si è ritenuto opportuno provvedere ad una verifica della resistenza allo scorrimento del materiale d'apporto. Sono stati preparati saggi di tutto materiale d'apporto, con l'elettrodo A ricavando le provette in analogia con quanto normalmente si fa per le prove di trazione alla temperatura ambiente. Dato il lungo periodo occorrente per ottenere informazioni sufficientemente cautelative, si è ritenuto opportuno assoggettare detto materiale ad un rinvenimento più spinto per accelerare la rottura delle provette (770°C contro i 720°C tenuti come limite superiore nei trattamenti di officina). Il programma di prove a lunga durata è stato eseguito alle temperature di 500, 550 e 600°C . Per ottenere delle informazioni orientative, sono state eseguite anche delle prove di trazione alla temperatura di 500°C .

Le modalità operative di saldatura sono state le seguenti :

— Saldatura manuale :

Temperatura di preriscaldamento $250 + 220^\circ\text{C}$ — Temperatura interpass $280 + 320^\circ\text{C}$; \varnothing elettrodo 3,25 mm — Parametri di saldatura : intensità di corrente 130 A, tensione 23 V.

— Arco sommerso :

Temperatura di preriscaldamento $250 + 300^\circ\text{C}$ — Temperatura interpass $250 + 320^\circ\text{C}$ — Parametri di saldatura : intensità di corrente : 400 A ; tensione 28-30 V — Velocità di avanzamento : 50 cm/min.

Al termine dell'operazione di saldatura sono stati sperimentati diversi trattamenti termici e precisamente : il rinvenimento a $700-720^\circ\text{C}$; la normalizzazione a $950-980^\circ\text{C}$ seguita da rinvenimento a $660-680^\circ\text{C}$ nel caso dell'arco sommerso ; la normalizzazione a $950-960^\circ\text{C}$ seguita da rinvenimento a $700-720^\circ\text{C}$ nel caso della saldatura manuale longitudinale. Per quanto riguarda i tempi di permanenza essi sono stati fissati in relazione allo spessore, rispettando però un minimo di 60' per la normalizzazione ed un minimo di 90' per il rinvenimento a $700^\circ - 720^\circ\text{C}$ e di 180' per il rinvenimento a $660^\circ - 680^\circ\text{C}$. I suddetti trattamenti termici sono stati realizzati come previsto nel ciclo di officina e cioè : sui giunti testa a testa è stato eseguito un rinvenimento localizzato a resistenza e ad induzione a seconda degli spessori. Il trattamento termico di normalizzazione e rinvenimento è stato realizzato in forno essendo previsto per le curve a raggio stretto saldate longitudinalmente.

Le alterazioni strutturali sono state seguite mediante determinazioni di durezza Vickers, con carico di 10 kg e mediante microdurezze effettuate con apparecchio Leitz Durimet, con carico di 100 g.

La struttura metallografica è stata esaminata in numerose sezioni per mezzo della microscopia

ottica ed elettronica. Mediante una tecnica appropriata (18) è stato possibile eseguire le osservazioni al microscopio elettronico nei punti caratteristici delle zone interessate della saldatura, con una esatta localizzazione degli stessi.

Le repliche sono state preparate secondo la tecnica seguente : attacco metallografico dei provini con soluzione alcolica di HNO_3 1 % a 20 °C, per 60" — replica ad estrazione successivamente ombreggiata a 30 ° e rinforzata con carbonio.

4. Risultati

4.1. Influenza della saldatura sulle caratteristiche meccaniche

I risultati delle prove di trazione eseguite sui saggi saldati con le diverse modalità citate al paragrafo precedente sono riportati nella tabella 2. Tutte le prove di piega a 180° al diritto, rovescio e laterali hanno dato esito positivo ; esse sono state ripetute in tutte le posizioni caratteristiche della saldatura in asse fisso orizzontale per il saggio ottenuto con il procedimento manuale.

Le prove di scorrimento su tutto materiale d'apporto depositato con l'elettrodo A sono state protratte fino ad oltre 25 000 ore : i risultati sono riportati nella figura 1, a confronto con i dati ottenuti in prove condotte su 11 colate dello stesso acciaio. Per una valutazione d'assieme, nella stessa figura sono tracciate le linee della media e degli scarti ± 20 % ricavati per elaborazione di dati forniti da più laboratori. La situazione è risultata soddisfacente alle tre temperature esaminate, nonostante la temperatura di rinvenimento di 770 ° prescelta.

I risultati ottenuti dalle prove di resilienza sono stati suddivisi in varie tabelle. Nella tabella 3 sono riportati i valori ottenuti, nelle diverse posizioni di saldatura, per un giunto saldato in asse fisso orizzontale con procedimento manuale e successivamente rinvenuto a 700 - 720 °C. La tabella 4 riporta i risultati di prove condotte dopo trattamento di normalizzazione e rinvenimento dell'intero saggio, sia in saldature manuali che in arco sommerso.

I giunti saldati manualmente, con entrambi i tipi di elettrodo e per i trattamenti termici provati, sia per la saldatura di testa dei tubi, che per la saldatura longitudinale di piastre (quest'ultima esaminata in vista della realizzazione di curve a raggio stretto saldate), presentano una tenacità soddisfacente in tutte le zone esaminate.

Nella tabella 5 sono indicati i valori di resilienza ottenuti per il giunto saldato in arco sommerso e semplicemente rinvenuto a 700 - 720 °C.

La fragilità rilevata in zona termicamente alterata nel caso di trattamento di normalizzazione e rinvenimento (parte destra della tabella 4) ha richiesto un'estensione dell'indagine : per individuare più esattamente le zone a minor tenacità si è provveduto a ripetere il saggio e le relative determinazioni posizionando l'intaglio a diverse distanze dal limite della zona fusa. Per tale ragione le tabelle 5 e 6 portano le suddivisioni indicate ed anche il caso riportato nella tabella 3 è stato riesplorato alle distanze di 1 a 3 mm risultate più sensibili all'infragilimento. Dall'insieme dei dati così ottenuti appare che si è verificato un infragilimento solamente nel giunto saldato in arco sommerso, sottoposto al trattamento di normalizzazione e rinvenimento. Si è così avuta conferma di quanto verificato in precedenza, localizzando l'inconveniente al limite della zona fusa (tab. 6).

Le determinazioni di resilienza sono state effettuate sia verso la superficie esterna (zona interessata dalle ultime passate) che verso quella interna (in prossimità delle prime passate) per verificare l'efficienza del trattamento termico eseguito con mezzi industriali, allo scopo di assicurare la qualità della linea montata. Le differenze non sono rilevanti ; per maggior chiarezza la tabella 7 riporta a confronto le medie ottenute cumulando le informazioni delle tabelle precedenti a prescindere dalla posizione delle provette nello spessore del giunto. Si tenga presente che il materiale base ha fornito valori di resilienza compresi tra 14 e 18 kgm/cm².

4.2. Influenza della saldatura sulle strutture

La determinazione sistematica di microdurezza ha messo in luce notevoli differenze da punto a punto del giunto. Data la buona concordanza tra i valori ottenuti con i due carichi sperimentati (durezza HV 10 kg e microdurezza con carico di 100 g) si riportano qui soltanto i valori delle microdurezze, riuniti in diagrammi per comodità di confronto.

Nella figura 2 sono riportati i valori riscontrati sul giunto di testa, saldato manualmente, lungo due direttrici parallele attraversanti il limite della zona fusa.

Date le diversità derivanti dalla sovrapposizione dei cicli termici delle passate successive; sono stati presi come punti caratteristici la parte centrale di una passata e l'incrocio fra due passate (vedi linee « a » e « c » sulla macrografia della figura 3). Inoltre sono state effettuate determinazioni di microdurezza in zona termicamente alterata (ZTA), parallelamente al limite con la zona fusa (fig. 4).

Si rileva che nel giunto come saldato, (parte sinistra delle figure 2 e 4) a zone con durezza elevate derivanti dal brusco raffreddamento, sia in ZTA che in ZF, si alternano zone con durezza inferiori. Per interpretare questi risultati alla luce delle considerazioni menzionate al paragrafo 2 conviene ricordare che le zone interessate dalla saldatura possono venir classificate in base alle temperature raggiunte e cioè :

1. Temperature sufficientemente elevate per austenitizzare la matrice e ridissolvere i carburi (1000 - 1400 °C circa) : sono raggiunte nei punti più vicini alla zona fusa solo per durate molto brevi. In genere i carburi non sono totalmente disciolti e tendono poi ad accrescersi od a ridissolversi, secondo la loro stabilità.
2. Temperature superiori ai punti di trasformazione ma non elevate come le precedenti : sono raggiunte per tempi alquanto brevi e provocano in genere trasformazioni incomplete. I carburi tendono all'accrescimento se rimangono in fase alfa, alla dissoluzione se si trovano in fase gamma.
3. Temperature inferiori ai punti di trasformazione : consentono un rinvenimento parziale della bainite ed al tempo stesso favoriscono la precipitazione secondaria e la trasformazione di carburi instabili. Tali effetti però decrescono rapidamente con la temperatura e si possono ritenere praticamente nulli al di sotto dei 500 °C circa, date le effettive permanenze.

Le zone interessate dalla saldatura raggiungono in pratica una o più volte temperature comprese nei campi considerati. Ne conseguono le diversità strutturali, indicate dall'esame delle microdurezze.

Si sono considerate pertanto separatamente le zone più caratteristiche della saldatura, iniziando dal giunto saldato manualmente :

— Zona termicamente alterata (ZTA)

Nella figura 5 sono indicate schematicamente due zone tipiche, riconoscibili effettivamente nella macrografia della figura 3 :

— la zona A, che ha attraversato due volte i campi di temperatura 1 e 2,

— la zona B, i cui punti hanno raggiunto una sola volta le temperature dei campi 1 e 2.

Entrambe le zone attraversano più volte il campo 3 in relazione al procedimento di saldatura multipass.

La figura 6 a destra riporta le strutture trovate nel giunto saldato manualmente nelle due zone : il doppio ciclo subito dalla zona A (fig. 6 g) ha portato a durezza elevate, non imputabili a indurimento secondario (fig. 7 a e d) ; i carburi presenti sotto forma di cementite precipitata di preferenza ai limiti dei grani (bloccandone l'accrescimento, secondo il meccanismo suggerito da K. J. Irvine e F.B. Pickering (9).

Nelle zone indicate nella figura 5 con « B », ed in particolare verso il centro delle passate, si riscontra la quasi completa scomparsa dei precipitati (fig. 6 h) presenti nel tubo di fornitura

(fig. 7 c ed f). A questo fa riscontro una diminuzione di microdurezza di circa 60 HV rispetto a quanto si ritrova dopo rinvenimento.

È presumibile che i carburi si siano ridisciolti in fase gamma e non abbiano più potuto riprecipitare data la notevole velocità di raffreddamento. È invece intervenuto il citato meccanismo di formazione della bainite con segregazione di M_3C .

Il trattamento termico di rinvenimento successivo alla saldatura esercita un benefico effetto in entrambe le zone: pur non raggiungendo una omogeneità assoluta, le microdurezze appaiono soddisfacenti su entrambe le direttrici considerate ed anche parallelamente al limite della zona fusa (fig. 2 e 4, parte destra, ZTA). Anche le strutture riprendono l'aspetto caratteristico dell'acciaio correttamente trattato (fig. 6 i e fig. 8 a, b e c a confronto con fig. 7 c ed f).

— Zona fusa (ZF)

Anche nel materiale depositato si riscontra la presenza di più zone strutturalmente differenziate dai cicli subiti dopo solidificazione: schematizzando (fig. 5), si può dire che la zona C ha subito un ciclo analogo a quello descritto per la zona B della ZTA; per la zona E il ciclo è raddoppiato per l'influenza delle due passate vicine (la successiva e la sovrastante) in analogia con quanto visto in A. La parte rimanente della passata (zona D) subisce solo un'azione di rinvenimento (campo di temperature indicato più sopra con 3). L'analogia è solo termica, però, in quanto il materiale fuso si comporta diversamente da quello fucinato: la parte di « C » entrata nel campo di temperature 1 ha subito una vera e propria ricristallizzazione con ingrossamento del grano (fig. 6 a); per la rimanente (campo di temperature 2) si è verificata una normalizzazione (fig. 6 b). Nel dettaglio consentito dal microscopio elettronico si ritrovano strutture analoghe a quelle viste in ZTA; caratteristici sono i globuli di cementite formatisi all'interno dei grani (fig. 7 b ed e): il loro diametro medio è di 0,3 micron, ma, come rilevabile nella figura, in taluni casi può raggiungere la dimensione di 1 micron. Nella zona D (fig. 5) si ritrova naturalmente la struttura dendritica (macro di fig. 3 e micro di fig. 6 c).

Anche per la zona fusa il trattamento termico di rinvenimento dà risultati soddisfacenti (fig. 2 a destra, ZF).

La micrografia ottica della figura 8 d comprende un tratto di ZF e la ZTA contigua. Nella figura 6 d, e, f, sono invece riportati dettagli relativi ai punti già illustrati per il giunto come saldato.

La precipitazione dei carburi di vanadio è confermata dalle micrografie elettroniche delle figure 8 e ed f.

Per la saldatura eseguita con procedimento in arco sommerso valgono, dal punto di vista dei cicli termici, considerazioni analoghe a quelle fatte per la saldatura manuale, purché si tenga conto delle differenze introdotte da un apporto termico superiore. Si sono scelte pertanto, anche in questo caso, due direttrici parallele attraversanti il limite della zona fusa, per una determinazione sistematica delle microdurezze. La figura 9 ne riporta i risultati: nel giunto come saldato (parte sinistra della figura) si rilevano valori piuttosto elevati; appare invece meno marcata di quanto visto nel caso della saldatura manuale la differenza tra le due posizioni esaminate. Ad un primo esame la durezza rilevata sembra imputabile alla struttura bainitica, ricca di carburi grossolani, riscontrata sia in ZTA che in ZF (fig. 10 b e c). Si noti la scomparsa di precipitazione coerente nelle micro della figura 11 a e d, a maggior ingrandimento.

Dopo trattamento termico di normalizzazione e rinvenimento (parte destra della figura 9), mentre in ZTA la situazione appare ricondotta alla normalità (circa 200 HV), al limite della ZF la durezza ha subito un aumento (con un valore massimo di 375 HV). Collegando questo fatto con l'infragilimento riscontrato con le prove di resilienza (par. 4.1), appare evidente che la zona limite è sede di un'imprevista interazione tra il materiale depositato ed il metallo base. Nella figura 10 d, e, f sono mostrate le zone interessate al fenomeno descritto: le tre micrografie elettroniche sono contigue e ricoprono l'attraversamento della zona limite, indicata nella figura 10 a. Già nella micrografia a 50 ingrandimenti (inserto della figura

10 d) si nota la presenza di una zona decarburata accanto al limite della ZF. È pertanto probabile che durante la permanenza del trattamento di normalizzazione, abbia avuto luogo una certa migrazione di carbonio.

L'arricchimento in carbonio di una fascia ristretta ha creato le premesse per lo svolgimento di trasformazioni, inconsuete per l'acciaio in esame nelle condizioni normali d'impiego, però già note dagli studi precedenti (par. 2). Per mezzo del microscopio elettronico si sono riscontrati infatti anche i caratteristici precipitati a frangia esaminati, dagli autori citati in (3), (5) e (6) (fig. 12 a e d). Il rinvenimento susseguente alla normalizzazione ha contribuito a peggiorare la situazione della fascia predetta (fig. 10 d, tipica per la zona a durezza superiore a 350 HV).

L'applicazione di un semplice trattamento di rinvenimento non ha dato luogo ed alcun inconveniente né per quanto riguarda i valori di microdurezza (fig. 13, in cui per comodità di confronto è riportata la situazione del giunto come saldato), né per quanto riguarda la microstruttura (fig. 11 b ed e per la ZTA e c ed f per la ZF).

Per maggior sicurezza di giudizio sulla validità dei procedimenti praticamente impiegati un'indagine particolare è stata eseguita al microscopio elettronico anche sulle zone limite degli altri giunti. Nella figura 12 sono riportate le micrografie dei punti più rappresentativi sia per il giunto saldato in arco sommerso e rinvenuto (fotogrammi b ed e) che quello saldato manualmente e rinvenuto (fotogrammi e ed f). In quest'ultimo caso sono state esaminate a 60 000 ingrandimenti le zone limite in corrispondenza dei punti assoggettati ai diversi cicli termici più sopra considerati. Si è avuta così la conferma che il particolare infragilimento riscontrato è caratteristico unicamente del procedimento di saldatura in arco sommerso seguito dal trattamento termico di normalizzazione e rinvenimento.

5. Considerazioni conclusive

Un'indagine approfondita delle questioni metallurgiche inerenti alla costruzione di tubazioni al CrMoV ha permesso di risolvere in modo soddisfacente i problemi connessi con le lavorazioni di prefabbricazione e montaggio di un acciaio, le cui proprietà dipendono dalla corretta realizzazione di una precipitazione uniforme di particelle submicroscopiche nella matrice ferritica.

Per quanto riguarda in particolare la saldatura, sono stati studiati il procedimento all'arco elettrico manuale con elettrodi rivestiti e quello in arco sommerso. Il ciclo di saldatura comporta alterazioni strutturali notevoli in entrambi i casi: compaiono strutture bainitiche ricche di cementite; in particolare nella zona fusa risulta abbastanza frequente la formazione di globuli di cementite all'interno dei grani di ferrite componenti la bainite. La precipitazione non ha praticamente luogo. Un trattamento termico di rinvenimento a 700 - 720 °C ripristina in modo sufficientemente uniforme le caratteristiche meccaniche e strutturali delle zone alterate e del cordone di saldatura.

I due tipi di saldatura esaminati hanno invece comportamento diverso se sottoposti a normalizzazione e rinvenimento: nel caso dell'arco sommerso, infatti, si è verificato un infragilimento, localizzato in una fascia ristretta, al limite della zona fusa. Detta fragilità non si riscontra nel caso della saldatura manuale esaminata. L'indagine, approfondita nel primo caso, ha permesso di individuare nell'aspetto morfologico della struttura una probabile causa dell'inconveniente.

Ringraziamenti

Gli autori desiderano ringraziare la Società Breda siderurgica e la Società ceramica italiana Richard Ginori che hanno reso possibile lo svolgimento del lavoro di microscopia elettronica presso i loro laboratori di ricerca.

BIBLIOGRAFIA

- (1) F. Rinaldi — G. Ortelli — R. Toffolutti : « Impiego di acciai a precipitazione submicroscopica per tubazioni di impianti termoelettrici », Rivista italiana della saldatura, n. 6 (1967), pagg. 347-357.
- (2) D. Raynor — J.A. Whiteman — R.W.K. Honeycombe : « Precipitation of Molybdenum and Vanadium Carbides in High-purity Iron Alloys », J. Iron & Steel Inst., aprile 1966, pagg. 349-354.
- (3) R.G. Baker — J. Nutting : « The Tempering of a Cr-Mo-V-W and a Mo-V Steel », The Iron & Steel Special Report, n. 64 (1959), pagg. 1-22.
- (4) F.B. Pickering : « Precipitation Processes during the Tempering of Martensitic Alloy Steels », ibidem, pagg. 23-43.
- (5) R. Pusch — H.J. Schüller : „Über ein saumförmiges Eutektoid im Umwandlungsgefüge niedrig- und mittellegierter warmfester Stähle“, Archiv. Eisenhüttenw., gennaio 1958, pagg. 65-72.
- (6) E. Szabó : « Contribution à l'étude des phénomènes de précipitation dans les aciers contenant du vanadium », Rev. Brown Boveri, novembre-dicembre 1962, pagg. 532-543.
- (7) A. Schrader — A. Rose — L. Rademacher — W. Pitsch : „Gefügeuntersuchungen zur Aufklärung der Konstitution von Stählen mit höheren Gehalten an sonderkarbidbildenden Legierungsstoffen“, Archiv. Eisenhüttenw., agosto 1957, pagg. 461-468.
- (8) R.G. Baker — J. Nutting : « The Tempering of 2.1/4 % Cr-1 % Mo Steel after Quenching and Normalizing », J. Iron & Steel Inst., luglio 1959, pagg. 257-268.
- (9) K.J. Irvine — F.B. Pickering : “The Metallography of Low-carbon Bainitic Steels”, J. Iron & Steel Inst., febbraio 1958, pagg. 101-112.
- (10) Discussion on “Precipitation in Ferritic Steels”, ibidem, settembre 1966, pagg. 894-904.
- (11) Vari autori : „Über den Einfluß der Zusammensetzung und Wärmebehandlung auf die Eigenschaften des Stahls 14 Mo V 63“, Mitteil. V.G.B., febbraio 1964, pagg. 1-26.
- (12) H. Gerlach — H.R. Kautz — D. Schulten : „Untersuchungen an Schweißzusatzwerkstoffen zum Schweißen des Stahls 14 Mo V 63“, ibidem, ottobre 1967, pagg. 314-322.
- (13) E. Lister — J. Micklerath — A. Higginbottom : “High-temperature Properties of Steampipe Welds”. Atti del Congresso BISRA/ISI Eastbourne, aprile 1966, pagg. 169-177.
- (14) W. Ruttman — H. Kaes : „Erfahrungen mit dem Stahl 14 Mo V 63“, Bericht des V.G.B. — Ausschusses für Materialfragen, VGB e.V Essen, 1966.
- (15) K.P. Bentley : “Precipitation During Stress Relief of Welds in Cr-Mo-V Steels”, Brit Weld. J., ottobre 1964, pagg. 507-515.
- (16) P.G. Stone — J.D. Murray : “Creep Ductility of Cr-Mo-V Steels”. J. Iron & Steel Inst., novembre 1965, pagg. 1094-1107.
- (17) H. Gerlach — H.R. Kautz : „Wärmebehandlung und Eigenschaften des Stahls 14 Mo V 63 unter besonderer Berücksichtigung der Fertigung großer Schmiedestücke“, Mitteil. VGB, ottobre 1965, pagg. 328-342.
- (18) F. Rinaldi — G. Ortelli : Nota in corso di pubblicazione su Rivista italiana della saldatura.

Tabella 1

Composizione chimica percentuale

	C	P	S	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V
Acciaio al CrMoV	0,10-0,18	0,035	0,035	0,15-0,35	0,3-0,6	0,3-0,6	0,50-0,65	0,30	0,25-0,35
Acciaio in esame	0,14	0,016	0,028	0,26	0,51	0,49	0,48	0,06	0,28
Deposito da elettrodo A	0,05	0,015	0,015	0,30	0,58	0,54	0,65	0,05	0,28
Deposito da elettrodo B	0,06	0,015	0,018	0,35	0,65	0,60	0,60	—	0,30
Deposito in arco sommerso	0,07	0,010	0,015	0,57	1,0	0,62	0,98	—	0,33

Tabella 2

Caratteristiche meccaniche dell'acciaio e dei depositi di materiale d'apporto

	Rs kg/mm ²	R kg/mm ²	A ₅ %	Trattamento termico
Acciaio al CrMoV	37	50	20	—
Acciaio in esame	39,7	55,7	26,6	Normalizzazione 950-980 °C Rinvenimento 660-680 °C
Saldatura ⁽¹⁾ con elettrodo A	—	55,5	—	Rinvenimento 700-720 °C
Saldatura ⁽¹⁾ con elettrodo B	—	53,2	—	Normalizzazione 950-960 °C Rinvenimento 700-720 °C
Saldatura ⁽¹⁾ in arco sommerso	—	55,0	—	Rinvenimento 700-720 °C
Saldatura ⁽¹⁾ in arco sommerso	—	67,4	—	Normalizzazione 950-980 °C Rinvenimento 660-680 °C
⁽¹⁾ Provetta ricavata trasversalmente alla saldatura.				

Tabella 3

Resilienze DVM a 20 °C con intaglio nella zona fusa (ZF) e nella zona termicamente alterata (ZTA), determinate (in kgm/cm²) in diverse posizioni di saldatura. Saggio di tubo \varnothing 460 e 57 mm spessore, saldato manualmente in asse fisso, con l'elettrodo tipo A (tab. 1 e 2) e sottoposto a trattamento termico localizzato di rinvenimento a 700-720 °C

Saldatura in piano					Saldatura in verticale					Saldatura sopra testa				
ZF	ZTA prime passate		ZTA ultime passate		ZF	ZTA prime passate		ZTA ultime passate		ZF	ZTA prime passate		ZTA ultime passate	
	intaglio ad 1 mm da ZF	intaglio a 3 mm da ZF	intaglio ad 1 mm da ZF	intaglio a 3 mm da ZF		intaglio ad 1 mm da ZF	intaglio a 3 mm da ZF	intaglio ad 1 mm da ZF	intaglio a 3 mm da ZF		intaglio ad 1 mm da ZF	intaglio a 3 mm da ZF	intaglio ad 1 mm da ZF	intaglio a 3 mm da ZF
21,8	23,4	20,0	22,6	14,3	18,0	20,0	17,6	24,8	16,0	17,6	14,7	14,3	18,4	14,5
25,2	20,6	21,4	25,3	15,6	15,3	22,8	16,6	23,4	15,3	17,6	14,7	15,1	17,2	15,8
24,4	20,0	20,0	20,0	13,5	12,0	22,0	16,8	23,0	16,3	17,9	14,7	14,0	21,6	14,5
23,8	21,3	20,5	23,7	14,5	15,1	21,6	17,0	23,8	15,9	17,7	14,7	14,5	19,1	15,0

Tabella 4

Resilienze DVM a 20 °C con intaglio nella zona termicamente alterata (ZTA) e nel cordone di saldatura (ZF), espresse in kg/cm²
 Saldatura manuale su piastre di spessore 35 mm, con elettrodo tipo C, successivamente normalizzata a 950-960 °C e rinvenuta a 700-720 °C
 Saldatura in arco sommerso, su tubo \varnothing 460 × 57 mm spessore, successivamente normalizzata a 950-980 °C e rinvenuta a 660-680 °C

Saldatura manuale		Saldatura in arco sommerso			
Limite ZTA	ZF	Zona prime passate		Zona ultime passate	
		Limite ZTA	ZF	Limite ZTA	ZF
17,3	21,4	0,7	3,4	0,7	4,5
17,3	17,3	0,8	2,0	0,7	4,5
17,4	24,1	0,9	4,3	0,7	4,0
16,5	16,3	0,6	2,0	0,7	1,6
18,5	23,6	1,0		1,0	3,1
18,4	21,8	0,7		0,9	
17,5	20,7	0,8	2,9	0,7	3,6

Tabella 5

Resilienze DVM a 20 °C, con intaglio in zona fusa (ZF) ed in diverse posizioni della zona termicamente alterata (ZTA), espresse in kgm/cm²
 Saldatura in arco sommerso, su tubo \varnothing 460 mm spessore, successivamente rinvenuta a 700-720 °C

Zona prime passate				Zona ultime passate			
Zona fusa	Zona termicamente alterata			Zona fusa	Zona termicamente alterata		
	ad 1 mm da ZF	a 3 mm da ZF	a 5 mm da ZF		ad 1 mm da ZF	a 3 mm da ZF	a 5 mm da ZF
14,8	15,7	13,3	14,4	11,1	15,0	12,3	13,7
14,8	12,5	13,7	13,7	11,4	12,7	12,8	15,4
11,8	15,0	13,0	16,2	12,0	13,9	14,4	13,4
13,8	14,4	13,3	14,8	11,5	13,9	13,2	14,2

Tabella 6

Resilienze DVM a 20 °C, con intaglio in zona fusa (ZF) ed in diverse posizioni della zona termicamente alterata (ZTA), espresse in kgm/cm²

Saldatura in arco sommerso, su tubo \varnothing 460 × 57 mm spessore, successivamente normalizzata a 950-980 °C e rinvenuta a 660-680 °C

Zona prime passate					Zona ultime passate				
Zona fusa	Limite tra ZF e ZTA	Zona termicamente alterata			Zona fusa	Limite tra ZF e ZTA	Zona termicamente alterata		
		ad 1 mm da ZF	a 3 mm da ZF	a 5 mm da ZF			ad 1 mm da ZF	a 3 mm da ZF	a 5 mm da ZF
6,8	1,3	10,8	4,1	14,9	6,3	4,3	7,2	13,0	12,4
7,1	9,1	10,8	12,8	14,5	6,7	1,0	10,1	11,1	14,5
6,5	8,7	10,8	13,8	6,8	6,0	5,1	11,0	12,0	15,3
	1,0					3,7			
6,8	4,1	10,8	10,2	12,1	6,3	3,5	9,4	12,1	14,1

Tabella 7

Dati medi di resilienza DVM a 20 °C riscontrati sul saggio saldato in arco sommerso, ricavati dalle tabelle 5 e 6, prescindendo dalla posizione delle provette nello spessore del giunto

Zona fusa (ZF)	Intaglio ad 1 mm da ZF	Intaglio a 3 mm da ZF	Intaglio a 5 mm da ZF	Trattamento termico dopo saldatura
12,7	14,2	13,2	14,5	Rinvenimento 700-720 °C
6,6	10,1	11,1	13,1	Normalizzazione 950-980 °C Rinvenimento 660-680 °C

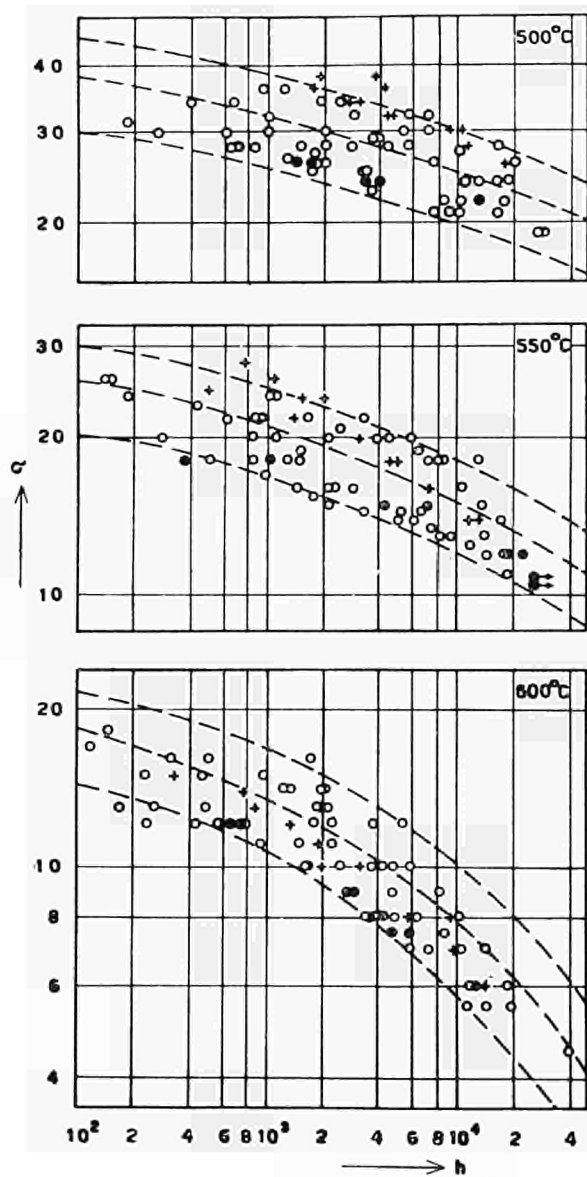
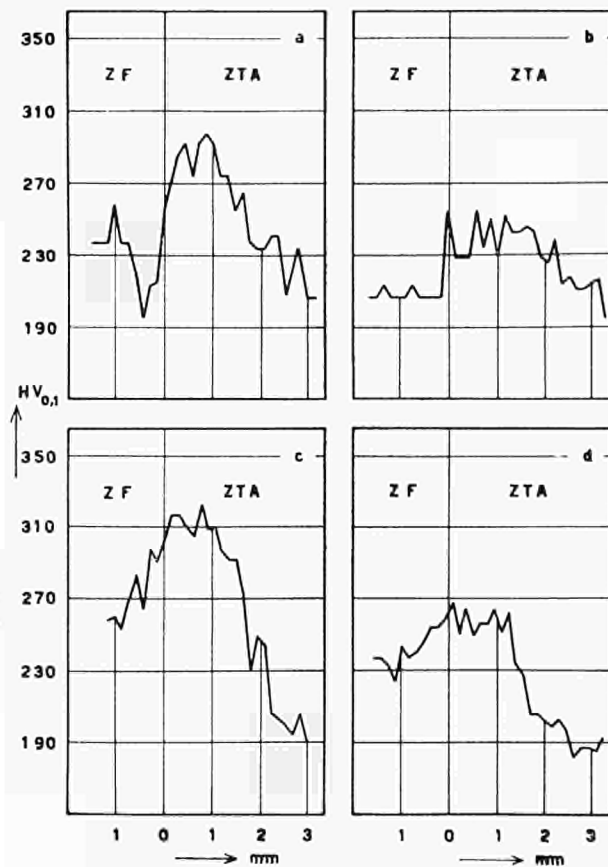


Fig. 1 — Prove di scorrimento su campioni di acciaio al CrMoV alle temperature di 500, 550, 600 °C. I circoletti rappresentano provette fucinate, le crocette provette ricavate da tubo, i punti neri provette ricavate da saggi di tutto materiale d'apporto. I punti contrassegnati dalla freccia indicano provette tuttora sotto carico σ = sollecitazione in kg/mm^2 - h = durata, in ore, fino a rottura

Fig. 2 — Microdurezze attraverso il limite tra zona fusa (ZF) e zona termicamente alterata (ZTA) del giunto saldato manualmente, lungo due direttrici (fig. 3):
 — al centro di una passata:
 a) come saldato,
 b) dopo rinvenimento a 700-720 °C;
 — all'incrocio tra due passate:
 a) come saldato,
 b) dopo rinvenimento a 700-720 °C.



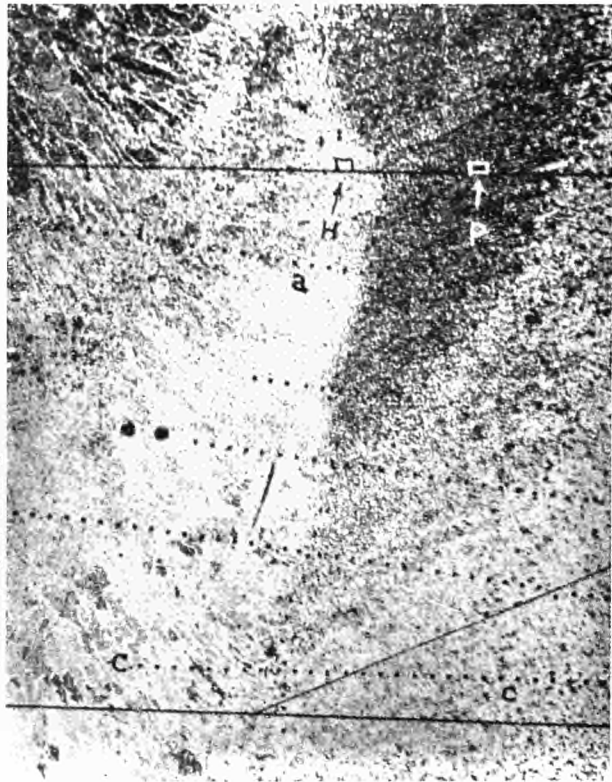
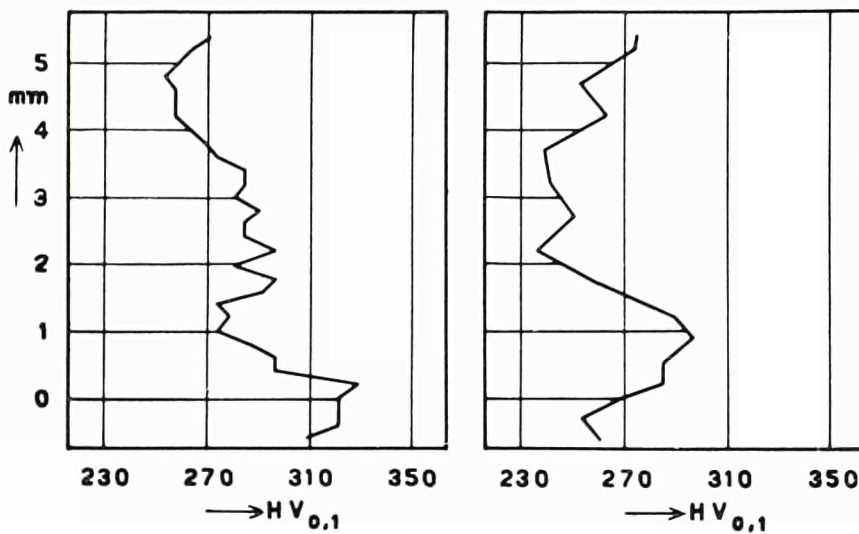


Fig. 3 — Macrografia di un particolare del giunto saldato manualmente (come saldato). Sono chiaramente visibili le zone caratteristiche differenziate dai cicli termici subiti dopo solidificazione. *a* e *o* indicano le direttrici seguite per le determinazioni di microdurezze (fig. 2) ; sono visibili anche le impronte eseguite in ZTA lungo il bordo della ZF (fig. 4). Le rette sono state tracciate per localizzare le zone desiderate sulle repliche esaminate al microscopio elettronico ; *P* ed *H* indicano le posizioni delle micrografie elettroniche della figura 7.

Fig. 4 — Microdurezze in ZTA lungo il bordo della ZF, a 0,05 mm dal limite (saldatura manuale - fig. 3). A sinistra come saldato, a destra dopo rinvenimento a 700-720 °C. L'asse delle distanze è riferito alla direttrice *c* della figura 3.



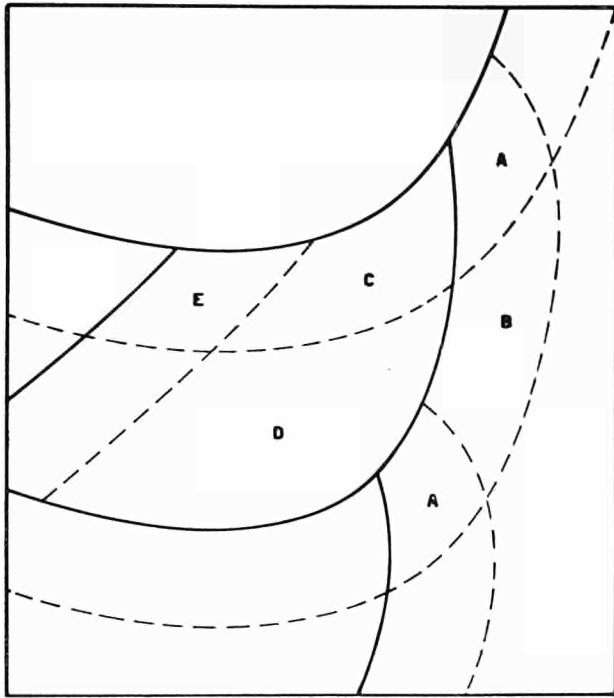
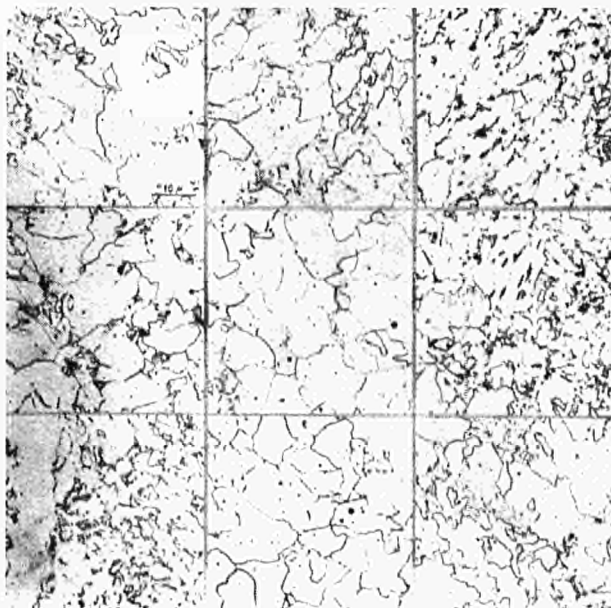


Fig. 5 — Sezione schematica di una saldatura multi-pass.

Fig. 6 — Strutture caratteristiche delle diverse zone esaminate nel campo della figura 3. **a** e **d** a 0,6 mm di distanza dalla passata successiva; **b** ed **e** al centro della passata; **c** ed **f** ad 1 mm di distanza dalla passata precedente; **g** a 0,3 mm dal limite della ZF, in corrispondenza della direttrice **c** della figura 3; **h** ed **i** a 0,3 mm dal limite della ZF, in corrispondenza della direttrice **a** della figura 3. CS = come saldato; R = dopo rinvenimento; HV - microdurezze (0,1 kg).

a - ZF CS - HV = 238	d - ZF R - HV = 210	g - ZTA CS - HV = 317
b - ZF CS - HV = 205	e - ZF R - HV = 210	h - ZTA CS - HV = 287
c - ZF CS - HV = 285	f - ZF R - HV = 245	i - ZTA R - HV = 228



a - ZTA CS - 10000 x	d - ZTA CS - 30000 x
b - ZF CS - 10000 x	e - ZF CS - 30000 x
c - MB - 10000 x	f - MB - 30000 x

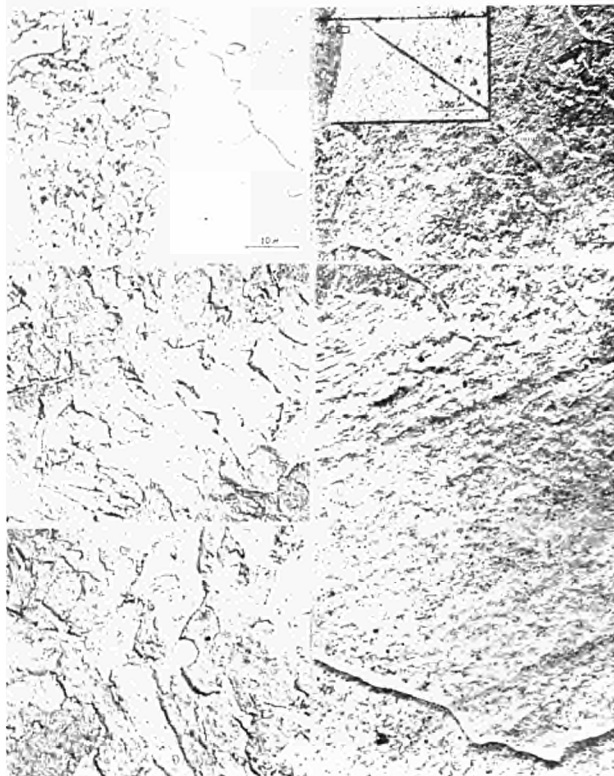
Micrografie ridotte di 5/9 nella riproduzione

Fig. 7 — Struttura del giunto saldato manualmente (CS = come saldato) nei punti indicati nella figura 3 con P (**a** e **d**) e H (**b** ed **e**), a confronto con la struttura caratteristica del metallo base (MB). Si notano profonde modificazioni introdotte dal ciclo di saldatura in ZTA; la struttura bainitica, povera di precipitati submicroscopici e ricca di cementite, accomuna l'aspetto della ZF a quello della ZTA.



a - ZTA R - 10000 x d - ZF e ZTA R - 220 x
 b - ZTA R - 30000 x e - ZF R - 10000 x
 c - ZTA R - 30000 x f - ZF R - 30000 x
 Micrografie elettroniche ridotte di 5/9 nella riproduzione

Fig. 8 — Stesso giunto della figura 7 dopo rinvenimento. La micrografia ottica **d** ricopre un tratto al limite tra ZF e ZTA; le rimanenti fotografie danno il dettaglio. **a** zona a 0,15 mm dal limite e **b** (particolare di **a**) mostrano sino a che punto si è compiuta la ridissoluzione della cementite. **c** è ripresa a 0,8 mm dal limite, per conferma di uniformità. Altrettanto si riscontra in ZF, sia nel campo D (**e**) che in quello C (**f**) della figura 5. In tutti i campi la precipitazione è diffusa; l'aspetto diverso dei grani dipende dall'orientamento delle placchette di V_4C_3 .



a - ZF/ZTA N+R - 1400 x d - ZF N+R - 10000 x
 b - ZTA CS - 10000 x e - ZF/ZTA N+R - 10000 x
 c - ZF CS - 10000 x f - ZTA N+R - 10000 x

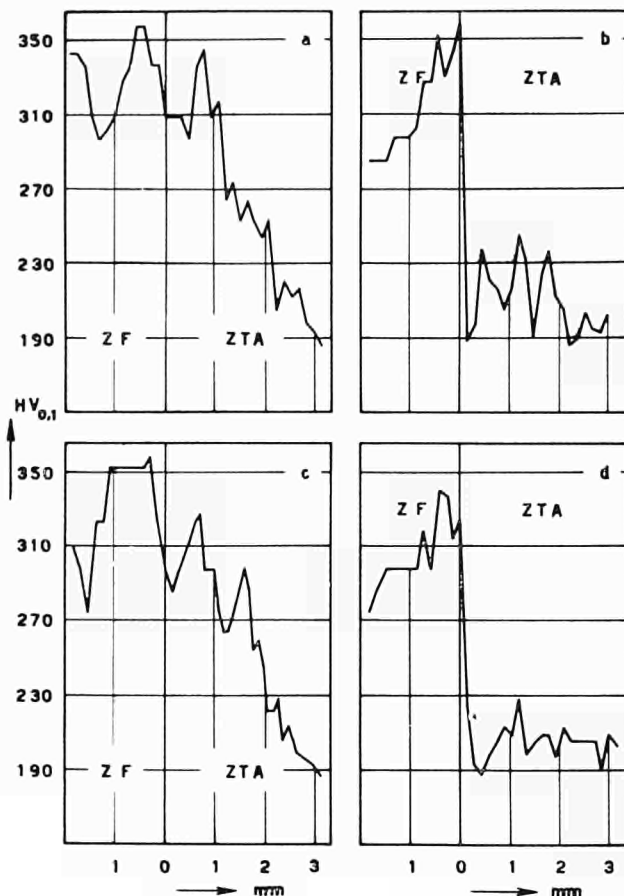


Fig. 9 — Microdurezze attraverso il limite tra zona fuza (ZF) e zona termicamente alterata (ZTA) del giunto saldato con procedimento automatico in arco sommerso, lungo due direttrici:

- al centro di una passata:
 - a) come saldato,
 - b) dopo trattamento termico di normalizzazione a 950-980 °C e rinvenimento a 660-680 °C;
- all'incrocio tra due passate:
 - a) come saldato,
 - d) dopo normalizzazione e rinvenimento (come per b).

Micrografie elettroniche ridotte di 5/9 nella riproduzione

Fig. 10. — Strutture del giunto saldato in arco sommerso (CS = come saldato; N+R = dopo normalizzazione e rinvenimento). **b** (ZTA) a 0,2 mm e **c** (ZF) a 0,1 mm dal limite mostrano una struttura bainitica ad elevata durezza. **d**, **e**, **f** sono contigue e si riferiscono alla zona segnata nell'inserto in **d**; **a** è la micrografia ottica della stessa zona.

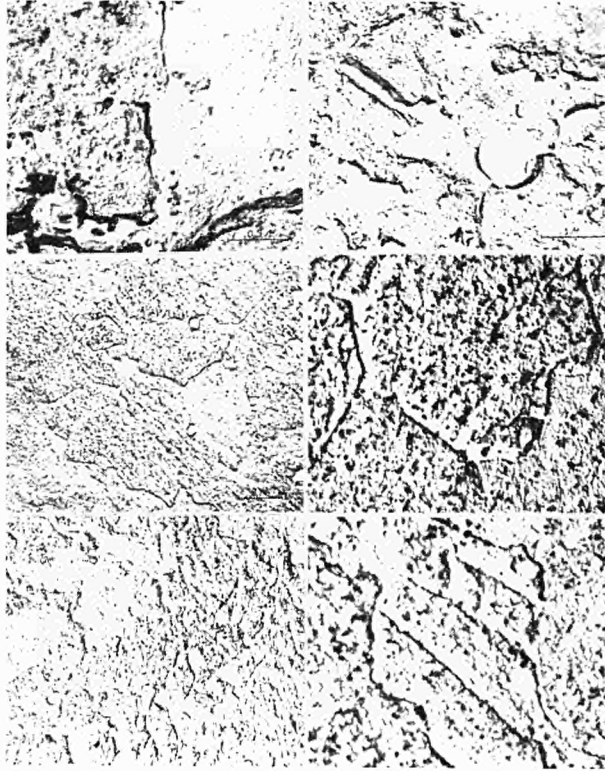


Fig. 11 — Stesso giunto della figura 10 (CS = come saldato ; R = rinvenimento). a (ZTA) a 0,2 mm e d (ZF) a 0,6 mm dal limite mostrano la scomparsa di precipitazione coerente dopo saldatura. Dopo rinvenimento si nota il ripristino di una struttura corretta (b, e, c, f).

Micrografie ridotte di 5/9 nella riproduzione

a - ZTA CS - 60000 x	d - ZF CS - 30000 x
b - ZTA R - 10000 x	e - ZTA R - 30000 x
c - ZF R - 10000 x	f - ZF R - 30000 x

Fig. 12 — Struttura nelle zone limite : a e d stesso giunto della figura 10 d, e, f ; b ed e stesso giunto della figura 11 b, e, c, f ; c ed f stesso giunto della figura 8.

Micrografie ridotte di 5/9 nella riproduzione

a - ZF/ZTA N+R - 10000 x	d - ZF/ZTA N+R - 30000 x
b - ZF/ZTA R - 10000 x	e - ZF/ZTA R - 30000 x
c - ZF/ZTA R - 60000 x	f - ZF/ZTA R - 60000 x



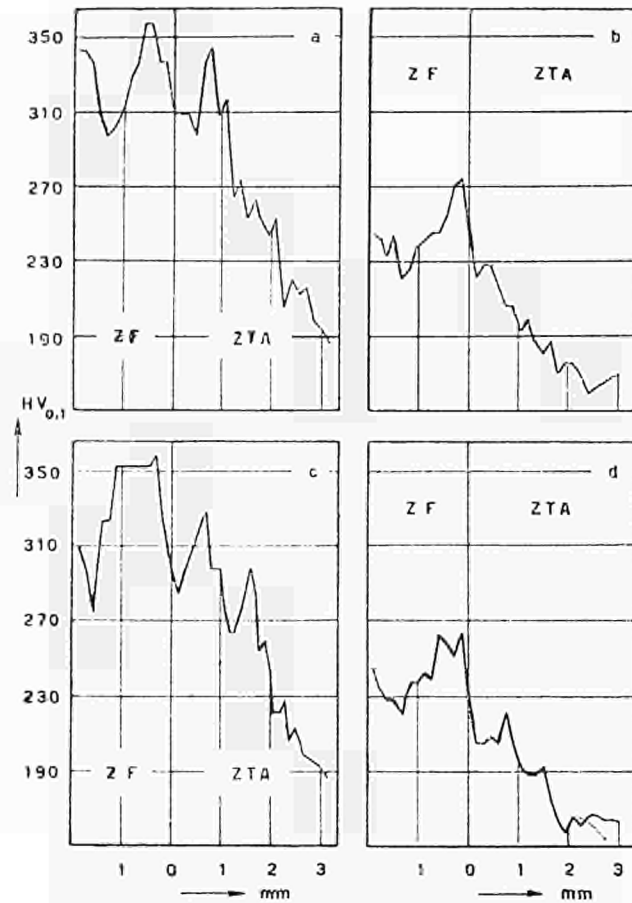


Fig. 13 — Microdurezze attraverso il limite tra zona fusa (ZF) e zona termicamente alterata (ZTA) del giunto saldato con procedimento automatico in arco sommerso, lungo due direttrici :

- al centro di una passata :
 - a) come saldato,
 - b) dopo rinvenimento a 700-720 °C :
 - all'incrocio tra due passate :
 - c) come saldato,
 - d) dopo rinvenimento a 700-720 °C.
- (Le microdurezze di a) e c) sono le stesse già riportate nelle figura 9.)

M. P. WAGENER

Ingénieur au service de recherche
de l'ARBED

Dommeldange (Luxembourg)

Aciers forgés et moulés ferritiques pour utilisation dans le domaine des températures inférieures à 580 °C

Les perfectionnements apportés aux différents procédés de synthèse dans l'industrie chimique en association avec les efforts mis en œuvre pour l'amélioration du rendement thermodynamique des centrales thermiques ont exigé l'adaptation des aciers résistant au fluage aux conditions de plus en plus sévères de service. La montée progressive des températures de régime a abouti à la mise en service de certaines installations plus ou moins prototypes travaillant sous tension à des températures de l'ordre de 700 °C. Toutefois, ces engins sont exceptionnels, et le principal contingent des aciers résistant au fluage travaille dans le domaine des températures de 550 °C, domaine spécifique pour les aciers faiblement alliés, et ce sont ces aciers que nous voulons remémorer dans ce compte rendu. Nous ne tiendrons cependant pas compte des aciers résistant à l'action de l'hydrogène sous pression vu que ces aciers ne font pas partie de notre programme de fabrication courant et que, de ce fait, notre expérience dans ce domaine est plutôt restreinte. Nous traiterons en premier lieu les

1. Aciers forgés ferritiques faiblement alliés résistant au fluage (Tableaux 1A et 1B)

Le groupe 1 du tableau est celui des nuances non alliées utilisées dans la gamme inférieure des températures élevées. Leur faible résistance au fluage et à l'oxydation et la graphitisation (1) constatée occasionnellement dans la zone de soudage délimitent leur champ d'application à 450 °C. On leur substitue parfois des aciers à teneur renforcée en manganèse ou comportant une faible teneur en chrome ; on peut gagner ainsi quelques kg/mm² sur la limite élastique à chaud sans modification appréciable des caractéristiques de longue durée.

Le Centre national de recherches métallurgiques de Liège a entrepris la comparaison des caractéristiques à chaud d'aciers Martin non alliés avec quelques coulées correspondantes d'acier LD, les éprouvettes provenant de tubes et tôles laminés. Les limites élastiques à chaud sont équivalentes pour les deux types d'aciers et suffisent pleinement aux spécifications Euro-norm en préparation. De nombreux essais de fluage sont en cours et ne permettent pas encore de préciser la valeur exacte d'extrapolation. Mais l'allure actuelle de la courbe permet d'augurer dans l'acier LD un redoutable concurrent pour les tôles et tuyauteries à chaud en acier Martin, concurrence qui, dans un avenir plus ou moins rapproché, pourrait même empiéter sur le domaine des aciers résistant au fluage faiblement alliés.

L'addition de 0,3 à 0,5 % de molybdène (groupe 2) permet d'élever les températures de régime à quelque 475 °C. Toutefois, la tenue à chaud de ces aciers est assez contestée. D'un côté, on leur reproche de graphitiser en service dans la zone de soudure quoiqu'on ait reconnu que cette graphitisation est intimement liée au mode de désoxydation en ce sens que la désoxydation à l'aluminium est prédominante pour la graphitisation (2). D'un autre côté la ductilité baisse fortement avec la prolongation de leur campagne de température, élevée (10). Enfin, ils sont nantis d'une certaine sensibilité aux fluctuations de température et aux chocs thermiques d'où leur utilisation préférentielle dans les installations travaillant en régime continu. Cet

acier a été proposé (3) avec une addition de bore notamment pour le cracking du pétrole. le bore étant un élément susceptible d'élever la limite élastique et la limite de fluage. Nous ignorons toutefois si cet acier a trouvé des applications industrielles.

On donne souvent la préférence aux aciers au chrome-molybdène (groupe 3) plus ductiles à chaud, peu sensibles aux fluctuations de température, exempts de graphitisation et à résistance à l'oxydation légèrement améliorée. Un étirage modique à froid paraît sans effet sur le comportement au fluage (4). Le graphique n° 1 représente les résultats d'essais à 500 et 510 °C exécutés sur éprouvettes prélevées en sens tangentiel dans un tube ayant fait une campagne de 40 000 heures (env. 5 ans) en centrale thermique à 500-515 °C. Les caractéristiques mécaniques à l'ambiante étaient satisfaisantes et ne présentaient aucun indice de fatigue thermique. Les points de rupture à chaud se situent dans la bande de dispersion normale ; cependant, la ductilité est fort dégradée après 1 000 heures d'essais (10 à 25 % d'allongement), et même une régénération ne la rétablit pas entièrement. Quoique le microscope optique ne décèle pas de coagulation anormale de carbures, il est hors de doute que la texture a évolué et continuera à évoluer avec le temps.

Ces modifications structurales progressives nous amènent à soulever un problème qui, dans le temps, devient de plus en plus ardu, et qui, jusqu'ici n'a pas trouvé de solution satisfaisante : que fera le responsable de l'installation énergétique ou productive au bout des 100 000 heures ayant servi de base au calcul des éléments de l'installation ? S'il se décide à la laisser en service, jusqu'à quelle date offrira-t-elle une marge de sécurité suffisante ? Quels sont les critères précis qui conseillent la mise à la retraite de l'installation ? Y a-t-il un centre de recherches qui élabore des directives susceptibles de guider l'utilisateur ?

Une récente publication américaine (5) propose une addition de bore ou de zirconium à certains aciers au chrome-molybdène (0,5 Cr - 0,2 Mo ; 0,8 Cr - 0,2 Mo ; 1,7 Cr - 0,5 Mo) respectivement au chrome-molybdène-vanadium (1 Cr - 0,5 Mo - 0,5 V) (groupe n° 9, tableau 1A). Des tôles en ces aciers offrent après trempe à l'huile et revenu à résistance élevée de bonnes caractéristiques à l'ambiante et une limite de fluage élevée accouplée en général à une bonne ductilité. Malheureusement la durée d'essais maximum n'excède pratiquement pas 2 000 heures de sorte qu'une comparaison avec leurs homonymes sans bore n'est pas encore possible. Une autre inconnue est l'évolution de la ductilité avec la prolongation de la durée. Enfin, le soudage de ces aciers paraît constituer un problème qui n'est pas encore entièrement résolu. Pour les températures élevées, les limites de fluage des aciers traités à une résistance élevée ne sont guère supérieures à celles obtenues avec des aciers traités conventionnellement. Dans ce cas l'effet de revenu prévaut donc sur l'effet de trempe à une résistance élevée.

L'acier 2 ¼ % Cr - 1 % Mo (groupe 4, tableaux 1A et B) est l'acier classique pour l'industrie du pétrole et la tuyauterie et grosse tubulure pour les centrales thermiques. Sa ductilité ne présente en général pas de problème, même après un long service à chaud. Sa résistance à l'oxydation est satisfaisante jusqu'à 575 °C, mais de fortes surchauffes occasionnelles conduisent à l'écaillage de la couche d'oxyde protectrice.

Après leur forgeage sous forme de barres, les gros tubes à vapeur surchauffée ont été traités, forés et usinés. Le dépouillement statistique de 3 100 essais mécaniques sur éprouvettes prélevées en sens tangentiel dans des tubes de diamètres échelonnés entre 150 et 510 mm, a permis quelques déductions que nous allons résumer dans la suite : très faible diminution du rapport limite élastique/résistance avec l'accroissement du diamètre des tubes, amélioration de ce rapport avec l'augmentation de la résistance ; rapport des résiliences en long et en travers environ 1,1 à 1,2/1. La variation de l'allongement et de la striction est plutôt irrégulière et n'admet pas d'interprétation.

Ces considérations nous amènent à examiner sous une loupe critique un triage des tubes imposé au fabricant avec leur mise en service définitive : la réception. Les cahiers des charges prévoient couramment des tractions, résiliences, pliages et (ou) anneaux d'aplatissement aux deux extrémités de chaque tube avec parfois des examens macro- et micrographiques et des essais de fluage de durées variables. Si on peut attribuer aux essais de fluage une certaine justification parce qu'ils offrent la meilleure conformité avec les conditions de travail ultérieures on

peut se demander si la profusion d'essais coûteux à l'ambiant est réellement indispensable pour des tubes qui d'un côté seront pliés, cintrés, soudés par le constructeur, qui ne garderont donc que partiellement les caractéristiques que leur a conférées le fabricant et qui, d'un autre côté, feront leur campagne entière aux températures élevées. Encore ces postulata sont-ils du moins clairement définis et ne donnent qu'exceptionnellement lieu à des discussions. Ces contrôles mécaniques sont ordinairement suivis d'un contrôle qualitatif ultrasonore et magnétoscopique basé sur un cahier des charges souvent lacuneux et plus souvent inexistant. Une définition nette des conditions d'acceptation ou de rejet des tubes serait la bienvenue avant l'octroi de ces contrôles.

La figure n° 3 montre à quelques températures en représentation graphique l'état d'avancement actuel de 300 000 heures d'essais sur éprouvettes prélevées en sens tangentiel dans les parois de tubes à vapeur surchauffée. Les essais à 540 et 545 °C sont la compilation d'essais exécutés par trois laboratoires de fluage équipés différemment, d'où la forte dispersion des valeurs qui est surtout évidente pour 545 °C.

Le graphique n° 3 illustre dans quelle mesure il est possible de réduire la bande de dispersion en homogénéisant les conditions opératoires. Les résultats ont été obtenus dans une unique machine de fluage contrôlée par le même opérateur. Ils impliquent actuellement 13 coulées avec deux traitements thermiques différents. Ces essais sont en cours et s'entendront dans leur phase finale sur quelque 70 coulées.

Ivernel (6) fait mention d'essais de fluage exécutés sur une nuance $2 \frac{1}{4}$ Cr - 1 Mo + B + Ti qui conduit aux essais de longue durée à des tensions triples de celles de cet acier sans ces éléments, mais dont le manque de ténacité et la mauvaise soudabilité s'opposent à l'utilisation industrielle.

Une addition de vanadium aux $2 \frac{1}{4}$ Cr - Mo apporte un léger gain dans la limite de fluage (fig. 4), mais l'accélération rapide de l'oxydation au-delà de 580 °C interdit l'utilisation des aciers de ce groupe dans cette zone. La ductilité de cet acier après 16 000 heures d'essais à 550 °C reste excellente.

L'acier n° 5 (tableau 1A et B) au Cr-Mo-V-W est un acier à durcissement structural mis au monde à partir de recherches systématiques par le Comité de fluage belge. Des pourparlers sont actuellement engagés en vue de sa standardisation en Belgique. Il a été présenté à plusieurs meetings sidérurgiques (7) (8) (9). Le diagramme n° 5 présente les résultats de rupture par fluage acquis à différentes températures avec cet acier dans son utilisation comme tubes de surchauffeurs. Il montre que ces caractéristiques sont favorables en comparaison avec l'acier $2 \frac{1}{4}$ Cr - 1 Mo. Toutefois, la ductilité à chaud de ce dernier acier est plus élevée et plus régulière, cependant que sa résistance à l'oxydation est équivalente.

Le soudage de cet acier avec une nuance similaire ou une autre nuance ferritique du groupe des aciers faiblement alliés ne pose aucun problème. Le soudage aux aciers austénitiques n'a pas encore trouvé de solution satisfaisante. Le forgeage, le laminage, le cintrage à chaud sont aisés. Différents surchauffeurs produisant de la vapeur surchauffée à des températures comprises entre 420 à 550 °C sous des pressions de 141 à 203 kg/cm² ont été réalisés en cet acier et sont en train de parachever leur campagne.

Toutefois les tentatives pour l'utilisation de cet acier comme gros tubes à vapeur surchauffée, sans conduire à un échec, n'ont pas donné le résultat escompté. Les résultats de rupture par fluage, comme le montre le diagramme n° 6, ne sont que légèrement supérieurs à ceux obtenus avec l'acier $2 \frac{1}{4}$ Cr - 1 Mo, et la ductilité a tendance à baisser avec la prolongation de la durée d'essais. Le gain économique sur l'épaisseur des parois n'est en rapport ni avec le renchérissement du prix de revient d'un tel acier, ni avec les soins que nécessite son traitement thermique correct.

L'acier à 0,5 Mo - 0,25 V (N° 6, tableaux 1A et B), dont la teneur en chrome a été limitée à 0,5 % pour des raisons de soudabilité, présente une limite de fluage élevée si on tient compte de son alliage modique. Toutefois son champ d'application se limite à 560 °C par suite de sa médiocre résistance à l'oxydation, et sa ductilité baisse rapidement après 1 000 heures d'essais à la température d'utilisation. Son traitement thermique en section épaisse est délicat et la

réalisation simultanée d'une ductilité satisfaisante à froid et à chaud n'est pas toujours aisée. L'acier moulé correspondant nous fournira l'occasion d'approfondir la question de la ductilité. La figure 7 présente une gamme d'essais encore incomplète sur cette nuance. Malgré sa teneur en carbone légèrement supérieure à la norme les résultats s'insèrent dans la bande de dispersion normale de cet acier. Au-delà de 1 000 heures d'essais la ductilité tombe rapidement. Comme électrodes pour le soudage, Kirkby (11) recommande des électrodes en 2 ¼ Cr - 1 Mo.

Il ressort d'une étude de Foldyna et Prnka (17) qui ont examiné le comportement à chaud d'aciers au Mo-V à divers échelons d'alliage, qu'une élévation de la teneur en molybdène au-delà de 0,5 % n'est pas économique jusqu'à 550 °C ; leurs essais conduisent même à la conclusion paraissant quelque peu ahurissante qu'il est avantageux de la réduire à 0,25 % pour les températures supérieures.

Les pays de l'Est allient la grande majorité des aciers pour surchauffeurs et pour tubes à vapeur surchauffée au Mo-V, et, le cas échéant, au W. Le gain en rigidité à chaud a comme contre-poids un traitement thermique plus délicat et un amoindrissement de la résistance à l'oxydation. Le groupe n° 7 représente une version améliorée des aciers au Mo-V qui ont reçu un addition de chrome et de silicium, éléments favorisant la résistance à l'oxydation et permettant une légère élévation de la température de service ; le chrome augmente en outre la trempabilité et améliore les conditions de traitement thermique tout en influençant favorablement la ductilité aux essais de fluage à chaud. Toutefois, la première de ces nuances est déjà dépassée par suite de sa soudabilité déficiente et de sa mauvaise usinabilité. La deuxième, moins récalcitrante au soudage, possède une limite de fluage fort rapprochée de celle de l'acier 2 ¼ Cr et 1 Mo avec une bonne ductilité.

Kirkby (11) recommande, d'autre part, un acier à 6 % de Cr, addition qui relève la résistance à l'oxydation de quelque 50 °C, pour tubulures à vapeur surchauffée jusqu'aux températures de l'ordre de 593 °C. L'étude de cet acier, qui exige une élaboration soignée, est encore en cours. Pour le soudage on utilise un superalliage à base de nickel, un Inconel, mais on est en train de développer une électrode plus rapprochée de l'acier de base.

Enfin, le même article fait état d'un acier de nitruration résistant simultanément au fluage ; nous renonçons à sa description qui nous conduirait dans des domaines trop spéciaux.

2. Les aciers moulés faiblement alliés résistant au fluage (Tableau 1 C)

Avant d'entrer dans l'actualité du sujet nous relèverons un fait assez particulier du passé : la presque totalité des demi-corps et pièces accessoires que nous avons à fournir entre 1947 et 1951, comportaient, en dehors des additions classiques des demi-corps : le chrome et le molybdène, une teneur plus ou moins importante en nickel. Le tableau 2 donne la composition-type de ces aciers :

Tableau n° 2

N°	C %	Cr %	Mo %	Ni %
1	0,25	0,35	0,6	0,6
2	0,30	1	0,5	1
3	0,22	0,6	1	0,6
4	0,22	0,6	1	1
5	0,22	0,3 ou ,6	1	max. 0,5

Quoique, à cette époque, la propagation des essais de fluage de longue durée eût encore peu d'envergure, on était tout de même au courant sur le rôle très contesté, et, dans son ensemble,

plutôt défavorable du nickel sur les caractéristiques de fluage. Le but unique de cette addition paraît donc avoir consisté dans l'amélioration d'un côté de la trempabilité et de l'autre côté de la limite élastique et de la ductilité aux essais mécaniques, faits confirmés par la statistique, sans souci de l'évolution structurale de ces aciers pendant leur campagne à chaud.

D'ailleurs, en 1951 on adopta la solution de transition (n° 5, du tableau 2) qui fit place une année plus tard aux nuances exemptes de nickel.

Les aciers moulés non alliés et ceux alliés au molybdène (groupes 1C et 2C, tableau 1C) ont les mêmes avantages et défauts que leurs homonymes forgés : limite élastique à chaud et limite de fluage assez réduites, pauvre résistance à l'oxydation. Le danger de graphitisation revêt le même caractère que pour les aciers forgés correspondants. Par ailleurs, il est connu que la ductilité des aciers alliés uniquement au molybdène baisse rapidement après quelques centaines d'heures d'essais aux températures élevées. L'acier à 1 % de molybdène a été parfois utilisé, mais son traitement thermique à des caractéristiques mécaniques convenables est assez malaisé ; les difficultés du traitement s'accroissent lorsque le molybdène a comme compagnon le vanadium ; cette nuance nous paraît condamnée à disparaître.

Le groupe 3 C d'aciers au molybdène vanadium présente une limite de fluage élevée avec une soudabilité aisée. Toutefois leur champ d'application est restreint vers le haut par suite de leur résistance limitée à l'oxydation due à l'absence de chrome. Un autre inconvénient est la délicatesse de leur traitement thermique. Une trop faible température de revenu entraîne une texture entièrement ou partiellement bainitique avec fragilisation progressive pendant leur campagne à la température de service (10). Enfin, la réalisation d'une résilience satisfaisante à l'ambiante s'avère parfois fort laborieuse, car la diminution de la vitesse de refroidissement après austénitisation peut conduire à des résiliences catastrophiques nécessitant un retraitement.

Des recherches préliminaires pour déterminer la raison de tels échecs ont permis de conclure que la déficience des résiliences n'était en rapport ni avec la cristallisation primaire, ni avec une ségrégation anormale, ni enfin avec une répartition défavorable des inclusions. La composition chimique rentrait dans la fourche analytique fixée. La seule variable était donc le traitement thermique ; pour éclaircir ce point nous avons consulté le diagramme TTT en refroidissement continu de cet acier. Divers essais à vitesses de refroidissement variables (fig. n° 8) ont conduit aux résultats consignés dans le tableau n° 3.

Tableau n° 3 — (Essais exécutés sur barreaux de 20 mm)

Traitement thermique

Courbe	Refroidissement après maintien de 6 heures à 950 °C	Revenu	Résilience Mesnager kgm/cm ²	Examen structural
1	100 °C/h jusqu'à 450 °C	750 °C 6 h	4,7	Ferrite proeutectoïde + perlite
2	Air libre jusqu'à 450 °C	750 °C 6 h	4,3	Ferrite proeutectoïde
3	Air comprimé jusqu'à 450 °C	1 h à 450 °C puis 750 °C 6 h	11,6	Bainite + plages de ferrite
4	Huile jusqu'à 450 °C	1 h à 450 °C puis 750 °C 6 h	17,3	Bainite
5	Eau jusqu'à l'ambiante	750 °C 6 h	15,3	Bainite + martensite revenue
6	Air comprimé jusqu'à 650 °C maintien 1 h à 650 °C	Refroidissement jusqu'à 450 °C puis 750 °C 6 h	14,9	Perlite

La courbe n° 6 est à peu près comparable avec les conditions de refroidissement industriel. La résilience obtenue est satisfaisante. Vu cependant le rétrécissement de la zone perlitique, vu d'autre part que les conditions de refroidissement industriel peuvent se rapprocher de la courbe 2,

il devient dès lors clair que de faibles variations du gradient de température peuvent entraîner une chute vertigineuse de la résilience. Pour le traitement en série de corps de turbine et pièces accessoires en cet acier l'acquisition d'un outillage permettant l'accélération des conditions de refroidissement s'avère utile.

Les mêmes considérations sont valables pour tous les aciers de ce groupe.

La figure n° 9 montre l'évaluation statistique à 525 °C d'essais poussés jusqu'à 10 000 heures avec la bande de dispersion telle que la prévoient couramment les prospectus techniques. La ductilité, sans présenter un caractère transcendant, peut être considérée comme satisfaisante dans les durées d'essais réalisées ; elle est dans tous les cas supérieure à celle de l'acier forgé correspondant.

L'acier que nous utilisons de préférence pour la confection de demi-corps et pièces accessoires est l'acier à 1 % Cr - 1 % Mo - 0,25 V (4C, tableau 1C). Cet acier présente une excellente trempabilité avec de bonnes caractéristiques à chaud allant de pair avec une ductilité à chaud satisfaisante. La justification de cette préférence est fournie lorsque nous nous référons au diagramme TTT de cet acier en refroidissement continu (fig. n° 10). Vu le retrait du champ ferritique par rapport au diagramme correspondant de la figure 8 nous évitons cette zone dans la grande majorité des refroidissements industriels après austénitisation, comme le témoignent les courbes de refroidissement reportées dans ce diagramme, et nous augmentons les probabilités de réalisation d'une résilience satisfaisante. La figure n° 11, qui représente l'évaluation statistique de 380 essais mécaniques, nous montre que les 5 kgm/cm² de résilience UF prescrits peuvent être obtenus en moyenne après un traitement thermique adéquat jusqu'à une résistance mécanique de 85 kg/mm² ; signalons toutefois que la dispersion des valeurs de résilience était assez forte. Retenons d'autre part l'excellent rapport limite élastique/résistance à l'ambiante qui s'accroît de 0,6 pour une résistance de 55 kg/mm² à 0,85 pour une résistance de 85 kg/mm². On entend parfois les fabricants se lamenter sur les difficultés du soudage de cet acier. Nous ne pouvons que leur répondre que notre usine soude depuis nombre d'années cet acier en épaisseurs pouvant atteindre jusqu'à 100 mm et que ces soudures n'ont jamais donné sujet à critique.

La figure n° 12 est l'assemblage d'essais exécutés par trois centres d'essais d'où la dispersion assez importante des points de rupture. Un certain nombre d'essais sont encore en cours aux températures de 550 et 600 °C et l'évaluation statistique est redressée périodiquement. Les durées d'essais obtenues varient dans la même machine de fluage pour les mêmes tensions et les mêmes températures d'essais parfois du simple au centuple. Une explication de ces divergences est fournie par le fait que les durées d'essais s'accroissent en général avec l'augmentation de la dureté de l'éprouvette, sans qu'il ait toutefois été possible d'établir une formule mathématique définissant ce rapport qui dépend évidemment encore d'autres facteurs. La ductilité diminue avec la durée d'essais, mais l'allongement ne descend en général pas au-dessous de 10 %, même après des durées d'essais de l'ordre de 10 000 heures.

Les excellents résultats obtenus avec l'acier forgé au Cr-Mo-V-W pour tubes de surchauffeurs (n° 5, tableau 1A), tant en rupture qu'en fluage, ont entraîné l'examen du comportement à chaud du même acier à l'état moulé. A titre de comparaison, les résultats à chaud obtenus avec cet acier ont été mis en parallèle avec ceux obtenus sur un acier moulé à 2 ¼ Cr, 1 % Mo, 0,3 % V, dont l'excellente trempabilité nous est connue (groupe 5 A, tableau 1C). La figure n° 13 montre à 550 °C les résultats obtenus sur les deux nuances après trois traitements thermiques distincts, ainsi que, à 575 °C, les points de rupture obtenus avec la nuance au Cr-Mo-V-W. Dans la durée d'essais réalisée (maximum 3 300 heures), la limite de fluage de ce dernier acier est supérieure dans tous les états de traitement thermique. Toutefois, ces résultats favorables ne permettent pas leur application sans réserve dans la pratique. En effet, l'allongement de l'acier 2 ¼ % Cr - 1 % Mo - 0,3 % V ne tombe jamais au-dessous de 38 %, quel qu'ait été le traitement thermique appliqué. Pour l'autre nuance, le traitement à l'huile donne des ductilités excessivement faibles qui déconseillent ce mode de traitement. Les meilleures ductilités sont obtenues après trempe à l'air comprimé, mais sans qu'elles puissent rivaliser avec celles de l'acier de comparaison. Un autre fait qui ne milite pas en faveur de l'utilisation de cet acier est le fait que les ductilités obtenues aux essais à 575 °C sont franchement inférieures à celles

obtenues aux essais à 550 °C. On peut éventuellement alléguer la teneur en chrome visée qui a été dépassée dans l'acier examiné (1,65 % au lieu de 1 %) comme explication de ce manque de ductilité ; si ce facteur peut intervenir il n'est dans tous les cas pas décisif. Nous estimons plutôt que la température d'austénitisation peut exercer une influence prépondérante. Des recherches systématiques seront encore requises pour trouver une technique d'amélioration de la ductilité.

Enfin, le groupe n° 6 C assemble deux aciers au Cr-Mo d'utilisation courante dont surtout le deuxième joue un rôle important dans l'industrie pétrolière. Avec des caractéristiques de fluage légèrement supérieures à celles de leurs homonymes forgés, ces aciers combinent une bonne ductilité à chaud et une soudabilité impeccable.

Nous venons donc de jeter un coup d'œil sur les aciers faiblement alliés utilisés dans l'industrie chimique et d'examiner les diverses variations d'alliages destinées à leur conférer une résistance au fluage maximum. On peut dès lors se demander quel pourra bien être le développement futur de cette classe d'aciers.

Le métallurgiste peut essayer une amélioration de la rigidité à chaud par trois voies principales :

- 1) en modifiant l'élaboration de l'acier
- 2) en modifiant son traitement thermique
- 3) en modifiant sa composition chimique.

1) *Les procédés classiques d'élaboration de l'acier* : procédés Thomas, Bessemer, Martin, four à arc électrique, four à haute fréquence ont été complétés dans la dernière double décennie par les procédés LD ou LDAC, Kaldo, élaboration ou dégazage sous vide ou refusion sous laitier électroconducteur ou à plasma et autres moins répandus. Les possibilités d'élaboration d'aciers faiblement alliés par le procédé LD, LDAC ou Kaldo sont données, mais ne sont pas encore suffisamment connues. Elles n'ont pas encore été appliquées à la production en masse d'aciers faiblement alliés pour permettre une appréciation du produit. Le dégazage ou l'élaboration sous vide permettent une observation plus stricte des limites d'analyse visées par suite de la plus faible perte au feu et une épuration de l'acier par suite de la réduction des gaz absorbés, mais son influence sur les propriétés à chaud, abstraction faite de la ductilité, est négligeable. Le procédé de refusion sous laitier électroconducteur ou à plasma conduit à un produit chimiquement plus pur par suite de la réduction du nombre et de la grosseur des inclusions et des microporosités, et, en général, à une homogénéité parfaite du lingot coulé. L'acier élaboré suivant ces procédés présente une ductilité accrue qui devient surtout évidente en sens transversal. Si l'influence favorable de ce procédé sur la ductilité est incontestée, celle sur les caractéristiques de fluage paraît peu importante sinon inexistante. J. Koutsky (12) rend compte d'essais de fluage exécutés sur une nuance à 12 % de chrome refondue sous laitier électroconducteur. S'il a pu constater une certaine amélioration de la rigidité à chaud de cette nuance, il a par contre dû se rendre compte que le même procédé, appliqué à une nuance faiblement alliée, résistant au fluage améliorait seulement la ductilité, les autres propriétés restant pratiquement inchangées. L'étude du comportement à chaud d'une autre nuance faiblement alliée élaborée suivant le même procédé, étude entreprise par le même expérimentateur, a abouti à un résultat similaire (13). Donc ce procédé ne paraît pas autoriser à escompter une modification sensible des caractéristiques à chaud des nuances connues ou de nouvelles nuances en cours de développement.

D'ailleurs, le gain problématique en rigidité à chaud ne nous paraît pas encore justifier l'application de ce procédé spécial à l'élaboration d'aciers faiblement alliés résistant au fluage pour des raisons économiques.

2) *Traitement thermique*

Les traitements thermiques sont standardisés pour chacune des nuances connues. Toutefois,

les gradients de température des différentes phases de ce traitement thermique subiront de fortes variantes selon qu'on applique ce traitement à des tubes forgés sur mandrin aux dimensions requises, à des pièces de dimensions et épaisseurs variables, et ces nombreuses variantes constituent une des raisons de la forte dispersion de l'ensemble des points de rupture obtenus à une température définie. Le choix du traitement thermique optimum imposé par les conditions de fabrication données incombe donc au fabricant. Une autre tâche du fabricant consiste dans la mise au point d'un traitement thermique approprié pour chaque nouvelle nuance dont la fourniture lui est confiée.

3) *Composition chimique*

Le moyen le plus efficace pour améliorer la rigidité à chaud est évidemment l'action sur la composition chimique. Toutefois, même cette action est limitée si on ne trouve pas de substitut protégeant le métal plus efficacement de l'oxydation que le chrome, le silicium ou l'aluminium.

Haust (14) étudie, en partant d'un calcul statistique de régression, l'influence sur le comportement à chaud de longue durée des éléments universellement utilisés dans ce domaine. Ces calculs aboutissent à la conclusion que cette influence est faible pour le chrome, que la limite économique pour le molybdène se situe à environ 0,8 ‰ et que l'influence du vanadium est la plus efficace ; il accorde donc à cet élément un rôle prioritaire.

Comme nous avons vu, les aciers alliés exclusivement au molybdène-vanadium sont fort sensibles au traitement thermique et leur ductilité à chaud est plutôt médiocre. Pour remédier à ces inconvénients, ces aciers comporteront une addition supplémentaire de chrome ; le chrome adoucit en outre quelque peu l'effet de durcissement par précipitation, améliore la résilience et retarde l'oxydation. L'azote et les éléments stabilisateurs du carbone tels que le niobium ou le titane, en dose judicieusement choisie, pourraient contribuer à l'amélioration de la ténacité, mais leur présence créera des problèmes de soudabilité. Enfin, une addition modérée de bore serait de nature à remédier quelque peu à la faiblesse des joints des grains et à réduire la sensibilité à l'effet d'entaille.

Cette perspective d'avenir ne nous paraît pas dépourvue de bon sens. On peut considérer l'acier anglais (n° 8, tableau 1A) comme un développement dans cette direction. L'avenir nous montrera si Haust a vu juste ; si sa prévision s'avère exacte la soudabilité constituera un des problèmes les plus ardues à résoudre.

Nous avons déjà fait connaissance à deux reprises avec la notion de dispersion et nous allons nous en occuper brièvement en guise de conclusion à ce rapport.

Lorsqu'un centre de recherches veut définir le comportement à chaud d'un nouveau produit ou lorsqu'un fabricant veut se lancer dans une nouvelle fabrication d'un certain type d'acier résistant au fluage, il entreprend une gamme d'essais à la température d'utilisation. Dans ce but, il exécute sur une ou quelques coulées, et par coulée, une gamme complète d'essais sous tensions décroissantes dont les derniers dépassent 10 000 heures et permettent une extrapolation précise. Après ces essais préliminaires de longue durée il essaiera de fixer la bande de dispersion de son produit en prélevant dans les différentes coulées des échantillons qu'il soumettra à des essais sous tensions variables. Cette bande de dispersion servira à la détermination des valeurs standard pour cette nuance. Si on veut standardiser ces valeurs à l'échelle nationale ou internationale, une commission fera l'assemblage et éventuellement le triage des points obtenus dans les différentes installations de fluage et en fera le dépouillement suivant une méthode de calcul, une méthode graphique ou une méthode statistique.

La largeur de la bande de dispersion ainsi obtenue est fonction de diverses variables que nous allons énumérer brièvement :

— La première cause de dispersion est inhérente à l'histoire de l'acier. Les caractéristiques de longue durée diffèrent suivant les modes d'élaboration et de désoxydation (15). Elles sont fonction de la fourche d'analyse fixée et des variations des coulées dans ces fourches. Elles dépendent du corroyage et du sens de prélèvement des éprouvettes. Elles sont fortement

tributaires du traitement thermique et des conditions structurales que celui-ci conditionne, question que nous avons déjà soulevée dans un autre chapitre.

- La deuxième source de dispersion est la construction de la machine d'essais, les dimensions des éprouvettes d'essais, et l'opérateur. Certaines firmes construisent des machines de fluage avec toutes les pièces accessoires et un ensemble harmonieux et facile à surveiller. D'autres firmes construisent seulement les machines de fluage ; l'appareillage accessoire, les stabilisateurs du courant, les régulateurs, enregistreurs et instruments pour la mesure de la température, les thermostats, etc., doivent être acquis ailleurs. Dans un tel ensemble hétérogène les probabilités de dispersion des valeurs sont évidemment plus grandes que dans un ensemble homogène. De nombreux appareils sont gradués en unités métriques (charge, température, mesure de l'allongement), d'autres sont gradués en d'autres systèmes, d'où nouvelle origine de dispersion. Nous ne parlerons pas de l'influence subjective de l'opérateur sur la dispersion.

Dans ces conditions, il est clair que l'assemblage à l'échelle internationale des résultats obtenus par de nombreux centres d'essais de différents pays devra conduire à une très forte dispersion. La dispersion pourra devenir si importante qu'elle dépassera les $\pm 20\%$, limites considérées comme normales dans les essais à chaud. Il est également clair qu'une standardisation des machines d'essais constituera le premier pas vers le rétrécissement de la bande de dispersion.

La centralisation des résultats des essais à chaud est suivie de leur évaluation pratique pour laquelle de nombreux procédés sont appliqués.

On peut tracer les courbes enveloppe supérieure et inférieure des valeurs obtenues en éliminant évidemment les résultats aberrants, et en déduire les valeurs moyennes.

On peut également tracer la droite ou courbe d'extrapolation individuelle pour chaque coulée, considérer la dispersion au bout de 100 000 heures et calculer la moyenne de cette valeur avec son écart type. Les résultats extrapolés seront légèrement divergents selon qu'on applique pour le traçage la représentation en forme de courbes ou de tronçons de droites.

La première méthode suppose un nuage assez important de points pour permettre le traçage de l'enveloppe ; les deux méthodes exigent un nombre approprié de résultats d'essais dépassant 10 000 heures pour permettre une extrapolation non équivoque.

Enfin, une autre méthode, cette fois-ci statistique, consiste dans le calcul de la droite des moindres carrés. A partir de cette droite, on peut calculer l'intervalle de confiance à 98 %. L'application de cette méthode est toutefois sujette à caution car elle suppose du côté statistique une dispersion constante dans l'intervalle considéré et une dispersion normale des points (suivant la formule de Gauss), ainsi que, du côté métallurgique, une stabilité complète de l'acier, conditions qui, dans la pratique, sont rarement respectées dans leur ensemble (16).

A ces méthodes basées sur l'évaluation arithmétique, graphique ou statistique des résultats d'essais obtenus s'ajoutent les méthodes plus ou moins sophistiquées permettant le calcul des tensions extrapolées à partir d'essais exécutés à une autre température telles que la formule de Larson-Miller, de Manson, de Sherby-Dorn, etc. Nous nous trouvons donc acculés devant le fait qu'il existe, pour l'extrapolation des résultats d'essais à chaud, plusieurs méthodes qui toutes ont leurs adhérents, et qui donnent des résultats disparates. Nous estimons que, avant de proposer des valeurs d'extrapolation officielles pour les différents aciers standard résistant au fluage, il aurait été utile de se mettre d'accord sur une méthode d'extrapolation universellement appliquée. Il serait d'autre part dans l'intérêt du fabricant qu'on lui fournisse avec les valeurs standardisées également la bande de dispersion ayant servi à la déduction de ces valeurs ; en y insérant ses propres résultats d'essais il aura la possibilité de juger si sa fabrication est satisfaisante ou si elle demande une mise au point.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Kinzel, A.B. and R.W. Moore : Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engrs. 116 (1935) S. 318/29.
- (2) H.J. Wiester, Düsseldorf : Graphitbildung in warmfesten Molybdänstählen, Arch. f. d. Ehw. 22. Jahrg. Heft 5/6 — Mai, Juni 1951 S. 177-184.
- (3) G.-R. Bolsover, J.-F. Sewell : Alloy and Special Steels for the Petroleum Industry, Section VII/B. Preprint 1.
- (4) E.A. Jenkinson, D.C. Herbert : Effect of Cold Drawing on the Creep Resistance and Structure of 0,5 % Molybdenum Steel Piping, Ir. & Coal Trades Review Nr. 4401 vol. CL XV, Friday, August 15, 1952 p. 363-368.
- (5) J.J. Debarbadillo, A.W. Pense & R.D. Stout : The Creep — Rupture Properties of Pressure Vessel Steels, Part II Welding Research Supplement, August 1966, p. 357-367.
- (6) J. Ivernel : Aciers pour Tuyauteries travaillant à plus de 600 °C, Revue du Nickel, avril - mai - juin 1957, p. 31-39.
- (7) M. Caubo : Improved Ferritic Steels for Superheater Tubing, The American Society of Mechanical Engineers, Paper Nr. 63 — Wa — 246.
- (8) M. Caubo, L. Gottignies : New Steel for Superheater Tubing, Revue de Métallurgie, Mémoires techniques, vol. 58 (août 1961) p. 637/654.
- (9) M. Caubo : Les performances des aciers ferritiques dans la construction des centrales électriques, Centre belge d'étude et de documentation des eaux, n° 268/1966.
- (10) G. Krueger : Probleme der Entwicklung warmfester Werkstoffe, Symposium vom 11. bis 13. September 1959 in Marianske Lazne, Neue Hütte, Heft 9, 5. Jahrg. Sept. 1960, S. 566-571.
- (11) Special Steels for High Temperature Service by H.W. Kirkby, Dir. of Research, Firth Brown Ltd. Proc. Instn. Mech. Engrs. 1965-66, p. 1149-1165.
- (12) J. Koutsky, Pizen, CSSR : Einfluß des Schmelzens unter Vakuum auf die Eigenschaften der ferritischen warmfesten Stähle, Freiburger Forschungshefte B 122 — Eisenhüttenwesen 1966.
- (13) J. Koutsky & Z. Kletecka, Plzen : Influence de la refusion sous vide au four à arc sous vide sur les propriétés des aciers alliés, La Métallurgie, vol. 100, n° 1, janvier 1968, p. 27-29.
- (14) G. Haust, Berlin : Zu Fragen der Weiterentwicklung niedriglegierter warmfester Stähle, Neue Hütte, 11. Jahrg., Heft 10, Oktober 1966, S. 613-619.
- (15) R.F. Johnson, B.S., Aim : High Temperature Properties of Steels. A Report of the Eastbourne Conference, Iron and Steel, 25 May 1966, p. 256-266.
- (16) O.L. Bihet, Directeur du CNRM : Comptes rendus de recherches. Travaux du Comité pour l'étude du fluage des métaux aux températures élevées. Fascicule I, n° 27, janvier 1952, p. 36-48.
- (17) Foldyna V. & T. Prnka, Ostrava : Der Einfluß des Molybdängehaltes auf die Zeitstandfestigkeit niedriglegierter warmfester Stähle, Neue Hütte 9 (1964), S. 750-754.
- (18) Paul Wagener : Aperçu sur les aciers forgés et moulés résistant au fluage utilisés dans l'industrie chimique, Revue technique luxembourgeoise, n°1, 1968, p. 17-46.

TABLEAU 1 A
Aciers faiblement alliés pour l'industrie chimique
a) Aciers forgés

Groupe	Dénomination d'acier	Composition chimique moyenne										Température d'utilisation C max.	Essai- tance kg/mm ²	Limite élastique kg/mm ² à C										σ à 10 000 heures à C												
		C %	Si %	Mn %	P %	S %	N %	Al %	Cr %	Ni %	B %			20	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650	400	425	450	475	500	525	550	575	600	675		
1	non alliés +	≤ 0,17	≤ 0,35	≥ 0,40	-	-	-	-	-	-	-	450	75-85	24	17	17	14	12	11	9	(7,5)	-	-	-	-	16,0	12,3	9,2	6,9	5,2	(4,2)	-	-	-	-	
		≤ 0,22	0,25	≥ 0,45	-	-	-	-	-	-	-	-	45-55	26	21	19	16	14	13	11	(7,5)	-	-	-	-	16,0	12,3	9,2	6,9	5,2	(4,2)	-	-	-	-	
		14.	14.	14.	-	-	-	-	-	-	-	-	56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(16,5)	(12,2)	(8,6)	(6,0)	(4,3)	(3,0)	-	-	-	-	
2	au Mo +	0,16	0,25	0,65	-	0,30	-	-	-	-	-	475	45-55	29	26	24	21	19	18	17	15	-	-	-	-	31,0	23,9	18	12,2	(7,2)	-	-	-	-		
		0,15	0,30	0,55	-	0,55	-	-	-	-	-	-	48-60	28	25	23	21	19	18	17	15	-	-	-	-	31,0	23,9	18	12,2	(7,2)	-	-	-	-		
		16.	16.	14.	-	14.	-	-	-	-	-	-	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(32,5)	(22,8)	(12,7)	-	-	-	-	-	-	-	
3	au Cr-Ni +	0,15	0,25	0,50	0,55	0,55	-	-	-	-	-	500	45-56	29	27	25	22	20	19	18	16	-	-	-	-	32	26	21	14	9	-	-	-	-		
		0,14	0,25	0,50	1	0,50	-	-	-	-	-	-	530	45-58	30	28	26	24	22	21	20	18	-	-	-	-	34	29,4	24	17,1	11	(7,2)	-	-	-	-
		14.	14.	14.	14.	14.	-	-	-	-	-	-	99	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(49)	(31,4)	(18,5)	(11,5)	(7,3)	(4,8)	-	-	-	-	
4	au Cr-Ni +	≤ 0,15	0,35	0,50	2,75	1,00	-	-	-	-	-	570	45-60	27	25	24	23	22	21	20	19	-	-	-	-	25,3	20	15,1	11	8,2	(6)	-	-	-	-	
		14.	14.	14.	14.	14.	-	-	-	-	-	-	96	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(57)	(35,0)	(22,2)	(12,6)	(7,7)	(5)	-	-	-	-	
5	au Cr-Ni- Ti	≤ 0,15	0,50	0,50	1	0,50	0,30	0,40	-	-	-	575	-	-	-	-	-	31	-	28,8	27,8	26,5	-	-	Tubes de surchauffeurs					(15,5)	(12,0)	9,5	0,0			
																		Cros tubes à vapeur surchauffée					24,7	20,5	16	11										
6	au Ni-Ti	0,14	0,25	0,30	0,50	0,50	0,30	-	-	-	-	560	50-60	37	31	29	27	26	25	24	23	-	-	-	-	31	25	19,7	15	(10,7)	(7,5)	-	-	-	-	
7	au Si-Ni- Ti	0,08	1,40	0,50	2,25	0,30	0,30	-	-	-	-	575	45-50	-	-	-	-	-	21	19,5	17,5	-	-	-	-	21	15,6	11	7,6	(5,5)	-	-	-	-		
		≤ 0,12	1,05	0,40	1,60	0,30	0,30	-	-	-	-	-	575	45-50	-	-	-	-	20	19,5	17,5	-	-	-	-	21	15,6	11	7,6	(5,5)	-	-	-	-		
8	acier austénite	0,08	-	0	1	0,2	0,5	0,25	0,005	-	593	87	70,4	55,3	63	60,2	56,1	51,5	44,1	35	-	-	-	-	-	-	-	-	(50)	(23,7)	(17,3)	(11,6)	-	-	-	-
Aciers austéni- cains	+	0,13	0,25	0,65	0,43	0,5	0,25	0,27	0,004	-	-	92	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(50,4)	(51)	(40)	(24,3)	(12,9)	(7,2)	(4)	(2,5)	-	-	
		0,17	0,23	0,66	0,46	0,19	-	-	-	0,0025	-	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(24,7)	(14,3)	(8,8)	(5,9)	(4,5)	(3,3)	-	-	-	-
		0,15	0,70	0,30	0,6	0,15	-	-	-	0,072	0,002	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(39,1)	(32)	(24,7)	(16,9)	(11,5)	(7,3)	-	-	-	-
		0,15	0,28	0,65	1,76	0,50	-	-	-	0,075	0,002	82	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(56,4)	(46)	(36,5)	(26,9)	(17,9)	(11,6)	(8,4)	(6,5)	-
		0,15	0,25	0,55	0,45	0,19	-	-	0,07	0,002	84	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(41,4)	(34,4)	(27,7)	(20,8)	(15,4)	(6,4)	-	-	-	-

* Les valeurs indiquées dans les parenthèses ont été tirées d'un article américain (5); elles ont été obtenues par interpolation; la durée max. d'essai aux USA n'a été que de 2 000 heures, les chiffres sont donc à considérer à double titre comme approximatifs.

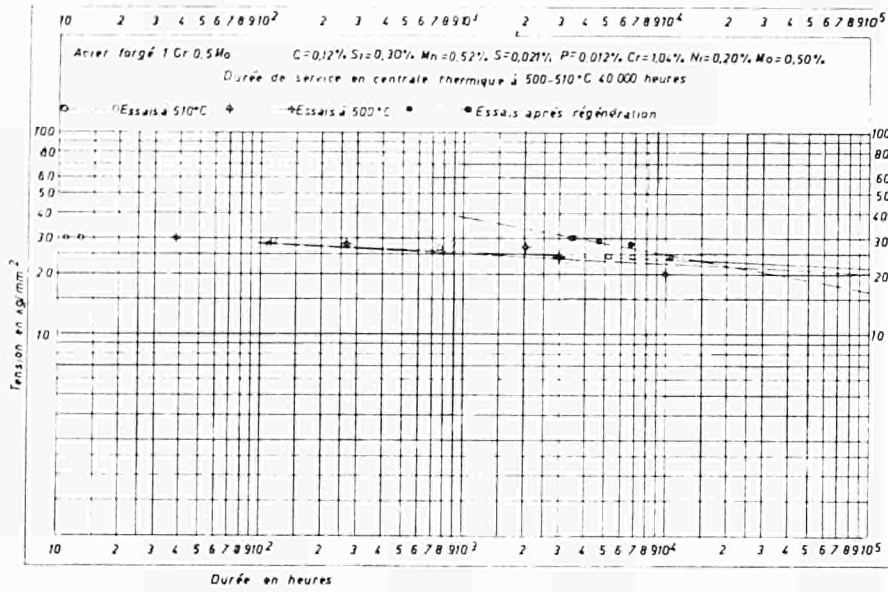


Fig. 1 — Acier forgé nuance 1 % Cr - 0,5 % Mo. Essais à 500 respectivement 510 °C après 40 000 heures de service à 500/515 °C en centrale thermique (18)

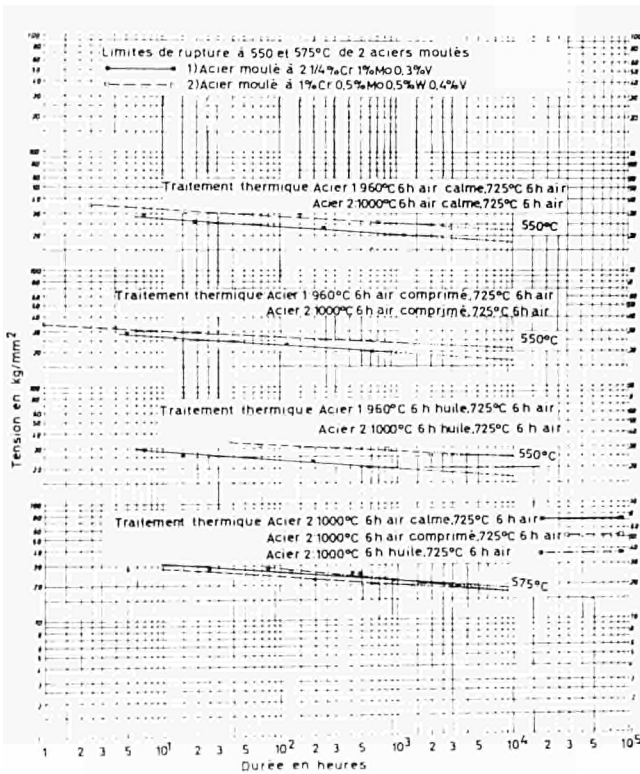


Fig. 2 — Mise en parallèle d'essais à 550 °C et 575 °C sur les nuances moulées 2 1/4 Cr - 1 % Mo - 0,3 % V et 1 % Cr - 0,5 % Mo, 0,4 % V - 0,5 % W

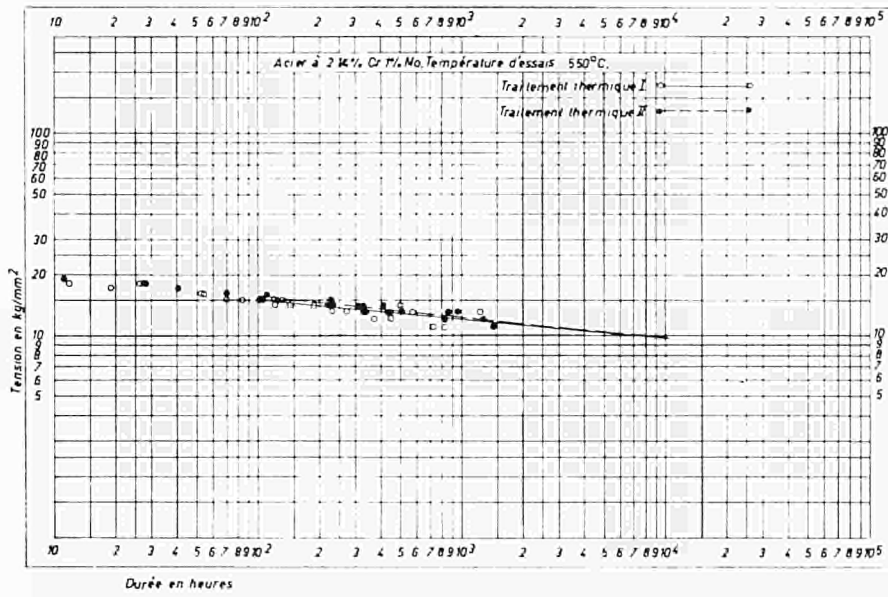


Fig. 3 — Acier forgé nuance 2 1/4 % Cr - 1 % Mo. Essais à 550 °C exécutés dans la même machine de fluage

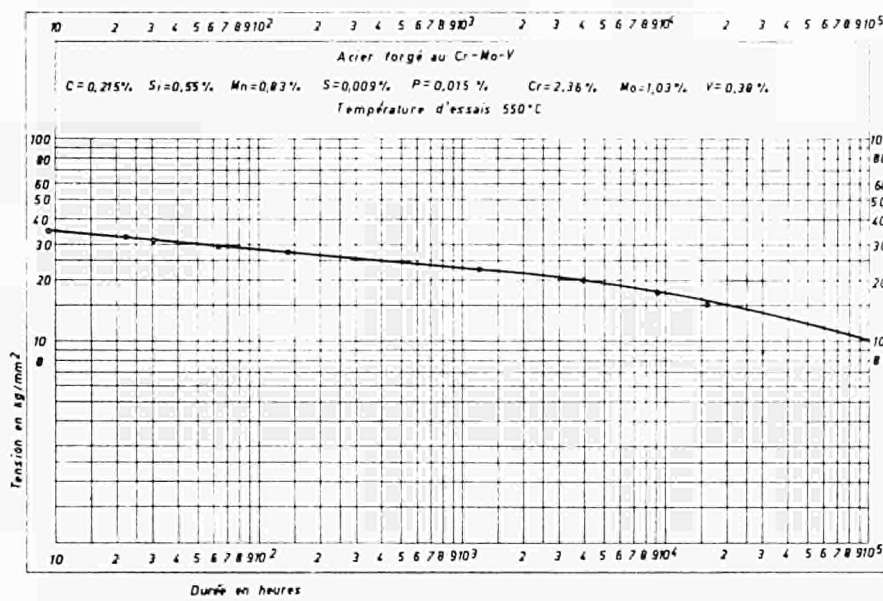


Fig. 4 — Acier forgé nuance 2 1/4 % Cr - 1 % Mo + V. Essais à 550 °C. (18)

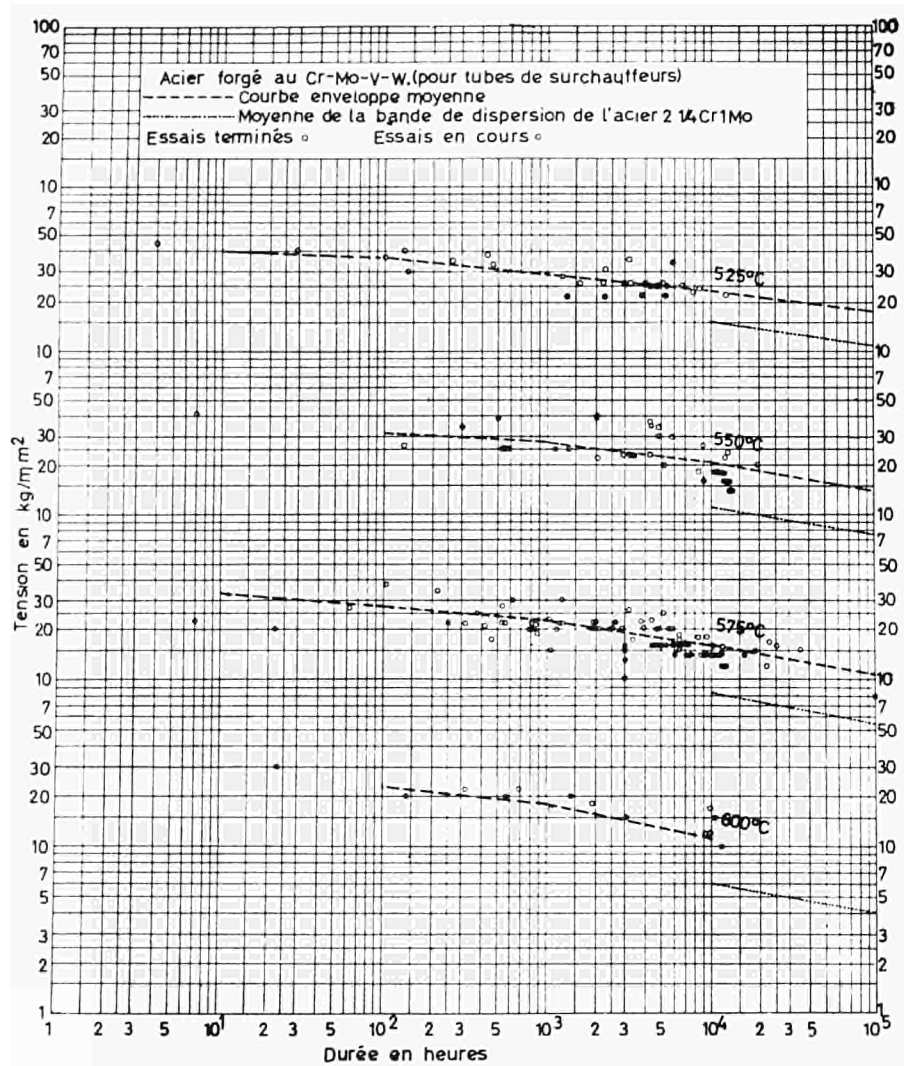


Fig. 5 — Acier forgé nuance 1 % Cr - 0,5 % Mo - 0,3 % V - 0,4 % W dans son utilisation comme tubes de surchauffeurs. Essais à 525, 550, 575 et 600 °C

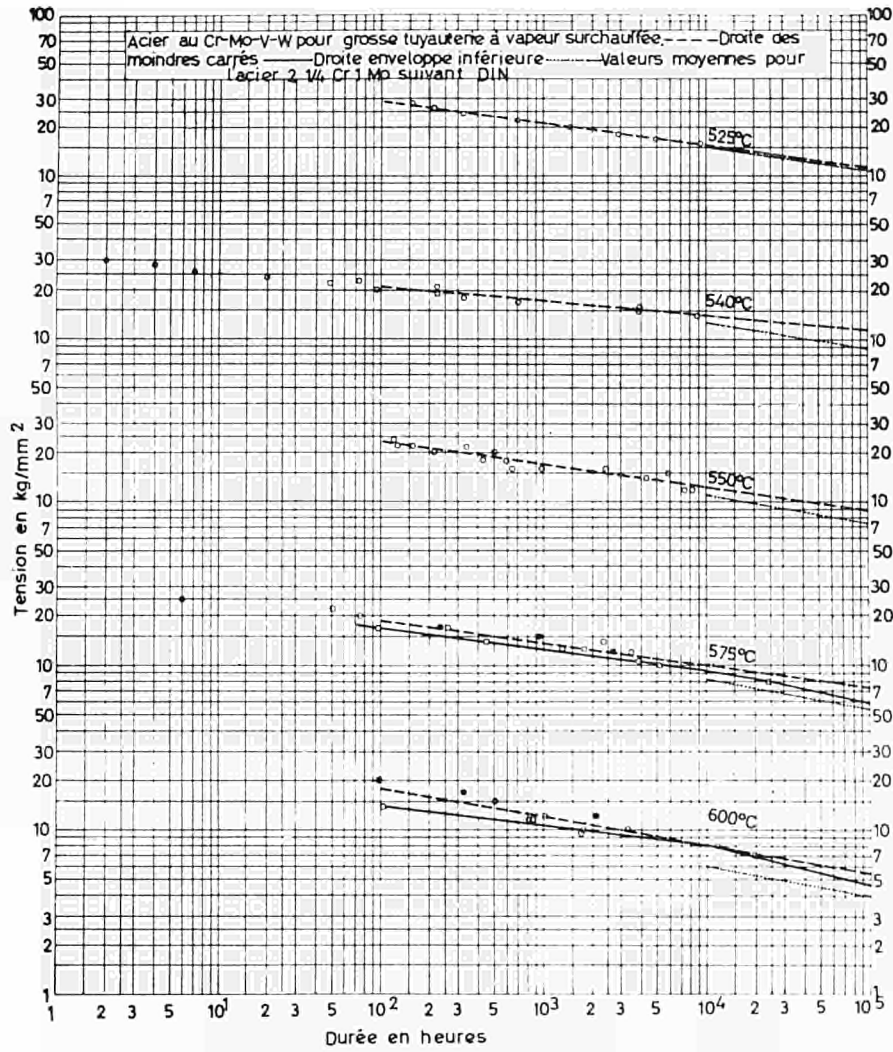


Fig. 6 — Acier forgé nuance 1 % Cr - 0,5 % Mo - 0,3 % V - 0,4 % W dans son utilisation comme gros tubes à vapeur surchauffée. Essais à 525, 540, 550, 575 et 600 °C

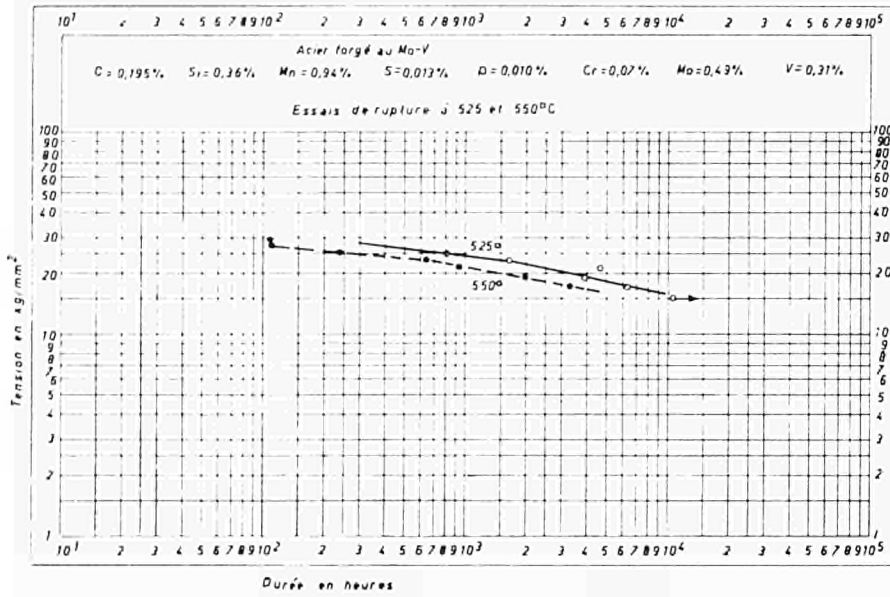


Fig. 7 — Acier forgé nuance 0,6 % Mo - 0,3 % V. Essais à 525 °C et 550 °C (18)

Fig. 8 — Diagramme TTT en refroidissement continu de l'acier à 0,5 % Mo - 3 % V

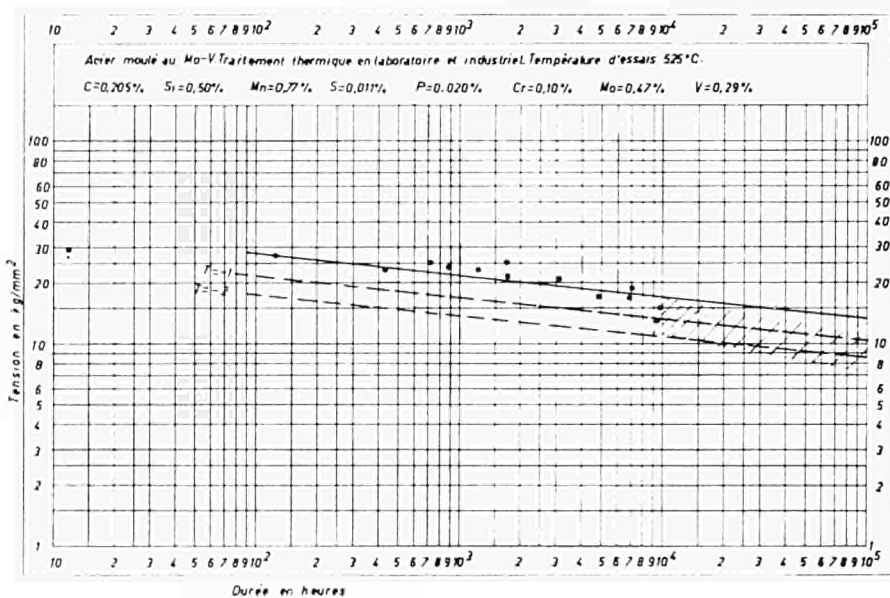
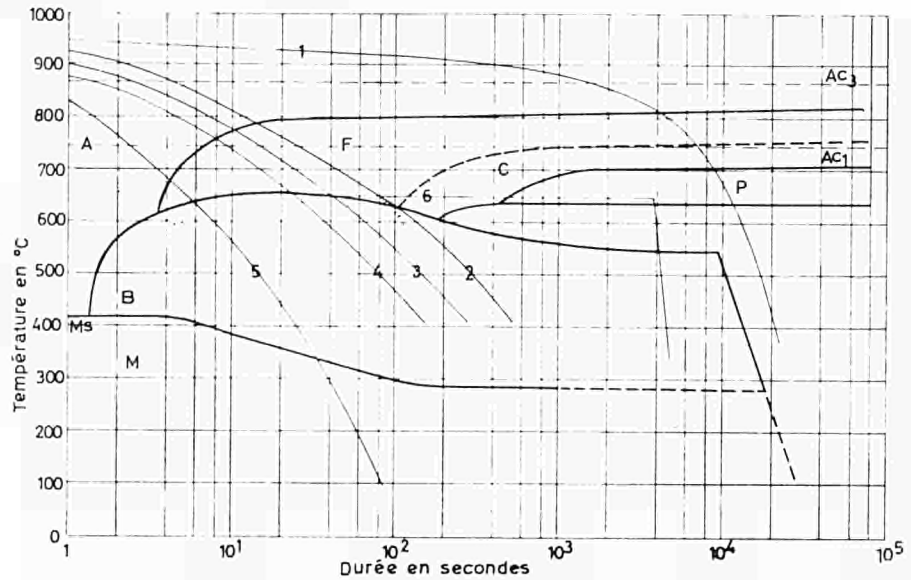


Fig. 9 — Acier moulé nuance 0,5 % Mo - 0,3 % V. Essais à 525 °C (18)

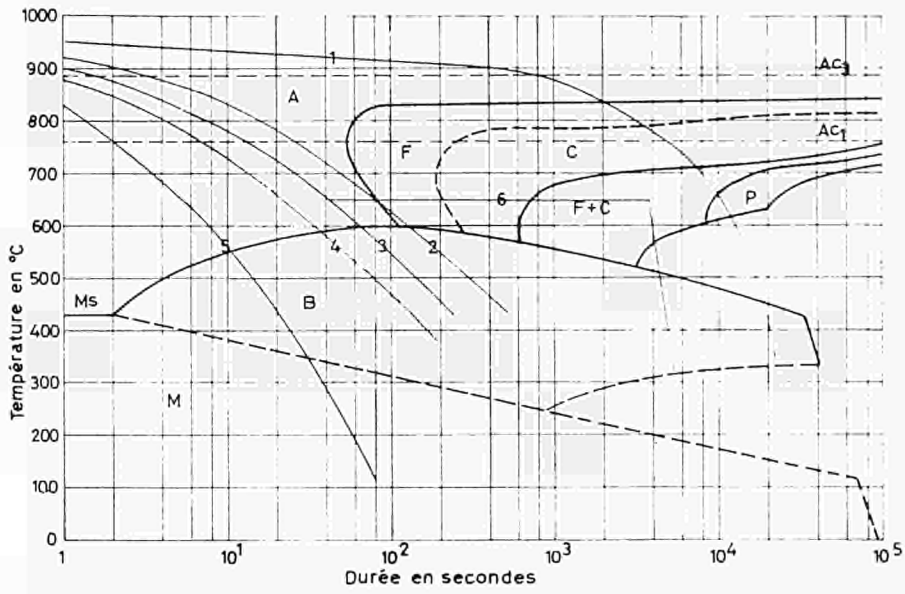
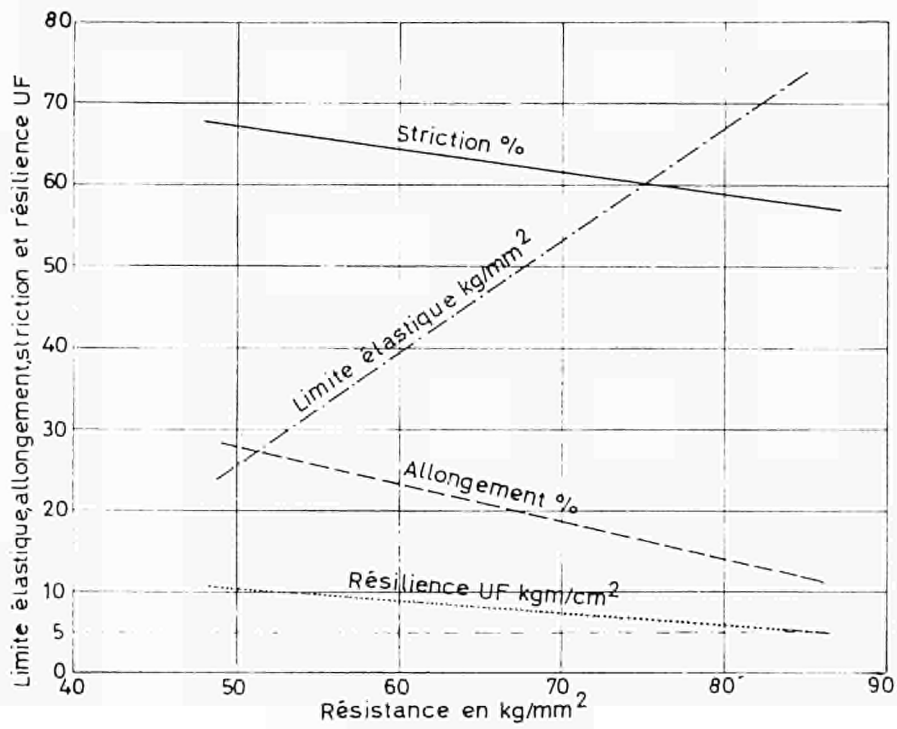


Fig. 10 — Diagramme TTT en refroidissement continu de l'acier 1 % Cr - 1 % Mo - 0,25 % V

Fig. 11 — Evaluation statique de 380 séries d'essais mécaniques



Dr S. YUKAWA
Manager of Metallurgy
General Electric Materials and Process Laboratory
Schenectady (USA)

Selection of steels for steady and cyclic service at high temperatures

Introduction

The subject of this paper is a very broad and inclusive one if all of the variety of steels available and the multitude of applications were to be considered. It would be difficult to be reasonably definitive and informative unless the discussion is limited to certain specific aspects of the subject. Specifically, this paper will deal principally with the behaviour and application of heat-resistant steels where mechanical strength properties are of dominant concern and the corrosion resistance is of lesser importance.

The central station type steam turbine is a very representative example of an application where the mechanical properties of heat-resistant steels are most important. Other examples would include certain components of gas turbines and pressure vessels. For these applications, the greatest interest centers on two broad categories of heat treatable steels; namely, the low-alloy grades and the 12% chromium grades. The fully austenitic and the semi-austenitic varieties of stainless steels have a more limited usefulness for these applications unless other considerations such as corrosion resistance become overriding.

Design based on very long service (typically 100,000 hours or more) is a major element to be considered in selecting steels for these applications. In addition, cyclic-type stressing is an invariably associated factor. These are the long interval cycles associated with start-stop operations and the high frequency cycles associated with the dynamics of moving structural components. Additionally, the components quite often need to be very large, massive parts which introduces special metallurgical and producibility factors into the selection of the steels.

Properties and characteristics considered in selection

As in nearly all instances of selecting materials for engineering applications, the selection of heat-resistant steels for load-bearing service at high temperatures requires a consideration of a number of properties and factors. Ultimately, the alloy composition and metallurgical structure selected will represent a compromise between the desired and the obtainable combination of properties and characteristics. The following outlines these properties and characteristics to provide a basis for further discussion.

High-Temperature Properties

Quite naturally, these properties are of paramount importance in selecting heat-resistant steels for high stress service. They include:

- 1) creep and rupture strength,
- 2) rupture ductility,
- 3) stress relaxation behaviour, and
- 4) notch sensitivity in creep-rupture.

Furthermore, in cases like steam turbine applications where the design life is likely to be 20

years or more, the selection has to be based on the extrapolated values of these properties. This means a close scrutiny and careful evaluation of methods for predicting long time properties from short time tests.

Low-Temperature Properties

In many cases, properties such as yield strength and fracture toughness at lower temperatures may be nearly as important as the high-temperature properties. For example, turbine rotors and the attached blades can be subjected to higher stresses at low and intermediate temperatures than at normal operating temperatures due to thermal stresses and overspeed test stresses. Yield strength must be sufficient to resist deformation especially in areas of stress concentrations, and the fracture toughness must be sufficient to avoid risk of brittle fracture. High yield strength is particularly necessary in high-temperature bolting steels to achieve the desired bolting force.

Physical Properties

Thermal expansion and thermal conductivity are the two most important properties in this category. Since these are primarily composition-dependent properties and relatively insensitive to metallurgical structure, they determine the suitability of the compositional classes of heat-resistant steels. For example, the coefficient of thermal expansion increases in the order: 12% Cr steels, low-alloy steels, austenitic steels. This makes the 12% Cr steels very desirable for bolting low-alloy steel parts together for high-temperature service. Similarly, austenitic steels used in conjunction with low-alloy steels aggravate problems of mismatch stresses, clearance tolerances and alignment. The significance of thermal conductivity is in the influence it has on the magnitude of thermal stresses induced under transient heat transfer conditions. For a given heat transfer condition, low conductivity materials result in higher thermal stresses. In this respect, the low thermal conductivity of austenitic steels is a disadvantage and the effect is further intensified by their high thermal expansion characteristic.

Cyclic Loading Properties

The various components of high-temperature rotating machinery can be subjected to a whole spectrum of cyclic loading conditions ranging from conventional high-cycle fatigue through low-cycle plastic strain fatigue to very long interval, intermittent loadings. Examples of the corresponding causative factors would be vibratory stresses in turbine blades, thermal stress in rotors and casings and retightening of bolts. When these cyclic loadings occur at high temperatures they interact with other properties such as creep and stress relaxation. These interaction effects are very complex and not completely understood at present.

Environmental Behaviour

As mentioned earlier, this paper does not include selection of steels for service where environmental effects are a major concern. However, there are specific instances such as close fitting parts involving relative motion at high temperatures where only a very small amount of oxidation can be tolerated and yet requiring high strength. In selecting steels for such parts, compatibility with surface treatment procedures to increase wear and oxidation resistance needs to be considered. In some instances, resistance to other environmental effects such as stress-corrosion cracking and erosive wear may determine the selection.

Producibility

Ultimately, the composition and microstructure selected has to be obtained in a particular size, shape and quality to be useful as a structural component. Processing and fabrication consideration may have a large influence on the selection decision. This is especially true where large sizes and heavy sections are necessary. The selection has to be made with a full appreciation of the limitations inherent in melting, casting, hot-working, heat treating and welding large pieces of steel.

Selection of compositions and microstructures in heat-treated steels

Low-Alloy Steels

Low-alloy steels containing Cr, Mo and V as the major alloying elements are widely used for steam and gas turbine components. These steels are used in the heat-treated condition to obtain the optimum combination of short and long time mechanical strength. For large sections such as rotors, wheels and casings, the composition selection must be based on obtaining a microstructure adequate to achieve the short time strength requirements within the cooling rate limitations of massive sections. Specifically, this means obtaining a predominantly bainitic transformation without large amounts of proeutectoid ferrite.

When low-alloy steels are transformed to a bainitic microstructure by continuous cooling from austenitizing, the hardness obtained will depend on the temperature range of bainite transformation. The equation of Stevens and Haynes (1) for calculating the bainite start temperature, B_s , is a useful means of correlating the effect of compositional variations on the as-cooled hardness of these steels. Their equation is :

$$B_s (\text{°C}) = 830 - 270 (\%C) - 90 (\%Mn) - 41.5 (\%Ni) - 70 (\%Cr) - 83 (\%Mo)$$

Fig. 1 shows a correlation between as-cooled hardness and the calculated B_s temperatures for a series of steels covering the following compositional variations (weight percent) :

<u>C</u>	<u>Mn</u>	<u>Si</u>	<u>Cr</u>	<u>Mo</u>	<u>V</u>
0.15 and 0.30	0.35 — 0.80	0.14 — 0.88	0 — 4	1 — 2	0 — 0.25

Looking first in Fig. 1 at the data for the 0.3 % carbon steels, a regular increase in hardness is observed as the B_s temperature is decreased through increased alloy content. The microstructure of these steels were nearly all bainite with very little or no proeutectoid ferrite. Some retained austenite occurred at the highest alloy contents. In general, the values for the 0.3 % C series be taken as the inherent hardnesses of a bainitic transformation product.

In comparison, the 0.15 % carbon steels exhibit a much lower as-cooled hardness than 0.3 % carbon steels for the same cooling rate even though the calculated B_s may be the same. The difference is a result of a large amount of ferrite in the microstructure. When the 0.15 % carbon steels are cooled at a faster rate, ferrite formation is much reduced (to 10 — 25 %) and higher hardnesses are obtained. In fact, the hardness approaches the 0.3 % carbon values at the lower B_s temperatures. This indicates that carbon content has only a secondary influence on the hardness of bainitic microstructures in these steels.

These results can be related to the behaviour of 1 Cr — 1 Mo — $\frac{1}{4}$ V steels in heavy sections. With a nominal 0.75 % Mn, the B_s temperature of these steels are around 530 °C for 0.3 % carbon and 570 °C for 0.15 % carbon. Turbine rotor forgings are typically made to the 0.3 % carbon analysis and this is sufficient to avoid ferrite formation even for diameters in the 1500 mm range. At these diameters and with a normalizing (air cool) heat treatment from the austenitizing temperature, the cooling rate is around 100 °C/hour. Large castings for parts such as

turbine casings are also made from this class of steel, but due to weldability and other considerations, carbon in the 0.15 — 0.2 % range is generally used. In this case, ferrite formation can become a problem at section thicknesses around 250 mm and accelerated cooling often becomes necessary.

The preceding would suggest that an evident approach would be to increase alloy content to improve ferrite hardenability and also obtain lower temperature bainites. However, studies and practical experience indicate that bainitic microstructures obtained at high transformation temperatures are optimum for long time, high-temperature strength in low-alloy steels. Some recent results by the author's associates provide further information on this point. Experimental melts of a 0.15 % carbon CrMoV type steel were made for which the calculated B_s temperatures were varied by small variations in the Mn, Cr and Mo contents. The steels were normalized to a bainitic microstructure and tempered to nearly identical room temperature strengths (65 - 70 kg/mm² UTS). Rupture strengths and carbide dispersion spacings were determined with the following summarized results :

Bainite Start Temp., °C	10 ⁵ Hr. Rupture Strength at 540 °C (Extrapolated), kg/mm ²	Mean Carbide Spacing, Microns
490	13.7	0.42
543	15.4	0.51
598	20.2	0.17
620	22.5	0.15

The results are influenced to some extent by the fact that steel with a B_s temperature of 490 °C had a lower room temperature strength than the other three steels. However, this does not significantly alter the general trend shown above. The carbide spacing data indicate that a high transformation temperature results in a finer carbide dispersion after tempering and presumably confers the increased high-temperature strength. Although increasing the bainite transformation temperature improved high-temperature strength, it caused a deterioration of the low-temperature notch toughness behaviour. The V-notch Charpy transition temperature increased by about 70 °C between the low and the high B_s temperature steels. This illustrates one of the compromise necessary in selecting compositions and microstructures.

In heat treated alloy steels, the high-temperature strength is derived principally from the carbide dispersion in the microstructure. The kind and morphology of these carbides and their dynamic behaviour through heat treatment and exposure depend on the composition of the steel. These carbide reactions are exceedingly complex but they must be understood for a rational approach to the development and selection of heat-resistant steels. Only a cursory discussion of these reactions will be attempted in this paper ; Woodhead and Quarrell (2) have recently provided a very extensive treatment of the subject. A summary of these reactions is shown in a generalised schematic form in Fig. 2 ; the scheme is adapted from one proposed by Goldhoff and Beattie (3).

Any generalisation such as Fig. 2 becomes an oversimplification but it does serve as a useful guide and framework. Of these various carbides possible in these steels, the Mo₂C and MC appear to be the most effective for long time creep-rupture strength. Thus, the compositions and heat treatment are selected to optimize these carbides. Specifically, the highest strengths are obtained in steels containing Mo and V. Vanadium is used as a MC type carbide former because VC is the most easily solutioned of this type of carbide. The role of Cr seems to be in stabilizing the (FeCr)₇C₃ form of cementite to make them effective over a longer time relative to Fe₇C₃. The refractory carbides (NbC, TiC, and ZrC) are desirable from a stability aspect, but their use is limited by several factors. Their high solutioning temperatures lead to heat treating difficulties. Also, they often form in an eutectic morphology during solidification even when present only in moderate amounts and present problems especially in heavy sections.

One point to be noted in Fig. 3 is the indicated reversal of the Mo₂C → Fe₂₁Mo₂C₁₁ reaction

under stress. This has been observed in CrMoV steels under creep exposure conditions. (3) It is not certain that it will occur in all Mo-containing steels.

Since the carbides are the source of strength in these steels, increasing the amount present should lead to higher strength. Specifically, high V should be and is effective. Unless done carefully, however, the increase in strength is always obtained at the expense of reduced creep-rupture ductility. This immediately raises the question of strength-ductility trade-off which is considered later in this paper. At this point, it is of interest to note that it does appear possible to obtain the strength increases while maintaining or even improving ductility. Examples are the addition of boron to a $1/2$ Mo steel (4) and of titanium and boron to a 1 Cr — 1 Mo — $3/4$ V steel (5). Gill *et al.* (6) in the author's firm have shown that small additions of aluminum and titanium can enhance the rupture ductility of high vanadium steels. Several mechanisms have been proposed for these effects. The Ti-B effects have been ascribed to a carbide denudation at grain boundaries while a scavenging and stabilizing of oxygen and nitrogen as oxides and nitrides have been suggested for the Al-Ti effect. These developments indicate that a better understanding of minor addition effects may lead to even further improvements.

The effects of minor elements in steels also need to be considered in relation to temper embrittlement. Heat-resistant steels often have to operate for long times in the temper embrittlement temperature range. This can lead to an increase in ductile-brittle transition temperature and, consequently, a reduction in fracture toughness at lower temperature. Recent work (7) has shown that susceptibility to temper embrittlement is increased by the presence of impurity elements such as phosphorus, antimony, tin and arsenic. The effect is particularly pronounced in the NiCrMo steels, but high-temperature steels such as CrMoV are not entirely immune to temper embrittlement. Clearly, a control on the impurity content must be exercised in selecting alloy steels for high-temperature applications.

In many cases, the selection of composition and microstructure is ultimately dictated by processing and fabrication factors specific to making a useful engineering component. For example, when heavy sections of CrMoV steels are welded and stress-relief heat treated only, cracking may occur in the heat-affected zone as well as in a weld metal of this composition. This is due to the precipitation of VC and is accentuated by high vanadium contents. Thus, there is a limit to useful vanadium contents when the parts must be welded.

The relation of composition to the homogeneity and soundness of castings is another example of composition selection from a producibility viewpoint. Fig. 3 shows the effect of one compositional factor, carbon content, on the amount of a specific type of casting defect in large casting of CrMo and CrMoV steels. This clearly shows that a 0.15 % C composition will have on the average less than one-fifth the defect volume of a 0.22 % C composition. As discussed previously, a reduction in carbon must be balanced against ferrite formation and reduced strength properties in thick sections.

12 % Cr Steels

Much of the preceding discussion concerning the metallurgical features of low-alloy steels also applies to the 12 % Cr class of steels. For example, the carbide reactions follow the general scheme of Fig. 2 if allowance is made for the high chromium content. The principles of achieving high creep-rupture strength in 12 % Cr steels follow closely those for low-alloy steels. However, several other things are different and need to be considered.

Due to the high chromium content, the heat treatable 12 % Cr steels have sufficient hardenability that they will transform to martensitic microstructures even at fairly slow cooling rates. Thus, composition selection from a hardenability standpoint is not a problem.

One of the compositional considerations required concerns delta ferrite. The basic 12 % Cr composition is close to the two-phase region and depending on alloying additions made, a stable (delta) ferrite may be formed whose presence is usually detrimental to transverse ductility properties. The influence of various elements in their tendency to increase or decrease delta

ferrite formation is usually expressed in terms of the chromium equivalent. During the course of developing an optimum composition for an alloyed 12 % Cr steel turbine rotor in the author's company, the chromium equivalent previously proposed was modified slightly (8). The resulting expression is :

$$\text{Cr Equiv.} = \% \text{Cr} + 6 (\% \text{Si}) + 4 (\% \text{Mo}) + 1.5 (\% \text{W}) + 11 (\% \text{V}) + 5 (\% \text{Nb}) \\ - 40 (\% \text{C}) - 2 (\% \text{Mn}) - 4 (\% \text{Ni}) - 2 (\% \text{Co}) - 30 (\% \text{N})$$

A study of various 12 % Cr steels indicated the following :

Cr Equiv.	Ferrite Formation
Below 10	Usually none
10 - 12	Occasional small amount
Above 12	Almost always present

The problem of optimizing and selecting a composition for high-temperature service is immediately evident. All elements which can form stable, growth-resistant carbides are also ferrite formers. Only a limited amount of nickel and manganese can be used to balance this effect since they tend to reduce high-temperature strength. The general approach that evolves is to use the lowest chromium content practical and the minimum amounts of carbide-forming elements, usually in combination, necessary for high-temperature strength.

When alloyed 12 % Cr steels are applied to heavy sections, several other limitations also need to be considered. High niobium tends to form eutectic carbides under slow solidification conditions which are very difficult to subsequently homogenize. Also, precipitation of carbides at grain boundaries can occur if the cooling rate from the austenitizing treatment becomes too slow. Such carbides tend to degrade ductility, fracture toughness and, to lesser extent, the high-temperature properties.

The nominal composition selected for turbine rotor forgings of the 12 % Cr-type steel illustrates the balance made among these various interacting considerations : (8)

C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	V	Nb	N	Cr Equiv.
0.17	0.7	0.25	0.45	10.6	1	0.2	0.07	0.07	6.3

Over 20 large forgings of this composition have now been used by the author's company with good success. The rupture strength at 540 °C (1000 °C) for these rotor forgings have averaged about 30 % higher than for the low-alloy 1 Cr — 1 Mo — 1/4 V composition. Some have been nearly 50 % stronger and even the lowest value has been above the best of the low-alloy composition. In addition, the modified 12 % Cr composition has exhibited advantages of increased rupture ductility plus higher strengths and better fracture toughness at low temperatures.

These results and the work of many other investigators show that considerably superior long time high temperature strengths are obtainable in the heat-treatable 12 % Cr steels compared to the low-alloy compositions. However, the reason for the superiority is not completely evident. Chromium is not a very effective solid solution strengthener, at least in binary iron-chromium alloys. Also, the martensitic structure generally obtained in the 12 % Cr steels would not be expected to be the optimum for long time high-temperature strength based on low-alloy steel experience. The basis must, therefore, lie in the dynamics of the carbide reactions. The role of chromium in forming the (FeCr)₃C form of cementite has been mentioned previously. Also, high chromium would further favour the reactions for the chromium-containing complex carbides indicated in Fig. 2. This tends to stabilize the Mo₂C to make it effective over a longer time period. In addition, the formation of Cr₂(C, N) supplies another strengthening mechanism. In summary, a broad and somewhat oversimplified generalization for the

better properties obtainable in the alloyed 12% Cr steels appears to be that the sequence leading to M_6C is minimized.

Consideration of strength and ductility characteristics

For applications where load-carrying ability is one of primary consideration, the selection of steels for their strength properties is an initial step. However, nearly equal attention needs to be devoted to the ductility characteristics of the steel for many applications. In most high-temperature machinery, high strains are almost certain to occur in some localized areas even though the overall strains are small. Satisfactory performance then depends as much on the strain capability of the material as it does on the strength properties. Since there is a general inverse relation between strength properties and ductility characteristics, the problem in the selection process becomes a balance between the two. For long time service applications, the problem is further complicated by the need to use extrapolated values for both of these quantities.

The extrapolation of strength properties is a difficult enough problem, but several usable methods are available although sufficient data do not exist to demonstrate a convincing superiority for any one of them. As a matter of interest, it may be noted that the author's firm generally uses the Larson-Miller time-temperature method. The method is being evaluated with long time tests on several steels as recently reported (9). For a CrMoV and a 12% Cr steel, the actual long time (30,000 — 60,000 hours) strengths have been within 10% of the predicted values. Ultimately, however, the usefulness and validity of any extrapolation method will have to be established for each kind of steel by sufficient long time test data.

By comparison, the extrapolation and prediction of high-temperature ductility and fracture characteristics is a much more difficult problem area. Examining the notched specimen behaviour of the material is one empirical basis for determining these characteristics. However, notched behaviour is quite dependent on specimen geometry and these effects need to be appreciated for proper interpretation. For example, notch sensitivity in rupture is often defined in terms of a "crossover" point between the notched and unnotched stress-rupture curves. This behaviour is obtained only if cylindrical, circumferentially-notched specimens are used. If a flat, sheet-type notched specimen is used, very little notch strengthening occurs and the notched strengths will always be less than the unnotched values.

A possible approach through which the geometrical effects of notches and stress concentrations on rupture behaviour could be related to ductility values obtainable on unnotched, uniaxial specimens has been described by Goldhoff (10). The elements of the approach are on elasto-plastic stress-strain analysis and a "limiting strain capacity" of the material. Continuing work on this approach indicates fairly good success in predicting notched specimen behaviour from unnotched behaviour for several high-temperature steels tested under various conditions. Even though an approach for analyzing notched stress-rupture behaviour is eventually attained, the need for extrapolating and predicting unnotched ductility characteristics will remain. In many high-temperature steels, rupture ductility goes through a minimum as the stress is decreased and rupture time increases. This minimum point occurs at longer times and tends to be lower in value with decreasing test temperatures. Goldhoff and Beattie (11) have suggested, at least for molybdenum-containing steels, that the ductility minimum occurs when the average velocity of mobile dislocations equals the rate of molybdenum migration to result in the dynamic precipitation of Mo_2C . Assuming a direct relation between dislocation velocity and creep rate, this hypothesis suggests a linear relationship between the logarithm of the creep rate for a ductility minimum and the reciprocal absolute temperature. Some data plotted in this manner are shown in Fig. 4. The creep rate is approximated in this plot by an average creep rate value obtained by dividing the rupture elongation by the rupture time at ductility minimum for each temperature. The data for the 1/2 Mo — B steel are from

Murray (12), the 1/2 Mo, CrMo and MoV steels from Glen (13), and the forged and the cast CrMoV steel data republished results from the author's company.

The estimated relation shown in Fig. 4 is based on the hypothesis mentioned above using constants and an activation energy appropriate to the diffusion of molybdenum in iron and estimates of the diffusion distance and the density of mobile dislocations. The specific values used to calculate the estimated behaviour were :

$$D_{\text{Mo/Fe}} = 0.142 \exp \left(- \frac{50,800}{RT} \right)$$

$$\text{Mo in solution} = 0.005 \text{ wt. \%}$$

$$\text{Diffusion distance} = 10^{-5} \text{ cm}$$

$$\text{Density of mobile dislocations} = 10^7/\text{cm}^2$$

$$\text{Burger's vector} = 10^{-8} \text{ cm}$$

An order of magnitude agreement between observed and estimated behaviour is indicated which is encouraging considering the many assumptions involved. It should be noted that Murray (12) has shown an approach similar to Fig. 4 in predicting long time ductility values ; the difference is that this method is for a specific level of ductility. If the treatment of ductility minima as in Fig. 4 proves to be generally valid, it can offer a means of extrapolating the minimum observed at higher temperatures and relatively short times to expected behaviour at lower temperatures and longer times. There is a need for more work in this area including also a more precise way of determining the minimum in strain capacity.

From a metallurgical standpoint, an understanding of the various factors that can affect rupture ductility is quite incomplete. The beneficial effects produced by a small addition of elements such as titanium, aluminium and boron have already been noted. A particularly perplexing problem is the variation sometimes observed among different heats of a nominally similar composition grade. This problem was recently experienced in rotor forgings made of the 1 Cr — 1 Mo — 1/4 V composition. A few forgings exhibited low ductility values even in relatively short time tests, although their compositions, microstructures and strength properties were undistinguishable from a large number of other forgings with high ductility values. Statistical analysis indicated that differences might be attributable to certain steelmaking variables. Specifically, it appeared that the low ductility forgings had been made under conditions that would tend to give inadequate deoxidation of the molten bath. Steel-making is certainly a complex process and cause and effects relations on properties are extremely difficult to establish. This point is mentioned primarily to emphasize that selection of steels for high-temperature service can eventually entail the details of the steel-making process in addition to composition and heat treatment.

High-temperature damage mechanisms in steels

One of the ways of achieving a better basis for selecting steels for high-temperature service is an improved understanding of the progressive changes and damages that occur in the material as they are exposed to steady and cyclic loading conditions. This understanding can show the direction for improving compositions and microstructures and for better methods of extrapolating and predicting properties.

Studies along this line are being conducted by the author's associates to characterize the changes that occur after long time exposure to stress. Techniques such as hot hardness testing and high sensitivity measurement are being used in combination with microstructural examinations to provide a full evaluation of the changes that occur. Fig. 5 shows results for changes in hot hardness behaviour of a 0.3 C — 1 Cr — 1 Mo — 1/4 V steel after exposure

to several stresses, temperatures and times. The hot hardnesses were measured at temperatures between 480 °C (900 °F) and 650 °C (1200 °F) with indentation times ranging between 20 and 2,000 seconds; these test conditions have been combined into a time-temperature parameter in Fig. 5. By examining the hot hardness over a range of test conditions instead of at one fixed test temperature and time, it is hoped that a better understanding of and a correlation with prior exposure conditions can be obtained. This should aid in providing a better basis for extrapolating properties from shorter time tests.

Measurement of density changes are being performed with the thought that they will provide information about void formation. Some preliminary results for a CrMoV steel indicate a small but significant decrease in the density when the creep strain reaches between two to three percent. This behaviour appears to be independent of the temperature but dependent on the stress used to attain this value of creep strain. If these density changes can be definitely correlated with metallographic evidence of void and/or crack formation as Day (14) has shown by his work on a CrMo steel, a usable definition of the limiting strain capacity of the steel may be possible. The correlations will very probably differ among steels but they should be helpful in making ductility extrapolation. The density changes are very small and a sensitivity and reproducibility better than one part in 10,000 is required to detect them. Low-cycle fatigue at high temperatures is a more complicated situation insofar as damage to the material is concerned. It is now recognized that cyclic life in the high strain regime is a function of both the strain range and the kind of cycle imposed. The latter effect is particularly evident when a hold time is imposed during the tension part of the cycle resulting in creep straining and stress relaxation. Thus, low-cycle fatigue damage in general can be expected to combine the elements of damage caused by fairly fast strain rates and by slow strain rates in the creep range.

One aspect of low-cycle fatigue damage that is currently being studied is the phenomenon of cyclic softening. In a CrMoV steel tested at 548 °C (1000 °F), a general trend of increased softening with an increase in cyclic strain range has been observed. In an effort to identify the nature of this softening, carbide extraction and weight measurements were made. The results suggest that carbide re-solution may be occurring for the high cyclic strain condition where the softening effect was most pronounced. An additional observation tends to support a re-solutioning hypothesis. A hardness increase was noted when a cyclically strained specimen was reheated to a temperature above the test temperature but below the original tempering temperature. This implies a re-precipitation of the carbides that had gone into solution. There are many more aspects of these effects that remain to be studied, but the results should lead to an improved basis for selecting steels for high-temperature cyclic service.

Conclusion

This paper has attempted to present some of the factors and considerations involved in selecting steels for long time high-temperature service where the predominant concern is for the mechanical properties. The need to select compositions and microstructures to meet mechanical strength requirements at low as well as high temperatures has been noted. Additional problems can be imposed by producibility requirements especially in heavy sections. The selection process is on a reasonably satisfactory basis with respect to strengthening mechanisms but less so with respect to the ductility characteristics in these steels. Some efforts to elucidate the damage mechanisms and thereby improve the basis for extrapolating and predicting long time service performance have been discussed.

Acknowledgment

The author is indebted to his associates for many helpful discussions in the preparation of this paper. In particular, the advice and critical comments of Dr R.M. Goldhoff were especially helpful.

BIBLIOGRAPHY

- (1) W. Stevens and A.G. Haynes : "The Temperature of Formation of Martensite and Bainite in Low-Alloy Steels", *J. Iron and Steel Inst.*, Vol. 183, 1956, pg. 349.
- (2) J.H. Woodhead and A.G. Quarrell : "Role of Carbides in Low-Alloy Creep Resisting Steels", *J. Iron and Steel Inst.*, Vol. 203, 1965, pp. 605-620.
- (3) R.M. Goldhoff and H.J. Beattie : Discussion presented at Symposium on Large Forgings, *ASTM meeting*, Lafayette, Indiana, June 1965.
- (4) K. J. Irvine, J. D. Murray and F.B. Pickering : "Structural Aspects of Creep-Resisting Steels", *Structural Processes in Creep, Spec. Report No. 70, Iron and Steel Inst.*, pp. 246-275.
- (5) P. G. Stone and J. D. Murray : "Creep Ductility of CrMoV Steels", *J. Iron and Steel Inst.*, Vol. 203, 1965, pp. 1094-1107.
- (6) R.F. Gill, L. D. Tote and J. Keverian : *U.S. Patent 3,291,655*, December 13, 1966.
- (7) D. L. Newhouse and H.G. Holtz : "Temper Embrittlement of Rotor Steels", presented at Symposium on Temper Embrittlement, *ASTM*, Oct. 3-4, 1967, Philadelphia, Pa.
- (8) D. L. Newhouse, C. J. Boyle and R. M. Curran : "A Modified 12 % Chromium Steel for Large High-Temperature Steam Turbine Rotors", presented at *ASTM Annual Meeting*, Lafayette, Indiana, June 1965.
- (9) R. M. Curran and D. P. Timo : "Heat Treated Steels for Elevated Temperature Service in Modern Large Steam Turbines", presented at Symposium on Heat Treated Steels for Elevated Temperature Service, *ASME*, New Orleans, La., September 1966.
- (10) R. M. Goldhoff : "Creep-Rupture Data : Testing and Application for Stress Concentration Design Criteria", *High-Temperature Properties of Steels, Pec. Report No. 97, Iron and Steel Inst.*, pp. 577-588.
- (11) R.M. Goldhoff and J.J. Beattie : "The Correlation of High-Temperature Properties and Structure in 1 CrMoV Forging Steels", *Trans. AIME*, Vol. 233, 1965, pp. 1743-1756.
- (12) J. D. Murray : "The Importance of Creep Ductility", presented at (*British Iron and Steel Inst.* meeting, Prague, Czech., Sept. 24-29, 1967.
- (13) J. Glen : "Some Additional Creep and Rupture Data on Mo, CrMo and MoV Steels", *J Iron and Steel Inst.*, Vol. 179, 1955, pp. 320-336.
- (14) R. V. Day : "Intercrystalline Creep Failure in 1 % CrMo Steel", *J. Iron and Steel Inst.*, Vol. 203, 1965, pp. 279-284.

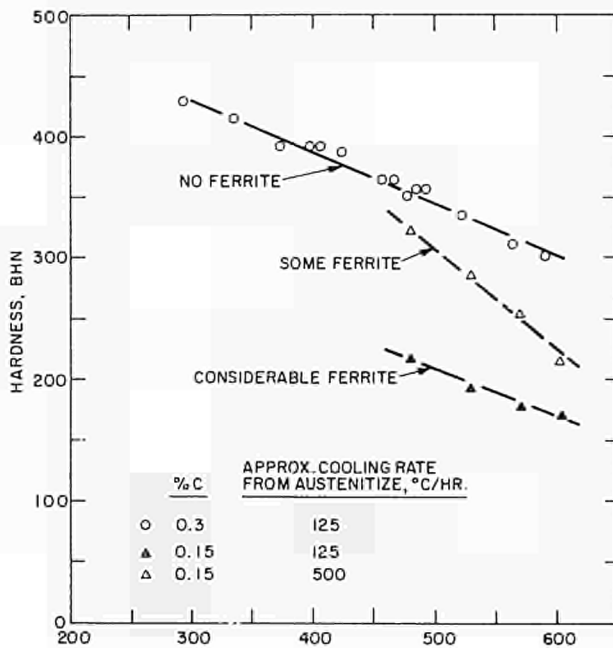
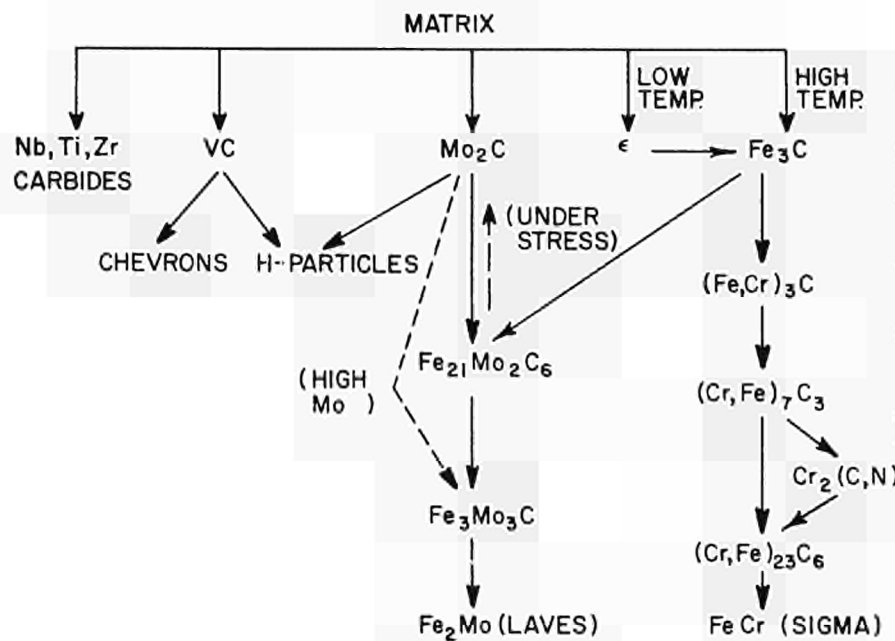
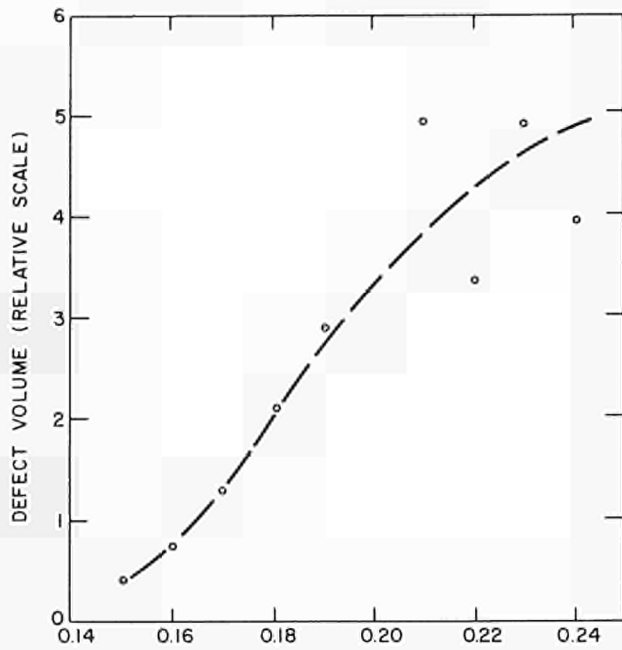


Fig. 1 — Effect of composition variations on the as-cooled hardness of CrMoV type steels



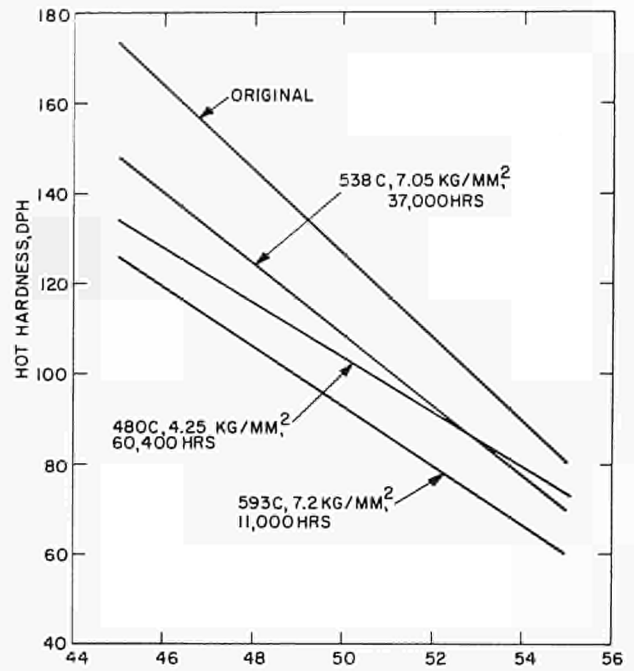
1. Ni, Si, Mn may alter kinetics but not carbide types
2. W acts similarly to Mo
3. At > 10 % Cr, 1 % V required for Vc
4. With high N, Mc may be M (C, N)
5. Nb, Ti, Zr carbides very difficult to solution

Fig. 2 — Outline of carbide reactions in heat-resistant alloy steels



Carbon content, percent (Mean of sample range)

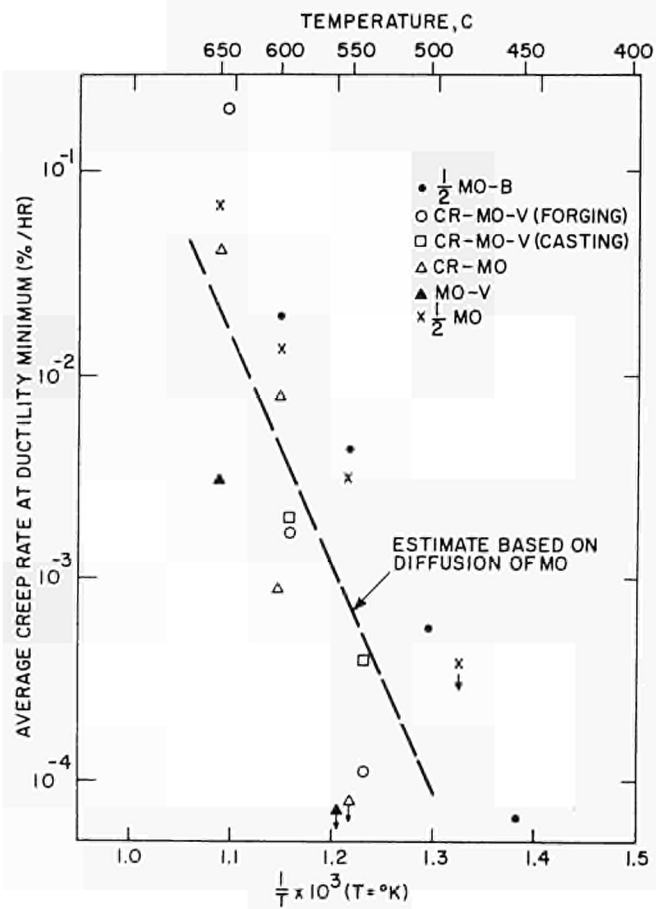
Fig. 3 — Trend curve for average volume of shrink and hot-tear defects in large castings of CrMo and CrMoV compositions—data from 74 castings



Tot hardness test temp-time parameter
($T + 460$) ($\log t + 35$); $T = ^\circ\text{F}$, $t = \text{seconds}$

Fig. 5 — Hot hardness behaviour of a 1 Cr-1 Mo — $\frac{1}{4}$ V steel after stresses exposure.

Fig. 4 — Temperature dependence of creep rate at ductility minimum for several molybdenum containing steels



Beiträge und Stellungnahmen der Kongressteilnehmer
Communications et interventions des participants
Comunicazioni e interventi dei partecipanti
Bijdragen en gedachtenwisseling van de congresleden
Delegates' papers and comments

Contribution by Mr C. EDELEANU

Remarks on paper on creep in the 500-600 °C region

We have received some very interesting information on a number of steels for use in the 500-600 °C region but I'm afraid I'm not much clearer on what I should do. Perhaps this demonstrates the communication gap which exists between those who sell steel and the technical people behind them and those who have to buy equipment. You will note first that what the customer buys is equipment and *not* steel and this is important. A Chemical Plant does not have to fly, or at least not deliberately, so that we, as buyers, do not consider weight as a prime consideration except under special circumstances. In general therefore, we can accept an increase in metal thickness if this is a cheaper way to obtain strength than by using a more expensive steel. This option available to us is even more interesting if, as it often is the case, it allows us to use a more common steel and a simpler one because one has to face the fact that the men who build chemical plants are not always as skilled as one may wish, and the people who have to maintain the equipment have a hard enough task without being faced with unnecessary problems. The easier a steel can be welded the more popular will it be. Perhaps it may also be of some help for people in the steel industry to know how one values long life in the chemical industry. In general, the accounting method takes into consideration interest on capital so that an item likely to last 11 years instead of 10 years is only valued at present day value as worth only 2 % more. Doubling life to 20 years will only be valued at something in the region of 15 % more whilst longer lives than that are hardly worth paying money for at present. This, coupled with the fact that correct stress values are seldom known and temperatures are rough and ready estimates, makes me wonder whether we are greatly interested in the very exact and careful comparisons being done between the various countries represented at this congress. Naturally if such work has some fundamental point to prove I have no objection to it but I am not at all sure that I would pay any extra for a steel just because it has been tested for 200,000 hours ! I moreover resent greatly the enormous amount of creep testing space devoted to tests in the region of 600° when, in practice, we have to make decisions for equipment working at say 900 °C on just a handful of results and most of them shorter than 1000 hours !

I know from previous experience that I will be accused of being against fundamental work and progress as a result of questioning the value of the accurate work being done with so much love and care, but accurate work has no value in itself and I have no idea what fundamental points are being investigated in this way. What I do know is that I want to make progress in fields beyond the present ones and I am happy to regard 600 °C as more or less a routine matter of only marginal interest unless the improvement involves a cut in price or in weldability. This naturally is only a point of view and not a question and I do not expect an answer from the authors but I do hope that they might perhaps think about it before making plans for the next research project.

Contribution by Dr J. GLEN
British Steel Corporation

A previous speaker suggested that the 100,000 hr. rupture strength need not be measured accurately. This is quite wrong for many reasons, but particularly because it is necessary to obtain a true comparison between different steels and to be able to develop new steels.

In this connection a sub group of ISO/TC17/WG10 with British secretariat has been given the task of collecting and analysing rupture data. For the first time in history about 15 different countries have pooled all their data on many commonly used steels.

The method of extrapolation used appears to be one which combines the best features of all the existing parametric methods and it is to be hoped that this method will be used as an ISO method.

Many of the test durations particularly from Germany exceed 50,000 hours and all the evidence leads to an interesting and very important conclusion. It seems clear that even if extrapolation by the best method is attempted with data less than 10,000 hours duration the extended 100,000 hr. strength can be more than 50 % too high. Even with 30,000 hour duration tests the 100,000 hr. estimates can be about 20 % too high. It is only with tests exceeding 50,000 hours that the estimates become reasonably reliable.

Many countries and many steelmaker catalogues give 100,000 hour rupture values and these vary markedly even for similar steels. It is wrong, however, for countries such as Germany and a few others including Britain, to be penalized because their rupture estimates are more accurate (and thus lower). The amount of data and its duration should always be quoted with any estimate and the user should use a lower factor of safety if the rupture data is of very long duration.

Until problems such as the above are dealt with it will be impossible to make real progress at ISO level.

With reference to the paper by Rinaldi on the rupture testing of welded joints it is important to note that with such tests failure may occur in the weld metal, the heat affected zone or the parent plate depending on the testing duration. If all the test points are plotted and extrapolated the answer may be wrong since three different materials are being tested. Thus long duration tests are essential.

Diskussionsbeitrag von Dr. A. RANDAK

Zu Ihrem Hinweis auf die Langzeitwerte darf ich sagen, daß wir sicherlich alle einstimmig der Auffassung sind, daß wir diese Langzeitwerte unbedingt benötigen. Ich möchte aber darauf hinweisen, daß die Herren Felix und Geiger in ihrem Bericht 100 000 Stundenwerte vorliegen haben. Darf ich fragen, ob von den Herren Verfassern jemand dazu Stellung nehmen möchte ?

Il signor Edeleanu ha accennato a particolari esigenze dell'industria chimica, relativamente facili da soddisfare, in quanto è vero che basta aggiungere del sovrametallo per impedire che le apparecchiature risultino troppo leggere. Mi sia permesso tuttavia di precisare che numerosi sono i materiali sviluppati negli ultimi quindici anni, ed in particolare negli ultimi cinque, proprio per far fronte a particolari esigenze industriali, che ritengo siano valide anche per l'industria petrolchimica; l'obiettivo di tali sviluppi è stato appunto l'alleggerimento degli impianti. Si è risolto così un problema particolarmente importante per le tubazioni, che sono sollecitate in maniera piuttosto complessa durante l'esercizio degli impianti ed alle quali si richiede perciò di resistere oltre alle condizioni normali di esercizio, anche agli shock termici ed alle pulsazioni derivanti dal lento ripetersi di cicli. In definitiva le tubazioni devono avere una determinata flessibilità. Quindi è chiaro che su questo argomento ci sarebbe molto da discutere; la miglior soluzione di progetto dipende dai casi singoli.

Sono perfettamente d'accordo con il signor Edeleanu quando egli invoca come unico fattore e criterio discriminante, il concetto dell'economia della costruzione e della gestione dell'impianto. Potrei essere ancora d'accordo con lui a proposito dell'opportunità che i materiali siano saldabili con facilità anche se si impiegano saldatori cattivi. Questo concetto va benissimo per la pratica, ma la tecnologia attuale sta sopprimendo questa idea. Gli attuali sviluppi infatti fanno intravedere la possibilità che i « saldatori cattivi » di un giorno in un non lontano avvenire facciano delle saldature che oggi richiedono l'intervento di saldatori di prima classe « super », con 20 anni di esperienza.

Pure importante mi sembra la questione della svalutazione degli impianti, sollevata dal signor Edeleanu. Le eventuali perplessità su questo punto dovrebbero tuttavia cadere di fronte al fatto, già da me ricordato dianzi, che l'industria, almeno in Italia, tende ad operare sempre in stretto contatto con gli utilizzatori.

Contribution by Mr L. M. WYATT

C.E.G.B., England

I would like to comment both on a matter in Dr Rinaldi's paper and also on an aspect of Dr Edeleanu's comments.

I agree with the discounted cost figures given by Dr Edeleanu that the present worth of eleven or twenty years life only represent 2% and 15% current worth respectively compared with the value of ten years life, *if you know what the life is*.

If you do not, and in particular if the life turns out to be nine years when you expected ten, the present worth of the cost to you *in unforeseen outage* may represent 1,000 or even 10,000 per cent, and may well swamp the cost of the creep tests.

It is in this context that I wish to refer to fig. 9 in Dott. Rinaldi's paper.

The two right hand diagrams show an extremely sharp boundary between a hard and a soft constituent in a weldment.

When creep takes place in such a component, and as stresses and temperatures increase, this may well occur; the effect is to impose a form of hydrostatic tension on the soft constituent which can lead to very premature failure.

The strain analysis techniques which are now being developed by the Research Department of the CEGB are beginning to reach the stage at which such premature failures can be predicted if the creep data is available. It is not the brittleness of the hard constituent that is important in creep, but the deformability of the soft component.

Risposta del dott. ing. F. RINALDI

La figura 9 si riferisce appunto al tipo di procedimento ritenuto non idoneo (saldatura in arco sommerso seguita da trattamento termico di normalizzazione e rinvenimento). Detto procedimento è stato scartato sia perché nel corso dell'indagine si era appurata l'esistenza di una zona infragilita (di cui ha parlato il relatore), sia anche perché sono state fatte considerazioni sul probabile comportamento di un simile giunto analoghe a quella giustamente esposta da M. Wyatt.

Diskussionsbeitrag von Herrn W.A. DERUNGS

Wenn ich ein Material haben will das auch bei unerwarteten Betriebs-schwierigkeiten, wie z.B. bei Temperaturschwankungen oder Druckschwankungen, so stabil wie möglich ist, bin ich manchmal ein wenig unsicher. Dies gilt besonders, wenn es um Legierungen geht, bei denen z.B. Vanadin und Wolfram hinzulegiert wurden, um dadurch die Kriechfestigkeit zu verbessern. Man übersieht dabei aber öfters das Absinken der Duktilität. Können Sie vielleicht als Hersteller einige Hinweise geben, worauf ich achten muß ?

Intervention de M. M. CAUBO

Les conclusions du travail intéressant effectué par les docteurs Félix et Geiger concordent remarquablement avec nos propres observations obtenues au cours de nos recherches effectuées sur un acier de composition assez voisine, acier dont il a été question dans la communication de M. P. Wagener.

Les conclusions de nos recherches reposent également sur des résultats d'essais de fluage de 80 000 heures et même de 120 000 heures réalisés sur de nombreuses coulées industrielles.

Il faut toutefois signaler deux différences entre ces deux études. D'une part, en ce qui concerne

la composition chimique, notre acier contient en plus du tungstène dont il a été prouvé que la présence est bénéfique en ce qui concerne la tenue à chaud. D'autre part, cette nuance d'acier est très sensible au traitement thermique qui consiste, dans notre cas, en une austénitisation à 975 °C, avec un refroidissement naturel à l'air pour des épaisseurs de 10 mm et moins, suivie d'un revenu à 710 °C. La vitesse de refroidissement après austénitisation a une influence particulièrement importante sur la tenue à chaud.

Serait-il possible à MM. Felix et Geiger de me préciser cette vitesse entre 970 °C et 500 à 400 °C, dans le cas de la trempe à l'huile qu'ils appliquent et ce en fonction de l'épaisseur du produit traité ?

Antwort von Dr.-Ing. W. FELIX

In unserem Bericht wurden die Querschnitte der dreiflügeligen Probekörper angegeben, wie sie der Wärmebehandlung unterzogen worden waren. Die nachträgliche rechnerische Kontrolle ergab, daß die Abkühlungsgeschwindigkeit dabei derjenigen eines Barrens von etwa 70 mm Durchmesser entsprach.

Herr Edeleanu hat auf die Bedeutung der Schweißbarkeit hingewiesen. Die Zusammensetzung mit 0,1 % C wurde gerade im Hinblick auf eine gute Schweißbarkeit gewählt. Damit ist allerdings auch eine gewisse Verminderung in der Durchvergütbarkeit in Kauf genommen worden, besonders im Hinblick auf den Anteil an voreutektoidem Ferrit im Kern großer Querschnitte. Wir glauben zwar nicht, daß ein etwas höherer Ferritanteil für die Langzeiteigenschaften besonders ungünstig ist, da durch die im Laufe der Zeit sich bildenden Karbidausscheidungen der Ferrit zum Träger der Warmfestigkeit wird.

Dagegen ist anzunehmen, daß bei großen Vergütungsquerschnitten die Raumtemperaturwerte unter den Vorschriften für Stahl 17 CrMoV 511 nach DIN 1742 liegen werden. Es bleibt abzuklären, bis zu welchen Querschnitten die niedrig gekohlte Type anwendbar ist.

Mit unserem Bericht über die Langzeitwerte eines niedrig gekohlten warmfesten CrMoV-Stahlgusses wollten wir kein Werturteil im Vergleich mit anderen Qualitäten, z.B. dem CrMoV-Stahlguß nach DIN 1742, verbinden.

Diskussionsbeitrag von Dipl.-Ing. H. DISSELMEYER

Hüttenwerk Oberhausen AG

Aus dem Beitrag „Selection of Steel for Steady and Cyclic Service at High Temperatures“ von Dr. Yukawa geht hervor, daß es für die Entwicklung von warmfesten Stählen sowohl hinsichtlich des Legierungsaufbaus als auch in bezug auf die Kombination von Eigenschaften keine Patentlösung gibt. Angesichts der Wechselwirkungen zwischen den mecha-

nischen Eigenschaften kommt es vielmehr, wie so häufig, darauf an, einen dem Verwendungszweck angemessenen Kompromiß zwischen Festigkeit, Zähigkeit, Sprödbbruchverhalten und Verarbeitungseigenschaften zu schließen.

Maximale Warmfestigkeitswerte und gleichzeitig hervorragendes Sprödbbruchverhalten erscheinen nach den bisherigen Erfahrungen unvereinbar. Diese Vorstellung wird durch die Ausführungen von Dr. Yukawa über die Eigenschaften unterschiedlich legierter luftvergüteter CrMoV-Stähle bestätigt.

Im folgenden soll kurz über die Kombination von mechanischen Eigenschaften berichtet werden, die man mit einem luftvergüteten MnNiMoV-legierten Stahl extrem niedrigen C-Gehalts erreicht.

Als Untersuchungsmaterial dienten ein 65 mm und ein 100 mm dickes Blech mit folgenden Gehalten an Legierungselementen :

C = 0,12 %	Mo = 0,31 %
Ni = 1,37 %	Mn = 1,34 %
Si = 0,44 %	V = 0,11 %

Die Wärmebehandlung dieser Bleche bestand aus einem Normalisieren bei 930 °C und einem anschließenden Anlassen bei 650 °C. Die Bainit-Bildungstemperatur des Stahls beträgt 595 °C. Abbildung 1 zeigt im Temperaturbereich von +20 bis +600 °C die für einen solchen Stahl typischen Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften.

Bei +20 °C besitzt der Stahl Streckgrenzen, die oberhalb 50 kg/mm² liegen, und Zugfestigkeiten von mehr als 65 kg/mm². Mit steigender Temperatur nimmt die Streckgrenze zunächst allmählich ab. Bei 400 °C liegen die Streckgrenzenwerte noch über 40 kg/mm². Ein stärkerer Streckgrenzenrückgang ist erst oberhalb 500 °C zu beobachten. Die Zugfestigkeit besitzt eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie die Streckgrenze, sie zeigt allerdings im Temperaturbereich von etwa 350 °C einen auf Ausscheidungsvorgänge zurückzuführenden Anstieg.

Die Bruchdehnungen und Einschnürungen sind im gesamten untersuchten Temperaturbereich bemerkenswert gut.

Von 380 °C ab ist für das Warmfestigkeitsverhalten die 100 000 Stunden-Zeitstandfestigkeit maßgebend. Bei 450 °C z.B. beträgt die 100 000 Stunden-Zeitstandfestigkeit 30 kg/mm².

Das Sprödbbruchverhalten des MnNiMoV-legierten Stahls geht aus Abbildung 2 hervor. Als Scharfkerbproben nach Schnad sowie der Drie Kerbschlagzähigkeitsprüfung mit ISO-V- und Scharfkerbproben nach Schnad sowie der Drop-Weight-Test gewählt. Im einzelnen ergeben sich folgende Kennwerte :

Die Übergangstemperatur an ISO-X-Proben beträgt etwa —60 °C. Die NDT-Temperatur liegt bei —40 °C. Der Übergang vom Zähbruch zum Sprödbbruch an mit 5000 mm/sec geschlagenen extrem scharfgekerbten KO-Proben erfolgt bei +20 °C. Aus dem letzten Ergebnis ist zu schließen, daß der Stahl oberhalb +20 °C als Crackarrester wirkt. Mit der Entstehung sich spröd ausbreitender Risse ist aufgrund der Ergebnisse an BO-Proben oberhalb —10 °C nicht zu rechnen.

Das Anlaßverhalten des Stahls ist in Abbildung 3 dargestellt. Zur Charakterisierung der Anlaßbehandlung, d.h. zur Kennzeichnung der gewählten Anlaßtemperaturen und Anlaßzeiten, ist auf der Abszisse der Larson-Miller-Parameter angegeben.

Anlaßbehandlungen, die einem Larson-Miller-Parameter von etwa 14 000 entsprechen, führen zu maximalen Streckgrenzen — und Zugfestigkeitswerten. Es ist bemerkenswert, daß der Festigkeitsgewinn zwischen $P = 13\,000$ und $P = 14\,000$ ohne Einbuße an Bruchdehnung und ohne Verschlechterung des Sprödbbruchverhaltens zustande kommt. Die Bruchdehnungswerte, die Übergangstemperaturen vom Zähbruch zum Sprödbbruch an KO-Proben sowie die NDT-Temperaturen bleiben im genannten Parameterbereich konstant.

Auch Langzeitglühungen zwecks Abbau von Eigenspannungen verschlechtern die Zähigkeitseigenschaften nicht, wenn sie den Parameterwert von 14 000 nicht wesentlich überschreiten. So kann man den Werkstoff ohne weiteres einer Langzeitglühung von 50 Stunden bei 575 °C unterziehen.

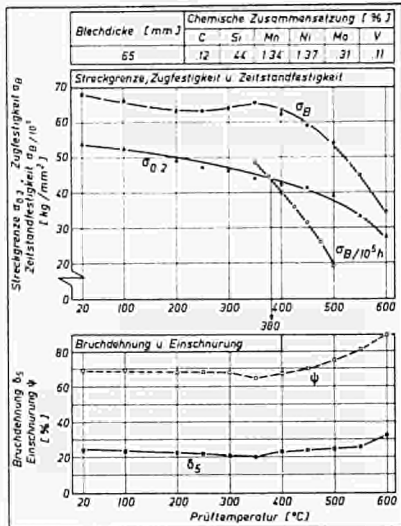


Abb. 1 — Welmonil (NiMoV-Stahl) Mechanische Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen

Abb. 2 — Welmonil (NiMoV-Stahl) Spröbruchverhalten

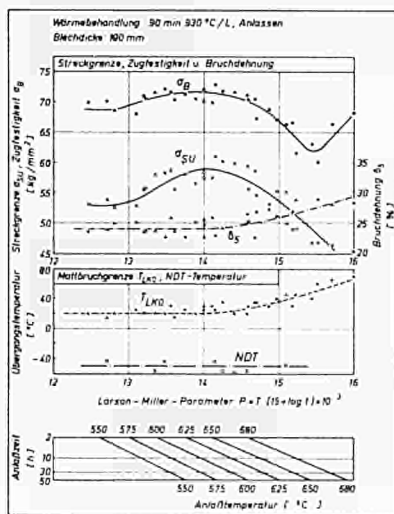
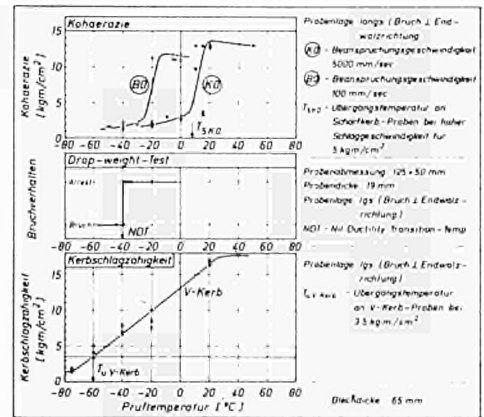


Abb. 3 — Welmonil (NiMoV-Stahl) Anlaßschaubild

Das Tieftemperaturverhalten von Gußeisenwerkstoffen

Die technische Entwicklung hat in zunehmendem Maße Gebiete erschlossen, die im Bereich zwischen Raumtemperatur und absolutem Nullpunkt liegen. Als „klassische“ Aufgabe der Tieftemperaturtechnik ist die Luftverflüssigung und -zerlegung anzusehen. Stahlwerke, Schweiß- und Schneidtechnik, Methan-Oxydation und andere chemische Prozesse stellen die wichtigsten Verbraucher von Sauerstoff dar. Der als Nebenprodukt anfallende flüssige Stickstoff findet bei der Ammoniaksynthese Anwendung. Darüber hinaus bietet sich ein Einsatz in zahlreichen Industriezweigen an. Auch bei der Zerlegung anderer Gemische als Luft werden der Tieftemperaturtechnik neue Anwendungsgebiete erschlossen.

Die Tieftemperaturtechnik bedient sich im allgemeinen der selben Bauteile wie die übrige Verfahrenstechnik. In Frage kommen Wärmeaustauscher, Kolonnen, Adsorber, Filter, Rohrleitungen und Armaturen.

Der Einsatz metallischer Werkstoffe in der Tieftemperaturtechnik setzt bestimmte physikalische und mechanisch-technologische Eigenschaften voraus. Das Hauptaugenmerk ist auf Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärme und ausreichende Duktilität auch bei tiefen Temperaturen zu richten. Eine Zusammenstellung wichtiger physikalischer Daten der herkömmlichen Tieftemperaturwerkstoffe und der hier zu betrachtenden Gußeisensorten läßt erkennen, daß die Kennwerte von Gußeisen und Temperguß durchaus innerhalb der Grenzen, die durch Kupfer und Aluminium gegeben sind, liegen (Tab. 1).

Hohe Wärmeleitzahlen ermöglichen einen wirtschaftlichen Wärmeaustausch, niedrige vermögen dagegen in gewissem Umfang den kalten und warmen Teil einer Kältemaschine zu trennen. Von den Gußeisenwerkstoffen werden letztere Forderungen durchweg erfüllt. Hervorzuheben ist das nickellegierte Gußeisen mit Kugelgraphit GGG-NiMn 23, dessen Wärmeleitzahl die von CrNi-Stählen unterschreitet.

Mit Ausnahme von Stahlguß stand für die Versuche ein breites Werkstoffband zur Verfügung (Tab. 2). Der sogenannte Weißguß ist durch GTW-40 und GTW-45 nach DIN 1692 vertreten. GTS-35 unterschiedlicher Zusammensetzung und GTS-55 geben die Eigenschaften von Schwarzguß wieder. GG-18, ferritisch geglühter GGL, GGL-NiCuCr 15 6 2, niedriglegierter GGL und Meehanite-Guß gehören zur Gruppe Gußeisen mit Lamellengraphit. Die Möglichkeiten einer Wärmebehandlung an Gußeisen mit Kugelgraphit gleicher Zusammensetzung werden durch ein Ferritisierungsglühen und durch Vergüten deutlich. GGG-NiMn 23 ergänzt das Bild durch seinen austenitischen Charakter. Obwohl der Werkstoff G-X 120 Cr 29 wegen seines für Gußeisen niedrigen Kohlenstoffgehalts von 0,93 % als hochlegierter Stahlguß anzusehen ist, sollte er als Sondergußwerkstoff mit einbezogen werden. Den Gefügebau einiger Werkstoffe gibt Abbildung 1 wieder.

Die Prüfung erstreckte sich über den Temperaturbereich von maximal +110 °C bis —196 °C und umfaßte den Zugversuch nach DIN 50109 für GGL, nach DIN 50149 für GT und DIN 50146 für alle weiteren Werkstoffe, auf die Härteprüfung nach Brinell, entsprechend DIN 50351, den Biegeversuch nach DIN 50110, den Kerbschlagbiegeversuch nach DIN 50115 und den Schlagbiegeversuch in Anlehnung an DIN 50115. Zum Kühlen der Zug-, Härte-, Schlag- und Kerbschlagbiegeproben stand eine handelsübliche Tiefkühlvorrichtung zur Verfügung. Nach eigenem Entwurf wurde ein Kühlbehälter für Biegeproben angefertigt, der Durchbiegungen bis 81 mm zuließ.

Die Auswertung der Zugversuche liefert die Zahlenwerte für Bruchspannung σ_B , Streckgrenze σ_s unabhängig von der Probenform-Bruchdehnung δ .

Ein geringfügiger Anstieg von σ_B und σ_s sowie relativ hohe Dehnungswerte auch bei tiefen Tem-

peraturen kennzeichnen das Verhalten des GTS-35 (Abb. 2). Für diesen Werkstoff mit kubisch-raumzentriertem Gitteraufbau ist jedoch im Temperaturbereich von -150°C mit einem Abfall der Dehnung zu rechnen (¹).

Mit einem Dehnungsverlust und einer Einengung des Fließbereichs bei tiefen Temperaturen ist das Verhalten von weißem Temperguß charakterisiert. Während bei GG-18 Zugfestigkeit und Streckgrenze gleiche Werte annehmen, die bei einem Absinken der Temperatur geringfügig kleiner werden, steigen diese für ferritisch geglühten GGL und niedriglegierten GGL an. Ein deutlich sichtbarer Fließbereich von $+20^{\circ}\text{C}$ bis -196°C deutet auf eine bessere Verformungsfähigkeit des Meehanite-Gusses gegenüber den herkömmlichen Gußeisensorten hin. Dehnungswerte lassen sich aufgrund der Probenform nicht ermitteln. Der nickellegierte GGL-NiCuCr 15 6 2 mit dem Handelsnamen Ni-Resist 1 weist bei Raumtemperatur eine Zugfestigkeit von 18 kp/mm^2 aus, die bis -196°C linear auf 32 kp/mm^2 ansteigt. Das Maximum der Streckgrenze wird mit 22 kp/mm^2 bei -120°C erreicht.

Einem Festigkeitsabfall ist Gußeisen mit Kugelgraphit im Gußzustand bei tiefen Temperaturen unterworfen (Abb. 3). Der Ausgangswert für σ_B bei $+20^{\circ}\text{C}$ sinkt um 25 % bei -196°C . Der Fließbereich ist bei Raumtemperatur am größten, und die Fließgrenze steigt bei tieferen Temperaturen an. In gleichem Maße wie die Zugfestigkeit nimmt auch die Dehnung ab. Durch die Ferritisierung ist zwar ein niedriger Ausgangswert für σ_B bei Raumtemperatur (42 kp/mm^2) gegenüber dem unbehandelten Gußzustand (54 kp/mm^2) erhalten worden, doch steigt die Bruchspannung bei -196°C auf 48 kp/mm^2 gegenüber 41 kp/mm^2 für den unbehandelten Werkstoff an. Der nicht unerhebliche Anstieg der für den Konstrukteur so wichtigen Streckgrenze als Bemessungsgrundlage ist mit einem bedeutenden Verlust an Dehnung verbunden. Das Vergüten von GGG-42 verbessert die Festigkeitswerte erheblich. Es werden mittlere Zugfestigkeiten von 92 kp/mm^2 und Streckgrenzen von 84 kp/mm^2 bis herunter zu -80°C erreicht. Nachteilig wirkt sich hier die große Streuung der Einzelwerte aus.

Als typischer Vertreter eines neuzeitlichen kaltzähen Gußeisenwerkstoffs ist GGG-NiMn 23 4 (Ni-Resist D-2 M) anzusehen. Während σ_B und σ_s mit sinkender Temperatur kontinuierlich von 50 bzw. 28 kp/mm^2 auf 70 bzw. 54 kp/mm^2 ansteigen, nimmt die Dehnung zunächst von 25 bis auf 30 % bei -120°C zu, um dann bei -196°C den Wert 14 % zu erreichen.

Ein ausgeprägtes Festigkeitsmaximum bei -30°C lassen die Kurvenverläufe für G-X 120 Cr 29 erkennen. Die Dehnung bleibt mit 1 % über den gesamten Temperaturbereich konstant.

Im Gegensatz zu den σ_B -Kurvenzügen steigen alle Härteverläufe mit abnehmender Temperatur an. Ein Zusammenhang zwischen σ_B und HB, wie dies für Stahl bekannt ist, besteht bei Gußeisenwerkstoffen offenbar nicht.

Dagegen läßt ein Vergleich der Zugfestigkeit mit der Biegefestigkeit aus dem Biegeversuch in zahlreichen Fällen einen linearen Zusammenhang erkennen. Im allgemeinen führt ein ferritisches Grundgefüge wie auch im Zugversuch zu einer Erhöhung der Bruchlast bei tieferen Temperaturen. Dieser Vorgang ist bei GGL, ferritisch geglüht, GGG-42, ferritisch geglüht, und GTS-35 zu beobachten.

Ein Absinken der Bruchlast konnte ebenfalls bei GG-18, GGG-42, GGG-42, vergütet, und Chromguß mit abnehmender Temperatur im Zugversuch festgestellt werden.

Zur Beurteilung des Verhaltens unter Schlagbeanspruchung sind nicht nur Schlagzähigkeitstemperaturkurven, sondern auch Bruchgefügeaufnahmen zu bewerten.

Die geringe Kerbempfindlichkeit der unlegierten und niedriglegierten Gußeisenwerkstoffe mit Lamellengraphit wird durch die nahe beieinander liegenden a_n - und a_k -Werte belegt. In keinem Falle übersteigen die Kurvenzüge die spezifische Schlagarbeit von $0,4\text{ kpm/cm}^2$. Mit sinkender Temperatur fallen die Werte leicht ab. Selbst bei niedrigen Ausgangswerten weisen Werkstoffe mit ferritischem Grundgefüge einen „Steilabfall“ auf. Die Zahlenangaben für ferritisch geglühten GGL verdeutlichen dies :

(¹) K. Wellinger : „Mechanische Eigenschaften metallischer Werkstoffe bei tiefen Temperaturen“, Industrieblatt (1959), S. 1.

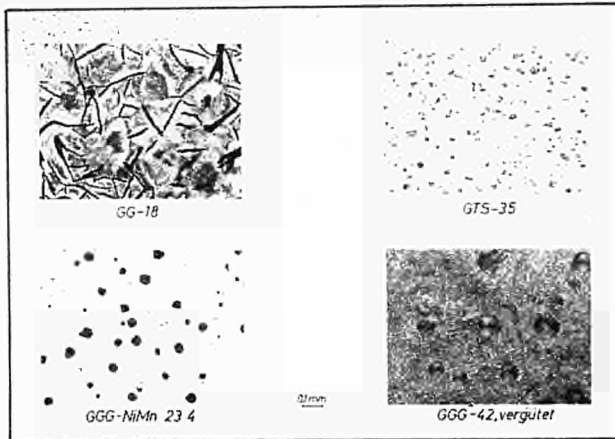


Abb. 1 — Gefügebau einiger Gußeisenwerkstoffe

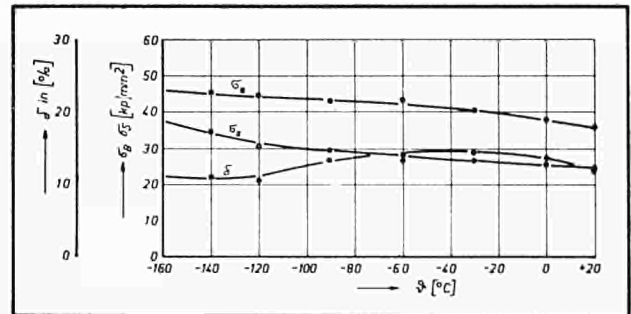


Abb. 2 — Zugversuch an GTS-35 abgewandelter Prüftemperatur

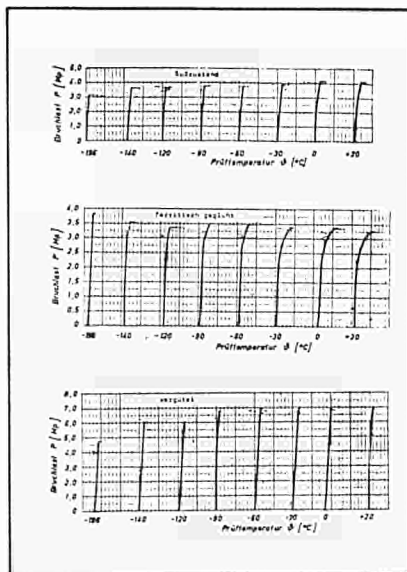
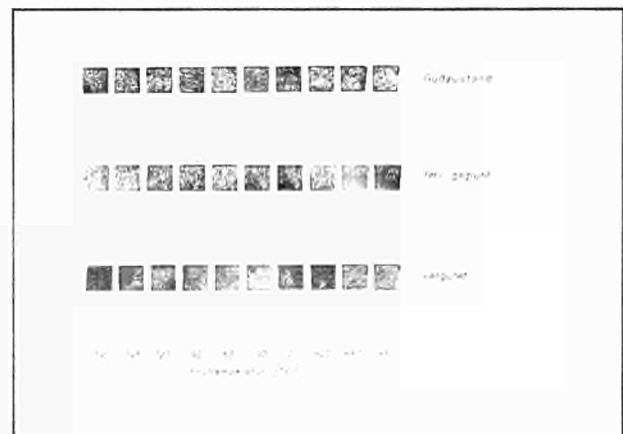


Abb. 3 — Kraft-Verlängerungs-Schaubilder von GGG-42

Abb. 4 — Bruchbilder von Schlagbiegeproben aus GGG-42



M. M. CAUBO
Chef de département
Centre national de recherches métallurgiques
Liège (Belgique)

Comportement aux températures comprises entre 575 °C et 600 °C d'un acier amélioré à 12 % de chrome

Introduction

Comme dans de nombreux autres domaines, les utilisateurs et les constructeurs tendent à augmenter la rentabilité des unités productrices en agissant sur divers facteurs dont un des plus importants est le rendement de l'installation. Puisque, à cet effet, les températures et pressions se sont accrues, il s'est avéré nécessaire de faire appel à des aciers alliés répondant aux différentes exigences imposées par les conditions de fonctionnement. Les aciers à 12 % Cr que nous désignerons comme appartenant à la classe A (12 % Cr + Mo), sont couramment utilisés pour la construction d'aubes, enveloppes de turbines, tuyauteries, etc., cependant, leur température de fonctionnement est limitée à 525 °C. C'est pour cette raison qu'a été étudié et mis au point au CNRM l'acier « B2 » qui entre dans la seconde classe des aciers à 12 % Cr (classe B - aciers à 12 % Cr, plus alliés). Ses excellentes propriétés satisfont aux exigences requises pour une utilisation jusqu'à 600 °C et même 625 °C de divers éléments de construction métallique qui sont soumis en plus des sollicitations mécaniques à des sollicitations d'ordre chimique.

C'est ainsi que les aubes d'entrée des turbines, travaillant à la température la plus élevée, doivent posséder une résistance au fluage suffisante, compte tenu du taux de déformation maximal de 0,1 à 0,2 % généralement admis en 100 000 heures. Les aubes de sortie, quoique moins sollicitées par la température, doivent résister à l'érosion, à la corrosion et à la fatigue. Elles doivent de plus posséder une excellente résilience et une sensibilité nulle à l'effet d'entaille. L'acier B2 que nous avons mis au point répond parfaitement à toutes ces exigences.

La tension de pose des goujons de turbines ne doit diminuer que modérément par relaxation, afin d'assurer l'étanchéité pendant tout le fonctionnement de l'installation, et de permettre de réduire le nombre de resserrages. De plus, la limite élastique à la température de service, des goujons de turbines, doit être élevée. Il en va de même en ce qui concerne la ductilité de l'acier, qui doit rester satisfaisante même après de longs séjours sous tension à la température de service.

L'acier prévu pour cet usage doit également se caractériser par une sensibilité nulle à l'effet d'entaille et une bonne ductilité lors de la rupture par fluage. Pour cette application également, l'acier B2 satisfait au mieux aux exigences requises. Son utilisation nous paraît également devoir être envisagée pour la construction de rotors forgés, de tuyauteries, etc.

La mise au point de cette nuance a été entreprise au CNRM en 1957 par l'étude préliminaire de 16 coulées de laboratoire repérées FB1 à FB16.

Ces différentes coulées se différenciaient par leur composition ainsi que par les différents traitements thermiques qui leur ont été appliqués. Après examens métallographiques assez poussés, il a été possible de mettre en évidence la supériorité de la coulée FB2 qui présentait la structure la plus favorable, notamment en ce qui concerne la résistance à la rupture par fluage. Les essais de fluage effectués ultérieurement ont confirmé cette supériorité de la coulée FB2. Cette supériorité s'est également manifestée par des valeurs plus élevées de résilience après séjour prolongé sans et sous tension à haute température.

Eu égard au volume important de résultats acquis tant sur les coulées de laboratoire que sur

les coulées industrielles, nous ne pourrions en présenter que l'essentiel, surtout en ce qui concerne les premières citées.

1. Résultats des recherches préliminaires sur coulées de laboratoire

Les différentes coulées de laboratoire (FB2, 3FB2, FB3... FB16) ont été comparées en ce qui concerne leurs caractéristiques mécaniques et la sélection s'est opérée sur la base des critères de qualité suivants :

- structure entièrement martensitique à la température ambiante après austénitisation ;
- tension de rupture par traction à la température ambiante de l'ordre de 80 kg/mm² ;
- bonne valeur de la résilience à la température ambiante, après séjours prolongés à la température de service, avec ou sans tension ;
- sensibilité nulle à l'effet d'entaille lors d'essais de rupture par fluage ;
- résistance à la rupture par fluage satisfaisante jusqu'à des températures de 625 °C ;
- bonne ductilité lors de la rupture par fluage.

L'analyse chimique des coulées FB2 et 3FB2 est donnée au tableau 1.

Tableau 1

Analyses chimiques des coulées industrielles

Coulées	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Nb	Ni	W	Co	Ti
B2	0,195	0,23	0,44	10,89	0,54	0,19	0,29	—	—	—	—
A1	0,131	0,34	1,17	11,65	0,88	0,44	0,39	0,74	—	—	0,34
A12	0,16	0,54	1,17	12,02	0,80	0,29	0,39	0,70	—	—	0,15
A34	0,145	0,48	1,36	11,52	0,80	0,53	0,42	0,12	—	—	0,26
LEB	0,185	0,30	0,66	12,35	0,51	0,24	—	0,63	—	—	—
AR2	0,21	0,48	0,52	12,55	0,05	—	—	0,29	—	—	—
AR20	0,15	0,31	0,48	12,30	0,02	—	—	0,51	—	0,61	—
AR2MV9	0,235	0,34	0,51	11,75	1,00	0,23	—	0,18	0,51	0,83	—
AR2M	0,145	0,20	0,41	12,00	0,99	—	—	0,79	—	0,96	—
TC	0,205	0,39	0,52	11,74	1,02	0,27	—	0,35	0,58	—	—

Analyses chimiques des coulées de laboratoire

3FB2	0,19	0,40	0,58	11,06	0,55	0,23	0,26	—	—	—	—
FB2	0,20	0,43	0,52	10,96	0,53	0,21	0,38	—	—	—	—

Les charges de rupture à température ambiante

après (austénitisation : 1100 °C — 2 h air (50 °C/min)
revenu : 725 °C — 5 h air

sont voisines de 80 kg/mm² et les valeurs de la résilience (Charpy V) mesurées à température ambiante après séjours de longue durée (5 000 h) à des températures de l'ordre des tempéra-

tures de service, restent très satisfaisantes comme en témoignent les valeurs indiquées au tableau 2.

Tableau 2

FB2 : Essais de résilience après séjour à 575 °C sous 12 kg/mm²

Durées de séjour heures	Résilience kgm	Aspect de la cassure	Duretés Brinell 2,5/187,5/10 converties en kg/mm ²
0	3,4	5	94,6
100	2,4	5	90,5
500	3,7	5	86,7
1 000	3,6	5	88,9
2 000	2,8	4	95
5 000	2,1	3	85,6

3 : cassure mi-cristalline, mi-fibreuse
 4 : cassure très fibreuse légèrement cristalline
 5 : cassure fibreuse

2. Résultats des recherches sur coulées industrielles en acier B2 (12 % CrMoVNB)

a. Composition

Les études préliminaires, réalisées sur les différentes coulées de laboratoire, ont conduit à préconiser, en fonction des résultats obtenus, l'élaboration de la coulée industrielle B2, dont l'analyse chimique est la suivante :

<u>C</u>	<u>Mn</u>	<u>Si</u>	<u>Cr</u>	<u>Mo</u>	<u>V</u>	<u>Nb</u>
0,195	0,44	0,23	10,89	0,55	0,19	0,29

Cette coulée industrielle ainsi que deux coulées de laboratoire, à savoir FB2 et 3FB2 ont été comparées, en ce qui concerne toutes leurs propriétés à chaud, à diverses coulées industrielles d'autre composition dont les repères et analyses figurent au tableau 1.

b. Influence des éléments d'addition

L'examen des effets des principaux éléments d'addition, dans les aciers à 12 % Cr améliorés, permettra de comprendre plus aisément les critères qui ont imposé le choix de l'analyse et du traitement thermique de la nuance B2, eu égard à la structure ainsi qu'aux propriétés mécaniques souhaitées. Parmi les facteurs structuraux les plus importants de ces aciers à 12 % Cr, nous citerons la ferrite delta, l'austénite résiduelle et les phases secondaires qui sont ou peuvent être présentes.

Ferrite delta

Lorsqu'elle apparaît à la suite du traitement thermique d'austénitisation, la ferrite delta subsiste dans la structure, après tout autre traitement thermique. Sa présence éventuelle dans les aciers à 12 % Cr modifiés dépendra, d'une part, de la température d'austénitisation et, d'autre part, des éléments d'addition. Certains chercheurs ont établi des équations permettant de prédire la

proportion maximale de ferrite delta susceptible d'apparaître dans tel ou tel acier à 12 % Cr modifié, en fonction des teneurs en nickel et chrome équivalents, qui peuvent être calculées suivant les formules :

Nickel équiv. = % Ni + % Co + 0,5 x Mn + 30 x % C + 0,3 x % Cu + 25 x % N.

Chrome équiv. = % Cr + 2 x % Si + 1,5 x % Mo + 5 x % V + 1,75 x % Nb
+ 1,5 x % Ti + 0,75 x % W + 5,5 x % Al.

Ces formules ne peuvent être appliquées que moyennant certaines réserves, car elles ne peuvent tenir compte des ségrégations et autres hétérogénéités chimiques. De plus, certains facteurs ne sont qu'approximatifs pour de multiples raisons. Si nous appliquons toutefois ces formules pour la nuance B2, nous obtenons pour le nickel équivalent : 6,9 % et pour le chrome équivalent : 13,7 %. Ces valeurs nous permettent de constater que la structure ne doit pas présenter de ferrite delta, ce qui a été vérifié.

La ferrite delta présente dans la structure de certains aciers à 12 % Cr entraîne, entre autres, une diminution assez sensible de la résilience et c'est principalement pour cette raison que nous avons limité les teneurs en chrome (11 %) et en molybdène (0,5 %) pour la nuance B2 que nous avons mise au point.

Certains des aciers à faible pourcentage en carbone (inf. à 0,15 %) auxquels notre acier a été comparé, et qui sont destinés à la construction de pièces moulées, contiennent du Co (coulées AR20 et AR2M). Cet élément gammagène a une influence qui équivaut pratiquement à celle du nickel en ce qui concerne la réduction du domaine de stabilité de la ferrite delta. Il permet donc d'équilibrer la composition des aciers à 12 % Cr, de manière à éviter la formation de ferrite delta sans augmenter la teneur en austénite résiduelle.

Austénite retenue

Elle peut être présente dans certains aciers à 12 % Cr modifiés. La proportion d'austénite retenue est fonction de la température de début de transformation martensitique « Ms » qui, elle, dépend des teneurs des différents éléments d'addition. Une partie plus ou moins importante de cette austénite retenue est généralement retransformée lors du traitement de revenu, ce qui confère alors à l'acier une charge de rupture à température ambiante plus élevée que celle mesurée avant revenu, au détriment toutefois de la résilience.

Les phases secondaires

Les phases secondaires susceptibles d'être observées dans les aciers à 12 % Cr améliorés sont nombreuses : carbures, sigma, alpha... Leur présence dépend de la nature et du pourcentage d'éléments présents en addition, du traitement thermique appliqué, ainsi que du temps et de la température de maintien en service. Nous rappellerons uniquement celles qui sont présentes dans la nuance B2 en insistant sur l'intérêt qu'elles peuvent avoir sur la résistance au fluage à haute température, compte tenu de ses éléments d'addition.

La phase sigma parfois rencontrée dans les aciers à 12 % Cr améliorés après des séjours prolongés à haute température n'est pas apparue dans la nuance B2 comme il était logique de le prévoir, eu égard à l'absence de ferrite delta et aux fortes teneurs en éléments tels le molybdène ou le cobalt qui en facilitent la formation.

Les éléments d'addition tels le molybdène, le vanadium, le niobium permettent, suite à un traitement thermique adéquat, l'obtention d'une précipitation uniforme dans la matrice d'un très grand nombre de carbures du type M₂X (*) de dimensions critiques, beaucoup plus stables que les carbures de chrome qui sont généralement du type Cr₇C₃. Leur évolution, lors de séjours sous tension à température élevée, est encore ralentie par ces mêmes éléments d'addition (Nb, Mo, V).

(*) M représente principalement le Cr.
X peut être le C ou le N.

Les températures de revenu utilisées pour ces aciers étant assez élevées, il apparaît également des carbures du type M_7C_3 et M_2C . L'obtention de bonnes caractéristiques de fluage résulte du choix de la température d'austénitisation et d'une température de revenu adéquates et telles que la précipitation soit importante et finement répartie dans la matrice. La formation de précipités du type M_2X est à favoriser au cours de ce traitement.

Les effets particuliers des différents éléments peuvent être résumés comme suit :

Le carbone : l'accroissement de la teneur en carbone favorise la précipitation des carbures de la forme M_2X et Cr_7C_3 .

Le molybdène : stabilise les phases du type M_2X et améliore considérablement la finesse des précipités ainsi que leur répartition. Il provoque un durcissement structural par formation de carbures de molybdène et également par le fait qu'il entre en solution solide. Si la teneur en molybdène fixée à 0,55 % dans la nuance B2 semble un peu faible, c'est uniquement pour répondre au compromis qui consiste à obtenir à la fois une bonne résistance au fluage à haute température et une bonne résilience à l'ambiante après séjour prolongé à haute température (voir chapitre propriétés mécaniques).

Le niobium : on peut considérer que tout le niobium est présent dans les différentes phases carbures sous forme de M_2X et parfois sous forme de NbC et Nb_4C_3 lorsque le traitement de revenu est élevé et après séjour à température élevée.

Le vanadium : cet élément se retrouve en grande proportion en solution solide dans la matrice métallique et réduit le taux de diffusion du carbone et donc stabilise les carbures précipités. Il forme également des carbures qui évoluent très lentement à température élevée, et qui dès lors, sont favorables à la résistance au fluage.

Les autres éléments d'addition rencontrés, tels le Ni - Mn - Si n'ont pas pour but d'améliorer les propriétés de résistance au fluage à chaud.

c. Traitement thermique

Les traitements thermiques appliqués à la nuance B2 ont été étudiés de façon à obtenir après austénitisation et revenu une structure entièrement martensitique exempte de ferrite delta, contenant de nombreux précipités fins, dispersés et stables. Le traitement thermique qu'a subi la nuance B2 est le suivant :

- austénitisation à 1100 °C refroidissement air ;
- revenu à 725 °C — 5 h refroidissement air.

Les valeurs des résiliences correspondant à ce traitement sont excellentes. La température d'austénitisation à 1100 °C a été choisie de façon à mettre en solution dans l'austénite tous les carbures et autres précipités présents, tout en gardant une marge de sécurité suffisante pour éviter l'apparition de ferrite delta. Le revenu à la température de 725 °C confère à l'acier B2 une charge de rupture de l'ordre de 80 kg/mm² et une résilience (Charpy V) à la température ambiante élevée et égale à 10 kg.m/cm².

d. Propriétés physiques

Certaines propriétés physiques n'ont pas encore été déterminées pour la nuance B2. Nous avons cependant trouvé utile de donner dans ce rapport les valeurs extrêmes de la plupart des propriétés déterminées pour la majorité des aciers à 12 % Cr améliorés.

- Poids spécifique 7 800 kg/m³
- Point de fusion 1 425 à 1 510 °C.

Coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique linéaire des aciers à 12 % Cr varie très peu d'une nuance à l'autre et est beaucoup plus faible que celui des aciers inoxydables austénitiques. Ce faible coefficient d'expansion thermique, associé à un coefficient de conductibilité thermique élevé donnent aux aciers à 12 % Cr un grand avantage sur les aciers inoxydables austénitiques en ce qui concerne l'importance des tensions thermiques ainsi que la résistance aux tensions dues aux déformations thermiques. Ce coefficient est égal à $-9 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ à 100°C et $-12 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ à 700°C .

Coefficient de conductibilité thermique

Les coefficients de conductibilité thermique des aciers à 12 % Cr possèdent des valeurs intermédiaires entre celles des aciers faiblement alliés et des aciers inoxydables austénitiques. Ils varient peu avec la température et sont de l'ordre de 0,06 à 0,07 cal/cm.s.°C.

Résistance à la corrosion et l'oxydation

Les aciers à 12 % Cr améliorés possèdent une bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation. Elle est au moins égale à celle des aciers à 12 % Cr conventionnels. Il faut cependant remarquer que la résistance optimale à la corrosion est fonction du traitement thermique ; le traitement de revenu devra être réalisé soit au-dessous de 425°C soit au-dessus de 550°C (ce qui est le cas pour la nuance B2). En effet, lorsque le revenu est pratiqué entre 425°C et 550°C , la structure est sensible au phénomène de corrosion sous tension.

Module de Young

Le module de Young des aciers à 12 % Cr décroît de façon régulière avec l'élévation de la température. Le tableau 3 fournit, pour différentes températures, les valeurs moyennes de ce dernier.

Tableau 3

Module déterminé par l'essai de traction

	100	200	300	400	500	600	650
E : Kg/mm ² × 10 ³	21,75	21,45	20,80	19,80	18,60	17,00	15,80

e. Propriétés mécaniques

Caractéristiques mécaniques à température ambiante

Les propriétés mécaniques de la coulée B2 sont les suivantes :

Charge de rupture	Limite élastique	Allongement %	Striction %	Résilience Charpy V
74 kg/mm ²	58,5 kg/mm ²	20	64	10,2 kgm/cm ²

La plupart des autres coulées possèdent une charge de rupture de l'ordre de 80 à 90 kg/mm², valeur conforme à ce qui est généralement souhaité pour les aciers destinés à la fabrication de boulons et organes mécaniques utilisés aux hautes températures.

Certaines coulées présentent cependant des propriétés un peu différentes :

— acier de la série A (1 - 12 - 34)

La charge de rupture est comprise entre 92 et 107 kg/mm². Les valeurs de résilience à 20 °C sont particulièrement basses. Il est à remarquer que les températures de revenu de ces aciers sont relativement plus faibles que celles utilisées pour les autres coulées.

— acier « TC »

Pour lequel la charge de rupture à la température ambiante de 92 kg/mm² et la résilience sont encore acceptables.

Fragilité

Les essais de résilience, effectués sur l'acier B2, ont permis de déterminer les courbes de transition pour trois traitements thermiques différents, à savoir :

- (a) 1100 °C — 2 h ; 725 °C — 5 h
- (b) 1100 °C — 2 h ; 725 °C — 2 h
- (c) brut de laminage suivi de 725 °C — 24 h

Les courbes de transition sont représentées à la figure 1. On peut remarquer la similitude des courbes de transition pour les deux traitements dont le revenu est de 5 à 24 h à 725 °C, par contre pour le traitement dont le revenu n'est que de 2 h à 725 °C ; la courbe de transition est déplacée vers la droite par rapport aux précédentes. C'est pour cette raison, entre autres, que le traitement de revenu de 5 h à 725 °C a été choisi pour l'acier B2.

Caractéristiques mécaniques aux températures élevées.

Les limites élastiques conventionnelles à 0,2 % ont été mesurées à diverses températures sur l'acier B2 et figurent au tableau 4.

Tableau 4

Limites élastiques à 0,2 % (kg/mm²)

	300 °C	400 °C	500 C°
Limite conventionnelle à 0,2 % (1)	49,5	44,5	39,9

(1) Essais doublés et effectués selon la recommandation ISO R 205

Fragilisation par vieillissement à température élevée

Des échantillons des différentes nuances d'aciers étudiés ont été maintenus à température élevée (575 °C et 625 °C) durant des temps échelonnés entre 0 et 10 000 heures. Des essais de résilience à température ambiante (20 °C) ont alors été réalisés (Charpy V) sur ces échantillons. Les valeurs sont portées pour la nuance B2 à la figure 2.

Les excellentes valeurs de la résilience, à savoir 7 kgm/cm² et 10,7 kg/cm² obtenues respectivement à 575 °C et 625 °C, confirment l'intérêt de la nuance B2. Certains essais du même type ont été effectués sur l'acier TC de même nuance que l'acier ARMV9 mais à des températures inférieures ; les résultats figurent au tableau 5. On remarquera que pour cet acier, la résilience est insuffisante.

Les résultats obtenus sur coulées industrielles B2 confirment bien les résultats préliminaires obtenus sur coulées de laboratoire (FB2 et 3FB2). Il en est de même en ce qui concerne les

conclusions que l'on peut tirer, notamment sur la fragilisation de certaines nuances telle la nuance TC contenant plus de molybdène que la nuance B2.

Tableau 5

Acier TC — Évolution de la résilience après séjour à 550 °C

Durée de séjour	Résilience kgf.m (Charpy V)	Aspect de la cassure	Dureté HB convertie en charge de rupture kg/mm ²
0	4,5-5,7	2	93
100	3,6-3,5	1	92
1 000	1,9	1	101
5 000	2,0-2,0	1	95
8 000	2,8-2,9	1	94
10 000	2,9-2,8	1	94
1 : cristalline 2 : cristalline, légèrement fibreuse			

La coulée AR2MV9, dont la teneur en molybdène est de l'ordre de 1 % et celle en carbone de l'ordre de 0,23 %, se révèle moins favorable en ce qui concerne l'évolution de la résilience au cours du vieillissement. Le durcissement structural qui se produit au cours du temps et qui est dû à la précipitation de carbures de molybdène et de vanadium apparait bien comme responsable de ce comportement. Il semble également que la valeur du rapport teneur en carbone sur teneur en éléments carburigènes (en particulier Mo) doit être prise en considération ; en effet la coulée AR2M pour laquelle Mo = 1 % et C = 0,143 % se comporte nettement mieux au cours du vieillissement que la coulée précédente.

Essais de fluage

Quelques essais de fluage ont été effectués sur les coulées des types B2 et TC aux températures de 575 °C, 600 °C, 625 °C et 650 °C. Bien que l'essai le plus long atteigne 35 000 heures à 575 °C, l'état d'avancement global ne permet pas encore d'effectuer des extrapolations précises à 100 000 heures. Nous avons cependant repris les résultats obtenus (tableau 6) ainsi que les extrapolations graphiques : (linéaires en diagramme log-tension/log temps).

Tableau 6

Acier B2 : 1100 °C – 2 h air – 725 °C – 5 h air

Essais de fluage

Température °C	Tension provoquant 0,5 % d'allongement total		Tension provoquant 1 % d'allongement total	
	10 000 h	20 000 h	10 000 h	20 000 h
575	11,5	9,5	13	11
600	8,6	7,4	9,3	8,1
625	5,5	4,6	6,2	5
650	3,7	—	4,6	—

Pour l'acier TC, les essais effectués permettent d'estimer à 17,5 kg/mm² la tension provoquant 1 % d'allongement total par fluage à 545 °C en 10 000 heures.

Essais de rupture par fluage

Les essais de rupture par fluage ont été réalisés sur la nuance B2 et les autres nuances y comparées ; une bonne partie d'entre eux sont toujours en cours et ont atteint à l'heure actuelle des durées variant entre 15 000 et 35 000 heures. Compte tenu du nombre important de résultats acquis, nous n'avons pu les reprendre tous sous forme de tableaux et de diagrammes. Seuls les résultats obtenus sur les nuances B2, FB2 et 3FB2 à 575, 600 et 625 °C ont pu être reportés (voir figure 3).

Tableau 7

Caractéristiques en 10⁴ h et 10⁵ h des essais de rupture par fluage

Coulée	575 °C		600 °C		625 °C	
	10 000 h	100 000 h	10 000 h	100 000 h	10 000 h	100 000 h
FB2	(17,9)	—	(14,5)	—	—	—
3FB2	(17,6)	—	(12,6)	—	10	—
B2	16,5	(11,0)	11,5	(7,0)	8	—
X22CrMoVW21	14,0	11,0	8,0	5,0	—	—

(. . .) = valeurs extrapolées

Stabilité thermique

Cette caractéristique correspondant à un adoucissement et à un état de non-fragilisation en service, est d'une importance particulière en ce qui concerne les domaines d'application de l'acier B2.

Nous avons déterminé cette importante caractéristique par des essais de longue durée de deux types différents :

— Allongements à la rupture :

Les valeurs d'allongements mesurés sur toutes les éprouvettes après rupture par fluage, caractérisent la ductilité de l'acier pour de très longs maintiens à température élevée et sous charge.

Le graphique de dispersion établi à partir de tous nos résultats démontre l'excellente ductilité de l'acier B2 (voir fig. 4).

— Essais sur éprouvettes entaillées

En parallèle avec les essais sur éprouvettes à fût lisse, des essais sur éprouvettes entaillées ont été menés avec des tensions identiques à 575, 600 et 625 °C (rapport de section : 2/1 ; angle d'entaille : 60° ; rayon à fond d'entaille 0,25 mm), de manière à vérifier la sensibilité des aciers à l'effet d'entaille. Tous les résultats obtenus ont été portés sur le diagramme, figure 4. Ils montrent à suffisance l'absence de fragilisation ; le rapport des tensions de rupture des éprouvettes entaillées aux tensions de rupture sur éprouvettes lisses est supérieur à l'unité.

f. Conclusions

Les études réalisées à ce jour sur les coulées de laboratoire et surtout sur la coulée industrielle B2 ont permis de déterminer les principales propriétés de ce nouvel acier à 12 % Cr modifié dont les excellentes valeurs satisfont aux exigences requises pour l'utilisation à haute température (600 °C) en présence de sollicitations mécaniques et chimiques.

Les tensions de rupture par fluage extrapolées à 100 000 heures ont été déterminées avec prudence grâce à des essais dont la durée a dépassé actuellement 35 000 heures. Cependant afin de mieux préciser ces valeurs nous poursuivons ces essais de rupture par fluage. Il nous paraît utile dès à présent d'envisager des applications industrielles de cet acier ce qui permettrait d'entreprendre des essais complémentaires sur de nouvelles coulées industrielles.

Remerciements

Nous tenons à remercier M. Bihet, directeur du CNRM, et M. Lagasse, ingénieur en chef, dont les conseils avisés nous ont permis de réaliser cette étude.

Nous remercions également M. Mathonet, ingénieur, chargé de recherches au CNRM qui nous a aidé dans la préparation de cette communication.

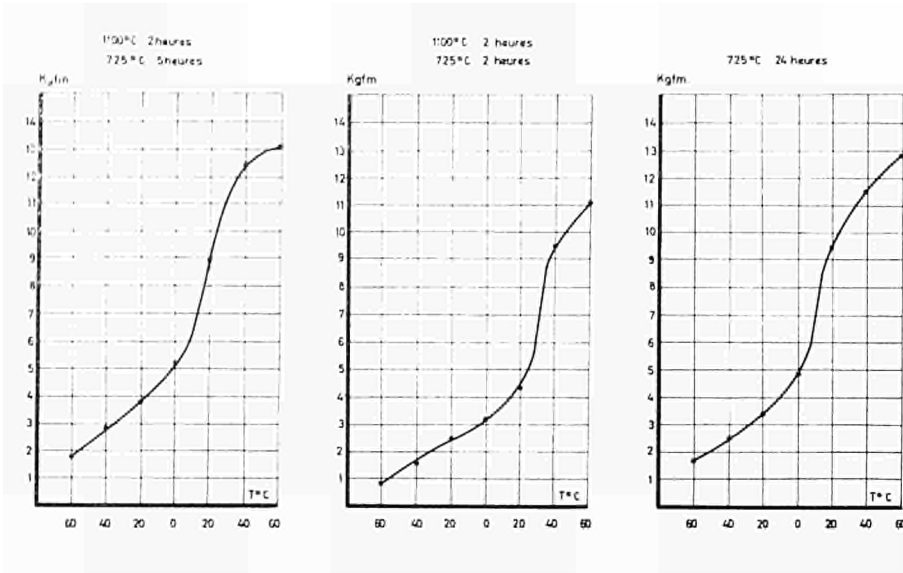


Fig. 1 — Courbes de transition

- ① 1100 °C - 2 h. - 725 °C - 2 h
- ② 1100 °C - 2 h - 725 °C - 5 h.
- ③ 725 °C - 2 h

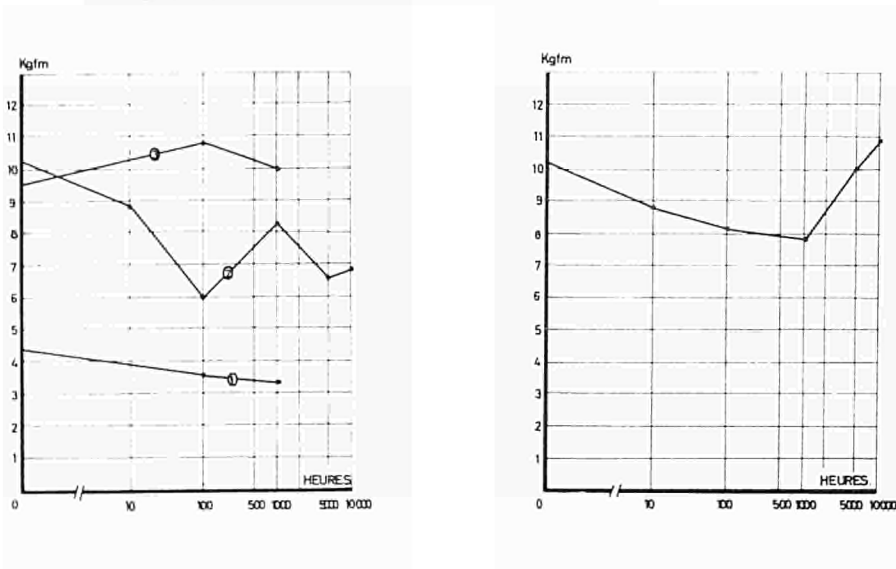


Fig. 2 — Résilience après séjour à température

- ① 1100 °C - 2 h - 725 °C - 2 h
- ② 1100 °C - 2 h - 725 °C - 5 h
- ③ 725 °C - 2 h

Fig. 3

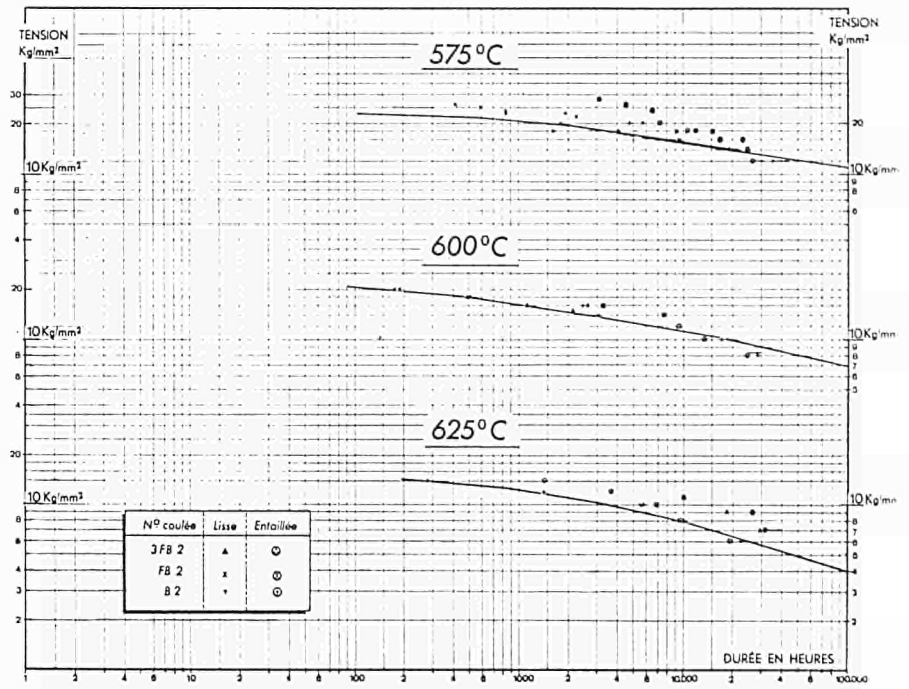
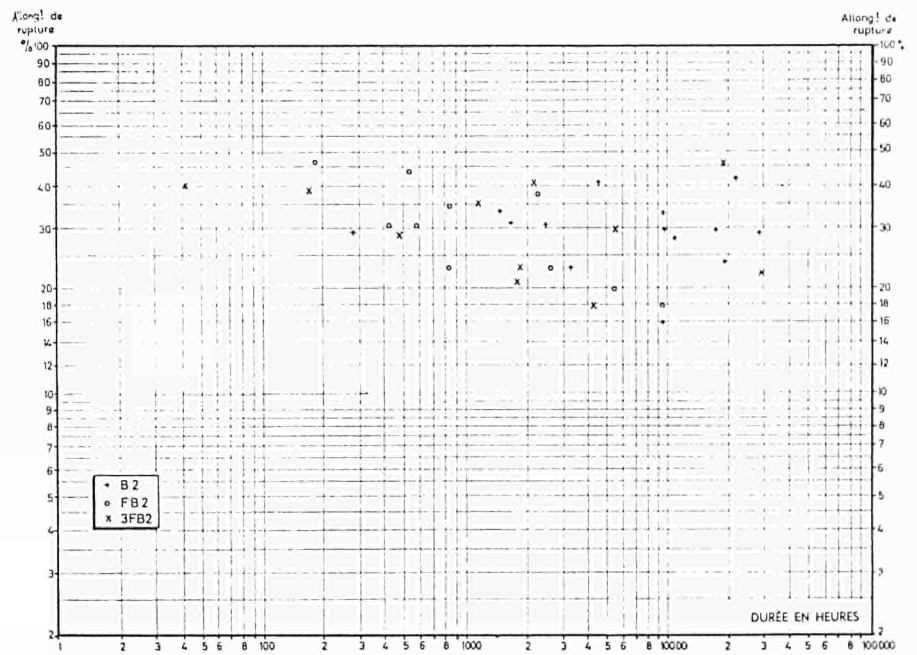


Fig. 4



*Dr. E. J. DULIS
Director of Research
Crucible Steel Company
Pittsburg (USA)*

*M. L. HABRAKEN
Professeur associé à l'université de Liège
Ingénieur en chef au Centre national
de recherches métallurgiques
Liège (Belgique)*

Aciers inoxydables martensitiques à durcissement structural

1. Introduction

La nécessité de disposer d'aciers inoxydables présentant une résistance mécanique élevée apparaît de nos jours de plus en plus fréquemment dans les industries, ou interviennent à la fois la pression et la température, ce qui est souvent le cas dans l'industrie chimique moderne.

Pour satisfaire ces exigences, le métallurgiste s'efforce de trouver des aciers à résistances mécaniques très élevées, équivalents aux aciers NiCoMo, dits à vieillissement structural de la martensite (1), présentant une résistance à la corrosion égale ou supérieure à celle des aciers classiques à teneur élevée en chrome.

La résistance mécanique élevée à la température ambiante (150 kg/mm² ou 225 ksi), grâce aux connaissances acquises, pourra être obtenue par le revenu ou le vieillissement d'une microstructure à grains fins. Toutefois, il est nécessaire que les phases précipitées soient stables aux températures élevées.

Afin d'éviter la fragilité inhérente à la structure martensitique à haute teneur en carbone et avoir une ductilité suffisante, il est nécessaire de réduire la teneur en carbone de l'acier et de ne pas dépasser 0,15 %. Dans ces conditions, une résistance mécanique élevée ne peut être obtenue par la précipitation de carbures, mais par celle de composés intermétalliques. Ces composés apparaissent au cours de traitements de vieillissement, à des températures plus élevées. Le comportement de l'alliage à chaud est amélioré par sa meilleure résistance au survieillissement.

On est ainsi amené à additionner à une matrice métallique de base Fe- 13 à 15 % Cr, 0,05 à 0,15 % C :

- des éléments gammagènes, afin d'obtenir une structure martensitique à basse teneur en carbone,
- des éléments qui provoquent avec le fer ou un des éléments d'alliages présents, des composés intermétalliques.

Il convient toutefois que le chrome ne participe pas dans une proportion trop grande à la précipitation, afin de ne pas modifier exagérément la résistance à la corrosion.

Parmi les éléments favorables pour assurer la structure martensitique, le cobalt peut être retenu car son influence gammagène est relativement importante sur un alliage FeCr (2). De plus, il diminue moins la température M_s de transformation martensitique que d'autres éléments (3). Il permet ainsi d'avoir une structure qui, après revenu, est pauvre en austénite résiduelle.

Les éléments favorisant la précipitation de composés intermétalliques sont plus difficiles à déterminer. En effet, jusqu'à présent on ne connaît qu'imparfaitement les types de composés : phases de Hume-Rothery, de Laves, ordonnées, sigma... que l'on peut obtenir, pas plus d'ailleurs que leur condition exacte de formation (4). Aussi la mise au point d'alliages en

ce qui concerne ces précipités est encore guidée par l'empirisme. Toutefois, on peut penser au molybdène, wolfram, titane, aluminium, cuivre, beryllium, ... Il y a lieu cependant de tenir compte de ce que certains de ces éléments alphas contrebalancent l'effet gammagène du cobalt.

Sur ces bases, on peut donc chercher à réaliser des aciers équivalents aux aciers à vieillissement structural du type FeNiCoMo, et par exemple des aciers à base de FeCrCoMo ou W.

2. Les aciers martensitiques inoxydables

Plusieurs sociétés métallurgiques ont, ou ont eu, au cours des dernières années dans leur programme de mise au point d'alliages, des travaux visant la réalisation d'aciers ou d'alliages ferreux du type FeCrCoMo.

Vers 1957, la Crucible Steel Company, cherchant à réaliser des aciers présentant des propriétés élevées à haute température, essaya d'introduire du molybdène, et du cobalt dans un acier martensitique au chrome. Ces travaux conduisirent au développement d'un acier à 0,35 % C, 8 % Cr, 6 % Mo, 7 % Co. La teneur en chrome étant trop faible pour assurer une résistance à la corrosion satisfaisante, l'acier n'a pu atteindre un développement commercial. Les résultats acquis ont montré toutefois l'intérêt d'introduire simultanément du cobalt et du molybdène pour améliorer la résistance mécanique (5), (6).

Des travaux ultérieurs permirent à la Crucible Steel Company de modifier la composition initiale et de développer parmi de nombreuses compositions, l'alliage AFC-77 (Air Force/ Crucible), contenant 0,15 % C, 14,5 % Cr, 5 % Mo, 13,5 % Co, 0,5 % V et 0,05 % N. Cet acier a fait l'objet de nombreuses recherches en vue de déterminer le rôle de différents éléments, ainsi que les propriétés mécaniques après différents traitements thermiques et même thermomécaniques (7), (8).

D'autres compositions ont par ailleurs été retenues : l'acier AFC-260 à très basse teneur en carbone : 0,07 %, contenant 15,5 % Cr, 1,8 % Ni, 13 % Co, 4,5 % Mo, 0,15 % Nb est un acier semi-austénitique à durcissement structural (9).

A peu près à la même époque, Hammond de la Société Allegheny Ludlum, présentait un acier dénommé AM-367 à très basse teneur en carbone (0,03 %), une faible teneur en molybdène (2 %) et jusqu'à 15 % de cobalt et 3,5 % de nickel (10,11).

Plus récemment, la Carpenter Company a développé les aciers Pyromet X12 et X15, dont la composition est donnée au tableau 1. Ils présentent encore une combinaison de molybdène et de cobalt (12).

En Grande-Bretagne, Jessop Saville Ltd et Samuel Fox Ltd développèrent également de tels aciers, où toutefois la teneur en molybdène et/ou wolfram était inférieure à 2 %.

D'autres firmes encore développèrent des aciers où l'on retrouve cette combinaison CoMo, mais parfois pour des teneurs en éléments Co et Mo nettement plus faibles. Nous donnons l'ensemble des compositions rencontrées au tableau 1 (13).

Dans cet article, nous chercherons à établir les mécanismes de durcissement de ces aciers. Nous analyserons ensuite les propriétés mécaniques que l'on peut obtenir, tant à la température ambiante qu'aux températures moyennes (max. 600 °C). Enfin, nous donnerons quelques indications sur la résistance de ces aciers à la corrosion.

3. Microstructures et mécanismes de durcissement

Dans la plupart des aciers envisagés, la combinaison des éléments d'addition alphas et gammagènes est telle que les aciers sont presque entièrement austénitiques à haute température. Quelques-uns cependant contiennent une certaine quantité de ferrite delta à la

température d'austénisation. Ils donnent une martensite à bas carbone où la dimension des lentilles martensitiques est relativement petite. En général, ces lentilles ne sont pas maclées, mais très riches en dislocations comme l'indiquent les observations en pellicules minces au microscope électronique (fig. 1). Ce n'est que dans les aciers les plus riches en carbone que l'on observe quelques macles (fig. 1a). Les microstructures après vieillissement à 370 °C (700 °F), 480 °C (900 °F) et 595 °C (1100 °F) sont données respectivement aux figures 1, b, c et d. Des fautes d'empilement dans l'austénite résiduelle sont obtenues à la figure 1,c. Toutefois, la composition, les conditions d'austénisation, peuvent jouer un rôle sur la structure. En effet, dans certains cas dépendant de la température d'austénisation, la structure peut être plus ou moins biphasée et faire apparaître un certain pourcentage de ferrite delta. Dans d'autres cas, il subsiste un pourcentage non négligeable d'austénite résiduelle, que seul un traitement de réfrigération et de revenu peut détruire.

3.1. Influence du traitement thermique sur l'austénite résiduelle

La teneur en austénite résiduelle dépend fortement des traitements thermiques subis par le métal. A titre d'exemple, un traitement d'austénisation d'une heure à 1090 °C, suivi d'une trempe à l'huile dans des aciers du genre examiné (pour les teneurs moyennes en Co et Mo) conduit à une structure mixte : martensite à basse teneur en carbone et austénite résiduelle. Le pourcentage d'austénite dépend fortement de la composition de l'acier.

Un traitement de réfrigération entre l'austénisation et le revenu facilite la transformation en martensite. De plus, la teneur en austénite est sensiblement réduite après le revenu et décroît avec une augmentation de la température de revenu. Très souvent comme dans les aciers à outils, un double revenu facilite la transformation.

Le tableau n° 2 rassemble à titre d'exemple la variation d'austénite obtenue par l'analyse aux rayons X, après différents traitements thermiques pour l'acier AFC-77.

3.2. Étude du revenu et mécanismes de durcissement

Kasak, Chandhok et Dulis (8) ont suivi le vieillissement d'alliages ferreux d'aciers à 0 et 5 % Mo contenant 14 % Cr et environ 14 % Co. Les échantillons ont encore été austénitisés à 1190 °C (2000 °F)/1 heure, trempés à l'huile, réfrigérés à - 73 °C (100 °F) pendant 1/2 heure, et revenus deux fois 2 heures à diverses températures. Les résultats sont donnés à la figure 2. Ils indiquent nettement que le carbone joue un rôle majeur au-dessous de 400 °C (750 °F) et que le durcissement est lié à la formation d'un composé intermétallique riche en molybdène au-dessus de 480 °C (900 °F).

En vue de déceler la nature des composés, une analyse systématique du revenu a été réalisée sur un alliage synthétique à très basse teneur en carbone : C - 0,002 ; C - 13,86 ; V - 0,48 ; Mo - 4,96 ; Co - 15,73 ; N - 0,003, trempé, réfrigéré, et revenu dans les mêmes conditions que ci-dessus aux températures indiquées.

L'analyse systématique par rayons X et par voie chimique des résidus d'extraction, après revenu, indique qu'il s'agirait d'un mélange de deux phases : une phase de Laves du type Fe₃Mo et une phase « Chi » du type FeCrMo. Les deux phases sont présentes de 600 °C (1110 °F) à 815 °C (1500 °F) mais la phase de Laves domine vers 600 °C (1110 °F), tandis que la phase Chi est surtout présente à 750 °C (1380 °F) et plus. Cette phase Chi est isomorphe avec le manganèse alpha, cubique centrée ordonnée, et aurait une formule Fe₃Cr₁₂Mo₁₀. Elle a été étudiée par de nombreux auteurs (14, 15, 16).

L'analyse chimique des résidus indique la présence des éléments Cr, Mo, Co, Fe, qui varie avec les conditions de revenu (8).

Les teneurs en chrome et en molybdène des résidus sont relativement élevées par rapport aux teneurs de la matrice métallique (15 - 22 % Cr et 26 - 35 % Mo). D'une manière assez

systématique, la teneur en cobalt ne dépasse pas 10 % dans les résidus, ce qui conduit à rechercher le rôle de cet élément dans le durcissement. Rappelons que la présence de la phase de Laves dans les aciers à teneur en molybdène moyennement élevée, a été mise en évidence par de nombreux auteurs (Zaletava et al. (17), Elliott (18), Koutsky et Jezek (19)). En analysant un grand nombre d'aciers à 13 % Cr - 0,1 % C et à teneurs variables en molybdène et en cobalt, Irvine et Pickering (20), (21), ont cherché également à mettre en évidence l'influence de ces éléments sur le revenu ou le vieillissement. La fig. 3 rassemble les variations de dureté en fonction de la température de revenu. Ces résultats montrent que pour les niveaux de 2 % de molybdène, le durcissement intervient vers 500 °C (930 °F) et se développe pour des teneurs en cobalt croissantes. A partir de 4 % de molybdène, la réaction de revenu apparaît à une température plus élevée, environ 575 °C (1065 °F), et donne un durcissement plus prononcé. Dans ce cas, l'accroissement en cobalt a un effet moindre sur la réaction. Le mécanisme de vieillissement a été examiné en microscopie électronique, vers 500 °C (930 °F), il s'agissait de carbures Mo_2C , et vers 575 °C (1065 °F) de la phase de Laves $(\text{Fe, Cr})_3\text{Mo}$. Dans les aciers contenant plus de 6 % de molybdène, il existe un pourcentage de phase Chi difficile à résoudre lors des traitements thermiques. Il provoque une certaine fragilité. Des courbes de revenus obtenues par ces mêmes auteurs à partir d'alliages synthétiques Fe - 13 % Cr - 0,1 % C environ, et des teneurs variables en Mo et Co, sont également données à la figure 2 (Courbes IV et V). Pour un acier tenant 4 % Mo et 10 % Co, elles confirment l'existence d'un double pic de dureté. Le premier est dû aux carbures Mo_2C , le second vraisemblablement aux phases $(\text{Fe,Cr})_3\text{Mo}$ et Chi. De plus, l'analyse des résidus d'extraction des précipités indiquerait une teneur en cobalt négligeable (20).

En vue de comprendre le rôle du cobalt dans ces aciers et plus spécialement dans les aciers à faible teneur en molybdène (2 %), tel que l'acier AM-367, Coutsouradis et Habraken (22, 23) ont examiné le comportement d'une matrice FeCrCo. Ils avaient en vue d'expliquer pourquoi, après certains traitements thermiques, l'alliage AM-367 donne des duretés du même ordre de grandeur que celle mentionnée par Kasak, Chandhok et Dulis dans l'acier AFC-77 (8), ou par Irvine et Pickering (20), (21), dans les aciers examinés ci-dessus.

L'étude systématique d'alliages Fe-13 % Cr tenant 10 et 20 % de cobalt et jusqu'à 5 % de molybdène, a montré que même sans molybdène, il existait à 500 °C un léger durcissement dès que la teneur en cobalt était suffisante. La figure 4 donne l'évolution de la dureté en fonction du temps pour les températures de 500° à 600 °C (930° à 1110 °F), des alliages I à V (tableau 3). Le traitement de vieillissement a été réalisé après une austénisation à 1100 °C (2010 °F) pendant une heure, suivi d'une trempe à l'eau et d'un traitement de réfrigération. La microstructure initiale est typique d'une martensite alliée à faible teneur en carbone. Les micrographies électroniques après des vieillissements à 500 °C (930 °F) pendant 2000 heures, et à des grossissements élevés ($\times 80\,000$), indiquent nettement la précipitation d'une deuxième phase dans le métal (fig. 5). Cette précipitation est plus complexe dans l'alliage tenant du molybdène. Elle semble formée de deux types de particules, comme le montre la figure 6. Le tableau 3 résume les observations en microscopie électronique.

Le passage de 10 à 20 % de cobalt même en l'absence de molybdène, a une influence sur le comportement de la matrice fer-chrome. Une démixion de la solution apparaît plus rapidement et conduit, pour des temps plus ou moins longs, à un précipité intermédiaire et, uniquement après 2 000 heures à 600 °C (1110 °F) à la formation d'une phase sigma (FeCrCo), alors que la solution solide sans cobalt n'indiquait encore aucune précipitation observable.

Dans l'alliage tenant du molybdène (2 ou mieux 5 %) d'une manière systématique et pour des temps de traitements courts (1 heure à 600 °C) (1110 °F), on observe le précipité formé de particules plus grossières. Elles ont été identifiées comme $(\text{Fe,Cr})_3\text{Mo}$.

L'examen systématique des lames minces en diffraction électronique montre un halo autour des taches de ferrite, qui indiquerait que la démixion est liée à la formation de zones de Guinier Preston sphériques, de petite taille, enrichies en soluté. Il apparaît ensuite des anneaux ponctués liés à l'apparition d'une phase intermédiaire. Dans certains alliages, ce n'est que pour des temps très longs que cette phase a pu être identifiée.

L'explication de cette démixion peut être basée sur l'évolution du système Fe-Cr. Le diagramme d'Elliott (24) indique aux températures inférieures à 600 °C (930 °F) une lacune de solubilité.

Cette dernière provoque la décomposition de la solution cubique centrée en deux phases isomorphes, l'une riche en Cr (alpha prime) l'autre riche en Fe (alpha). Cette décomposition trouve une confirmation dans les travaux de Williams (25), Paxton et Williams (26) et Pomey et Bastien (27).

Dans l'alliage au molybdène, le nombre d'anneaux de diffraction ponctuels est plus élevé et certains de ceux-ci subsistent après des vieillissements prolongés. L'analyse par rayons X des particules extraites après des vieillissements à 600 °C (930 °F), après de très longues durées, confirme la présence des phases sigma Fe Cr (Mo) et (Fe, Cr)₂Mo.

L'accroissement de durcissement que l'on observe dans les aciers tenant du cobalt, serait lié à l'influence de cet élément sur l'activité des atomes de molybdène et de chrome, présents dans la solution solide constituée par la martensite à bas carbone (28). On peut penser que le cobalt augmente l'activité du molybdène et peut-être celle du chrome. Cet effet à son tour conduit à une augmentation de la vitesse de nucléation des précipités contenant ces éléments d'addition mais réduit la vitesse. Un tel effet limite la croissance ou la dimension des particules précipitées et accroît leur stabilité. Cependant, il est nécessaire d'adapter les effets de germination et croissance. Deux effets se développent : l'un lié à la précipitation de composés de molybdène est favorable, l'autre lié à la démixion de la solution FeCr peut conduire à une certaine fragilité, si le processus se développe trop rapidement. Aussi, en réduisant l'énergie des fautes d'empilement dans l'austénite, le cobalt a un effet important. Il favorise la ségrégation des éléments solutés dans ces régions, accélérant la précipitation dans la martensite en cours de vieillissement. Dans ces conditions, une teneur en molybdène donnant surtout (Fe,Cr)₂Mo semble requise, ce qui revient à équilibrer l'alliage avec 5 % de molybdène au plus. Une teneur plus élevée risque de provoquer la précipitation exagérée de la phase Chi, qui peut donner une certaine fragilité. Si l'on veut éviter ou retarder au maximum la formation de la phase sigma provenant d'une accélération du processus de démixion puis de précipitation, il faut limiter la teneur en cobalt en fonction des teneurs en chrome et en molybdène.

Le mécanisme de durcissement des aciers FeCrCoMo est donc complexe. Il est dû à plusieurs réactions à l'état solide agissant simultanément. Il ne semble pas apparaître de combinaison intermétallique à base de molybdène et de cobalt. Si l'on excepte le durcissement par précipitation de carbures, l'amélioration des propriétés mécaniques est liée à la précipitation de phases intermétalliques riches en molybdène ; une phase de Laves (Fe, Cr)₂ et/ou une phase Chi (Fe Cr Mo). Elle peut aussi résulter d'une démixion de la matrice FeCr accélérée par la présence du cobalt. Ce dernier élément ne se retrouve qu'en faible pourcentage dans les résidus d'extraction des précipités. Il joue donc un rôle indirect, comme on l'a souvent remarqué dans les matrices ferritiques. Son action serait due à

- 1) un effet de gammagène assurant la transformation de l'austénite en martensite lors de la trempe
- 2) son influence sur l'activité des éléments formateurs de carbure et de composés intermétalliques
- 3) l'abaissement de l'énergie de fautes d'empilement, favorisant la ségrégation de soluté aux fautes
- 4) une action sur le durcissement de solution solide.

3.3. Effet de la composition et du traitement thermique sur la ferrite delta

Tous les éléments majeurs présents dans les différentes compositions des alliages ferreux CrCoMo influencent la formation de la ferrite delta à la température d'austénisation. Il est

bien connu que le carbone, l'azote, le nickel, le cobalt, sont des éléments gammagènes, tandis que le chrome, le molybdène, le vanadium et le wolfram sont alphagènes.

Pour former l'austénite des aciers à bas carbone analysés, et bénéficier de l'effet de trempe, il est donc nécessaire d'équilibrer judicieusement la composition. L'élément-clé qui rend possible cet équilibre dans les alliages considérés est le cobalt. L'effet d'un accroissement de la teneur en cobalt de 0,02 à 13,5 % dans les alliages de compositions similaires est donné au tableau 3.

Pour une austénisation d'une demi-heure à 1035 °C (1886 °F) suivie d'une trempe, il permet de réduire la ferrite delta de 100 % à 0 %. Le cobalt rend ainsi possible l'application de traitements thermiques dans ces aciers fortement alliés à basse teneur en carbone, en même temps qu'il minimise la formation d'austénite résiduelle.

L'influence de la température d'austénisation est une variable importante dans ces compositions équilibrées. L'influence de cette relation entre la température d'austénisation sur le pourcentage de ferrite delta a été examinée sur des échantillons d'acier AFC-77. Le pourcentage de ferrite delta varie de la manière suivante :

Température d'austénisation	Pourcentage de ferrite delta
980 °C (1436 °F)	0 %
1035 °C (1886 °F)	0 %
1150 °C (2102 °F)	0 %
1205 °C (2192 °F)	5 %
1260 °C (2300 °F)	10 %
1315 °C (2390 °F)	15 %

4. Propriétés

Nous rassemblerons dans les paragraphes qui vont suivre les propriétés principales des aciers étudiés et nous les analyserons en fonction des microstructures que nous venons de décrire.

4.1. Résistance à la traction à température ambiante et aux températures élevées

Les principaux aciers examinés ci-dessous ont été examinés dans les conditions de durcissement maximum, c'est-à-dire après trempe, réfrigération et revenu (jusque 600 °C environ (1100 °F)). La figure 7 compare les charges de rupture et les limites élastiques des aciers AFC-77, AFC-260 et X 15 à la température ambiante et à 315 °, 540 ° et 595 °C (600 °, 1000 ° et 1100 °F). A la température ambiante, on obtient des charges de rupture pouvant atteindre 200 kg/mm² et des limites élastiques jusqu'à 160 kg/mm². A 600 °C (1100 °F) ces aciers ont encore 100 kg/mm² de charge de rupture et 80 kg/mm² de limite élastique au moins. Le tableau 5 précise les caractéristiques des essais de traction et montre que, malgré ces résistances élevées, l'allongement et la striction sont relativement importants pour l'ensemble des essais.

La figure 8 permet de comparer la variation de résistance de ces aciers en fonction de la température, avec des aciers classiques à 12 % de chrome. Les courbes indiquent nettement un meilleur comportement aux températures élevées même si la résistance est plus faible aux basses températures. L'acier AFC-77 bénéficiant d'un durcissement de précipitation complexe dû à des carbures du type Mo₂C et aux phases intermétalliques Laves (Fe, Cr):Mo et Chi présente les propriétés les plus élevées, l'acier X-15 présente une résistance mécanique du même ordre après traitement thermique. Le durcissement est dû notamment à la précipitation des phases intermédiaires, en relation avec la démixion. Toutefois, d'une manière assez systématique, ce dernier acier X-15 présente moins de durcissement d'écrouissage que l'acier AFC-77. Cette situation se confirme pour les seuls essais dont on dispose sur l'acier AM-367, au vu de l'ana-

lyse et du traitement thermique qu'il a subi. Notons encore que les données de traction recueillies sur les alliages FeCrCo - 2 % Mo (23) confirment bien le bon comportement mécanique des aciers X-15 et AM-367 pour des temps courts. En effet, pour des vieillissements à 500 °C et 600 °C (930 ° et 1110 °F), les alliages simples FeCrCoMo à 10 et 20 % Co, 0 et 2 % Mo décrits ci-dessus montrent en traction un maximum de résistance s'associant avec l'évolution des structures décrites ci-dessus (fig. 9).

4.2. Comportement au fluage

Les données dont on dispose actuellement sont encore limitées. La figure 10 donne les courbes de résistance à la rupture en 100 heures pour les aciers AFC-77 et AF-260, à différentes températures jusqu'à 600 °C (930 °F), et les compare avec la courbe obtenue pour les aciers à 12 % Cr classiques. Le meilleur comportement des aciers au CrMoCo est bien mis en évidence dans la région de 475 ° à 600 °C (890 ° à 900 °F), soit la région où le durcissement est dû à la phase de Laves (Fe,Cr)₂Mo principalement. On peut conclure que pour les hautes températures, ce durcissement par composés intermétalliques accroît de 50 à 75 °C (120 à 165 °F) la zone de résistance. La figure 10 donne également une indication sur la résistance à 100 000 heures, de l'acier Jethete (voir tableau 1).

4.3. Résistance à la rupture fragile

En vue de se rendre compte du comportement à la rupture fragile de ce type d'acier, on a entrepris une série d'essais sur les aciers AFC-77 et AF-260, visant l'analyse de la résistance à la rupture fragile.

La résistance à la rupture fragile est considérée depuis les dernières années comme un paramètre important des matériaux. Elle intéresse les pièces jouant un rôle dans les techniques aéro-spatiales et les récipients sous pression en particulier. Dans l'étude présente, deux types d'essais mettent en jeu une éprouvette de fatigue à entaille très aiguë, afin d'évaluer la résistance. Le schéma de l'éprouvette avec entaille de fatigue est donné à la figure 11. La longueur de l'entaille centrale de 15 mm est obtenue par électroérosion et la fissure de fatigue est étendue, en partant de l'extrémité de l'entaille par des cycles de fatigue de tension, jusqu'à ce que la longueur totale de l'entaille et de la fissure atteigne 17,5 mm. Dans cet essai, on a déterminé la tension de rupture réelle (net fracture stress = NFS). L'autre essai de résistance à la rupture fragile comprend un essai de fluage sur éprouvette entaillée pour déterminer K_{Ic} ou la résistance à la rupture en état plan de déformation. L'échantillon schématisé à la figure 11 a été fissuré par fatigue après traitement thermique, pour atteindre la longueur de fissure appropriée. Il a ensuite été soumis à un essai de flexion (sur trois appuis). Les déplacements ont été mesurés à l'aide d'une jauge appropriée. Les courbes déplacement en fonction de la charge ont été enregistrées dans un enregistreur x-y.

Les résultats des essais sur les aciers AFC-77 et AFC-260, après divers traitements thermiques, sont donnés au tableau 6. Ils montrent que la tension de rupture réelle (NFS) est excellente pour l'acier AFC-77 pour des températures de vieillissement inférieures à 480 °C (900 °F), mais pour des températures de vieillissement plus élevées elle décroît. Les résultats du même essai sur l'acier ACF-260 montrent que des valeurs de 126 et 140 kg/mm² sont obtenues après des traitements de vieillissement à des températures atteignant 540 °C (1000 °F). On observe également qu'une déformation à froid de 5 % donne un accroissement significatif de la tension de rupture réelle jusqu'à 155 kg/mm².

Les résultats de la résistance à la rupture en état plan de déformation montrent au tableau 7 qu'en général K_{Ic} décroît lorsque la température de vieillissement s'accroît. Après des vieillissements à 425 °C (800 °F) et 480 °C (900 °F) les valeurs de K_{Ic} sont nettement satisfaisantes.

4.4. Comportement à la corrosion et à l'oxydation

L'ensemble des données recueillies dans ce domaine porte surtout sur l'acier AFC-77 (5) et sur les alliages synthétiques à 13 % Cr avec des teneurs variables en molybdène et en cobalt (23). En ce qui concerne l'oxydation, les courbes de la figure 12 montrent que le gain de poids est minimum pour l'acier AFC-77. Il est nettement plus résistant que l'acier à 12 % Cr modifié et meilleur que les aciers AM-350 et PH 15-7 Mo.

Pour se rendre compte d'une influence éventuelle de l'effet de la démixion de la matrice FeCr sur la résistance à la corrosion, on a procédé à des essais dans l'acide H_2SO_4 à 10 %, d'une série d'échantillons des alliages III, IV et V examinés précédemment (tableau III) (23). Le processus de déshomogénéisation qui se développe à 500 °C (950 °F) n'affecte guère la résistance à la corrosion dans les solutions H_2SO_4 . Par contre, le processus de précipitation qui intervient à 600 °C conduit à une diminution de la résistance marquée par un accroissement de la perte en poids.

4.5. Réaction à la corrosion sous tension

Le problème de corrosion sous tension se pose souvent avec acuité pour des matériaux soumis à de fortes contraintes.

Dans le cas de l'acier AFC-77 une série d'essais ont été réalisés sur des échantillons austénitisés et revenus à différentes températures (tableaux 8 et 9). On note que pour les températures d'austénitisation relativement basses 1040 ° et 980 °C (1900 ° et 1800 °F) et une réfrigération ou un écrouissage avant revenu, il est possible de ne pas avoir de rupture avant 153 jours (essais discontinus) pour des échantillons chargés à 87,5 kg/mm². Les échantillons ont été exposés à l'atmosphère et aspergés journallement avec une solution aqueuse à 5 % de NaCl. Par contre, des échantillons du même acier, traités dans les mêmes conditions mais après une austénitisation à 1090 °C (2000 °F), présentent un comportement à la corrosion sous tension très faible. Ces résultats montrent que les aciers CrCoMo examinés ont une résistance à la corrosion sous tension supérieure à celle des aciers à 12 % Cr modifiés, ou aux aciers semi-austénitiques AM-350 et AM-355.

4.6. Influence des traitements thermomécaniques

Comme la plupart des alliages CrCoMo contiennent, après austénitisation et trempe à la température ambiante, une quantité appréciable d'austénite, les propriétés de ces alliages après tréfilage peuvent les rendre intéressants, comme fils à haute résistance mécanique ayant une bonne tenue à la corrosion.

La déformation plastique importante nécessaire au tréfilage offre la possibilité d'appliquer une déformation du type « ausforming » et/ou en plus de l'ausforming, une déformation à la température ambiante, provoquant la réduction directe de l'austénite en martensite. Des essais ont été entrepris sur l'acier AFC-77, pour déterminer le degré de durcissement obtenu par des combinaisons variées de tréfilage et de vieillissement (29). Des résistances à la température ambiante dépassant 420 kg/mm² ont été obtenues. L'effet de durcissement persiste à des températures atteignant 650 °C (1200 °F) (fig. 14).

De plus, comme l'indique le tableau 10, des résistances plus grandes que 350 kg/mm² (500 000 psi) ont été obtenues sur des fils dont les dimensions varient de 12,5 mm (0,5 inch) à 1,15 mm (0,046 inch) en diamètre.

Le maintien d'une résistance mécanique aussi élevée à des températures de 650 °C (1220 °F) ouvre des perspectives pour cet alliage dans le domaine des matériaux composites, qui requiert un traitement de diffusion pour améliorer les liaisons. En fait, un accroissement de résistance a été obtenu après des vieillissements jusqu'à 650 °C (1200 °F) et pour des temps variables (fig. 15).

L'emploi de filaments d'aciers à haute résistance dans des composites formés de matériaux légers comme l'aluminium et le titane offre une approche favorable pour la réalisation de nouveaux matériaux avec des caractéristiques résistance mécanique/poids élevées.

4.7. Comportement à la soudure

Des essais de soudure réalisés sur l'acier AFC-77 par le procédé TIG ont montré que cet acier pourrait être soudé à la température d'austénisation — 3 revenus à 595 °C (1100 °F) — pour améliorer la résistance. Traité de cette manière, la soudabilité est effective à 38 %.

Il n'est donc pas nécessaire de faire des traitements thermiques à haute température pour développer de très hautes résistances (environ 196 kg/mm² ou plus).

Des mesures de microdureté indiquent qu'il y a seulement une faible chute de dureté dans la zone affectée par la soudure. Signalons de plus qu'aucun préchauffage n'est nécessaire comme nous l'avons signalé ci-dessus, seul un traitement de vieillissement ultérieur est nécessaire pour obtenir le niveau de résistance désiré.

5. Conclusions

Les quelques aciers développés à partir du système FeCrCoMo que nous venons d'étudier se caractérisent par un durcissement dû à la combinaison de plusieurs effets :

- une transformation martensitique d'aciers à basse teneur en carbone qui donne un « grain fin » ;
- une précipitation de cette martensite par vieillissement ou revenu de composés intermétalliques, dont le plus adéquat semble être un composé riche en molybdène — une phase de Laves — ou un carbure. Cependant, d'autres possibilités existent : précipitation de phase Chi et la déshomogénéisation de la solution solide FeCrCo qui conduit à une phase intermédiaire, puis pour des temps de maintien relativement longs à haute température, une phase sigma.

La phase Chi se développe surtout au cours des revenus à haute température, et pour des teneurs élevées en molybdène. Elle est difficile à mettre en solution et fragilise le métal. La démixion de la solution solide FeCr et surtout une évolution trop rapide vers le précipité sigma, est liée à une teneur élevée en cobalt et en chrome. Elle est encore activée par une température élevée.

Il en résulte que dans les aciers étudiés, la teneur en molybdène ne doit pas dépasser 5 % et si la teneur en chrome est de 13 à 15 %, il convient de limiter la teneur en cobalt à 10 ou 15 %, pour éviter une déshomogénéisation trop rapide. Il faut toutefois que la teneur en cobalt soit suffisante pour éliminer la ferrite delta et assurer la trempabilité de l'alliage.

Le cobalt a encore un autre rôle : il agit sur la formation de la phase de Laves, en augmentant la vitesse de germination, en diminuant la vitesse de croissance, ce qui assure la dureté de l'alliage et une stabilisation de cette dureté.

Les propriétés mécaniques des principaux aciers examinés sont de l'ordre de 200 kg/mm² à la température ambiante, et se maintiennent à un niveau élevé (environ 150 kg/mm²) à une température de 600 °C (1110 °F). Toutefois, la résilience de certains alliages diminue au cours du temps.

Jusqu'à présent, les domaines d'application qui se sont dégagés pour ces alliages, en fonction de leurs propriétés, sont notamment la boulonnerie, les ressorts pour températures élevées, les fils pour les matériaux composites, etc.

Ils pourraient trouver des applications dans les domaines de la chimie qui exigent des propriétés mécaniques et une résistance à la corrosion ou à l'oxydation élevées, dans des domaines de températures intermédiaires.

Remerciements

Le mémoire ci-dessus se réfère plus spécialement aux recherches entreprises depuis plusieurs années, d'une part à la Crucible Steel Company of America, et d'autre part au Centre national de recherches métallurgiques.

Elles ont été effectuées sous les auspices de l'United States Air Force, (USAF) le Centre d'information du cobalt (CIC), et l'Institut pour l'encouragement de la recherche scientifique dans l'industrie et l'agriculture (IRSIA).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G.D. Contractor : Quelques aspects des aciers Maraging à 18 % NiCoMo, Cobalt n° 33, déc. 1966, p. 187.
- (2) D. Coutsouradis, L. Habraken : The FeCrCoC quaternary system, Cobalt, Sept. 1959.
- (3) D. Coutsouradis : Action du cobalt dans les aciers à durcissement structural, Mém. Sc. Rev. Métall. LVIII, n° 7, 1961, p. 503.
- (4) J.H. Westbrook : Intermetallic Compounds, J. Wiley 1967.
- (5) A. Kasak, V.K. Chandhok, E.J. Dulis : Development of High Temperature Iron Base Alloys, W.A.D.C., Techn. Rep., 353 (1959).
- (6) A. Kasak, V.K. Chandhok, E.J. Dulis : High Strength Martensitic Steels for Elevated Temperature Use, Trans. ASM, 53 (1951) 621.
- (7) A. Kasak, V.K. Chandhok, E.J. Dulis : Development of new and elevated temperature steels for Aircraft Applications, ASD. Techn. Rep. 61, 386 (1962).
- (8) A. Kasak, V.K. Chandhok, E.J. Dulis : Development of Precipitation Hardening CrMoCo Stainless Steels, Trans. ASM 56 (1963) 455.
- (9) J.H. Moll and A. Kasak : Development of a new High Strength semi-Austenitic Precipitation Hardenable Stainless Steel, Prog. Rep. AF.33 (615), 2201, Aug. 1965.
- (10) C.M. Hammond : AM-37 a New Precipitation Hardening Stainless Steels, Metal Progress, Dec. 1962, p. 92-95.
- (11) C.M. Hammond : The Development of Maraging Stainless Steels Containing Cobalt, J. Int. des Appl. du Cobalt, June 1964, p. 318-328.
- (12) R.A. Caton : A Maraging stainless for 800° to 1100 °C Service, Metal Progress, July 1967, p. 106-108.
- (13) J. Briggs, T.D. Parker : The Supper 12 % Cr Steels, Climax Molybdenum Company (1965).
- (14) J.S. Kasper : The Ordering of Atoms in the Chi Phase in the FeCrMo System, Act. Met. 2 (1954), 456.
- (15) J.G. Mc Muller, S.F. Reiter, D.G. Ebeling : Equilibrium Structures in FeCrMo Alloys, Trans. ASM, 46 (1954) 799.
- (16) F.L. Versnyder, H.J. Battie Jr. : The Laves and the Chi Phases in a Modified 12 Ce Stainless Alloy, Trans. ASM, 47 (1955), 211.
- (17) J. Zaletaeva, H.F. Lashko, M.D. Nesterova, S.A. Inganova : A New Intermetallic Compound in the Binary System FeMo, Dok. Akad. Nauk, SSSR, 81 (1951), 415.
- (18) R.P. Elliott : A Study of a Family of Laves Type Intermetallic Phases, OSR Techn. Note — OSR — TN — 247 (1954).
- (19) J. Koutsky, J. Jezek : Precipitation of Laves Phases in Modified 12 % Cr Steels, Metal Treatment and Drop Forging, 2, Aug. 1961, 302.
- (20) K.J. Irvine, F.B. Pickering : High Strength 12 % Chromium Steels, I.S.I. Sp. Rep. 86, p. 34.
- (21) K.J. Irvine : The Effect of Cobalt in Steel, J. Int. des Appl. du Cobalt, juin 1964 (p. 286-297).
- (22) E. Diderrich, J.M. Drapier, D. Coutsouradis, L. Habraken : Role of Cobalt in Strengthening Mechanism in the AFC-77 Steel.
- (23) D. Coutsouradis, J.M. Drapier, E. Diderrich, L. Habraken : Precipitation Hardening in High Strength Stainless Steels, Cobalt n° 36 (Sept. 1967), p. 144.
- (24) R.P. Elliott : Contribution of Binary Alloys, First Suppl. Mc. Graw Hill Book Co- New York, N.Y. (1965).
- (25) R.O. William, H.W. Paxton : J.I.S.I. 185 (1957), 358-374.
R.M. Fisher, E.J. Dulis, K.G. Carroll : JI of Metals, Suppl. May 1953.
- (26) R.O. William : Trans. Aime, 212 (1958) 497-502.
- (27) G. Pomey, P. Bastien : Rev. Met. LIII (1956) 147 (159).
- (28) V.K. Chandhok, J.P. Hirth, E.J. Dulis : Effect of cobalt on temperature tool and alloys steels, Trans. ASM, vol. 656, n° 3 (1963), p. 677.
- (29) V.K. Chandhok, A. Kasak, J.P. Hirth : Structure and Strengthening Mechanisms in Carbon Wire, Trans. ASM, vol. 56, 1966, p. 255-301.

Tableau 1

	%C	%Mn	%Si	%Cr	%Co	%Ni	%Mo	%W	%V	%Cu	%B	%N	%Ti	%Nb
AFC-77	0,15	—	—	14,5	13,5	—	5,0	—	0,5	—	—	—	—	—
AFC-260	0,07	—	—	15,5	13,0	1,8	4,5	—	—	—	—	—	—	0,15
AM 367	0,03	—	—	14,0	15,5	3,5	2,0	—	—	—	—	—	0,5	—
Pyromet X12	0,12	0,90	0,25	10,50	6,0	—	4,75	—	—	1,25	—	0,08	—	—
Pyromet X15	0,03	—	—	15,0	20,0	—	2,0	—	—	—	—	—	—	—
Cromo-Co-	0,27	0,60	1,25	11,5	10,0	0,75	1,2	0,45	0,95	—	—	0,06	—	—
Firth-Vickers 535	0,07	0,85	0,40	10,5	6,0	0,30	0,75	—	0,20	—	—	—	—	0,45
H 53	0,08	0,82	0,3	10,5	6,7	0,24	0,8	0,8	0,55	—	—	—	—	0,45
H 58	0,12	1,3	0,3	10,5	7,0	0,8	0,4	0,4	0,35	—	—	—	—	1,85
Jethete M190	0,13	1,10	0,50	12,0	1,55	2,70	1,80	—	0,33	—	—	—	—	—
Jethete M210	0,10	0,70	0,25	12,0	7,0	—	1,50	—	0,25	—	0,015	—	—	—
2Cr120Mo8Co	0,2	1,0	0,6	12,3	2,0	—	0,8	—	0,3	—	—	—	—	—
Vacuumelt H53	0,09	0,94	0,19	10,7	7,28	0,44	0,83	0,57	0,43	—	—	—	—	0,30

Tableau 2

Variation de la teneur en austénite résiduelle (Acier AFC-77)

Traitement thermique	Austénite résiduelle %
Austénisation 1 heure à 1090 °C (1994 °F) (A)	49
(A) + réfrigération 1/2 heure à —60 °C (140 °F) (R)	22
(A) + (R) + 2 revenus 2 heures à 480 °C (900 °F)	10
(A) + (R) + 2 revenus 2 heures à 540 °C (1000 °F)	8
(A) + (R) + 2 revenus 2 heures à 595 °C (1100 °F)	5
(A) + (R) + 2 revenus 2 heures à 650 °C (1200 °F)	2
(A) + (R) + 2 revenus 2 heures à 705 °C (1300 °F)	1
(A) Austénisation à 1090 °C (2000 °F) 1 heure, trempé à l'huile. (R) Réfrigération à —73 °C (—100 °F) 1/2 heure.	

Tableau 3

N°	Cr	Co	Mo	Ni	Fe	Ageing at 930 °F (500 °C) for indicated time						Ageing at 1110 °F (600 °C) for indicated time					
						1 h	2 h	12 h	128 h	500 h	2000 h	3000 h	30 min.	2 h	128 h	500 h	2000 h
I	13	—	—	—	bal	—	—	—	N	—	N	—	—	—	N	—	N
II	13	—	—	6,5	bal	—	—	—	—	—	A	—	N	N	N	N	—
III	13	10	—	—	bal	N	zones	zones	IP	—	IP	IP	—	N	N	N	O
IV	13	20	—	—	bal	zones	zones + IP	—	IP	—	IP	IP	—	IP	—	—	+ O
V	13	20	2	—	bal	—	—	—	IP	IP + (Fe, Cr) ₂ Mo	IP + (Fe, Cr) ₂ Mo	—	IP	IP + (Fe, Cr) ₂ Mo	—	IP + O + (Fe, Cr) ₂ Mo	IP + O + (Fe, Cr) ₂ Mo

— : not investigated
 N : no precipitation observed
 zones : dehomogenization of the solid solution
 IP : intermediate precipitate
 O : sigma phase
 A : austenite formation

Tableau 4

Influence de la teneur en cobalt sur la formation de ferrite delta

Alliage	Composition chimique								Température austénite (1) °C	Ferrite delta
	C	Mn	Si	Cr	V	Mo	Co	N		
111	0,17	0,11	0,20	13,98	0,46	5,09	0,02	0,025	1035° (1900 °F) 1090° (2000 °F) 1150° (2100 °F)	100 90 75
112	0,15	0,12	0,22	14,04	0,43	4,96	3,98	0,032	1035° (1900 °F) 1090° (2000 °F) 1150° (2100 °F)	50 50 50
117	0,16	0,09	0,24	14,80	0,48	4,99	13,56	0,042	1035° (1900 °F) 1090° (2000 °F) 1150° (2100 °F)	0 0 5

(1) Échantillon (15×15 mm) chauffé à la température d'austénisation pendant 1/2 heure, puis trempé.

Tableau 5

Propriétés de traction à diverses températures d'aciers inoxydables CrMoCo

Acier	Température		Limite élastique		Charge de rupture		Allongement %	Striction %
	°C	°F	kg/mm ²	psi	kg/mm ²	psi		
AFC-77	Amb.	RT	149,8	214	203	290	10	32
	100	200	142,1	203	200,3	286	11	43
	200	400	—	—	—	—	—	—
	315	600	140	200	180,6	258	10	46
	425	800	—	—	—	—	—	—
	540	1000	114,8	164	149,8	214	15	50
	595	1100	91	130	123,2	176	23	64
	AFC-260	Amb.	RT	159,6	228	177,8	254	14
100		200	—	—	—	—	—	—
200		400	—	—	—	—	—	—
315		600	135,8	194	164,5	235	11	44
425		800	124,6	178	161	230	11	39
540		1000	100,8	144	136,5	195	14	47
595		1100	74,2	106	107,1	153	19	62
X15		Amb.	RT	149,8	215	161	230	15-20
	100	200	147	210	137,5	225	15-20	60-62
	200	400	140	200	150	215	15-20	60-62
	315	600	133	190	150	215	15-20	60-62
	423	800	129,5	185	148,4	212	15-20	60-62
	540	1000	115,3	165	140	200	15-20	60-62
	595	1100	87,5	125	98	140	15-20	60-62
	AM-367	Amb.	RT	168	240	178,5	255	—
100		200	—	—	—	—	—	—
200		400	—	—	—	—	—	—
315		600	—	—	—	—	—	—
425		800	—	—	—	—	—	—
540		1000	—	—	—	—	—	—
595		1100	—	—	—	—	—	—

Tableau 6

Détermination de la tension de rupture réelle (NFS) à l'aide d'éprouvette entaillée par essai de fatigue

Échantillon	Temps de revenu °		Écrouissage %	Charge de rupture		Tension de rupture réelle (NFS)	
	°C	°F		kg/mm ²	10 ³ psi	kg/mm ²	10 ³ psi
AFC-77 ^a	315	600	—	180,6	258	135,1	193
	370	700	—	171,5	245	135,8	198
	425	800	—	181,3	259	126,7	1818
	425	800	5	196,7	281	135,1	193
	425	800	10	207,9	297	136,8	224
	425	800	15	215,6	308	151,9	217
	480	900	—	193,9	277	125,2	179
	540	1000	—	199,9	285	142,8	204
	595	1100	—	203	290	56,7	81
						59,5	85
						51,1	73
						49	70
						42	60
					45,5	65	
					32,2	46	
					30,8	44	
AFC-260	540 ^b	1000 ^b	—	185,5	265	140	200
	540 ^c	1000 ^c	—	197,4	282	128,1	183

a) Traitement thermique : austénisation à 1090 °C (2000 °F), trempe à l'huile réfrigération —73 °C (—100 °F) 1/2 heure ou écrouissage puis recuit aux températures indiquées 2 × 2 heures.

b) Traitement thermique : 1090 °C (2000 °F), refroidi à l'air —73 °C (—100 °F) 8 heures, 2 × 2 heures aux températures indiquées.

c) Traitement thermique : 1040 °C (1900 °F) —73 °C (—100 °F) 8 heures, 2 × 2 heures à la température indiquée.

Tableau 7

Résistance à la rupture fragile (par flexion d'éprouvette entaillée)

Acier	Traitement de vieillissement		K _{Ic} kg/mm ³	K 1000 psi in
	°C	°F		
AFC-260	480	895 2 + 2 heures	277 270	78,6 76,5
AFC-260	540	1000 2 + 2 heures	246 212 209	69,9 60,0 59,3
AFC-77	370	698 2 + 2 heures	191 219	54,2 62,0

1040 °C (1900 °F) 1 heure, réfrigéré —73 °C (—100 °F) — vieilli comme indiqué.

Tableau 8

Résultats d'essais de corrosion sous tension (1)

Aciers et conditions (2)	Pourcentage de ferrite delta	Dureté (Rc)	Temps avant rupture (3) (jours)	
			Exposition à l'atmosphère	Exposition à l'atmosphère plus aspersion d'une solution saline
AFC-77 Temp. : 425 °C (800 °F)	3	53	357 NF 357 NF 357 NF	22 5 1
AFC-77 Temp. : 480 °C (900 °F)	3	53	7 7 6	1 1 1
AFC-77 Temp. : 595 °C (1100 °F)	3	54	357 NF 357 NF 357 NF	5 2 1
422 Temp. : 525 °C (980 °F)	0	49	25 25 25	8 5 5
AM-365	0	49	7	5
SCT 850			7	5
PH15-7Mo	19	49	357 NF	30 NF
RH950			357 NF 357 NF	30 NF 30 NF

1) Échantillons de 1,5 mm (0,060 inch) d'épaisseur, chargé à une extrémité à 105 kg/mm² (150.000 psi).

2) Traitement thermique :

AFC-77 : Austénisation 1090 °C (2000 °F) 15 mn trempe à l'huile -73 °C (-100 °F) 1/2 h, revenu aux températures indiquées 2 × 2 heures.

422 : Austénisation 1040 °C (1900 °F) 15 mn trempe à l'huile 525 °C (980 °F) 2 × 2 heures.

AM-365 : Austénisation 1025 °C (1875 °F) 15 mn trempe à l'huile, 930 °C (1710 °F) 10 mn trempe à l'huile, 450 °C (850 °F) 3 heures.

PH15-7Mo : 1065 °C (1950 °F) refroidissement à l'air, 950 °C (1750 °F) 10 mn, refroidissement à l'air -73 °C (-100 °F), 8 heures, 510 °C (950 °F) 1 heure.

3) NF : pas de rupture.

Tableau 9

Essai de corrosion sous tension sur l'acier AFC-77 ^(1, 2, 3)

Acier	Température de revenu °C	Austénis. à 1090 °C (2000 °F) + réfrig.		Austénis. à 1040 °C (1900 °F) + réfrig.		Austénis. à 1040 °C (1900 °F) + écrouis. à froid		Austénis. à 980 °C (1800 °F) + réfrig.		Austénis. à 980 °C (1800 °F) + écrouis. à froid	
		Dureté R _c	Temp. de rupt. (j.)	Dureté R _c	Temp. de rupt. (j.)	Dureté R _c	Temp. de rupt. (j.)	Dureté R _c	Temp. de rupt. (j.)	Dureté R _c	Temp. de rupt. (j.)
AFC-77	370 (700 °F)	—	—	49	153 NF 153 NF	54	15 153 NF	48	153 NF 153 NF	52	153 NF 153 NF
	400 (750 °F)	—	—	50	153 NF 153 NF	55	9 138	49	153 NF 153 NF	53	153 NF 153 NF
	425 (800 °F)	—	—	51	153 NF 153 NF	55	5 138	50	153 NF 153 NF	54	153 NF 153 NF
	480 (900 °F)	—	—	51	4 5	—	— —	—	— —	—	— —
	540 (1000 °F)	—	—	52	50 84	—	— —	—	— —	—	— —
	595 (1100 °F)	—	—	52	15 153 NF	—	— —	—	— —	—	— —
	485 (900 °F)	53	47 4	—	— —	—	— —	—	— —	—	— —
	595 (1100 °F)	55	15 14	—	— —	—	— —	—	— —	—	— —

Échantillon de 1,25 mm (0,050 inch) d'épaisseur, charge à 87, 5 kg/mm² (125,000 psi) à une extrémité et exposé à l'atmosphère.

(¹) Avec journallement une aspersion d'une solution solide (5 % NaCl + 1 % de « Zephiran chloride » dans l'eau).

(²) Traitement thermique : austénisé à la température indiquée 1/2 heure, trempé à l'huile, réfrigéré -73 °C (-100 °F) 1/2 heure écroui; à froid 10 % et revenu à la température indiquée 2 × 2 heures.

(³) Échantillon de comparaison : acier A350 : rupture en 14 et 15 jours, acier AM-355 : rupture en 5 jours, acier PH15-7Mo pas de rupture en 153 jours.

Tableau 10

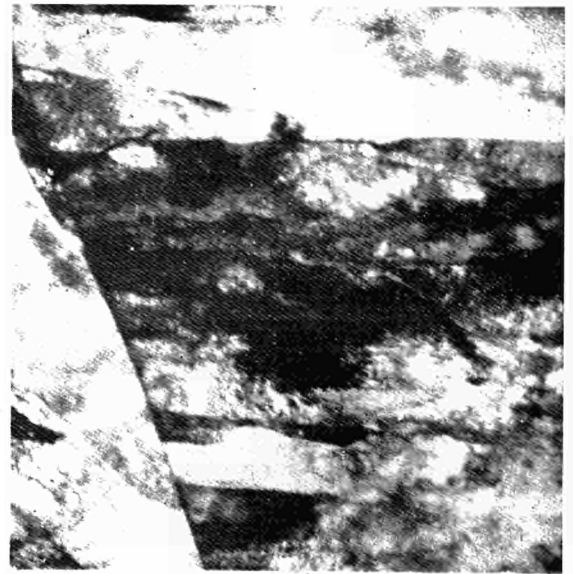
Résistance mécanique en fonction du taux de déformation pour des fils d'acier AFC-77

Diamètre du fil		Taux de réduction du diamètre %	Charge de rupture	
mm	inch.		kg/mm ²	psi
5,95	0,231 ¹	0	178,5	255 000
5,35	0,209	9,5	190,4	272 000
5,05	0,192	16,9	193,9	277 000
4,50	0,176	23,8	203	290 000
4,10	0,162	29,8	206,5	295 000
3,65	0,146	36,8	219,8	314 000
3,37	0,133	42,4	219,8	314 000
2,97	0,116	49,8	275,4	322 000
2,57	0,101 ²	56,3	—	
2,18	0,086	62,8	275,1	393 000
1,98	0,076	67,1	292,9	417 000
1,60	0,064	72,3	310,8	444 000
1,47	0,055	76,2	312,2	446 000
1,35	0,050	78,5	317,8	454 000
1,19	0,046	80,1	364	520 000

1) Conditions initiales : 1090 °C (2000 °F) refroidissement à l'air, revenu 260 °C (500 °F) 4 heures.
2) A ce diamètre, le fil est revenu 1/2 heure à 540 °C (1000 °F).



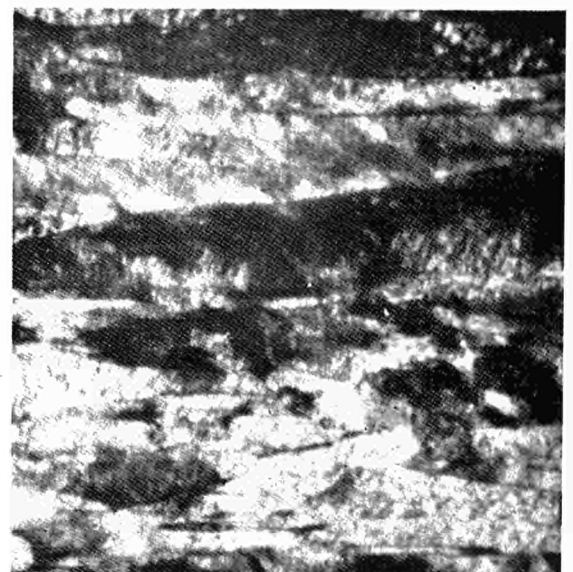
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 1 — Acier AFC-77 - Micrographies électroniques par transmission montrant les structures :

a) après la trempe à partir de 1090 °C (2000 °F) et réfrigération — 73 °C (— 100 °F)

b) plus vieillissement à 371 °C (700 °F)

c) vieillissement à 480 °C (900 °F)

d) vieillissement à 595 °C (1100 °F)

Grossissement \times 25 000

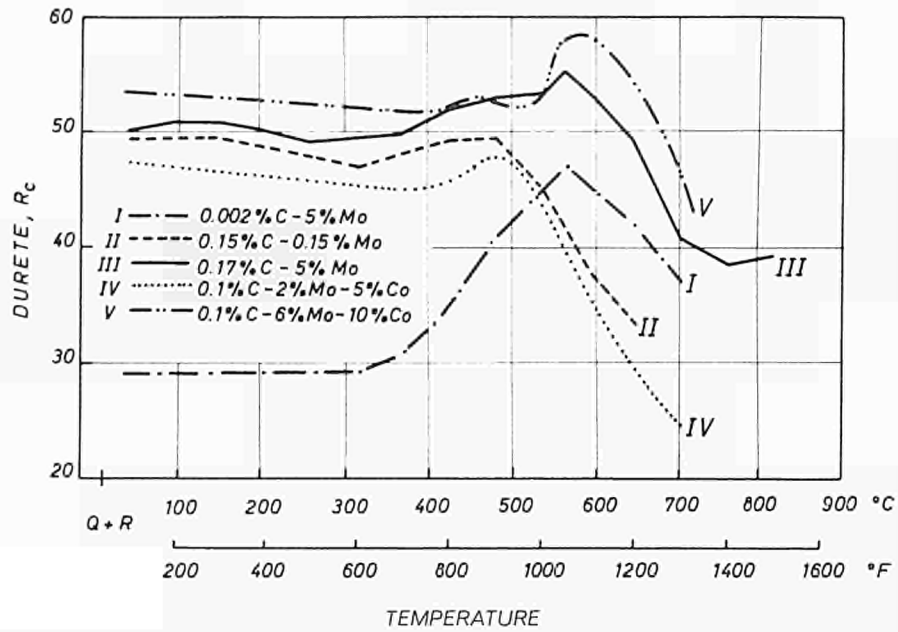
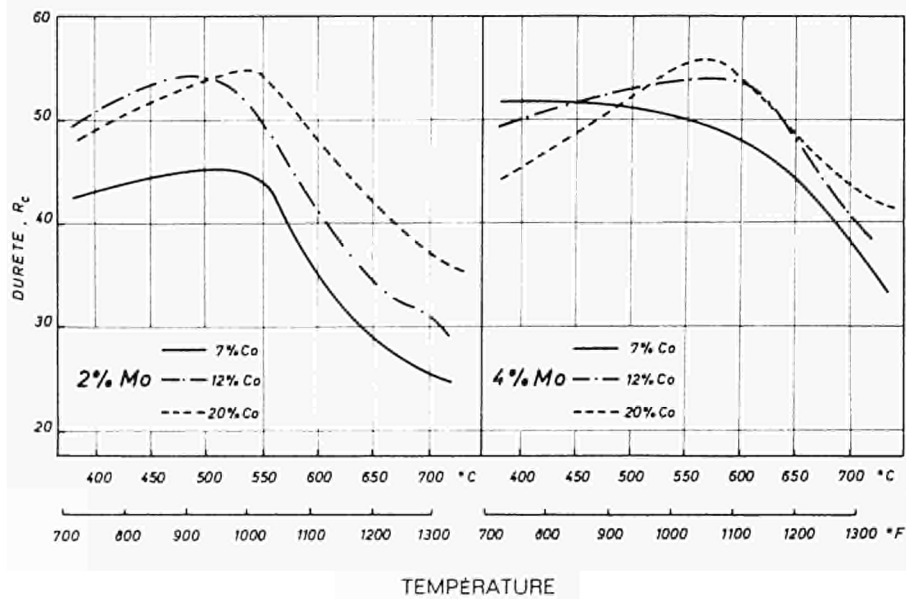


Fig. 2 — Variation de la dureté en fonction de la température de vieillissement (1 heure) pour différents alliages : I à III (réf. 8), IV et V (réf. 20)

Fig. 3 — Variation de la dureté en fonction de la température de revenu (1 heure) pour différents aciers 0,1 % C et 13 % Cr, 2 ou 4 % Mo, et différentes teneurs en cobalt.



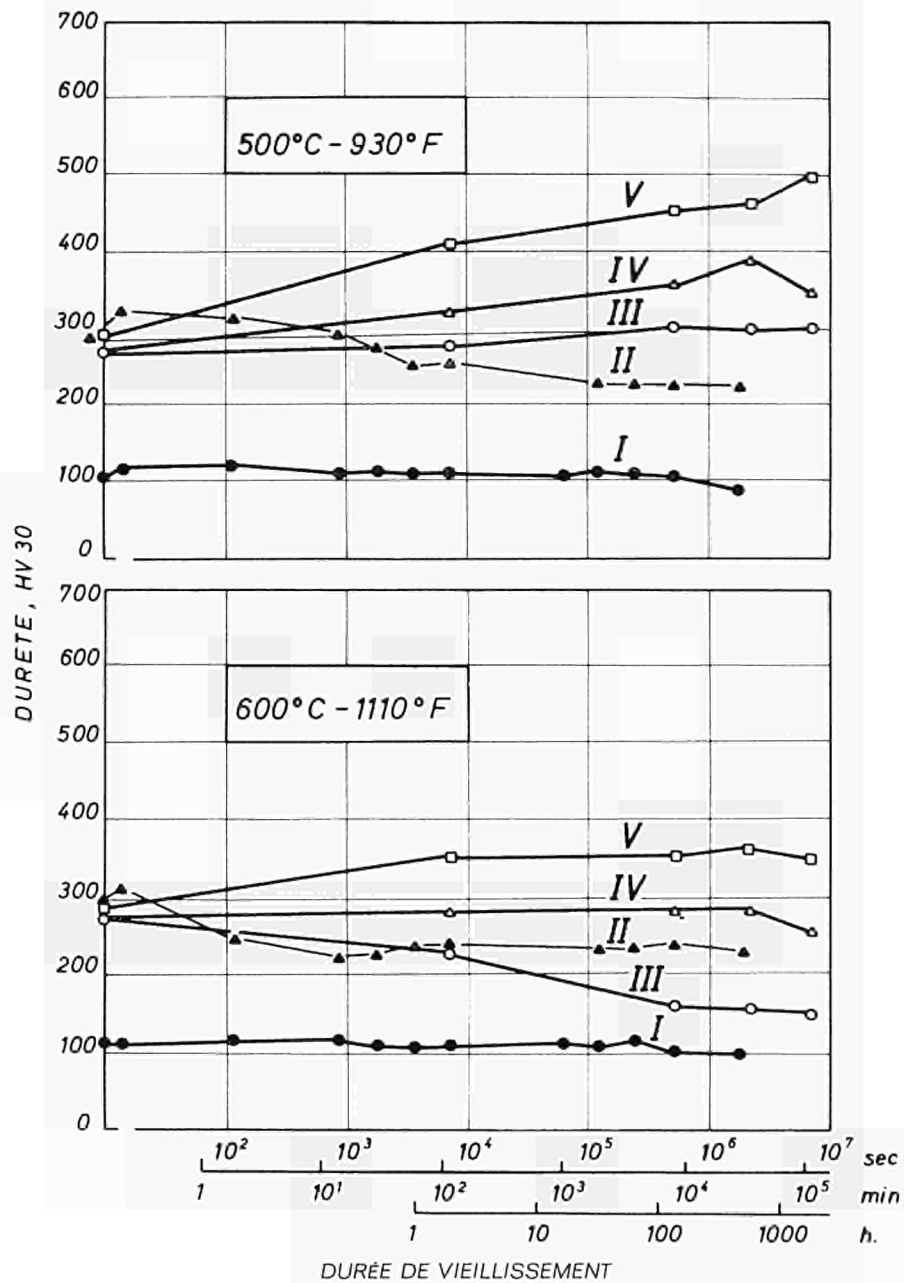


Fig. 4 — Variation de la dureté au cours de vieillissement à 500 °C (930 °F), 600 °C (1 100 °F), d'alliages FeCrCo dont la composition est donnée au tableau 3

Fig. 5 — Micrographie électronique sur lames minces de l'alliage V (13 % Cr - 20 % Co - 2 Mo). Grossissement heures à 500 °C (930 °F). Grossissement $\times 80.000$

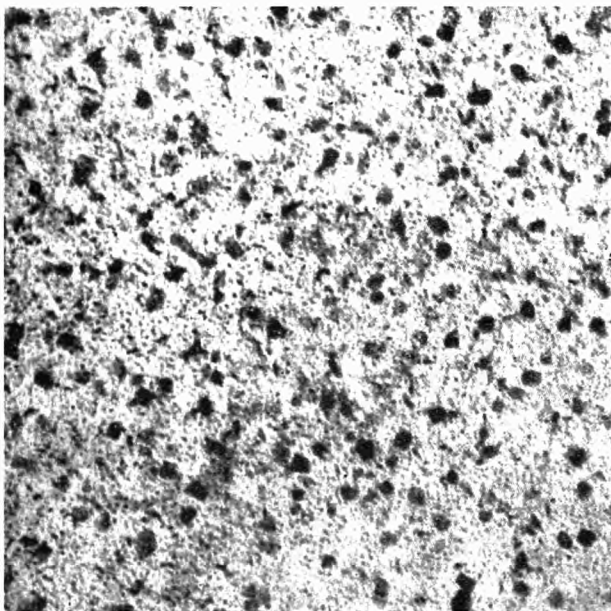
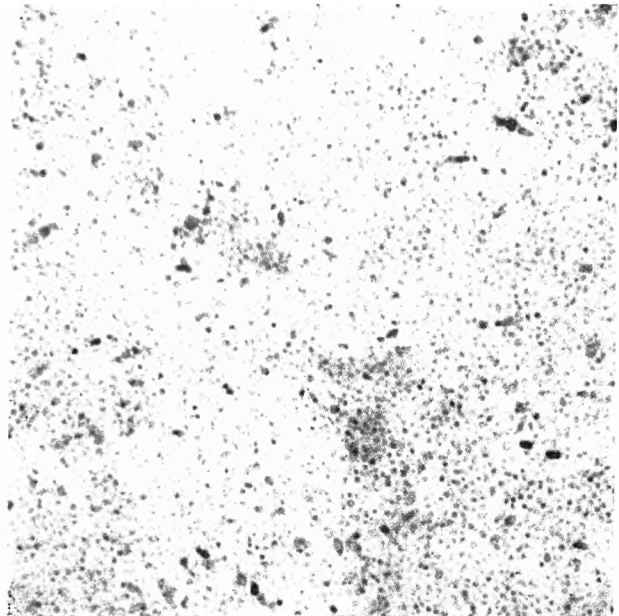


Fig. 6 — Micrographie électronique sur lames minces de l'alliage V (13 % Cr - 20 % Co - 2 Mo). Grossissement $\times 80.000$

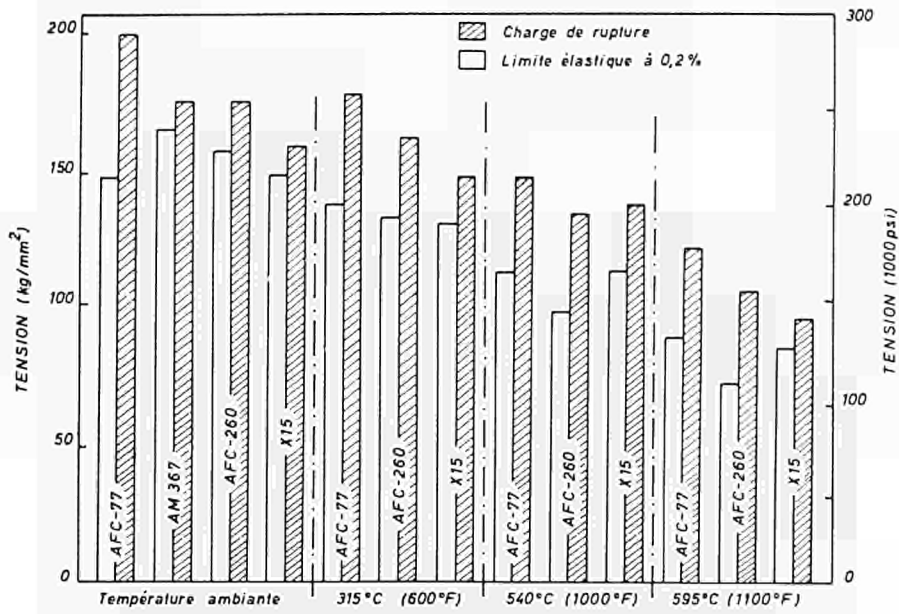
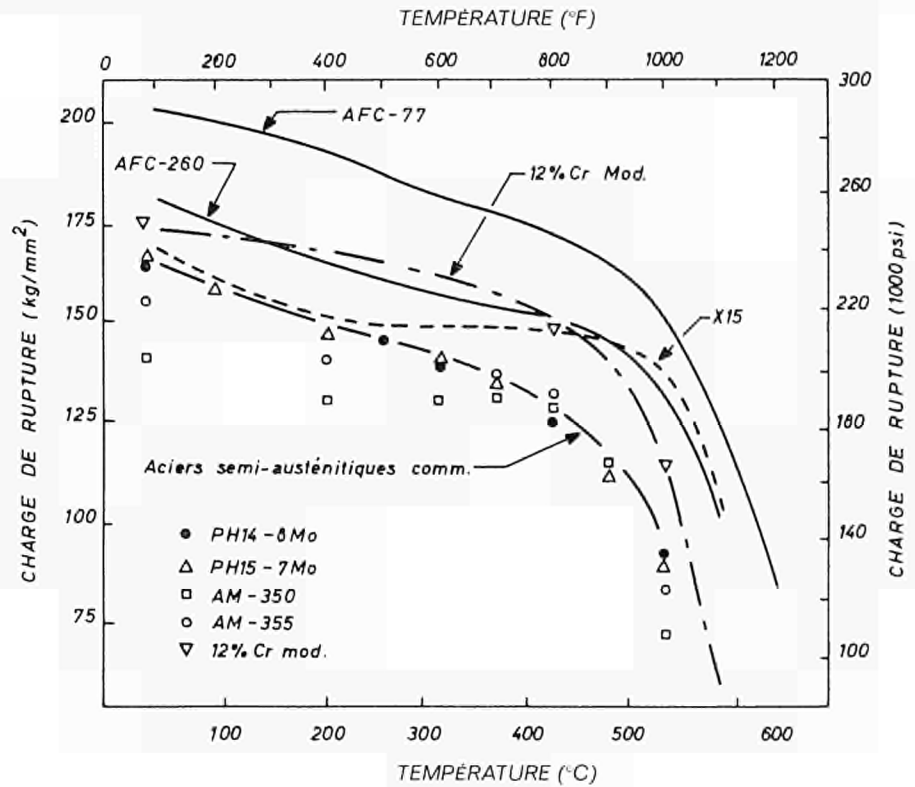


Fig. 7 — Propriétés en traction d'aciers inoxydables CrMoCo

Fig. 8 — Comparaison de la charge de rupture en fonction de la température d'aciers au chrome



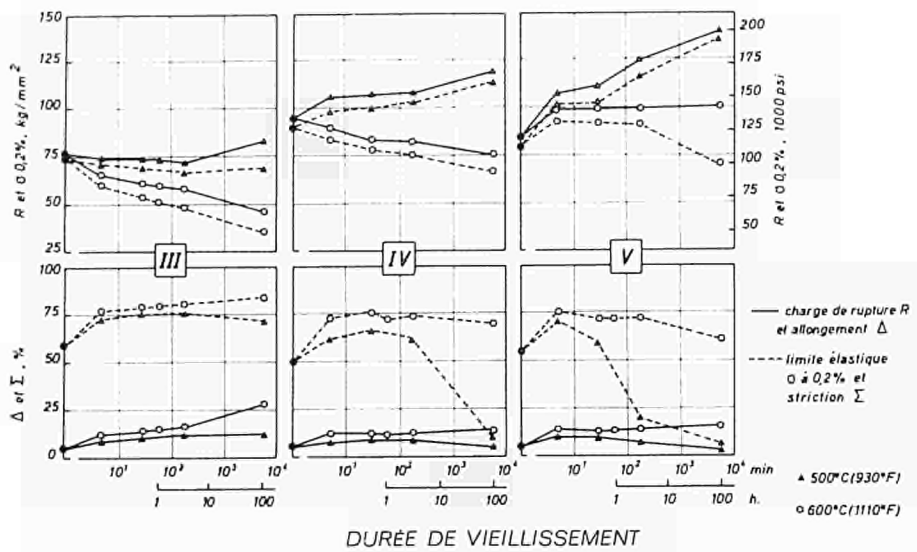


Fig. 9 — Influence de la dureté de vieillissement à 500 °C (930 °F) et à 600 °C (1.110 °F) sur la résistance de traction des aciers III, IV et V. Condition 1.100 °C (2.010 °F)/ 1 heure/eau

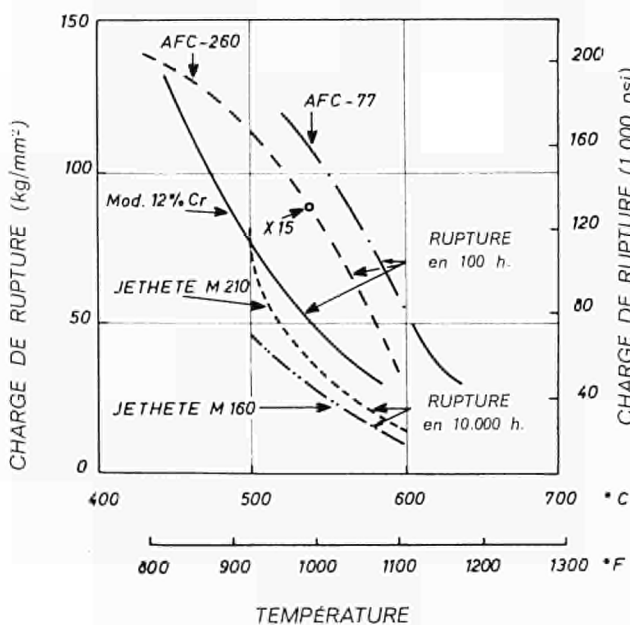
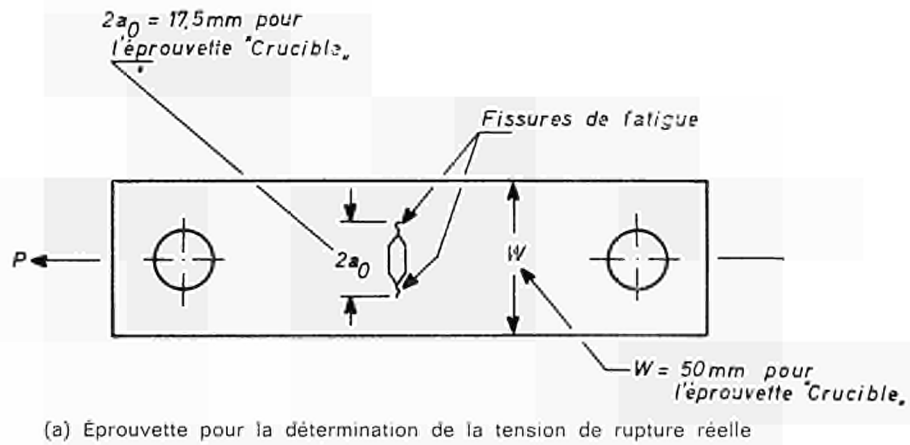
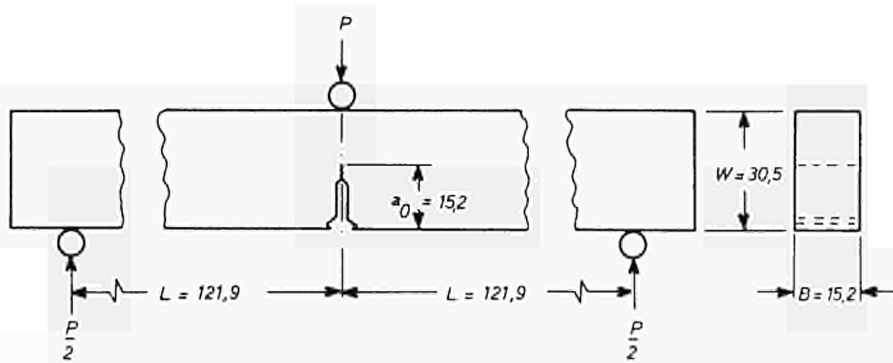


Fig. 10 — Comparaison de la résistance au fluage. Traitements thermiques appliqués pour les aciers CrCoMo :

AFC-77 : 1.090 °C (2.000 °F) trempé à l'huile (-100 °F) - 73 °C (1/2 heure) - 595 °C (1.100 °F) 2 + 2 heures
 AFC-260 : 1.030 °C (1.900 °F) refroidissement à air - 73 °C (-100 °F) 8 heures - 593 °C (1.000 °F) 2 + 2 heures
 X 15 : 927 °C (1.700 °F) trempé à l'huile ; 550 °C (1.025 °F) 4 heures



(a) Éprouvette pour la détermination de la tension de rupture réelle



(b) Éprouvette pour la recherche K_{Ic} (éprouvette entaillée pour la rupture par flexion)

Fig. 11 — Éprouvettes pour la détermination de la résistance à la rupture fragile :

- a) éprouvette pour la détermination de la tension de rupture réelle ;
- b) éprouvette entaillée pour la rupture par flexion.

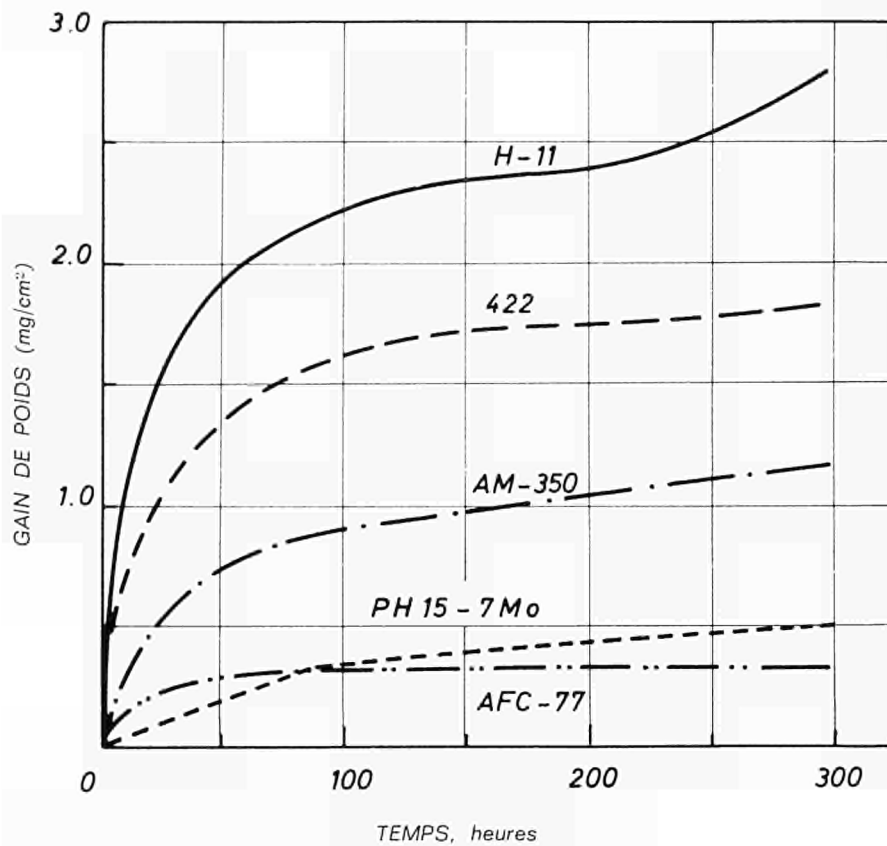


Fig. 12 — Comportement à l'oxydation d'aciers au chrome

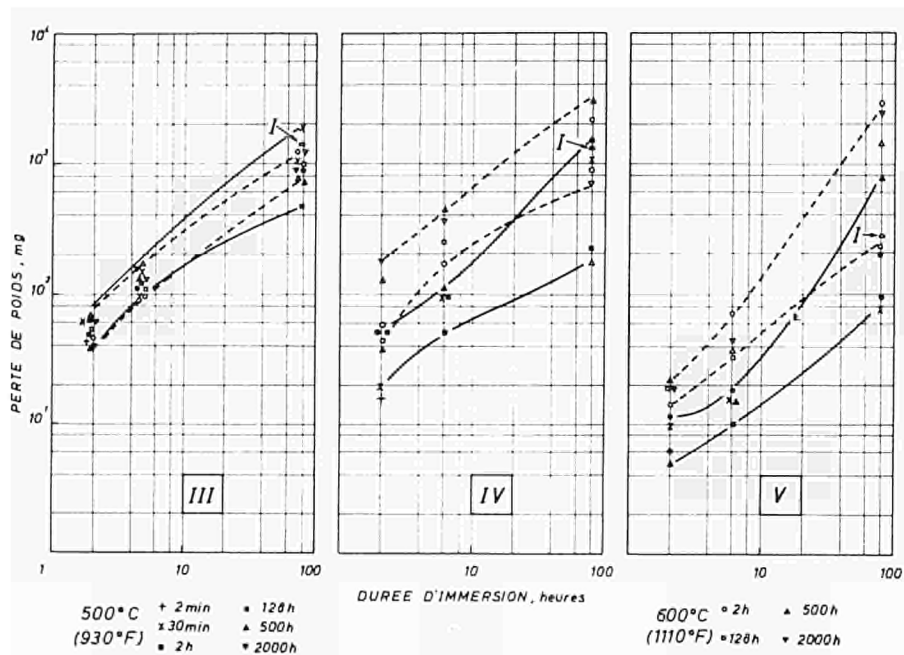


Fig. 13 — Perte de poids des alliages III, IV, V vieillis à 500 °C (930 °F) et à 600 °C (1.110 °F) en fonction de la durée d'exposition dans l'acide sulfurique à 10 %. Surface initiale des échantillons: 4 - 5 cm²; état initial (désigné par la lettre I dans les diagrammes) 1.100 °C (2.012 °F) 1 heure/eau

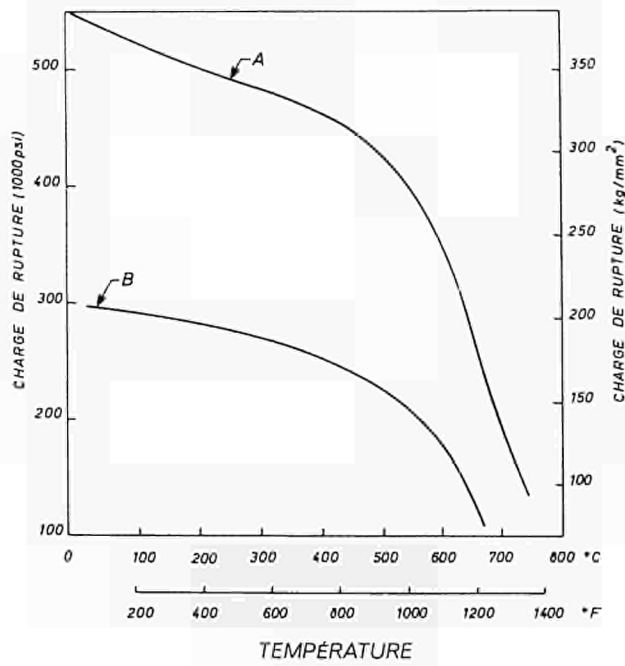


Fig. 14 — Charge de rupture de l'acier AFC-77 à différentes températures. Le métal est mis sous forme :
 a) de fils de 0,15 mm et après vieillissement il atteint à la température ambiante une charge de rupture de 385 kg/mm² (550,000 psi)
 b) de barres après traitement thermique donnant les propriétés optimales, on obtient 210 kg/mm² (300,000 psi).

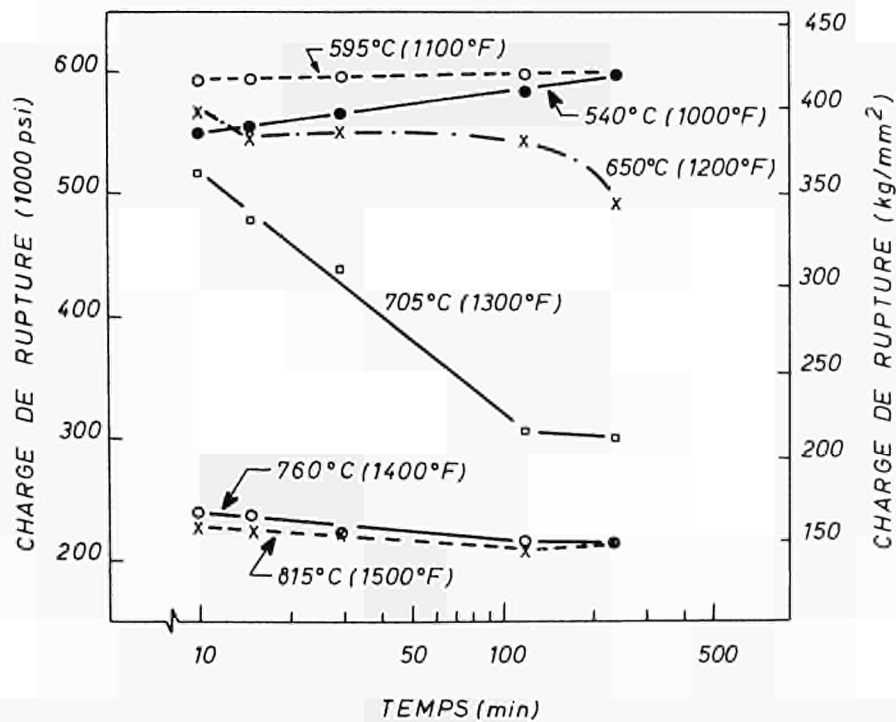


Fig. 15 — Influence du temps d'exposition à une température élevée sur la résistance à la traction à la température ambiante, d'un fil d'acier AFC-77 de 0,15 mm (0,006 inch) de diamètre (la résistance initiale est de 385 kg/mm² (550,000 psi))

Mr C. EDELEANU, Ph. D.
Group Manager
ICI Materials Group
Billingham (Great Britain)

Cast steel for high-temperature installations

Introduction

The great majority of the research and development on high temperature material has been inspired by aircraft, space and nuclear projects and much of the finance for such work has come from these industries. The chemical industry, which is a very large user of high temperature materials, has not received anything like as much attention. Naturally there has been some fall out from these researches which has been used by the chemical industry, but in certain respects the requirements are different because of the different economic value of technological properties to this industry. Before discussing the technological aspects, therefore, it is important first to set out broadly what is considered important and what is less so.

Relative importance of technological properties

For jet engines and such applications, increase in strength is of such immense value that it is worth obtaining it almost irrespectively of the increase in materials cost. By contrast in the chemical industry neglecting compressors and other such items, weight in itself is only a second consideration, and that the option of increasing section is available. Inevitably the aim tends to be to obtain strength at minimum cost and the metallurgist is given much less scope to consider complex high alloys on this score. This matter is particularly important because the proportion of the final cost of a chemical plant attributable to material costs is far greater than in the more sophisticated industries and inevitably the cost of materials is a factor which has to be considered carefully.

Another economic factor which tends to differ is time. For reasons which need not concern us now, it is usual in the Chemical Industry to aim at completing projects in one year, and certainly not later than two years from sanctioning. This time must include detail design which means that firm orders cannot be placed as soon as a project is authorised except under special circumstances. Time must also be allowed for fabrication and, moreover, important items of plant generally have to be installed on site a considerable time before mechanical completion. This means that materials which for some manufacturing reason tend to be on long delivery can cause problems and the technological requirement is for materials with a short manufacturing procedure. Whilst this is of advantage in any industry the time scale tends to be more important in the chemical industry than in many others.

Another important factor in which there are differences between industry is in the value placed on durability. At one extreme in rocket engines and to a lesser extent jet engines, comparatively short lives are required so that the demand is for creep information of relatively highly stressed items made to last a comparatively short time. As the other extreme, extremely long lives are of interest to those people concerned with power generation and a very major amount of effort has been deployed on establishing with great precision the behaviour of material in the region of 100,000-200,000 hours at somewhat modest temperatures. In the chemical industry it is relatively common practice to use the discounted cash concept of accountancy which means that one places progressively less value on obtaining really long lives. This means that once

an item is likely to last ten years, additional life is only worth aiming for if it can be obtained at a marginal increase in cost. Just what value is placed on extra life depends on a number of factors, and especially on the discount rate used but typically one would not normally be prepared to spend 25% extra for an item which lasts twenty years instead of ten. In technical terms this means that the metallurgist has progressively less money available to produce increases in life by alloy additions and a point is reached when it is cheaper to increase section rather than alloy sophistication.

There are a number of other differences which could be enumerated, but of these perhaps one more need be mentioned, since it clarifies the difference in attitude between the metallurgist in the Chemical Industry and his colleagues in the other metal using industries. The selection of materials and of modes of construction are made with a great deal less laboratory and other effort than is customary in some industries. Most such decisions involve one off situations and it would be impractical to consider matters in as much detail as is sometimes done in industries producing mass produced items or in those which are supported by large central metallurgical establishments. This also means that each individual metallurgist has to make decisions on a much wider range of technological subjects than his comrades in other industries employing proportionally a larger number of metallurgists. In consequence the metallurgist in the chemical industry is somewhat reluctant to apply the latest and as yet not fully proven development unless there is a real return to be expected, but if this is the case, naturally progress is possible. Bearing in mind that safety is a primary consideration, progress involving changes in materials normally require not only adequate metallurgical knowledge but ingenuity in order to ensure that failures do not result in catastrophes.

Advantages of castings

A given item made as a casting as a rule costs a great deal less than if produced by any other method. Moreover there are very many fewer operations involved in producing an item by casting it than by other methods, and since each operation adds time to a production line deliveries of castings, other things being equal tend to be shorter. Both are real requirements in the industry and are the reasons for an interest in castings. The question then is whether technologically castings are adequate when compared with wrought products to make their use worthwhile. This naturally is a big question and there are obviously certain items which clearly should be cast while others which, with the available knowledge, could only be made out of wrought products. Between these extremes there is a fairly wide range of items on which opinion varies.

Before discussing in some detail centricast tubing, which in the last few years has been the field which has seen a big change, it is worth considering some basic metallurgical factors.

So long as it is possible to produce a sound casting without gas and shrinkage unsoundness, and provided one does not have an alloy which segregates badly, there is nothing metallurgically very wrong with a casting. After all, some of the best research metallurgical specimens are basically castings and we must fight our mental subconscious association of castings with grey cast iron. We must remember that weld metal which is used in conjunction with wrought products is also cast metal and whilst some of us may still have reservations about weld metal, most of us accept it as very sound and recognise that there are few failures due specifically to the metal being cast. If one more example is necessary to dispel our fear of castings, let us remember that for many years critical mechanical items such as crankshafts, which are a difficult casting proposition, have been established as extremely reliable. Let us therefore accept that it makes no metallurgical sense when we can make a good piece of metal by casting to go to great expense to beat hell out of it in a forging operation.

Once we have got over this particular mental block we are suddenly faced with a very exciting technological world. Anyone who has been in the alloy development field will remember the

frustration resulting from having to abandon what appeared useful alloys in the laboratory because on a production scale they were not practical proportions in the force etc. The difficulties of course tend to be most acute during the first stage or working of the metal when it is very hard and strong, which is just what we want in a creep resistant alloy. Once this initial forging stage is passed, and this particular valuable property castings seem to have and costs nothing, has been destroyed, we can regain creep strength by various complicated metallurgical reactions, but why throw away what we have? Why not study why castings are so hard to see whether we can improve on what happens without trying? Why not take another look at the whole range of compositions which were of no interest so long as forging was considered an essential production step? Naturally, there are a considerable number of people considering these matters, but perhaps there is room for a great deal more effort in this area.

Reformer and ethylene furnaces

The basic problem in a great deal of chemical plant is to contain a fluid under pressure in vessels and pipelines, but the problem is particularly acute when heat has to be transferred from one medium to another. There is no difficulty in containing hot fluids in internally insulated pipework or vessels, but of necessity a metal must be at a very high temperature under heat transfer conditions, and there are quite a number of processes now which call for metal temperatures in the region of 900 °C or even higher. As a rule the plant is massive and the equipment is large, which means that quite apart from the problems associated with creep it is necessary to be able to deal with the engineering problems arising from weight, expansion which can be measured in many inches, and naturally fabrications on site of the equipment. In technical terms this means we require good creep properties, adequate ductility to deal with inevitable shortcomings in design and finally welding.

In certain cases there are additional problems associated with compatibility since at the temperatures in question materials do tend to suffer a variety of forms of corrosion and these include, beside the normal surface reactions, the various internal oxidation, nitriding and similar reactions which depend on solid state diffusion.

Perhaps the most frequent type of application in which problems of this nature occur are furnaces in which a fluid is heated in some type of tubular exchanger in a fired furnace, and the most important type of furnaces at present are the reforming furnaces for producing hydrogen town gas, and synthesis gas from either natural gas or naphtha and, of course, ethylene furnaces. There are literally hundreds of such furnaces throughout the world, and each furnace contains some hundreds of tons of high alloy steel tubing. Fig. 1 shows the full complement of tubes and the header for a reformer furnace. Reformer furnaces generally operate at pressures in the region of 400 psi and the modern ones slightly above this, but in general the temperature is not much in excess of 900 or 950 °C. Ethylene furnaces are, on the other hand, low pressure but tend to operate at marginally higher temperatures, especially now that higher severity cracking has become economically attractive. The other broad difference between the two types of furnaces is that in reforming furnaces the tubes are catalyst filled, which means that it is convenient to have them in a vertical position in a furnace in order to be able to fill them easily, but in ethylene furnaces one can use coils of the type shown in Fig. 2 and this restriction in geometry is not present. Fig. 3 shows in a diagrammatic form the position for naphtha reforming in order to get some idea of the value of temperature and pressure. Without going into the process details it must be appreciated that there is an economic advantage to keep the steam ratio down to the lowest possible value, since otherwise one is only circulating steam through the system for no purpose. It is also a great advantage to work at the highest pressure possible in order to keep the equipment small for a given throughput, and moreover to take advantage as far as possible of the fact that it is very cheap to compress a liquid, but very expensive to compress a gas. It is obvious therefore that there is a constant demand for

increase in both pressure and temperature, but it is beyond the scope of this paper to explain how one achieves a balance between equipment costs and other factors other than to repeat that there is a reasonably fine balance which must be struck in order to obtain the best economics. Creep is not quite as important a factor in ethylene furnaces where the major stress arises from the weight of the equipment itself, and the engineering stresses rather than those due to pressure. The real problem in these furnaces is a compatibility one since there is an appreciable tendency for the materials to carburise and secondly there is a tendency for tubes temperatures to overheat due to the deposition on the inner surface of the tube of a coke-like substance. This substance has to be removed by a steaming operation which can lead to extremely high temperatures for a short period, so much so that there are recorded cases of actual local melting of tubes.

What is common to both these types of furnace is that a failure within the furnace creates a fire within a fire and is therefore not particularly dangerous, which does ease the situation somewhat. Naturally such failures are extremely expensive and taking off line one of the large single stream plants costs many thousands of pounds per day, so that even though human life is not involved a fair amount of reliability is required. Moreover, the process steam has to come out of the furnace at some point and there is normally a header system of some type and a transfer line to the exchanger in which the process gas is cooled to more reasonable temperatures, and a failure in this portion of the equipment can have very much more serious consequences both in terms of human life and expense.

The typical size of tube required in such furnaces is 4" internal diameter, and considering the prices of all available materials which could possibly be used for such applications and their technical properties, it is inevitable to become interested in centricast tubing. It is for this reason that most people have overcome their subconscious reservations about cast material, and the great majority of present day equipment is being built with castings.

Centrifugal cast tubing

The centricasting process is old and well established and need not be described. The two important technical features of the process are the good separation of slag due to the high centrifugal field and the possibility of achieving unidirectional solidification by cooling from the O.D. which gives us a means of control on porosity and localising it in the bore. In theory, therefore other than a small amount of bore unsoundness, it is possible to achieve a near ideal product. Naturally, without sufficient experience, and/or care, it is possible to produce bad castings by this process, but some of the experienced suppliers consistently produce tubes on which it is hard to improve.

The quality of the surface finish is often a feature raised on discussing quality, but in itself is not normally a problem, but the adequate treatment of the moulds to obtain good release of the casting is important since otherwise the casting may stick and hot tearing occurs.

Porosity is the most important feature and perhaps it is as well to distinguish three types. There is often some very minor porosity in the outer layers but gross porosity in this region is unnecessary, probably symptomatic of lack of process control, and therefore unacceptable. Porosity within the tube wall itself is again avoidable by ensuring that unidirectional solidification takes place and is cause for rejection, but some porosity in the bore is, as far as we know, unavoidable even with vacuum melted steel. The extent of this porosity is one of the features which is taken as indicative of the casting quality. The extent of the bore porosity can vary along the length of a tube and naturally such variations are indicative of bad process control, but at times it also varies around the circumference. Heavy porosity has for instance been found in one set of tubes at locations 90° or 120° around the tubes and whilst somewhat careful examination was necessary to establish this, when these tubes eventually failed in service the pattern of cracking was obviously associated with this manufacturing defect (Fig. 4). This

somewhat curious distribution of porosity was assumed to be associated with the formation of a pattern of standing waves in a vibrating machine.

Bore porosity is, of course, technically an unpleasant feature and Fig. 4 shows that cracking is associated with it, but it is very difficult to put a quantitative figure to its nuisance value, or in other words to say to what extent the failure in Fig. 4 was premature. We do know that the various corrosion phenomena, green rot, carburisation, oxidation etc. do occur more rapidly in the region showing porosity and we also can see the cracking starting from it, but it is much more open to argument that this region does any harm if it is given no credit in design. In other words, the question is should we get rid of this region by boring the tubes or should it be left? If we are to machine it away, how much is it worth paying for this? Metallurgical opinions vary on this matter and it could well be that the right answer depends to some extent on the chemical process and other service conditions. Less open to argument is the fact that what the engineer really buys is reaction space and the steel is only a necessary nuisance. There is therefore a credit for removing unwanted metal from what could be reaction space and in a 4" internal diameter tube, for instance, removing say 0.1" from the bore increases its volume by approximately 10%, which is not insignificant. There are other arguments in favour of boring such as the drop in the O.D. skin temperature which admittedly will be very small, but may nevertheless affect rupture life significantly if it is remembered that typically a change in temperature by some 10°C will cause rupture life to be changed by 20-30% at the temperature in question. There are other arguments on this question of bore porosity, but probably most of them would disappear if only the cost of boring could be brought down to a value at which it is no longer worth arguing about and this does not seem to be beyond possibility. Certainly there is very little argument about the value of machining back to sound metal in any region where welding is to be carried out and most people insist on it and this means that the wall thickness of a portion of each tube has been reduced to the known sound wall thickness. It follows that it is next to impossible to argue that by machining we are throwing away metal which might do some good.

Naturally long discussions on quality are constantly taking place, and there are many subjects other than bore porosity which are discussed, but, and this may seem strange to people who instinctively consider castings as inferior products, there have been virtually no rejections during fabrication because of product quality. There are no constant rejections due to any specific manufacturing faults and the service records are as good as that achievable with the best type of wrought product and which normally is subjected to a great deal more NDT than we know to use on castings. As important, although there have now been a considerable number of tube failures in service, it is very difficult to point at many in which cast quality has had a gross effect, and Fig. 4 shows one of the few cases where premature failure might be argued has occurred. Naturally it is just as difficult to argue that we are getting all that can be theoretically expected from the product, but at present failures are occurring more or less as expected from rupture data.

Metallurgical properties

The alloys used for this application have to have sufficient corrosion resistance and chromium levels in the region of 18-25% are necessary. Beyond that the returns are small and there are increasing metallurgical complications due to sigma so that it is rather unusual to go beyond this level. Nickel is also a necessary alloying element in order to obtain an austenitic phase which has better creep properties than ferritic alloys and in general alloys contain from 20-40% nickel. High nickel alloys as used for aircraft applications are not too popular because from the corrosion point of view these present problems, especially if sulphur is present and under reducing conditions. Moreover, the high nickel alloys with creep properties obtained by means of the strengthening effect of intermetallic phases such as Ni₃Al and Ni₃Ti, tend to be very

expensive and require complicated heat treatments after welding if one wants to achieve the optimum properties. In general the capital cost of a plant to be built with such alloys would more than offset the benefits of the increased plant yield that could be obtained by operating at the higher temperatures and pressures permitted by the expensive alloy. Furthermore, in many cases, the strengthening effect of nickel is not nearly as great as that which can be achieved at far less cost by adding massive quantities of carbon. Fig. 5 shows the effect of carbon in a 16 Cr 35 Ni alloy, and in the two alloys most commonly used, it is common to aim at carbon levels in the region of 0.20-0.40 %. Silicon and manganese have the usual values for alloys of this type, but the exact balance is a matter on which various suppliers have different ideas, and affect the situation only as far as welding is concerned.

The alloys naturally have massive carbides present and during service these eventually grow to quite large sizes. Moreover, nitriding often takes place and the structures after service are quite complex (Fig. 6).

Both alloys have fairly good ductility in the as cast condition provided they have been cooled sufficiently rapidly. Elongations and reductions in the region 10-15 % are generally specified. This is easily obtainable in centricast tubing made in metal moulds but can be a problem with sand castings if cooled slowly. As a result of exposure to service temperatures the low temperature ductility tends to fall and can under certain circumstances drop below 1 % (Fig. 7). This, of course, is the biggest problem with the alloys used, but the loss of ductility is not associated with the fact that the metal is cast and is a function of its composition. There are many other creep alloys which suffer in this way and compromises have to be reached between good high temperature properties and adequate ductility at low temperatures. In this case in practice the difficulties only arise when the plant is below say 500 °C and when the piping is required to yield on bending or in some other fashion because of thermal or other stresses arising from factors not adequately allowed for in the design. Low ductility is also a problem when welding repairs have to be carried out on aged material, but in practice these can be overcome by using special welding techniques and if these fail it is always possible to recover reasonable ductility by heat treating locally using Cooper Electroheat elements to 1,250 °C.

Since dimensional properties are not very important in chemical plant, the creep criterion usually used is rupture and Fig. 8 shows the rupture properties 25/20 by means of a Larson-Miller diagram. Just as a comparison in Fig. 9 are given the rupture properties of the cast and of a more conventional wrought alloy, and it can be seen that fairly good properties are obtainable in these relatively cheap materials.

In practice, reformer tubing failures are often associated with green rot and other oxidation effects, as shown in Fig. 10, but it is very difficult to be certain what contribution these reactions have made and in general failures have occurred in times which, as far as one can estimate from the somewhat imprecise data on temperature, are in line with the rupture lives obtained by laboratory experiments. Naturally many tubes have appeared to fail prematurely but as far as we know all these are due to severe overheating of tubes due to flame impingement, blockage of tubes, or some other mishap on the plant, and there is no evidence that there are an appreciable number of tubes with really inferior properties.

Perhaps it is important to appreciate one feature of reformer furnace design which is considered by some important.

The incidents just mentioned raise the question of plant reliability. This can be increased by using thicker tubes or a stronger alloy, but whatever is chosen, the ideal of a plant with 100 % reliability can never be achieved. From the results of the rupture tests it can be seen that there is a certain variability in the material. The scatter band in Fig. 8 was drawn by taking as limits the mean rupture stress plus or minus twice the standard deviation, thus enclosing 95 % of the experimental points. If the boundaries had been taken at say, three times the standard deviation we would still have to expect 1 % failure within the design life of the plant, and this would be on the assumption that the maximum metal temperature was nowhere higher than the design value. If account is taken of the possibility of overheating, flame

impingement, etc., the obvious conclusion is that absolute reliability is unattainable, but even if one neglects this complication and aims at 99 % reliability, the design would not be a very sound economic proposition. In order to buy this extra 4 % reliability it would be necessary to pay a great deal more for 95 % of the tubes which would be adequate for the expected life of the plant.

At this point one has to stop and think how best to increase reliability and whether this can be achieved by means other than increasing the life expectancy of individual tubes. One way of achieving this is to arrange for a design in which the tubes are in parallel and any failed tube can be isolated without shutting down the unit, and this leads to a design having a manifold both at the entry and exit and a number of connected small diameter pipes normally called "pigtailed". These pigtailed are normally designed to have sufficient flexibility to allow the expansion movement to take place, but it must also be possible to use them for isolation. Valves are not really a practical proposition at the temperature in question and would in any case be expensive, so that the preferred solution has been to use materials which have sufficient ductility to allow the isolation to be carried out by a simple squeezing operation (Ref. 1). Using this means it is possible to run a furnace after an appreciable number of tubes have failed and wait until there is a scheduled shut-down to carry out the maintenance. This technique is not available normally on ethylene furnaces, but on ethylene plants, unlike reforming units, a cracker is usually fed by a number of furnaces and therefore a simple tube failure does not lead to a complete shut-down.

Conclusion

In the chemical and petrochemical industry a very large amount of cast tubing has now been used successfully for duties in the region of 900-950 °C in pressure plant and the performance of the tubing has been extremely satisfactory. This tubing has been relatively cheap and has been on short delivery, both of which are properties much valued by the chemical industry and arise from the way the tubing is manufactured. As soon as this method of manufacture has become well established and tried the technological field opens up and greatly improved alloys which could not possibly be manufactured by traditional techniques become possible and are indeed offered commercially already. Just as important, however, are the lesser duties which are now adequately served by conventional tubing, and which perhaps could be fulfilled at a lower cost by cast materials. The technologist wishing to help the chemical industry, and indeed any other industry, must at all times bear in mind that the value of any technological property is ultimately measured on a money scale and that therefore cost of production is a property which must always be taken into consideration. Moreover, the metallurgist must also remember that reliability is a goal which can be achieved by adequate ingenuity in design and that the best results are not obtained by attempting to solve the problem entirely by providing foolproof materials. Sensible compromises have to be reached, and the decisions can only be arrived at by making money calculations.

REFERENCE

- (1) U.K. Patent Application 12572/66.

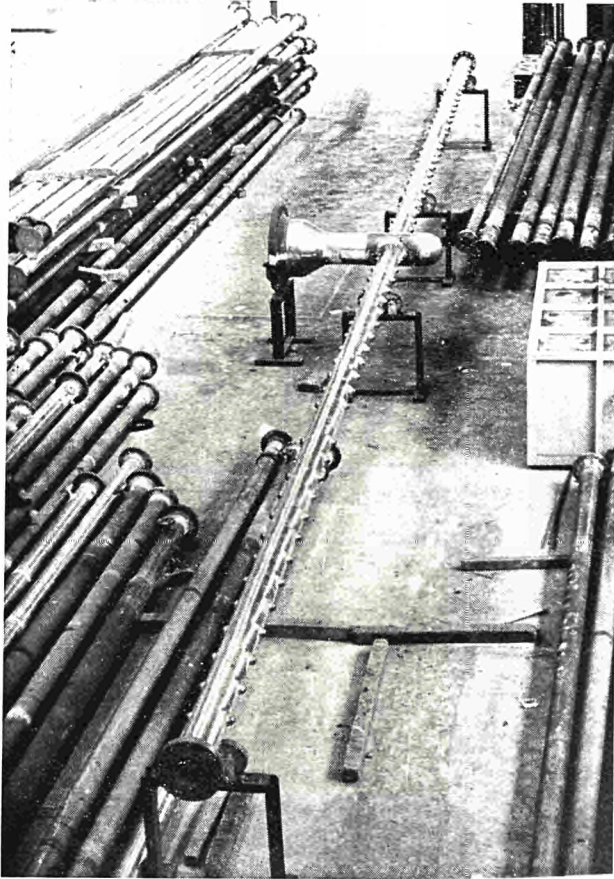
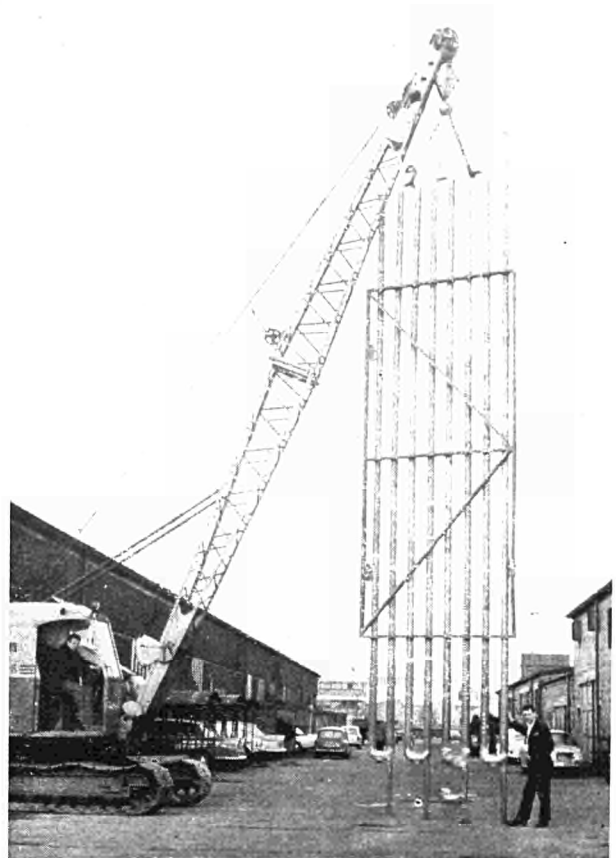


Fig. 1 — Cast reformer tubes and header

Fig. 2 — Ethylene furnace coil



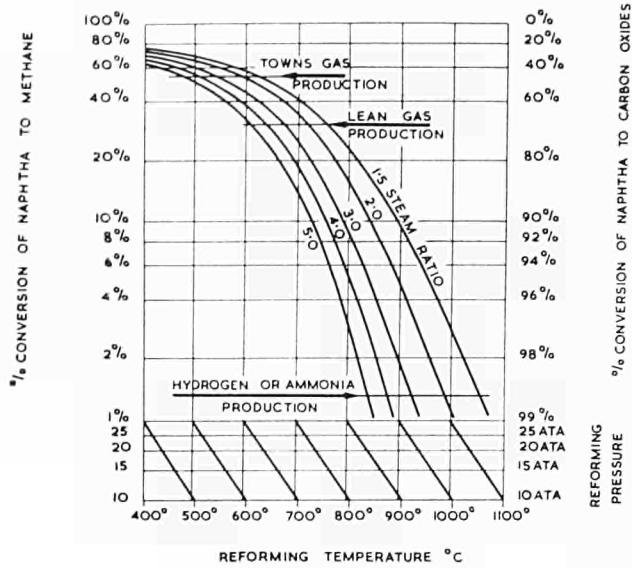


Fig. 3 — Diagram showing variation of equilibrium conversion of naphtha with steam ratio, reforming temperature and pressure

Fig. 4 — Cross section of reformer tube showing uneven distribution of bore cracks porosity ($\times 1/2$)

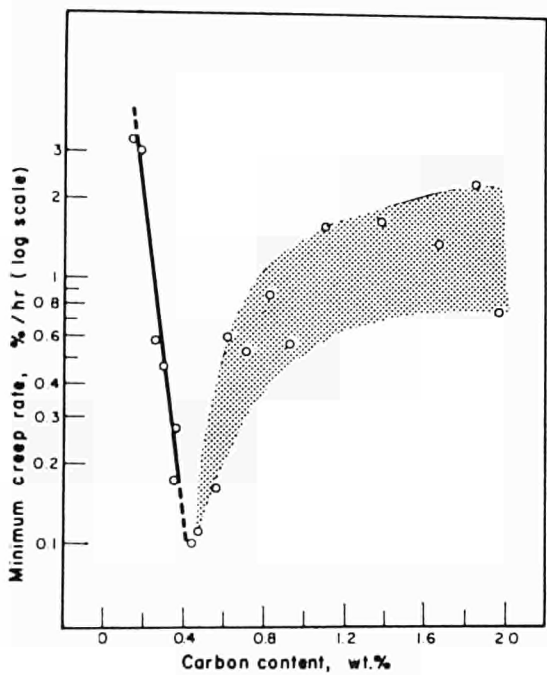
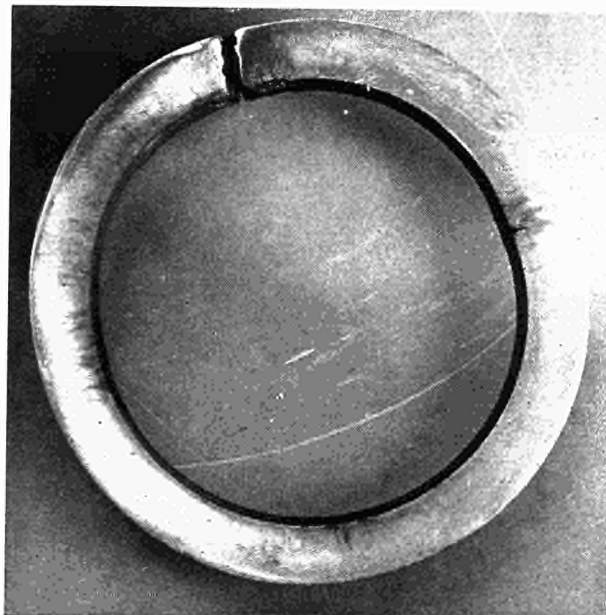


Fig. 5 — The effect of carbon on the creep resistance of cast 16/35 CrNi alloy from tests at 760°C and 20 000 psi

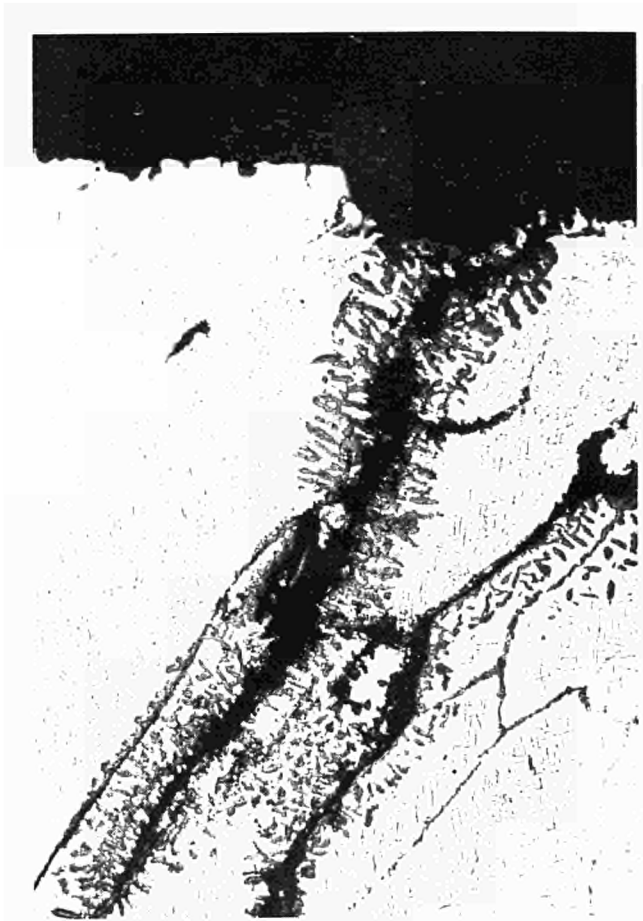
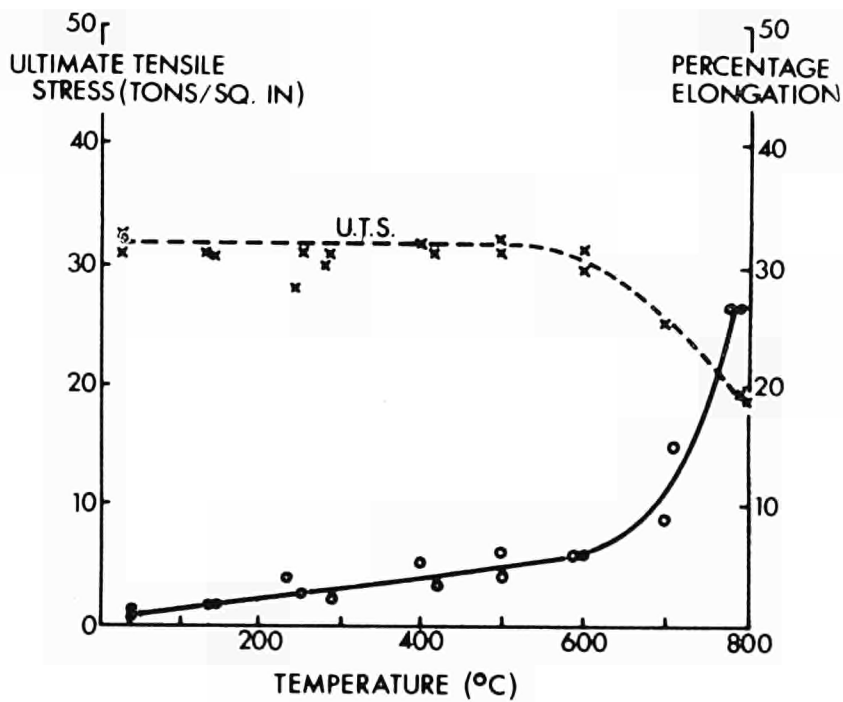


Fig. 6 — Formation of acicular nitrides followed by oxidation in an overheated reformer tube ($\times 100$)



SHORT TIME HOT TENSILE PROPERTIES OF 18% Cr/37% Ni ALLOY STEEL AGED IN SERVICE.

Fig. 7 — U.T.S. and elongation of cast 18/37 CrNi alloy at different temperatures after three years service at 750 °C

Fig. 8 — Larson-Miller diagram summarising the results of 170 tests on 25/20 CrNi alloy

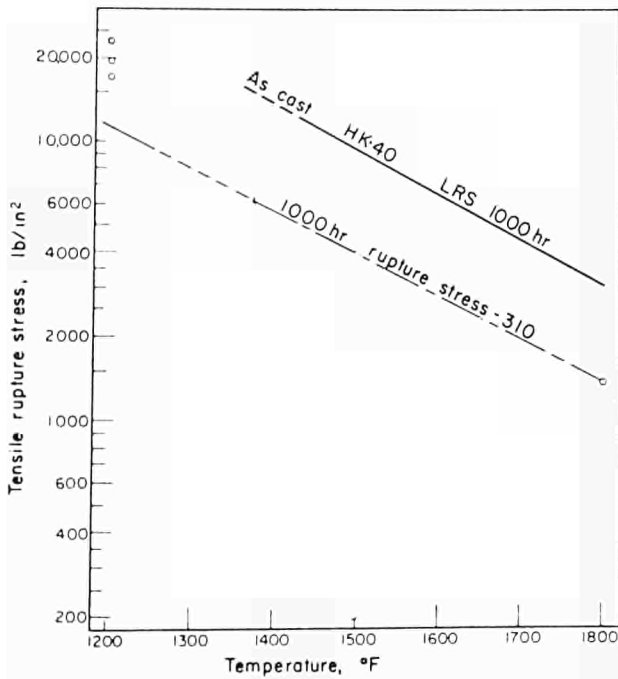
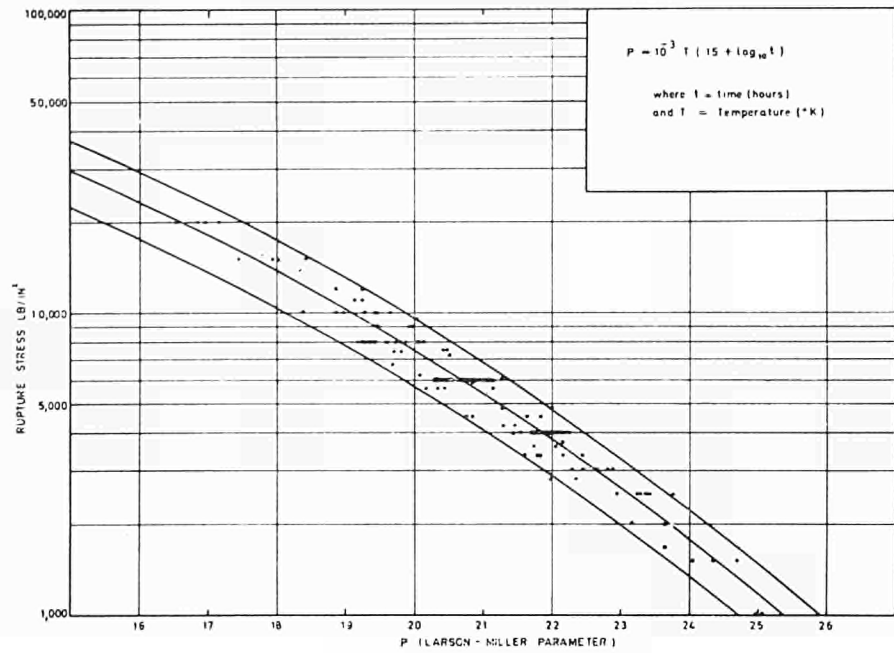


Fig. 9 — Stresses for rupture in 1000 hrs. for HK-40 (cast 25/20 CrNi) and SAE 310 (wrought 25/20 CrNi) alloys

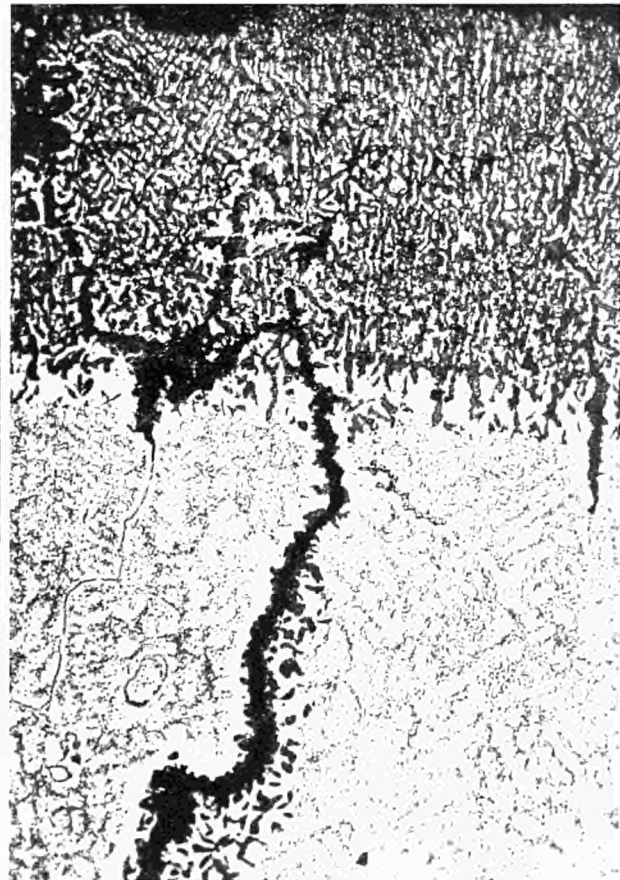


Fig. 10 — Carburation and oxidation at the bore of a severely overheated reformer tube (× 100)

Beiträge und Stellungnahmen der Kongressteilnehmer
Communications et interventions des participants
Comunicazioni e interventi dei partecipanti
Bijdragen en gedachtenwisseling van de congresleden
Delegates' papers and comments

Contribution by Mr E. J. DULIS and Prof L. HABRAKEN

In regard to the pertinent questions introduced by the Rapporteur, Dr A. Randax, the following information covers the questions asked.

- (1) Concerning the largest size commercial heats that have been made to date, Crucible Steel Corporation has made 15 ton electric furnace heats of AFC-77 and AFC-260. The ingot sizes were as follows :

AFC-77	AFC-260
10 x 10 inches or 25 x 25 cm	16-inch-rd. or 40-cm-rd. VAR ingot
18 x 10 inches or 46 x 25 cm	20 x 24 inches or 51 x 61 cm ingots
14 x 14 inches or 35.4 x 35.4 cm	

We do not have information on the sizes of heats and ingots of the various other steels produced by different companies.

Concerning the point on segregation, no unusual segregation problems were encountered so that unusually significant directionality of properties problems have not been encountered. However, transverse properties have not been extensively investigated. The results reported in the paper are for longitudinal test specimens. Some test results on transverse properties of AFC-77 are as follows :

Sheet Specimens				
	Quenched + 700 F, 2+2 hrs.		Quenched + 1100 F, 2+2 hrs.	
	Longitudinal	Transverse	Longitudinal	Transverse
T.S.	249,000 psi 175 kg/mm ²	248,000 psi 174 kg/mm ²	289,000 psi 195 kg/mm ²	286,000 psi 193 kg/mm ²
Y.S.	193,000 psi 135 kg/mm ²	189,000 psi 132 kg/mm ²	205,000 psi 144 kg/mm ²	201,000 psi 141 kg/mm ²
Elong. in 2 in.	11 %	8 %	8 %	8 %

Bar Specimens

	Tempering temp.	Specimen orientation	Charpy V-notch (ft-lbs)
1	371 °C or 700 °F	Longitudinal	18,20,19,19,21,21,20
2	371 °C or 700 °F	Transverse	5,5,5,
3	593 °C or 1,100 °F	Longitudinal	7,8,7
4	593 °C or 1,100 °F	Transverse	5,7

- (2) In regard to research on optimizing composition, a detailed description is given in the references cited. For example, Ref. 7 describes the effects of varying alloying elements in over 60 different experimental steels. However, the summary conclusion on optimizing the composition of steel of this type given in Par. 4 on p. 486 of the paper is based on a review of many investigations both at CNRM and Crucible Steel Corp.
- (3) Concerning possible turbine blade application, AFC-77 is currently being considered for this application for service in the temperature range 482 - 593 °C (900 to 1,100 °F). For this application, a lower yield strength, 105 kg/mm² (150,000 psi) was specified. To attain this strength level, a (1,400 °F 2+2) 760 °C, 2+2 temper was used to develop the following tensile properties :

Yield strength	Tensile strength	Elongation (%)	Red. of Area (%)	Rc
102 kg/mm ² 145,000 psi	134 kg/mm ² 192,000 psi	14	43	38

The rotating-beam fatigue strength in this condition was 68 kg/mm² or 97,000 psi for 10⁷ cycles.

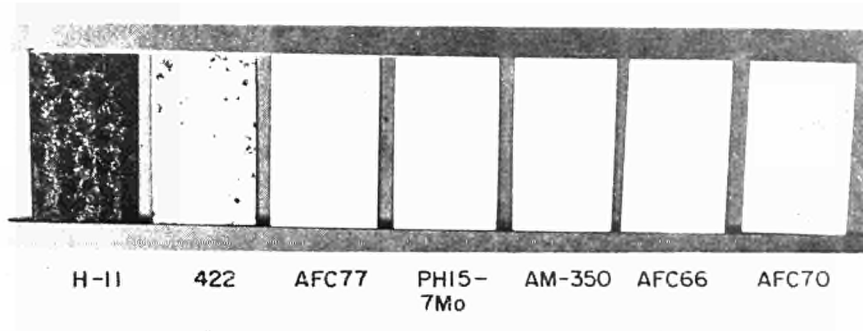
Because of considerations such as damping capacity, the use of higher hardness and strength conditions in turbine blading is questionable.

- (4) Comparing the corrosion and oxidation resistance of AFC-77 to the conventional 12 and 13 % Cr steels shows AFC-77 to be substantially superior. The higher Cr content plus the Mo increase both oxidation and corrosion resistance. For example, the oxidation resistance for various Cr-bearing steels at 650 °C (1,250 °F), figure 12 of the paper, shows AFC-77 to be outstanding. Corrosion resistance of AFC-77 compared with other steels is shown in the following two figures.

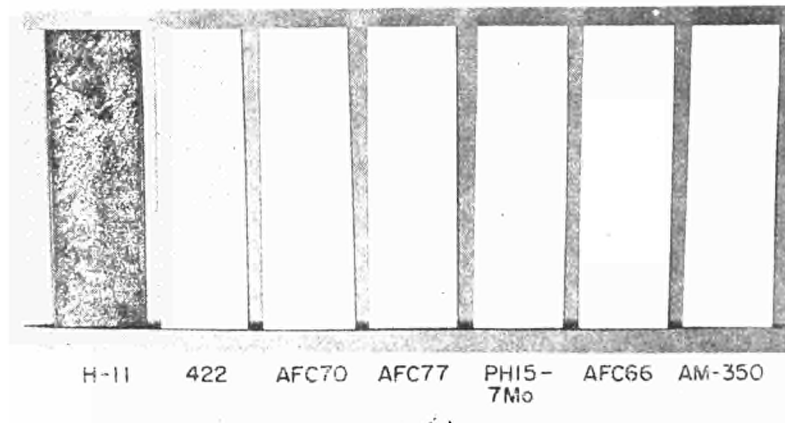
It is clear that AFC-77 is equivalent to the other semi-austenitic stainless steels in both the water vapour column test and the Cass test (acetic acid, sodium chloride and copper chloride solution). The water vapour column test simulates corrosion resistance to atmospheric exposure.

- (5) In regard to weldability, AFC-77 is readily welded in the austenitized condition (1,093 °C or 2,000 °C followed by air cooling). Following welding a relatively low-temperature, 593 °C or 1,100 °F, post welding heat-treatment developed tensile strengths of 200 kg/mm² or 285,000 psi. The weld joint efficiency was 98 % in the test results shown in the following table.

More details on the weldability of AFC-77 are given in the Welding Research Council Bulletin 103, February 1965, entitled "Welding of Age Hardenable Stainless Steels" by F. G. Harkins. This article pointed out that most of the commercial welding processes may be applied.



Appearance of the specimens after six cycles of Water-Vapor-Column Test



Appearance of the specimens after Cass Test

Tensile properties of welded and unwelded sheet samples of mill-processed AFC-77

Welding and heat treatment sequence ^a	Sheet thickness (in.)	0.2 % yield strength (1000 psi)	Ultimate tensile strength (1000 psi)	Elong. in 2 inches (%)	Location of fracture
Welded specimens					
R,A,W,TL	1/16	216	285	3.5	Heat-affected zone
R,A,W,TL	1/16	226	285	3.5	Heat-affected zone
R,W,TL	1/16	209	276	4	Heat-affected zone
R,W,TL	1/16	207	274	5	Heat-affected zone
R,A,W,TL	1/8	219	283	2	Weld metal
R,A,W,TL	1/8	217	287	3.5	Heat-affected zone
R,A,W,TN	1/8	221	282	5	Heat-affected zone
R,A,W,TN	1/8	219	283	5	Heat-affected zone
R,W,TL	1/8	206	271	6.5	Heat-affected zone
R,W,TL	1/8	205	270	6	Base metal
R,A,W,TM	1/8	222	286	3.5	Heat-affected zone
R,A,W,TM	1/8	220	286	3.5	Heat-affected zone
Unwelded specimens					
R,A,TL	1/8	219	291	8	—
R,A,TL	1/8	219	289	7	—
R,TL	1/8	217	290	7	—
R,TL	1/8	225	297	7.5	—
R,A,TM	1/8	224	294	7	—
R,A,TM	1/8	224	296	7.5	—

^a R : Hot-rolled
 A : Austenitized, 2000 F, 15 min, air cooled.
 W : TIG welded, no added filler metal. (TIG = Tungsten Inert Gas)

TL : — 100 F 1/2 hr ; 1100 F 2 + 2 hr.
 TM : — 100 F 1/2 hr ; 1100 F 2 hr ;
 TN : — 100 F 1/2 hr ; 1100 F 2 hr.
 TN : 1100 F, 1 + 1 + 2 hr.

- (6) The effect of cobalt on delta ferrite formation at austenitizing temperatures is clearly shown in Table IV of the paper. For example, for a constant composition of AFC-77 with varying cobalt contents, the amount of delta ferrite present after austenitizing at 1,038 °C or 1,900 °F was as follows : 0.02 % Co - 100 %, 3.98 % Co - 50 %, 8.03 % Co - 30 %, and 13.56 % Co - 0 %. Of course, lowering the amounts of ferrite forming elements would also decrease the amount of delta ferrite but this would result in a sacrifice of other properties such as strength and corrosion resistance. Lowering the cobalt content and increasing the quantity of austenitizing elements has been considered by various investigators, and partially substituting nickel for cobalt offers a possibility. However, nickel stabilizes the austenite so that transformation to martensite is difficult to achieve. Also, nickel lowers the A₁ temperature so that the temperature limit for strength is lowered.
- (7) Long-time creep tests have not been conducted on AFC-77. Depending on the particular application, creep-rupture strength varies with prior heat treatment. For example, the stress-rupture life relationship at 900 °F is as follows:

Tempering Temp.		Stress		Rupture life (hrs.)	Elong. %	R.A. %
F	C	psi	kg/mm ²			
900	482	180,000	126	>1000	—	—
1000	538	180,000	126	>1000	—	—
1100	593	180,000	126	557	18	39

The amount of loss in ductility in AFC-77 after 2,500 hours exposure at different temperatures is shown in the following table.

Room-Temperature tensile properties of AFC-77 after 2,500 hour exposure at 950° and 1,050 °F

Initial condition	% Pre-straining	Aging treatment	Tensile strength (1000 psi)	0.2 % Yield strength (1000 psi)	Elongation in 1 in. %	Red. of area (%)
1900 F-1 hr-OQ	0	950 F/2+2 hr.	265	210	18	55
		1050 F/2+2 hr.	272	202	14	48
		950 F/2+2+2496 hr.	267	200	8	33
		950 F/2500 hr.	273	200	5	24
		1050 F/2+2+2496 1050 F/2500 hr.	248 242	186 179	8 8	— 18
1900 F-1 hr-OQ	0	950 F/2+2+2496	254	182	9	34
		950 F/2500 hr.	255	182	9	33
		1050 F/2+2+2496	243	180	8	—
		1050 F/2500 hr.	243	180	9	—
1900 F-1 hr-OQ	10	950 F/2+2+2496 hr.	295	220	8	21
		950 F/2500 hr.	292	240	4	15
		1050 F/2+2+2496	255	194	8	26
		1050 F/2500 hr.	254	194	7	19

The question raised on fracture toughness characteristics of AFC-77 and AFC-260 as a function of various cooling rates raises an interesting point as to what may be expected in the slow cooling involved in larger section sizes. However, this aspect has not been investigated so that information on this point is not available.

Contribution by Mr C. EDELEANU

I'm afraid you haven't convinced me. I think it is common practice in chemical industry to regard 350 Brinell as the highest strength one can tolerate without running into the danger of hydrogen cracking. This applies to vessels, it certainly applies to compressors, and, I think, to larger turbines because we have rather unclean steam in the chemical industry. I would very much like you to consider the stress corrosion or hydrogen cracking of these steels.

Réponse de MM. E.J. DULIS et L. HABRAKEN

Je crois qu'il convient de bien définir le problème que posent ces nouveaux matériaux que nous présentons à travers l'acier AF77 et ses quelques voisins de la classe III des aciers à 12 % Cr.

Actuellement, on a tendance à parler de trois classes d'acier à 12 % Cr.

La classe I groupe tous les aciers à 12 % Cr contenant uniquement du molybdène. Dans un ouvrage récent « The super 12 % Cr steels » publié en 1965 par la Cimax Molybdenum Cy, on note déjà quelque 150 nuances de ces aciers produits par de nombreuses firmes américaines ou européennes.

Dans ce même ouvrage, la classe II, définie comme les aciers à 12 % Cr contenant du molybdène et un ou plusieurs autres éléments formateurs de carbures, est représentée par une centaine d'aciers.

Par contre, la classe III qui groupe les aciers à 12 % Cr contenant à la fois du cobalt et du molybdène est à peine représentée par une dizaine d'aciers. Ces aciers sont produits par des firmes américaines et britanniques et, au vu des dénominations notamment, on peut dire qu'ils ont à peine 5 ans d'âge. Il faut bien se rendre compte que cette classe d'aciers cherche sa voie. Ce que l'on peut dire actuellement, c'est que la combinaison CoMo qui accroît la résistance des aciers Maraging (base FeNi) joue également un rôle favorable dans la base métallique FeCr, en fait, des « matrices inoxydables ».

Toutefois, comme il ressort du mémoire — ou du petit groupe de publications faites sur ces aciers — il existe dans ces aciers une certaine tendance à la déshomogénéisation de la phase FeCr en une phase riche en fer (α) et une phase riche en Cr (α'). Cette déshomogénéisation est accélérée par la présence du cobalt.

Cette situation conduit à un compromis. En effet, d'une part, pour accroître la résistance, il est intéressant avec une teneur en molybdène de 5 % maximum d'avoir une teneur en cobalt de 15 à 20 % mais, d'autre part, une telle teneur pour de longs séjours à 600 °C agit sur la déshomogénéisation et réduit la ductilité.

Toutefois, suivant le type et le niveau de contraintes mécaniques et chimiques, il est possible de faire évoluer la teneur en cobalt et molybdène pour avoir à la fois la résistance nécessaire par la précipitation des composés intermétalliques et réduire la fragilité en diminuant le degré de déshomogénéisation.

Par ailleurs, il est évidemment possible de combiner les effets de la classe II, par précipitation de carbures, à ceux de la classe III par précipitation de composés intermétalliques.

Dans ces conditions, pour atteindre une résistance élevée avec une ductilité raisonnable, on pourrait adapter une teneur en molybdène vers 3 %, une teneur en cobalt à 6 - 10 % et certainement atteindre des résistances de 120 kg/mm² à 500 °C.

Toutefois, pour que de tels travaux, qui sont longs et coûteux, soient entrepris, il est indispensable que les utilisateurs définissent les niveaux de contraintes auxquelles devra répondre le matériau.

La présentation de notre communication avait avant tout pour but de montrer les possibilités potentielles de cette gamme d'aciers inoxydables et d'attendre des personnalités de l'industrie chimique présentes, des indications sur des niveaux extrêmes de contraintes qu'ils voudraient voir satisfaire.

Intervention du Dr O.L. BIHET

Directeur du CNRM

La remarque de M. Edeleanu relative au danger de dépasser une dureté déterminée introduit une confusion entre la *dureté* et la ductilité de l'alliage.

L'une ne dépend pas de l'autre suivant une fonction simple et identique pour tous les alliages. Il serait souhaitable que les constructeurs indiquent clairement leurs désirs en matière de ductilité (ou de toute autre propriété), sans passer par l'intermédiaire de la dureté.

Contribution by Mr E. LISTER
Northern and Tabes group
British Steel Corporation

I would like to ask a question of Mr Edeleanu referring to fig. 5 of his paper. This shows a remarkably sharp transition at last over 0.4 % C in the minimum creep rates for the 16/35 CrNi alloy. Judging by the creep rates involved, the tests were of very short duration and I would like to ask whether the same effect of carbon content would be shown in longer tests nearer to the service life of the component.

Diskussionsbeitrag von Herrn W.A. DERUNGS

SHELL und die BASF haben zusammen seit ungefähr 1955 gute Erfahrung mit zentrifugalgegossenen Rohren. Wir sind damals aufgrund von Untersuchungen allgemein von gezogenen Rohren auf zentrifugalgegossene Rohre übergegangen. Wir wollten schrittweise vorgehen und haben deshalb auch am Anfang die Zusammensetzung entsprechend den gezogenen Rohren, d.h. Rohre mit niedrigem Kohlenstoffgehalt gewählt. Wir sind damit gut gefahren. Die Schwierigkeiten begannen eigentlich in dem Augenblick, wo wir Material mit hohem Kohlenstoffgehalt einbauten. Das heißt, wir hatten wohl eine höhere Kriechfestigkeit, aber wir bekamen Schwierigkeiten wegen der geringen Duktilität ; ich glaube, das ist eine sehr wichtige Frage. Die Lieferanten kommen oft zu uns mit dem Argument, daß wir viel mehr davon haben, wenn wir diesen Stahl wegen der besseren Kriechfestigkeit kaufen, aber sie verschweigen dann, daß wir wegen niedriger Duktilität in noch größere Schwierigkeiten kommen. Ich denke Dr. Class kann das auch bestätigen. Wir haben damals den Kohlenstoffgehalt für 25 20 CrNi-Stahl auf 0,25 beschränkt. Heute bietet man uns denselben Stahl an mit einem Kohlenstoffgehalt, wie er im ASTM für hitzebeständige Stähle steht, nämlich mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,45 — 0,50. Dasselbe gilt für die statisch gegossenen Stücke, was zu noch größeren Schwierigkeiten führen kann.

Diskussionsbeitrag von Dr.-Ing. J. CLASS

Ich möchte bestätigen, was Herr Derungs sagte, und besonders darauf hinweisen, daß man bei statisch gegossenen Formstücken eher mit gewissen Herstellungsmängeln, Inhomogenitäten usw. rechnen muß als beim zentrifugal gegossenen Rohr, das nach der Herstellungssituation sozusagen ein idealer Baukörper ist. An Formgußstücken wurden durch Fehlstellen, mangelnde Duktilität, zu Versprödung führenden Karbidausscheidungen, um nur einiges zu nennen, im Zusammenhang mit den Temperaturzerrungen beim An- und Abfahren da und dort erhebliche Schäden festgestellt, so daß die Betriebe in diesen Fällen immer wieder dazu neigten, zu Schmiedestücken überzugehen und nur bei Rohren auf der Gußqualität zu beharren.

Question de M. GUIGAND à M. Edeleanu

L'auteur a mentionné la chute de ductilité que l'on constate après séjour à haute température, sur certains alliages moulés par centrifugation, chute de ductilité qui semble avoir été à l'origine de ruptures prématurées constatées au cours des dernières années. En se basant sur sa grande expérience, M. Edeleanu peut-il nous dire, en considérant, par exemple, le cas des collecteurs de fours de reforming, ce qu'il pense du remplacement de tubes en acier centrifugé par des tubes forgés ou filés à chaud en alliages ferreux à plus bas carbone du type Incoloy 800 ou Incoloy 807 qui, bien que plus onéreux, sont de mise en œuvre plus aisée (soudage) et peuvent présenter une meilleure sécurité de fonctionnement dans des installations à marche cyclique ?

Reply by Mr C. EDELEANU

I know of 200 reformer furnaces each one with 200 tubes ; I do not know of a single tube in all these which has failed in service because of lack of ductility. This is worth recording. Certainly there have been failures of headers and transfer lines—these are very much more complicated and the bending stresses are greater etc. In the case of reformer tubes, the situation is a very simple one and there is no reason to ask for ductility. We know that many of these tubes have virtually no ductility—they are glass brittle after service—but the proof that this is not important is that they work, and better proof I do not want. Regarding the more sophisticated alloys, they do have a higher price. The difference in price is factor 3, so return of capital on the reformer drops in consequence. In practice this can change something from an economically viable unit to something one would not invest one's money in. What's more, the high nickel alloys restrain one from using sulphur-bearing fuels in the furnace. Thirdly, these alloys in question have creep properties not much inferior to some of the most sophisticated aircraft alloys that have been developed. What's more, I go back to the point the rapporteur made : we've got to build plants and we've got to repair them. The sophisticated alloys need such complicated heat treatments and such complicated welding procedures that they're not attractive materials. My view is not a personal one—no one else has used complicated alloys. May I correct one point the rapporteur made: the stress in these tubes is mainly due to pressure, it is not due to weight. When there are failures in headers or transfer lines, the stresses do come from bending.

Frage von Dr. A. RANDAK

Herr Edeleanu, Sie erwähnten im Gegensatz zu Dr. Class, daß Ihnen Schäden wegen Mangel an Duktilität nicht bekannt sind. Bezieht sich das auf Rohre oder Formguß ?

Reply by Mr C. EDELEANU

No, this refers to tubes, not to headers—certainly not to static casting cones. Static castings are very difficult.

Contribution by Mr G. SWALES

I think that some of the previous arguments have been somewhat at cross purposes, particularly on the questions referring specifically to headers and transfer lines. Whilst most of Dr. Edeleanu's comments in his paper were referring to reformer catalyst tubes, the detailed requirements for external headers or transfer lines on the one hand, and catalyst tubes on the other, are in some respect different. To put this in perspective, something should be said about recent developments in centrifugal tubes in the last two or three years in an attempt to overcome some of the problems on headers and transfer lines referred to.

A few years ago when there were many failures of cast high carbon 37/18 nickel chromium headers, due to thermal shock resulting from boiler primes and other operational causes, many people changed back to wrought low carbon materials for headers, e.g. 1% carbon 32/20 material, on which there had been generally good experience. I think the point should be made however that the failures of cast headers were not due to the fact that they were castings per se, but failure was due to embrittlement of the high carbon compositions selected. Precipitation of secondary carbides during the first few hundred hours at service temperature causes loss of ductility at temperatures below about 700 °C, though the hot ductility—that is to say, at temperatures higher than 700 °C—remains adequately high. At that time however, the foundries were not able to offer cast tubes in compositions which give good retained low temperature ductility after service exposure but in the last two or three years several foundries have overcome the problems of making low carbon 32/20 (< 0.15 C) alloys very similar to the wrought materials and which do have good retained low temperature ductility after service exposure and it is now claimed that the welding and casting problems, formerly associated with low carbon 32 Ni 20 Cr, have been largely solved. Often niobium additions are made to these low carbon alloy which has some beneficial effect in terms of strength, rupture ductility and weldability. Some foundries will now guarantee a minimum of 15% elongation in ageing tests on these alloys irrespective of ageing time and temperature.

The complex wrought alloy to which Dr Edeleanu has just referred is not, as he suggests an "age hardened aircraft alloy" but is a wrought alloy intended to have a similar order of strength to cast high carbon alloys used in their furnaces, whilst retaining most of the characteristics of wrought tubes.

Diskussionsbeitrag von Herrn W.A. DERUNGS

Zum Kohlenstoffgehalt: Ich bin mir bewußt, daß man in einem zentrifugal gegossenen Rohr den Kohlenstoffgehalt um 0,10% höher ansetzen darf als in einem statisch gegossenen Rohr, weil im Zentrifugalguß die Karbidverteilung sehr fein ist, und damit z.B. beim Schweißen weniger Schwierigkeiten auftreten.

Etwas anderes : Der Kohlenstoffgehalt wird manchmal absichtlich hoch genommen, weil dann das Material weniger empfindlich ist auf Sigma-Phase. Wenn der Kohlenstoffgehalt hoch ist, ist andererseits die Gefahr groß, sekundäre Karbide vom Typ M23-C6 zu bekommen, die durch Wärmebehandlung nicht aufgelöst werden können. Wenn Sie also schweißen, können Sie bei Anwesenheit von sekundären Karbiden in größere Schwierigkeiten kommen als bei Anwesenheit von Sigma-Phase. Sigma-Phasehaltiges Material können Sie mittels Wärmebehandlung erst restituieren, bei Material mit sekundären Karbiden geht das nicht.

Ein dritter Punkt : Wir haben Erfahrung in unseren Athylenanlagen sowohl mit Incoloy als mit 25 20 CrNi-Stahlrohren. Nach etwa sechsjähriger Erfahrung hat sich herausgestellt, daß Incoloy sich nicht besser verhält als 25 20 CrNi-Stahl. Bei dem modifizierten Typ Incoloy mit einem Maximum-Kohlenstoffgehalt von 0,20 sind die Erfahrungen bei „headers“ tatsächlich besser als mit 25 20 CrNi-Stahl.

Diskussionsbeitrag von Dr.-Ing. E.H. Rudolf SCHINN zum Bericht von Herrn M. Caubo

Es liegen wohl über keinen Stahl so viele Zeitstandergebnisse vor wie über den warmfesten 12 % Cr-Stahl in seinen verschiedenen Varianten. Es sind dadurch unsere Kenntnisse über das Zeitstandverhalten und die Berechnungswerte gerade dieses Stahls statistisch gesichert. Es ist sehr erfreulich, daß Herr Caubo nicht nur die unter Vorbehalt extrapolierten Werte vorgelegt hat, sondern auch die gemessenen Einzelwerte. Dadurch war es möglich, diese in die sehr gut belegten Streubänder (1) unserer Gemeinschaftsarbeit einzutragen und Vergleiche anzustellen.

Die von Herrn Caubo geprüften B-2 Stähle sind dem H-46 von Jessob sehr ähnlich. Dieser wurde bereits vor 1950 für Turbinenschaufeln, Schraubenbolzen und kleine Gasturbinenscheiben, also in stark verformtem Zustand, eingesetzt und hat sich dafür sehr gut bewährt. 1954 hat Jessob (2) einen Gasturbinenrotor mit einem Durchmesser von etwa 850 mm aus diesem Stahl geschmiedet und dafür den Nb-Gehalt wesentlich herabgesetzt. Wir haben 1954 versuchsweise einen Nb-haltigen Stahlguß vergossen und dabei nicht nur geringe Zähigkeitswerte festgestellt, sondern beim Schweißen auch Unternahrtrissigkeit (3) erhalten. Für nicht, oder nur gering verformten Stahl, also für Turbinengehäuse bzw. -rotoren, sollte man Nb-Gehalte in der von Caubo angegebenen Höhe nicht einsetzen.

1965 haben Newhouse und Mitarbeiter (4) über den Einsatz des bekannten Stahls X 22 CrMoV 12 1 für sehr schwere Turbinenwellen berichtet, sie haben diesem Stahl nur einen sehr niedrigen Nb-Gehalt von 0,03 — 0,12 % hinzugefügt. Ob das Nb in dieser Größenordnung allerdings noch einen Einfluß auf die Zeitstandfestigkeit hat, erscheint mir zumindest zweifelhaft. Einzelergebnisse wurden von ihnen leider nicht angegeben.

Die Abbildung 2 zeigt das sehr spröde Niobkarbid-Eutektikum, das die Ursache ist für die schlechten Zähigkeitswerte des Stahlgusses oder im Innern großer Schmiedestücke, bei denen die Verformung nicht zur Zerstörung dieser Struktur ausreicht. Hierauf hat Yukawa (5) nochmals hingewiesen.

Auf der internationalen Aussprache am 24./25. Juni 1960 in Düsseldorf wurde die in Abbildung 3 gezeigte Abhängigkeit der Zeitstandfestigkeit eines X 22 CrMoV 12 1 von der Zeit und der Temperatur bereits vorgelegt (6). Man kann daraus ableiten, daß für kurzlebigen Einsatz, z.B. 1 000 Stunden, auch noch bei 600 °C der Stahl mit einer Ausgangsfestigkeit von über 95 kg/mm² Vorteile bietet. Bei einem Einsatz bis 10 000 Stunden gilt dies nur noch für eine Temperatur von 550 °C. Bei dem für konventionelle Kraftwerke üblichen Einsatz von mindestens 100 000 Stunden ist selbst bei 550 °C eine Ausgangsfestigkeit > 80 kg/mm² nur noch von geringem Vorteil.

Für die Beurteilung von Versuchsergebnissen an diesen Stählen ist also ihre Ausgangsfestigkeit und Beanspruchungsdauer von entscheidender Bedeutung

Für die in Deutschland genormten Stähle X 20 CrMoV 12 1 und X 22 CrMoV 12 1 liegen Zeitstandergebnisse aus der Gemeinschaftsarbeit im Bereich von 450 bis 800 °C vor. Ausgewertet wurden 68 Schmelzen mit 733 glatten und gekerbten Proben mit einer Gesamtlaufzeit bis zum 1. März 1966 von 14 Millionen Stunden. In diese Streubänder haben wir die von Caubo vorgelegten Einzelergebnisse eingetragen.

Verglichen werden in Abbildung 4 die beiden Laborschmelzen FB 2 und 3 FB 2 mit den Streubändern der Gemeinschaftsarbeit.

Die großen Quadrate sind die 600 °C Einzelergebnisse von Caubo. Sie liegen eindeutig in dem 600 °C Streuband. Die kleinen Quadrate sind die vorläufigen Extrapolationen daraus für 10 000 Stunden Berechnungswerte. Sie liegen offensichtlich etwas zu hoch.

Die großen Kreise sind die 575 °C Einzelergebnisse. Sie liegen wiederum eindeutig im 575 °C Streubereich. Die kleinen Kreise sind die vorläufigen Extrapolationen.

Zusätzlich ist das 550 °C Streuband angedeutet, um zu zeigen, daß die drei Streubänder sich teilweise überschneiden.

Verglichen wird in Abbildung 5 die Betriebsschmelze B 2 mit den Streubändern der Gemeinschaftsarbeit.

Die Quadrate für die 600 °C-Versuche liegen besonders nach den interessanten langen Versuchszeiten eindeutig im Streuband.

Der extrapolierte 100 000 Stunden-Wert ist eindeutig zu hoch. Für 575 °C liegt ein Streuband aus der Gemeinschaftsarbeit nicht vor. Man muß sich dieses in Gedanken zwischen den beiden Streubändern für 550 und 600 °C vorstellen sowie die gegenseitige Überschneidung. Dann ist auch hier eine gute Übereinstimmung vorhanden. Für diese eine Schmelze mag die vorgenommene Extrapolation richtig sein. *Sie ist jedoch nicht repräsentativ für ein ganzes Streuband, und nur das kann man allgemein gültigen Normen- und Berechnungsvorschriften zugrunde legen.*

Als Ausgangsbasis erwähnt Caubo den Stahl mit 12 % Cr und Mo, der in seiner Anwendung bis 525 °C begrenzt sei. Es handelt sich dabei um den in Deutschland genormten Stahl X 19 CrMo 12 1, dessen Zeitstandstreuband in Abbildung 6 gezeigt wird.

Das Bild hat Schieferstein am 31. März 1966 (7) in seinem Ergebnisbericht über die Gemeinschaftswertung vorgelegt. Es zeigt, daß gegenüber dem einfachen Cr-Stahl die Legierung mit 1 % Mo die entscheidende Verbesserung der Warmfestigkeit bringt (ausgefüllte Punkte). In dem schraffierten Streuband liegen alle der verschiedensten Varianten des warmfesten 12 % Cr-Stahls.

Bei gleicher Ausgangsfestigkeit liegt der Mittelwert dieses Streubands für 550 °C und 10⁵ Stunden um 1 kg/mm², das sind 8 % über dem Mittelwert für den nur mit Mo legierten 12 % Cr-Stahl. Hiervon gehen nur zwei Drittel, also nur ~6 %, wegen des Sicherheitsbeiwerts echt in die Berechnung ein. Bei dem erforderlichen statistischen Aufwand lohnt es meiner Meinung nach nicht, innerhalb dieser 6 % noch nach Nuancen im Unterschied zu suchen.

Die Abbildung 8 gibt die Ergebnisse der Versuche an Stahlguß GX 22 CrMoV 12 1 wieder. Unterteilt ist hier in Schmelzen mit und ohne W. Wie man sieht, ist die Verteilung der offenen und geschlossenen Kreise im Streuband absolut ohne jede Tendenz. Dies jetzt auch für Stahlguß vorliegende Ergebnis wurde für den Schmiedestahl bereits auf der internationalen Aussprache am 24./25. Juni 1960 in Düsseldorf vorgetragen und daraus auch die Konsequenz für die Normung dieser geschmiedeten und gegossenen warmfesten Cr-Stähle gezogen.

Dieses Hochdruckgehäuse für die erste 650 °C Turbine der Welt wurde bereits im Juli 1954 aus GX 22 CrMoV 12 1 hergestellt. Es dürfte vermutlich überhaupt das erste Turbinengehäuse mit 11 t Gewicht aus diesem Stahlguß sein. Es hat sich bis heute in 89 000 Stunden ohne jede Beanstandung bewährt. Insgesamt wurden 13 Gehäuse dieser Bauart für Drücke von 80 bis 240 atü und Stücktemperaturen von 545 bis 585 °C in Betrieb genommen. In der Laufzeit von 25 000 bis 89 000 Stunden sind an keinem der Gehäuse irgendwelche Beanstandungen eingetreten.

Der 12 % Cr-Stahl mit Mo und V hat sich sowohl als Stabstahl und Rohr wie auch als Guß- und

Schmiedestück bis zu 20 t Fertiggewicht — einschließlich der Schweißungen — in konventionellen Kraftwerksbau heute bereits bis zu ~90 000 Stunden bewährt.

LITERATUR

- (1) „Ergebnisse deutscher Zeitstandversuche längerer Dauer“, Verlag Stahl Eisen mbH, Düsseldorf, demnächst.
- (2) The Oil Engine 1954, Mai 1954.
- (3) C. Brennecke und R. Schinn: ZVBI 1957, Seite 1240.
- (4) D.L. Newhouse, C.J. Boyle und R.M. Curran, ASTM Annual Meeting Juni 1965.
- (5) S. Yukawa, IV. Kongreß Luxemburg, Juli 1968.
- (6) Archiv für Eisenhüttenwesen, 1962, Seite 47.
- (7) Werkstoffausschuß des Verein Deutscher Eisenhüttenleute, 31. März 1966.

Stahl	Zugfestigkeit 20°C kg/mm ²	Chemische Zusammensetzung in %					
		C	Cr	Mo	V	Nb	
FB2	80 bis 90	0,20	11,0	0,53	0,21	0,18	} M.M. Caubo
3FB2	80 bis 90	0,19	11,1	0,55	0,23	0,26	
B2	74	0,20	10,9	0,54	0,19	0,29	
H46		0,16	11,6	0,60	0,30	0,25	} Prospekt Schmiedest 1954
Jessop		—	11,0	0,60	0,25	0,15	
General EL 1965	86 bis 97	0,15-0,23	10 - 12	0,60-1,2	0,15-0,25	0,13-0,12	Newhouse...
G. Fischer		0,23	11,5	0,72	0,48	0,25	Gulst. 1954
X19CrMo121	70 bis 85	0,05-0,23	11 - 12,5	0,80-1,2	—	—	} Stahl Eisen W 670
X20CrMo(W)V121	70 bis 85	0,07-0,23	11 - 12,5	0,80-1,2	0,25-0,35	—	
X22CrMo(W)V121	80 bis 95	0,20-0,26	11 - 12,5	0,80-1,2	0,25-0,35	—	
G-X22CrMo(W)V121	70 bis 90	0,20-0,26	11,3-12,2	—	0,25-0,35	—	
							DIN 17 245

Abb. 1

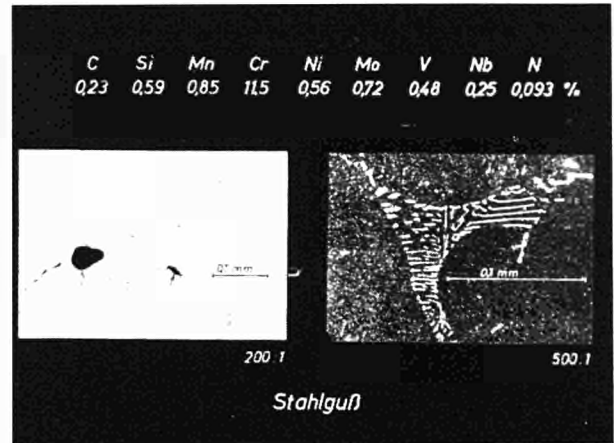


Abb. 2

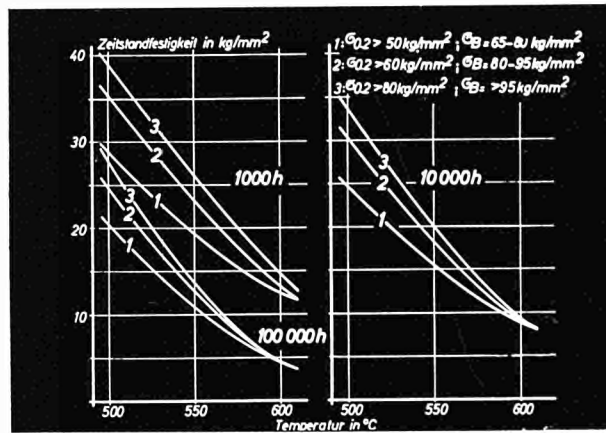


Abb. 3

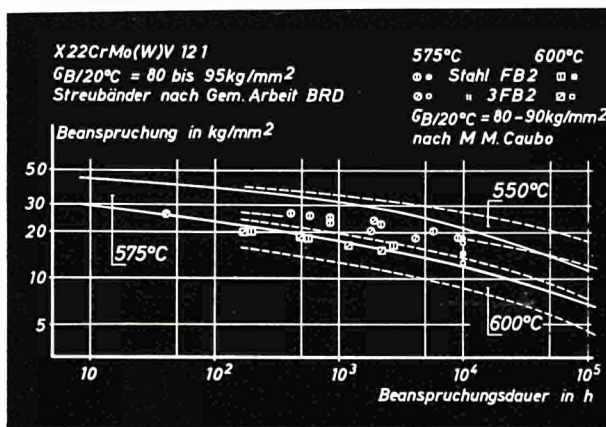


Abb. 4

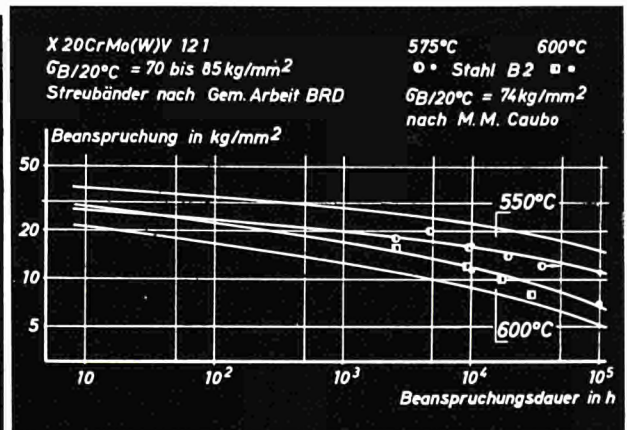


Abb. 5

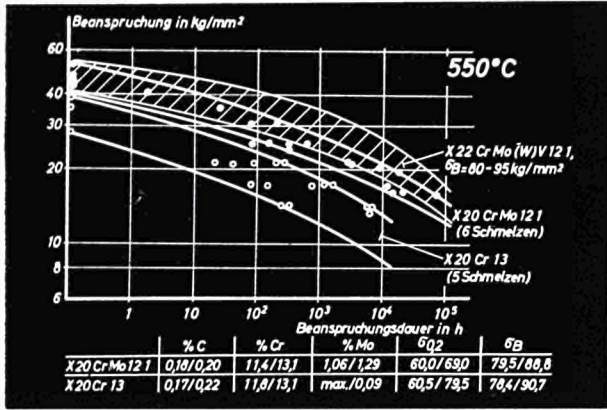


Abb. 6

Stahl	Zugfestigkeit 20°C kg/mm²	Zeitstandfestigkeit in kg/mm²						
		575°C		600°C		625°C		
		10 ⁴ h	10 ⁵ h	10 ⁴ h	10 ⁵ h	10 ⁴ h	10 ⁵ h	
FB 2	(80 bis 90)	(779)	—	(165)	—	—	—	Angaben M.M. Caubo
3FB 2	(80 bis 90)	(726)	—	(126)	—	10,0	—	
B 2	74	165	(110)	115	(70)	6,0	—	
X 22 Cr Mo V 12 1			14,0	11,0	8,0	5,0	—	Mittelwerte Gemeinschafts- arbeit BRD
X 20 Cr Mo (W) V 12 1	70 bis 85	14,8	9,1	10,5	6,0	(7,2)	(4,0)	
X 22 Cr Mo (W) V 12 1	80 bis 95	15,7	9,3	10,5	6,0	(7,2)	(4,0)	
X 22 Cr Mo (W) V 12 1	> 95	17,05	9,6	11,0	6,0	(7,2)	(4,0)	
X 19 Cr Mo 12 1	70 bis 85	13,0	7,8	8,5	4,7	5,5	—	Mittelwerte Gemeinschafts- arbeit BRD
G-X 22 Cr Mo (W) V 12 1	70 bis 90	12,5	8,3	8,5	5,0	—	—	

Abb. 7

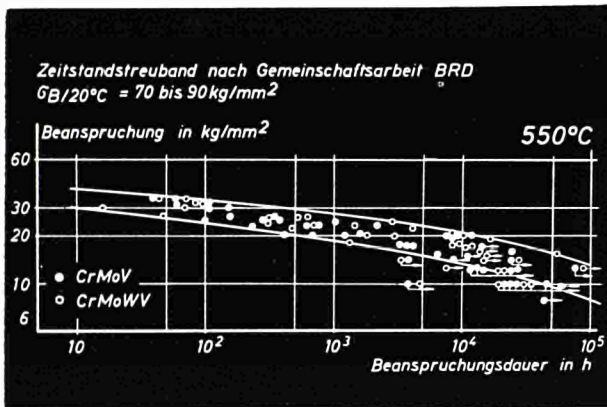


Abb. 8

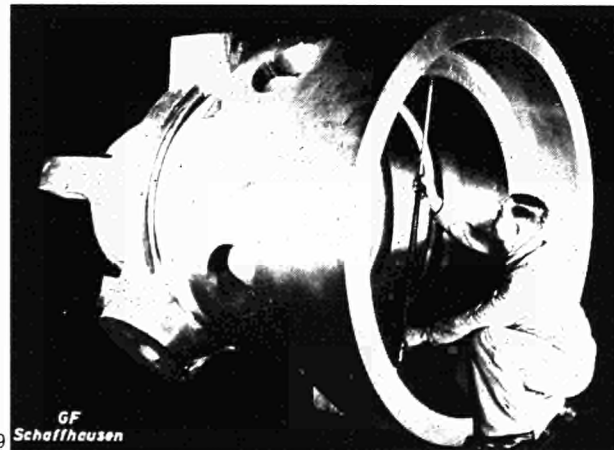


Abb. 9

Mon intervention sera courte et aura pour objet d'attirer l'attention sur quelques aspects plus particuliers des propriétés de l'alliage qui fait l'objet de cette communication.

Cet alliage possède des propriétés mécaniques favorables et ce à température ambiante et à température élevée. Ces propriétés qui sont reprises dans le texte de la communication sont les suivantes :

- Une charge de rupture à la température ambiante de l'ordre de 80 kg/mm² à 90 kg/mm².
- Des valeurs particulièrement bonnes de la résilience Charpy-V à + 20 °C après traitement thermique.
- Ces valeurs de résilience restent très satisfaisantes même lorsque l'acier subit un traitement thermique prolongé jusqu'à 5 000 heures et 10 000 heures aux températures de 575 °C, 600 °C et 625 °C.
- Enfin, les caractéristiques de fluage, charge de rupture en 100 000 heures et ductilité mesurée à la rupture après fluage, sont excellentes.

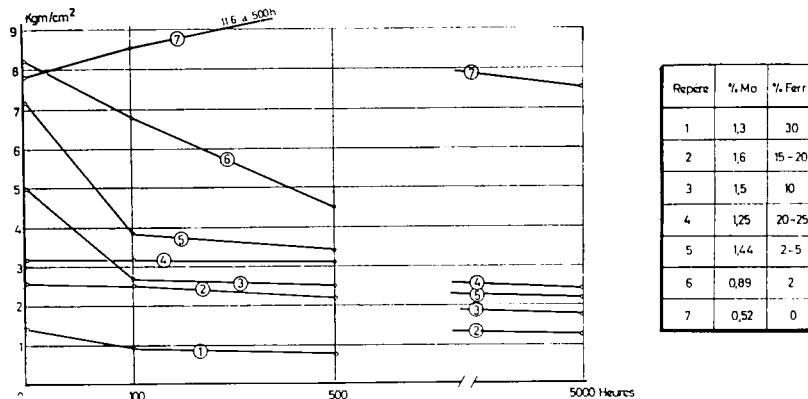
Ces propriétés favorables sont la conséquence d'une composition chimique de l'acier bien étudiée et du choix d'un traitement thermique bien adapté. Il en résulte, pour l'acier, une structure monophasée martensitique.

Je voudrais attirer ici l'attention sur un aspect particulier que cette recherche a mis en évidence. Il s'agit de l'influence de la teneur en molybdène sur la résilience et sur son évolution avec la durée de service de l'acier.

Le diagramme suivant a été établi à partir d'essais de résilience effectués sur des échantillons prélevés de diverses coulées de 35 kg à teneurs variables en molybdène et en ferrite delta. Les échantillons ont subi après traitement thermique un vieillissement à la température de 550 °C. On peut observer en premier lieu l'influence défavorable de la présence de ferrite delta. Plus cette teneur est élevée, plus la résilience mesurée après traitement thermique est faible.

En second lieu, le molybdène agit également de manière défavorable, mais ici en fonction du vieillissement subi par l'acier.

Pour des aciers à structure entièrement martensitique, lorsque la teneur en Mo dépasse 0,5 %, c'est-à-dire pour des coulées à 1 % de molybdène, la résilience chute fortement avec la durée de vieillissement, ce qui ne s'observe pas pour les coulées à 0,5 % de molybdène. Il semble que ce comportement résulte d'un durcissement en solution solide dû au molybdène. Il semble donc indispensable pour ces aciers inoxydables à 12 % Cr de limiter à 0,5 % la teneur en molybdène.



Variation de la résilience en fonction du temps de séjour à 550 °C

Diskussionsbeitrag von Dr. E. BAERLECKEN

Herr Caubo weist besonders auf die Duktilität des Stahls B-2 hin und bringt dann in Tabelle 5 für den Stahl TC — diesem Stahl entspricht der in Deutschland seit vielen Jahren übliche 12 %-Chrom-Molybdän-Vanadin-Wolframstahl — Werte für die Kerbschlagzähigkeit nach Auslagerungsversuchen bis zu 10 000 Stunden.

Wenn man die Tabelle betrachtet, muß man den Eindruck gewinnen, daß dieser Stahl recht kerbspröde sei. Das stimmt mit unseren Erfahrungen und Unterlagen nicht überein. Wir haben an einer Reihe von Schmelzen Auslagerungsversuche bis 25 000 Stunden durchgeführt und dabei Kerbschlagwerte von mindestens 6,3 mkg gefunden.

Der Stahl wird in Deutschland heute nicht mehr mit Wolfram legiert, da wir festgestellt haben, daß Wolfram keine weitere Verbesserung der Kriechfestigkeit bringt. Die heute für den wolframfreien Stahl festgelegten Zeitstandwerte sind wie folgt : für 100 000 Stunden gilt heute ein Wert von 9,1 bei 575 °C und von 6,0 bei 600 °C.

Auf Seite 470 des Berichts weist Herr Caubo auf die Korrosions- und Oxydationsbeständigkeit des Stahls hin und kommt zu der Feststellung, daß noch einer Anlaßbehandlung zwischen 425 - 550 °C eine erhöhte Empfindlichkeit gegen Spannungsrißkorrosion vorhanden ist. Das haben wir bisher nicht festgestellt, und es ist uns auch nicht verständlich. Ich wäre Herrn Caubo für eine Erklärung dankbar.

Intervention de M. M. CAUBO

Je voudrais d'abord répondre à la question des valeurs de résilience de l'acier TC. Le Dr Baerlecken a cité une valeur de 6 kgm/cm². S'agit-il de résilience Charpy-V ou de résilience en U ?

Antwort von Dr. E. BAERLECKEN

Charpy-V.

Conclusion de M. M. CAUBO

Dans ce cas, j'estime que ce niveau de résilience cité n'est pas correct parce que trop élevé pour les aciers cités, ou bien il s'agit d'un cas isolé particulièrement favorable.

En ce qui concerne la question relative à la corrosion des aciers à 12 % de chrome, il a été cons-

taté dans de nombreuses études que ces aciers, lorsqu'ils sont utilisés dans un domaine de température de l'ordre de 400 à 550 °C, devenaient particulièrement sensibles au phénomène de corrosion sous tension.

Diskussionsbeitrag von Dr.-Ing. R. SCHINN

Ich habe den Eindruck, daß die Antworten, die Herr Caubo auf meine Fragen gibt, für alle modifizierten 12 % Chromstähle gelten. Das ist gerade das Gute der 12 % CrMo-Stähle, daß sie keine Zeitstandkerbversprödung kennen. Wir haben 600 Kurven von zylindrischen Proben und 130 Kurven von gekerbten Proben vorliegen und haben bei allen keinen Fall einer Überschneidung der Kurven festgestellt. Ich möchte noch einmal sagen : Wenn Stähle so eingeführt und statistisch bekannt sind und sich bis zu 100 000 Stunden bewährt haben, warum dann wieder etwas neues machen was auch nur im Streuband liegt ? Den Konstrukteur interessiert nur ein neuer Stahl, wenn er eine ganze Klasse besser ist. Es sollten im europäischen Markt nicht nur einheitliche Preise hinterlegt werden, sondern auch Zeitstandswerte.

Questions de M. L. GOTTIGNIES

Université libre de Bruxelles

Je voudrais demander à M. Caubo si, dans l'état actuel de l'avancement de la caractérisation de l'acier proposé, en supplément au texte du rapport distribué, il peut déjà nous indiquer son avis en ce qui concerne une limite de température d'emploi industriel pour des ordres de grandeur de 10 000 h ou un peu plus, le traitement thermique indiqué étant supposé conférer une stabilité industriellement valable pour les durées d'utilisation envisagées à l'avenir.

En outre, je voudrais qu'il puisse éventuellement nous faire quelques réflexions au sujet de la comparaison des caractéristiques de l'acier indiqué à 12 %, à celle de l'acier R 8 à 9 % de chrome, 2 % de molybdène, vanadium, niobium, étudié précédemment par le Comité belge pour l'étude du fluage des métaux aux températures élevées, par exemple, à 600 °.

1^{re} question :

La température limite d'utilisation des aciers réfractaires à 12 % de chrome est variable en fonction de l'application industrielle envisagée. Il faut également tenir compte des sollicitations mécaniques et chimiques auxquelles l'acier sera soumis. Une température de 600 °C peut être considérée comme une température limite d'utilisation de cette nuance d'acier.

2^e question :

Il s'agit de deux nuances d'aciers essentiellement différentes par la composition, les propriétés mécaniques et l'utilisation. L'acier R8 à 9 % Cr - 2 % MoVNb est essentiellement un acier pour tubes de surchauffeurs. L'acier à 12 % Cr présenté dans la communication ne peut être utilisé pour le même domaine d'application dans la formule proposée. En particulier il conduirait à d'importantes difficultés en matière de soudage.

Diskussionsbeitrag von Herrn F. BRÜHL

Herr Caubo sprach von Schweißschwierigkeiten bei dem 12 % Chromstahl. Es ist selbstverständlich, daß ein solcher Stahl mit Vorsicht zu schweißen ist, letztlich ist das aber eine Sorgfaltspflicht und nicht eine spezifische Eigenschaft, die hier Erwähnung verdient. Ich kann nur persönlich sagen, daß von diesem Stahl in Deutschland sicherlich mehr als 1 000 Tonnen von einem Werk allein ohne Schwierigkeiten geschweißt und geliefert worden sind. Ich glaube nicht, daß es richtig ist, hier einfach festzustellen, dieser Stahl sei schwierig zu schweißen ; das halte ich für völlig falsch und technisch nicht in Ordnung.

Frage von Dr.-Ing. J. CLASS

Ich würde es begrüßen, wenn Herr Caubo näheres über die Schweißbarkeit sagen würde, über die Aufhärtung die dabei auftritt, und damit im Zusammenhang, über die Anfälligkeit gegen die vorher zitierte Spannungsrißkorrosion. Ich kenne eine Reihe von Schwierig-

keiten. Die Abneigung von Kesselbetrieben, den 12 % warmfesten Chromstahl konventionell einzusetzen, hängt damit zusammen, daß dieser Stahl so stark aufhärtet und daß daher mit besonderen Sorgfaltsmaßnahmen gearbeitet werden muß ; es liegen Fälle vor, wo schon die Luftfeuchtigkeit in dem nicht sofort nach dem Schweißen angelassenen Zustand zu Spannungskorrosionsrissen führte. Jeder Fortschritt, den neuere Untersuchungen bringen, ist daher zu begrüßen.

Réponse de M. M. CAUBO

Je voudrais tout d'abord préciser les termes que j'ai utilisés en ce qui concerne la soudure. Je ne pense pas avoir dit que l'acier à 12 % de chrome n'était pas soudable. J'ai dit que les aciers à 12 % de chrome étaient difficilement soudables en ce sens qu'ils exigent, lors du soudage, des précautions particulières, par exemple un préchauffage et un traitement thermique de post-soudage. Ce fait est bien connu de tous et personne ne peut l'infirmier. Je ne voudrais pas soulever à nouveau ces questions de traitements thermiques lors du soudage, qui ont déjà été tellement débattues lors des discussions dans d'autres Commissions.

En ce qui concerne la seconde question, je n'ai personnellement pas d'indications plus précises à fournir sur les techniques du soudage, n'ayant pas encore eu l'occasion d'approfondir totalement cet aspect technologique.

Frage von Dr.-Ing. W. FELIX

Zur Frage der Zähigkeit dieser Stähle möchte ich sagen, daß wir in großen Schmiedestücken im Kern Werte gemessen haben, die schon im Anlieferungszustand weit unter denen lagen, die Herr Baerlecken für den 12 % warmfesten Chromstahl angibt. Erwartet Herr Caubo mit seiner Modifikation des 12 % Chromstahls in großen Schmiedestücken im Kern auch höhere Kerbzähigkeitswerte ?

Réponse de M. M. CAUBO

Il est évident que, dans le cas de pièces de fortes dimensions, il existe nécessairement des phénomènes de ségrégation qui conduisent localement à des teneurs varia-

bles en éléments d'alliage (par exemple en molybdène). Il peut en résulter éventuellement la présence de ferrite Δ dans ces zones avec toutes les conséquences que cela peut comporter. La valeur de la caractéristique de résilience me paraît fort importante dans le cas de cette nuance d'acier.

Intervention de M. O.L. BIHET

La question de la comparaison entre l'acier à 12 % de chrome et celui à 9 % de chrome amélioré développé par le CNRM a été posée. L'acier à 9 % de chrome (MoVNb) a été spécialement développé pour les tubes de surchauffeurs parce qu'il possède à la fois une résistance au fluage élevée et une résistance à l'oxydation très suffisante. En évitant de porter à 13 % la teneur en chrome, on limite la présence de ferrite delta dont les inconvénients sont bien connus. Ceci est d'ailleurs conforme aux considérations développées par M. Yukawa dans son rapport.

Intervention von Dr.-Ing. R. SCHINN

Ich glaube, ich bin von Herrn Bihet falsch verstanden worden. Ich habe nur von 12 % Chrom gesprochen, und gesagt, die wesentliche Steigerung der Warmfestigkeit liegt im Molybdängehalt ; dann eine geringere weitere durch Vanadin und/oder Niob und/oder Wolfram. Mehrere Stähle sind nicht nötig, denn alles liegt in einem Streubereich. Die Frage von Herrn Caubo möchte ich noch einmal beantworten : daß der Stahl delta-Ferritfrei sein muß, ist eine Selbstverständlichkeit ; er wurde von Anfang an so legiert, daß kein delta-Ferrit auftritt, auch im Inneren großer Schmiedestücke. Es ist bekannt, daß dies bei großen Schmiederücken mit Niob eben nicht geht — das ist genügend nachgewiesen.

Diskussionsbeitrag von Dr. E. BAERLECKEN

Ist zu wählen zwischen dem 9 % Chrom-Molybdänstahl oder dem hier besprochenen 12 % Molybdän-Vanadinstahl, so sind zwei Punkte zu beachten :

1. Der große Unterschied in den Warmfestigkeitswerten zwischen dem 9 % Chrom-Molybdänstahl und dem 12 % Chromstahl.
2. Die Verschiedenartigkeit im Korrosions- bzw. Zunderverhalten. Der 12 % Cr-Stahl hat neben der höheren Warmfestigkeit auch das bessere Korrosionsverhalten.

Mr. J. HENDERSON
High Temperature Materials and Metallurgy Division
National Engineering Laboratory
East Kilbride
Glasgow (Great Britain)

The development of an engineering theory for the creep of components

1. Introduction

Creep is a limiting factor in the design of many of the major components of power plants, chemical plants, turbines, air and space vehicles etc. The design of these components rests on an imperfect basis; consequently time consuming development tests or inefficient and uneconomic use of material prevail.

An important prerequisite to the competent and economic use of engineering metals in the design of high temperature components is the development of an engineering theory for the prediction of multiaxial behaviour of components and structures under creep conditions from the more commonly available uniaxial creep data. Theories of this type are therefore being investigated in various centres throughout the world, particularly since such an approach is that most likely to provide suitable design criteria most expeditiously. Unfortunately, despite the widespread recognition of the need for a generally acceptable theory, several factors have operated to impede progress towards its realization. These include:

- (a) difference of opinion among investigators with regards to the basic mathematical representation of the phenomenon of creep (1) and the best comprehensive equation to use;
- (b) difficulties in deriving a satisfactory and sufficiently accurate experimental technique for studying complex-stress creep relationships;
- (c) the difficulties of providing test data for a sufficiently comprehensive variety of metals temperatures and test periods, involving stress levels such that the strains are of the same order as those obtained in practical cases, combined with doubts regarding the validity of extrapolation techniques;
- (d) the inherent scatter in basic creep data leading to difficulties of analysis of results; and
- (e) the restricted areas of interest and materials of different investigations, many investigators often confining their experiments to one material and one temperature.

The recent increase in the number of text books and papers published on the subject of creep (1-9) illustrates awareness of the importance of the problem and these publications adequately describe the variety of theories which have emerged. It is not proposed to review these, but rather to describe the development at the National Engineering Laboratory, of a comprehensive theory for complex-stress creep, to report the stage reached with illustrative examples and finally to specify the direction of intended further development.

A brief reminder of the conventional division of a typical creep curve is given in Fig. 1. The point is emphasized that the separation of the creep curve given is a matter only of mathematical convenience and does not necessarily represent different physical mechanisms. Indeed the author considers the primary creep component do continue throughout the life of the part (10) but gradually relinquishing its dominating influence in the total creep to that of the developing tertiary creep.

From the designers point of view an ideal theory would be one which enabled him to follow the deformation and stress redistribution of a component from the conditions prevailing on

loading, through primary and secondary creep to tertiary creep and eventual fracture. Fortunately, it is not essential to have such complete coverage because for most design applications one or other of the creep stages dominates the problem. In consequence, the designer is concerned with either (a) limiting deformation in a given time, or (b) preventing fracture within a stated time (but where a certain degree of deformation is acceptable provided cracks or detrimental metallurgical changes do not develop).

For this reason NEL has divided the area of complete investigation into two regions, one mainly concerned with primary creep and the other with fracture. In the first region, the limitation imposed on design is a particular permissible creep strain in a given time, e.g. 0.1 or 1.0 per cent in 100,000 hours. The theory for this region embraces complex-stress creep under simple loading (constant stress ratios), general loading (changing stress ratios), complex-stress relaxation (constant strain with decreasing stress) and creep recovery, and provides relationships and material data whereby typical components and structures may be analysed for deformational limiting conditions. In the second region fracture under complex-stress systems has been studied and basic relations for constant stress conditions derived; fracture under changing stress conditions, representing the situation in which a component passes through a history of higher stress levels than that at which fracture eventually occurs, is being investigated. This partially simulates either or both of the following conditions: (i) deliberately altered loading and (ii) the redistribution of stress due to creep in indeterminate structures. The diagnosis of the latter can be assisted by the analysis of the component behaviour under primary creep conditions described earlier.

The first stage in the evolution of a theory for the creep of structures is to select a basic uni-axial creep equation. This equation must be reasonably general for all metals at temperatures where creep represents a design consideration and be relatively simple involving normal engineering parameters. Finally, but most important, it must be capable of easy transformation to a multi-axial form. Despite the attractive simplicity of a steady state or secondary creep rate equation, i.e. $C = A\sigma^n$, the unrepresentative behaviour for creep of a thick walled tube which this equation would predict, as shown in Fig. 2 by Coffin Shepler and Cherniak (12), made the general application of this form inadvisable. The implications of this form of equation were severely criticized by Rabotnov (13) as the time independence of the creep rate led to an inability to predict stress redistribution and relaxation. In addition, a pronounced secondary stage of creep was absent in most of the metals and conditions considered.

A primary creep rate equation represented by

$$C = A \sigma^n t^m \quad (2)$$

proved appropriate in the present theory. The general application of this equation has been amply verified and it has been used by many investigators, a particularly comprehensive study having been made by de Lacombe (11). Further, the equation has the requisite advantage of simplicity and ease of conversion to a corresponding form for complex-stress systems.

In consequence of the foregoing choice of equation, it would have been illogical to disregard the elastic strains developed by components under practical operating creep conditions, particularly since the magnitudes of these strains would often be comparable with those of the creep strains. It was thus considered that the equation used to describe the total strain or strain rate behaviour of components under complex-stress creep conditions (other than those in which no stress redistribution occurred) must also include cognizance of the changing elastic strains and stresses.

2. Development of theory

The field of investigation based on deformation criteria has been subdivided as follows.

- (i) Complex-stress primary creep under simple (unchanging stress systems) and general (changing stress systems) loading conditions ;
- (ii) Complex-stress creep relaxation ;
- (iii) Complex-stress time independent plastic strain relations ;
- (iv) Creep recovery ;

Investigations based on fracture criteria have been subdivided into

- (i) tertiary creep and fracture under complex-stress (constant loading conditions) ;
- (ii) effect on creep fracture of prestain and periods at higher stress levels than those obtaining at fracture, and
- (iii) effect of complex vibratory stress on complex-stress creep fracture.

Combined tension and torsion, pure tension and pure torsion creep tests on thin walled tubular specimens were the main medium of experimental investigation. Checks were made on creep isotropy, uniformity of grain size and the effects of oxidation.

Although in this report references and examples will be concentrated where possible on one or other of the steels studied (Table 1) the investigation covered metals generally and included an aluminium alloy, a magnesium alloy, a commercially pure copper etc., all at appropriate working temperatures. To emphasize certain points, reference will occasionally be made to results from work on these metals.

3. Basic complex-stress creep relationships

3.1. Deformation Limitations

3.1.1. Constant stress systems

The von Mises second order invariant stress criterion was found (14) to control creep rate ; for practical conditions of stress and temperature the data conformed to an equation of the type

$$C_{ij} = F(J_2) S_{ij} t^m, \quad (2)$$

m being normally a negative fractional power varying between -0.44 and -0.77 for all materials and temperatures. $F(J_2)$ was of simple form $A(J_2)^{p_1}$, A and p_1 being constants, the latter lying between 0 and 1 for all materials except 0.24 % C steel at 450 °C and copper at 250 °C, for which cases p_1 was 1.22 and 3.05 respectively.

3.1.2. Changing stress system (14)

To obtain creep rate/stress/time relationships under general loading conditions, tests were made on several metals including a 0.24 % C steel at 450 °C. A pure tensile creep test of 168 hours duration on a tubular specimen was continued after an increment of torsional load was applied.

Two further creep curves now developed, one for the torsional component and one for the tensile component. The testpiece was permitted to creep for a further 168 hours under these conditions, after which a further torsional load increment was added. This process was repeated for several stages ; for each stage tensile and torsional creep curves were obtained during the 168-hour stages. All the tests were confined within the limits of primary creep strain.

It was observed from these tests that all the 168-hour stage creep strain-time curves were of similar form to that of the initial tensile test, i.e. fractional power relation of particular value for that metal and temperature. This result suggested that any modification of the simple

loading equation to suit changing stress conditions could be made in the stress function alone. It was found that this modification could take the form of the addition of a strain history term so that equation (2) became

$$C_{ij} = \{ AF(J_2) - f(I_2^{1/2}) \} S_{ij} t^m. \quad (3)$$

$I_2^{1/2}$ represents the integrated octahedral creep strain in all stages of the tests previous to the current stage. Depending on the particular material and temperature, $f(I_2^{1/2})$ could be a power function of value unity or could assume a specific value after the first change of stress system, thereafter remaining constant.

Comparison of the experimental data with the usual mechanical theories of creep and the Boltzmann superposition theory showed that predicted creep rates could be as much as 100 per cent in error, and further, that none predicted the curve form for all stages observed in the actual tests (14).

3.1.3. Creep recovery

In practice, periodic partial or complete unloading conditions may be encountered in contrast to the foregoing situation where increasing load increments and subsequent creep were considered. When creep recovery takes place, a varyingly significant proportion of the creep strain is recovered with time. Creep recovery data on an aluminium alloy and copper has been found to conform to the equation

$$\epsilon'_R = A \sigma \tau^{m_2} t^{m_1},$$

where both m_1 and m_2 are fractional values. An equation of this form is of course easily referred to complex-stress condition, particularly in view of the simple unit stress dependence.

3.1.4. Creep relaxation

In certain structures, e.g. bolted joints, operating under complex stresses and at elevated temperatures, the total loading strain remains constant with time. Under such conditions creep occurs by a progressive interchange of elastic strain for creep strain, the reduction in elastic strain resulting in a corresponding reduction in the elastic stresses, i.e. the stresses relax.

The possibility of predicting complex-stress relaxation from complex-stress creep data has been studied experimentally on both aluminium at 200 °C and a magnesium alloy at 50 °C. The result indicated that a close prediction was given by the age hardening theory corresponding to the creep equation

$$C_o = \frac{1}{m'} \left\{ A_1(J_2)^{p_1} + A_2(J_2)^{p_2} \right\} (J_2)^{\frac{1}{2}} t_{m'}^{-1}$$

and the relaxation equation

$$t^{m'} = - \frac{2}{E} \left(\frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} (1 + \nu) \int_{J_{2,0}}^{J_{2,t}} \left\{ A_1 J_{2,t}^{(2p_1 + 1)/2} + A_2 J_{2,t}^{(2p_2 + 1)/2} \right\}^{-1} \frac{1}{2} dJ_{2,t}$$

3.2 Creep of Components

Where deformation limitations are imposed on the design of structures and components under creep conditions, it is logical to include elastic effects in the analysis. The elastic strains

under such conditions are of comparable magnitude and therefore of proportionate importance to the creep strains. It is assumed that for the practical situations considered plastic loading strain is not significant. The complex-stress total strain rate equation based on time-hardening theory

$$\dot{\epsilon}_{11} = F(J_2)S_{11}t^m + \frac{d}{dt} \frac{1}{E} \left\{ \sigma_{11} - \nu (\sigma_{22} + \sigma_{33}) \right\} \quad (4)$$

was used to obtain analytical solutions. This form of equation was used as a first step because.

- (a) it was mathematically simple and readily adaptable to complex-stress conditions,
- (b) it had proved no worse than any of the mechanical theories in the study of complex-stress creep under changing stress systems, and
- (c) it represented complex-stress relaxation which must play an important part in structures where redistribution is taking place.

Rabotnov (15), after indicating the greater accuracy both of his own hereditary theory and of the strain hardening theory compared with other mechanical theories of creep, points out that despite this, in turbine plants in the Soviet Union, discs are usually computed with the aid of the time-hardening theory. This policy indicates the great difficulties in referring the, perhaps marginally, more accurate theories to the analysis of the behaviour of actual components under creep conditions.

It seems therefore that a primary creep equation, of the time-hardening form, is the most reasonable choice of basic representation in this first attempt at analysis involving primary creep and changing elastic strain. The more accurate equation derived for general loading conditions (14) may later be incorporated in the theory.

4. Thick-walled cylindrical tube at elevated temperature and subject to internal and external pressure

In both analytical and experimental studies of the creep of structures much attention has been directed to the problem of the creep of thick-walled tubes under internal pressure (16-22). This is not surprising in view of its importance in the design of oil, chemical and power plants etc. Moreover, the radial symmetry of a thick-walled tube offers greater promise of tractability than do components in general.

The early classical work of Bailey (17) considered secondary creep as operative. Later (18) he evolved a solution suitable for primary, secondary and tertiary creep ; he did not, however, include an elastic term in his total strain equation and thus predicted instantaneous stress redistribution from the elastic loading condition to the pure creep distribution. Voorhees, Slipecevich and Freeman (19) indicated the importance of including elastic strain in such analysis. Coffin, Shepler and Cherniak (12) used a primary creep equation but with a maximum shear stress criterion. Apart from the work of King and Mackie (20), little or no experimental work has been done in this field, particularly under conditions of primary creep, principally because of the experimental difficulties and the high sensitivity of measurement required. This situation is unfortunate since it is recognized that this is often the only stage of creep reflecting actual operating conditions. In the present theory the following assumptions are made.

- (a) The end closures of the tube do not affect the stress distribution because of remoteness from the centre.
- (b) Total axial strain is constant across the tube section, axial creep strain is zero and axial elastic strain is constant with time.
- (c) The time-hardening creep law applies.
- (d) $F(J_2)$ is of the general form $A(J_2)^{n/2}$ where n and A are material constants.

(e) A difference of end thrust due to internal and external pressure must always be balanced by the axial force due to integrated axial stresses acting upon elements of the tube wall, i.e.

$$\pi (pa^2 - qb^2) = 2\pi \int_a^b \sigma_z r dr.$$

Since axial creep strain is assumed zero,

$$\dot{\epsilon}_3 = C \left\{ \sigma_3 - \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2) \right\} t^m = 0,$$

thus :

$$\sigma_3 = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}.$$

For this component :

$$J_2 = \frac{(\sigma_1 - \sigma_2)^2}{4},$$

$$S_1 = \frac{(\sigma_1 - \sigma_2)}{2},$$

and :

$$S_2 = \frac{-(\sigma_1 - \sigma_2)}{2}.$$

The total strain rate equations thus become :

$$\begin{aligned} \dot{\epsilon}_1 &= F(J_2) S_1 t^m + \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{E} \left\{ \sigma_1 - \nu (\sigma_2 + \sigma_3) \right\} \right] \\ &= A(J_2)^{n/2} S_1 t^m + \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{E} \left\{ \sigma_1 - \nu (\sigma_2 + \sigma_3) \right\} \right]. \end{aligned}$$

On substituting $(\sigma_1 - \sigma_2)^{2/4}$ for J_2 , we have :

$$\dot{\epsilon}_1 = A \left\{ \frac{(\sigma_1 - \sigma_2)^2}{4} \right\}^{n/2} \frac{(\sigma_1 - \sigma_2)}{2} t^m + \frac{d}{dt} \left[\frac{1}{E} \left\{ \sigma_1 - \nu \left(\sigma_2 + \frac{(\sigma_1 + \sigma_2)}{2} \right) \right\} \right].$$

Thus :

$$\dot{\epsilon}_1 = \frac{A(\sigma_1 - \sigma_2)^{(n+1)}}{2^{(n+1)}} t^m + \frac{1}{2E} \frac{d}{dt} \left\{ \sigma_1 (2 - \nu) - 3\nu\sigma_2 \right\}.$$

Similarly,

$$\dot{\epsilon}_2 = \frac{-A(\sigma_1 - \sigma_2)^{(n+1)}}{2^{(n+1)}} t^m + \frac{1}{2E} \frac{d}{dt} \left\{ \sigma_2 (2 - \nu) - 3\nu\sigma_1 \right\}.$$

$$\dot{\epsilon}_3 = 0.$$

The equilibrium and compatibility conditions give respectively :

$$(\sigma_1 - \sigma_2) = -r \frac{d\sigma_1}{dr} = x,$$

and :

$$\dot{\epsilon}_1 = \left(\frac{d}{dr} \right) (r\dot{\epsilon}_2).$$

From these equations and the total strain rate equations,

$$\frac{d}{dr} \left\{ \frac{EA t^m}{2^n (n - \nu)} r^2 x^{(n+1)} + r^2 \frac{dx}{dt} \right\} = 0.$$

and :

$$X_{\infty} = \frac{2(ab)^{\frac{2}{n+1}}(p-q)}{r^{\frac{2}{n+1}} \left\{ (n+1) \left(b^{\frac{2}{n+1}} - a^{\frac{2}{n+1}} \right) \right\}}$$

where x_0 and x_{∞} refer to $(\sigma_1 - \sigma_2)$ at zero time (elastic conditions) and infinite time (pure creep conditions) respectively. It follows :

$$\int_0^t \frac{EAt^m dt}{2^n(2-n)} = - \int_{x_0}^{x_t} \frac{dx}{\left\{ x^{(n+1)} - x_{\infty}^{(n+1)} \right\}}$$

Graphical integration of this relation provides values of x at specific periods for particular radii and thus values of σ_1 , σ_2 , σ_3 and $\dot{\epsilon}_1$ and $\dot{\epsilon}_2$ for such periods. As an example of the application of the theory, a tube is considered of 1-inch internal radius (a) and of 2-inch external radius (b) made from a 0.17 % C steel, operating at 450 °C, and subject to an internal pressure p of 10 tons/in².

The pressure p was chosen so that the stresses involved would give creep rates between 10^{-5} and 10^{-6} per hour at 100 hours. This figure appeared to be one which designers might not consider unreasonably large, and further, rates of this order gave a maximum likelihood that the basic creep-rate-stress-time relationships assumed would remain valid during the periods considered. Although the choice of tube geometry was made to illustrate the predictions of the theory for a thickwalled tube, the stresses arising are not those to be expected in any particular type of pressure vessel made of this material.

The appropriate material constants are $n = 0.9$, $m = -0.73$, $E = 10\,700$ tons/in², $A = 1.02 \times 10^{-6}$ and $\dots = 0.3$.

Computational details are given in reference 16; the resulting stress redistributions and the variation in total circumferential strain rate with time are given in Figs. 3 and 4 respectively. The Bailey or pure creep distributions of total strain rate are shown for comparison.

It is worth noting the time taken to assume the pure creep stress distribution; this has considerable bearing in the eventual consideration of creep fracture of components.

The general tendency in stress and strain rate behaviour indicated here for the 0.17 % C steel was repeated qualitatively for the other materials examined. Although for this steel the assumption of either pure creep or purely elastic behaviour is obviously in error, for other materials either of these assumptions might be an acceptable approximation. The thickwalled tube with internal pressure was further considered for conditions where (a) a radial thermal gradient existed (21) and (b) an element of torque was simultaneously applied (22).

5. Thick-walled sphere at elevated temperature and subject to internal and external pressure

A natural sequel to the analysis of the thickwalled tube is that of a thickwalled sphere (23); the problem here is simpler than in the case of the tube, because of the greater degree of symmetry.

Radial strain rate $\dot{\epsilon}_1 = dU/dr$, and $\dot{\epsilon}_2$ in all directions perpendicular to this radius is U/r . Similarly, the circumferential stress σ_2 has the same value in all directions perpendicular to the radial direction in which the radial stress is σ_1 . Only assumptions (c) and (d) of the tube analysis are required: the stress functions alone require modification, i.e. $J_2 = \frac{1}{3}(\sigma_1 - \sigma_2)^2$. Thus values at specific periods of σ_1 , σ_2 , $\dot{\epsilon}_1$ and $\dot{\epsilon}_2$ for all radii are obtained.

As an example, a sphere of the same steel at the same temperature as for the thick-walled tube is analysed. The sphere is subjected to an internal pressure of 10 tons/in² and has internal and external radii of 1 and 2 inches respectively. The stress and strain redistribution curves are shown in Figs. 5 and 6.

The thickwalled sphere under internal pressure was also studied under conditions where a temperature gradient existed in the radial direction (24).

It is interesting to note that if the stress exponent n for a particular material and temperature is zero (e.g. Nimonic 75 at 650 °C) the initial elastic stress distribution is maintained throughout the purely primary creep life of the component, i.e. in these instances for 100,000 hours. This is in distinct contrast to the majority of materials for which redistribution of stress with time occurs. Similar total strain rates apply on the basis of both the general theory and pure creep theory for all periods.

6. Circular cylindrical bar or tube at elevated temperature and subject to pure torque

The problem considered in this section does not have the simplifying conditions of radial symmetry which aided the analytical solutions of the thickwalled tube or sphere under internal pressure.

For a metal, creeping at elevated temperature under a pure torque such that both elastic and creep strain are of equal significance, the total strain rate equation is given by :

$$\dot{\epsilon} = KS^n t^m + \frac{1}{N} \frac{dS}{dt} . \quad (5)$$

This will be recognized as the same total strain rate equation as for the previous examples but related to conditions of pure torque.

Let α be the angle of twist of a bar of length 1 at time t , due to the applications of a constant torque G ; the shear strain is given by :

$$\epsilon_s = \frac{r\alpha}{1} = rX \text{ (say),}$$

thus :

$$r \frac{dX}{dt} = KS^n t^m + \frac{1}{N} \frac{dS}{dt} . \quad (6)$$

Multiplying throughout by $2\pi r^2$ and integrating from 0 to R gives :

$$\frac{\pi R^4}{2} \frac{dX}{dt} = 2\pi K t^m \int_0^R S^n r^2 dr + \frac{1}{N} \frac{dG}{dt} . \quad (7)$$

Because G is independent of t :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{4K t^m}{R^4} \int_0^R S^n r^2 dr .$$

Substituting in equation (7) :

$$\frac{dS}{dt} + NKS^n t^m = \frac{4r}{R^4} NK t^m \int_0^R S^n r^2 dr .$$

The foregoing equation can be converted to the more convenient form :

$$\frac{d\theta}{d\psi} + \theta^n = 4\mu \int_0^1 \theta^n \mu^2 d\mu,$$

which in turn can be solved numerically by digital computer or by applying Simpson's approximation in conjunction with the relationships established between the base of a function and its first and second derivatives. An example is shown (Table 1) for a 0.17 % C steel at 350 °C. The creep constants are $K = 1.45 \times 10^{-7}$, $n = 3$, $m = -0.77$, $N = 11 \times 10^6$ lb/in² and the design stress is 5.7 tons/in² corresponding to a torque G of 1.12 tons inches. Fig. 7 illustrates the variation of shear stress across the bar at various values of μ where $\mu = r/R$. The distribution obtained at infinite time is considered to be that due to pure creep, and the progress towards this is plotted at 10 radii across the bar. It was found that after 100 hours the average redistribution of all fibres amounted to 27 per cent of the complete redistribution for pure creep. However, the redistribution in this time at the outer radius was 39 per cent and at R/10 from the neutral axis, a mere 5 to 6 per cent. The possibility was advanced that the retardation of redistribution at the inner radii might be associated with an elastic or recoverable creep strain. At 100,000 hours, the outer seven tenths of the radius showed more than 75 per cent of the total redistribution, reducing to 29 per cent at the inner tenth.

It is seen therefore that neither the assumption of an elastic nor a pure creep distribution is justified, both being significant during 100,000 hours. On the other hand the analysis showed that at 450 °C the redistribution associated with pure creep would be reasonable for long period estimates. Nomonic 75 at 650 °C maintained the elastic distribution.

7. Circular cylindrical bar at elevated temperature and subject to a uniform bending moment and torque

The analysis is similar to that described in Section 6. In the present instance the total axial and shear strain rates are given by :

$$\dot{\epsilon}_a = \frac{2}{3} \left\{ AT \left(\frac{T^2}{3} + S^2 \right)^n \right\} \left\{ t^m + \frac{1}{E} \frac{dT}{dt} \right\}$$

and :

$$\dot{\epsilon}_s = 2 \left\{ AS \left(\frac{T^2}{3} + S^2 \right)^n \right\} \left\{ t^m + \frac{1}{N} \frac{dS}{dt} \right\}.$$

Thus :

$$\frac{dS}{d\phi} + \frac{3}{2(1+\nu)} \left\{ S \left(\frac{T^2}{3} + S^2 \right)^n \right\} = \frac{6\mu}{\pi(1+\nu)} \int_0^{\pi} \int_0^1 S \left(\frac{T^2}{3} + S^2 \right)^n \mu^2 d\mu d\alpha,$$

which, by further substitution, may be rendered in non-dimensional form. This form may be solved by use of a digital computer to yield a distribution of T and S with time. Similar equations have been evolved (26) for a circular cylindrical bar or thickwalled tube subject to (a) axial tension and torque, and (b) uniform bending moment and axial load.

8. Complex-stress creep fracture

In this region of design a certain degree of creep strain may often be permissible provided fracture of the component does not occur. It may be pertinent at this point to observe that in the case of certain high-temperature creep-resistant materials, fracture may take place with comparatively little deformation and under these circumstances the importance of stress criteria in design is apparent.

Initially, interest was confined to examining the stress governing fracture and tertiary creep strain under complex-stress conditions. The method of testing was the same as that in the primary creep investigations, i.e. combined tension and torsion tests on thin-walled tubular specimens.

From metallurgical examination of several materials (14) at various temperatures, it became apparent that either of two possible stress criteria controlled fracture time. Certain materials (e.g. 0.5 % Mo steel at 550 °C, copper at 250 °C, Nimonic 75 at 650 °C, Nimonic 90 at 750 °C and magnesium alloy at 50 °C) showed random and continuous cracking during creep preceding fracture and the maximum (tensile) principal stress controlled the time to fracture. Tertiary creep strain for these materials conformed to the equation

$$\epsilon'_{(TC)ij} = AS_{ij} (e)^{K(\sigma_1)^{Nt}}$$

where A, K and N are constants. On the other hand, other materials (e.g. 0.24 % C steel at 450 °C and the aluminium alloy at 200 °C) fractured under creep conditions with no appreciable general cracking during the creep preceding fracture and the stress criterion for fracture was that of octahedral stress. The tertiary creep strain of these materials could be represented by the equation :

$$\epsilon'_{(TC)ij} = S_{ij} \{ A_1 F_1(J_2) t^{m_2} + A_2 F_2(J_2) t^{m_2} \},$$

where $F_1(J_2)$ and $F_2(J_2)$ are stress functions involved in primary creep but m_2 is a positive exponent greater than unity.

Structures operating under conditions of load and temperature which eventually lead to creep fracture usually pass through a state of changing stress, particularly at positions of peak stresses. If the initial elastic stresses on loading are redistributed, the stress system prevailing at the time of fracture will be different from that on loading. Although the redistribution is a continuous process, some indication of the effect can be obtained by considering complex-stress creep fracture under changing stress systems in much the same way as was done for primary creep ; combined tension and torsion tests in which the torsion load is reduced after various periods of time are currently in progress. It is hoped that the investigations into creep fracture will eventually result in a theory permitting analysis of components and structures for fracture conditions corresponding to that presented for deformation limitations.

A further complication in the field of complex-stress creep fracture is the superposition of vibratory stresses ; an experimental programme is in progress (27) involving a metal representing the " non-crack forming " type, as defined by the work on creep fracture.

Other investigations envisaged are :

- (a) the completion of the creep fracture theory as developed above,
- (b) the application of the theory to components and structures,
- (c) tests on components and model structures to check the validity of the theories, and
- (d) the provision of design data charts.

Two other topics that require attention generally are (a) the effect of material anisotropy and (b) the effect of discontinuities and notches.

Acknowledgements

This paper is published by permission of the Direction of the National Engineering Laboratory, Ministry of Technology. It is Crown copyright and is reproduced by permission of the Controller H.M. Stationery Office.

BIBLIOGRAPHY

- (1) I. Finnie and W.R. Heller : Creep of engineering materials. London : MacGraw-Hill, 1959.
- (2) L.M. Kachanov : Theory of creep (in Russian). Moscow : Gos. Izdat. Fis-Mat. Lit., 1960.
- (3) J.E. Dorn (Ed) : Mechanical behaviour of materials at elevated temperatures. London : McGraw-Hill, 1961.
- (4) J.D. Lubahn and R.P. Felger : Plasticity and creep of metals. London : John Wiley and Sons Inc., 1961.
- (5) A.J. Kenedy : Processes of creep and fatigue in metals. Edinburgh : Oliver and Boyd, 1962.
- (6) J. Marin : Mechanical behaviour of engineering materials. London : Prentice-Hall International, 1962.
- (7) J.A. Oding (Ed.) : Creep and stress relaxation in metals. Edinburgh : Oliver and Boyd, 1965.
- (8) J. Hult : Creep in engineering structures. London : Blaisdell Publishing Company, 1966.
- (9) F.K.G. Odqvist : Mathematical theory of creep and creep rupture. Oxford : Oxford University Press, 1966.
- (10) J. Henderson and J.D. Sneddon : Creep recovery of aluminium alloy. *Appli. Mater Res.*, 1965, 4(3), 148-168.
- (11) J. de Lacombe : Mode of representation of curves for creep of metals. *Revue de métallurgie*, 1939, 36(4), 178-188.
- (12) L.E. Coffin, P.R. Shepler and G.S. Chorniak : Primary creep in design of internal-pressure vessels. *J. appl. Mech.*, 1949, 16(3), 229-241.
- (13) Y.N. Rabotnov : Some problems of theory of creep. NACA TM 1353. New York : National Advisory Committee for Aeronautics, 1953.
- (14) A.E. Johnson, J. Henderson and B. Khan : Complex-stress creep, relaxation and fracture of metallic alloys. Edinburgh : HM Stationery Office, 1962.
- (15) Y.N. Rabotnov : Plasticity. London : Pergamon Press, 1960.
- (16) A.E. Johnson, J. Henderson and B. Khan : The behaviour of metallic thick-walled cylindrical vessels or tubes subject to high internal or external pressures at elevated temperatures. *Proc. Instn mech. Engrs*, 1961), 175 (25), 1043-1959.
- (17) R.W. Bailey : Creep of steel under simple and compound stresses. *Engineering, Lond.*, 1930, 129 (3345, 3347), 265-266, 327-329.
- (18) R.W. Bailey : Steam piping for high pressures and high temperatures. *Proc. Instn mech. Engrs* 1951, 164(3), 324-335.
- (19) H.R. Voorhees, C.M. Slipecevich and J.W. Freeman : Thick-walled pressure vessels. *Ind. Engng Chem.*, 1965, 48(5), 872-881.
- (20) R.H. King and W.W. Macie : Creep of thickwalled cylinders. ASME Paper No. 67-Met-8. New York : American Society of Mechanical Engineers, 1967.
- (21) A.E. Johnson and B. Khan : Creep of metallic thickwalled cylindrical vessels subject to pressure and raised thermal gradient at elevated temperatures. *Proc. Instn mech. Engrs*, Pt 3L, 1964, 178, 29.
- (22) A.E. Johnson and B. Khan : Creep of metallic thickwalled cylindrical vessels subject to internal and external pressure and torque at elevated temperatures. *J. mech. Engng Sci.*, 1964, 6(2), 191.
- (23) A.E. Johnson, J. Henderson and B. Khan : Stress and strain rate distribution in thickwalled spherical pressure vessels of various metallic materials under internal and external pressures at elevated temperatures. *Engineer (GB)*, 1964, 217 (5648), 729-739.
- (24) A.E. Johnson and B. Khan : Creep of metallic thickwalled spherical vessels subject to pressure and radial thermal gradient at elevated temperature. *Int. J. mech. Sci.*, 1963, 5(6), 507-532.
- (25) A.E. Johnson, J. Henderson and B. Khan : Creep stress distribution in circular bars of various metallic materials under pure torque. *Appli. Mater Res.*, 1964, 3(1), 45-54.
- (26) A.E. Johnson, J. Henderson and B. Khan : Creep of a solid metallic bar or thick-walled tube or circular section at elevated temperatures, when subject to various combinations of uniform bending moment, torque and axial load. *Int J. mech. Sci.*, 1962, 4, 195.
- (27) A.E. Johnson, J. Henderson and B. Khan : Complex-stress creep fracture of copper at 250 °C under vibratory stress. *Engineer (GB)*, 1961, 212(5509), 304-308.

Table 1

Details of production, heat treatment, chemical composition and test temperature of materials

Material	Details of production and dimensions	Details of heat treatment	Details of chemical composition (%)					
			C	Si	S			
0.17 % C steel	Two blocks of semi-circular section 18 inches diameter, length 18 ½ inches, trepanned from an ingot of acid open hearth steel	3 h at 950 °C : followed by air cooling, then 15 minutes at 930 °C followed by air cooling and finally a stress relieving treatment of 3 h at 575 °C with furnace cooling	C	Si	S			
			0.17	0.20	0.26			
Nickel chromium alloy (Nimonic 75)	Gas-turbine rotor disc 15 inches diameter and 4 inches thick with stub shaft 6 × 5 inches diameter	As received, details of treatment not known	C	Ti	Fe	Mn	Si	
			0.13	0.23	0.12	0.27	0.79	
0.24 % C steel	Core from ingot 16 inches diameter and 34 ½ inches in length	Soaked for 4 h at 840-850 °C, drawn and air cooled as uniformly as possible; reheated to 580-600 °C and soaked for 4 h. Cooled slowly in furnace	C	Si	S	P	Ni	Cr
			0.24	0.22	0.036	0.033	0.27	0.09

Table 2

List of basic constants of materials at temperatures concerned in the computation

Materials	Temperature (°C)	n	tm	Young's modulus E (lb/in ²)	A	Poisson's ratio
0.17 % C steel	350	2.01	t-0.77	27.5×10^6	7.24×10^{-8}	0.3
0.17 % C steel	450	0.90	t-0.73	24.0×10^6	1.02×10^{-6}	0.3
0.24 % C steel	450	2.45	t-0.73	24.0×10^6	1.56×10^{-7}	0.3

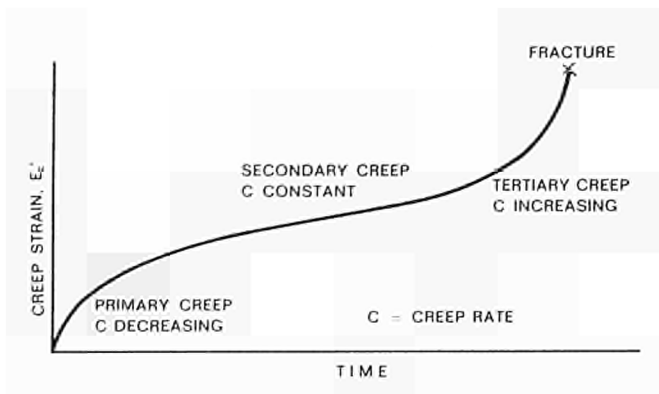


Fig. 1 — Typical creep curve

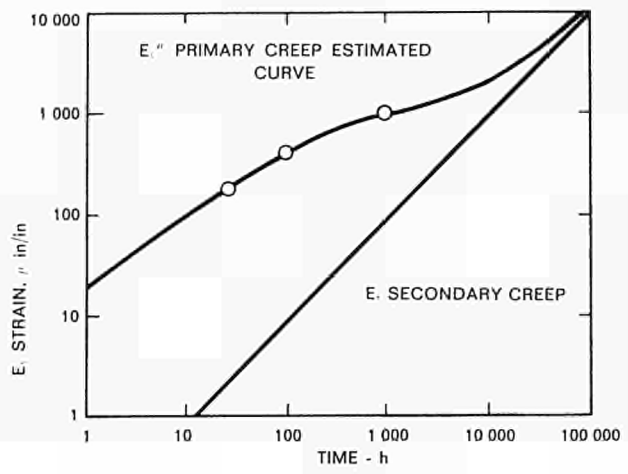


Fig. 2 — Extrapolation curve for determining bore tangential strain to 10 000 hr in a thickwalled cylinder ($R_1/R_0 = 2.0$) of 12 per cent Cr steel at 850 °F and 12 000 lb/in² (Coffin, Shepler and Cherniak¹²)

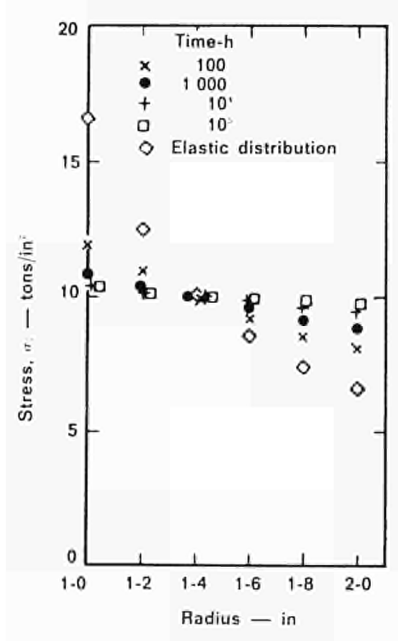
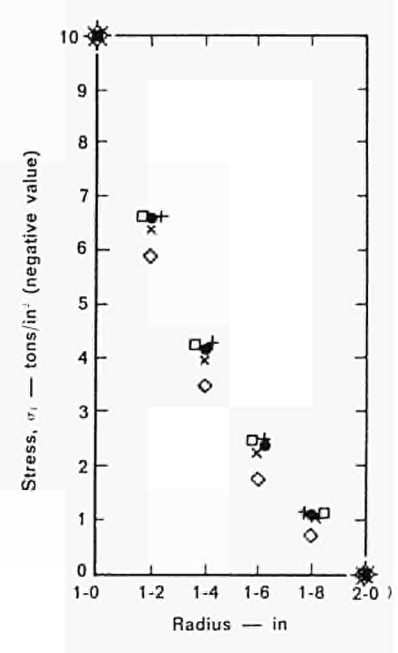
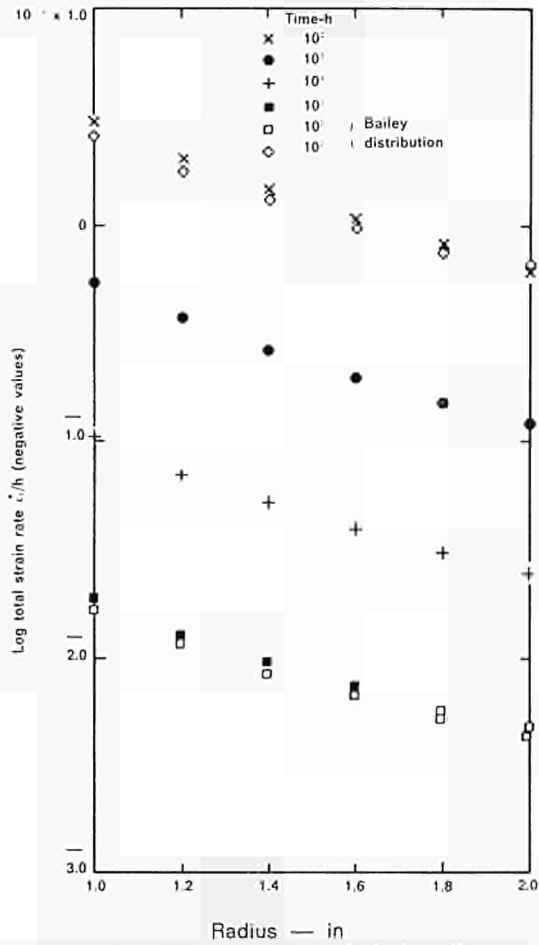
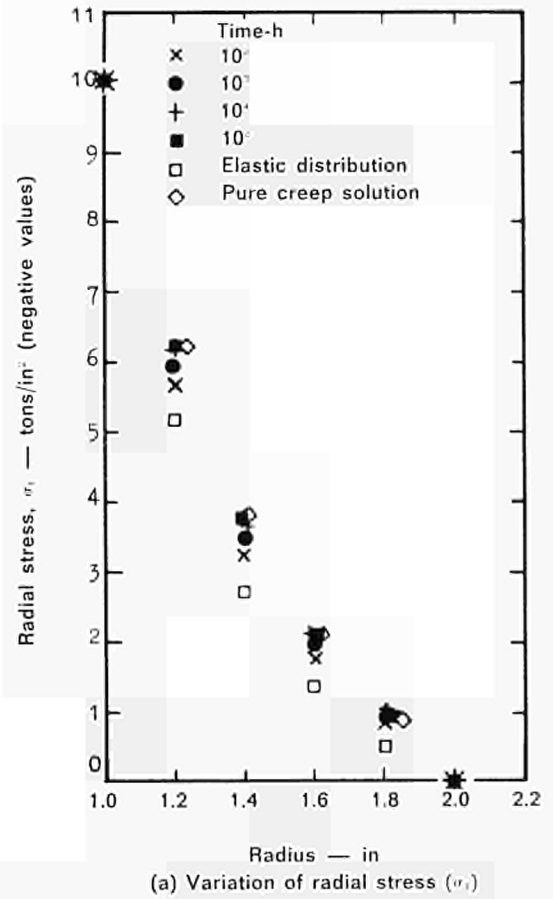


Fig. 3 — Variation of stress with radius and time for 0.17 per cent C steel, thick-walled cylindrical pressure vessel at 450 °C
 $a = 1$ in, $b = 2$ in, $p = 10$ tons/in², $\beta = D$
 (a) Variation of circumferential stress (σ_θ)
 (b) Variation of radial stress (σ_r)

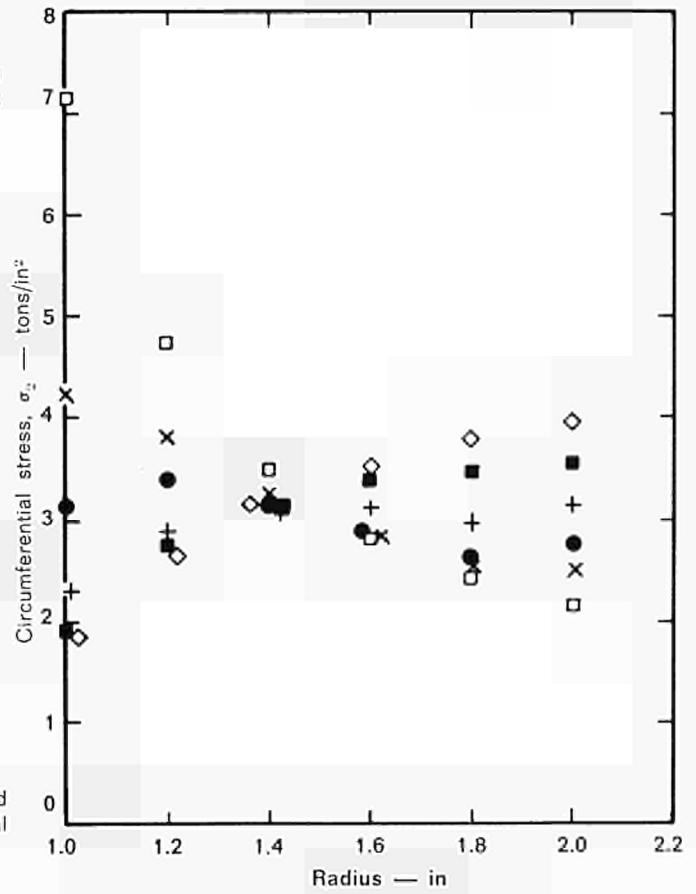




$a = 1$ in, $b = 2$ in, $p = 10$ tons/in², $\beta = 0$
 Fig. 4 — Variation of total strain rate $\dot{\epsilon}_t$ with radius and time for 0.17 per cent steel pressure vessel at 450 °C

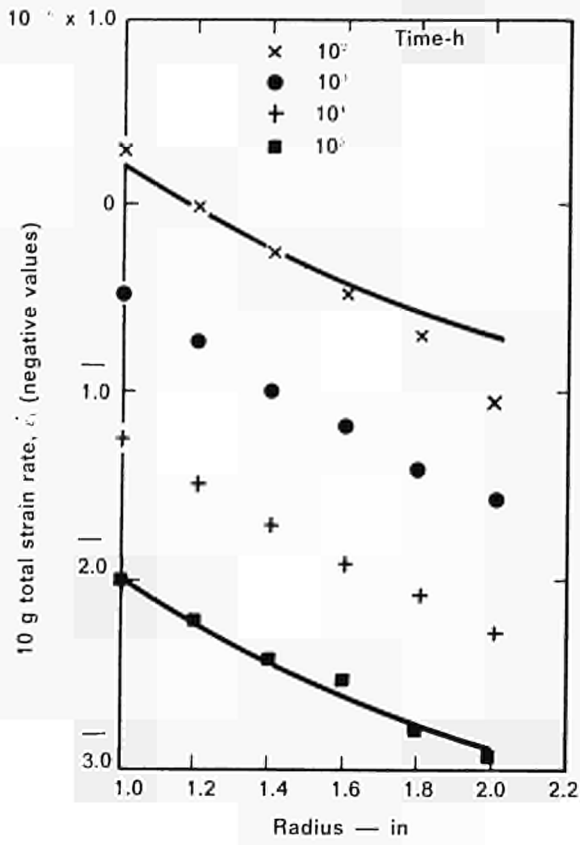


(a) Variation of radial stress (σ_r)

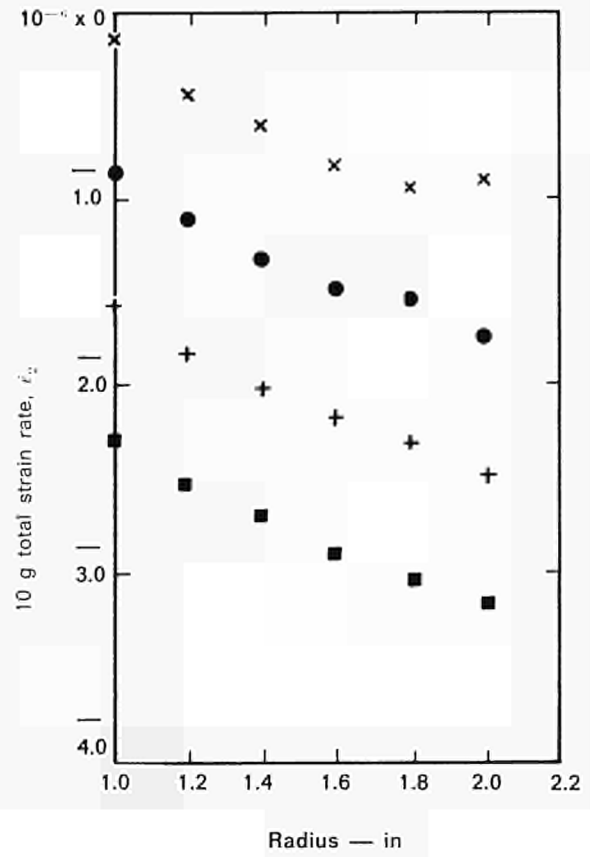


(b) Variation of circumferential stress (σ_θ)

Fig. 5 — (a and b) Variation of stress with radius and time for 0.17 per cent C steel thickwalled spherical pressure vessel at 450 °C



(a) $\dot{\epsilon}_1$



(b) $\dot{\epsilon}_2$

Fig. 6 — Variation of total strain rates ($\dot{\epsilon}_1$ and $\dot{\epsilon}_2$) with radius and time for 0.17 per cent steel at 450 °C

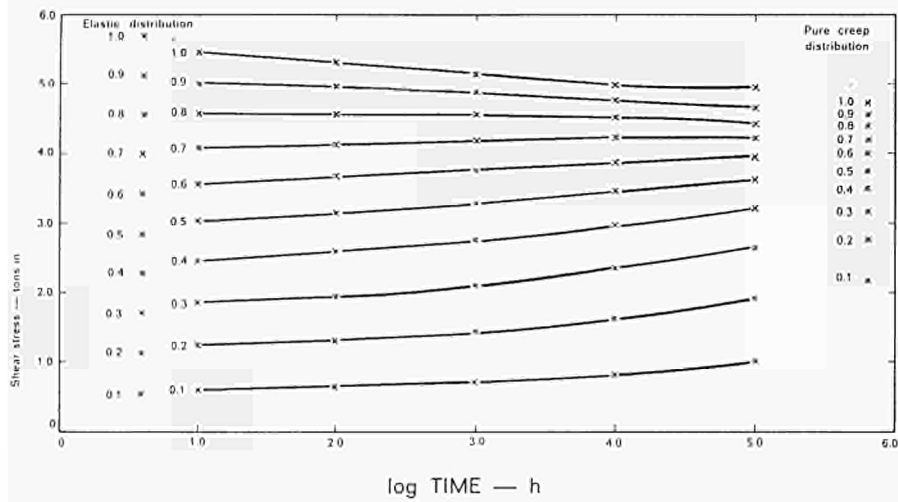


Fig. 7 — Variation of shear stress with time, 0.17 per cent carbon steel at 350 °C

NOTATION

$A, A_1, A_2, K, m, m',$
 m_1, m_2, n, p_1, p_2
 a
 b
 C
 C_{ij}
 C_0
 E
 e
 F, f
 G

i_2

J_2

$J_{2,0}$
 $J_{2,t}$
 l
 M
 N
 p
 q
 R
 r
 S

S_{ij}

S_1
 S_{11}, S_{22}, S_{33}
 T
 t
 u
 X
 x
 x_0
 X_∞
 α
 ϵ'_c
 ϵ'_R
 ϵ'_s
 ϵ'_{TC}
 ϵ
 ϵ_{ij}
 $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$
 $\epsilon_{11}, \epsilon_{22}, \epsilon_{33}$
 $\dot{\epsilon}$
 $\dot{\epsilon}_a$
 $\dot{\epsilon}_s$
 ρ
 u
 ν
 σ
 $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$
 $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$
 r
 ϕ
 Ψ

Constants

Internal radius
 External or maximum radius
 Creep rate
 Creep rate tensor
 Octahedral creep rate
 Modulus of elasticity
 Bases of natural logarithms
 Functions
 Applied torque

$$\text{Second order strain invariant} = \frac{1}{3} \left\{ \sum (\epsilon_1 - \epsilon_2)^2 \right.$$

$$\text{Second order stress invariant} = \frac{1}{6} \left\{ \sum (\sigma_1 - \sigma_2) \right.$$

J_2 at $t = 0$
 J_2 at time t
 Length
 Bending moment
 Shear modulus or a constant
 Internal pressure
 External pressure
 Outer radius
 Radius
 Shear stress

Stress deviation tensor

$$\text{Major principal stress deviator} = \sigma_1 - \frac{\sum \sigma_i}{3}$$

Normal stress deviators
 Tensile stress
 Time
 Radial displacement
 Angle of twist per unit length
 Difference of principal stresses
 x at $t = 0$
 x at $t = \infty$
 Angle of twist
 Creep strain
 Creep recovery
 Total shear strain
 Tertiary creep strain
 Total strain
 Total strain tensor
 Principal values of total strain
 Values of normal total strain
 Total strain rate
 Total axial strain rate
 Total shear strain rate
 Stress function
 Ratio r/b
 Poisson's ratio
 Stress
 Principal stresses
 Normal stresses
 Time of forward creep test
 Time function
 Time function

Dr. Ing. W. SIEGFRIED
Chefmetallurge
Leiter der Gruppe für angewandte
Metallurgie, Institut Battelle
Genf (Schweiz)

Über das Zusammenwirken der verschiedenen Elementarmechanismen bei der Bruchbildung bei erhöhter Temperatur unter Neutronenbestrahlung

1. Einleitung

1.1 Allgemeines

Für die Konstruktion von Maschinenelementen, welche bei erhöhter Temperatur langfristig beansprucht werden, werden die Ergebnisse von Zeitstandversuchen benötigt. Bei dieser Versuchsart wird so vorgegangen, daß man bei konstanter Temperatur und konstanter Last die Zeit bis zum Bruch bestimmt. Die Ergebnisse dieser Versuchsart werden in der Regel in Schaubildern dargestellt, bei denen der Logarithmus der Nennspannung in Abhängigkeit vom Logarithmus der Bruchzeit aufgetragen wird. Es sind nun bereits Ergebnisse von derartigen Zeitstandversuchen, welche über Zeitperioden von mehreren Jahren ausgedehnt wurden, vorhanden. Es zeigt sich, daß bei vielen Metallen nach langen Zeiten ein Abfall der Festigkeitseigenschaften eintritt, und daß sehr oft kleine Zusätze von gewissen Elementen, wie z.B. Bor, eine große Rolle spielen können.

1.2 Folgerungen für die Praxis

Die Auswertung von Langzeitversuchen an den verschiedensten Legierungen führte zu der Schlußfolgerung, daß für die Bestimmung der Zeitstandfestigkeit nach einer bestimmten Betriebszeit eine Extrapolation von einem Faktor 10 nicht überschritten werden sollte. Aus diesem Grund ist man gezwungen, wegen der großen Streuung, welche bei Zeitstandversuchen im allgemeinen beobachtet wird, eine große Anzahl von Langzeitversuchen durchzuführen, um das der Stahlqualität eigene Streuband bestimmen zu können.

1.3 Unzulänglichkeiten dieser Situation

Die oben beschriebene Prüfmethode hat jedoch verschiedene Unzulänglichkeiten :

- a) Es ist eine sehr große Anzahl von ausgesprochenen Langzeitversuchen durchzuführen, was mit großem apparativen Aufwand und mit entsprechenden Unkosten verbunden ist.
- b) Die Ergebnisse der Versuche werden erst nach sehr langen Zeiten erhalten. Dies ist bei der Entwicklung von neuen Stählen (z.B. Verbesserung der langzeitigen Festigkeitseigenschaften durch Hinzulegierung von neuen Elementen) äußerst hinderlich.
- c) Falls es sich um Maschinenelemente handelt, welche unter Einwirkung von Neutronenstrahlen bei hohen Temperaturen beansprucht sind, ist diese Prüfmethode wegen der hohen Kosten für Langzeitversuche bei hohen Temperaturen im Reaktor nur in sehr beschränktem Maße anwendbar.

1.4 Mögliche Verbesserung der Situation

Eine Verbesserung der Situation kann dadurch erzielt werden, daß man die bis jetzt angewendete

rein numerische Betrachtungsweise verbessert, indem man die gemachten Beobachtungen physikalisch zu interpretieren versucht. Gelingt dies, so dürfte es auch möglich sein, Prüfmethode zu entwickeln, welche es gestatten, durch Versuche von kürzerer Dauer Rückschlüsse auf das Verhalten nach längeren Zeiten zu ziehen. Es dürfte dann beispielsweise möglich sein, mit viel geringerem Aufwand an Versuchen neue Legierungen zu entwickeln, was für die Konstruktion von Reaktoren eine unbedingte Notwendigkeit ist.

1.5 Stand der physikalischen Erklärung der Ergebnisse von Zeitstandversuchen

Bei der Durchführung eines langzeitigen Zeitstandversuchs spielen sich prinzipiell drei Arten von Vorgängen ab, nämlich

- a) Deformationsvorgänge
- b) Trennungsvorgänge
- c) Veränderungen im Werkstoff unter dem Einfluß von Diffusionsvorgängen.

Für jede dieser Arten von Vorgängen ist eine Anzahl von Modellen aufgestellt worden, die Forschungen auf diesem Gebiet sind jedoch noch lange nicht abgeschlossen.

Es muß ferner in Betracht gezogen werden, daß bei der Durchführung eines Zeitstandversuchs alle diese drei erwähnten Klassen von Vorgängen nicht einzeln sondern gemeinsam wirksam sind. Die einzelnen Vorgänge sind dabei nicht unabhängig voneinander, sondern beeinflussen sich gegenseitig. So können beispielsweise durch Dislokationen Umwandlungsvorgänge im Werkstoff beschleunigt werden oder die Trennungsvorgänge durch die Deformationsvorgänge eingeleitet werden. Auf diesem Gebiet ist die physikalische Forschung noch ziemlich im Rückstand, indem vorläufig nur qualitative Anhaltspunkte über das Zusammenwirken der einzelnen Mechanismen vorhanden sind, jedoch eine einheitliche Theorie, die eine quantitative Berechnung der Vorgänge ermöglichen würde, noch fehlt.

1.6 Bisherige Versuche der physikalischen Interpretation von Beobachtungen mit Zeitstandversuchen

In Anbetracht der Tatsache, daß eine synthetische Berechnung der Festigkeitswerte aufgrund von physikalischen Daten noch nicht möglich ist, war man darauf angewiesen, für die Interpretation von besonders stark auffallenden Beobachtungen sehr grobe Arbeitshypothesen einzuführen. So ist es schon sehr früh aufgefallen, daß bei vielen Metallen die Zeitstandkurve nach einer gewissen Dauer einen knickartigen Abfall aufweist, der sehr häufig mit einem Übergang vom transkristallinen zum interkristallinen Bruch gepaart ist. Aufgrund dieser Beobachtung wurde dann die sogenannte Äquikohesiv-Theorie aufgestellt, bei welcher zwei Festigkeitseigenschaften mit unterschiedlicher Temperaturabhängigkeit eingeführt werden, nämlich die Festigkeit des Kristalls und diejenige der Korngrenze. Mit Hilfe dieser Theorie konnten gewisse Beobachtungen qualitativ zwar erklärt werden, jedoch alle Versuche, sie für quantitative Berechnungen auszubauen, schlugen fehl, da die zugrunde liegenden Konzeptionen viel zu stark vereinfacht sind.

Diese Unzulänglichkeiten haben folgende Ursachen :

- a) Das zugrunde gelegte Modell betrachtet nur den Bruchvorgang, berücksichtigt jedoch nicht die Deformationsvorgänge und die Strukturumwandlungen. Aus diesem Grund ist es nur anwendbar auf Werkstoffe, die im Zeitstandversuch mit kleiner Dehnung zum Bruch kommen und die eine stabile Struktur aufweisen. In allen Fällen, wo eine starke Änderung der Bruchdehnung im Laufe der Zeit oder bedeutende Werkstoffveränderungen eintreten, sind die aufgrund dieser Theorie gezogenen Schlußfolgerungen nicht mehr zulässig.

- b) Es ist schwierig, die Konzeptionen der Äquikohesiv-Theorie mit den modernen physikalischen Erkenntnissen über den Bruchvorgang in Einklang zu bringen. Es zeigte sich namentlich, daß eine von der Deformation unabhängige Korngrenzenfestigkeit nicht existiert, und daß im Gegenteil die Rißkeime in den Korngrenzen durch die Deformations- und durch Strukturumwandlungsvorgänge gebildet werden.
Es erweist sich deshalb als notwendig, ein neues, den physikalischen Vorgängen besser angepaßtes Modell zu suchen, das erlaubt, die Mechanismen der Zusammenwirkung der verschiedenen Vorgänge besser zu erfassen.

2. Entwicklung eines neuen vereinfachten Modells für die sich während der Zeitstandsversuche abspielenden Mechanismen

2.1 Zweck der Aufgabe

Es soll möglich sein, beim Vorliegen einer bestimmten Zeitstandkurve mit Angabe der Bruchdehnung Rückschlüsse auf die sich während des Kriechprozesses abspielenden Mechanismen zu ziehen.

2.2 Beschreibung des entwickelten Modells

2.2.1 Eingeführte Vereinfachungen

Es wurden folgende Vorstellungen über die sich beim Kriechen abspielenden Mechanismen und ihrer Zusammenwirkung den Rechnungen zugrunde gelegt: Infolge der angebrachten Last tritt eine Deformation der Kristalle und der Korngrenzen auf. Der Deformationsvorgang wird als ein quasi viskoser Vorgang aufgefaßt, bei welchem eine Beziehung zwischen Spannung und Deformationsgeschwindigkeit besteht. Die Deformation bewirkt folgende Vorgänge:

- a) Bildung einer Einschnürung und Anwachsen der effektiven Spannung;
- b) Bildung von Keimen für Risse, namentlich in den Korngrenzen. Diese Rißkeime können nun auf zweierlei Arten zum Bruch führen, nämlich
 - b 1) Bruchbildung durch Instabilität (Dreipunktrisse)
 - b 2) Anwachsen der Risse durch Diffusion von Leerstellen (Cottrell-Mechanismus) bis zu einer Größe, bei welcher Instabilität eintritt.

Beide Mechanismen des Anwachsens der Rißkeime sind durch mechanische Spannung bedingt und deshalb besteht eine Wechselwirkung zwischen der Einschnürungsbildung und dem Anwachsen der Risse.

2.2.2 Beschreibung der eingeführten Vereinfachungen

Es wurden nun folgende Vereinfachungen eingeführt:

- a) Die Zeit bis zum Bruch ist so lang, daß das erste und dritte Stadium des Kriechvorgangs vernachlässigt werden können.
- b) Es wurde ferner in den Berechnungen vorläufig angenommen, daß das Anwachsen der Risse gemäß einem Diffusionsmechanismus vor sich geht. Dies bedeutet eine gewisse Fälschung der physikalischen Vorgänge, da dies für die Dreipunktrisse nicht der Fall ist. Wir können nach Durchführung der Rechnungen jedoch diesen Fehler wieder korrigieren aufgrund der Temperaturabhängigkeit der errechneten Keimzahl für Risse, indem das Anwachsen der Drei-

punktrisse nur von der Deformation, nicht aber von der Temperatur abhängig ist, während das Anwachsen infolge von Diffusionsvorgängen sehr stark temperaturabhängig ist.

- c) Es wird angenommen, daß der Bruch durch Zusammentreffen der einzelnen Risse eintritt. Diese Vereinfachung ist erfüllt, wenn die Zeit bis zum Bruch genügend groß ist.
- d) Es wurde ferner angenommen, daß die Keimung und das Anwachsen der Risse zwei voneinander unabhängige Prozesse sind. Dies ermöglicht die Einführung einer reinen Rechnungsgröße, nämlich der Anzahl der Rißkeime zur Zeit $t = 0$.
- e) Für alle Größen, welche die Dehnung charakterisieren, wurden Mittelwerte eingeführt.

2.3 Rechnerische Erfassung des beschriebenen Modells

2.3.1 Bestimmung der Form der Zeitstandkurve aufgrund der Beziehung zwischen Spannung und Kriechgeschwindigkeit

Die folgenden Arbeitshypothesen sollen dabei mathematisch ausgedrückt werden :

- a) Vorhandensein einer Beziehung zwischen Spannung und Kriechgeschwindigkeit

$$\dot{\epsilon} = \varphi(\sigma) \quad (1)$$

$\dot{\epsilon}$ = Kriechgeschwindigkeit
 σ = Spannung

- b) Konstanz des Volumens

$$F \cdot \ell = F_0 \ell_0 \quad (2)$$

F = Querschnittsfläche
 ℓ = Länge

Durch Einführung der physikalischen Dehnung erhalten wir

$$\epsilon = \ell_n \frac{\ell}{\ell_0} = \ell_n \frac{F_0}{F} \quad (3)$$

- c) Konstanz der Last

$$\sigma_0 \cdot F_0 = \sigma \cdot F \quad (4)$$

Die Vereinigung der Gleichungen 1 bis 4 ergibt

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \dot{\epsilon} = \varphi(\sigma_0 \cdot \exp \cdot \epsilon) \quad (5)$$

und durch Integrierung die Zeit bis zum Bruch

$$t = \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_B} \frac{d\epsilon}{\varphi(\sigma_0 \cdot \exp \epsilon)} \quad (6)$$

t_B kann aus der Querkontraktion der gebrochenen Proben gemäß Gleichung 7 berechnet werden.

$$\epsilon_B = -\ell_n \left(1 - \frac{\psi_B}{100}\right) \quad (7)$$

ψ_B = Querkontraktion in %

Durch Einführung der Substitution $\sigma_0 \cdot \exp \epsilon = z$, erhalten wir Gleichung 8.

$$t = \int_{\sigma \exp \epsilon_0}^{\sigma_0 \exp \epsilon} \frac{dz}{z \cdot \varphi(z)} \quad (8)$$

2.3.2 Bestimmung des Kriechgesetzes aus der Form der Zeitstandkurve

Ist die Form der Zeitstandkurve vorhanden, so kann die Beziehung zwischen Spannung und Kriechgeschwindigkeit abgeleitet werden. Zu diesem Zweck benötigen wir die Größe der Nennspannung, die Neigung der Tangente an die Zeitstandkurve und die Bruchdehnung in Abhängigkeit von der Zeit bis zum Bruch. Durch Differenzierung der Gleichung 8 erhalten wir Gleichung 9:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{t_B} \left\{ \frac{1}{[\varphi'(\sigma)] \sigma_0 \exp \epsilon_0} - \frac{1}{[\varphi'(\sigma)] \sigma_0 \exp \epsilon_B} \right\}$$

$$m = - \frac{d \log \sigma_0}{d \log t_B} = \frac{1}{n} \quad (9)$$

Gleichung 9 gilt für jede integrierbare Funktion von $\varphi(\sigma)$.

Für unsere Berechnungen beschränken wir uns auf folgende Funktionen:

a) Hyperbolisches Kriechgesetz

$$v = v_0 \sinh \left(\frac{\sigma}{\sigma_1} \right) = \varphi(\sigma) \quad (10)$$

b) Exponentielle Funktion

$$v = A \sigma^n = \varphi(\sigma) \quad (11)$$

c) Hyperbolisches Kriechgesetz mit Parametern in Abhängigkeit von der Spannung

$$v = v_0(\sigma) \sinh \frac{\sigma}{\sigma_1(\sigma)} = \varphi(\sigma) \quad (12)$$

Es konnte gezeigt werden, daß Gleichung 12 unter gewissen einschränkenden Bedingungen, die jedoch in der Praxis in der Regel erfüllt sind, zulässig ist.

2.3.3 Bestimmung der Bildung von Rissen

Die Anzahl der Rißkeime wird aufgrund der von Cottrell (1) eingeführten Kalkulationen berechnet, die in der Hauptsache daraus bestehen, daß der Vorgang der Keimbildung und das Anwachsen der Risse als zwei physikalisch verschiedene und unabhängige Vorgänge angesehen werden können. Mathematisch wird dies ausgedrückt durch Einführung einer fiktiven Keimzahl als Rechenwert zur Zeit $t = 0$. Cottrell's Gleichung kann nun dadurch erweitert werden, daß man den Spannungsanstieg infolge der Bildung einer Einschnürung und den Spannungsanstieg infolge einer Verringerung des tragenden Querschnitts aufgrund des Anwachsens der Risse in die Rechnung einführt. Die Cottrell-Formel für das Anwachsen der Risse durch spannungsbedingte Diffusion von Atomen und Leerstellen lautet:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{3 \Omega \delta D \delta}{\text{ark}T} \quad (13)$$

- r = Radius des kreisförmigen Risses
- σ = Spannung
- a = mittlere Distanz zwischen zwei Rissen
- Ω = Volumen der diffundierenden Atome
- D = Diffusionskoeffizient
- δ = Dicke einer Korngrenze

In diese Gleichung müssen wir den Anstieg der Spannung durch Bildung einer Einschnürung und den Anstieg der Spannung durch Verringerung des Querschnitts infolge des Anwachsens der Risse einführen (vgl. Gleichungen 14 und 15):

$$\sigma_1 = \sigma_0 \exp(\varepsilon) \quad \text{(Einschnürungsbildung)} \quad (14)$$

$$\sigma = \frac{\sigma_1}{1 - \frac{4}{3} \pi \frac{r^3}{a^3}} \quad \text{(Abnahme des tragenden Querschnittes durch Reiß- und Einschnürungsbildung)} \quad (15)$$

Durch Kombination von Gleichungen 13 bis 15 erhalten wir Gleichung 16

$$r \cdot \frac{dr}{dt} = \frac{3 \Omega D \sigma \delta}{a k T} \frac{a^3 \exp(\varepsilon)}{a^3 - \frac{4}{3} \pi r^3} \sigma_0 \quad (16)$$

Aus Gleichung 5 folgt, daß

$$dt = \frac{d\varepsilon}{\varphi(\sigma_0 \exp \varepsilon)} \quad (17)$$

Durch Substitution von Gleichung 17 in Gleichung 16 ist es möglich, diese Gleichung zu integrieren. Das Ergebnis ist in den Gleichungen 18 bis 21 dargestellt. Es ist nicht möglich, alle in Gleichung 18 erscheinenden Größen zu bestimmen; die Rechnung gibt nur eine Kombination der verschiedenen Größen, d.h. die Größe, die in Gleichung 18 angegeben ist.

$$p = \frac{a^3 k T}{\Omega D \delta} \quad (18)$$

Führen wir die Größe

$$\chi = \frac{1}{\sigma_0} \int_{\sigma_0}^{\sigma_0 \exp \varepsilon_B} \frac{du}{\varphi(u)} \quad (19)$$

ein, so erhalten wir Gleichung 20

$$p = 25,8 \cdot \chi \cdot \sigma_0$$

Die Größe χ hat die Dimension einer Zeit und ist, wie die praktische Rechnung zeigt, nur wenig von der Bruchzeit verschieden. Es ist daher möglich, die Größe $\alpha = \frac{\chi}{t_B}$, die nur wenig von 1 verschieden ist, in die Rechnung einzuführen. Schließlich erhalten wir

$$p = \alpha \cdot 25,8 t_B \sigma_0 \quad (21)$$

Von größter Bedeutung war das Ergebnis, daß die Brucheinschnürung die errechnete Anzahl von Reißkeimen nur wenig beeinflusst.

2.4 Berechnung von Größen mit physikalischer Bedeutung

Für die Charakterisierung des Kriechvorgangs sind die folgenden Größen von Bedeutung :

a) Anzahl der Rißkeime zur Zeit $t = 0$

$$\rho = \frac{a^3 k T}{\Omega D \delta} = 25,8 t_B \cdot \sigma_0 \cdot \alpha \quad (22)$$

b) Aktivierungsvolumen

$$v^* = k T \frac{d \ln v_{sec}}{d \sigma} \quad (23)$$

c) Sekundäre Kriechgeschwindigkeit

$$v_{sec} = \varphi(\sigma) \quad (24)$$

3. Auswertung von Ergebnissen von Zeitstandversuchen

3.1 Prinzip der Auswertung

Bei der Auswertung der Zeitstandversuche gehen wir so vor, daß wir ein hyperbolisches Kriechgesetz gemäß Gleichung 10 zugrunde legen. Setzen wir den Ansatz von Gleichung 10 in Gleichung 8 ein, so erhalten wir

$$t_B = \int_{\sigma_0}^{\sigma_0 \exp(\epsilon_B)} \frac{dz}{z \cdot \varphi(z)} = \frac{1}{v_0} \int_{x = \sigma_0/\sigma_1}^{x = \frac{\sigma_0}{\sigma_1} \exp \epsilon_B} \frac{dx}{x \sinh(x)} \quad (25)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 12 in Gleichung 9 erhalten wir für $\epsilon = 0$ Gleichung 26 unter Berücksichtigung von Gleichung 8

$$n = - \frac{d \log t_B}{d \log \sigma_0} = \frac{1}{t_B} \left[\left. \frac{1}{v_0 \sinh\left(\frac{\sigma}{\sigma_1}\right)} \right|_{\sigma_0 \exp \epsilon} - \left. \frac{1}{v_0 \sinh\left(\frac{\sigma}{\sigma_1}\right)} \right|_{\sigma_0} \right] \quad (26)$$

Durch Einsetzen des Ansatzes 12 in Gleichung 19 erhalten wir Gleichung 27

$$\chi = \alpha t_B = \frac{2}{v_0 \sigma_0} \left[\operatorname{arc tg h} \left\{ \exp\left(-\frac{\sigma_0}{\sigma_1}\right) \right\} - \operatorname{arc tg h} \exp\left(\frac{\sigma_0}{\sigma_1} \exp \epsilon_B\right) \right] \quad (27)$$

Sind nun die Größen n , σ_0 und ϵ_B als Funktion von t_B gegeben, so können aus den Gleichungen 25, 26, und 27 die Größen σ_0/σ_1 , v_0 und α bestimmt werden. Sind diese Größen gegeben, so können daraus gemäß Gleichungen 22 bis 24 die Größe

$$p = \frac{a^3 k T}{\Omega D \delta} = 25,8 \cdot t_B \cdot \sigma_0 \cdot \alpha, \quad (22)$$

das Aktivierungsvolumen v^* und die sekundäre Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Spannung berechnet werden.

3.2 Auswertung von Zeitstandversuchen an einem CrNi-Stahl (X 10 CrNiTi 18 9)

Die Zeitstandversuche, welche sich über sehr lange Zeiten erstrecken, wurden am Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf von A. Krisch (2) durchgeführt. In Abbildung 1 sind die Ergebnisse dieser Zeitstandversuche und der dabei beobachteten Brucheinschnürung aufgetragen. Besonders günstig für eine Auswertung zur Verifikation unserer Überlegungen ist die Tatsache, daß von A. Krisch mathematische Gleichungen für die Beschreibung dieser Kurven angegeben wurden. Die Zeitstandlinien können durch die Gleichung 28 mathematisch wiedergegeben werden :

$$\log \sigma_0 = \alpha + \gamma (\log t)^2 \quad (28)$$

α und γ sind von der Temperatur, nicht aber von der Spannung abhängig. Ihre Größe ist in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Temperatur °C	α	γ
600	1,46	—0,024
650	1,45	—0,037
700	1,33	—0,042
750	1,22	—0,055
800	0,78	—0,029

Durch Einsetzen der gemäß Gleichung 28 errechneten Werte für σ und $\frac{d \log t}{d \log \sigma}$ in den Gleichungen

25, 26 und 27 erhalten wir σ_0/σ_1 , v_0 und, woraus wir dann gemäß den Gleichungen 22 bis 24 das Aktivierungsvolumen, die Zahl der Rißkeime und die sekundäre Kriechgeschwindigkeit berechnen können.

In Abbildung 2 wurde die Spannung σ in Abhängigkeit vom Logarithmus der sekundären Kriechgeschwindigkeit aufgetragen. Die Neigung der Kurven ist umgekehrt proportional zum Aktivierungsvolumen.

In Abbildung 3 wurde die Größe $p = \frac{a^3 k T}{\Omega D \sigma}$ in Abhängigkeit von der sekundären Kriechgeschwindigkeit im doppelt logarithmischen Maßstab aufgetragen. Diese Art der Darstellung ist sehr aufschlußreich, weil alle Modelle für die Bildung von Rißkeimen davon ausgehen,

daß die Rißkeime durch die Deformation beim Kriechen bedingt sind.

Besprechung der Versuchsergebnisse

Die Kurven in Abbildung 2 und 3 können in drei Gebiete unterteilt werden (eingezeichnet für Kurvenzug für 650 °C in Abb. 2), nämlich : Gebiet I (hohe Spannung, kleines Aktivierungsvolumen) ; Gebiet III (kleine Spannungen, größeres Aktivierungsvolumen) ; zwischen dem Gebiet I und dem Gebiet III liegt ein Gebiet II mit einem Aktivierungsvolumen, das praktisch ungefähr

dem des Gebietes I gleichgesetzt werden kann (die Genauigkeit der Bestimmung ist nicht sehr groß). Außerdem ist im Gebiet II die Kurve: Spannung in Abhängigkeit vom Logarithmus der sekundären Kriechgeschwindigkeit nach oben verschoben. Mit zunehmender Temperatur nimmt in allen drei Gebieten das Aktivierungsvolumen zu.

Die Kurven für $\log p$ in Abhängigkeit von $\log v_{s,cr}$ (vgl. Abb. 3) lassen sich wieder in die gleichen drei Gebiete einteilen. Die Größe $p = \frac{a^3 k T}{\Omega D \sigma}$ ist umgekehrt proportional der Anzahl der Rißkeime und umgekehrt proportional der Diffusionskonstante. Die Neigung der Kurven in Abbildung 3 ist deshalb ein Maß für die Zunahme der Dichte der Rißkeime mit der Deformation. Falls es sich um Rißbildung durch Stufenbildung in den Korngrenzen oder um Dreipunktrisse handelt, so ist die Zunahme der Rißdichte gegeben durch die Zunahme der Anzahl von Gleitebenen. Falls Ausscheidungen in den Korngrenzen die Ursache der Rißkeimbildung sind, so ist die Neigung der Kurven bedingt durch die Zunahme der ausgeschiedenen Partikelchen in den Korngrenzen in Abhängigkeit von der Kriechgeschwindigkeit. Während die Veränderungen des Aktivierungsvolumens in Abbildung 2 mit der sekundären Kriechgeschwindigkeit und mit der Temperatur als einigermaßen stetig angesehen werden können, ist dies für die Veränderungen der Größe p in Abbildung 3 nicht mehr der Fall. Namentlich fällt auf, daß im Gebiet I für die Temperaturen 600 °C, 650 °C und 700 °C die drei Kurven praktisch aufeinander zu liegen kommen, während die Kurven für 750 ° und 800 °C tiefer liegen. Diese Beobachtung kann wie folgt erklärt werden. Es ist nämlich :

$$p = \frac{a^3 k T}{\Omega D \delta} \cong \frac{1}{\text{Dichte der Rißkeime} \cdot \text{Diffusionskonstante}} \quad (29)$$

Da die Diffusionskonstante mit steigender Temperatur sehr stark zunimmt, müßte gefolgert werden, daß bei gleicher sekundärer Kriechgeschwindigkeit die Zahl der Rißkeime mit steigender Temperatur zunimmt, was physikalisch nicht richtig verstanden werden kann. Die Tatsache, daß die drei Kurven für 600 °, 650 ° und 700 °C in Abbildung 3 praktisch aufeinander liegen, liegt die Erklärung nahe, daß es sich hier um Risse handelt, deren Anwachsen nicht durch einen Diffusionsprozeß bedingt ist, wie dies unseren Rechnungen allgemein zugrunde gelegt wurde. Bei der Berechnung der Rißkeime machen wir also einen Fehler, dessen Größe durch die Diffusionskonstante bedingt ist. Wir können deshalb den Verlauf der Kurven im Gebiet III in Abbildung 3 wie folgt erklären: Bei 600 °, 650 ° und 700 °C haben wir Rißbildung durch Dreipunktrisse, während bei 750 ° und 800 °C das Anwachsen der Rißkeime durch den Cottrell-Prozeß erfolgt. Die kleinere Neigung der Kurven im Gebiet III gegenüber derselben im Gebiet I kann dadurch erklärt werden, daß in Gebiet I in der Hauptsache Ausbildung von Dreipunktriszen, in Gebiet III jedoch die Rißkeimbildung durch Ausscheidungen oder Phasenumwandlungen in den Korngrenzen bedingt ist, die in geringerem Maße von der Kriechgeschwindigkeit abhängen. Sehr interessant ist der Vergleich der Kurven zwischen 750 ° und 800 °C. Der Unterschied in den Zeitstandkurven von Abbildung 1 ist in erster Linie darauf zurückzuführen, daß im Gebiet III bei kleinen Spannungen bei 800 °C eine viel geringere Anzahl von Rißkeimen vorhanden ist als bei 750 °C. Dies ist offenbar darauf zurückzuführen, daß bei 800 °C eine Zusammenballung der ausgeschiedenen Teilchen in den Korngrenzen stattfindet, wie dies aus den von Krisch veröffentlichten metallographischen Aufnahmen gefolgert werden kann.

Was die Translation der Kurven in Abbildung 2 nach oben anbelangt, so muß, falls wir annehmen, daß das Aktivierungsvolumen gleich demjenigen des Gebiets I ist, im Gebiet II eine Verkleinerung des sich an der Deformation beteiligenden Volumens stattfinden, was daraus zu erklären wäre, daß sich der Kriechprozeß hauptsächlich in den Korngrenzen abspielt. Dies kann durch Verarmung an ausgeschiedenen Teilchen der den Korngrenzen anliegenden Zone erklärt werden. Die Translationen der Kurven im Gebiet II in Abbildung 3 finden dann eine Erklärung, indem für die Rißkeimbildung nicht der über das ganze Volumen gebildete Mittelwert der Kriechgeschwindigkeit, sondern die lokale Kriechgeschwindigkeit in den Korngrenzen maßgebend ist, die für den

Fall, daß die Korngrenzen stärker sich am Kriechprozeß beteiligen, viel größer ist als der Mittelwert. Wir können deshalb annehmen, daß die Kurven in Abbildung 3 keine Translationen im Gebiet II aufweisen würden, wenn wir die lokalen Werte für die sekundäre Kriechgeschwindigkeit auf Abzisse aufgetragen hätten.

Aus der durchwegs beobachteten Vergrößerung des Aktivierungsvolumens in Abhängigkeit von der Temperatur und beim Übergang von Gebiet I zu Gebiet III können folgende Schlußfolgerungen gezogen werden: Entweder findet ein Übergang von einem Dislokationsmechanismus zu einem andern oder aber eine Überalterung statt. Die Ursache der Vergrößerung des Aktivierungsvolumens infolge einer Überalterung können wir anhand der von Ansell und Weertmann (3) aufgestellten Beziehung für Klettern von Dislokationen um Ausscheidungen ermitteln. Es ist in diesem Fall die Kriechgeschwindigkeit:

$$v = \frac{\pi \sigma^2 \lambda D}{\mu^2 b^2 h} \exp\left(-\frac{2 \sigma^2 \lambda b^2}{\mu k T}\right) \quad (30)$$

v = Kriechgeschwindigkeit

λ = Abstand zwischen 2 ausgeschiedenen Teilchen

D = Diffusionskonstante

σ = Spannung

μ = Elastizitätsmodul

b = Burgers Vektor

h = Höhe des ausgeschiedenen Teilchens

k = Boltzmann'sche Konstante

T = Abs. Temperatur

Es ist

$$v^* = kT \frac{a \ln v}{a \sigma} = \frac{2 k T}{\sigma} + \frac{2 \sigma \lambda b^2}{\mu} \quad (31)$$

Aus Gleichung 31 ist ersichtlich, daß v^* mit Vergrößerung von λ (Überalterung) zunimmt.

3.3 Zeitstandversuche an zwei CrNiTi-Legierungen mit verschiedenem Borgehalt

Es handelt sich um Zeitstandversuche vor und nach Bestrahlung durch Neutronen bei verschiedenen Temperaturen. Die Zusammensetzung der Legierungen ist in Tabelle 2 angegeben (4).

Tabelle 2

Legierung	C %	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	Al	Fe	B	Zr
XH77 OP	<0,06	<0,6	<0,40	19-20	Rest	2,30-2,70	0,55-0,95	≤0,4	≤0,01	<0,01
IXI8H9T	0,12	0,80	1,00-2,00	17-19	9-11	0,50-0,70	—	Rest	—	W

Die Ergebnisse der Zeitstandversuche sind in Abbildung 4 aufgetragen.

Da keine Angaben über die im Zeitstandversuch erzielte Einschnürung zur Verfügung stehen, kann die Veränderung der sekundären Kriechgeschwindigkeit und des Aktivierungsvolumens durch den Einfluß der Neutronenstrahlen nicht bestimmt werden. Dagegen ist es möglich, die

Größe p in Abhängigkeit von der Zeit bis zum Bruch auszurechnen, da offenbar die Bruchdehnungen so gering sind, daß in Gleichung 22 für α der Wert gleich 1 gesetzt werden kann. In Abbildung 5 wurde $\log p$ in Abhängigkeit von der Zeit bis zum Bruch für unbestrahlte und bestrahlte Probestäbe aufgetragen. Man sieht, daß bei der borhaltigen Legierung durch die Bestrahlung eine bedeutende Verkleinerung der Größe p , mithin eine Vergrößerung der Dichte der Rißkeime festgestellt wurde, während bei der borfreien Legierung die Zunahme der Rißkeime durch die Bestrahlung viel kleiner ist.

4. Schlußfolgerungen

Diese Beispiele, welche durch eine große Anzahl von weiteren Versuchen ergänzt wurden, zeigen, daß es möglich ist, das Zusammenwirken der Korngrenzen und der Kristallite beim langzeitigen Zeitstandversuch in guter Annäherung durch rein kinematische Betrachtungen zu ermitteln. Es können dabei die Ergebnisse der Festkörperphysik der letzten Jahre in korrekter Weise berücksichtigt werden. Die getrennte Ermittlung der Rißbildung in den Korngrenzen und der Verformung des Werkstoffs ist bei Zeitstandversuchen unter Neutronenbestrahlung von besonderer Wichtigkeit, da bei dieser Art von Versuchen sehr oft eine spezielle Einwirkung der Neutronenstrahlen auf die Rißbildung in den Korngrenzen vorhanden ist und sonst keine einfache Methode für ihre Bestimmung zur Verfügung steht.

Es ist vorgesehen, die hier beschriebene Methode der kinematischen Analyse in Anbetracht der guten Resultate weiter auszubauen, indem eine etwas kompliziertere Konzeption mit einer geringeren Anzahl von vereinfachenden Annahmen zugrunde gelegt wird. In diesem Fall wird dann allerdings für die Durchführung der errechneten Analyse die Anwendung eines Computers notwendig. Folgende Erweiterungen des beschriebenen vereinfachten Modells sind dabei vorgesehen :

- a) Anwendung einer zeitlich veränderlichen Last (Versuch mit ansteigender Last)
- b) Einführung des Energiekriteriums (Griffith's Kriterium) für Instabilwerden der Risse
- c) Berücksichtigung des transienten Kriechanteils beim Deformationsvorgang.

Es ist zu erwarten, daß nach Durchführung dieser Untersuchungen durch Kombination von Versuchen mit veränderlicher Last und Zeitstandversuchen die Möglichkeit einer sehr großen Zeitraffung in der Bestimmung der langzeitigen Festigkeitseigenschaften vorhanden sein wird.

LITERATUR

- (1) A.H. Cottrell : „ Intercrystalline Creep Fractures “, Structural Processes in Creep, The Iron and Steel Institute, London 1961, pp. 1-18.
- (2) A. Krisch : „ Kriechverhalten, Gefügeänderungen und Risse bei mehrjährigen Zeitstandversuchen “, Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1355, Westdeutscher Verlag Köln und Opladen 1964.
- (3) G.S. Ansell und J. Weertman : „ Creep of a Dispersion-hardened Aluminium Alloy “, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 215, Oct. 1959, pp. 838-843.
- (4) E.V. Gusev, P.A. Platonov, N.F. Pravdyuk und N.M. Sklyarov : „ Effect of Reactor Irradiation on Stress-rupture Strength of Austenitic Steels and Heat-resistant Materials based on Iron and Nickel “, Third United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, A/Conf. 28/P/339 a.

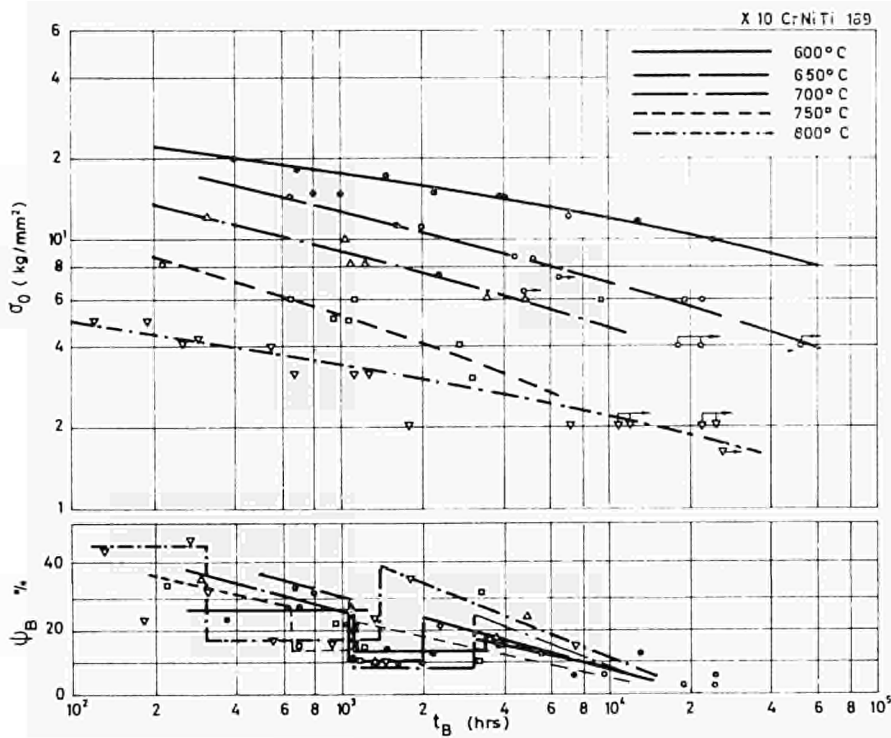


Abb. 1 — Ergebnisse der Zeitstandversuche am Stahl $\times 10$ GNiTi 18 9 (nach A. Krisch)

Abb. 2 — Mittlere Kriechgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Spannung für Stahl $\times 10$ GNiTi 18 9 berechnet auf grund der Zeitstandwerte von Abb. 1

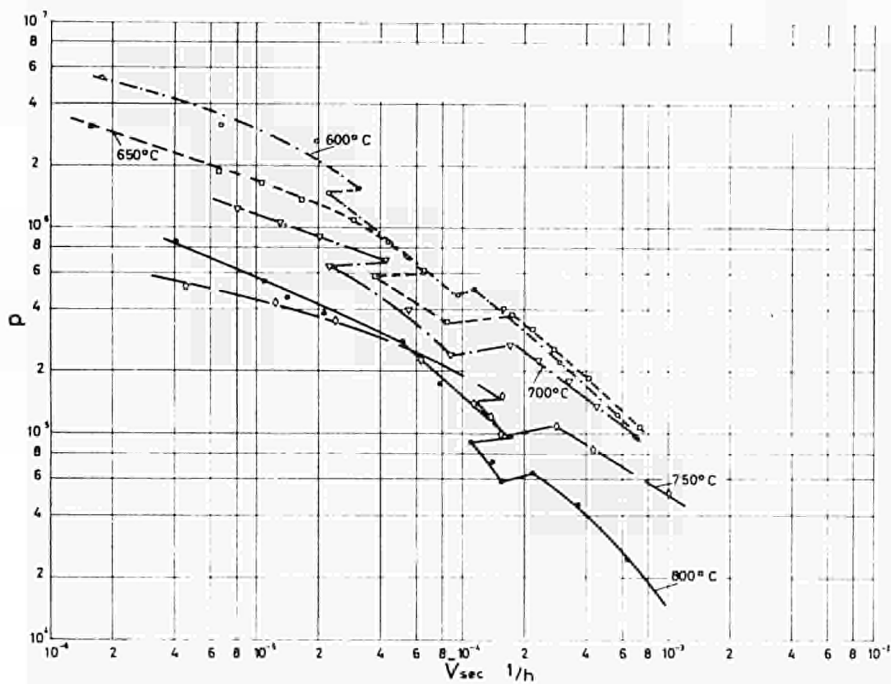
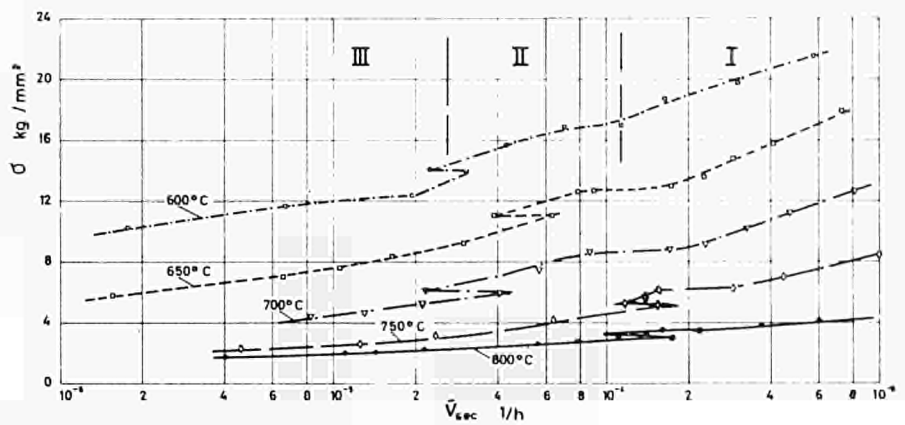


Abb. 3 — Parameter p in Abhängigkeit von der mittleren sekundären Kriechgeschwindigkeit berechnet aufgrund der Zeitstandwerte von Abb. 1

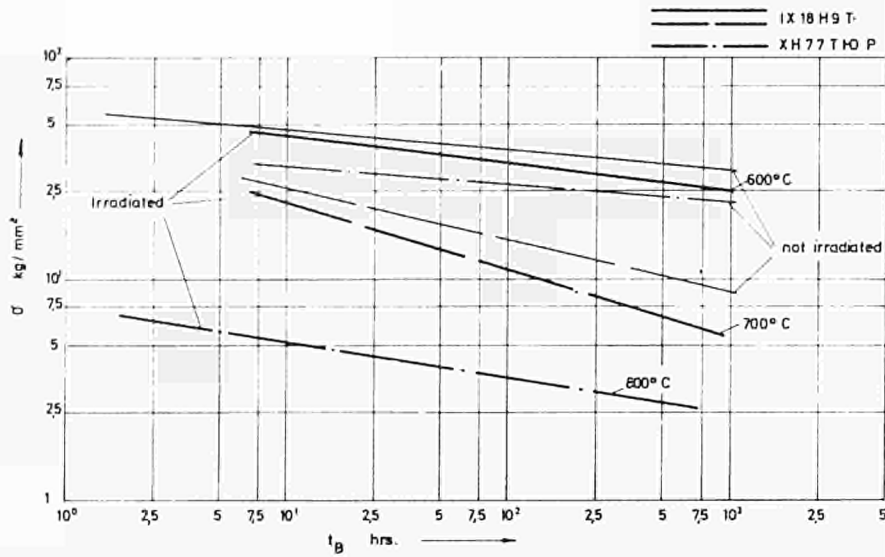
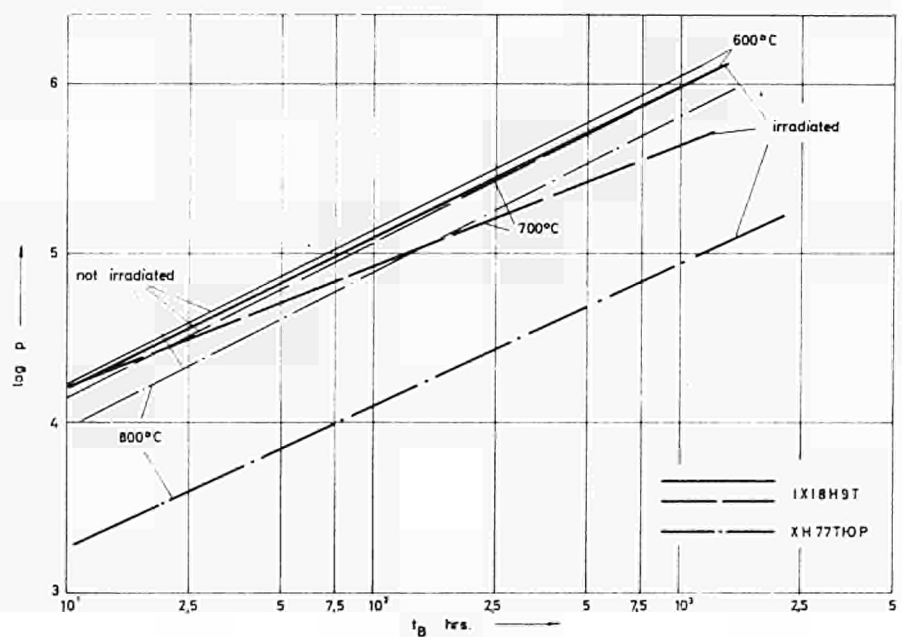


Abb. 4 — Ergebnisse der Zeitstandversuche vor und nach Neutronenbestrahlung an den beiden Legierungen IX 18 H 9 T und XT 77 T)-O P (nach Gusev et al.)

Abb. 5 — Parameter p in Abhängigkeit von der Zeit bis zum Bruch für die Legierungen IX 18 H 9 T und XH 77 T)-O P vor und nach der Neutronenbestrahlung, errechnet aufgrund der Zeitstandwerte von Abb. 4



Beiträge und Stellungnahmen der Kongressteilnehmer
Communications et interventions des participants
Comunicazioni e interventi dei partecipanti
Bijdragen en gedachtenwisseling van de congresleden
Delegates' papers and comments

Contribution by Mr J. HENDERSON

N.E.L. Scotland, U.K.

My paper is concerned with progress at NEL in the development of criteria for, and analytical approaches to, the design of engineering components under creep conditions. Further to the stage reported in the paper I would like to briefly mention one or two recent and interesting extensions and developments in our researches.

The programme on creep recovery, that is the time-dependent return of previously developed primary creep strain which occurs on unloading, is providing a useful determination of the anelastic component of creep strain. In other words, creep strain is not all plastic or permanent strain; a varyingly significant proportion is time-dependent elastic strain.

This will, of course, have a profound effect on any prediction of creep stress redistribution in components, complex stress relaxation and low cycle fatigue, by these theories in which all creep is considered completely *plastic* in nature.

Another interesting extension of our work is the development of a biaxial creep machine for plate specimens. Normally, we obtain biaxial creep data from thinwalled tubular specimens tested under conditions of combined tension and torsion, but in considering a programme for the investigation of complex-stress creep of plastics we found that the machining of tubular specimens from plastic material introduced such a high degree of anisotropy that such tests would be useless. Plate specimens offered a better chance of isotropy and accordingly, a machine for creep testing such specimens was designed.

Initial tests have indicated certain teething troubles such as stress concentrations at loading points and the bending effects due to the weight of the extensometers. We shall probably first use the machine in an investigation of the validity of the conventional assumption in creep theory of the ineffectiveness of hydrostatic stress.

We are also considering modifications to a tensile creep testing machine so that reliable and sufficiently accurate data may be obtained on compressive creep to enable a comparison to be made with the extensive tensile creep data we already have on different metals at elevated temperature. The equivalence of tensile and compressive creep has been virtually universally, although tacitly, assumed in creep theory. Recently expressed doubts on this assumption and the consequences, make it an important and useful investigation. Turning to more general matters, it will have been seen from my paper that the conclusions, evolved design methods and suggested approaches are not theories in the true sense of the word. They are the indications afforded by actual tests on practical engineering materials at elevated temperature and as such are uncommitted to any preconceived theory.

Considerable work is being performed internationally in the field of complex stress creep. Approaches based on limit analysis, effective stress, elastic analogues, and the increased availability of computers make the future look hopeful. Of course, confirmatory component tests are required. Unfortunately, realistic tests of this nature are subject to extremely difficult problems of strain measurement, temperature control, etc.

USA, USSR, Sweden, Japan and U.K. are engaged in notable investigations of complex stress creep. It is, therefore, all the more surprising that to my knowledge there is virtually no comparable research being performed by the rest of Europe and, particularly, by the Coal and Steel Community. The advantages to be gained by an engineering theory for creep of components are well enumerated in my paper. But the testing necessary and particularly the time required make it, in my opinion, only capable of a reasonably early realization by a co-operative and co-ordinated effort of all interested concerns.

In der Praxis interessiert besonders das durch Innendruck beanspruchte Rohr, gegebenenfalls das dickwandige Rohr, aber auch Rohrabzweigungen, Stützen u.a. Dem Konstrukteur stehen heute von den meist gebräuchlichen Stählen für die Berechnung Tabellenwerte für die 1 %-Zeitdehngrenze und für die Zeitstandbruchfestigkeit zur Verfügung, bezogen auf 10 000 und 100 000 Stunden. Die Werte werden üblicherweise als Mittelwerte angegeben. Bei dem Trend im Kesselbau, Aussagen zu machen über die Lebensdauer in bezug auf 200 000 Stunden oder 25 Jahre, ist man auf Extrapolation der Versuchswerte angewiesen, die mit einer mitunter nicht unerheblichen Unsicherheit verknüpft sein dürfte. Dabei dürfte auch die Berücksichtigung des im langzeitigen Einsatz sich ergebenden Formänderungsvermögens der Werkstoffe von gewisser Bedeutung sein und der Forschung noch Aufgaben stellen.

Contribution by Mr J. HENDERSON

What I would like to say on this subject is that our techniques or suggested approaches, depend on having tensile data available. Extensive long-time creep data and the accumulation of it is an entirely different matter, but once having obtained that, the designer has still to make the move from this available tensile data to the complex stress condition that he meets in actual practice. Now he may be able to make some approximations that result in a difference of a few percent, in which case it wouldn't matter, but do we know whether the difference is a few percent or much more? The main point is that the tensile data must be available in the first place.

Antwort von Dr. Ing. W. SIEGFRIED

Die Frage von Herrn Class sind eigentlich zwei :

1. die Frage der Extrapolation nach langen Zeiten,
2. die Frage nach dem Verhalten von mehrdimensionalen Spannungszuständen bei Kriechbeanspruchung.

1. Extrapolation nach langen Zeiten :

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen gestatten es, die Extrapolation von Zeitstandversuchen nach langen Zeiten wesentlich zu verbessern.

Die Tatsache, daß die Korngrenzenbrüche nach langen Zeiten bedingt sind durch zwei Faktoren, nämlich durch die geometrische Form und die Anzahl der ausgeschiedenen Karbide einerseits, und die Geschwindigkeit des Korngrenzenkriechens andererseits, setzt uns in die Lage, die

langzeitigen Zeitstandversuche teilweise zu ersetzen durch andere Versuche von kürzerer Dauer, nämlich :

Versuche mit zeitlich veränderlicher Spannung, sowie Versuche zur Bestimmung der Anzahl der Rißkeime der gebrochenen Probestäbe mit Hilfe des Skanning-Mikroskops.

Mit Hilfe von derartigen Versuchen kann dann festgestellt werden, wie sich die Ausscheidungen in den Korngrenzen während der Zeit ändern, und es können Diagramme für die Extrapolation, ähnlich, wie dies mit dem in der Arbeit besprochenen NiCrTi-Stahl geschehen ist, aufgestellt werden.

Es scheint jedoch nicht möglich zu sein, daß man ganz auf die Durchführung von Langzeitversuchen verzichten kann, jedoch werden sie auf einzelne wenige Kontrollversuche reduziert werden können.

2. Das Verhalten bei mehrdimensionalen Spannungszuständen von Metallen bei hohen Temperaturen kann mit dem angegebenen Modell sehr leicht erklärt werden. Vor allem ist es möglich, den Einfluß von Wärmebehandlungen auf die Kerbempfindlichkeit im Zeitstandversuch physikalisch zu verstehen.

Contribution by Mr L.M. WYATT

I wish to introduce a concept in the discussion of creep in complex stress and rupture which has not been raised by Mr Henderson and Dr Siegfried, which is very relevant to the question of the life of pressure tubes raised by the previous speaker.

I believe that largely as a result of the excellent work carried out in Mr Henderson's laboratory techniques are available for the calculation of primary and secondary creep under multiaxial stress which are adequate for the purpose of engineering calculations if the uniaxial creep behaviour is accurately known.

What is not known is the precise effect of biaxial and triaxial tensions on the elongation to rupture of engineering materials.

Rupture is the result of tertiary creep which is itself due to the formation of the "failure germs" referred to by Dr Siegfried. These "failure germs" are either grain boundary cavities or triple point cracks, and their development is strongly dependent on the amount of hydrostatic stress present. In the case of magnesium a superimposed hydrostatic pressure can prevent the formation of cavities and greatly increase time to rupture, and it is my belief that hydrostatic tension will very greatly accelerate rupture, and may well cause failure at very low elongations such as occur in some engineering components.

It is very difficult to see how it is possible to carry out creep tests under hydrostatic tension, but I consider that there is a strong case for carrying out creep tests under biaxial tension (which might be done by subjecting a tube to simultaneous internal pressure and axial tension) and by this means study the influence of multiaxial stress on cavity formations. The tension/torsion experiments described by Mr Henderson do not meet this case although they give valuable information on the rate of creep deformation.

Reply by Mr J. HENDERSON

I would like to make a reply to Mr. Wyatt in that I entirely agree with him that the tension-torsion test on simple tubes is incapable of investigating the effect of hydrostatic stress, particularly when one is approaching fracture in creep. I assure him that this is an aspect that has troubled me for some time. However, it is my intention, provided the resources are available, to pursue this matter by conducting tests on, perhaps, magnesium under internal pressure and axial load, and comparing these with tension-torsion tests. This should certainly throw some light on the effect of hydrostatic stress on fracture.

However, the tension-torsion test is eminently suitable for investigating primary creep where I think the conventional assumptions of ineffectiveness of hydrostatic stress or volumetric constancy which comes to the same thing, holds.

As Mr Wyatt points out, the difficulties of carrying out a biaxial stress test where one can obtain meaningful strain measurements and at the same time obtain the necessary perfection in temperature gradient, is particularly difficult, especially if one wants to investigate at elevated temperatures. This is why it might be more suitable in this respect in a biaxial machine to investigate magnesium where one can obtain meaningful creep changes at room temperature and which is not complicated, to the same extent by temperature control. Of course, the question of triaxial stress and creep measurements is something that's very much in the future, and it will be interesting to hear if anyone can suggest a technique for doing that.

Intervention de M. P. BONNET sur l'exposé du Dr. W. Siegfried

Vous utilisez la formule (n° 30) établie par Ansell et Weertman pour la montée des dislocations autour des précipités.

Or, ces auteurs ont distingué plusieurs zones de contraintes faibles, moyennes et fortes et ont attribué à chacune d'elles une loi différente et en particulier sur l'exposant attribué à σ .

Ma question est la suivante :

Etant donné qu'à chaque loi de variation de la vitesse de fluage ou du volume d'activation correspond une hypothèse sur le mouvement des dislocations, dans quelle mesure peut-on, à votre avis, avec l'analyse des résultats que vous proposez, avoir une idée sur les processus qui régissent la déformation plastique ?

Réponse du Dr. W. SIEGFRIED

L'analyse dont j'ai fait l'exposé à propos des courbes d'essais de durée permet de déterminer la valeur moyenne, en fonction du temps, de la vitesse secondaire de fluage en fonction de la tension et de la température.

On peut tirer une conclusion sur le mécanisme élémentaire qui intervient dans un certain domaine de tension et de température en examinant lequel des mécanismes pris en considération montre la même dépendance de température et de tension pour la vitesse secondaire de fluage que celle qui a été mesurée.

Il va sans dire qu'il y a un certain degré d'incertitude dans cette façon de procéder et qu'on devrait, dans la mesure du possible, faire appel à des résultats d'études structurales.

Herr Dr. Siegfried hat sehr klar die Schwierigkeiten geschildert, die man bei einer Extrapolation von Kriechfestigkeitskurven zu überwinden hat. Unsere Werkstoffe sind eben nicht tot, sondern verändern sich laufend. Bei einem Versuch treten daher Kriechfestigkeitskurven auf, die keinen stetigen Abfall aufweisen, sondern eine S-Kurve beschreiben, die also im späteren Stadium eine Verbesserung des Werkstoffs erkennen lassen. Wann diese Verbesserung eintritt kann man weder mit einer Rechnung noch sonst wie feststellen, sondern da ist man wieder auf den Versuch angewiesen. Die Umkehr der Kurve tritt besonders deutlich bei Stählen mit Ausscheidungen hervor, auch bei den Stählen, die nicht absichtlich auf Ausscheidungen gezüchtet sind.

Ein besonders guter Vertreter dieser Stähle ist der Stahl mit $2\frac{1}{4}$ Chrom, 1 Molybdän. Wir haben immer gefunden, daß die Kurven S-förmig sind. Natürlich werden sie später einmal abfallen, aber so weit sind wir nicht gekommen, und ich frage mich, ob nicht überhaupt die S-Kurve die allgemein gültige Kurve für die Kriechfestigkeit und die stetig abfallende Kurve nur ein Sonderfall ist, bei dem wir noch nicht an die Stelle der Umkehr gekommen sind, die aber nach langen Zeiten einmal eintreten würde.

Ich möchte noch eine Bemerkung machen zu der Arbeit von Herrn Henderson, bei der die Frage angeschnitten wurde, wieso man für Rohre, die zweiachsig beansprucht sind, einachsig ermittelte Zeitstandwerte verwenden kann. Ein normal beanspruchtes Rohr — ich rede jetzt nicht von Rohren, die zusätzliche Längsspannungen haben — hat eine Längsspannung, die halb so groß ist wie die Umfangsspannung. Nun entspricht aber der halben Umfangsspannung nicht etwa auch der halbe Kriechbetrag, sondern ein viel geringerer Kriechbetrag, der vielleicht $\frac{1}{1000}$ oder noch weniger des Kriechbetrags in Umfangsrichtung ausmacht; d.h. also, daß bei einem normal beanspruchten Rohr eine zweiachsige Spannung, aber ein einachsiges Kriechen auftritt.

Frage von Herrn J. EWALD

Ich möchte an Herrn Henderson die Frage richten, ob es sich bei diesem Dehnungsmeßgerät um ein Gerät handelt, das die Zugspannungen über eine größere Meßlänge, bzw. auch die Scherspannungen (wenn man die überlagerten Beanspruchungsverhältnisse nimmt) über einen größeren Winkel mißt, oder haben wir es hier mit einem Gerät zu tun, das über relativ kleine Meßlängen differenziert auflösen kann? Das dann also auch die Möglichkeit geben würde, an Kerben, Aushalsungen, Bohrungen an Platten, oder in Rundkörpern Dehnungen zu messen, so daß man Zeitdehnkurven an Stellen mit Spannungsspitzen aufnehmen könnte.

Reply by Mr J. HENDERSON

All our work has been concerned with the use of, not strain gages, but extensometers and torsion meters. The strains are integrated strains over the particular gage length of the particular specimen. So strain gages were not used at all in my experiments.

I have some reluctance in the use of strain gages at elevated temperatures because strain gages seem to me, on the application of the stress, to require something in the order of 100 hours to settle down and produce meaningful measurements, and these first 100 hours often represent the most important 100 hours in the whole test, therefore there are no strain gages involved in our tests. However, we may be forced into the use of strain gages if we try obtaining strain measurements in biaxial machines which we are developing. At the moment, however, the question of strain gages just doesn't arise.

Intervention de M. M. GEOFFROY

Electricité de France

MM. Siegfried et Henderson ont-ils des éléments qui permettraient de juger du comportement à chaud de joints soudés, compte tenu des caractéristiques à chaud du métal de base et du métal déposé, ainsi que des tensions résiduelles de soudage ?

Reply by Mr J. HENDERSON

M. Geoffroy's question is an interesting one, but unfortunately presents a problem in advance of the present stage of progress of our research. We are using a continuum mechanics approach to elucidate the effects of the major engineering parameters of stress, strain, strain rate, temperature, and time under complex stress-creep conditions. This completed, the effects of discontinuities, welded joints etc. can then be logically investigated. This does not imply, however, that valuable experimental evidence could not be in the process of being obtained now.

Réponse de M. W. SIEGFRIED

Cela est certainement le cas en ce qui concerne le soudage d'aciers austénitiques résistants à chaud. En fonction de ce qu'il ressort de mes travaux, on peut très bien comprendre l'influence qu'exerce le cycle de chaleur dans le processus de soudage sur la for-

mation de fissures intercrystallines dans les joints de grains. Des études qui ont été faites à l'aide du microscope électronique, ont montré que la formation des carbures dans les joints de grains dépend fortement de certains recuits intermédiaires. C'est pour cette raison, selon le cycle de chaleur appliqué, qu'il peut se produire soit une amélioration, soit une détérioration des propriétés mécaniques. Cette influence du cycle de chaleur sur les propriétés mécaniques peut être très bien expliquée à l'aide du modèle décrit dans ma communication.

Frage von Herrn H. SCHNADT an Dr. W. Siegfried

Es besteht kein Zweifel, daß man auf diesem Prüfgebiet in bezug auf die Prüftechnik und den Einfluß der Analyse sehr große Anstrengungen gemacht hat. Es scheint mir aber, daß die Herren, die damit arbeiten, sehr wenig von den Bruch- und Verformungsgesetzen wissen, die bei niedrigeren Temperaturen anzuwenden sind. Es sind die gleichen Gesetze, ob es sich um tiefe oder hohe Temperaturen handelt. Auch die Verformungsgesetze sind die gleichen, nur daß sich eine Änderung des Materials überlagert. Man muß staunen, wie wenig diese von dem Sprödbereich herkommenden Gesetze und Kenntnisse angewendet werden. Ich möchte ein paar Fragen an Herrn Siegfried stellen :

1. Warum bleibt in gewissen Fällen der Zugstab zylindrisch ? Warum und wann entsteht eine lokale Einschnürung ?
2. Warum entsteht ein Scherbruch und wann entsteht ein Trennbruch ?
3. Wie wirkt sich die Kerbe aus ?

Antwort von Dr. Ing. W. SIEGFRIED

Die Bruchmechanismen, die sich bei hohen Temperaturen abspielen, sind ganz verschieden von denjenigen, welche bei tieferen Temperaturen beobachtet werden. Es ist deshalb nicht angebracht, Begriffe, die beim Studium von Versprödungserscheinungen bei tiefen Temperaturen entwickelt wurden und auf diesem Gebiet sicher Berechtigung haben, ohne sorgfältige Prüfung auf die Brucherscheinungen bei hohen Temperaturen zu übertragen.

Remarks by Mr Åke JOSEFSSON

Stera Kopperberg, Sweden

The point I am going to make applies more generally to the problem of brittle fracture at normal and low temperatures. I would like to draw the attention to a structural factor which could play an important role for inducing brittle fracture both at low temperature and e.g. in fatigue, namely the inhomogeneity in grain structure that is found more

or less accentuated in all technical steels. Generally we find a distribution of various grain sizes, such that there are a certain number of comparatively big grains, isolated or in zones or colonies, surrounded by a fine grained matrix. In the big grains, the critical shear stress is lower than in the fine grains. When a steel section is submitted to high stress, local stress relaxation by plastic shear in such grains or zones will probably occur. Then the big grains, that have undergone plastic deformation—or more specifically, the sheared parts of these grains—would act as sharp notches, giving stress concentrations in the surrounding undeformed fine grained matrix so that fracture could be initiated there.

I wonder whether this aspect of the relation between structure and fracture has been earlier investigated; if not, it might be worthwhile to consider and thus to investigate whether there is a correlation between the occurrence, distribution and size of big grains (or rather areas with low yield resistance) and the start of fracture. It seems to me that, if such a correlation exists, it could to some extent explain among other things such as the spread in Charpy test results in the transition range and the inconsistency between Charpy results and results from other testing methods, where larger section areas of the material are involved.

Intervention de M. P. de MARNEFFE

M. Wagener cite dans son étude l'acier TY mis au point par le Comité de fluage belge. C'est un acier du CrMoVW repris au groupe 5 dans son tableau 1 A.

Je veux seulement apporter une rectification.

Contrairement à ce qui est écrit à la page 6, cet acier est parfaitement soudable avec des aciers austénitiques.

Nous avons soudé des centaines de joints de transition entre tubes TY et 316 pour des éléments de surchauffeur de plusieurs chantiers belges.

Les joints sont en service depuis plusieurs années et donnent satisfaction.

Question de M. L. GOTTIGNIES

Professeur à l'université libre de Bruxelles, conseiller au Centre de recherches de l'industrie des fabrications métalliques (FABRIMETAL), Bruxelles, membre de la CEFA du Cebelcor

M. Henderson et le Dr Siegfried nous ont présenté des mémoires de très haut intérêt sur le plan théorique et débordant sur de premières considérations d'applications pratiques; cependant, je voudrais demander de quelle façon M. Henderson et le Dr Siegfried voient la possibilité pratique d'introduire dans l'ensemble les nombreux facteurs, tant physiques que physico-chimiques et structuraux complexes, intervenant dans la considération de la « Stabilité des propriétés », qui constitue un souci essentiel pour les utilisateurs pendant l'usage plutôt de longue durée des métaux et alliages proposés par les métallurgistes.

Je pense personnellement que cela est une question fondamentale dans l'ensemble des différents aspects des propriétés et comportements qui ont été discutés en Commission II.

Réponse du Dr W. SIEGFRIED

Dans ma communication étaient examinées quelques relations entre le temps jusqu'à la rupture, la forme et le nombre de particules précipitées dans les joints de grains et la déformabilité des cristaux. L'influence des différents facteurs physiques, aussi bien que physico-chimiques, qui sont intéressants eu égard aux propriétés mécaniques de longue durée provient de leurs effets combinés sur la formation de précipitations dans les joints de grains et sur la déformabilité des cristaux.

Reply by Mr J. HENDERSON

Professor Gottignies' question is most important and a fundamental one in the field of metallurgical long time stability characteristics and in the problem of material selection. However, as stated in my paper, our approach to the question of complex-stress creep behaviour of components is basically devised to enable the designer to interpret the available and presumably acceptable tensile creep data in terms of the complex stress system which is normally encountered. Since this approach assumes the availability of appropriate tensile creep data, it will include cognizance of the other considerations contained in Professor Gottignies' question.

It may be of interest to Professor Gottignies that there is in progress in the NEL creep laboratory a programme of 100,000 hour tensile creep tests. These tests are being undertaken primarily to investigate the validity of the various extrapolation techniques and should provide useful evidence on long time stability of properties.

Fachgruppe III

Beanspruchung durch chemische
Einwirkungen — Theoretische Studien

Commission III

Sollicitations par les agressions
chimiques — Études théoriques

Commissione III

Sollecitazioni da aggressioni
chimiche — Studi teorici

Commissie III

Belasting door chemische
aantasting — Theoretische studies

Working Party III

Stress and Strain Caused by Chemical
Attack — Theoretical Studies

**Vorsitzender/Président/
Presidente/Voorzitter/Chairman** Dr T.P. HOAR
Professor at the University of Cambridge
Cambridge (Great Britain)

**Berichterstatter/Rapporteur/
Relatore** Prof. R. PIONTELLI
Laboratorio di elettrochimica, chimica fisica e metallurgia
Politecnico di Milano
Milano (Italia)

**Abhandlungen / Communications / Comunicazioni / Inleidingen/
Discussion Papers**

Verfasser / Auteurs / Autori / Authors

*Korrosionsverhalten von passivierbaren Stählen in
Lösungen*

Prof. Dr.-Ing. K. BUNGARDT
Direktor des Forschungsinstituts
Deutsche Edelstahlwerke AG
Krefeld (Deutschland)

Dr. phil. H.-J. ROCHA
Abteilungsleiter des Forschungsinstituts
Deutsche Edelstahlwerke AG
Krefeld (Deutschland)

*Comportement électrochimique et corrosion des
aciers non alliés et faiblement alliés en présence
de solutions aqueuses et de matériaux humides*

Prof. M. POURBAIX
Administrateur-directeur du Centre
belge d'étude de la corrosion
Bruxelles (Belgique)

*Corrosion comparée du fer et de ses alliages à
haute température*

Prof. P. LACOMBE
Centre de recherches métallurgiques
Éco.le nationale supérieure des mines
de Paris
Paris (France)

Les inhibiteurs de corrosion

Prof. G. TRABANELLI
Incaricato di chimica industriale
e chimica organica
Università degli studi
Ferrara (Italia)

*Current status of stress corrosion cracking of single
phase iron-chromium-nickel alloys*

Mr R. W. STAEHLE, Ph. D.
Associate Professor of Metallurgical
Engineering
The Ohio State University
Columbus (USA)

*Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Kor-
rosion in flüssigen Medien*

Dr. rer. nat. E. HEITZ
Diplom-Chemiker
Leiter der Arbeitsgruppe Elektrochemie
Dechema-Institut
Frankfurt (Deutschland)

Quelques aspects nouveaux de la résistance des alliages ferreux aux attaques chimiques

M. R. BERGER
Directeur scientifique
Société des usines E. Henricot
Court-Saint-Étienne (Belgique)

M. C. DRIESEN
Chef de service
Société des usines E. Henricot
Court-Saint-Étienne (Belgique)

Tenore di ferrite e resistenza alla corrosione inter-cristallina degli acciai inossidabili austenitici

Dott. ing. A. MASI
Capo del laboratorio studi e ricerche
Nazionale Cogne s.p.a.
Torino (Italia)

Dott. chim. F. MANCINI
Capo del settore acciai inossidabili
Servizio di qualità
Nazionale Cogne s.p.a.
Torino (Italia)

Vergleichende Betrachtung der verschiedenen Korrosionsprüfverfahren unter Berücksichtigung der elektrochemischen Grundlagen

Obering. Dr. A. BÄUMEL
Leiter der Abteilung Forschung
Gebr. Böhler & Co. AG
Düsseldorf (Deutschland)

Corrosion des aciers et aciers inoxydables dans l'eau et la vapeur à haute température — Mécanisme et influence de certains facteurs métallurgiques et mécaniques

M. J.-Ph. BERGE
Ingénieur à l'Euratom
Bruxelles (Belgique)

Local corrosion of stainless steels

Prof I. L. ROSENFELD
Academy of Sciences
Moscow (USSR)

Prof. M. POURBAIX
Administrateur-directeur du Centre belge
d'étude de la corrosion
Bruxelles (Belgique)

**Comportement électrochimique et corrosion des aciers non alliés
et faiblement alliés en présence de solutions aqueuses
et de matériaux humides**

1. Introduction

Conformément à l'objet du Congrès, nous nous efforcerons, dans le présent rapport, de faire le point de résultats récents de la recherche ainsi que de problèmes importants devant encore être résolus en ce qui concerne certains aspects de comportement de certains aciers en présence de solutions aqueuses et de matériaux humides. Étant donné que le problème des aciers fortement alliés sera traité par le professeur K. Bungardt et que l'étude comparative de différents procédés électrochimiques de contrôle sera faite par le Dr A. Bäümel, nous limiterons notre exposé au cas des aciers non alliés et faiblement alliés, et nous ne traiterons de méthodes électrochimiques que dans la mesure utile à la bonne compréhension de nos mises au point. Nous ne parlerons pas non plus de la corrosion sous tension, qui sera examinée par le Dr R.W. Staehle.

Par ailleurs, ayant déjà présenté précédemment des exposés généraux concernant les bases scientifiques de la corrosion et de la protection du fer et des aciers non alliés (1, 2, 3), nous ne rappellerons ici ces bases que de manière très succincte, en nous attachant tout particulièrement aux applications de celles-ci pour l'étude du comportement d'aciers soumis à des sollicitations chimiques et physiques extrêmes, concernant particulièrement leur mise en œuvre dans l'industrie de la construction. Nous considérerons, comme nous l'avons fait dans le rapport que nous avons présenté lors du 2^e congrès de la CECA, tenu en 1965 (1), les aciers au carbone ordinaire non métallisés, les aciers galvanisés et les aciers « patinables ». Nous nous préoccuperons particulièrement de l'emploi de ces aciers pour la réalisation de structures enrobées dans des bétons, ainsi que dans d'autres matériaux et dans des sols (armatures de béton ordinaire ou précontraint, canalisations enrobées, canalisations enterrées), de canalisations pour le transport d'eaux froides ou chaudes, et de radiateurs pour installations de chauffage central, ainsi que pour la réalisation de constructions architecturales ou industrielles où l'acier est soumis à l'action directe des agents atmosphériques.

2. Structures enrobées dans des bétons et dans d'autres matériaux

D'une manière générale, aucune corrosion n'est à craindre lorsque le milieu d'enrobage est parfaitement sec, ni dans le cas de milieux humides parfaitement passivants ; tels sont les bétons de ciment Portland exempts d'additions et non délavés, qui ont un pH voisin de 12,3 et ne présentent qu'une faible teneur en chlorure soluble.

Une certaine agressivité propre du milieu peut être tolérée dans le cas de structures en béton armé non précontraint établies avec un béton dense, non poreux, exempt de toute fissure et à faible pénétrabilité d'eau, construites avec un fort recouvrement d'armatures (minimum 30 mm);

mais, s'il n'en est pas ainsi, il est important que le béton soit parfaitement passivant, ce que permettent de contrôler des essais électrochimiques correctement réalisés et interprétés. De tels essais, qui peuvent être réalisés notamment au moyen de méthodes galvanostatiques, potentiostatiques et potentiocinétiques, sur des éprouvettes d'acier enrobées de béton ou immergées dans des extraits aqueux de béton, ont été effectués depuis 1951 par le Cebelcor ((16), voir aussi 10 à 15), ainsi que par A. Bäuml (4,6), H.J. Engell (4) et H. Kaesche (5) dont les publications ont conduit à des discussions soulevées par G. Rehm et H. Moll (7), ainsi que par C.A. Lobry de Bruyn et E.H. Theissing (8). Une étude sur le mécanisme de la corrosion de l'acier dans le béton a été publiée tout récemment par A. Hausmann (9). Selon des travaux publiés en 1965 par H. Kaesche (18), la teneur critique en chlorure au-dessus de laquelle est observée une corrosion lors d'un essai potentiocinétique en solution saturée en Ca(OH)_2 : s'établit entre 1.10^{-3} et 5.10^{-3} mole par litre, soit entre 35 et 175 mg Cl par litre.

Nous pensons que, compte tenu de l'importance des problèmes que soulèvent la corrosion des armatures de béton armé, (particulièrement en ce qui concerne le béton précontraint (17)), ainsi que la corrosion d'autres structures enrobées dans des bétons, la mise en œuvre rationnelle de tests d'étude et de réception à ce sujet est très souhaitable. Les méthodes électrochimiques sont, dans ce domaine comme dans tant d'autres, particulièrement prometteuses, notamment parce qu'elles permettent l'appréciation du caractère corrodant ou protecteur d'un milieu déterminé vis-à-vis d'un métal déterminé indépendamment de la cause particulière qui est responsable de la corrosion ou de la protection (p. ex. la teneur en alcali, ou en chlorure, ou en sulfure du milieu), et qu'elles donnent à ce sujet une réponse globale objective et scientifiquement interprétable. Ces méthodes, qui ont été appliquées actuellement surtout pour apprécier l'influence exercée sur du béton Portland par l'addition d'adjuvants, peuvent permettre d'apprécier aussi l'influence d'autres facteurs, par exemple l'influence de la nature du ciment qui est, elle aussi, encore controversée.

Quoi qu'il en soit, dans l'état actuel de nos connaissances à ce sujet, et sous réserve de modifications qui résulteraient de recherches scientifiques et techniques approfondies auxquelles il serait bon de procéder, nous croyons bon de proscrire toute incorporation de chlorure dans des bétons destinés à être en contact avec des structures métalliques dont une dégradation par corrosion pourrait présenter des dangers graves : bétons précontraints, bétons d'enrobage de canalisations d'eau, bétons d'isolation de canalisations ou de réservoirs (une méthode de détection rapide de chlorure dans du béton a été publiée par H.J. Engell (19)). Dans le même esprit, nous sommes d'avis de proscrire l'emploi d'armatures qui auraient préalablement été corrodées en atmosphère marine.

Parmi les techniques que nous croyons susceptibles de permettre d'éviter efficacement la dégradation par corrosion de structures en béton, il y a lieu de mentionner, outre les moyens cités ci-dessus, la *galvanisation des armatures* qui, bien que déjà proposée en 1952, n'a pas encore retenu toute l'attention qu'elle mérite. Heureusement, suite notamment à des études poursuivies depuis 1965 par I. Cornet et B. Bresler (20) à l'université de Californie, des praticiens s'orientent actuellement vers un emploi plus fréquent d'armatures galvanisées (21). L'incorporation au béton d'inhibiteurs de corrosion judicieusement choisis, utilisables comme enduits pour les armatures, nous paraît être, elle aussi, une technique d'avenir.

Au sujet de structures en acier enrobées dans des milieux autres que des bétons, nous nous contenterons de signaler, à propos de progrès relativement récents que :

- pour les canalisations à enrober dans des matériaux isolants thermiques ou acoustiques, il est bon de veiller à ce que les matériaux d'enrobage soient, non seulement exempts de substances agressives, mais de plus parfaitement passivants (ce que permettent d'établir des tests électrochimiques), faute de quoi des humidifications accidentelles peuvent provoquer des dégâts. Il y a lieu de proscrire particulièrement la présence de chlorure dans les matériaux d'enrobage de structures soumises à des tensions mécaniques internes ou externes, faute de quoi peuvent apparaître des corrosions sous tension particulièrement graves ;
- pour les canalisations enfouies dans des sols et soumises à protection cathodique, pour les-

quelles l'obtention de résultats d'une perfection permanente présente un intérêt économique considérable, la corrosion hélicoïdale qui se manifeste parfois aux limites de recouvrement de bandes protectrices peut être évitée par l'emploi de bandes à double adhésion, qui assurent en permanence un contact parfait de chaque bande, non seulement avec le métal, mais aussi avec les autres bandes sur lesquelles elle est appliquée ; ceci supprime toute possibilité d'existence des interstices humides qui, soustraits à l'action de la protection cathodique, sont responsables de la corrosion hélicoïdale ;

- en ce qui concerne l'agressivité des sols, des méthodes électrochimiques telle que celle proposée en 1967 par G. TrabANELLI et collaborateurs (22) peuvent conduire à des tests permettant de chiffrer rationnellement l'agressivité absolue et l'agressivité relative à certains sols ;
- en ce qui concerne les techniques de protection cathodique et anodique, l'interprétation de résultats d'essais de polarisation potentiocinétique effectués en solution agitée (13, 14) permet de prédéterminer les circonstances générales d'immunité, de corrosion généralisée, de passivation parfaite, et de corrosion localisée par piqûres (pitting) de métaux et alliages passivables en présence de solutions aqueuses (23, 24). Les figures 2 et 3 (2b, fig. 94 et 95) représentent respectivement deux courbes de polarisation relatives à du fer ou à un acier au carbone non allié en présence d'une solution neutre ($\text{pH} = 7$) exempte de chlorure (fig. 2a) et renfermant du chlorure (fig. 2b), et deux diagrammes tension-pH indiquant schématiquement, pour des solutions exemptes de chlorures (fig. 3a) et renfermant du chlorure (fig. 3b), les circonstances générales d'immunité, de corrosion généralisée et de passivation parfaite, ainsi que de corrosion par piqûres (uniquement pour des solutions renfermant du chlorure).

Il en résulte qu'un acier qui subirait une corrosion généralisée, par exemple du fait de son contact avec une solution chlorurée exempte d'oxydant, pourra être protégé contre la corrosion, soit par une *protection cathodique* qui abaissera son potentiel dans la zone d'immunité, soit par une *protection anodique soigneusement contrôlée* qui en élèvera le potentiel dans la zone de passivation parfaite. Par ailleurs, un acier qui subirait une corrosion par piqûres, par exemple du fait de son contact avec une solution chlorurée renfermant de l'oxygène ou un autre oxydant, pourra être protégé contre la corrosion, non seulement par un fort abaissement de son potentiel dans la zone d'immunité, ce qui correspond à une *protection cathodique classique*, mais aussi par un léger abaissement du potentiel dans la zone de passivation parfaite, étant bien entendu qu'il y a lieu d'éviter tout abaissement intermédiaire qui établirait le potentiel dans la zone de corrosion généralisée. Cette *protection cathodique et anodique par passivation parfaite* présente un grand intérêt industriel, et cela autant pour les aciers « inoxydables » que pour les aciers ordinaires, notamment parce qu'elle ne nécessite souvent pas de consommation permanente d'énergie électrique ou de produits chimiques, ce en quoi elle diffère des protections cathodiques classiques, lesquelles impliquent une réduction permanente de l'eau en hydrogène.

3. Canalisations d'eau en acier galvanisé

L'état actuel de nos connaissances concernant la corrosion de structures en acier galvanisé en présence d'eaux est axée essentiellement sur de beaux travaux publiés entre 1939 et 1945 par G. Schikorr (25), par H. Grubitsch et O. Illi (26), par L. Kenworthy (27), par L. Kenworthy et H.D. Smith (28) et par P.T. Gilbert (29). Ces travaux, qui sont évidemment liés aux travaux de pionnier de U.R. Evans (30), ont été suivis en 1949 d'une étude de R.B. Hoxeng et C.F. Prutton (31), et en 1963 d'un travail de R. Souske (32). Des travaux relatifs à l'aspect thermodynamique des phénomènes de passivation du zinc en solutions aqueuses ont été publiés tout récemment par G. Grauer et W. Feltknecht (33) et par H. Bode et A. Oliapuram (34).

Kenworthy (27) a observé que la présence de très faibles teneurs en cuivre dans une eau naturelle (0,1 ppm) peut provoquer une sérieuse attaque du zinc ou de l'acier galvanisé avec lequel cette eau viendrait en contact ; ceci rend dangereux l'emploi simultané de structures en cuivre (p. ex. des canalisations) et de structures en acier galvanisé (p. ex. des canalisations ou des appareils de chauffage d'eau) dans une installation renfermant une eau susceptible de dissoudre du cuivre ; un contact électrique direct entre le cuivre et le zinc n'exerce qu'une influence mineure à ce sujet, ce qui fait que l'interposition de joints isolants ou de tronçons de canalisation en matière plastique ne constitue pas un remède à cette corrosion. En effet l'attaque due au cuivre résulte principalement d'une action à distance, par laquelle le cuivre dissous dans l'eau se réduit au contact de zinc (ou de fer) non passivé, avec dissolution de ce métal, par exemple selon la réaction $\text{Cu}^{++} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{++}$. Kenworthy et Smith (28) ont souligné l'action corrodante que les eaux douces peuvent exercer sur de l'acier galvanisé ; ils ont recommandé de réduire la teneur en CO_2 libre à une valeur aussi faible que possible (p. ex. 5 ppm) et d'en accroître la dureté à au moins 100 ppm CaCO_3 (soit 10 degrés français). Faisant suite à Schikorr (25), qui a découvert que le zinc peut devenir « cathodique » par rapport au fer en présence d'eau chaude, ainsi qu'à Grubitsch et Illi (26), qui ont montré que ce fait est dû à la transformation en ZnO , au-dessus de 60 °C environ, du film de Zn(OH)_2 qui peut se former sur du zinc, Gilbert (29) a précisé le mécanisme d'inversion de la polarité du couple zinc-fer par chauffage, inversion qui est responsable de phénomènes de corrosion localisée observée dans des eaux dures et aérées chaudes. Gilbert a observé que le potentiel d'électrode du zinc, qui est généralement voisin de $-0,7$ volt par rapport à une électrode de référence à chlorure d'argent en présence d'eaux aérées froides, peut atteindre $+0,1$ volt à des températures élevées ; de tels potentiels sont généralement accompagnés d'une corrosion par piqûres intense et fortement localisée. Ces valeurs élevées de potentiel peuvent persister aux températures plus basses, le degré de persistance dépendant de la nature de l'eau, de la durée d'immersion, etc ; cette action peut conduire, dans les eaux douces, à une pénétration rapide des couches de galvanisation et, dans les eaux dures, selon les cas, à des corrosions localisées ou à un accroissement de la résistance à la corrosion à chaud. Gilbert a signalé aussi la formation possible d'« ampoules » de corrosion (qu'il a appelées « bubble cups »), ainsi que de corrosions progressant entre le zinc extérieur et l'alliage fer-zinc sous-jacent (lequel est « cathodique » par rapport au fer) ; ces deux formes de corrosion semblent être liées à la formation d'hydrogène au sein du métal ; des revêtements renfermant 1 % de plomb semblent être plus sensibles à cette corrosion par « blistering » que les revêtements renfermant moins de plomb.

Les trois diagrammes que comporte la figure 3 représentent, sur la base des données actuelles de la littérature, les circonstances théoriques de corrosion, immunité et passivation du zinc à 25 °C, en présence d'eaux renfermant 10^{-4} atome-gramme de zinc en solution (soit 0,06 mg par litre), dans trois cas où les produits primaires de la corrosion sont respectivement de l'hydroxyde Zn(OH)_2 amorphe relativement soluble et non passivant (fig. 3a), de l'oxyde de zinc ZnO « inactif » relativement insoluble et passivant (fig. 3b), et du carbonate de zinc ZnCO_3 qui peut apparaître comme produit stable en présence d'eaux bicarbonatées (fig. 3c). Selon la figure 3b, l'inversion de polarité par chauffage, qui résulte de la formation d'un film de ZnO passivant, peut se maintenir à froid sur les plages alcalines « cathodiques » ; il est probable que cette inversion de polarité et la passivation qui lui est associée peuvent être étendues aux plages neutres, non alcalines, en présence d'eaux suffisamment bicarbonatées, surtout si la présence de calcium dans ces eaux permet de recouvrir de CaCO_3 le film de ZnCO_3 qui peut se former dans ces conditions.

L'expérience industrielle de ces dernières années en ce qui concerne le comportement de canalisations en acier galvanisé dans d'importants immeubles de grande hauteur a montré l'urgente nécessité d'une étude approfondie de ce comportement, en vue de l'établissement de recommandations, de prescriptions et de normes à ce sujet. On a constaté des détériorations prématurées de canalisations d'eau en acier galvanisé qui résultent, non pas de défauts dans la qualité du métal, mais de déficiences dans la conception de l'installation de distribu-

tion d'eau et dans le mode d'utilisation de cette installation (35). En ce qui concerne la conception de l'installation, il est bon, selon l'état actuel de nos connaissances, et sous réserve de résultats nouveaux auxquels conduiraient des recherches non encore entreprises à notre connaissance, de veiller à ce que les eaux venant en contact avec des structures galvanisées soient exemptes de cuivre, aient une température ne dépassant pas 60°C et aient, tout au moins pendant les premiers mois de la mise en service, une dureté bicarbonique dépassant 10 degrés français. Ceci conduit généralement à proscrire la présence simultanée de structures en cuivre et en acier galvanisé dans une même installation, sauf mise en œuvre de dispositifs de décuivrage de l'eau ; ceci conduit aussi à la prise de précautions lors de la mise en œuvre d'appareils d'adoucissement, et cela non seulement parce que l'eau douce que débitent ces appareils ne peut parcourir sans dommages des canalisations en acier galvanisé qu'après que celles-ci aient été recouvertes de dépôts suffisamment protecteurs, mais aussi parce que toute fausse manœuvre qui introduirait dans ces canalisations du chlorure utilisé pour la régénération de la résine ou de la zéolithe adoucissante peut endommager irrémédiablement ces canalisations, du fait de l'action destructive exercée par les chlorures sur les films de passivation.

Enfin, il est bon de se souvenir de ce que la plupart des métaux peuvent, s'ils sont traités avec des ménagements conformes à leur nature propre, se recouvrir d'un film d'oxyde ou de sel protecteur. Lors de l'établissement d'installations de distribution d'eau, les matériaux mis en œuvre, qui sont généralement bons par eux-mêmes, sont soumis inévitablement à des actions qui en détériorent l'état de surface : salissement lors du stockage ; abrasion, écrouissage, etc., lors du montage ; humidification lors de l'essai de pression, ce après quoi l'installation demeure souvent, pendant de longues périodes, soumise à l'action d'une eau stagnante aérée, ce qui peut provoquer de graves dégradations avant même que l'installation soit mise en service. C'est généralement dans les premiers moments de la mise sous eau d'une installation que se décide sa durée de vie.

Nous soulignons une fois de plus ici que c'est lors de la conception de l'ouvrage et lors de sa construction, et non pas lors de son exploitation ou après sa destruction, que doit commencer la lutte contre la corrosion. Il est probable que, en ce qui concerne le cas particulier des installations de distribution d'eau, de nombreux dégâts dus à la corrosion peuvent être évités par la simple mise en circulation contrôlée, pendant quelques heures ou quelques jours, d'une eau judicieusement traitée. C'est là un domaine où des recherches conjuguées en laboratoire et à l'échelle industrielle sont une urgente nécessité ; ces recherches doivent, pour être pleinement fécondes, grouper des représentants de producteurs, de constructeurs, d'installateurs, d'entrepreneurs et d'usagers, ainsi que des spécialistes en matière de corrosion et d'anticorrosion ; l'organisation de telles recherches, sur la nécessité desquelles les autorités responsables ont déjà été alertées à plusieurs reprises, incombe particulièrement, nous tenons à le répéter (36), aux organisations professionnelles de la construction, à la disposition desquelles ont été mis des moyens financiers et autres destinés à une telle action.

Parmi les problèmes importants qui demeurent à résoudre en ce qui concerne le comportement de canalisations et autres structures en acier galvanisé, nous citons, outre le traitement de passivation d'installations de distribution d'eau avant leur mise en service, qui vient d'être mentionné :

1. des recherches fondamentales théoriques et expérimentales en laboratoire concernant l'action du cuivre sur le zinc, concernant la passivation du zinc en présence de solutions froides et chaudes, concernant le décuivrage des eaux, et concernant le comportement électro-chimique des zones externes et internes des couches de galvanisation ;
2. des études aux échelles semi-industrielles et industrielles en vue de la mise au point de techniques tenant compte des résultats des recherches effectuées en laboratoire ;
3. une action d'aide directe à l'industrie en vue de diffuser avec un maximum d'efficacité l'état des connaissances en ce qui concerne la lutte contre la corrosion, et d'aider les praticiens à faire usage de ces connaissances.

4. Installations de chauffage central en acier

Les causes des dégradations qui affectent parfois les canalisations et radiateurs en acier utilisés pour l'établissement d'installations de chauffage central peuvent actuellement être considérées comme bien connues (36). Les corrosions internes de radiateurs sont très généralement dues à des phénomènes d'aération différentielle, éventuellement aggravés par la présence de cuivre dans l'eau ; les corrosions externes de canalisations sont dues à l'agressivité de milieux d'enrobage, et/ou à des courants électriques vagabonds.

Pour être à l'abri de ces corrosions, il y a lieu notamment (37) :

- d'éviter dans toute la mesure possible toute entrée d'oxygène dans l'eau que comporte l'installation : éviter toute action qui nécessiterait un appoint d'eau froide, telle qu'une vidange de l'installation et placer, pour contrôle, un compteur d'eau à l'entrée de l'installation ; éviter tout contact entre eau et air au vase d'expansion, par exemple, en recouvrant l'eau d'une couche d'huile, ou en utilisant un vase d'expansion fonctionnant sous azote ; veiller à ce qu'aucune entrée d'air puisse se produire par les bourrages des pompes de circulation d'eau, et utiliser de préférence des pompes immergées, sans bourrage. De telles précautions sont particulièrement utiles en cas d'installations mixtes, comportant des radiateurs en acier et des canalisations en cuivre ;
- à titre de précaution contre une éventuelle entrée d'oxygène, il sera bon d'ajouter à l'eau des inhibiteurs de corrosion, tels que du phosphate trisodique recommandé dès 1958 par A. de Grave (38). Des tests électrochimiques ont permis d'établir des mélanges d'inhibiteurs susceptibles de donner pleine satisfaction, même dans le cas d'installations mixtes acier-cuivre contenant de l'eau aérée (37) ; des essais industriels à ce sujet seraient utiles.

5. Aciers patinables

C'est lors du 1^{er} Congrès Acier de la CECA, tenu à Luxembourg en octobre 1964, que, grâce à un exposé de G.E. Danforth (39), l'attention des architectes européens a été attirée sur des aciers peu alliés, actuellement désignés comme « patinables » (40). Rappelons qu'il s'agit d'aciers inventés il y a près de 36 ans aux États-Unis, où ils ont été développés par la Bethlehem Steel Corporation sous le nom de Mayari R (41 à 45) et par l'United States Steel (USS), sous le nom de Corten (46 à 48). Actuellement désignés sous le sigle HSLA (High Strength Low Alloy) et classés par l'ASTM comme A-242, ils avaient pour objet initial de mettre à la disposition de l'industrie un matériau qui, plus résistant mécaniquement et chimiquement que les aciers ordinaires, permettrait notamment de réduire le poids mort de wagons de chemin de fer, particulièrement de wagons à charbon.

Il a été observé relativement récemment que la rouille qui se forme sur ces aciers lorsqu'ils sont exposés à l'action d'une atmosphère non marine devient généralement progressivement protectrice ; elle forme sur le métal un revêtement dense et adhérent, qui freine la corrosion jusqu'à la supprimer, et qui préserve l'intégrité structurelle du métal. C'est de ces aciers que E.H. Phelps a dit récemment (49) qu'ils permettent de considérer la rouille comme étant « cette patine brune qui se forme sur ces aciers », et qui nous ont donné une des principales raisons de terminer notre rapport au 2^e Congrès Acier de la CECA par le vœu que l'« on cesse de penser rouille lorsque l'on pense acier » ((1) p. 194).

L'emploi de ces aciers est à la veille d'un développement considérable, non seulement pour des œuvres architecturales ou industrielles dont plusieurs sont actuellement bien connues (42 à 53), mais aussi pour des œuvres artistiques : le monument Robert Schuman, érigé en 1966 à Luxembourg (54) ; la « sculpture » monumentale de Picasso établie en août 1967 à Chicago (55) ; des œuvres sculpturales de M. Coulentianos, Georges Zongolopoulos et Lardera (52) ainsi que de Nadine Effront et de Catherine Thiry, dont une exposition a eu lieu en juin 1967 au

siège social du Centre belgo-luxembourgeois d'information de l'acier (CBLIA), à Bruxelles (56). Les possibilités d'application de ces aciers dans l'industrie chimique ont fait l'objet d'exposés de L. Baecker (57) et de R.J. Schmitt et W.L. Mathay (58). Ces derniers ont présenté récemment un rapport détaillé au sujet d'essais comparatifs de corrosion atmosphérique effectués sur des aciers faiblement alliés et sur des aciers au carbone ordinaire sous les trois états : nu, peint et galvanisé à chaud, dans des atmosphères de dix usines de produits chimiques, et renfermant respectivement :

- A. du chlore et des composés du soufre (fabrique d'élastomères) ;
- B. de l'humidité, de la chaux et du carbonate de sodium (fabrique de chlorures alcalins) ;
- C. de l'humidité, des chlorures et de la chaux (fabrique de chlorures alcalins) ;
- D. des chlorures, du soufre et des dérivés du soufre (usine à soufre) ;
- E. des chlorures, de l'hydrogène sulfuré et de l'anhydride sulfureux (usine pétrochimique) ;
- F. des fumées d'acide sulfurique (fabrique d'acide sulfurique) ;
- G. des dérivés chlorés (fabrique d'hydrocarbures chlorés) ;
- H. de l'ammoniaque et des fumées d'acétate ammonique (usine pétrochimique) ;
- I. des alcalis et des composés organiques (fabrique de détergents).
- J. des composés du soufre (fabrique de détergents).

Il a été observé dans tous les cas pour les aciers peu alliés un comportement meilleur que pour les aciers ordinaires, la durée actuelle des essais (6 à 24 mois) étant toutefois insuffisante pour permettre une appréciation quantitative du mérite réel de ces aciers ; la résistance à la corrosion des aciers peu alliés a été évaluée à 12 à 13 fois celle des aciers ordinaires. Vis-à-vis des aciers galvanisés, une amélioration nette en faveur des aciers peu alliés n'apparaît actuellement qu'en présence des atmosphères C et D. En ce qui concerne la peinture, ses performances ont toujours été meilleures sur des aciers peu alliés que sur des aciers ordinaires, ce qui est conforme aux résultats d'essais publiés en 1959 par H.R. Copson et C.P. Larrabée (59).

En conclusion de ces essais, et après étude économique de la question, la société US Steel a décidé de réaliser dans ses nouvelles installations de fabrication de coke et d'ammoniaque anhydre une des plus grandes applications actuelles d'aciers peu alliés, avec mise en œuvre d'environ 5 000 tonnes de ces aciers (58).

Ces aciers faiblement alliés, qui sont actuellement fabriqués dans plusieurs pays, et cela sous les noms de Mayari R., Corten, Indadur, Tenapso, etc., font actuellement l'objet de nombreuses recherches, qui sont pour la plupart encore inédites.

En ce qui concerne le mécanisme de formation des rouilles protectrices, J.B. Horton a fait en 1965 (41) le point de l'état des connaissances à l'époque au sujet des raisons pour lesquelles des éléments d'alliage améliorent la résistance à la corrosion atmosphérique : l'influence favorable du cuivre que D.M. Buck a signalée le premier en 1913 (59) a été attribuée en 1953 par C.P. Larrabée (60) au fait qu'il se combine avec le soufre nuisible existant dans l'acier pour former du sulfure de cuivre. H.R. Copson (61) a attribué l'action favorable du cuivre et du nickel à la formation dans la rouille de sulfates basiques (dont, en fait, l'existence n'a pas été prouvée), qui insolubilisent les sulfates corrosifs et produisent ainsi un colmatage des pores. C. Carius (62) a proposé que, durant la corrosion, le cuivre présent dans l'acier s'accumule à la surface de l'acier pour former un film de cuivre, lequel freine la corrosion ; toutefois, H.R. Copson (61) a signalé que ce film de cuivre n'a pas été observé analytiquement, et que l'application artificielle d'un film de cuivre n'a pas été aussi efficace que la présence de cuivre dans l'acier pour en réduire la corrosion. Horton signale qu'une semblable incertitude existe quant à la manière dont agissent d'autres éléments bénéfiques, et il exprime l'opinion que ces effets bienfaisants s'exercent plutôt dans la couche de rouille qu'à la surface ou au sein de l'acier en corrosion. En conclusion de son exposé, Horton déclare que :

1. L'efficacité des différents éléments d'alliage en ce qui concerne la résistance à la corrosion atmosphérique s'établit dans l'ordre P, Cu (jusqu'à 0,3 %), Cr, Si et Ni ; Cu au-dessus de 0,3 % et Mn n'ont que peu d'effet ; S est nuisible.
2. Des examens de couches de rouille par diffraction de rayons X et par analyses spectrographiques et chimiques n'ont pas expliqué comment les éléments d'alliage améliorent la résistance à la corrosion atmosphérique ; les couches de rouille consistent principalement en α et γ FeOOH, et renferment des poussières atmosphériques ainsi que du sulfate, du carbonate et du carbone, et des quantités sensibles des éléments d'alliage de l'acier corrodé.
3. « Des examens métallographiques de couches de rouille n'ont pas fourni d'indices concernant le mécanisme selon lequel des éléments d'alliage produisent des rouilles plus protectrices, mais ils ont clarifié le mode de croissance de ces rouilles : celles-ci comportent une couche externe dans laquelle sont enveloppées des poussières atmosphériques, et une couche interne exempte de telles poussières. Ceci indique que les couches de rouille croissent par diffusion d'ions fer vers l'extérieur pour précipiter sous forme de rouille à l'interface avec l'air, en enveloppant des poussières dans la rouille fraîche. De la rouille fraîche doit aussi se former occasionnellement à la surface de l'acier, puisque la couche de rouille demeure en contact intime avec la surface de l'acier. Une humidification et un séchage périodique des couches de rouille peut varier là où de la rouille (fraîche) se forme dans la couche de rouille (préexistante), et peut aussi contribuer à former des couches de rouille qui sont plus imperméables aux agents corrodants. »

D'autre part, S.K. Coburn (46) a examiné l'influence de divers facteurs liés à l'atmosphère : contamination, lumière solaire, pluie, rosée. De l'humidité doit être présente pour que se produise la corrosion ; l'action de séchage due à la lumière solaire aide à rendre les produits de corrosion protecteurs ; la pluie est utile parce qu'elle élimine par délavage les composés de fer solubles formés lors de la corrosion ; la rosée est considérée comme spécialement importante parce qu'elle demeure sur l'acier pendant une grande période durant la nuit et qu'elle absorbe des polluants atmosphériques qui aident à la formation du film d'oxyde.

Les résultats d'une vaste étude entreprise en 1956 sous les auspices du Centre national de recherches métallurgiques (CNRM) concernant la *Corrosion naturelle des aciers de construction* ont fait l'objet en 1961 d'un rapport de L. Lilet (63), qui montre une influence favorable sensible des teneurs de l'acier en cuivre, nickel et phosphore lorsqu'il s'agit d'atmosphère industrielle ; Lilet est d'avis qu'aucun essai de laboratoire ne peut classer par ordre de mérite absolu les résistances à la corrosion naturelle des aciers au carbone examinés (ordinaires et faiblement alliés). Dans un complément à ce rapport, J. Hissel et L. Lilet (64) se sont préoccupés de rechercher les causes profondes du mécanisme de la protection que peut conférer la rouille.

En ce qui concerne l'action des « retardateurs internes » (Cu, Ni, Cr) de la corrosion, Hissel et Lilet rappellent les trois théories ci-après ((64) p. 4) :

- a) la théorie de N.D. Tomachov et A.A. Lokotilov (65), qui attribue les propriétés protectrices au caractère électro-chimique plus noble des métaux d'addition,
- b) la théorie de V.V. Skortscheletti et I.S. Tukatschinskii (66) selon laquelle les éléments d'addition modifient les propriétés d'absorption de la rouille vis-à-vis de l'humidité atmosphérique,
- c) la théorie, défendue notamment par H.R. Copson (61), par L. Hudson et F. Stanners (67) et par C.P. Larrabee et S.K. Coburn (68), qui recherche l'explication des différences de propriétés protectrices dans les différences de composition de la rouille. Selon cette dernière optique, dont nous avons déjà parlé ci-dessus, certaines additions donnent lieu à la formation de sels basiques qui bouchent plus ou moins les pores de la rouille avec comme résultat une amélioration de la résistance à la corrosion.

Hissel et Lilet ont étudié la composition de rouilles obtenues sur différents aciers lors d'expositions faites en différents sites (industriel et marin), en considérant séparément ses constituants solubles dans l'eau et ses constituants insolubles. Leurs résultats les ont conduits notamment aux opinions suivantes ((64) p. 12 et 16) :

— En ce qui concerne les constituants solubles :

La composition de la phase aqueuse extraite de la rouille présente une corrélation certaine avec la résistance à la corrosion de l'acier.

— En ce qui concerne les constituants insolubles : la présence dans la rouille de silice (dont on ne sait si elle provient du métal ou de polluants atmosphériques) confère à celle-ci une meilleure protection ; une accumulation de chrome dans la rouille semble être un facteur défavorable ; en règle générale, les éléments d'addition de l'acier se retrouvent dans la rouille à des concentrations sensiblement équivalentes à celle de l'acier.

En conclusion, les auteurs émettent l'opinion qu'il existe une analogie très étroite entre les phénomènes de corrosion atmosphérique et ceux de la catalyse hétérogène, et expriment le souhait que ces questions fassent l'objet d'études plus approfondies.

Signalons d'autre part que T.K. Ross et B.G. Callaghan ont publié récemment un excellent mémoire sur la distribution saisonnière du sulfate ferreux formé lors de la corrosion atmosphérique d'acier doux (69). Ce mémoire résume des travaux présentés en 1965 comme thèse à l'Université de Manchester (70), effectués à l'aide d'une microsonde électronique ; ils portent sur des échantillons d'acier exposés en février 1964 à l'action des atmosphères de Manchester, à Londres et à Cambridge, et examinés après différentes durées d'exposition. Il a été observé notamment que des sulfates apparaissent dans la rouille au début de l'hiver, sous forme de bandes ; c'est à ce moment que la corrosion est la plus forte. Les sulfates, retenus en hiver dans les sites « anodiques » se déplacent au printemps par diffusion des zones actives vers la partie externe de la rouille, ce qui transforme les « bandes » de sulfate en « nids ». Ce mouvement du sulfate est probablement une fonction de la réduction du gradient de potentiel, étant donné que l'activité électrochimique décroît durant les périodes de faible humidité relative ». Signalons aussi que, dans un brevet français déposé sous priorité du 18 février 1966 en république fédérale d'Allemagne, la société Huettenwerk Oberhausen AG revendique « un procédé de traitement des surfaces de tôles et de profilés en acier faiblement allié et qui se recouvrent sous l'influence de l'atmosphère ambiante d'une couche étanche qui les protège contre la corrosion, ces tôles et ces profilés étant destinés au revêtement et à l'habillage extérieur de bâtiments, procédé dans lequel on applique des solutions précorrosives sur les surfaces, en formant ainsi des structures initiales de rouille » (71). Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, un acier faiblement allié « patinable » est traité par une solution aqueuse corrosive renfermant du nitrate de fer, du sulfate de cuivre, du sulfate de nickel, de la glycérine, de l'acide oxalique, de l'agépon et de l'alcool, est ensuite humidifié par une solution aqueuse d'alcool, et est ensuite recouvert d'un « générateur de film » renfermant du tétrachlorure de carbone, du caoutchouc, un aérosol et de petites quantités d'oxyde de fer hydraté et d'alcool. Une des grandes difficultés que rencontre l'étude des phénomènes de corrosion atmosphérique résulte de l'absence de *test à la fois rapide, reproductible, sélectif et interprétable scientifiquement*. En conclusion d'un premier rapport relatif à l'étude du CNRM cité ci-dessus ((63) p. VI/1), L. Lilet a émis en 1961 l'opinion qu'« aucun essai de laboratoire ne peut classer en ordre de mérite absolu les résistances à la corrosion naturelle des aciers au carbone examinés. Les différences de résistance à la corrosion sont telles que de faibles changements dans les conditions expérimentales peuvent modifier profondément les ordres de mérite obtenus. On a toutefois montré qu'il est possible de réaliser en laboratoire des conditions expérimentales reproduisant à un rythme accéléré la corrosion naturelle d'une station d'exposition déterminée » (p. ex. essais par immersions et émergences alternées pendant un mois, et mesures de la perte de poids après essai).

Par ailleurs, C.P. Larrabée (45) a signalé en 1966 le peu de signification des tests accélérés utilisés pour l'obtention de résultats immédiats : il résulte d'essais réalisés par l'ASTM et par l'International Nickel Cy que le « test acide » est sans valeur pour les essais de corrosion atmosphérique. Des essais de polarisation anodique effectués en 1966 par J.R. Myers et R.K. Saxer (71) conduisirent à un échec en ce qui concerne une discrimination entre aciers faiblement alliés et aciers non alliés. Toutefois, des essais d'orientation de polarisation anodique

effectués en 1956-1957 par le Cebelcor par une autre méthode, dans le cadre de l'étude générale du CNRM citée ci-dessus, avaient conduit dès ce moment L. Lilet à la conclusion ((63) p. V/39) que « les densités de courant de passivation ainsi déterminées, qui sont une mesure de la facilité de passivation, donnent le classement de passivation le plus proche des classements obtenus en corrosion atmosphérique ».

Nous avons entrepris en 1966, en ce qui concerne la formation de patines protectrices sur les aciers, une étude générale dont les résultats nous paraissent très prometteurs. A la figure 5, la ligne 1 représente le potentiel du fer en absence d'oxydant ; les deux lignes 2a et 2b représentent le potentiel du fer en présence d'oxygène, respectivement lorsque le fer subit une corrosion généralisée (2a) et lorsque, du fait de l'existence d'un film protecteur, il ne se corrode pas. Nous avons observé que c'est dans cette zone 2b que s'établit le potentiel d'électrode des aciers parfaitement patinés, ce qui nous a permis, grâce à des méthodes actuellement inédites dont l'usage est réservé aux organismes qui veulent bien nous apporter leur collaboration à ce sujet :

- de discriminer des aciers réputés patinables et des aciers réputés non patinables.
- d'accélérer la formation de la patine sur des aciers réputés patinables,
- de former une patine sur des aciers réputés non patinables,
- de réaliser des patines diversement colorées.

En terminant cet exposé, ce nous est un agréable devoir de remercier les personnes suivantes qui ont bien voulu nous apporter leur aide en mettant à notre disposition une documentation qui nous a été très utile : A. Bäumel, H.J. Engell, J.B. Horton, A. Junne-Debeil, H. Kaesche et E.H. Phelps.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. Pourbaix et A. Pourbaix : a) « Nouveaux procédés de protection de la surface de l'acier et leur application à la construction métallique, notamment dans la préfabrication » *Comptes rendus, 2^e Congrès Acier, CECA*, Luxembourg, octobre 1965, 175-203 (1966) ; voir aussi *Rapport technique Cebelcor*, RT 104 (1967).
b) "New methods for surface preparation and their application to metallic construction, especially in prefabrication", *Proc. 2nd Steel Congress ECSC*, Luxembourg, 1965, 175-203 (1966).
- (2) M. Pourbaix : a) « Leçons sur la corrosion électrochimique », *Rapports techniques Cebelcor* RT, 30 (1956), 49 (1957), 57 (1957), 86 (1960), 91 (1966), 93 (1966) ;
b) *Lectures on Electrochemical Corrosion*, to be published by Plenum Press, New York.
- (3) M. Pourbaix et collaborateurs : a) *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, Ed. Gauthier-Villars, Paris et Cebelcor, Bruxelles (1963) ; publication Cebelcor PD, 85 ;
b) *Atlas of Electrochemical Equilibria at 25 °C*, publisher Pergamon Press, Oxford, and Cebelcor, Brussels ; publ. Cebelcor E, 59.
- (4) A. Bäuml et H.J. Engell : „Korrosion von Stahl in Beton“, *Arch. Eisenhüttenwesen*, 30, 417 (1959).
- (5) H. Kaesche : „Die Prüfung der Korrosionsgefährdung von Stahlarmierungen durch Betonzusatzmittel“, *Zement, Kalk, Gips*, 12, 289 (1959).
- (6) A. Bäuml : „Die Auswirkung von Betonzusatzmitteln auf das Korrosionsverhalten von Stahl in Beton“, *Zement, Kalk, Gips*, 12, 294-305 (1959).
- (7) G. Rehm et H. Moll : „Zur Frage der Korrosion von Stahl in Beton“ (avec discussions de A. Bäuml et H.J. Engell et H. Kaesche), *Zement, Kalk, Gips*, 13, 230 (1960).
- (8) C.A. Lobry de Bruyn et E.M. Theissing : „Elektrochemische Untersuchungsmethoden zur Frage der Betonstahlkorrosion durch Chloride“ (avec discussions de A. Bäuml et de H. Kaesche), *Zement, Kalk, Gips*, 15, 71-77 (1962).
- (9) D.A. Hausmann : "Steel corrosion in concrete. How does it occur?", *Material Protection*, 6, n° 11, 19-23 (Novembre 1967).
- (10) M. Pourbaix : a) « Electrochimie et corrosion », *Corrosion et Anticorrosion*, 5, 230-240, 286-293 (1957) ; *Rapport technique Cebelcor*, RT, 66, 18 (1958).
b) *Applications of Electrochemistry to Corrosion*, Proceedings Corrosion Symposium, Melbourne, 1955, 55-79 (1956) ; Publication Cebelcor E, 25.
- (11) M. Pourbaix : a) « Comparaison entre les méthodes électrochimiques d'appréciation de la corrosion et la tenue de matériaux en service », *Rapport technique Cebelcor*, RT, 123 (1964) ;
b) "A Comparative review of electrochemical methods of assessing corrosion and the behaviour in practice of corrodible material", *Corrosion Science*, 5, 677-770 (1965), publ. Cebelcor E, 57.
- (12) M. Pourbaix : a) *Thermodynamique des Solutions Aqueuses Diluées. Représentation graphique du rôle du pH et du potentiel*, Thèse Delft 1945, réimpression Cebelcor PD, 86 (1963) ;
b) *Thermodynamics of diluted aqueous solutions, with applications to electrochemistry and corrosion*, Thesis Delft 1945, Foreword by U.R. Evans, translation by J.N. Agar, publisher Arnold 1949, publication Cebelcor E.2.
- (13) M. Pourbaix : *Corrosion, passivité et passivation du fer. Le rôle du pH et du potentiel*, thèse, Bruxelles (extrait), publication diverse Cebelcor PD, 21 (1951).
- (14) M. Pourbaix : a) « Sur l'interprétation thermodynamique de courbes de polarisation », *Rapport technique Cebelcor*, RT, 1 (1952) ;
b) "The utility of thermodynamic interpretation of polarization curves", *J. Electrochemical Society*, 101, 217-221c (1954), publication Cebelcor, E, 12.
- (15) M. Pourbaix et F. Vandervelden : a) « Les méthodes intensiostatiques et potentiostatiques. Utilisation pour la prédétermination des circonstances de corrosion et de non-corrosion de métaux et alliages », *Rapport technique Cebelcor*, RT, 89 (1961) ;
b) "Intensiostatic and potentiostatic studies. Their use to predetermine the circumstances for corrosion or non corrosion of metals and alloys", *Corrosion Science* 5, 81-111 (1965), publication Cebelcor, E, 54.
- (16) P. Van Laer, C. Van Leugenhaeghe et M. Pourbaix : Travaux inédits.
- (17) F.K. Naumann et A. Bäuml : „Bruchschäden an Spanndrähten durch Wasserstoffaufnahme in Tonerdezementbeton“, *Arch. Eisenhüttenwesen*, 32, 89-94 (1961).
- (18) H. Kaesche : „Untersuchungen über die Korrosion unlegierter Stähle in Kalziumhydroxydlösung und in feuchtem Beton“, *Arch. Eisenhüttenwesen* 36, 911-922 (1965).
- (19) H.J. Engell : „Schnellverfahren zur Auffindung von Chloridgehalt in Beton“, *Beton*, 10, 260 (1960).
- (20) J. Cornet et B. Bresler : "Corrosion of Galvanized Steel in Concrete", *Materials Protection* 5, n° 4, 69-72 (1966).

- (21) K.S. Frazier : " Value of galvanized reinforcing in concrete structures ", *Materials Protection* 4, n° 5, 53-55 (mai 1965).
- (22) G. TrabANELLI, G. Gullini et G.C. Lucci : « Sur la détermination de l'agressivité du sol », *Annali Università Ferrara* (nuova serie) Sezione V, 2, 149-162 (1967).
- (23) L. Klimczack-Mathieu, J. Meunier, M. Pourbaix et Cl. Vanleugenhaeghe : « Sur le comportement électrochimique d'aciers alliés en solution chlorurée », *Rapports techniques Cebelcor*, RT, 103, 104, 105 (1962).
- (24) M. Pourbaix, L. Klimczack-Mathieu, Ch. Mertens, J. Meunier, Cl. Vanleugenhaeghe, L. De Munck, J. Laureys, L. Neelemans et M. Warzee : a) « Études potentiocinétiques sur le comportement d'aciers alliés », *Rapport technique Cebelcor*, RT, 120 (1962) ;
b) " Potentiokinetic and corrosimetric investigations of the corrosion-behaviour of alloy steels ", *Corrosion Science* 3, 239-259 (1963), publication Cebelcor, E, 45.
- (25) G. Schikorr : a) *Gas und Wasserfach* 82, 834 (1939) ;
b) *Transactions Electrochemical Society* 76, 247 (1939).
- (26) H. Grubitsch et O. Illi : *Korrosion und Metallschutz*, 16, 197 (1940).
- (27) L. Kenworthy : " The problem of copper and galvanized iron in the same water system ", *J. Institute Metals* 68, 67-90 (1943).
- (28) L. Kenworthy et M.D. Smith : " Corrosion of galvanized coatings and zinc by water containing free carbon dioxide ", *J. Institute Metals* 70, 463-489 (1944).
- (29) P.T. Gilbert : " The corrosion of zinc and zinc coated steel in hot water ", *Sheet Metal Industries*, octobre, novembre, décembre 1948.
- (30) U.R. Evans : *An Introduction to Metallic Corrosion*, Ed. Arnold, Londres (1963).
- (31) R.B. Hoxeng et C.F. Prutton : " Electrochemical behaviour of zinc and steel in aqueous media ", *Corrosion* 5, 330-338 (1949).
- (32) R. Souske : « Étude de l'abaissement du potentiel du zinc et des conditions qui provoquent son inversion de polarité », *Zinc, cadmium et alliages*, 36, 29-35 (1963).
- (33) R. Grauer et W. Feitknecht : „Thermodynamische Grundlagen der Zinkkorrosion in carbonathaltigen Lösungen“, *Corrosion Science*, 7, 629-644 (1967).
- (34) H. Bode et A. Oliapuram : „Elektrochemische Potentiale von Zinkeinkristallen in wässrigen Elektrolyten“, *Electrochimica Acta*, 13, 71-80 (1968).
- (35) A. Pourbaix et M. Pourbaix : « Chauffage central et climatisation, production d'eau chaude, distribution et évacuation d'eaux. Cas pratiques de corrosion, causes et remèdes », *Rapport technique Cebelcor*, RT, 129 (1965).
- (36) Semaine de la Corrosion (Bruxelles, juin 1965) — Aperçu général, *Rapport technique Cebelcor*, RT, 139 (1966).
- (37) J. Van Muylder : « Comportement électrochimique d'acier et de cuivre dans les installations de chauffage central. Compte rendu de la 11^e séance du séminaire CEFA » (Bruxelles, 26 juin 1967), *Rapport technique Cebelcor*, RT, 144 (1967).
- (38) A. de Grave : « Corrosion et incrustation dans les installations de chauffage central et climatisation », *Chaleur et Climats* 323, 83-91 (1962).
- (39) G.E. Danforth : *Problems and trends in steel construction from the American angle*, 1^{er} Congrès Acier CECA, Luxembourg 1964.
- (40) M. Pourbaix et A. Pourbaix : *Les « aciers patinables » (weathering steels) et la Corrosion dans la Construction*, Rapport technique Cebelcor RT. 141 (1967).
- (41) J.B. Horton : " The rusting of low alloy steels in the atmosphere ", Pittsburg, Pennsylvania Regional Technical Meeting of American Iron and Steel Institute, November 1965.
- (42) *Weathering Steel — Rust can be beautiful*, Brochure, Bethlehem Steel Corporation, Folder 2025 A.
- (43) *Specification for exposed unpainted Mayari-R weathering steel*, Brochure, Bethlehem Steel Corporation, Descriptive Sheet 2072 A.
- (44) C.P. Larrabee : " Corrosion Resistance of High-Strength Low-Alloy Steels as Influenced by Composition and Environment ", *Corrosion*, 9, 259-271 (1953).
- (45) C.P. Larrabee : " Corrosion of Carbon and low-alloy steels ", Mémoire présenté au NACE Liberty Bell Corrosion Course, Drexel Institute, Philadelphia, Pennsylvania (13-15 septembre 1966) (inédit).
- (46) C.S. Coburn : " A low-cost maintenance-free structural steel for highway applications ", 44th Annual meeting of the Highway Research Board of the Division of Engineering and Industrial Research, National Academy of Sciences, National Research Council, Washington D.C. (January 11-15, 1965). *Highway Research Records* 110 (1966).

- (47) *For exterior architectural Applications... USS Cor-Ten Steel*, Brochure, United States Steel, ADUSS, 88-1270.
- (48) *L'Acier Cor-Ten*, Brochure, Cockerill-Ougrée, M. 21/602
- (49) E.H. Phelps : "Techniques for characterizing the corrosion behaviour of engineering alloys", Washington Corrosion Dialogue (March 1966) (to be published).
- (50) John Dinkeloo : « Aciers résistant aux influences atmosphériques au service de l'architecte — Nouvel aspect de l'acier architectural », *Comptes rendus, 2^e Congrès Acier, 1965*, Luxembourg, octobre 1965, 291-298 (1967).
- (51) H. Odenhausen : « L'effet architectural des aciers de construction faiblement alliés résistant aux agents atmosphériques », *Acier, Stahl, Steel, 30*, 445-449 (1965).
- (52) Cl. Runner et H. Dias : « L'acier Cor-Ten à l'état nu dans les réalisations architecturales européennes », *Acier, Stahl, Steel, 32*, 367-375, (1967).
- (53) J.G. Hotchkiss : « Siège social de la U.S. Steel Corporation à Pittsburgh », *Acier, Stahl, Steel, 32*, 376-382 (1967).
- (54) « Le troisième Congrès de l'Acier de la CECA », *Acier, Stahl, Steel, 32*, 1 (1967).
- (55) « Première conférence annuelle de l'Institut international du Fer et de l'Acier IISI », *Acier, Stahl, Steel, 33*, 4 (1968).
- (56) « A propos d'une exposition de sculptures en acier », *Acier, Stahl, Steel, 32*, 497-500 (1967).
- (57) L. Baecker : « La résistance à la corrosion des aciers faiblement alliés et leurs applications dans l'industrie chimique », *Chaudronnerie, Tôlerie*, 13-25 (décembre 1966).
- (58) R.J. Schmitt et W.L. Mathay : *Corrosion and economic factors in the use of high strength low-alloy steel in chemical plant structures* (to be published in *Materials Protection*).
- (59) D.M. Buck : "Copper in Steel. The influence on corrosion", Paper presented at the Annual meeting of American Chemical Society, Milwaukee, Wisconsin, 25 March (1913).
- (60) C.P. Larrabee : "Corrosion Resistance of High Strength Low Alloy Steels as influenced by Composition and Environment", *Corrosion*, 9, 259-271 (1953).
- (61) H.R. Copson : "A theory of the mechanism of rusting of low-alloy steel in the atmosphere", *Proceedings ASTM*, 45, 554-581 (1945), 52, 1005 (1952).
- (62) C. Carius : "Knowledge on the corrosion process of copper-bearing steels", *Z. Metallkunde*, 22, 337 (1930).
- (63) L. Lilet : « Étude de la corrosion naturelle des aciers de construction », *Rapport de Recherches RA*, 125 du Centre national de recherches métallurgiques CNRM (avril 1961).
- (64) J. Hissel et L. Lilet : « Étude de la composition des rouilles en relation avec le mécanisme de la corrosion atmosphérique », *Rapport de recherches CNRM*, RA, 460/66 (avril 1966).
- (65) N.D. Tomachov et A.A. Lokotilov : *Korrosia i Zashchita*, 171-178 (1959) (cité par Hissel et Lilet) (64).
- (66) V.V. Skortscheletti et I.S. Tukatschinskii : 26-30 (1953), 28-65 (1955) (cité par Hissel et Lilet) (64).
- (67) L. Hudson et F. Stanners : *Special Report ISI*, 66 (1962) (cité par Hissel et Lilet) (64).
- (68) C.P. Larrabee et S.K. Coburn : "The atmospheric Corrosion of Steel as influenced by Changes in Chemical Composition", *Proc. 1st International Congress Metallic Corrosion*, Londres 1961, 276-285 (1962).
- (69) T.K. Ross et B.G. Callaghan : "The seasonal distribution of ferrous sulphate formed during the atmospheric rusting of mild steel", *Corrosion Science*, 6, 337-344 (1966).
- (70) B.G. Callaghan : Thèse Ph. D., Université de Manchester (1965).
- (71) Hüttenwerk Oberhausen AG : *Tôles et profilés en aciers faiblement alliés, destinés au revêtement de bâtiments*, Brevet français n° 1 479 768.
- (72) J.R. Myers et R.K. Saxer : "Anodic Polarization Behaviour of Low Alloy Steels in Sulfuric Acid Solutions", A technical note, *Corrosion*, 22, 346-348 (1966).

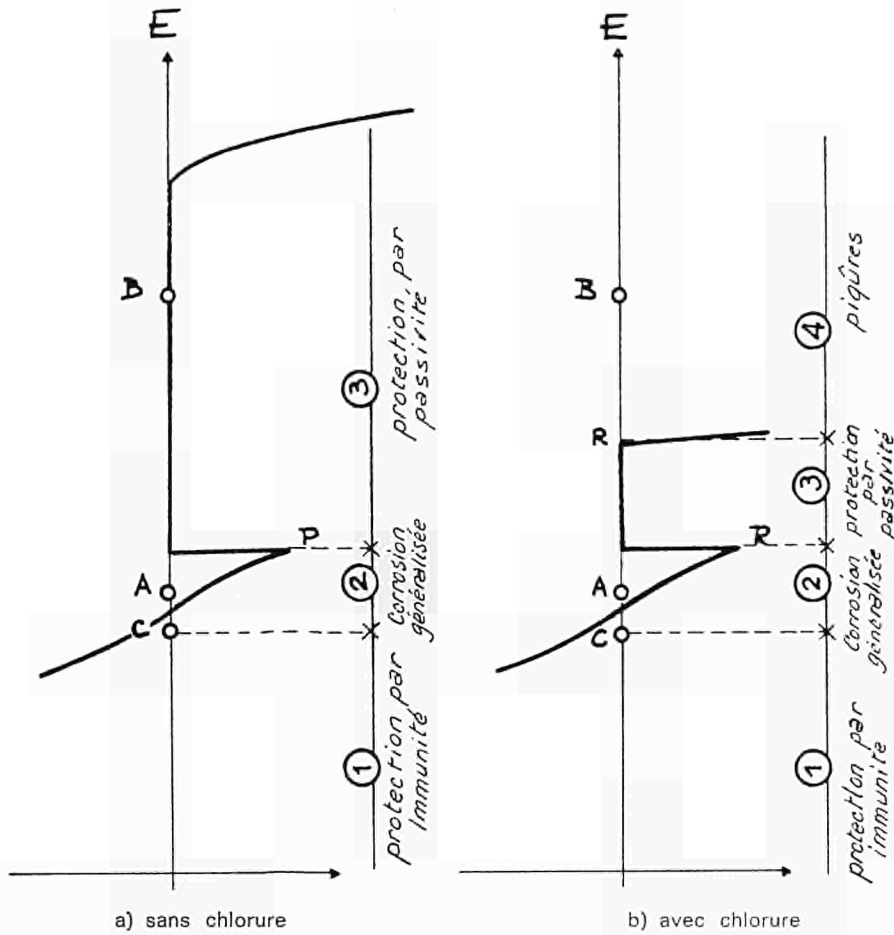
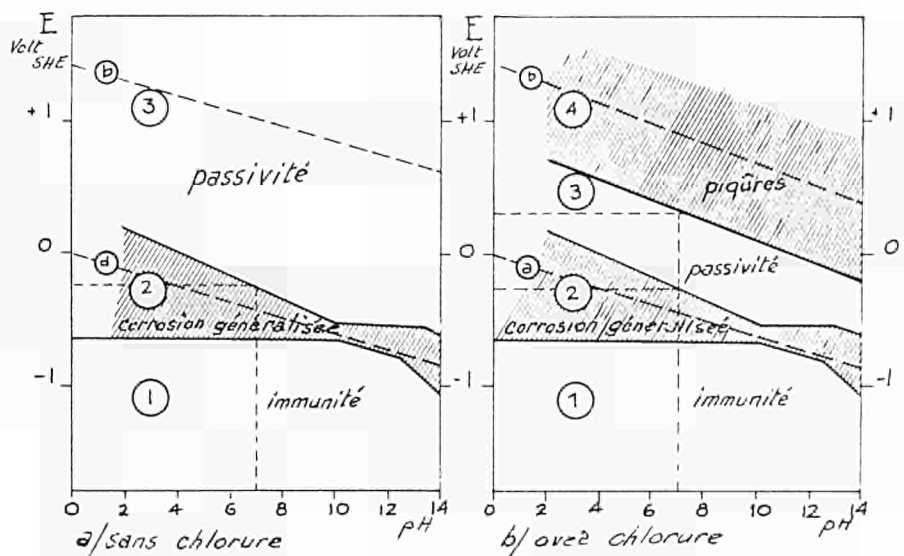


Fig. 1
 Courbes de polarisation potentiocinétique relatives à du fer en deux solutions de pH = 7, sans chlorure et avec chlorure. Conditions correspondantes d'immunité, de corrosion généralisée, de passivité et de corrosion par piqûres

Fig. 2
 Diagrammes potentiel pH montrant les conditions expérimentales d'immunité, de corrosion généralisée, de passivité et de corrosion par piqûres sans chlorure et avec chlorure (pour une teneur en chlorure conduisant à une rupture du film protecteur à un potentiel d'électrode situé 600 mV en dessous du potentiel d'équilibre de l'oxygène sous pression atmosphérique) (schéma)



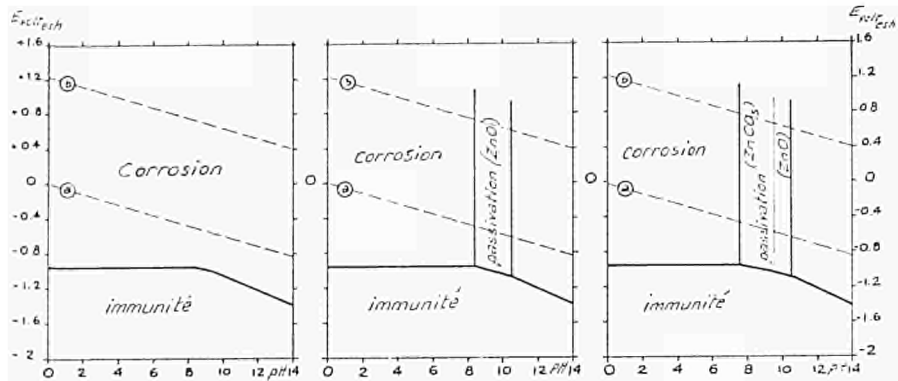


Fig. 3 — Circonstances théoriques d'immunité, de corrosion et de passivation du zinc à 25°C, en présence de solutions renfermant 10^{-6} atome gramme de zinc par litre (0,06 p.p.m.), en cas de possibilité de formation de films de $Zn(OH)_2$ amorphe (a), de ZnO « inactif » (b), ainsi que de ZnO « inactif » et de $ZnCO_3$ (c) (pour une teneur en CO_2 total dissous égale à 10^{-1} molécule gramme par litre, soit 4,8 gr/l).

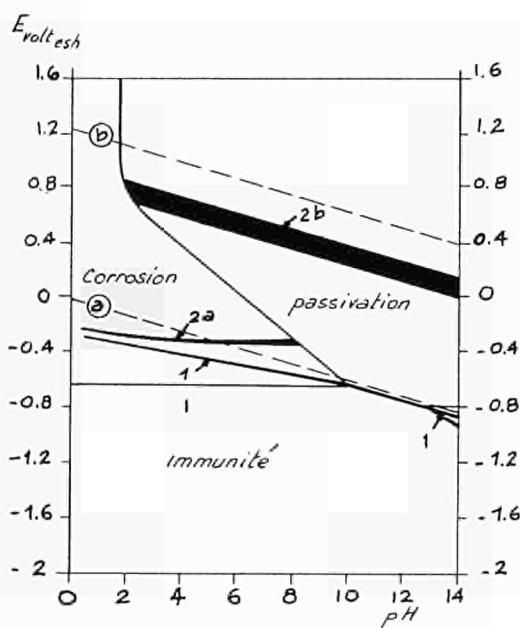


Fig. 4
Circonstances d'immunité, de corrosion généralisée et de passivation parfaite du fer à 25°C, en absence d'oxygène (ligne 1) et en présence d'oxygène (ligne 2a et zone 2b).

Beiträge und Stellungnahmen der Kongressteilnehmer
Communications et interventions des participants
Comunicazioni e interventi dei partecipanti
Bijdragen en gedachtenwisseling van de congresleden
Delegates' papers and comments

Frage von Herrn E. HEITZ an Prof. M. Pourbaix

Die von Ihnen entwickelten Diagramme beruhen im wesentlichen auf thermodynamischen Daten. Nun interessieren neben der Frage Korrosion oder nicht, auch die kinetischen Kenngrößen wie beispielsweise die Korrosionsgeschwindigkeit. Welche Möglichkeiten bestehen, kinetische Daten in anodogenen Diagrammen darzustellen?

Réponse de M. M. POURBAIX

De tels diagrammes cinétiques ont été élaborés pour la corrosion du fer dès l'établissement des diagrammes d'équilibres électrochimiques relatifs à ce métal vers 1937, et ont été publiés notamment dans une thèse défendue à Bruxelles en 1945 et dans l'étude d'équilibres électrochimiques. Un diagramme cinétique relatif au plomb a également été publié dans le Rapport technique Cebelcor.

Intervento del sig. R. PIONTELLI

L'eccellente messa a punto del signor Pourbaix contiene alcuni rilievi di grande opportunità, come il monito sull'importanza che il primissimo periodo della messa in esercizio ha sulla vita delle installazioni; e sulla nefasta influenza dei cloruri anche per le strutture in beton.

Anche le proposte di un più approfondito studio del comportamento delle armature galvanizzate, ed altre contenute nella relazione, mi sembrano degne della massima attenzione e di esser considerate quali possibili temi di indagine cooperativa anche su piano internazionale. Per quanto riguarda gli aspetti più particolari della materia svolta in questa relazione, gradirei alcuni chiarimenti.

- 1) A proposito del metodo di controllo in laboratorio del comportamento degli acciai di fronte a sospensioni acquose di beton ; ritiene l'A. che, nonostante le radicalmente diverse condizioni di « mass transfer », la prova abbia valore indicativo per il comportamento nelle condizioni di impiego effettivo ?
- 2) A proposito del metodo di protezione per « passivazione perfetta », mi sembrano assumere grande importanza pratica le caratteristiche di ampiezza dell'intervallo, in cui tale passivazione può trovarsi verificata, ed il grado di criticità dei suoi confini con gli altri campi. Pensa l'A. ad un controllo automatico ?
- 3) Per quanto concerne il classico problema del comportamento della coppia Fe/Zn ed in particolare l'inversione delle tensioni a temperature oltre i 60 °C, quale è l'opinione dell'A. circa il fenomeno di mutamento, pressoché brusco, di natura e proprietà degli strati ricoprenti ? Pensa egli ad un effetto di tipo termodinamico o ad influenze cinetiche o di entrambi i tipi ?
- 4) Per quanto concerne il comportamento degli acciai patinabili, dato che il comportamento ai più bassi tenori in Cu è poco chiaro, non ritiene l'A. che sarebbe opportuno uno studio sistematico, con metodi elettrochimici, in ambienti vari (in particolare con diversi anioni) di questo tipo di materiali ?

Réponse de M. M. POURBAIX

1. Comportement d'aciers en présence de bétons

Des essais semblables aux nôtres ont été faits par d'autres auteurs, parmi lesquels A. Bäümel et H. Kaesche.

Nous avons utilisé deux groupes de méthodes électrochimiques pour étudier l'influence d'adjuvants sur la corrosivité du béton.

Pour le premier groupe, nous avons opéré sur des extraits aqueux de béton (en opérant généralement sur des extraits très concentrés : un litre d'eau par kilo de béton) ; pour le second groupe, nous avons opéré sur des éprouvettes consistant en des tiges d'acier enrobées dans du béton humide, exempt de gravier.

Dans chacun des deux cas, les conditions expérimentales ne correspondent pas aux circonstances rencontrées dans la pratique industrielle. Lors des essais sur extraits aqueux, la préparation même de l'échantillon conduit à des phénomènes d'hydrolyse, et cette solution n'est pas exactement celle avec laquelle l'armature se trouve en contact dans un béton humide ; mais on peut, en travaillant sur différentes concentrations, cerner le problème de très près et obtenir des résultats qui permettent de préjuger valablement de la qualité protectrice d'un béton ; on peut notamment prédéterminer formellement si un béton déterminé est parfaitement passivant ou non, et apprécier à ce point de vue l'influence de certains facteurs, tels que la nature du ciment, la présence éventuelle d'adjuvants, la nature de l'eau de gâchage. Des observations analogues peuvent être faites en ce qui concerne les méthodes du second groupe (sur acier enrobé), lesquelles donnent du reste des résultats analogues à ceux auxquels conduisent les méthodes du premier groupe.

Il est évident toutefois que ces méthodes ne doivent être utilisées et interprétées qu'avec prudence ; là est du reste la raison de fortes polémiques, justifiées ou non, dont certaines sont intervenues dans la presse scientifique.

2. Corrosion de canalisations d'eau en acier galvanisé

De nombreux travaux, parmi lesquels ceux de Grubitsch, de Illi et de Gilbert, ont permis de mettre en évidence des phénomènes de grand intérêt pratique résultant surtout de données cinétiques. Nous nous sommes efforcés, en nous basant particulièrement sur les travaux de Feitknecht et de son école, de contribuer à donner un cadre thermodynamique aux circonstances d'existence des oxydes et des carbonates de zinc. Il manque à ces études une conjonction entre les aspects cinétiques et thermodynamiques dans ce domaine, ce dont M. Rocha a parlé lors du présent Congrès.

Je crois qu'on ne sait actuellement pas dans quelles conditions peuvent se former les films protecteurs d'oxyde et de carbonate dont il est question dans le mémoire que j'ai présenté (figure 3). Si l'on parvenait à déterminer, d'abord en laboratoire et ensuite aux échelles semi-industrielle et industrielle, les circonstances dans lesquelles le zinc et les différentes couches de galvanisation peuvent se recouvrir d'un film parfaitement passivant, on pourrait supprimer cette hantise que l'on a actuellement de l'inversion de polarité du couple zinc/fer due aux eaux chaudes. Je pense que l'on pourrait réaliser alors des installations galvanisées qui, préalablement passivées, seraient en permanence « cathodiques » par rapport au fer, à froid comme à chaud, et qui, à condition de n'être pas endommagées, ne donneraient lieu à aucune corrosion. Une telle réalisation présenterait un intérêt considérable.

3. Aciers patinables

La méthode dont je vous ai parlé est nouvelle et inédite ; elle n'a été montrée en public qu'il y a quelques jours, lors d'une « Semaine de la Corrosion » tenue à Bruxelles (1).

Je pense que cette méthode peut très rapidement contribuer à élucider de nombreux problèmes que posent encore actuellement les aciers patinables, notamment en ce qui concerne l'influence, soulevée par M. Piontelli, de la teneur en cuivre de l'acier. On peut considérer comme établi que de petites teneurs en cuivre (jusqu'à 0,3 %) sont favorables, particulièrement en présence de phosphore. L'application systématique de la méthode présentée ici sur des alliages de fer présentant différentes compositions, combinée avec des examens au moyen de la sonde de Castaing de patines artificielles produites dans des conditions bien définies, doit permettre d'élucider le mécanisme d'action du cuivre et du phosphore, ainsi que d'autres éléments présents dans les aciers. Personnellement, je crois que le cuivre agit selon la théorie de Carius, parce que, après dissolution, il se réduit dans les parties actives des chancres de corrosion que comportent les couches de rouille, là où la solution est acide.

4. Conditions expérimentales de corrosion généralisée, de passivité et de piqûration

Les limites tracées à la figure 2b de mon rapport correspondent au cas de solutions pour lesquelles la rupture du film protecteur se produit à un potentiel d'électrode situé 600 mV en dessous du potentiel d'équilibre de l'oxygène sous pression atmosphérique (ligne b de cette figure). Il s'agit là d'un schéma ayant pour objet essentiel de montrer que, dans le cas de solutions chlorurées, un domaine de passivité peut exister entre un domaine de corrosion généralisée et un domaine de piqûration.

Les limites existant réellement dans des cas particuliers sont à définir par des expériences électrochimiques adéquates, qui seraient d'une grande utilité aux points de vue scientifique et industriel (1).

(1) Ultérieurement au présent Congrès de la CECA, cette méthode a été publiée dans le Rapport technique RT, 160 du Cebelcor (août 1969).

Intervention de M. Ch. BIVER

L'application des méthodes électrochimiques à l'étude de la corrosion dans un milieu aussi complexe que le béton appelle de nombreuses réserves et est d'ailleurs très controversée. Ces méthodes ne reproduisent pas les conditions normales d'utilisation des bétons armés et ne permettent pas de préciser quantitativement l'attaque des armatures, ni l'incidence de cette corrosion sur leurs propriétés mécaniques, ce qui intéresse en définitive le praticien du béton. La seule méthode valable est la mesure directe de la corrosion.

Pour suivre le comportement d'une armature au cours du temps, nous avons noyé des sondes de corrosion dans le béton. La mesure est basée sur la variation de résistance électrique du métal par suite de la corrosion. Ces essais ont montré qu'en l'absence de chlorure de calcium une corrosion négligeable se manifeste pendant la prise ; avec 2 % de chlorure de calcium à 77 - 80 %, il y a corrosion pendant une semaine (0,1 à 0,2 mm/an à 20° et 90 % d'humidité relative) ; elle diminue progressivement pour s'annuler après 6 semaines.

Intervention de M. G. BOMBARA

Prof Pourbaix has efficaciously pointed out the growing interest in the definite knowledge of the electrochemical behaviour of structural steels in order to select appropriately reliable materials, to make reasonable previsions on their practical performance and to develop suitable surface treatments.

We are particularly interested in the electrochemical evaluation of weathering steels in the line of the interesting investigations carried out by Mr Lilet.

We think that electrochemical methods, besides providing useful means for the comparative evaluation of low-alloy steels, can contribute efficaciously to the understanding of the mechanism of protection of these steels, which is not yet clear at all, through the electrochemical characterization of the role of rusts in aqueous corrosion of structural steels. The knowledge of the mechanism of protection may provide useful ideas for producing or, at least, accelerating and improving the weathering.

In this connection I should like to ask Prof Pourbaix if the promising results obtained in investigating the acceleration of the weathering of low-alloy steels and even the weathering of common steels may already be considered as susceptible of economic application in practice.

Reply by Mr H. POURBAIX

I think that the results we obtained so far may always be considered as susceptible of economic application in practice. But our research, which is presently performed in the frame of the "Commission des Études Fondamentales et Applications CEFA" of Cebelcor, has not yet been extended beyond the laboratory stage, and any industrial application would be premature.

However, the first of the four results mentioned at the end of my report (discrimination between weathering and non-weathering steels) has already been applied satisfactorily for appreciating industrial steels.

The second of these results (acceleration of the weathering of low-alloy steel) which is susceptible of a particular great interest, is already sufficiently elaborated for enabling tests on a larger scale. The fourth result (coloured patinas) has met with the interest of sculptors and of architects.

(¹) Quelques données à ce sujet ont été publiées ultérieurement au présent Congrès de la CECA, dans le Rapport technique RT, 157 du Cebelcor (avril 1962).

Dott. ing. A. MASI
Laboratorio studi e ricerche
Nazionale Cogne s.p.a. — Torino (Italia)

Dott. chim. F. MANCINI
Settore acciai inossidabili
Nazionale Cogne s.p.a. — Torino (Italia)

Tenore di ferrite e resistenza alla corrosione intergranulare degli acciai inossidabili austenitici

Introduzione

La corrosione intergranulare degli acciai inossidabili austenitici è stata, da alcuni decenni, studiata in tutti i suoi aspetti, dalle cause che possono originarla ai metodi per combatterla efficacemente.

Per spiegare l'origine di questo fenomeno sono state avanzate diverse teorie. Tra queste, le più importanti ci sembrano le seguenti :

- a) Precipitazione dei carburi di cromo ai contorni dei grani cristallini e conseguente decromizzazione delle zone vicine ;
- b) Dissoluzione di questi precipitati negli ambienti corrosivi e formazione di celle locali di corrosione in cui i carburi, più nobili, funzionano come catodo e il metallo circostante, meno nobile, come anodo ;
- c) Creazione di tensioni ai contorni del grano, come risultato della precipitazione di queste fasi.

Oggi è tuttavia opinione diffusa che tutte le configurazioni della corrosione intergranulare (ad eccezione dell'attacco al contorno del grano nella regione transpassiva, che non è associato alla precipitazione dei carburi) possano essere adeguatamente spiegate sulla base della teoria dell'impovertimento di cromo (1, 2).

Tra i metodi generalmente applicati per evitare la corrosione intergranulare, i più noti consistono nel mantenere il tenore di carbonio a valori molto bassi, essendo la corrosione legata a fenomeni di precipitazione di carburi, o nell'aggiungere all'acciaio degli elementi avidi di carbonio, come il titanio o il niobio che, formando i carburi di titanio o di niobio, evitano la decromizzazione.

Esiste un terzo metodo, poco adottato in verità, che consiste nel modificare convenientemente la composizione chimica dell'acciaio nel senso di provocare la formazione di strutture bifasiche, austenitiche e ferritiche, poiché generalmente queste ultime formano una barriera che si oppone al progredire della corrosione intergranulare.

L'impiego degli acciai austeno-ferritici è ostacolato in certi campi (quello dei tubi senza saldatura, per esempio), a causa degli inconvenienti che essi presentano durante la trasformazione a caldo.

Con il presente studio abbiamo voluto dimostrare l'influenza di limitati tenori di ferrite delta sulla resistenza alla corrosione intergranulare degli acciai inossidabili austenitici. Abbiamo cioè preso in considerazione alcuni acciai classici della serie 18-8 e derivati, nei quali, potendo controllare la bifasicità entro certi limiti, la loro forgiabilità non risulta sostanzialmente influenzata, e quindi essi non si debbono fare rientrare nella famiglia degli acciai austeno-ferritici propriamente detti.

Risultati sperimentali

Per le nostre prove abbiamo scelto 13 colate, con tenore di ferrite variabile, la cui composizione chimica è riportata nella tabella 1.

Tabella 1

Composizione chimica e tenore in ferrite delle colate prese in esame

Designazione acciaio	% Ferrite ⁽¹⁾	C	Si	Mn	Ni	Cr	N ₂
1	0	0,055	0,61	1,45	10,94	19,84	0,026
2	2	0,057	0,45	1,30	10,60	19,70	0,036
3	5	0,060	0,60	1,29	9,82	20,05	0,030
4	0	0,040	0,60	1,50	12,15	20,38	0,035
5	4	0,042	0,70	1,75	9,70	19,98	0,030
6	0	0,069	0,36	1,65	10,10	19,96	0,040
7	0	0,050	0,29	1,52	10,05	18,60	0,035
8	2	0,070	0,25	1,39	9,06	19,10	0,040
9	3	0,065	0,39	1,40	8,52	19,55	0,020
10	4	0,065	0,51	1,56	8,60	19,16	0,022
11	5	0,059	0,39	1,20	8,15	19,40	0,030
12	6	0,065	0,40	1,36	8,28	19,90	0,020
13	8	0,058	0,59	1,30	8,05	19,32	0,019

⁽¹⁾ Il tenore di ferrite è stato determinato per via micrografica e col metodo magnetico (3) su materiale solubilizzato da 1050 °C, con raffreddamento in acqua.

Le colate da 1 a 5 sono di produzione industriale, mentre quelle da 6 a 13 sono state fabbricate in un forno Tamman in lingotti da 8 kg. Da ogni colata abbiamo ricavato, mediante fucinatura, 40 campioni 25 x 6 mm sui quali è stata valutata la suscettibilità alla corrosione intergranulare dopo vari trattamenti termici, sia di solubilizzazione sia di sensibilizzazione, in funzione del contenuto di ferrite.

Tutti i provini che abbiamo esaminato avevano un grano austenitico compreso tra il n. 6 e il n. 8 della scala ASTM.

Come metodi di prova abbiamo scelto i due classici, di Strauss e di Huey, con le seguenti modalità.

Prova di corrosione intergranulare di Strauß — Ogni provetta, previamente sottoposta ai vari trattamenti termici indicati nel seguito, preparata fino a carta con grana 120, è stata mantenuta per 120 ore una soluzione acquosa bollente di acido solforico e solfato di rame (100 g H₂SO₄ + 100 g CuSO₄ · 5H₂O, acqua fino a 1000 cc).

Su ogni campione sono stati inoltre eseguiti i seguenti esami :

- Prova di resistività elettrica, prima e dopo la prova di corrosione. La variazione di volume, conseguente ad un attacco del contorno cristallino, e le soluzioni di continuità, createsi in seguito a questo attacco, provocano in genere un aumento di tale caratteristica.
- Prova di piega a temperatura ambiente, dopo la prova di corrosione. Denuncia di eventuali fessurazioni provocate dall'agente corrosivo. È questa la variabile che è collegata al progredire del processo corrosivo in modo più netto e univoco.
- Prova acustica, dopo la prova di corrosione. La variazione di suono provocata da un attacco intergranulare è un indice abbastanza attendibile, se pur empirico, dell'avvenuto fenomeno.
- Esame microscopico delle provette.

Passando dalla fase sperimentale alla rappresentazione grafica dei dati raccolti, è sorto il problema di esprimere nel modo più ortodosso la resistenza alla corrosione di ogni provetta. Infatti, trovandoci di fronte a dati così diversi quali la resistività elettrica, la piega, il suono e la struttura si è pensato di adottare una tabella in cui le variabili sono espresse da un unico valore. Abbiamo pertanto creato sei combinazioni dei risultati delle prove sopra accennate attribuendo a ciascuna di esse un valore convenzionale. I valori che figurano nelle caselle della resistività, per ogni singolo caso, risultano dalla media di dieci valori e sono stati determinati sottraendo il valore di ρ_i (in $\mu \Omega/\text{cm}$), ottenuto prima della prova di corrosione, dal valore ρ_f che si è avuto dopo la prova.

Tabella 2

Variab. resist. elettr.	Prova acustica	Prova di piega	Esame micro	Valutazione complessiva	Voto
0	buono	esente da cricche	esente da corrosione	perfettamente immune da corrosione intergranulare	0
1-2	buono	leggermente fessurata	leggerissimo attacco localizzato limitato ad alcuni centesimi di mm	praticamente immune da corrosione intergranulare	1
3-5	mediocre	fessurazioni profonde 2 + 5/10 di mm	attacco superficiale fino a 5/10 di mm di profondità	sensibilità alla corrosione intergranulare in condizioni particolarmente gravose	2
6-12	cattivo	fessurazioni profonde 5 + 10/10 di mm	corrosione intergranulare accentuata su tutta la superficie	sensibilità alla corrosione intergranulare in qualsiasi condizione	3
13-20	cattivo	fessurazioni profonde alcuni mm; rotta in molti casi	forte corrosione intergranulare	forte sensibilità alla corrosione intergranulare in qualsiasi condizione	4
> 20	pessimo	rotta	corrosione distruttrice	come sopra	5

Prova di corrosione intergranulare di Huey — Ogni campione, preparato come per la prova precedente, è stato mantenuto per 5 periodi di 48 ore ciascuno, in una soluzione al 65 % di acido nitrico, portata ad ebollizione in beute da 2 litri con refrigerante a ricadere. La soluzione, in rapporto superiore a 8 cc per ogni cm^2 di superficie dei campioni, è stata rinnovata dopo ogni periodo. L'entità della corrosione viene indicata con la perdita in peso, espressa in $\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$ e con la penetrazione corrosiva annua espressa in mm.

Influenza della ferrite e del trattamento di sensibilizzazione, sulla sensibilità alla corrosione intergranulare — Sulle colate n. 1, 2 e 3 è stata studiata la tendenza alla corrosione intergranulare dopo trattamento di solubilizzazione a 1050°C , con raffreddamento in acqua, e di sensibilizzazione a temperature variabili da 500° a 750°C , con mantenimenti da 5' a 500 h (fig. 3).

Salvo qualche eccezione, dovuta o a dispersione di dati o ad altre variabili che in questo studio non abbiamo preso in considerazione, un aumento della durata del trattamento di sensibilizzazione provoca uno spostamento di entrambi i limiti dell'intervallo di sensibilità verso temperature più basse. Per quanto riguarda l'abbassamento della minima temperatura occorrente alla sensibilizzazione, è naturale che esso avvenga in quanto una maggiore permanenza a temperatura permette un inizio di precipitazione dei carburi anche a temperature alle quali questo fenomeno non ha luogo per mantenimenti più brevi. Per quanto concerne invece lo spostamento del limite superiore, esso può essere spiegato soltanto ammettendo che il tenore di cromo della matrice, inizialmente ridotto in vicinanza dei carburi precipitati al contorno del grano, vada col tempo crescendo per diffusione di cromo dalla zona centrale del grano. Quest'ultima ipotesi spiegherebbe inoltre perché l'intervallo critico di temperature ai fini della corrosione intergranulare non si estenda sino al limite massimo dell'intervallo di temperature in cui sembra abbia luogo la precipitazione dei carburi (850-900 °C), mentre è appena percettibile a 750 °C.

I risultati ottenuti in questa prima serie di prove dimostrano che a quasi tutte le temperature di sensibilizzazione e per i tempi di mantenimento considerati, deboli tenori in ferrite esercitano una influenza decisamente benefica sulla resistenza alla corrosione intergranulare.

Tra i provini con il 6 % di ferrite, si è avuta infatti una leggera penetrazione intergranulare soltanto sul materiale sensibilizzato per 5 e 20 ore a 650 °C, e per 1 ora a 700 °C, mentre tracce di corrosione al contorno del grano si sono rilevate sui campioni sensibilizzati per 250 e 500 ore a 600 °C, per 5' e 1 h a 650 °C e per 5' e 5 h a 700 °C.

Influenza della ferrite e della temperatura di solubilizzazione, sulla sensibilità alla corrosione intergranulare

Sulle colate nn. 4 e 5, con tenori in ferrite 0 e 4 % rispettivamente, è stata studiata, a parità di temperatura di sensibilizzazione, l'influenza esplicata dalla temperatura di tempra sulla resistenza alla corrosione intergranulare. I provini sono stati sottoposti alla tempra in acqua da 950 °, 1050 °, 1150 ° e 1250 °C e ad un riscaldamento a 650 °C della durata di 5', 1, 5, 20, 250 e 500 ore. Dai risultati di queste prove, che sono raccolti nelle figure nn. 4 e 5, è ancora evidente il benefico effetto provocato dal tenore di ferrite della colata n. 5.

L'influenza della temperatura di solubilizzazione viene messa maggiormente in evidenza dal reattivo di Huey che non da quello di Strauss. Si nota una maggiore resistenza all'acido nitrico, per lunghi mantenimenti alla temperatura di sensibilizzazione, su materiale temprato da 950 °C. Anche alla prova di Strauss si hanno risultati più scadenti dopo tempra da alte temperature, soprattutto per sensibilizzazioni di breve o media durata.

Ci sembra di poter concludere che per un acciaio 18/8, destinato al servizio in contatto con ambienti atti a provocare la corrosione intergranulare, non sia consigliabile la tempra da temperature superiori a 1050 + 1100 °C, precauzione che, d'altra parte, viene adottata in pratica nella grande maggioranza dei casi.

La teoria della disomogeneizzazione di Colombier e Hochmann (4) spiega il fenomeno della maggiore sensibilità degli acciai austenitici aumentando la temperatura di ipertempra. Si ammette, infatti, che dopo riscaldamenti a temperature molto elevate, prima della sensibilizzazione, il carbonio migri verso il contorno dei grani di austenite e qui la soluzione solida si arricchisca in carbonio. Durante la sensibilizzazione nell'intervallo critico di temperature, questo carbonio precipita « in situ » senza aver bisogno di diffondersi. La grande sensibilità alla corrosione delle regioni vicine ai contorni dei grani potrebbe forse ricollegarsi con le tensioni provocate da questa precipitazione.

Si spiegherebbero in questo modo i fenomeni di sensibilizzazione che avvengono dopo brevissimi mantenimenti alle temperature di sensibilizzazione. Dal momento, infatti, che l'arricchimento in carbonio preesisterebbe al trattamento di sensibilizzazione, questa può avvenire molto più rapidamente, senza essere preceduta da alcun fenomeno di diffusione.

In questa serie di prove abbiamo inoltre notato una maggiore aggressività dell'acido nitrico rispetto alla soluzione cuprosolforica. Ciò può essere spiegato dalle seguenti ragioni.

È stato dimostrato (2) che la corrosione intergranulare nelle regioni attive e passive è legata in modo specifico all'impovertimento di cromo ed avviene soltanto dopo un trattamento di sensibilizzazione. Al contrario, nelle zone vicine a quelle transpassive, e nella stessa zona transpassiva l'attacco intergranulare presenta soltanto una leggera dipendenza col precedente trattamento di sensibilizzazione ed avviene anche su campioni solubilizzati. In altre parole, il reattivo di Strauss metterebbe in rilievo soprattutto la sensibilizzazione del metallo provocata dalla precipitazione di carburi di cromo al contorno dei grani, mentre il reattivo di Huey rivelerebbe anche la sensibilizzazione provocata dalla fase sigma o da altre fasi precipitate al contorno del grano, o disperse nella matrice. Tra queste ultime potrebbe essere compresa la ferrite delta. Poiché gli acciai inossidabili sono generalmente impiegati in servizio in condizioni corrosive in cui essi sono passivi, e poiché il potenziale redox della soluzione solfato di rame / acido solforico è situato nella regione di potenziale passivo, i risultati di questa prova sono da considerare tali da offrire una valida guida al comportamento in esercizio.

Noi riteniamo che la prova di Strauss sia la più attendibile anche per valutare la resistenza alla corrosione intergranulare di un acciaio bifasico, per studiare cioè l'influenza di tenori più o meno elevati di ferrite nella struttura di un acciaio inossidabile austenitico. E in questo specifico caso la maggiore resistenza alla corrosione intergranulare è data dalla barriera ad alta concentrazione di cromo che la ferrite forma nella struttura bifasica.

Inoltre, la diffusione del cromo nella fase ferritica avviene molto più rapidamente che non nel costituente austenitico e, come risultato, viene rapidamente arrestato l'impovertimento in cromo lungo il contorno dei grani ferritici (nel caso di decomposizione della soluzione solida, con precipitazione delle fasi in eccesso ricche in cromo). C'è poi da aggiungere la precipitazione di carburi che avviene preferenzialmente al contorno delle isole di ferrite, e ciò non crea un reticolo continuo, come è quello austenitico, formando la ferrite delle isole generalmente non collegate tra di loro.

Nella prova di Huey, invece, le condizioni elettrochimiche sono alquanto diverse. Qui siamo in presenza di una soluzione fortemente ossidante e non è da escludere quindi che si possa raggiungere il campo transpassivo dove potrebbe avvenire una dissoluzione selettiva della ferrite (5).

A questo si aggiunga la possibile trasformazione della ferrite in fase sigma, alle temperature più elevate di sensibilizzazione. In questo caso, l'attacco in soluzioni ossidanti, come l'acido nitrico, potrebbe diventare ancora più violento (6). Vorremmo però far notare che si tratta sempre di corrosione generale, dove il materiale viene più o meno energicamente dissolto. Non si tratta cioè di corrosione intergranulare se non in casi in cui altri fattori inerenti all'acciaio lo rendono sensibile all'attacco al contorno del grano.

Dal diagramma della figura 5 si notano infatti elevati valori di corrosione anche dove la corrosione intergranulare è appena percettibile o addirittura assente. Siamo quindi portati a concludere che la prova di Huey, la cui soluzione ha un potenziale redox relativamente positivo, non si possa assumere come misura specifica della corrosione intergranulare, ma sia in grado di dare previsioni valide soltanto quando l'acciaio debba essere messo in servizio in mezzi corrosivi con simili potenziali positivi di corrosione, cioè in condizioni fortemente ossidanti.

Influenza del tenore di ferrite sulla sensibilità alla corrosione intergranulare

Le colate da 6 a 13 sono state opportunamente scelte in modo da avere tenori di ferrite, dopo tempra di solubilizzazione, da 0 a 8 %.

Campioni di queste colate sono stati sottoposti alla prova di Strauss dopo tempra di solubilizzazione da 1100 °C, con raffreddamento in acqua e sensibilizzazione a 650 °C, con mantenimenti da 5' a 500 h.

I risultati sono esposti nella figura 6.

Abbiamo volutamente tenuto costanti le temperature di trattamento termico, per meglio puntualizzare l'influenza dei tenori di ferrite sulla sensibilità alla corrosione intergranulare.

È sorprendente il fatto che già un 2 + 3 % di ferrite eserciti una azione benefica in questo senso, mentre tenori del 4 + 5 % sono sufficienti per rendere queste colate praticamente insensibili alla corrosione intergranulare, anche dopo lunghi mantenimenti alla temperatura di sensibilizzazione.

Abbiamo scelto, per questa serie di colate, la temperatura di sensibilizzazione consigliata da quasi tutte le norme, e che con maggiore approssimazione simula le condizioni in cui si trova il materiale dopo essere stato sottoposto a saldatura.

Sensibilità delle saldature alla corrosione intergranulare

Allo scopo di confrontare il comportamento alla saldatura di alcuni di questi acciai, abbiamo eseguito delle prove su campioni piatti di 8 mm di spessore, saldati senza preriscaldamento, mediante elettrodi di acciaio AISI 308, aventi la seguente composizione chimica :

C	Si	Mn	Ni	Cr
0,025	0,32	1,16	9,25	19,88

La figura 7 mostra alcuni di tali cordoni attaccati dopo asportazione, mediante piallatura, del sovraspessore.

Prima della saldatura i provini erano stati solubilizzati a 1050 °C, con raffreddamento in acqua. Dopo saldatura i provini furono sottoposti alla prova di Strauss (120 ore).

Sui campioni della figura 7, appartenenti alle colate n. 6, 7, 10, 11, 12 e 13 abbiamo eseguito un esame microstrutturale rilevando quanto riportato nella tabella 3.

Anche in questo caso è sufficiente una piccola percentuale di ferrite, sia sul materiale di riporto, sia su quello di base, per rendere l'acciaio insensibile alla corrosione intergranulare. Ricerche metallografiche ci hanno permesso di confermare la presenza di carburi precipitati al contorno delle isole di ferrite, carburi che, in mancanza di questa fase, sarebbero andati a formare un deposito continuo intorno ai grani austenitici, creando così le condizioni che sono la causa principale della corrosione intergranulare.

Tabella 3

N. provino	Struttura del riporto di saldatura	Struttura del materiale di base
6	Austenite + ferrite (ca. 4 %) Struttura dendritica Assenza di corrosione intergranulare	Austenite Attacco intergranulare ad alcuni mm dal cordone di saldatura
7	come sopra	come sopra
10	come sopra	Austenite + ferrite (4 %) Assenza di corrosione intergranulare
11	come sopra	Austenite + ferrite (5 %) Assenza di corrosione intergranulare
12	come sopra	Austenite + ferrite (6 %) Assenza di corrosione intergranulare
13	come sopra	Austenite + ferrite (8 %) Assenza di corrosione intergranulare

Aggiungiamo che molte volte, nell'eseguire saldature di acciai completamente austenitici, abbiamo notato delle microcricche intergranulari tra il cordone di saldatura e il metallo di base. Questo inconveniente non si è quasi mai verificato quando l'acciaio di base conteneva almeno il 3 + 4 % di ferrite.

Conclusioni

Sono stati studiati gli effetti delle temperature di solubilizzazione e di sensibilizzazione sulla sensibilità alla corrosione intergranulare di alcune colate di acciai inossidabili austenitici con tenori variabili di ferrite. È stata inoltre considerata l'influenza del tempo di sensibilizzazione, allo scopo di poter prevedere con maggiore attendibilità il comportamento di un acciaio destinato ad un servizio di lunga durata a temperature e in ambienti atti a provocare la corrosione intergranulare.

È stata anche studiata l'influenza che piccoli tenori di ferrite esercitano contro la tendenza a criccare che questi acciai presentano quando vengono saldati.

Dai risultati ottenuti si possono trarre le seguenti conclusioni :

1. La presenza di poche unità percentuali di ferrite delta in un acciaio austenitico ha un'influenza positiva sulla resistenza alla corrosione intergranulare. Soltanto in presenza di reattivi fortemente ossidanti si potrebbe avere una corrosione selettiva della ferrite, una corrosione cioè di carattere generale. La ferrite dispersa nella matrice austenitica provoca inoltre un restringimento del campo di temperature di sensibilizzazione. In molti casi, l'adozione di acciai austenitici a bifasicità controllata potrebbe sostituire l'impiego degli austeno-ferritici, ai quali le alte percentuali di ferrite conferiscono una forgiabilità molto bassa.
2. Ai fini della corrosione prettamente intergranulare, fornisce risultati più validi la prova di Strauss che non quella di Huey.
3. Su acciai fabbricati con il precipuo scopo di resistere alla corrosione intergranulare è bene adottare temperature di solubilizzazione non superiori a 1050 °C.
4. La presenza di ferrite, anche limitata a poche unità percentuali, fa scomparire la pericolosa tendenza degli acciai inossidabili austenitici (con tenori in carbonio non molto bassi, e non stabilizzati) a criccarsi durante le operazioni di saldatura.

Concludiamo con una precisazione che ci sembra doverosa sull'interpretazione dei risultati ottenuti.

Non sempre la determinazione della resistenza alla corrosione di un acciaio effettuata in laboratorio dà risultati integralmente trasferibili alla pratica. È chiaro che la resistenza di un particolare di acciaio non è altro che la resistenza della sua parte più debole. Ora, in una massa metallica la presenza, in alcune zone, di un grano più grosso della media, di zone carburate o che, per sollecitazioni meccaniche, hanno subito deformazioni tali da provocare trasformazioni strutturali di una certa entità, rappresentano dei punti pericolosi di cui occorre tenere conto. Ne consegue che sotto questo aspetto nessuna prova di laboratorio può essere considerata universale, tale cioè che i suoi risultati possano essere trasportati integralmente nella pratica industriale.

BIBLIOGRAFIA

- (1) A. Bäuml, H.E. Bühler, H.J. Schüller, P. Schwaab, W. Schwenk, H. Ternes, H. Zitter : Corrosion Science, 1964, vol. 4, marzo, pagg. 89-103.
- (2) W. Schwenk, H.J. Schüller, P. Schwaab : Werkstoffe und Korrosion, 1964, vol. 15, agosto, pagg. 621-31.
- (3) A. Masi, F. Mancini : Revue de Métallurgie, dicembre 1966, pagg. 977-84.
- (4) L. Colombier, J. Hochmann : Aciers inoxydables, Aciers réfractaires, 1955, 157, Ed. Dunod.
- (5) V. Cihal, M. Prazak : J.I.S.I., 1959, 193, n. 3, pag. 360.
- (6) W.G. Renshaw : U.S. Atomic Energy Commission, Report HW-78186, ottobre 23, 1962.

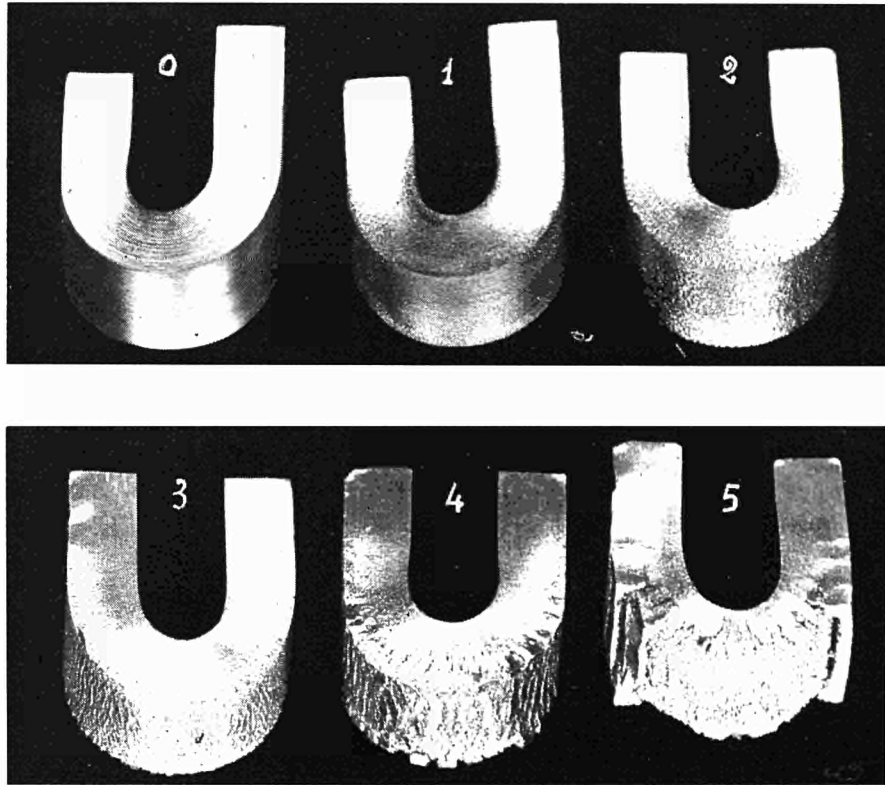


Fig. 1 — Provini di piega corrispondenti alle sei valutazioni della tabella 2

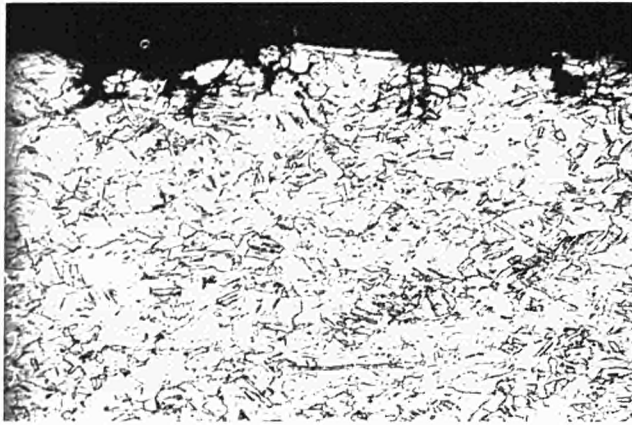


Fig. 2a — Microstruttura di un provino con tracce di corrosione intergranulare (voto 1)

× 100

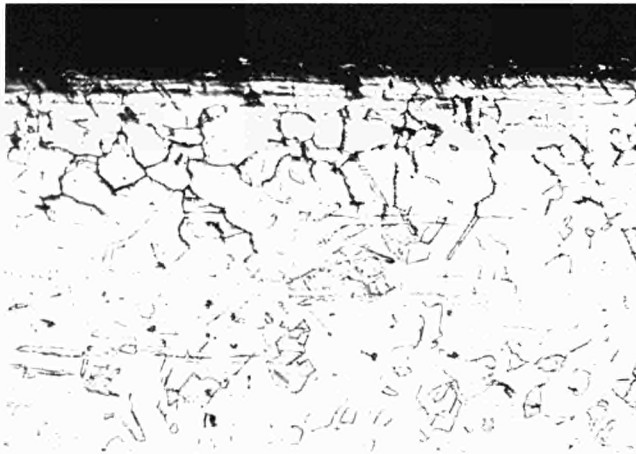


Fig. 2b — Microstruttura di un provino con media sensibilità alla corrosione intergranulare (voto 2)

× 100

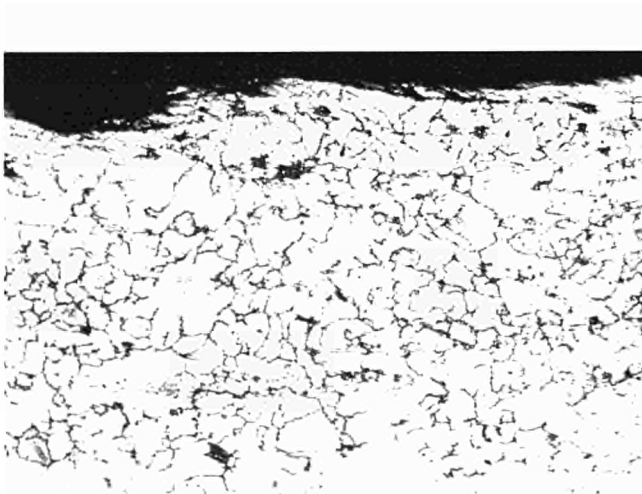


Fig. 2c — Microstruttura di un provino con forte sensibilità alla corrosione intergranulare (voto 4)

× 100

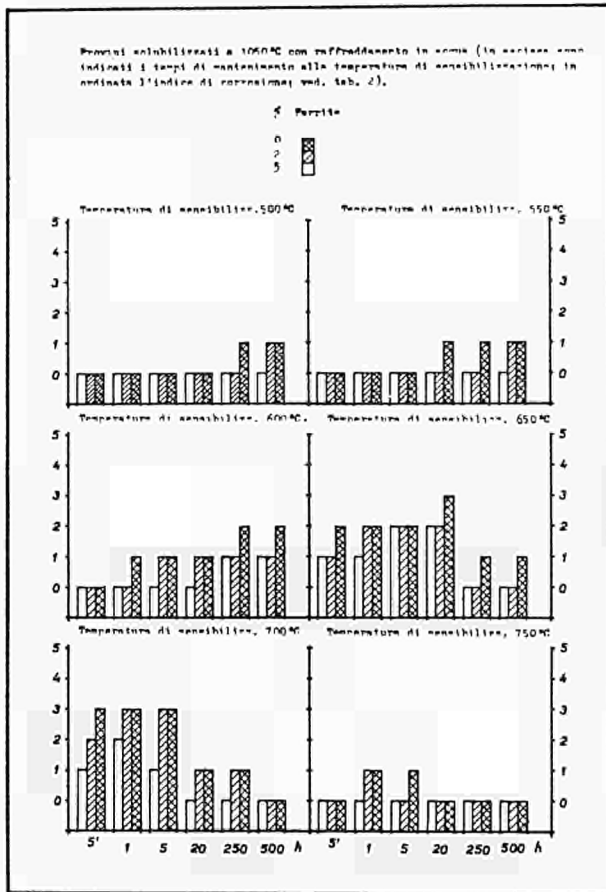


Fig. 3 — Valori di corrosione riscontrati dopo la prova in soluzione cuprosolfurica (Strauss) sulle colate n. 1, 2 e 3

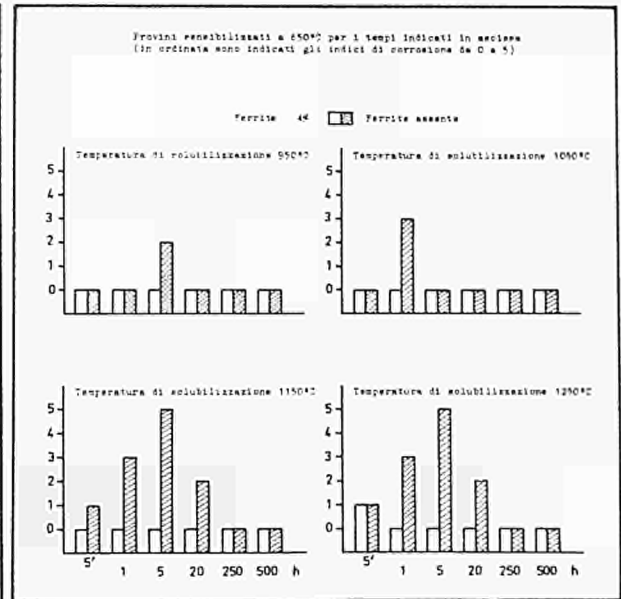


Fig. 4 — Valori di corrosione riscontrati dopo la prova in soluzione cuprosolfurica (Strauss) sulle colate n. 4 e 5

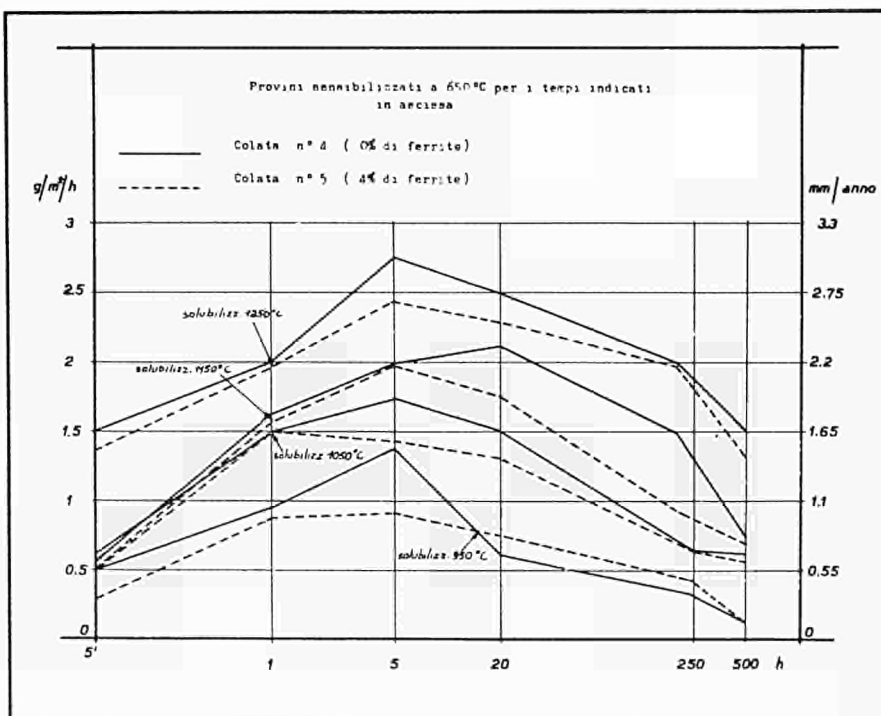


Fig. 5 — Influenza della temperatura di solubilizzazione e del tenore di ferrite sulla resistenza alla corrosione intergranulare. Valori di corrosione riscontrati dopo la prove in acido nitrico 65% bollente (Huey), sulle colate n. 4 e 5

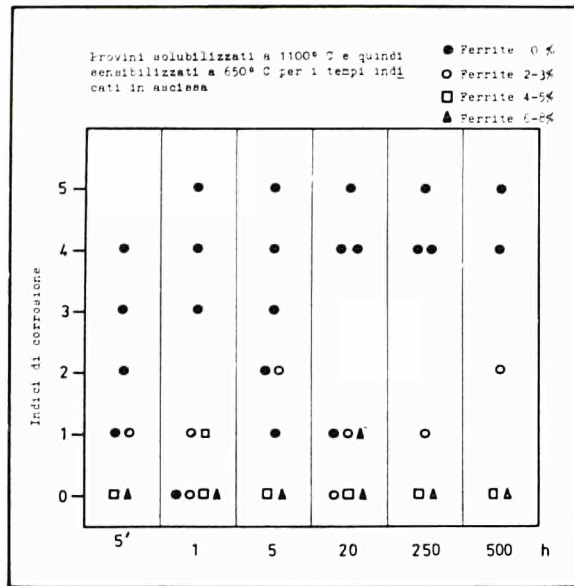
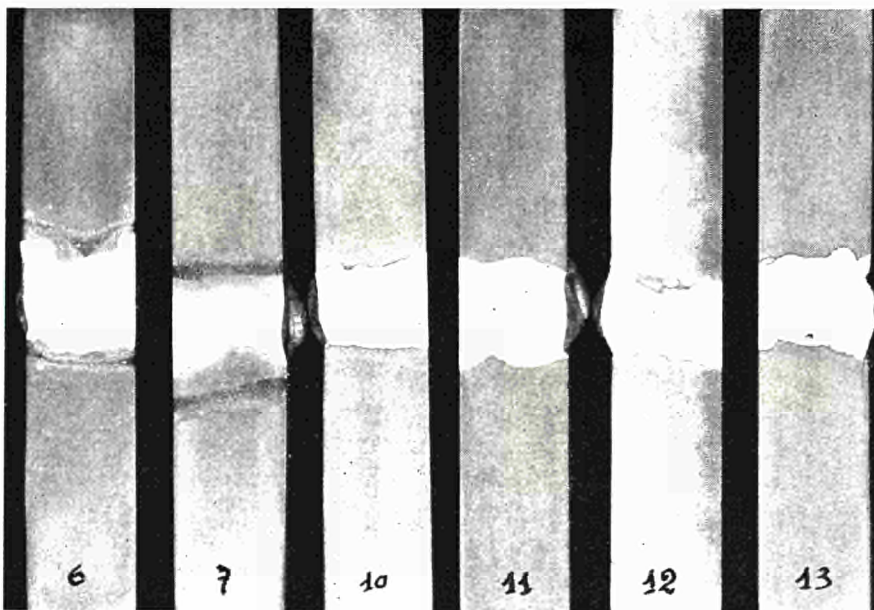


Fig. 6 — Valori di corrosione riscontrati dopo la prova in soluzione cuprosolforica (Strauss) sulle colate n. 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 e 13

Fig. 7 — Aspetto delle saldature di testa a doppio V su piattine di 8 mm di spessore. Saldatura in piano. Provini sottoposti alla prova di Strauss (120 ore in soluzione cuprosolforica)



Beiträge und Stellungnahmen der Kongressteilnehmer
Communications et interventions des participants
Comunicazioni e interventi dei partecipanti
Bijdragen en gedachtenwisseling van de congresleden
Delegates' papers and comments

Intervento del sig. R. PIONTELLI

A mio avviso l'interpretazione della prova Strauß merita un esame più approfondito in relazione alle sue varie forme di realizzazione. In quest'ordine di idee, mi sembra interessante, come spunto, l'indagine che i miei collaboratori B. Mazza e P. Pedefferri hanno in corso ed inerente alla sostituzione delle soluzioni solforiche con soluzioni solfammiche, con le quali la formazione di complessi rameosi consente di operare in un ampio campo di condizioni anche in assenza di rame metallico.

Contribution by Mr R.W. STAEHLE

The Huey test as a standard for accepting stainless steel is a good test only if the environment to be used happens to be one in which nitric acid is the predominating component. There are numerous systems where sensitized stainless steel will perform quite adequately and rejecting it on the basis of the Huey test would be an economical mistake. Furthermore, it has been documented in the literature that the Huey test operating at the potential which it most normally does may not in fact identify the potential of the most serious intergranular penetration. I am aware of the fact that there is a substantial controversy between those who prefer the polarization-test type of experiment and those who prefer the Huey or Strauß-test type of experiments. However, it seems to me that there is a substantial incentive to get away from the Huey and Strauß-test type of acceptance procedures because of the long times involved in these experiments and the relatively limited range of potentials which is possible to cover. It seems to me that the polarization-test is still a much more broadly useful and shorter duration type of experiment and we simply will need for the present, perhaps, an improved procedure for its application.

Diskussionsbeitrag von Dr. A. BÄUMEL

Zu den Ausführungen von Herrn Staehle möchte ich sagen, daß der Strauß-Test in seinem Potential so günstig liegt, daß man keinen anderen Test für die Prüfung auf interkristalline Korrosion braucht, wenn man von stark oxydierenden Lösungen ausgeht.

Während der Diskussion wurden folgenden Fragen gestellt :

1. Besteht ein Einfluß der Austenitisierungsdauer ?
2. Besteht ein Einfluß der Korngröße ?
3. Ist die Ansammlung von Kohlenstoff auf den Korngrenzen oder in den Korngrenzenbereichen erwiesen, oder ist eine andere Erklärungsmöglichkeit über die Korngröße, die Länge der Behandlungsdauer und damit über den gesamten Lösungszustand des Kohlenstoffs und die Menge des gelösten Kohlenstoffs überhaupt auch denkbar ?
4. Die Untersuchungen sind durchgeführt an technischen Schmelzen. Sind neben den aufgeführten Elementen in diesen Schmelzen auch noch andere unbeabsichtigte Beimengen, beispielsweise Molybdän, vorhanden gewesen oder vielleicht auch Reste von Niob, was bei technischen Schmelzen nicht undenkbar ist ?
5. Besteht ein unterschiedliches Verhalten der beiden Typen Ferrit und Austenit) ?

Risposta del dott. F. MANCINI

Quanto alla composizione delle colate tecniche :

Le prime 5 colate sono di produzione industriale. I limiti di titanio e di niobio erano praticamente trascurabili. Le altre sono state fabbricate in forni di laboratorio, e tutti gli elementi in tracce sono stati particolarmente limitati a tenori molto bassi.

Quanto all'osservazione sulla durata del trattamento di hyper-tempra : È naturale che ci sia un'influenza di questa, determinata da due fattori :

- 1) È chiaro che mantenimenti via via più lunghi alla temperatura di hyper-tempra provocano un continuo ingrossamento del grano e questo provoca logicamente una variazione della resistenza alla corrosione intercristallina.
- 2) Un altro fenomeno è naturalmente il verificarsi di quella disomogenizzazione, quel fenomeno di maggiore solubilizzazione del carbonio, provocato da questo trattamento.

Diskussionsbeitrag von Dr. A. BÄUMEL

Die Hypothese, daß sich beim Lösungsglühen bei höheren Temperaturen eine erhöhte Kohlenstoffkonzentration an den Korngrenzen bildet und nachträglich für das schnelle Ausscheiden der Chromkarbide verantwortlich ist, möchte ich sehr in Zweifel stellen, denn bei der nachträglichen Ausscheidung von Chromkarbiden ist in erster Linie die Diffusion oder die Bewegung des Chroms entscheidend. Ich glaube, daß diese experimentelle Feststellung, daß bei Abschreckung von austenitischen Chrom-Nickelstählen von hohen Temperaturen beim nachträglichem Anlassen sich Karbide schneller ausscheiden, damit verbunden ist, daß an den Korngrenzen Veränderungen vor sich gehen, die die Chromdiffusion im Korngrenzenbereich erhöhen.

1. Der Huey-Test ist als Prüfung auf interkristallinen Korrosionsangriff bekannt. Infolgedessen gibt es eine eindeutige Abhängigkeit von der Korngröße. Die Eindringtiefe der interkristallinen Zerstörungen, z.B. bei Stählen vom Typ AISI 3162, ist nahezu unabhängig von der Zeit. Ein sehr feinkörniges Material zeigt demnach einen Materialverlust entsprechend dieser Eindringtiefe, ein sehr grobkörniges Material verliert fast keine Substanz. Es ist möglich, die beim Huey-Test aus der Oberfläche herausgelösten Körner aus der Lösung wieder auszufiltrieren.
2. Interessant erscheint eine Beobachtung, daß stark kaltverformtes Material einen stärkeren Gewichtsverlust selbst nach erneuter Rekristallisation erfährt als vorher mit warmverformten Stahl. Unterschiede der Korngröße spielen zumindest in dem Bereich, den man mit Lichtmikroskopen beobachten kann, dabei keine Rolle. Es könnte sich möglicherweise um Baufehler der Kristallkörner handeln, die erst submikroskopisch nachgewiesen werden können.
3. Die Chromverarmungstheorie als Begründung für die interkristalline Korrosion beim Strauß-Test und z.T. auch beim Huey-Test erscheint zumindest einer Ergänzung zu bedürfen, seit man beobachtet hat, daß selbst sehr hohe Stickstoffgehalte beide Prüfungen nicht beeinflussen. Die Entgegnungen, daß die Löslichkeit für Stickstoff in Stählen des Typs 304 und 316 sehr hoch sei und Chromnitride schwerer gebildet werden als Chromkarbide, können angesichts vieler Beobachtungen an C-armen und N-reichen Stählen nicht akzeptiert werden.

Intervento del dott. F. MANCINI

Bisogna precisare che la ferrite nelle colate che abbiamo esaminato era ferrite-delta a isole che aveva una distribuzione omogenea, cioè era di un solo tipo. Non abbiamo esaminato altri tipi di acciai bifasici.

Noi non abbiamo inteso dire acciai austeno-ferritici. Con il termine austeno-ferritici, si intendono quegli acciai con tenore di ferrite piuttosto elevato — penso 15 % - 20 % almeno. I nostri erano acciai con tenore di ferrite molto più limitata. Pertanto, non credo che si possa parlare di acciai austeno-ferritici.

Quanto alle altre domande, stiamo facendo delle prove, valutando l'influenza del tenore di azoto, ma non siamo ancora in grado di dare dei risultati interessanti.

Quanto alla domanda sull'influenza della deformazione del grano, provocata dalla lavorazione a freddo, non sono in grado di rispondere.

Intervento del sig. Alberto TAMBA
Centro sperimentale metallurgico
Roma

Vorrei chiedere al dottor Mancini informazioni circa il metodo acustico di esame degli acciai inossidabili austenitici prima e dopo l'esposizione al mezzo di Strauss.

A questo proposito vorrei far presente che nel nostro laboratorio abbiamo applicato il metodo della misura della dissipazione interna (decremento delle oscillazioni libere di risonanza) per determinare le cinetiche di corrosione intergranulare di acciai austenitici della serie AISI 300 in reattivo di Strauss, dopo sensibilizzazione a 650 °C.

Gli andamenti cinetici, espressi come variazione relativa del decremento logaritmico delle oscillazioni libere e come variazione del modulo di Young dinamico, sono equivalenti; inoltre si è ottenuta una buona riproducibilità dei risultati sui vari acciai e una loro chiara differenziazione in funzione del contenuto di carbonio o di aggiunte di Mo.

M. R. BERGER
Directeur scientifique
Société des usines E. Henricot
Court-Saint-Étienne (Belgique)

M. C. DRIESEN
Chef de service
Société des usines E. Henricot
Court-Saint-Étienne (Belgique)

Quelques aspects nouveaux de la résistance des alliages ferreux aux attaques chimiques

Nous ne nous arrêterons pas à l'étude des circonstances électro-chimiques de leur corrosion ; nous porterons surtout notre attention sur l'incidence des phénomènes structuraux sur leur comportement en présence de milieux agressifs.

A. Dans cette note, notre intérêt se limitera aux alliages base Fe susceptibles de résister aux agressions de phases liquides ionisées (continues ou dispersées) à des températures s'échelonnant de l'ambiante jusqu'à leur point d'ébullition, éventuellement à des pressions supérieures à 1 bar.

Ces alliages appartiennent tous à la famille des FeNiCr titrant plus de 12 % Cr, l'une ou l'autre de leurs propriétés spécifiques pouvant être modifiée par des additions telles que Mo, Cu, Ti, Al, Nb, pour ne pas parler des éléments mineurs courants dans tous les aciers CMnSi :

Rappelons que structurellement ils se classent en *aciers ferritiques ou martensitiques* d'une part, *austénitiques, austéno-ferritiques* de l'autre, suivant leur composition centésimale, les phases stables à haute température, les réactions structurales possibles en cours des manipulations thermiques classiques.

B. 1. Les caractéristiques de résistance des aciers *ferritiques* (où nous ne trouverons guère, parmi ceux qui nous intéressent dans cette note, que des nuances titrant, à côté de 18 % Cr, un taux en C inférieur à 0,10 %) sont relativement faibles ($\sigma_R < 60$ hbars — $\sigma_E < 35$ hbars). Les *martensitiques* au niveau de 0,15/0,20 % C — 16/18 % Cr — 2/3 % Ni permettent, eux, aux termes de manipulations thermiques classiques, un éventail assez étendu de caractéristiques de résistance jointes à des valeurs de ductilité largement acceptables même pour des pièces de sécurité (*figure 1*). Toutefois, leur stabilité chimique n'est intéressante que dans certains milieux oxydants à température modérée, dans les atmosphères urbaines au contact de certaines eaux résiduaires, voire à l'eau de mer, et en présence de quelques réactifs organiques d'agressivité faible.

Ils n'offrent que peu d'intérêt pour le spécialiste du génie chimique sauf peut-être dans le cycle de fabrication de HNO_3 .

2) Les alliages *austénitiques (ou austéno-ferritiques)* se distinguent des précédents par une réfractairité chimique qui, pour certaines balances analytiques, peut devenir remarquable.

Au niveau de 16/20 % Cr, l'addition minimale de 10 % Ni, outre qu'elle stabilise à la température ambiante la phase γ , permet d'allier la passivité des solutions solides FeCr dans les milieux oxydants à la stabilité du Ni dans les milieux réducteurs, tels les mélanges H_2SO_4 - H_2O . La présence de Cu et de Mo accroît dans les mêmes milieux encore cette paresse réactionnelle (elle l'élève dans l'échelle des concentrations et températures); le Mo enfin leur confère une résistance particulière aux ions halogènes, du moins dans certaines conditions.

Pour illustrer les possibilités de ces nuances, nous ne pouvons faire mieux que de rassembler, sur les planches de la figure 2, quelques diagrammes opposant pour certains réactifs spécifiques d'une part la stabilité d'un martensitique au Cr à celle d'une austénite « minimale » titrant 16/18 % - 8/12 % Ni, de l'autre, celle de cette dernière nuance à la réfractairité d'un alliage complexe à 20 % Cr — 25/30 % Ni — 3/4 % Cu — 4/5 % Mo, lequel se situe à la limite de la déformabilité à haute température par les procédés conventionnels de forgeage et laminage.

Physiquement ces austénites se caractérisent par des ductilités élevées et des limites élastiques faibles (de l'ordre de 20 à 25 hbars). En outre, elles sont structurellement instables soit que, réagissant à l'écroutissage, elles se transforment en martensite au cours de cette manipulation mécanique, soit que, après un traitement de mise en solution à haute température des phases étrangères présentes, celles-ci se séparent en cours de refroidissement ou reprécipitent préférentiellement au cours d'un réchauffage ultérieur. Parmi celles-ci, retenons :

- a) Les carbures du type $M_{23}C_6$ qui, au-delà de la limite de solubilité du C dans la phase γ à basse température (0,03 max pour un taux en Ni de l'ordre de 10 %, moins si cette teneur augmente), précipitent dans certaines conditions de temps et de température préférentiellement aux limites des cristallites.
- b) Les composés $FeCrX$ (X pouvant être Mo et Si entre autres) connus sous l'étiquette phase σ génératrice de fragilité.
- c) Certains constituants $Ni_m Y_m$ (Y pouvant être Al, Ti, Nb, Cu ou Mo) provoquant, dans certaines conditions de température et d'état structural, des durcissements secondaires que l'on s'est efforcé de mettre à profit.

Disons dès à présent :

- a) Qu'une élévation des taux en Ni, Cr et Mo entre autres stabilisant la phase γ freine le durcissement par écroutissage.
- b) Que la limitation du taux en C en dessous de 0,03 % ou la stabilisation de l'alliage par des additions de Ti et/ou de Nb bloquent ou retardent les précipitations de $Cr_{23}C_6$ aux limites des grains.
- c) Que le durcissement par la phase σ et la fragilisation qu'elle provoque se limite, dans les alliages qui nous intéressent dans cette note, aux austéno-ferritiques à 24 % Cr et plus (en particulier en présence de Mo) portés en cours de traitement thermique à des températures comprises entre 600 et 850 °C.
- d) Que dans ces mêmes alliages on observe, vers 450-500 °C, un prédurcissement sans fragilisation excessive que d'aucuns interprètent comme une transformation d'ordre-désordre préfigurant la précipitation de la phase σ .
- e) Que les durcissements provoqués par Cr, Al, Ti, Nb après des revenus à 450-500 °C donnent leur plein effet dans des structures martensitiques à bas C, résultat de la transformation d'une austénite instable par certains traitements thermiques ou mécaniques sur lesquels nous nous appesantirons dans un instant.

Par des manipulations thermiques ou mécaniques, par l'un ou l'autre ajustement de compositions centésimales, il est donc possible de modifier sensiblement les caractéristiques des austénites, de pallier leurs insuffisances mécaniques et, par là, augmenter l'économie de leur mise en œuvre.

Nous allons essayer de dégager dans quelle mesure les alliages ainsi obtenus conservent leur stabilité chimique, réponse essentielle pour le spécialiste du génie chimique.

C. 1) Avant d'aborder ce point, nous nous devons de rappeler les différents facies que peut présenter la destruction des métaux et alliages par la corrosion.

A côté de la *corrosion généralisée* (dissolution progressive de surfaces en contact avec le milieu agressif, affaiblissement des constructions par la diminution lente des dimensions, pollution parfois inacceptable du milieu ambiant) se développent des facies beaucoup plus insidieux, tels :

- a) *Corrosion piqûrante* des austénites par des milieux oxydants halogénés voisins de la neutralité (à dissocier des piqûres de corrosion observées sur des surfaces métalliques par des condensations de brouillards et de vapeurs humides suite à des couples d'aération différentielle).

b) *La corrosion fissurante*, laquelle peut être :

1. *Intercristalline*, traduisant alors une faiblesse structurale du métal aux joints des grains.
2. *Transcristalline*, se développant dans les alliages Fe Ni Cr (Mo) sous l'action combinée des contraintes supportées par la pièce sujette aux altérations et de certains ions présents dans le milieu ambiant.

Ces deux formes sont insidieuses, disons-nous ; la pièce détruite conserve ses dimensions, le milieu en contact n'est même parfois pratiquement pas souillé, le métal, lui, a intrinsèquement perdu toute caractéristique de l'état métallique, jusques et y compris sa sonorité.

2) La sensibilité des aciers dits vulgairement inoxydables à la *corrosion intercristalline* est suffisamment connue pour qu'il nous suffise de rappeler les points essentiels du phénomène :

- a) Cette corrosion se développe à la suite d'un traitement thermique défectueux ou d'une manipulation thermique locale, la soudure en particulier.
- b) Elle est provoquée par une précipitation de $Cr_{23}C_6$, préférentiellement aux contours des cristallites, y amenant une hétérogénéité chimique par appauvrissement local en Cr de la phase mère.
- c) Elle s'observe aussi bien au contact de milieux oxydants (HNO_3 , bouillant par exemple) qu'en présence de solutions réductrices (H_2SO_4 , dans certaines limites de concentration et de température, acides halogénés, etc.).
- d) La limitation du taux en C à un niveau inférieur ou égal à 0,03 %, la stabilisation du C excédentaire par le Ti ($4/5 \times C$) ou le Nb ($8/10 \times C$) ont raison de ce mode de destruction. On y parvient aussi, dans certaines limites de concentration en Ni, Cr et Mo, par le développement d'une structure austéno-ferritique à $\pm 5\%$ de phase δ , nonobstant ici un taux en C pouvant atteindre 0,08 %.

La corrosion intercristalline des austénites n'est plus actuellement un problème, pour autant que leur composition soit justement balancée, leur traitement thermique correct.

3) Si l'on doit en juger par l'intérêt porté à la question au cours de ces dernières années, la *corrosion transcristalline* sous tension reste pour le spécialiste du génie chimique une des sources de ses plus grands ennuis.

Phénomène de transition entre la stabilité parfaite et la corrosion généralisée, elle se développe au fur et à mesure que se répand la mise en œuvre des aciers dits inoxydables et que la réfractarité chimique relative de ces derniers s'accroît.

Elle est le résultat de l'action concomitante de plusieurs paramètres : la nature du milieu agressif, les tensions appliquées, développées, ou présentes dans la pièce susceptible de destruction et, dans une mesure moindre, la nature de l'alliage ainsi que l'état physique de la surface en contact avec le milieu ambiant.

a) Influence du *milieu* d'abord.

La plupart des cas signalés l'ont été au contact de milieux *aqueux* titrant soit, même en doses infinitésimales, des ions halogènes Cl^- et F^- , soit des ions OH^- , soit enfin l'oxygène dissous dans les eaux de très haute pureté.

Dans la première ambiance, la température n'est qu'un catalyseur de la réaction, le pH de la solution un paramètre majeur.

Absente en milieu neutre ou alcalin, cette corrosion se développe pour un pH d'autant plus bas que l'alliage est intrinsèquement plus stable. La concentration du milieu en O_2 dissous est, elle aussi, un facteur important de la cinétique du phénomène.

Dans la seconde ambiance, l'apparition de la corrosion postule une solution aux environs de son point d'ébullition ou des condensations de vapeurs humides.

b) Influence des *tensions*, ensuite. C'est la condition nécessaire à l'apparition de cette corrosion, toutefois seules des contraintes en traction peuvent la développer d'autant plus vite

que leur niveau est élevé, leur polyaxie plus accusée.

Étant donné le taux de travail généralement appliqué, les tensions nominales prévues sont rarement l'origine de corrosion sous tension ; plus importants sont les accidents de formes amenant des concentrations locales des contraintes polyaxées — à la limite une piqûre de corrosion peut initier une fissure transcristalline — ; plus dangereuses encore, les tensions résiduelles de formage à froid généralement irrégulièrement réparties ou les tensions internes nées d'un refroidissement mal contrôlé après la dernière manipulation thermique subie (intérêt des traitements de détensionnement préalable à la mise en œuvre).

- c) *Influence du métal* aussi, plus controversée toutefois. Il a été montré cependant, et nous reproduisons la figure 3, que toutes choses égales, il y aurait une fourchette de teneur critique en Ni (la plupart des FeNiCrMo commerciaux y tombent) à l'intérieur de laquelle la cinétique du phénomène est accélérée. Les aciers ferritiques et les alliages à 50 % Ni et plus n'y seraient donc peu ou pas sensibles en milieux chlorurés.

Le taux en C n'est pas en première approximation un facteur du phénomène, mais l'obligation dans laquelle on se trouve généralement de détensionner le métal commande la mise en œuvre d'alliage à $C < 0,03\%$. (A des taux supérieurs il y a risque de précipitation de carbures au cours du traitement, d'où sensibilité possible à la corrosion intercrystalline, laquelle peut à son tour générer une fissuration transcristalline sous tension.)

- d) *État de surface* enfin. Toute irrégularité de surface peut engendrer ou plutôt localiser une corrosion sous tension, soit qu'elle agisse « per se » par l'hétérogénéité structurale qu'elle provoque (parachèvement grossier, meulage local), soit que le « défaut » ainsi créé joue le rôle de « strain raiser », soit encore qu'il constitue un endroit privilégié de concentration du réactif spécifique (par évaporation), soit enfin qu'il provoque localement des couples d'aération différentielle.

Un poli spéculaire si favorable aux phénomènes de passivation ne paraît pas modifier la cinétique du phénomène, s'il en retarde dans certaines conditions l'initiation. La passivation préalable ne paraît pas non plus être autre chose qu'une sécurité illusoire.

Nous ne prendrons pas position sur l'origine possible de cette corrosion. Pour les tenants de la *théorie mécanique*, le milieu n'intervient que pour créer l'amorce initiale (piqûres), la contrainte appliquée provoquant, elle, la rupture du film protecteur au fur et à mesure de sa cicatrisation. Pour les protagonistes de la *théorie électrochimique*, il y a d'abord rupture du film de passivation exposant un métal sous-jacent actif, anodique par rapport à l'ensemble de la surface, donc sensible à la dissolution. *L'interprétation structurale* enfin relie l'initiation de la crise de corrosion à la nature de la répartition des dislocations et à leur déplacement dans le réseau amenant des fissurations de la couche de passivation.

En conclusion, faute d'une théorie d'ensemble, force est de se baser sur des observations ou des faits expérimentaux et de conclure sur une base probabiliste.

Nous retiendrons, si nous éliminons a priori les alliages base Ni (base Ni alloys) commercialisés sous les étiquettes Hastalloys, Inconel, etc. :

1. Qu'à égalité de stabilité chimique, il y a moins de risque de mettre en œuvre des aciers ferritiques à basse teneur en Ni, du moins si l'origine de la corrosion est imputable aux ions OH^- à des températures de 250 et 300 °C.
2. Que la vitesse de propagation croissant au fur et à mesure que le niveau de contraintes s'approche de la limite élastique, il y a intérêt soit à dimensionner largement les organes dangereux, soit à mettre en œuvre des alliages à plus haute limite élastique.
3. Que la corrosion sous tension traduit en fait une instabilité locale de l'alliage au contact du milieu ambiant ; il y aurait lieu de préférer les aciers chimiquement plus réfractaires tels que les alliages NiCrMo, du moins en présence de Cl^- . Dans la même ambiance, l'école française a montré dans les mêmes alliages l'intérêt d'une teneur élevée en Si.

4. Qu'une attention toute particulière doit être apportée à la conception des formes des pièces dangereuses (strain raisers), au fini d'exécution (état de surface), à la présence de tensions internes irrégulièrement réparties soit d'origine mécanique, soit d'origine thermique, d'où nécessité des traitements de détentionnement préalable à la mise en service.

D. De ce catalogue des possibilités et des déficiences des alliages qui font l'objet de notre propos, nous retiendrons :

a) Pour les aciers dits ferritiques, une insuffisance nette de stabilité chimique qui leur interdit la plupart des applications possibles en génie chimique, mais un éventail assez large de propriétés mécaniques.

b) Pour les austénites, des potentialités certaines de réfractairité chimique en présence des milieux agressifs mais des possibilités plus limitées de mise en œuvre, du fait d'une limite élastique faible (20 hbars), du fait aussi, dans certains cas d'application, d'une propension marquée à la corrosion sous tension, corollaire d'ailleurs du niveau de leurs propriétés de résistance.

Si au cours de la jeunesse, dirions-nous, de ces FeNiCrMo chimiquement réfractaires, le spécialiste s'est intéressé en particulier à leur réponse aux agressions chimiques, depuis une quinzaine d'années, le physicien de la métallurgie a plutôt revu le problème sous l'angle structural, dans le sens surtout du relèvement des caractéristiques de résistance.

La motivation de cette évolution n'était certes pas d'élargir leur domaine d'application en génie chimique, mais bien de leur permettre de concurrencer avantageusement, dans la construction mécanique de pointe, certains alliages de mise en œuvre plus économique du simple fait de leur densité plus faible tout en étant chimiquement réfractaires aux atmosphères, à l'eau de mer, aux brouillards marins et aux embruns.

Quelles sont les possibilités de ces nouveaux alliages (et d'autres d'ailleurs) en génie chimique ? Tel est le but de cette note et la justification du titre que nous lui avons donné.

E. Pour relever les caractéristiques de résistance, trois solutions ont pu être adoptées. La première ne vise qu'à porter la limite aux environs de 35 hbars, une deuxième qui transforme, dirions-nous, les alliages FeNiCr austénitiques en des aciers à très haute résistance, une dernière enfin qui se contente d'amener les caractéristiques de résistance au niveau de 100 hbars avec une limite élastique de 70 à 90 hbars.

Passons rapidement en revue les principes structuraux appliqués dans l'un et l'autre cas et voyons leur répercussion sur la stabilité chimique de l'alliage obtenu.

1. L'une des techniques qui a été valorisée avec succès pour amener la limite élastique des alliages FeNiCr(Mo) au niveau de 30-35 hbars revient à provoquer par une balance judicieuse des éléments alphagènes (Cr, Si, Mo) et des additions gammagènes (Ni, Mn) une structure $\gamma + \delta$. Les caractéristiques de ductilité de la phase δ (c.c) étant nettement inférieures à celles de la phase γ (c.f.c), il en résulte un durcissement net comme le traduisent les courbes reprises figure 4. (Cette solution toutefois est surtout applicable aux moulages, la présence de phase δ n'étant pas toujours favorable à la déformation à haute température.) Du point de vue réfractairité aux milieux agressifs, certains ont voulu que, s'écartant ainsi de la sacro-sainte loi d'homogénéité, cette amélioration des caractéristiques de résistance se fasse aux dépens de la stabilité chimique.

La figure 5, extraite d'un de nos travaux personnels, oppose pour deux groupes d'alliages FeNiCrMo des grandeurs proportionnelles aux vitesses de corrosion dans les milieux H_2SO_4/H_2O et HCl/H_2O aux concentrations indiquées. Toutes choses égales, les alliages de chacune des deux séries diffèrent par leur teneur en Ni, donc par leur teneur en phase σ , les aciers homologues des deux séries par leur teneur en N_2 , c'est-à-dire aussi par la proportion de phase δ présente. L'examen critique de ce diagramme montre nettement que, sous l'angle stabilité chimique, la composition centésimale (ici le taux en Ni) l'emporte sur le facteur structural (ici teneur en δ).

Nous avons rappelé et d'autres l'ont démontré, que les alliages à structure $\gamma + \delta$ judicieusement balancés étaient insensibles à la corrosion intercrystalline par précipitation de carbure.

La figure 6, extraite du travail de Beek et Al., donne pour différentes nuances FeNiCrMo normalisées aux U.S.A. sous les étiquettes CF (18 Cr - 8 Ni), CFM (18 - 8 - 2,5 Mo), CE (29 — 9) une idée de leur résistance à la corrosion sous tension après exposition de 8 heures aux condensats d'une solution à 875 ppm de NaCl portée à 200 °C.

L'avantage va aux nuances les plus riches en phase δ .

La solution proposée est donc intéressante tant sous l'angle caractéristiques physiques que sous celui de la stabilité chimique quel que soit le type de corrosion pris en considération.

2. Une seconde technique, moins popularisée, mais apparemment aussi efficace, consiste, tout en maintenant la composition centésimale de base, à forcer le taux en N_2 aux environs de 0,15-0,20 % et de valoriser ainsi le durcissement de solution solide qu'il provoque (figure 7).

Nos essais personnels ont confirmé ce point de vue, avancé d'ailleurs par certains spécialistes.

Sur des nuances du type 304 L et 316 L sans traitement thermique particulier, nous avons relevé, à 20 °C, les valeurs suivantes pour la limite élastique (σE 0,2 %) exprimée en hbars.

Nuances	N_2 0,03 %	N_2 0,18 - 0,22 %
304 L	17,5	30 — 32
316 L	18 —	31 — 34

Cette élévation du σE se maintient d'ailleurs aux températures élevées — à 400 °C par exemple, nous avons relevé :

Nuances	N_2 0,03 %	N_2 0,18 - 0,22 %
304 L	9 —	14 —
316 L	10 —	16 —

Au point de vue stabilité chimique, nous avons incidemment montré, figure 5, que l'addition de N_2 n'avait apparemment aucune incidence sur la corrosion généralisée dans des milieux aussi actifs que les solutions aqueuses de H_2SO_4 et HCl.

Après mise en solution à haute température, des sensibilisations jusqu'à 100 h à 650 et 700 °C ne nous ont pas montré de susceptibilité particulière à la corrosion intragranulaire tant dans le réactif de Strauß que dans celui de Huey.

Par contre, sous l'angle corrosion sous tension, l'addition de N_2 ne paraît pas corriger sensiblement les insuffisances observées couramment sur les nuances 304 L et 316 L. D'aucuns prétendent même lui reconnaître une influence défavorable.

3. Nous avons déjà esquissé sommairement les principes structuraux qui sont à la base des aciers dits inoxydables à très haute résistance.

L'alliage est d'abord amené à l'état martensitique soit par trempe conventionnelle, soit par conditionnement de la solution solide mère (nous expliciterons ce terme dans un instant) soit par sous-refroidissement jusqu'à des températures aussi basses que 173 °K, soit par écrouissage au-delà de 50 %, soit enfin par une combinaison de 2 ou plusieurs de ces manipulations.

Il subit alors au cours d'un revenu à 450-475 °C un durcissement secondaire ayant son origine soit dans une précipitation cohérente d'une phase étrangère, soit dans une transformation ordre-désordre.

Surtout outre-Atlantique, chaque firme productrice d'alliages spéciaux a popularisé une nuance dont les sigles sont aujourd'hui connus de la plupart d'entre nous.

Il serait vain de vouloir les rappeler dans une énumération fastidieuse. Retenons-en trois parmi les plus connus, nous avons cité le 17/4/PH, le 17/7 PH et le 15/7/Mo — leurs compositions chimiques nominales sont d'ailleurs reprises au tableau 2 et les manipulations thermiques préconisées, au tableau 3.

Si on oppose composition nominale et traitement thermique proposé, on remarquera que si l'analyse du 17/4/PH est balancée pour donner par simple refroidissement à l'air à partir d'une température d'austénisation relativement élevée, une martensite, les deux autres nuances exigent, pour être amenées à cet état structural, soit un conditionnement, soit un écrouissage. Le traitement de conditionnement peut être :

- a) *État R*, une précipitation quasi totale de la phase carbure à 750/760°, le C et le Cr ainsi soustraits à la matrice la déstabilisent et lui permettent par refroidissement normal de se transformer quasi totalement en martensite. Toutefois, ce traitement conduit à une précipitation intercrystalline qui ne peut qu'être défavorable aux caractéristiques de ductilité.
- b) *État F*, précipitation partielle et vers 950° de la phase carbure produisant une certaine destabilisation de γ , relevant son point M_s sans le porter au-dessus de l'ambiante, le sous-refroidissement en dessous de M_s provoquant une transformation martensitique par germination et croissance.

L'écrouissage définissant l'état *E* relevant virtuellement le point M_s , provoque pour un taux important de déformation la transformation $\gamma \rightarrow \alpha'$ à la température ambiante.

Une fois la martensite obtenue, laquelle postule une balance judicieuse CrNiMo évitant à la fois des proportions importantes de δ et une austénite trop stable, le revenu va provoquer le durcissement escompté. Nous n'épiloguerons pas ici sur le processus même de la réaction. Disons que les éléments directeurs sont : pour le 17/4/PH le Cu et le Nb, pour le 17/7/PH l'Al, pour le 15/7/Mo l'Al et peut-être le Mo.

Ce traitement de durcissement, qui atteint son efficacité maximale vers 450-475 °C, conduit à des ductilités faibles et parfois des sensibilités excessives à l'effet d'entaille. C'est la raison qui milite parfois pour surveiller ces alliages, traitement au terme duquel on gagne en ductilité ce que l'on perd en caractéristiques de résistance (ne s'applique généralement qu'après conditionnement à 760 °C).

Nous rassemblons au tableau 4 les caractéristiques mécaniques optimales soit au maximum de durcissement (A), soit à l'état maximal de survieillissement (B), soit enfin aux caractéristiques optimales de ductilité après normalisation (C).

Si intéressantes que paraissent les caractéristiques physiques de ces nuances, elles appellent certaines critiques qui, dans le domaine qui nous intéresse, en restreignent la mise en œuvre.

- a) *Manipulations thermiques* (ou autres). Si celles du 17/4/PH sont classiques, celles prévues pour les austénites instables appelant soit des sous-refroidissements, soit des écrouissages importants, portent en elles de sérieuses limitations quant au volume des organes de machines à réaliser et à l'économie de la fabrication.
- b) *Résistance à la corrosion*. La transformation $\gamma \rightarrow \alpha'$ d'une part, l'hétérogénéité chimique et structurale née du durcissement, de l'autre, peuvent faire craindre une stabilité chimique se comparant plus à celle d'un 18 % Cr qu'à celle d'une austénite de la famille des 18/8.

Nous avons dès lors comparé dans toute une gamme de milieux agressifs le comportement des 17/4/PH, 17/7/PH et 17/7/Mo sous leur état de dureté maximale, d'une part à celui d'un acier martensitique à 17 Cr - 2,5 Ni (AISI 431), à une austénite du type 18/8 d'autre part (AISI 304). Les résultats de ces essais sont rassemblés en graphique à la figure 8.

Dans les *acides forts*, il se confirme que les trois nuances inoxydables à haute résistance sont malheureusement plus proches du 17 % que du 18/8.

Dans les *milieux d'agressivité modérée ou faible*, le 15/7/Mo, grâce à sa teneur en Mo, offre une résistance équivalente, parfois même supérieure, à celle du 18/8 ; le 17/4/PH, grâce à sa teneur en Cu, quoique moins bon que le 18/8, se compare favorablement au 17 Cr/2,5 Ni ; quant au 17/7/PH, sa résistance à la corrosion est inférieure non seulement à celle du 18/8 mais aussi parfois à celle du 17 Cr/2,5 Ni.

Ces alliages étant martensitiques, il ne semble pas que la corrosion intercrystalline par précipitation de carbure soit à craindre, sauf peut-être après conditionnement à 760 °C.

De l'avis de certains, du fait de leur limite élastique élevée, ces nuances seraient moins sensibles à la corrosion sous tension dans des milieux tels que l'eau de mer ou les atmosphères marines. Les essais auxquels nous avons procédé et dont nous présentons quelques résultats à la figure 9 confirment qu'il en est bien ainsi tout au moins dans une solution saturée et bouillante de $MgCl_2$.

4. La troisième technique mise à profit pour augmenter les caractéristiques de résistance des alliages base Fe réfractaires aux agressions chimiques se limite à les amener, avec toutes les garanties de sécurité de mise en œuvre d'un acier de construction de qualité, au niveau de 300 HBN de dureté ; elle lui conserve toutefois la stabilité chimique d'une nuance dont la composition tomberait dans les fourchettes analytiques d'un AISI 316.

Nous avons incidemment rappelé que les ferrites à plus de 14 % Cr accusent, après revenu plus ou moins prolongé à 450 — 475 °C, un durcissement joint d'ailleurs à une fragilisation assez nette.

L'origine structurale de ce phénomène secondaire a été longuement étudiée et les spécialistes hésitent toujours à lui donner une interprétation théorique.

Retenons qu'il s'observe surtout dans les nuances sensibles à la précipitation de phase σ à plus haute température, ce qui postule dans le cas présent, une teneur en Cr de 24 % au moins et que certains éléments, en particulier le Mo et le Cu, exagèrent l'amplitude du phénomène.

En balançant la composition centésimale et, en particulier, les éléments gammagènes (Ni, Cu, C, Mn) et alphagènes (Cr, Mo), on parvient assez facilement à une nuance dans laquelle une phase γ continue insensible au durcissement et durcie ultérieurement assure la ductilité, une phase α pratiquement discontinue gouverne les caractéristiques de résistance.

Cet acier au CrNiMoCu développe ainsi après mise en solution au delà de 1 050 °C, trempe à l'eau et revenu à 475 °, les caractéristiques de résistance suivantes :

$\sigma_R = 90/110$ hbars — $\sigma_{12}(0,2) = 70/90$ hbars — $A\% > 10$ — Résilience Mesnager > 6 da J/cm² c'est-à-dire, comme nous le disions plus haut, celle d'un bon acier de construction, avec en plus, caractéristique particulière et importante pour la mise en œuvre de ces nuances, une insensibilité totale au grippage, même dans les conditions les plus sévères.

Du point de vue chimique, la figure 10a traduit les limites de stabilité relative, compte tenu des concentrations et températures, et ce, en comparaison avec une nuance type 316 dans les milieux H_2SO_4 - H_2O . Les figures 10b, 10c et 10d permettent la même comparaison pour des solutions d'HCl, d'acide formique et d'acide acétique.

Quoique les ordres de grandeur soient respectés, l'avantage se dessine quand même vers cette nuance à haute résistance, grâce d'ailleurs à la présence de Cu. Il se maintient naturellement dans les acides à constante de dissociation plus faible (acide formique, acide acétique, etc) ; dans le HNO_3 bouillant on a relevé des valeurs aussi basses que 0,15 — 0,24 — 0,29 — 0,30 — 0,19 g/m²/h au cours des 5 périodes successives de l'essai Huey exécuté suivant les normes ASTM.

Du fait de sa teneur en Cr, de sa structure biphasée, il est insensible à la corrosion inter-cristalline.

Sa haute limite élastique lui confère une insensibilité à la corrosion sous tension. La figure 11 permet de comparer son comportement dans une solution saturée et bouillante de $MgCl_2$ à celui de deux nuances 100 % austénitiques, l'une titrant 18 % Cr - 10 % Ni ; l'autre 25 % Ni - 21 % Cr - 4 Mo - Cu.

- F. Le moment est venu de conclure.

1. L'évolution de la technique des alliages ferreux résistant à la corrosion s'est, au cours de ces dernières années, marquée par une amélioration de leurs caractéristiques de résistance. Trois directions ont été choisies. Celle qui consiste à en faire des aciers à très haute résistance ; quelque nombreuses que soient les applications en construction métallique de pointe,

en génie chimique, leur mise en œuvre se limite à quelques milieux d'agressivité faible c'est-à-dire sans grand intérêt pratique.

Restent alors les relèvements « modérés » de limite élastique par l'addition de N₂ ou par des proportions judicieuses de phase δ éventuellement durcie tant par des additions de Mo et Cu que par un traitement thermique particulier.

Le durcissement est suffisant soit pour limiter ou supprimer le risque de corrosion sous tension, soit pour augmenter la sécurité de mise en œuvre pour la réalisation de certains organes de machines, soit encore pour conférer à la pièce réalisée une certaine résistance à l'usure superficielle.

2. Aux plus hautes températures, aux concentrations les plus dangereuses, au contact des solutions les plus agressives, les alliages base Fe ont des faiblesses qu'il serait vain de nier ; heureusement, certains alliages base Ni titrant 20 % de Cr et jusque 30 % Mo viennent les relayer avec succès. La figure 10 donne une idée de leur potentialité.

Quand nous aurons dit que ce sont ces derniers les seuls à être insensibles à la piqûration par les milieux chlorurés oxydants ainsi qu'à la corrosion sous tension, nous aurons esquissé un crayon très imparfait toutefois de leur stabilité chimique ; sous certaines conditions cependant ils sont sensibles à la corrosion intercrystalline, en particulier après soudure, d'où nécessité de traitement thermique après assemblage.

3. Nous n'avons qu'incidemment parlé de la tenue des alliages base Fe à l'usure par abrasion et érosion. On sait que celle-ci postule la présence, dans une matrice plus ou moins ductile et chimiquement stable, de particules à haute dureté minéralogique, tels les carbures.

On a mis en œuvre, avec succès d'ailleurs, des fontes titrant, à côté de 25/30 % Cr jusqu'à 1 % C, la stabilité chimique de la matrice étant améliorée par des additions de Mo. Toutefois, leur utilisation économique se limite au contact de milieux d'agressivité assez modérée. Le rechargement par alliages durs de la famille des stellites conduit à des surfaces résistant remarquablement à l'usure mais se détruisant parfois rapidement par corrosion.

Par contre, certains NiCrMo donnent des dépôts résistant à la fois aux deux types d'agression superficielle par formation, dans la structure de solidification, de composés définis NiMoW intrinsèquement durs.

L'alliage FeNiCrMoCu dont nous avons étudié les caractéristiques après durcissement à 475 °C, peut être, lui, amené à des duretés supérieures à 400 HBN par transformation complète de la phase ferritique en $\gamma + \sigma$. L'incidence sur la corrosion généralisée est quasi nulle, sauf dans le NHO₃ bouillant et en général en présence de réactifs oxydants, l'amélioration de la résistance à l'usure (ou à la cavitation) est certaine, malheureusement la fragilité qui en est le corollaire en limite notablement la mise en œuvre.

Tableau 1

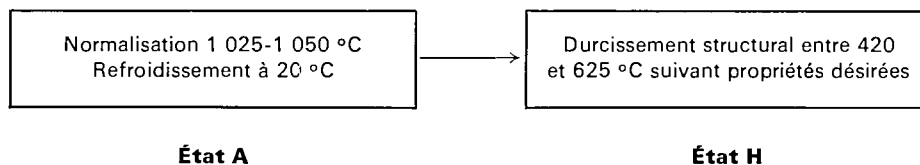
Aciers à haute résistance – Compositions nominales

Rep.	C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	Al	Cu	Nb
(17/4/PH)	0,07 max.	1,00 max.	1,00 max.	3/5	15,5/17,5	—	—	3/5	0,15/0,45
(17/7/PH)	0,09 max.	1,00 max.	1,00 max.	6,5/7,7	16/18	—	0,75/1,50	—	—
(18/7/Mo)	0,09	1,00 max.	1,00 max.	6,5/7,5	14/16	2/3	0,75/1,50	—	—

Tableau 2

Traitements thermiques préconisés

17/4/PH



17/7/PH et 15/7/Mo

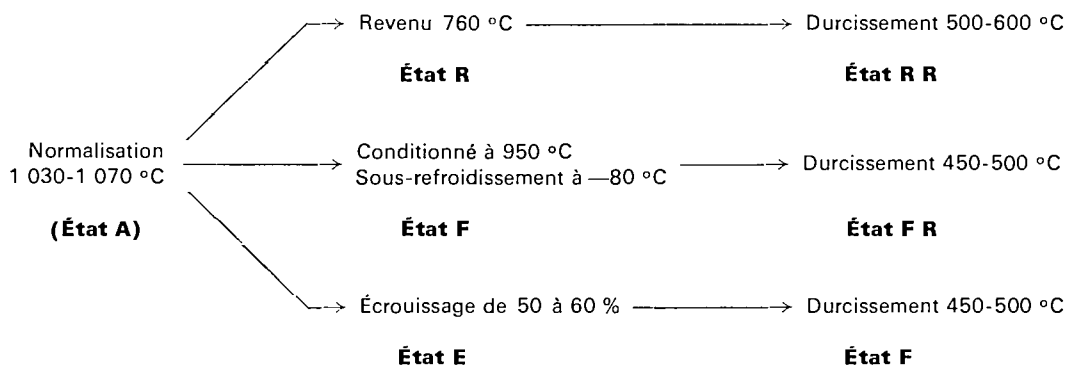


Tableau 3

Caractéristiques mécaniques types des aciers inoxydables à durcissement structural

	Nuance	État	σ_R hbars	σ_E hbars	A %	Rc
A	17/4/PH	H 500	135	126	10	43
	17/7/PH	FR 475	160	154	6	46
		ER 475	185	182	2	53/55
15/7/Mo	FR 500	155	130	5	45	
		ER 500	190/210	180	1	54/56
B	17/4/PH	H 625	80	70	20	27
	17/7/PH	FR 600	120	110	9	
	15/7/Mo	RR 600	110	100	10	
C	17/4/PH	État A	95-105	75-85	12	
	17/7/PH	État A	80-90	25-30	35	
	15/7/Mo	État A	80-90	35-45	25	

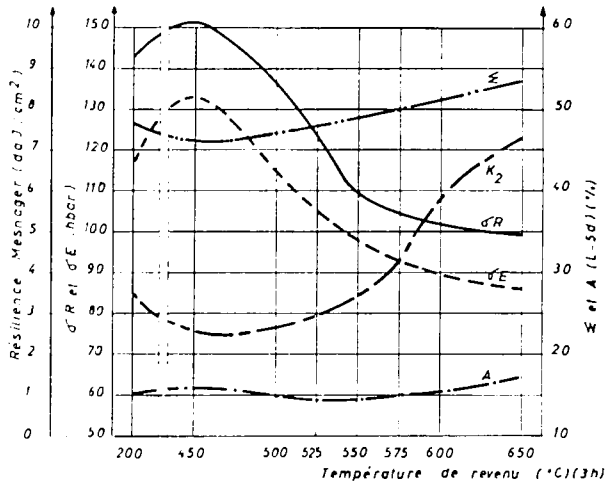


Fig. 1 — Caractéristiques mécaniques d'un acier martensitique à 0,15 % C - 16/18 % Cr — 2/3 % Ni. Trempe air 1000 °C

Fig. 2 — Domaines de stabilité comparés de trois nuances inoxydables classiques

- 1 — 17 Cr — 25 Ni : Martensitique
 - 2 — 18 Cr — 8 Ni : Austénitique
 - 3 — 21 Cr — 25 Ni — 4,5 Mo — Cu : Austénitique
- (vitesse de corrosion admise $\leq 0,5$ mm/an)

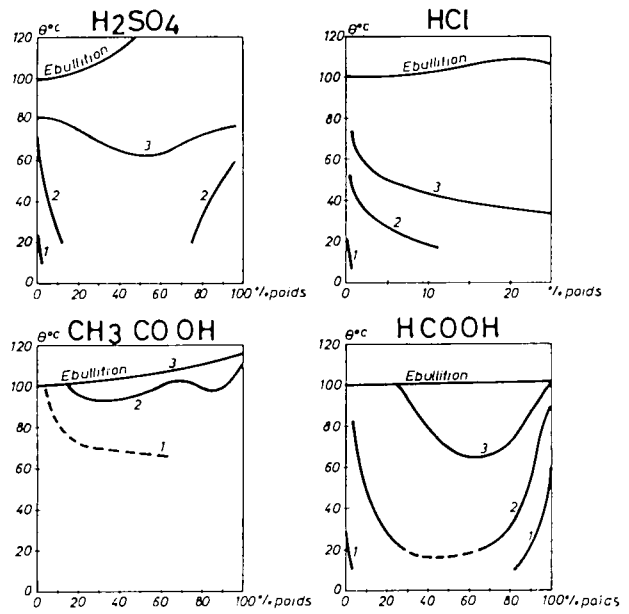
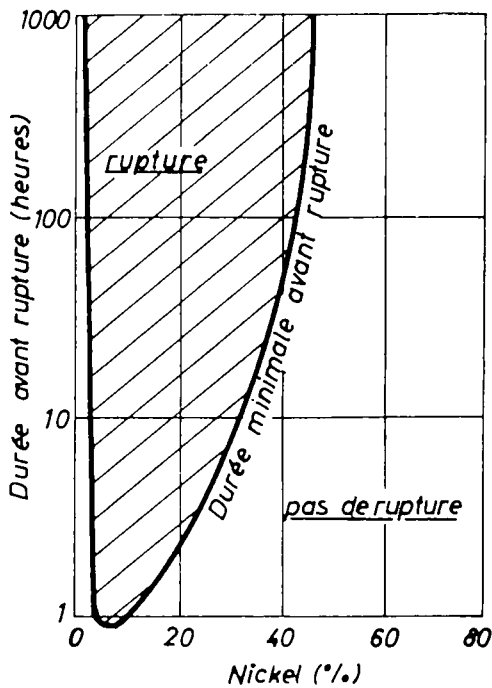


Fig. 3 — Influence de la teneur en nickel sur la résistance à la corrosion sous tension dans $Mg Cl_2$ saturé et bouillant (Copson).



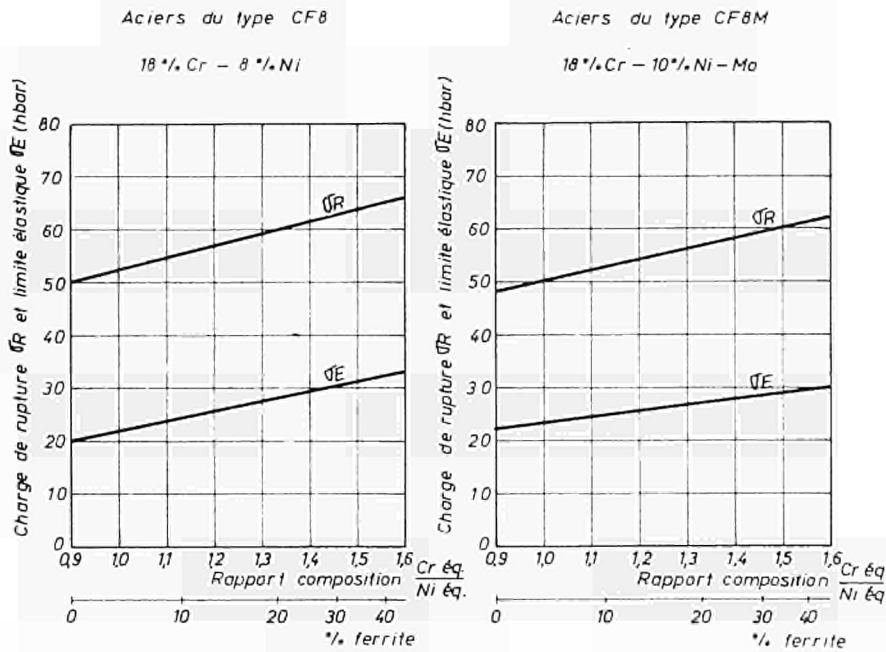
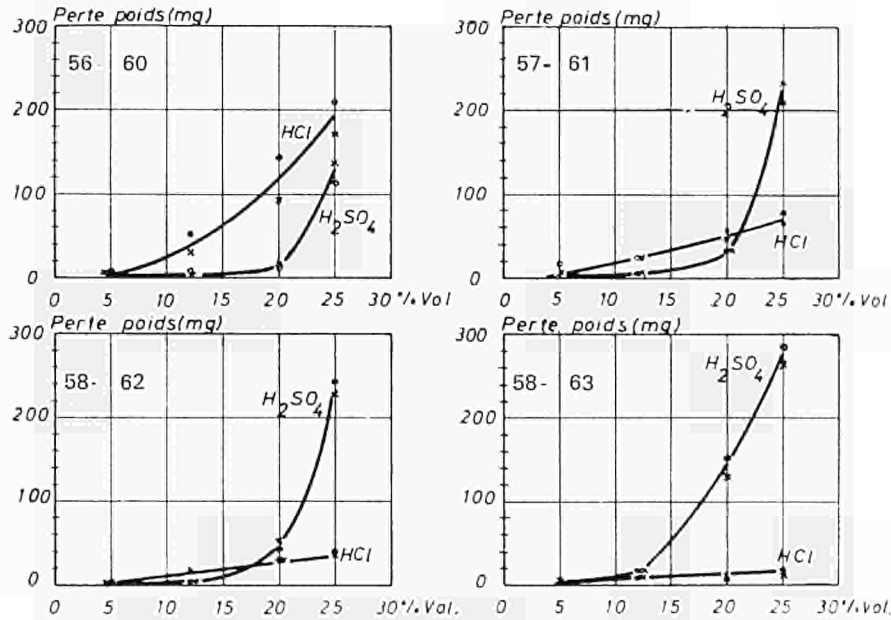


Fig. 4 — Influence de la proportion de ferrite sur les caractéristiques moyennes de traction des aciers inoxydables moulés austéno-ferritiques (Beck - Schoefer, Flowers, Fontana - 1965)



Repère	Ni	Cr	Mo	Repère	Ni	Cr	Mo	N
56	8,45	19,70	2,75	60	8,45	20,30	2,50	0,11
57	9,50	18,90	2,75	61	9,25	19,60	2,50	0,10
58	10,50	17,60	3,10	62	10,40	18,30	2,50	0,11
59	13,80	15,80	2,50	63	13,20	16,60	2,50	0,14

Fig. 5 — Influence de la teneur en Ni, Cr et N sur la résistance à la corrosion d'alliages Fe, Ni, Cr

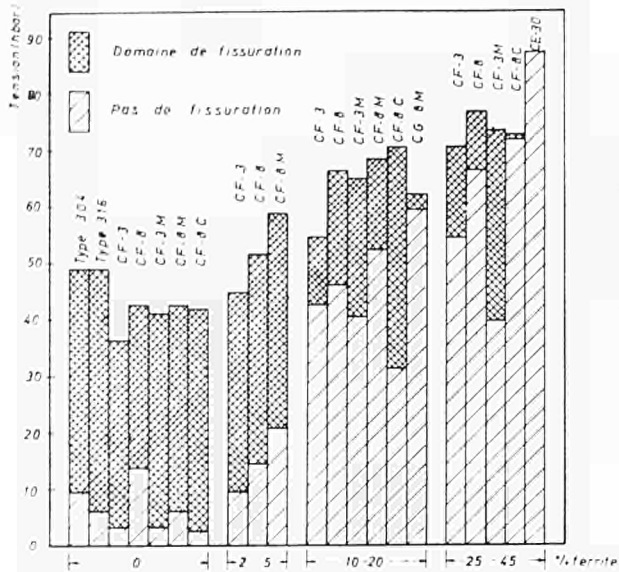


Fig. 6 — Limites élastiques de divers alliages à teneurs en ferrite différentes et niveau des tensions au-dessus duquel la corrosion sous tension a lieu en milieu chlorure (Beck - Schoefer, Flowers, Fontana - 1965)

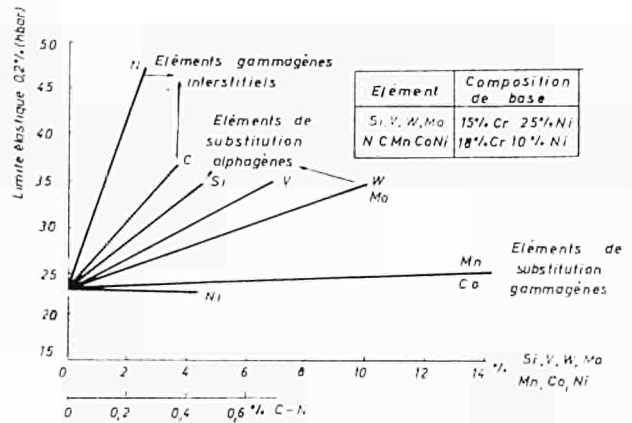


Fig. 7 — Durcissement par solution solide des austénites Ni - Cr (Llewelyn, 1965)

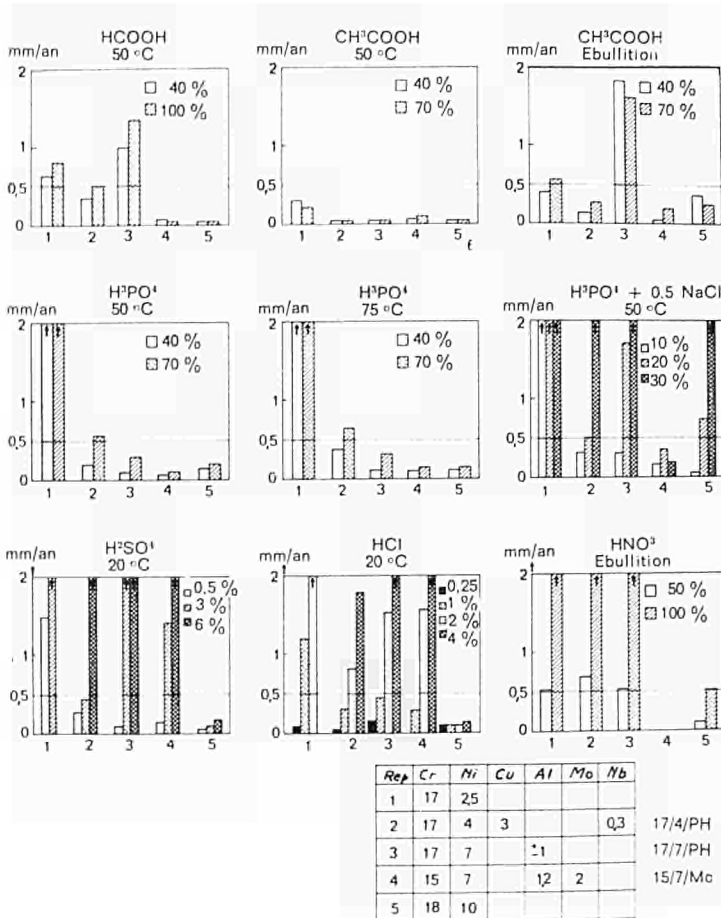


Fig. 8 — Stabilité chimique de quelques alliages à durcissement structural comparée à des alliages conventionnels. Durée de l'essai : 250 hr

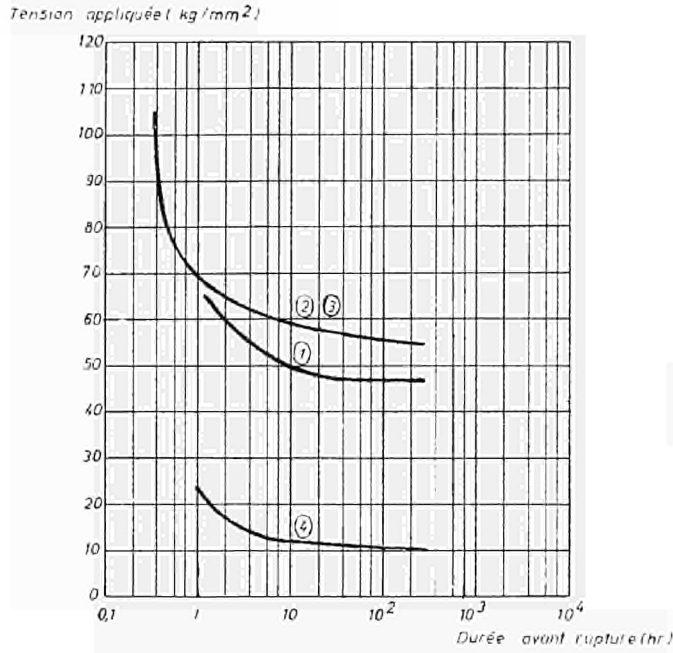


Fig. 9 — Résistance à la corrosion sous tension dans $MgCl_2$ saturé et bouillant

Rep	Acier	Charge de rupture (kg/mm ²)	Limite élastique (kg/mm ²)
①	17 Cr - 2,5 Ni	99	74
②	17-4- PH	136	118
③	17-7- PH	155	138
④	18 Cr - 10 Ni (AISI 304)	55	23

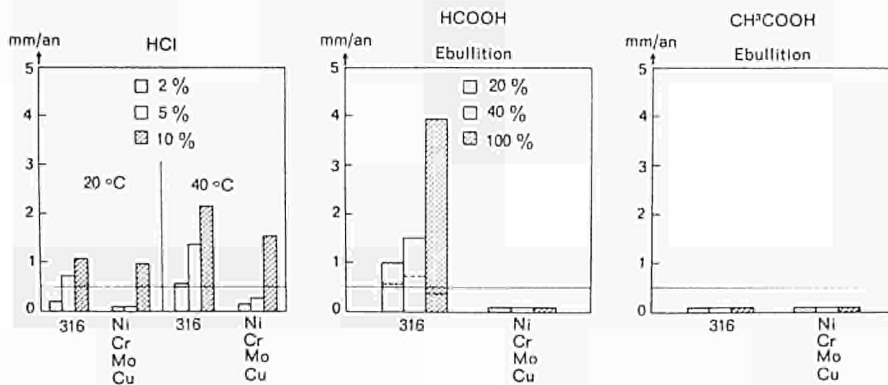
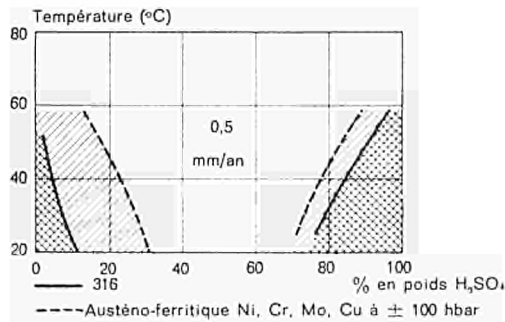
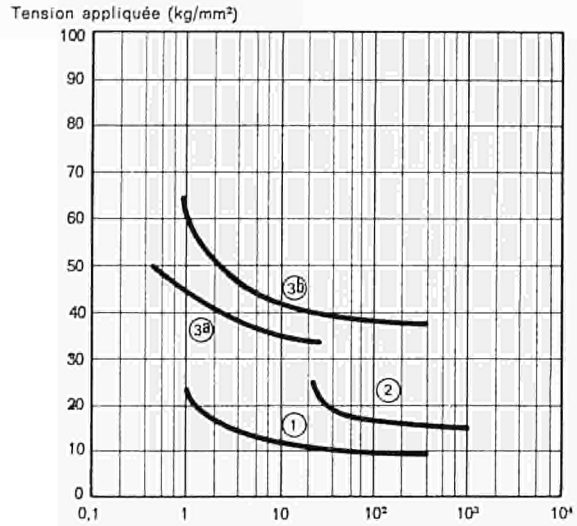


Fig. 10 — Stabilité chimique comparée de l'acier 316 et de l'acier austéno-ferritique au Ni, Cr, Mo, Cu à durcissement structurel



Durée avant rupture (hr.)

Rep.	Acier	Charge de rupture (kg/mm ²)	Limite élastique (kg/mm ²)
①	18 Cr - 10 Ni (AISI 304)	55	23
②	25 Ni - 21 Cr - 4 Mo + Cu	61	24
③a	Cr - Ni - Mo - Cu Mise en solution	70	50
③b	Durci	106	82

Fig. 11 — Résistance à la corrosion sous tension dans $MgCl_2$ saturé et bouillant

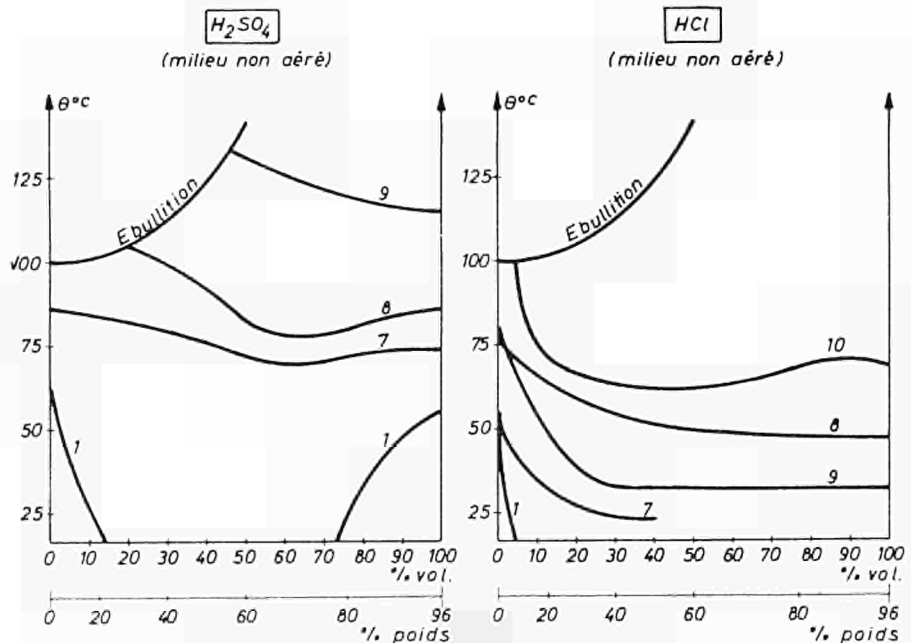


Fig. 12 — Domaines de stabilité comparés d'alliages base Ni avec deux nuances classiques d'aciers inoxydables austénitiques (vitesse de corrosion admise : 0,5 mm/an)

	Rep.	Ni	Cr	Mo	Cu
Aciers inoxydables	1	10	18	2,5	—
	7	25	21	4,5	3
Alliages Base Ni	8	Bal.	20	15	—
	9	Bal.	25	9	8
	10	Bal.	—	30	—

Beiträge und Stellungnahmen der Kongressteilnehmer
Communications et interventions des participants
Comunicazioni e interventi dei partecipanti
Bijdragen en gedachtenwisseling van de congresleden
Delegates' papers and comments

Remarks by Dr. T.P. HOAR

The improvement in resistance to stress corrosion "cracking" found in the hardened steels with higher yield point is important, and entirely in line with the mechanism of the stress corrosion "cracking" of stainless steels that we have proposed for many years. The "cracks" propagate (as may be demonstrated by electrochemical techniques) by the rapid anodic dissolution of the *yielding* metal at the advancing edge of each "crack", where the local stress is high; the "static", unstressed metal on the sides of the crack dissolves very slowly. Whether the anodic "exaltation" of the yielding metal is produced by brittle rupture of a brittle oxide film, or by ductile rupture of a very thin film of nickel, or by the enhanced activity of disarranged metal, alloys with higher yield strength will sustain higher nominal stresses before giving the yielding necessary to exalt the anodic dissolution of the advancing edge of a "crack".

Contribution by Mr R.W. STAEHLE

Special attention should also be paid to the question of stress at which alloys are tested. If the alloys are tested at the same absolute value of stress than an alloy having a higher yield strength will undoubtedly look much better than one having a lower yield strength. It is my general recommendation that alloys should be compared always at a given fraction of their yield strength.

Diskussionsbeitrag von Herrn W. SCHMIDT

Climax Molybdän Gesellschaft, Zürich

Die drei schwerwiegendsten Probleme bei der Anwendung rost- und säurebeständiger Stähle in chloridhaltigen Medien sind die Lochfraß-, Spalt- und Spannungsrißkorrosion. Die Einsatzfähigkeit der austenitischen rostfreien Stähle ist oft wegen ihrer Empfindlichkeit gegen Spannungsrißkorrosion in chloridhaltigen Lösungen begrenzt.

Die Beständigkeit der ferritischen Stähle vom Typ 4016 mit 17 % Cr gegen Spannungsrißkorrosion in Chloridlösungen dagegen ist bekannt. Ihre allgemeine Korrosionsbeständigkeit ist jedoch leider relativ gering.

Aus diesem Grund erschien es wünschenswert zu untersuchen (1) (2), in wieweit sich die Korrosionsbeständigkeit dieser Stähle durch Erhöhung des Legierungsgehalts verbessern läßt, ohne

gleichzeitig ihre gute Beständigkeit gegen Spannungsrißkorrosion zu beeinflussen. Zu diesem Zweck wurde der Einfluß von Zusätzen von Nickel und Molybdän zu vakuumerschmolzenen Versuchsstählen mit 17 bzw. 25 % Cr auf die Lochfraßanfälligkeit, sowie der Einfluß von Ni, Cu, Co und Mo auf das Spannungsrißkorrosionsverhalten der gleichen Stähle untersucht.

Zum Studium der Lochfraß- und allgemeinen Korrosion wurden potentiokinetische Messungen in Salzsäure bei 30 °C durchgeführt, wobei das Passivierungspotential, die kritische Passivierungsstromdichte und teilweise das Lochfraßpotential bestimmt wurden. Es wurde gefunden, daß Molybdän allgemein die Stabilität der Passivschicht erhöht und damit auch die Lochfraßbeständigkeit verbessert. Ein Vergleich des Polarisationsverhaltens der Stähle mit 17 % und 25 % Chrom deutet darauf hin, daß der Grad der Stabilität der Passivschicht, der durch einen gewissen Gehalt an Molybdän erzielt wird, auch vom Chromgehalt abhängig ist. Demnach ist das Verhältnis von Chrom zu Molybdän in erster Linie ausschlaggebend für die Stabilität der Passivschicht, im besonderen gegen Chloridionen. Ein Stahl mit 17 % Cr und 3 % Mo ist z.B. in einer normaler HCl bei 30 °C sowohl gegen Lochfraß- als auch Spaltkorrosion unempfindlich, während ein Stahl mit 25 % Cr und 3,5 % Mo in der gleichen Lösung einen vollständigen Passivbereich aufweist. Auch ein Halten bei einem Potential von +0,8 V während über 16 Stunden ergab keinerlei Tendenz der Stromdichte gegen Ende des Versuchs anzusteigen. Die Stromdichte lag vielmehr gegen Ende des Versuchs konstant bei 1×10^{-7} Amp/cm².

Ein Einfluß von Nickel auf die Lochfraßbeständigkeit der ferritischen Stähle konnte nicht festgestellt werden. Nickel und Molybdän senkten jedoch beide die kritische Stromdichte in sowohl Salz- als auch Schwefelsäure.

Um die Wirkung von Ni, Cu, Co und Mo auf die Spannungsrißkorrosionsbeständigkeit der Stähle mit 17 und 25 % Cr zu prüfen (3), wurden Biegeproben und flache, einachsige belastete Zugproben verwendet. Die Versuche wurden in kochender (140 °C) MgCl₂-Lösung durchgeführt.

Die Resultate dieser Arbeit zeigen eindeutig, daß drei Elemente, nämlich Nickel, Kupfer und Kobalt, die ferritischen Stähle gegen Spannungsrißkorrosion empfindlich machen können. Diese Empfindlichkeit kann nicht der Anwesenheit von Austenit zugeschrieben werden, da bei der Röntgenfluoreszenzanalyse keine Spuren von Restaustenit, auch in den Stählen die Martensit enthielten, festgestellt werden konnten.

Nickel scheint von den Elementen, die eine Empfindlichkeit gegen Spannungsrißkorrosion hervorrufen, das am wenigsten gefährliche zu sein. In einem Stahl mit 18 % Cr und 2 % Mo können ungefähr 1 % Ni toleriert werden, ohne daß sich ein nachteiliger Einfluß bemerkbar macht. Auf der anderen Seite muß der Kupfergehalt sehr viel niedriger gehalten werden. In der obenerwähnten Legierung reichen schon 0,37 % Cu aus, um diese empfindlich gegen Spannungsrißkorrosion zu machen. Außerdem treten Risse schon bei viel niedrigeren Spannungen auf, als bei den Stählen mit kritischem Nickelgehalt nötig sind. Bei gleichem Gehalt scheint Kupfer in seiner Wirkung ungefähr dreimal stärker zu sein als Nickel. Obwohl noch weitere Ergebnisse nötig sind, um diese Zusammenhänge zu bestätigen, sollte man doch versuchen, den totalen Gehalt an Nickel plus dreimal Kupfer $\leq 0,9$ % zu halten, um jedes Risiko auszuschließen.

Molybdän allein zeigte in diesen Untersuchungen keinen Einfluß auf die Standzeit bei der beschriebenen Prüfung. Molybdän scheint jedoch die nachteilige Wirkung des Nickels noch weiter zu verstärken, wenn beide gleichzeitig anwesend sind.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen offenbar folgende Schlußfolgerungen zu :

1. Ferritische rostfreie Stähle sind immun gegen Spannungsrißkorrosion in MgCl₂-Lösungen, solange ihre chemische Zusammensetzung sorgfältig abgestimmt ist.
2. Die Beständigkeit dieser Stähle gegen Lochfraß und allgemeine Korrosion kann durch Zusätze von Molybdän beträchtlich verbessert werden, ohne ihre gute Spannungsrißkorrosionsbeständigkeit nachteilig zu beeinflussen.

Diese Stähle erscheinen daher besonders für den Einsatz in chloridhaltigen, natürlichen Wassern geeignet.

LITERATUR

- (1) A.P. Bond und E.A. Lizlovs : „Pitting Corrosion of Ferritic Stainless Steels“, ASTM Special Technical Publication 425 (1967).
- (2) A.P. Bond und E.A. Lizlovs : „Corrosion Properties of Highly Alloyed Ferritic Stainless Steels“, nichtpublizierte Arbeit, Climax Molybdenum Company of Michigan, Ann Arbor, Michigan.
- (3) A.P. Bond und H.J. Dundas : „Effect of Composition on the Stress-Corrosion Cracking of Ferritic Stainless Steels“, anlässlich der NACE Konferenz 1968, vom 18-22. März in Cleveland, Ohio, präsentiert.

Mr R.W. STAEHLE, Ph.D.
Associate Professor of Metallurgical Engineering
The Ohio State University
Columbus (USA)

Current status of stress corrosion cracking of single phase iron-chromium-nickel alloys

Introduction

The purpose of this paper is to summarize the current status of stress corrosion cracking in iron-chromium-nickel alloys exposed to aqueous environments with respect to : (a) the various alloy-environment systems which are susceptible to cracking and (b) the efficacy of various mechanisms proposed to explain cracking. The commercial alloys of particular interest are the austenitic stainless steels, Incolloys and Inconels. Compositions of important alloys are given in the following table. Specifically excluded is the stress corrosion cracking of very high strength alloys. Detailed aspects of cracking in the FeCrNi alloy system have been surveyed in a recent review by Latanision and Staehle. (1)

Aqueous environments in which FeCrNi alloys are susceptible to stress corrosion cracking

Chloride

The most well known and certainly the most frequently observed example of stress corrosion cracking is that of austenitic stainless steels in aqueous environments containing chloride. Important phenomenological trends have been well established for a number of years.

Increasing the nickel concentration decreases the tendency for iron and iron-chromium base alloys to crack with the maximum nickel concentration susceptible to cracking being in the range of 50 % for the Fe-20 Cr base alloys and a somewhat lower maximum of nickel being susceptible in Fe base alloys. (2-6)

Minor impurity elements have been shown to exert a profound influence on the course of cracking. In general, the group VB elements (N, P, As, Sb, Bi) have been shown to accelerate cracking; (7-13) the elements, carbon and silicon from group IVB, have been shown to promote resistance to cracking; (8, 9, 10, 14, 15) the platinum elements, when added as fourth components, accelerate cracking. (7, 16) Of the other minor alloy additions probably molybdenum has been the most widely investigated owing to its ubiquity in alloy steels and its well known effect in increasing the resistance to pitting of the 18-8 stainless steels. Contrary to its beneficial effect in preventing pitting, molybdenum below 3 % causes generally a substantial reduction in stress corrosion lifetime. (14, 17)

Alloy structure is generally not decisive but can exert significant influences. The effect of grain size has been studied by several investigators who have shown that increasing grain size decreases the resistance to cracking but the effect is not significant. (18, 19) Prestrain effects have been studied by a number of investigators but have been studied best by Hines. (20) The general effect of prestrain is, at prestrains less than about 7-15 %, to decrease resistance to cracking ; at higher prestrains resistance to cracking is increased.

Sensitization (1) of Type 304 lowers its resistance to cracking in chloride environments and causes the cracking to become intergranular. (21, 22)

(1) Sensitization is the formation of chromium-iron carbides at grain boundaries of stainless steels when heated in the temperature range 480-870 °C.

Chemical Composition Limits and Ranges for Stainless Steels

Designation or Type Number	C	Mn max.	Si max.	P max.	S max.	Cr	Ni	Other Elements
304	0.08 max.	2.00	1.00	0.045	0.030	18.00-20.00	8.00-12.00	
310	0.25 max.	2.00	1.50	0.045	0.030	24.00-26.00	19.00-22.00	
316	0.08 max.	2.00	1.00	0.045	0.030	16.00-18.00	10.00-14.-0	Mo : 2.00-3.00
Inconel 600	.04 max.	.20	.20		.007	15.8	76.0	7.20 Fe
Inconel 625	.05 max.	.15	.30		.007	22.0	61.0	E Fe, 4 Cb, 9 Mo
Inconel 718	.04 max.	.20	.20		.007	19.0	52.5	18.0 Fe, 160 Al, .80 Ti 5.2 Cb, 3 Mo
Incoloy 800	.04 max.	.75	.35		.007	20.5	32.0	46.0 Fe, .30 Cu
Incoloy 825	.03 max.	.65	.35		.007	21.5	41.8	30 Fe, 1.80 Cu, 0.15 Al, 0.90 Ti, 3.0 Mo

Environmentally, the most important effects are related to the temperature, stress, chloride concentration, the pH, other reducible species, the cation, and phase of environment. Cracking tendency is relatively insensitive over a relatively wide range of chloride concentration. Temperature is a more potent variable. Only when the chloride concentration is relatively dilute are there effects which cannot be intuitively surmised. Frey and Staehle (23) have shown that, in dilute chloride solutions, on the order of 10 ppm or less, cracking is stifled as the temperature is increased above 200 °C. Such a result is ascribed to the effect of the oxide film on resisting slip step emergence. As the temperature increases, the rate of oxide film growth increases and, with the relatively low chloride, maintains its structural integrity.

The effect of stress on time to cracking has been found to follow semilogarithmic dependence of log time vs. stress. A relatively steep slope is observed above the yield stress and a much shallower slope is observed below the yield. (20) The minimum stress at which cracking will occur depends on factors such as alloy content, chloride concentration, and other environmental species.

The question of pH and other reducible species, such as oxygen, should be considered together. In boiling MgCl₂ solutions several investigators (24) have shown that hydrogen is evolved during the propagation of cracks. This intimates that the reduction process associated with crack propagation in boiling MgCl₂ solutions is hydrogen ion reduction. In neutral solutions at relatively more dilute chloride concentrations in autoclave experiments the general trend is for cracking to be stifled with lowering of oxygen. (25) At very low oxygen concentrations, cracking in neutral solutions is completely stifled. It appears that oxygen concentration must be lowered below 0.1-0.01 ppm to prevent cracking. This can be accomplished only with sulfite additions. (5) Thus, it may be concluded that the roles of oxygen and hydrogen ions are the same. At lower pH hydrogen ions are the primary reducible species; at higher pH the concentration of hydrogen ions is not sufficient and the presence of oxygen is required as a reducible species. In general, the effect of the various cations is not decisive and the mode of their influence appears to follow the respective effects on pH. While the phase of the environment is not of fundamental significance, wetting and drying conditions are known to accelerate cracking significantly; accordingly, particular care should be taken when starting up or shutting down equipment to assure that surfaces are not repeatedly subjected to wetting and drying.

Caustic

FeCrNi alloys are subject to stress corrosion cracking in higher pH solutions. There is relatively little fundamental work on this system. Important phenomenological trends are as follows.

Increasing the nickel concentration decreases the tendency to cracking although cracking in alloys up to compositions of that of Inconel-600 still occurs, the cracking of pure nickel is generally not observed. Cracking can be intergranular or transgranular with the latter favoured by low carbon content and high caustic concentrations. (26-31)

The caustic (as NaOH) concentration below which cracking will not occur is the range 0.1 to 1 % for tests at 330 °C (32). KOH and LiOH appear to be less aggressive than NaOH. Wheeler and Howell have shown that cracking can be inhibited by the addition of Na_3PO_4 when the $(\text{Na}_3\text{PO}_4)/(\text{NaOH} + \text{KOH})$ ratio is greater than 1.4.

Oxygen

FeCrNi alloys have been shown to crack intergranularly in the absence of chloride in the temperature range about 300 °C. Because of the phenomenological nature of work conducted to date, it is most useful to describe the results according to the laboratory which has conducted the investigation.

Work by the General Electric Company (33, 34) in connection with the development of cladding materials for boiling water reactors has found that Type 300 stainless steel and Incoloy 800 are susceptible to intergranular cracking at relatively high stresses and in single phase liquid environments containing 2-5 ppm oxygen produced by radiolytic decomposition. Information was obtained from irradiation experiments using tubes approximately 1 cm diameter containing VO_2 . As the U-235 fissioned forces were realized which caused the tubes to be strained tangentially. Cracking occurred only at the locations of highest strain (where U-235 fissioning was the greatest). Despite the fact that the residual manufacturing stresses were high enough to cause cracking at other locations due to chloride cracking, these lower stresses were not sufficient to cause the intergranular cracking.

Work by Coriou and co-workers (35, 36) has shown that intergranular cracking will occur in high nickel alloys (including Inconel-600) in environments where oxygen is in the range of 0.003-0.010 ppm. (1) At the oxygen concentration used, cracking did not occur in the austenitic stainless steels. Temperatures in these tests are in the 300 °-350 °C range. These experiments have also demonstrated that cracking will occur intergranularly in the high nickel alloys of normal purity and in alloys with low carbon concentration. Constant stress experiments cause a significantly greater proliferation of cracks than constant strain (three point loading) experiments. At these very low oxygen concentrations, cracking appears to be confined to the region of composition around Inconel-600.

Copson and co-workers (37, 38) have also investigated the cracking of alloys in pure water but as a function of oxygen additions and using crevice — U-bend specimens. They find generally that increasing the oxygen concentration increases the rate of intergranular penetration and that the presence of a crevice is necessary for cracking to occur. They found that Type 304 stainless steel as well as Incoloy-800 and Inconel-600 are susceptible to cracking.

In summary, the work of the Copson, G.E. and Coriou groups show susceptibility of FeCrNi alloys to intergranular cracking in the absence of chloride. A wide range of oxygen concentrations has been investigated with the highest being those investigated by Copson, intermediate by G.E. and the lowest being investigated by Coriou. In general, it appears that an increasingly broader range of alloys is susceptible to cracking as the oxygen concentration is increased. The importance of the crevice and oxygen concentrations suggest critical dependences of potential and reaction rates. The implications of this work are most important and mechanistic experiments should be pursued as expeditiously as possible.

(1) According to the authors these solutions were intentionally deaerated. However, a relatively small amount of oxygen is still present and these amounts can be shown to be sufficient to support propagation of cracks.

Lead

Copson and Dean (37) have shown that lead additions to high purity water will cause transgranular cracking in aerated water at 316 °C. To date this phenomenon has been investigated only to a limited extent and its generality has yet to be established. However, it should be emphasized that all previous cracking in high purity aerated water as described earlier is exclusively intergranular.

Other Environments

There is no systematic information available on the cracking of FeCrNi alloys in iodide or bromide containing solutions. The general consensus is that cracking does not occur in these environments. However at the present time it is more reasonable to conclude that cracking may in fact occur under certain conditions of pH and potential and the proper experiments have yet to be conducted.

Some work suggests that cracking occurs in relatively concentrated sulfuric acids (39, 40); however, additional confirmatory work is necessary to establish the significance of such observations.

Mechanistic models

The phenomenological aspects of the various cracking systems described above appear to belie a simple or unified mechanistic interpretation. This discussion will: outline the important uncertainties and paradoxes presented by the observed phenomenology; briefly describe the important mechanistic proposals; and finally assess the applicability of these theories to interpreting the diverse occurrences of cracking.

Paradoxes in Crack Morphology

Stress corrosion cracking has long been considered a somewhat simple phenomenon in that there existed a high degree of specificity of alloy-environment systems subject to cracking. A further degree of specificity could usually be ascribed to the transgranular or intergranular nature of cracking. Out of this background a number of elementary mechanistic models have been proposed for explaining stress corrosion cracking. Listed below are several examples of paradoxical observations which suggest that simple models for stress corrosion cracking may not be readily forthcoming (see the review by Latanision and Staehle for detailed discussions). (1)

1. The path of cracking in stainless steels shifts from transgranular to intergranular in a number of cases.
 - a. As the carbon content in solution treated alloys increases, cracking in caustic environments shifts from transgranular to intergranular.
 - b. As temperature is increased in KOH environments, cracking shifts from intergranular to transgranular above the melting point of the salt. In NaOH environments cracking is transgranular in superheat environments except when sodium silicate is added after which cracking is transgranular.
 - c. In water environments containing 0.1 gram per litre FeCl₂ in the temperature range 289-342 °C, Pickett and Nelson (41) have shown that cracking shifts from wholly transgranular to wholly intergranular as the temperature increases in the range studied.

- d. When type 304 is sensitized, it cracks predominantly intergranularly in many chloride environments despite the fact that the alloy does not corrode intergranularly when unstressed in the same environments.
 - e. In the oxygenated environments intergranular cracking will occur without chloride whereas transgranular cracking will occur when chloride is added. The chloride cracking appears to occur at stresses below that required for cracking in environments where only oxygen is present.
 - f. Increasing the nickel concentration in an Fe-20 Cr alloy to the range of 45 % promotes intergranular as well as transgranular cracking in relatively high purity alloys according to unpublished work by Staehle.
2. In the Inconel-600 alloy both transgranular and intergranular cracking are observed.
 - a. The addition of lead causes both intergranular and transgranular cracking depending on the heat treated condition of the alloy.
 - b. Cracking is only intergranular in the absence of lead; and the intergranular trend persists over a wide range of oxygen concentrations and the addition of chloride.

The above shifts in the transgranular and intergranular nature of cracking suggest paradoxical situations with respect to the applicability of the various mechanisms. For any mechanism to be entirely satisfactory, it must explain the above transitions in crack morphology.

Proposed Mechanisms

Mechanisms which have been proposed for stress corrosion cracking in the past several years have advanced somewhat in sophistication beyond the simple "electrochemical" or "electrochemical-mechanical" ones. However even in this more advanced state the mechanisms still provide no inherently clear predictions without the benefit of considerable empiricism. The important models will be described briefly.

1. *Dislocation Coplanarity*

Dislocation arrangement and motion are significant to stress corrosion cracking with respect to (a) emergence of slip steps on the surface and (b) pile-ups at internal barriers. Both phenomena increase in intensity and presumably in promoting stress corrosion cracking as dislocations are increasingly constrained to remain coplanar. Increasing coplanarity affects step emergence by making individual steps more discreet and sharp—thus promoting a cleaner rupture of the surface film. Likewise, increasing coplanarity promotes the formation of fracture nuclei at barriers as dislocations are constrained from cross slip. Various correlations of susceptibility to cracking with metallurgical factors presumed to promote coplanarity have been proposed—among these being stacking fault energy and ordering. Various authors have suggested several tentative correlations between these factors and susceptibility to stress corrosion cracking. (44-49)

The efficacy of correlation between incidence of stress corrosion cracking and factors correlating dislocation coplanarity seems questionable in view of the various nature of crack morphology, i.e., if a given dislocation mechanism were controlling it would seem unreasonable for the cracking mode to change from transgranular to intergranular. In this regard it is worth noting that transgranular cracking in chloride environments is observed in bcc as well as fcc alloys (providing they contain nickel) despite the ease of cross slip in the former. While there is strong evidence that slip step emergence is an important factor in the initiation and propagation of cracks in these alloys, it appears doubtful that factors affecting step emergence exert a controlling influence in alloy-environment couples which are susceptible to cracking. However, conditions for step emergence may affect

the transition between transgranular and intergranular crack morphology as suggested by Shimodaira. (48) It is noteworthy in this regard that many of the systems which favour intergranular cracking also favour stable film formation.

2. *Lattice Disarray*

Hoar and co-workers (49-53) have demonstrated on several occasions a correlation between susceptibility to cracking and the current density in straining electrodes polarized to selected potentials. Susceptible alloys exhibit significantly higher current densities than non-susceptible alloys. Hoar suggests that the high current density associated with a straining electrode is qualitatively similar to the situations which obtain at the base of propagating stress corrosion crack. Hoar has interpreted this accelerated dissolution as being associated with a higher internal energy associated with atoms in emergent slip steps. The dissolution would continue for a short distance until the more energetic atoms are dissolved. The process by which a susceptible alloy is distinguished from a non-susceptible one by this process is obscure. Presumably, the magnitude of increase in internal energy of an emergent atom should be relatively independent of the alloy. There exists some question as to the cause of the significant increase in current density of straining compared to non-straining material.

In view of the impressive correlations between the straining electrode experiments and susceptibility to cracking, this approach deserves additional serious consideration aimed at defining more clearly the detailed processes involved, for example, in distinguishing susceptible and non-susceptible alloys. Transitions between intergranular and transgranular cracking must also be explained.

3. *Adsorption Induced Crack Propagation*

The lack of applicability of popular models for cracking and the apparent specificity of alloy-environment couples which will crack have led Uhlig to propose the "stress-sorption" theory of stress corrosion cracking. (54) Simply stated, Uhlig proposes that propagation of a crack involves the preferential adsorption of certain ions which exert an influence permitting the metal bonds to be broken more easily. The specificity of cracking is then attributed to the fact that certain species in contact with specific metals exert these influences to greater or lesser extents.

Arguments against the adsorption proposal involve presumably well established examples of electrochemical dissolution process as evidenced by the potential dependence of cracking and the evolution of hydrogen from cracks advancing in specimens exposed to boiling $MgCl_2$.

Some specific support for the stress-sorption argument comes from the examination of fractographs of stress corrosion cracks. (55, 56) They exhibit little obvious evidence of dissolution processes and look rather like brittle cleavage (although similar patterns might also be produced during ledge dissolution).

In summary, the best direct evidence for the applicability of the stress-sorption model to the stress corrosion cracking of FeCrNi alloys is the fractographic evidence. The qualitative arguments based on specificity of ion-metal combinations are probably no stronger than opposing views arguing the primacy of electrochemical processes.

4. *Film rupture*

There are presently two variations on film rupture models. The original idea proposed and amplified by Logan (57, 58) involved rupture of the passive film, dissolution, and repassivation. The process would then be repeated. Details of such a model have been further amplified by Smith and Staehle. (59) Despite direct evidence of slip step dissolution from

studies of thin foils, there is no interpretation which permits prediction of the relative susceptibility of the various alloy-environment systems.

The second variation on film rupture mechanisms is that proposed by Forty and Humble (60) involving the build-up of a relatively thick film which is subsequently broken by the stress field at the tip of the advancing crack—the total progress of the crack being the summation of successive ruptures of the thick film. Such a film may be an oxide or a layer depleted of the more electrochemically active alloy species. Considerable success has been realized in applying this model to copper base alloys by a number of workers. (61) However, its applicability to FeCrNi alloys seems questionable since oxide films of the required thickness are not normally observed. This model has had its particular success in explaining intergranular cracks in alloys where the oxidation proceeds preferentially at grain boundaries.

5. Slip Step Enrichment

A convenient model for explaining the effect of nickel in the chloride cracking of FeCrNi alloys involves slip step emergence and the enrichment of nickel on the surface. Simply stated, the model proposes that nickel can become preferentially enriched on the surface. When a slip step emerges through such a surface, the material in the slip step, being lower in nickel, will dissolve until the dissolving surface is re-ennobled. This model suggests two important trends:

- 1) With increasing nickel should be progressively stifled as the composition of material in the slip step approaches that in the original enriched surface;
- 2) The addition of elements other than nickel but similar in nobility to the nickel should cause cracking in FeCr base alloys.

Both of these trends have in fact been realized. Increasing nickel above 50% in a Fe — 20% Cr alloy stifles cracking as already noted; and Bond, (62) Nielsen (63) and Kohl (64) have shown that additions of Cu as well as Ni to both ferritic and austenitic base alloys incites cracking. Unfortunately, this model does not fit with trends observed in the case of water-oxygen and water-lead environments.

6. Various Intergranular Processes

The prominence of intergranular cracking as already discussed causes one to ask about the various processes which may provide intergranular attack especially in homogeneous alloys.

Solute adsorption to grain boundaries is a well established process. Solute adsorption could possibly cause preferential dissolution due to differential dissolution or differential passivity. It would seem that the existence of such possibilities would be manifest in preferential dissolution at grain boundaries on unstressed metals but such is not the case for the systems described above where intergranular cracking is observed. The presence of adsorbed solutes at grain boundaries may also affect their effectiveness as pile-up barriers and consequently the trend for nucleation of microcracks. Such a process which would be significant to stress corrosion has yet to be demonstrated.

Grain boundaries being sites for accelerated diffusion may also permit rapid entry of environmentally furnished species such as hydrogen. The hydrogen may act in affecting mechanical integrity of the boundary or may act to stimulate dissolution processes. Again, the direct correlation of these ideas with trends in cracking has yet to be demonstrated.

Discussion

The earliest form of cracking in FeCrNi alloys was the intergranular corrosion of sensitized

stainless steel. (1) When the chloride cracking of austenitic stainless steels was first discussed in a serious paper by Hodge and Miller (65) the tenor of written discussion was that this phenomenon was transient and would surely not be of enduring significance. Events since 1940 have proved different and the alloy-environment combinations susceptible to stress corrosion cracking even in the FeNiCr system have proliferated. The following are presently of specific concern:

1. The cracking of non-sensitized alloys in relatively pure water without chloride suggests that stress corrosion cracking of FeCrNi alloys does not, in general, depend on specific ions. The fact that this type of cracking occurs at relatively higher stresses than chloride cracking suggests the mutual involvement of dislocation and dissolution processes. The higher stresses required for cracking in water-oxygen environments probably explains why intergranular cracking of these alloys is not an epidemic problem in industrial applications. Because of its technological importance and because of the present obscurity of the mechanism, investigation of this phenomenon deserves a major effort.
2. The cracking of alloys in environments to which lead is added is a similarly obscure process. The fact that lead tends to promote transgranular cracking suggests that different processes are operating than in the water-oxygen system. Of special concern are other possible species which will exert similar effects. A possible explanation for the effect of lead is to view it as a slip step enrichment process with external enrichment by the lead. Whether such an explanation is reasonable remains to be demonstrated.
3. Despite the commercial importance of cracking of a wide range of alloys in hydroxide environments no significant fundamental work has been conducted aimed at elucidating the mechanism. The shifting of cracking mode from intergranular to transgranular depending on carbon content, as well as on hydroxide concentration provides important clues which should be exploited. Presumably the basis for susceptibility to cracking in caustic environments is the solubility of the HFeO_2^- ion. The fact that the analogous nickel containing ion is not so easily produced (the Ni/ HNiO_2^- equilibrium potential is higher than that for iron) may be the reason for the progressive decrease in cracking tendency with increasing nickel.

The above suggests aspects of stress corrosion cracking which are not obviously predictable by present theories. Implied therein is the possibility of other such unpredictable occurrences of cracking.

From a practical point of view it must be clear that minimizing the chloride concentration is no longer a satisfactory procedure for eliminating the possible occurrence of cracking in FeCrNi alloys. Further, attention must be given not only to conditions which obtain during operation of an industrial process, but also to conditions which exist during construction of the system and pre-operational procedures. Attention to environmental problems tends to be lax at such times.

Acknowledgement

Support of the United States Atomic Energy Commission (Nuclear Technology Branch) for the author's research under contract AT (11-1)-1319 is acknowledged. The encouragement of J.M. Simmons and A. Van Echo of that organization is especially appreciated.

(1) While this intergranular corrosion is not legitimately a form of stress corrosion cracking it is often metallographically similar to the intergranular stress corrosion observed in water-oxygen systems.

BIBLIOGRAPHY

- (1) R.M. Latanision and R.W. Staehle: Conference of Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, The Ohio State University, Columbus, Ohio. Proceedings to be published by Plenum Press. September 1967.
- (2) H.R. Copson: *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, P. 247.
- (3) H.R. Copson: *First International Conference on Metallic Corrosion*, Proceedings, Butterworths, London, 1961.
- (4) M.A. Scheil: Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals, ASTM-AIME, 1945, 395.
- (5) P.D. Neumann and J.C. Greiss: *Corrosion* 19, 1963, 345t.
- (6) C. Edeleanu: *JISI* 173, 1953, 140.
- (7) F.S. Lang: *Corrosion* 18, 1962, 378t.
- (8) H.H. Uhlig, A. White and J. Lincoln Jr.: *Acta Metallurgica* 5, 1957, 473.
- (9) H.H. Uhlig and R.A. White: *Trans. ASM* 52, 1960, 830.
- (10) D. van Rooyen: *Proceedings of First International Conference on Stress Corrosion Cracking*, Butterworths, London, 1961.
- (11) D.A. Vaughn, D.I. Phalen, C.L. Peterson and W.K. Boyd: *Corrosion* 19, 1963, 315t.
- (12) H.H. Uhlig and J.P. Sava: Massachusetts Institute of Technology, Topical Report, 1966.
- (13) D.G. Tufanov: *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka Metallov*, April, 1964, 15.
- (14) J.G. Hines and E.R. W. Jones: *Corrosion Science* 1, 1961, 88.
- (15) J. Hochman and J. Bourrat: *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 255, Decembre 17, 1962.
- (16) J. Royuela and R.W. Staehle: unpublished results.
- (17) E. Barnartt, R. Stickler and D. van Rooyen: *Corrosion Science* 3, 1963, 9.
- (18) E.G. Coleman, D. Weinstein and W. Rostoker: *Acta Met.* 9, 1961, 491.
- (19) V.L. Barnwell, J.R. Myers and R.K. Saxer: *Corrosion* 22, 1966, 261.
- (20) J.G. Hines: *Corrosion Science* 1, 1961, 2.
- (21) L.R. Scharfstein and W.F. Brindley: *Corrosion* 14, 1958, 588t.
- (22) S.P. Rideout: *Second International Congress on Metallic Corrosion*, National Association of Corrosion Engineers, 1966, Houston, Texas.
- (23) J.W. Frey and R.W. Staehle: Accepted for publication in *Corrosion*.
- (24) S. Barnartt and D. van Rooyen: *J. Electro Chem. Soc.*, 108, 1961, 222.
- (25) W.L. Williams: *Corrosion* 13, 1957, 539t.
- (26) F.W. Pement: *Bettis Technical Review*, 1960, 112.
- (27) H.R. Copson: *Welding Jnl.* 32, 1953, 75s.
- (28) J.E. Truman and R. Perry: *Brit. Corr. Jnl.* 1, 1966, 60.
- (29) P.P. Snowden: *JISI* 194, 1960, 181.
- (30) V.P. Sidorov and A.V. Ryabchenkov: *Metallovedenie i Okralatka Metallov*, June 1958, 25.
- (31) Progress reports on High Power Density Program sponsored by Atomic Energy Commission at General Electric under Contract number AT(04-3)-361.
- (32) W.H. Arlt and S.R. Vandenberg: *Fuel Failure Examinations and Analyses in the High Power Density Program*, The General Electric Company, GEAP-4360.
- (33) E.A. Lees: *Analyses of Failure of Type 304 Stainless Steel Clad Swaged Powder Fuel Assembly*, General Electric Company, GEA-4400.
- (34) R.W. Staehle: *Investigation of Cracking in Stainless Steel Fuel Elements*, The Ohio State University Research Foundation, COO-1319-30.
- (35) H. Coriou, L. Grall, C. Mathieu and M. Pelas: *Corrosion* 22, 1966, 280.
- (36) H. Coriou, L. Grall, P. Olivier, H. Willermoz: *op. cit.*, ref. 1.
- (37) H.R. Copson, S.W. Dean: *Corrosion* 21, 1965, 1.

- (38) H.R. Copson and G. Economy: Accepted for publication in *Corrosion*.
- (39) E.V. Zotova: *Metallovedenie i Term. Obrabotka Metallov*, November, 1960, No 11, pp. 12-15.
- (40) Yu. S. Kuznetsova and G.L. Shvarts: *Metallovedenie i Term. Obrabotka Metallov*, August, 1960, No. 8, pp 53-56.
- (41) A.E. Pickett and W.B. Nelson: *Stainless Steel Failure Investigation Program*, Fifth Quarterly Progress Report, compiled by R.N. Duncan, GEAP 5194.
- (42) W.D. Robertson and A.S. Tetelman: *Strengthening Mechanism in Solids*, J.J. Harwood, ed., ASM, Metals Park, 1962.
- (43) P.R. Swann and J.D. Embury: *High Strength Materials*, Zackey, ed., Wiley and Sons, New York, 1965.
- (44) P.R. Swann: *Corrosion* 19, 1963, 102t.
- (45) H.W. Pickering and P.R. Swann: *Corrosion* 19, 1963, 373t.
- (46) D.L. Douglass, G. Thomas, W.R. Rosser: *Corrosion* 20, 1964, 15t.
- (47) K.C. Thomas, R. Stickler and R.J. Allio: *Corrosion Science* 5, 1965, 71.
- (48) S. Shimodaira: *op. cit.*, ref. 1.
- (49) T.P. Hoar and J.M. West: *Nature* 181, March 22, 1958, 35.
- (50) T.P. Hoar and J.M. West: *Proc. Roy. Soc.* 268, 1962, 304.
- (51) T.P. Hoar and J.C. Scully: *J. Electrochem. Soc.* 111, 1964, 348.
- (52) J.C. Scully and T.P. Hoar: *Second International Congress on Metallic Corrosion*.
- (53) T.P. Hoar: *op. cit.*, ref. 1.
- (54) H.H. Uhlig: *op. cit.*, ref. 1.
- (55) N.A. Nielsen: *op. cit.*, ref. 1.
- (56) M.R. Louthan: discussion to ref. 55.
- (57) H.J. Logan and R.J. Sherman: *Welding Jnl.* 35, 1956, 389s.
- (58) H.L. Logan: *J. Res. Nat. Bur. Standards* 48, 1952, 99.
- (59) T.J. Smith and R.W. Staehle: *Corrosion* 23, 1967, 117.
- (60) A.J. Forty and P. Humble: *Phil Mag.* 8, 1963, 247.
- (61) E.N. Pugh, J.V. Craig and A.J. Sedriks: *op. cit.*, ref. 1.
- (62) A.P. Bond: Paper presented at the Sixty-Ninth Meeting of the American Society for Testing Materials, Atlantic City, 1966.
- (63) N.A. Nielsen: *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, Interscience, ed. Rodin, New York, 1959, 121.
- (64) G. Riedrich and H. Kohl: *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* 108, 1963, 1.
- (65) H. Hodge and J. Miller: *Trans. ASM* 28, 1940, 25.

Beiträge und Stellungnahmen der Kongressteilnehmer
Communications et interventions des participants
Comunicazioni e interventi dei partecipanti
Bijdragen en gedachtenwisseling van de congresleden
Delegates' papers and comments

Intervention de M. M. POURBAIX

De nombreuses observations faites dans des cas de corrosion fissurante sous tension peuvent être expliquées si l'on admet que, par suite de formation d'oxydes insolubles dans les fissures, il se produit dans ces fissures une solution acide due à des phénomènes d'hydrolyse qui provoquent cette formation d'oxydes (¹).

Lorsque la solution corrodante est une solution chlorurée non tamponnée, cet acide est de l'acide chlorhydrique particulièrement agressif, en présence duquel la corrosion peut progresser avec une vitesse considérable. Je pense qu'un tel mécanisme est valable notamment dans le cas, dont l'importance pratique est considérable, de la corrosion fissurante sous tension d'alliages de titane-aluminium-vanadium, ainsi que d'acier à haute résistance et d'alliages d'aluminium.

Ce mécanisme, qui concerne la propagation des fissures, ne s'applique évidemment pas au stade de l'initiation des fissures, lorsque les phénomènes de diffusion sont tels qu'une acidification locale ne peut pas se produire, mais il s'applique à cette initiation dans le cas fréquent où les fissures s'amorcent sur des piqûres, lesquelles sont acides, elles aussi.

Remarks by Dr. T.P. HOAR

Staehe mentions that we have demonstrated in my laboratory that "Susceptible alloys exhibit significantly higher current densities than non-susceptible alloys". This is something of an understatement: for instance, susceptible iron-nickel alloys can show, under suitable conditions of yielding similar to those at the advancing edge of a propagating crack, and at the potentials found in "natural" stress corrosion cracking, anodic current densities 100 times greater than those shown by non-susceptible iron-nickel alloys (Ni > 45 %). Furthermore, the anodic "exaltation" caused by yielding at a high strain rate (ca 100 %/min) of a "susceptible" stainless steel may reach a factor of > 10,000—that is, an alloy that dissolves when static at a rate equivalent to an anodic current density of 10⁻⁵ A/cm², dissolves when yielding (at ca 100 %/min) although the potential remains the same, ca 0.05 V (normal hydrogen scale), and equal to that measured on a metal undergoing "natural" stress-corrosion "cracking".

(¹) Voir rapport technique RT. 157 du Cebelcor (août 1969).

We believe that the anodic exaltation of yielding metal may be caused by: (i) rupture of a *brittle* oxide film by the underlying ductile metal, (ii) ductile rupture of a very thin film of a metal more noble than the bulk of the alloy (Ni in stainless steels), (iii) failure of passivating oxide (or redeposited nobler metal) to reform on a yielding surface, (iv) enhanced electrochemical activity of disarrayed, yielding metal, either because more atoms are in "active" sites or (less probably) because each atom requires less activation energy for dissolution. More than one of these factors may operate simultaneously.

The rate of propagation of stress corrosion "cracks" in stainless steels exposed to 42 wt% aqueous magnesium chloride at 154 °C has been shown by many workers to be of the order of 0.1 cm/h. This is equivalent (faradaically) to an anodic current density of ca 0.8 A/cm² at the advancing edge of a "crack". On macroscopic metal yielding at ca 100%/min we have measured anodic current densities (at the same potential as that shown by cracking specimens) of up to 0.6 A/cm² in very fair agreement.

More recently we have examined two other systems in detail—mild steel in hot concentrated nitrate solutions and in hot concentrated caustic alkali solutions. In these cases the rupture of oxide films (i) above, and their failure to reform on yielding metal (iv), is visibly obvious. The maximum anodic current densities that are obtainable (at the potentials of "natural" stress-corrosion cracking) are, however, only ca 0.07 A/cm² in nitrate and 0.008 A/cm² in caustic solutions, respectively 1 and 2 orders of magnitude less than those obtained in the stainless steel 42wt-% MgCl₂ aq, case discussed above. However, far from casting doubt on the anodic dissolution theory of "crack" propagation, these new results offer it strong support: for the reported rates of "natural" crack propagation in mild steels in hot nitrate solutions are around 0.01 cm/h, and those in hot caustic solutions around 0.001 cm/h—against respectively 1 and 2 orders of magnitude less than those obtained in the stainless steel/ 42wt-% MgCl₂ aq system, and accounted for quite precisely by our measured anodic current densities in each case.

All the evidence supports our long-held views that stress corrosion "cracking" requires *ductile* material that can yield under locally high stress: no one has reported stress-corrosion "cracking" of materials that rupture by brittle fracture in the absence of a corrosive environment. The anodic effects produced by ductile yielding in a corrosive environment, (i) to (iv) above, are still under investigation for particular cases; meanwhile our *practical* remedies for stress-corrosion "cracking" are (a) increased yield point (b) modification of environment (c) cathodic protection, each of which has had some success. That some details of mechanism of the processes of "cracking" in particular cases are still, as Staehle says, "obscure", need not prevent us from using the general theory as a guide to practical improvements: we ought not to fail "to see the wood for the trees".

Contribution by Mr R.W. STAEHLE

Relative to the question of acidity as inside cracks, it is claimed by some of those advocating the lowered pH inside cracks that this suggests that there is no protective film. I should like to point out that if there is no protective film available, than inside the cracks a substantial amount of dissolution would occur. In fact, this does not occur. Thus, while a certain amount of pH lowering may occur, it appears that the lowering in the case of stress corrosion cracks is not sufficient to remove the film from the sides of the cracks.

I'd like to relate results pertaining to alloy composition on stress corrosion behaviour of austenitic steels and magnesium chloride solutions. Our laboratory at the United States Steel Corporation has been studying this for some years. The interaction of nickel content, carbon content and nitrogen content was as follows:

These tests were conducted on annealed materials in the indirect tension at 75 % of the yield strength. An important point to notice is that with a carbon content of 0.6 % and a very low nitrogen content, there's a very beneficial interaction with respect to stress corrosion resistance. The fact is that steel with less than 0.1 % nitrogen and 0.6 % carbon, is essentially completely resistant to stress corrosion cracking in very long term tests. Now we, with the melting practices that are available, have found that it was not feasible to melt austenitic stainless steels in electric furnaces to maintain nitrogen contents as low as we are required to get this resistance, so we continued our work into the effect of other elements on stress corrosion behaviour, and found the effects of the elements were about as follows:

We found that the behaviour of the steels were different in the annealed condition in which the tests were conducted at 75 % of the yield strength and in the cold work condition in which the samples were stretched in tension by 30 % and then tested at 75 % of the load required for that deformation. In the annealed condition, we found that carbon and nickel were beneficial, whereas nitrogen was detrimental; whereas in the cold work condition, silicon and nickel were beneficial, phosphorus and molybdenum were detrimental.

As a result of these studies, we have formulated a steel composition which we refer to as 18-18-2 stainless steel.

It has an approximate 2 % silicon content, 18 % nickel content, 0.06 % carbon content and very low phosphorus and molybdenum content. This steel has excellent resistance to stress corrosion cracking and it does show that it is definitely feasible to obtain resistant austenitic materials—and this steel is fully austenite—by alloy element control in the steel.

In the annealed condition we have not produced failures, and in 2,000 hrs we terminated these tests. We have had other tests that have gone 4,000 hrs in magnesium chloride without failure. In the highly cold worked condition, we can get failures in very long term tests, which are substantially longer than are required to fail. The resistant steel, the 18-18-2, is substantially more resistant to stress corrosion cracking in chloride solution than the standard 300 grades. We had similar results with U-bend and cup-specimens. We obtained no failures with U-bend specimens with the new steels; and with cup-specimens, one specimen showed a small crack after approximately 600 hrs. The point in this session to make, is that alloy control is a sufficient way and an adequate way to obtain stress corrosion resistance in fully austenitic material.

Now we have to have this material in a great number of test installations, and full scale service tests to confirm that the resistance in magnesium chloride does result in a resistant material in the field.

Obering. Dr. A. BAUMEL
Leiter der Abteilung Forschung
Gebr. Böhler & Co. AG
Düsseldorf (Deutschland)

Vergleichende Betrachtung der verschiedenen Korrosionsprüfverfahren unter Berücksichtigung der elektrochemischen Grundlagen

Einleitung

Mit der ständigen Ausweitung der chemischen Industrie nimmt entsprechend der Stahlverbrauch in diesem Wirtschaftszweig zu. Aber nicht nur die Menge des Stahls, sondern auch die besonderen Anforderungen an die in Einsatz kommenden Stähle steigen laufend. Das trifft vor allem für die eigentlichen chemisch beständigen Stähle zu. Um über die Eignung oder über das Verhalten dieser Stähle unter den verschiedenartigsten Beanspruchungsbedingungen möglichst allgemein gültige Aussagen machen zu können, wurden seit dem Existieren der chemisch beständigen Stähle eine Reihe von Prüfverfahren ausgearbeitet. Zweck dieses Referats soll es sein, die wichtigsten Prüfverfahren zusammenfassend zu beschreiben, ihre elektrochemische Grundlage aufzuzeigen und ihren Aussagewert für den praktischen Einsatz der Stähle kritisch zu beleuchten.

Allgemeines elektrochemisches Verhalten der chemisch beständigen Stähle

Das Verständnis der nachfolgenden Ausführungen über die einzelnen Prüfverfahren setzt einige Grundkenntnisse über das elektrochemische Verhalten der chemisch beständigen Stähle voraus, die einleitend kurz erörtert werden sollen.

Die hohe Korrosionsbeständigkeit der chemisch beständigen Stähle beruht auf der Ausbildung einer Oberflächenschutzschicht, die in vielen Angriffsmedien die anodische Auflösung dieser Stähle ganz oder zumindest stark hemmt. Die Bildung dieser Schutzschicht, die allgemein als Passivschicht bezeichnet wird, ist an das ständige Vorhandensein von Sauerstoff gebunden. Die Passivschicht prägt den chemisch beständigen Stählen ein charakteristisches elektrochemisches Verhalten auf.

An dem System chemisch beständiger Stahl-Schwefelsäurelösung kann das allgemeine elektrochemische Verhalten dieser Stähle am umfassendsten dargestellt werden. In Schwefelsäurelösungen können die chemisch beständigen Stähle nämlich in den drei überhaupt möglichen elektrochemischen Grundzuständen, die als aktiv, passiv und transpassiv bezeichnet werden, vorkommen. Welcher der drei Zustände sich einstellt, hängt bei gegebener Stahlzusammensetzung, bei gegebener Konzentration und Temperatur der Schwefelsäurelösung davon ab, welches Potential der Stahl einnimmt. Dieses wiederum kann durch Zugabe von Redoxmitteln oder durch Anlegen eines äußeren Stroms in weiten Grenzen verändert werden. In einem festgelegten System fließt bei einem bestimmten Potential im stationären Zustand ein bestimmter äußerer Strom. Trägt man die Gesamtheit der Wertepaare von fließendem stationärem Strom und vorgegebenem Potential in eine Kurve auf, so erhält man die stationäre Stromdichte-Potentialkurve für ein System, aus dem sich weitreichende Aussagen über das Korrosionsverhalten des Stahls in dem betreffenden Medium machen lassen.

Abbildung 1 zeigt schematisch den Verlauf der stationären Stromdichte-Potentialkurve für einen 18/8 Chrom-Nickelstahl in siedender Schwefelsäurelösung, wie sie sich aus neueren Untersuchungen, die mit Hilfe von elektronischen Potentiostaten erhalten wurden, ergibt. (1) Daraus folgt,

daß der Stahl mit edler werdendem Potential die Zustände aktiv, passiv und transpassiv durchläuft. Die einzelnen Zustände sind durch folgende Eigenschaften charakterisiert :

Aktiver Zustand

Im aktiven Zustand geht der Stahl mehr oder minder stark je nach Potentiallage unter Bildung von Fe^{+2} -, Ni^{+2} - und Cr^{+3} -Ionen in Lösung. Bei einem bestimmten Potential erreicht die Stromdichte ein Maximum. Diese wird auch als Passivierungsstromdichte (i_{m}) bezeichnet, weil diese von einer äußeren Stromquelle oder von einem in dem Medium enthaltenen Redoxsystem aufgebracht werden muß, um den Stahl vom aktiven in den passiven Zustand überzuführen. Selbstverständlich wird der Stahl auch beim aktiven Ruhepotential (U_{R}), bei dem nach außen kein Strom fließt, je nach Medium mehr oder minder stark angegriffen. Nach Überschreiten der Passivierungsstromdichte fällt die anodische Auflösungsstromdichte plötzlich meist um mehrere Zehnerpotenzen ab, um von da aus mit Erhöhung des Potentials allmählich auf einen gleichbleibenden, vom Potential unabhängigen Minimalwert abzusinken. Das Potential, bei dem der plötzliche Steilabfall der Stromdichte einsetzt, wird oft als Flade-Potential (U_{F}) bezeichnet.

Passiver Zustand

Der passive Zustand ist der Stromdichte-Potentialkurve nach dadurch gekennzeichnet, daß innerhalb eines größeren Potentialbereichs ein minimaler, vom Potential unabhängiger anodischer Auflösungsstrom fließt. Er ist in der Größenordnung von einigen 10^{-6} Amp/cm² und kann daher, was die damit verbundene Materialauflösung anbelangt, als vernachlässigbar angesehen werden. Der Passivpotentialbereich ist gegen den unedlen Potentialbereich hin durch das Aktivierungspotential (U_{A}) begrenzt, bei dem die Passivstromdichte anzusteigen beginnt. Der Übergang vom aktiven in den passiven Zustand und umgekehrt vollzieht sich somit innerhalb eines bestimmten Potentialbereichs. Er erfolgt also nicht streng diskontinuierlich, wie man aufgrund früherer Messungen angenommen hat.

Transpassiver Zustand

Gegen edler werdende Potentiale hin ist der passive Zustand ebenfalls dadurch begrenzt, daß die Auflösungsstromdichte von einem bestimmten Potential ab anzusteigen beginnt. Dieses Potential bezeichnet man als transpassives Durchbruchspotential. Mit Überschreiten dieses Potentials löst sich der Stahl in Form von Fe^{+3} , Ni^{+2} und Cr^{+3} -Ionen auf. Das für den praktischen Einsatz der Stähle Bemerkenswerte dabei ist, daß sie bei diesen edlen Potentialen vielfach bevorzugt entlang der Korngrenzen angegriffen werden, auch wenn diese ausscheidungsfrei sind.

Das Potential und damit der Elektrodenzustand, den der Stahl einnimmt, wird von einem eventuell im Angriffsmedium noch vorhandenen Redoxsystem bestimmt. Gewisse chemische Stoffe können in verschiedenen Oxydationszuständen vorkommen, wie z.B. im 2- und 3-wertigen Ionenzustand. In einem Medium mit 2-wertigen und 3-wertigen Eisenionen stellt sich an einer unangreifbaren Elektrode ein bestimmtes Gleichgewichtspotential ein, das von der Konzentration der beiden Ionenarten abhängt und das als Redoxpotential bezeichnet wird. Chemisch beständige Stähle haben nun stets die Neigung, ihr Potential auf das Gleichgewichtspotential des Redoxsystems, also auf das Redoxpotential, einzustellen. Das Stahlpotential kann aber niemals elektrochemisch edler werden als das Redoxpotential.

Grundvoraussetzung dafür, daß ein chemisch beständiger Stahl in einem gegebenen Medium passiv werden kann, ist, daß das Redoxpotential des Angriffsmediums edler als das Flade-Potential ist, also im Passivpotentialbereich zu liegen kommt. Ist das Redoxpotential unedler als das Flade-Potential, so kann das Stahlpotential niemals in den passiven Potentialbereich angehoben

werden. (Kathodische Stromdichte-Potentialkurve 1, Abb. 1). In diesem Fall ist der Stahl in dem betreffenden Angriffsmedium stabil aktiv.

Aber auch dann, wenn das Redoxpotential im Passivpotentialbereich liegt, das Redoxsystem aber nicht in der Lage ist, einen Reduktionsstrom in Höhe der maximalen Auflösungsstromdichte aufzubringen, so bleibt der Stahl, wenn er mit einem solchen Angriffsmedium in Berührung kommt, aktiv und löst sich somit mit entsprechend hoher Geschwindigkeit auf. (Kathodische Stromdichte-Potentialkurve 2, Abb. 1). Es stellt sich in diesem Fall ein aktives Ruhepotential ein. Wird der Stahl dagegen in einem solchen Elektrolyten im passiven Zustand eingesetzt, so verharrt er in diesem Zustand beim passiven Ruhepotential, so lange keine Störung von außen auftritt, wodurch der Stahl aktiv wird. Eine Selbstpassivierung des Stahls ist unter diesen Bedingungen jedoch nicht möglich, und der Einsatz eines chemisch beständigen Stahls unter solchen Bedingungen ist ein Wagnis. Liegt jedoch ein Angriffsmedium vor, dessen Redoxpotential im Passivbereich des Stahls liegt und dessen kathodischer Reduktionsstrom größer als die maximale aktive Auflösungsstromdichte ist, dann ist der Stahl in diesem System stabil passiv. (Kathodische Stromdichte-Potentialkurve 3, Abb. 1). Das ist bei stärker oxydierend wirkenden Medien der Fall. In Abbildung 1 ist schließlich noch die kathodische Stromdichte-Potentialkurve eingezeichnet für den Fall eines Redoxsystems mit einem Redoxpotential im transpassiven Potentialbereich, wie das z.B. für konzentrierte Salpetersäure zutrifft. Der Stahl wird in diesem Zustand mit einer endlichen Geschwindigkeit aufgelöst.

Die in Abbildung 1 wiedergegebene Stromdichte-Potentialkurve stellt, wie bereits erwähnt, die allgemeinste Form dar. In neutralen oder schwachsauren Medien fehlt dagegen der aktive Potentialbereich. Der Stahl bricht beim Erreichen eines bestimmten Potentials entweder unter gleichmäßiger, in Sonderfällen aber auch unter üblicher Auflösung durch, worauf bei der Behandlung des Lochfraßes näher eingegangen wird.

Diese allgemeinen elektrochemischen Ausführungen genügen, um das Nachfolgende verständlich zu machen.

Charakteristische Korrosionsarten bei chemisch beständigen Stählen

Die Passivschichtbildung bedingt zwar die im allgemeinen hohe Korrosionsbeständigkeit der chemisch beständigen Stähle; andererseits aber können dadurch charakteristische Korrosionsarten auftreten, die nur diesen Stählen eigen sind. Hierzu gehören die interkristalline, die Lochfraß- und die transkristalline Spannungsrisskorrosion. Außerdem gibt es noch andere Korrosionsarten wie Spalt-, Kontakt-, Schwefelwasserstoff- und allgemeine abtragende Korrosion, die aber nicht allein charakteristisch für chemisch beständige Stähle sind, sondern ebenso bei unlegierten Stählen auftreten können. Eine für die chemische Industrie wichtige Korrosionsart ist ferner die interkristalline Spannungsrisskorrosion bei unlegierten Kesselbaustählen. Diese soll ebenfalls in die nachfolgenden Betrachtungen miteinbezogen werden.

Prüfung chemisch beständiger Stähle auf Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion im Strauß-Test nach Stahl-Eisen-Prüfblatt 1875/61

Bei der Prüfung auf Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion im Strauß-Test wird eine siedende schwefelsaure Kupfersulfatlösung, bestehend aus 1000 cm³ destilliertem Wasser, 100 cm³ konzentrierter Schwefelsäure (1,84 g/cm³) und 110 g Kupfersulfat (CuSO₄ · 5H₂O) verwendet, der Späne aus Elektrolytkupfer (rd. 50 g je 1000 cm³ Prüflösung) zugefügt worden sind. Es handelt sich somit um eine etwa 15 % Schwefelsäurelösung, in der bei Siedetemperatur in Abwesenheit von Kupfersulfat alle chemisch beständigen Stähle auf der 18 8 Chrom-Nickelbasis aktiv sind und somit stark in Lösung gehen. Durch den Zusatz von Kupfersulfat aber, das ein Redoxsystem

mit einer nahezu unpolarisierbaren kathodischen Stromdichte-Potentialkurve ist und dessen Gleichgewichtspotential Cu/Cu^{2+} bei etwa 340 mVE_n liegt, werden chemisch beständige Stähle passiviert, da das Flade-Potential in der Strauß'schen Lösung zugrunde liegenden siedenden 15 % Schwefelsäurelösung bei etwa +200 mVE_n liegt. Die rasche Einstellung des Gleichgewichtspotentials und die Aufrechterhaltung dieses Potentials während der Prüfdauer ist jedoch an die Anwesenheit von metallischem Kupfer gebunden, worauf dessen Zugabe zur Strauß'schen Lösung beruht. In Abwesenheit von metallischem Kupfer stellen sich über lange Versuchszeiten in der Strauß'schen Lösung weit edlere Potentiale als das Cu/Cu^{2+} -Gleichgewichtspotential ein. Es wird unter diesen Bedingungen nämlich zunächst das Redoxsystem $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ mit einem vom Ionenverhältnis abhängigen Redoxpotential wirksam. In kupferfreier Strauß'scher Lösung hat auch eindiffundierter Sauerstoff ebenso wie Korrosionsprodukte aus dem Stahl eine Verschiebung des Redoxpotentials zur Folge. Durch die Zugabe von metallischem Kupfer werden all diese Effekte unterdrückt, und somit sind die elektrochemischen Bedingungen im Strauß-Test genau fixiert, wodurch ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse erreicht wird (2). Das Auftreten der interkristallinen Korrosion bringt man heute mit der Chromkarbidausscheidung und der damit im Bereich der Korngrenzen auftretenden Chromverarmung in Zusammenhang. An der Richtigkeit dieser Vorstellung dürfte heute aufgrund der zahlreichen Untersuchungen auf diesem Gebiet kein Zweifel mehr bestehen (3).

Der kornzerfallanfällige Zustand ist mit einer Veränderung der Stromdichte-Potentialkurve in Schwefelsäure verbunden, die in Abbildung 2 schematisch aufgezeigt ist. Mit zunehmender Anfälligkeit auf interkristalline Korrosion wird das Aktivierungspotential zu edleren Potentialen verschoben und die Stromdichte im Übergangsbereich aktiv-passiv wird angehoben, was anders ausgedrückt bedeutet, daß der passive Potentialbereich eingeengt wird. Das kommt dadurch zustande, weil die chromverarmten Zonen im Korngrenzenbereich ein anderes Aktivierungspotential und eine wesentlich höhere Auflösungsstromdichte im Aktiv-Passiv-Bereich aufweisen, als die nicht an chromverarmten, weiter von den Korngrenzen abliegenden Kornflächen. Die gemessene Zunahme der Stromdichte im Aktiv-Passiv-Bereich ist natürlich wesentlich kleiner als die wahre Stromdichte in der chromverarmten Zone selbst. Sie ist in Abbildung 2 schematisch als strichlierte Kurve angedeutet.

Aus Abbildung 2 geht anschaulich hervor, daß die Anzeige der interkristallinen Korrosionsanfälligkeit in der Strauß'schen Lösung sehr wesentlich von dem Potential abhängt, das sich am Stahl einstellt. Wenn demnach, wie schon erwähnt, in einer kupferfreien Lösung in der Versuchsperiode ein sehr edles Potential sich einstellt, so tritt kein interkristalliner Angriff auf, auch wenn die Korngrenzen an Chrom verarmt sind, weil bei so edlen Potentialen auch chromverarmte Bereiche nur eine geringe Auflösungsgeschwindigkeit haben. Bei der Strauß-Prüfung nach Stahl-Eisen-Prüfblatt 1875 aber ist durch den vorgeschriebenen Zusatz von metallischem Kupfer zur Prüflösung gewährleistet, daß sich das konstante Redoxpotential Cu/Cu^{2+} von +340 mVE_n sofort einstellt und damit beim Vorhandensein von chromverarmten Zonen diese sofort verstärkt angegriffen werden. Die Prüfdauer wird dadurch stark herabgesetzt und vor allem ist dadurch auch die Zuverlässigkeit der Prüfung in einem Maße gewährleistet, wie das für ein Routineverfahren, das in einem Umfang Anwendung findet, wie die Prüfung auf interkristalline Korrosion nach dem Strauß-Test unbedingt notwendig ist.

Aber auch die Empfindlichkeit der Anzeige der interkristallinen Korrosion ist beim Strauß-Test sehr groß. Dadurch nämlich, daß das Redoxpotential der Strauß'schen Lösung nahe am Flade-Potential im Aktiv-Passiv-Übergangsbereich liegt, spricht der Strauß-Test selbst auf geringe Chromverarmung an, weil in diesem Potentialbereich die Auflösungsstromdichte sehr empfindlich von der Chromverarmung abhängt. Daß dem wirklich so ist, ist dadurch bewiesen, daß beim isothermen Anlassen von austenitischen Chrom-Nickelstählen im Temperaturbereich unter 700 °C mit dem Beginn der ersten lichtmikroskopisch wahrnehmbaren Karbidausscheidungen auf den Korngrenzen nach dem Strauß-Test auch zumindest metallographisch Korngrenzenangriff festgestellt werden kann. Die Methode, vorhandenen Korngrenzenangriff durch Biegen der Proben nach dem Strauß-Test aufzuzeigen, führt, wie die Praxis zeigt, bei einem geübten Prüfer nur in den seltensten Fällen zu einer Fehlentscheidung. Stähle, die durch einen sach-

gemäß durchgeführten Strauß-Test als interkristallin gekennzeichnet wurden, führten bisher auch in der Praxis nicht zu Schäden infolge interkristalliner Korrosion.

Dabei ist die Prüfdauer von 15 Stunden zugrunde gelegt, die ausreichend ist bei den empfindlichen Prüfbedingungen nach Stahl-Eisen-Prüfblatt 1875. In Sonderfällen, in denen die Aussage nach dem Strauß-Test unsicher ist, kann als einfache Maßnahme, um eine Entscheidung herbeizuführen, eine Verlängerung der Prüfdauer vorgenommen werden, da die elektrochemischen Bedingungen im Strauß-Test, ausgeführt nach Stahl-Eisen-Prüfblatt 1875, auch über längere Versuchszeiten konstant bleiben. Bei Abnahmeprüfungen sind hierüber jedoch zwischen den Partnern besondere Vereinbarungen zu treffen. Eine Notwendigkeit, die Versuchsdauer über 15 Stunden auszudehnen, besteht aber nur in ganz besonderen Ausnahmefällen, eigentlich nur, wenn der Strauß-Test bei Entwicklungs- und Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der chemisch beständigen Stähle herangezogen wird.

Vielfach gelangen Proben im gebeizten Zustand zur Prüfung. In diesem Fall ist darauf zu achten, daß die Korngrenzen nicht schon beim Beizen angegriffen werden, so daß nach dem Strauß-Test interkristalline Korrosion vorgetäuscht wird, ohne daß während der Prüfung ein Korngrenzenangriff stattfand. Durch Biegen einer gleich vorbehandelten, aber dem Strauß-Test nicht unterworfenen Probe, kann im allgemeinen eine sichere Entscheidung darüber herbeigeführt werden, ob eine echte interkristalline Anfälligkeit vorliegt.

Die Prüfung chemisch beständiger Stähle auf interkristalline Korrosion ist insofern sinnvoll, als dabei eine Eigenschaft geprüft wird, die sowohl durch Wärmebehandlung, wie auch durch metallurgische Maßnahmen in weiten Grenzen beeinflusst werden kann.

Ist das Ergebnis im Strauß-Test nicht entsprechend, so ist bei nicht stabilisierten Stählen fast immer ein zu hoher Kohlenstoffgehalt und bei stabilisierten Stählen ein zu niedriges Stabilisierungsverhältnis die Ursache, was durch eine Nachprüfung der Analyse im allgemeinen bestätigt wird, wenn man von Sonderfällen, wie örtlicher oder allgemeiner Oberflächenaufkohlung, absieht, die je nach Ausmaß vielfach nicht an der Durchschnittsanalyse des Kohlenstoffs sicher erkannt werden kann. So gesehen gibt die Prüfung auf interkristalline Korrosion mit Hilfe der Strauß'schen Lösung nach Stahl-Eisen-Prüfblatt 1875 gleichzeitig einen wertvollen Anhaltspunkt darüber, ob der Stahl in wesentlichen Elementen richtig zusammengesetzt ist bzw. ob die Ausgangswärmebehandlung den Vorschriften der jeweiligen Qualität entsprochen hat, weil beide Faktoren einen Einfluß auf die interkristalline Korrosionsbeständigkeit gegenüber einer Sensibilisierungsglühung haben.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der Strauß-Test, ausgeführt nach Stahl-Eisen-Prüfblatt 1875, ein einfaches, sicheres und in seiner elektrochemischen Wirkungsweise klar erkanntes Prüfverfahren zum Nachweis der interkristallinen Korrosionsanfälligkeit ist, wie sie durch Chromkarbidausscheidung auf den Korngrenzen und der damit verbundenen Chromverarmung hervorgerufen wird.

Ermittlung des Gewichtsverlustes in siedender konzentrierter Salpetersäure (Huey-Test)

Die in Amerika u.a. angewandte Abnahmeprüfung nach ASTM Standard A 262-55 T für chemisch beständige Stähle besteht darin, daß die Stähle 5 × 48 Stunden in siedender konzentrierter 67 % Salpetersäure gekocht werden, wobei nach jeder Kochung der Gewichtsverlust bestimmt und die Säure gewechselt wird (4). Als Probengefäße werden entweder Erlenmeyer-Kolben mit Rückfluß- bzw. mit Pilzkühler oder eine Mehrproben-Umlaufapparatur verwendet (5). Da siedende konzentrierte Salpetersäure ein starkes Oxydationsmittel ist, stellen sich in dieser Prüflösung an chemisch beständigen Stählen Potentiale um +1000 mVE_i und edler ein. Die Stähle liegen daher in mehr oder minder ausgeprägtem transpassiven Zustand vor und erleiden eine bestimmte meßbare Abtragung, die vom Wärmebehandlungszustand abhängt. Während in der Strauß'schen Lösung das Prüfpotential unabhängig vom Wärmebehandlungszustand des

Stahls konstant bleibt, ist dieses in der siedenden konzentrierten Salpetersäurelösung je nach Wärmebehandlungszustand verschieden und ändert sich zudem noch während der Prüfdauer (6) (7). Zwischen dem Gewichtsverlust und dem sich einstellenden Potential besteht eine Beziehung, wie sie für den Stahl X 5 CrNi 18 9 in Abbildung 3 wiedergegeben wird (6). Für die potentiostatisch ermittelte Korrosionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Potential erhielten Schwenk und Ternes eine entsprechende Kurve (7).

Die Änderung des Potentials in siedender konzentrierter Salpetersäure in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung ist so zu verstehen, daß sowohl die anodische wie auch die kathodische Teilstromdichtekurve je nach Wärmebehandlungszustand verschieden ist. Schematisch ist das in Abbildung 4 wiedergegeben. Verständlich ist zunächst, daß die anodische Auflösungsstromdichte im sensibilisierten Zustand steiler verläuft als im lösungsgeglühten. Würde jedoch die kathodische Stromdichte-Potentialkurve dabei unverändert bleiben, so würde nach Abbildung 4 das Potential unedlere Werte annehmen, was dem experimentellen Befund widerspricht. Eine Potentialsteigerung ist nur möglich, wenn gleichzeitig auch die kathodische Teilstromdichte-Potentialkurve steiler verläuft, wie das in Abbildung 4 gezeigt wird. Wenn auch die Vorgänge der Reduktion der Salpetersäure in Einzelheiten schwierig zu übersehen sind, so weiß man doch, daß eine einmal eingesetzte Reduktion autokatalytisch beschleunigt werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, daß in Verbindung mit sensibilisierten Stahlproben die Steilheit der kathodischen Stromdichte-Potentialkurve in der in Abbildung 4 angezeigten Weise zunimmt.

Aus diesen Ausführungen geht hervor, daß die elektrochemischen Prüfbedingungen im Huey-Test wesentlich von denen im Strauß-Test verschieden sind und daß es daher nicht verwunderlich ist, wenn nach beiden Verfahren geprüft, teilweise unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden. Bei der Deutung der Ergebnisse im Huey-Test kann aber ebenso wie beim Strauß-Test die einfache Tatsache zugrunde gelegt werden, daß chromärmere Bereiche im Stahl stärker angegriffen werden als Bereiche mit höherem Chromgehalt. Aus diesem Grund kann der Huey-Test grundsätzlich bei all den Korrosionsphänomenen eine Anzeige bringen, bei denen Konzentrationsunterschiede im Chromgehalt als Ursache angesehen werden müssen, zu denen als wichtigste Erscheinung der Kornzerfall gehört.

Chemisch beständige ferritische und austenitische Stähle erleiden im kornzerfallbeständigen Zustand im Huey-Test Gewichtsverluste $< 1,0 \text{ g/m}^2\text{h}$ bei nahezu konstantem Wert innerhalb der fünf Kochperioden. Die Proben werden entweder gleichmäßig, häufig aber leicht keilförmig an den Korngrenzen angegriffen, was jedoch nicht in die Tiefe geht. Eine licht- bzw. elektronenmikroskopisch wahrnehmbare Chromkarbidausscheidung auf den Korngrenzen ist hierfür nicht Voraussetzung, vielmehr scheint dieser keilförmige Korngrenzenangriff vom Ausscheidungszustand der Proben, also davon abzuhängen, wie rasch diese abgeschreckt worden sind. Auch der Reinheitszustand der Salpetersäure hat darauf einen Einfluß. Bei interkristallin anfälligen Proben kann der Gewichtsverlust sehr hohe Werte bis zu $50 \text{ g/m}^2\text{h}$ erreichen, wobei er mit zunehmender Kochperiode anwächst. In Abbildung 5 ist für einen 17 % Chromstahl der Gewichtsverlust in den fünf Kochperioden des Huey-Tests in Abhängigkeit von der Abschrecktemperatur aufgezeigt (8). (17 % Chromstähle sind im Gegensatz zu den austenitischen Chrom-Nickelstählen im abgeschreckten Zustand interkristallin anfällig.) Das gleiche trifft für sensibilisierte austenitische Chrom-Nickelstähle zu. Da der Huey-Test im Gegensatz zum Strauß-Test einen unvergleichlich höheren Zeitaufwand erfordert, der Aussagewert der Gewichtsverluste aus der 4. und 5. Periode aber im Vergleich zu denen aus den ersten drei Perioden für die Beurteilung des Prüfergebnisses aber unbedeutend ist, würde es keinen Nachteil bedeuten, wenn der Huey-Test nur in drei Kochperioden durchgeführt werden würde. Als Ergebnis könnte man entweder den Mittelwert der drei Kochperioden heranziehen oder aber nur den Gewichtsverlust in der 3. Periode. Da der Gewichtsverlust der 1. Periode oft durch unsaubere Probenoberfläche verfälscht ist, wäre die Bewertung des Huey-Tests allein nach dem Gewichtsverlust der 3. Periode durchaus sinnvoll.

Man darf bei der Beurteilung des Ergebnisses des Huey-Tests nicht in den Fehler verfallen, den erhaltenen Gewichtsverlustwert als eine Größe anzusehen, die als Maß für eine bestimmte Anfälligkeit gilt. Das wird plausibel, wenn man bedenkt, auf welche Weise der hohe Gewichtsverlust

der kornzerfallanfälligen Proben im Huey-Test zustande kommt. Die siedende konzentrierte Salpetersäure greift den Stahl bevorzugt entlang der Korngrenzen an. Im Gegensatz zur Strauß'schen Lösung dringt dieser Angriff in breiten Pfaden in den Werkstoff vor. Wenn der Angriff durchschnittlich bis eine Kornlage tief vorgedrungen ist, ist der Zusammenhalt unter den Körnern der Oberfläche so gering, daß diese nacheinander von der Probe abfallen. Nun werden die tieferen Kornlagen dem Salpetersäureangriff frei zugänglich, und der Vorgang wiederholt sich von neuem. Der hohe Gewichtsverlust kornzerfallanfälliger Proben kommt also durch aus dem Metallverband herausfallende Körner zustande. Aus diesem Grund wird der Gewichtsverlust, gleiche interkristalline Anfälligkeit der Korngrenzen vorausgesetzt, sehr wesentlich von der Korngröße beeinflusst. So ist der Gewichtsverlust von grobkörnigem Stahl geringer als von feinkörnigem, weil die notwendige Eindringtiefe bis es zum Herausfallen der Körner kommt, größer ist.

Bei austenitischen Chrom-Nickelstählen mit etwa 0,05 % C fällt der Beginn der interkristallinen Korrosion, ermittelt nach dem Strauß- und nach dem Huey-Test (bei letzterem durch Gewichtsverlustanstieg), bei Anlaßtemperaturen bis etwa 700 °C zusammen. Bei Temperaturen oberhalb 700 °C ist zwar noch ein Gewichtsverlustanstieg im Huey-Test gegenüber dem lösungsgeglühten Zustand festzustellen, im Strauß-Test tritt aber keine interkristalline Korrosion mehr auf. Auch die Wiederherstellung des gegenüber interkristalliner Korrosion beständigen Zustands durch isothermes Anlassen wird im Strauß-Test früher erreicht als im Huey-Test. Die unterschiedliche Anzeige der interkristallinen Korrosion nach beiden Prüfverfahren wird an Stählen mit abgesenkten Kohlenstoffgehalten noch offensichtlicher. So sind in Abbildung 6 die Gewichtsverlustkurven im dritten 48 Stunden-Kochabschnitt des Huey-Tests für einen Stahl mit 0,023 % C der Qualität X 2 CrNi 18 9 wiedergegeben. Man erkennt, daß bei der jeweiligen Anlaßtemperatur der Gewichtsverlust bei bestimmten Anlaßzeiten anzusteigen beginnt. Der Gewichtsverlustanstieg kommt durch interkristallinen Angriff zustande, und mit dem Beginn des Gewichtsverlustanstiegs kann auch die Ausscheidung von Chromkarbiden auf den Korngrenzen festgestellt werden. Im gesamten hier angeführten Anlaßbereich zeigen die Proben nach dem Strauß-Test keine interkristalline Korrosion (6).

Außer den hier aufgezeigten Unterschieden in der Anzeige nach beiden Prüfverfahren gibt es noch andere Fälle bei denen in der siedenden 67 % Salpetersäure ein erhöhter Gewichtsverlust, verbunden mit Korngrenzenangriff, auftritt, ohne daß darauf der Strauß-Test anspricht. Dies ist bei der Ausscheidung von σ -Phase oder ähnlichen intermetallischen Phasen auf den Korngrenzen der Fall. Auch wenn σ -Phase im Korninnern ausgeschieden wird, steigt der Gewichtsverlust im Huey-Test an. Auch auf die Anwesenheit von zerfallenem δ -Ferrit, wie er hauptsächlich in austenitischem Schweißgut auftritt, spricht der Huey-Test an. Im Falle eines zusammenhängenden δ -Ferritnetzwerks können aber auch nach dem Strauß-Test in einem bestimmten Anlaßzustand entlang der Phasengrenzen Ferrit-Austenitrisse auftreten (9).

Eine besondere Art des interkristallinen Angriffs durch siedende 67 % Salpetersäure kann an titanstabilisierten ferritischen Chrom- und austenitischen Chrom-Nickelstählen beobachtet werden und zwar dann, wenn sich ein zusammenhängendes Netz von Titankarbiden ausgeschieden hat. Die Salpetersäure löst nämlich das Titankarbid unter direktem Angriff und unter Umwandlung in TiO_2 auf, so daß eine interkristalline Zerstörung dieses Werkstoffs auftritt (6). Niobkarbid wird von Salpetersäure nicht angegriffen, so daß bei niobstabilisierten Stählen eine derartige Erscheinung nicht beobachtet werden kann. Die Auflösung des Titankarbids beruht darauf, daß dieses ein Zersetzungspotential hat, das unedler als das Stahlpotential in siedender 67 % Salpetersäure ist. Das Stahlpotential im Strauß-Test aber ist unedler als das Zersetzungspotential des Titankarbids, so daß dieses von der Strauß'schen Lösung nicht angegriffen wird.

Wie die vorangegangenen Ausführungen zeigten, wird der Gewichtsverlust in siedender 67 % Salpetersäure von vielerlei Faktoren beeinflusst. Die Anzeige im Huey-Test ist also nicht spezifisch, wie das beim Strauß-Test bez. des Kornzerfalls der Fall ist. Bei der Prüfung der Kornzerfallanfälligkeit ist daher der Strauß-Test dem Huey-Test, abgesehen vom wesentlich geringeren Prüfaufwand, auch wegen der Eindeutigkeit des Prüfergebnisses vorzuziehen. Da die chemisch beständigen Stähle zum überwiegenden Prozentsatz im passiven Potentialbereich, in dem auch das Prüfpotential des Strauß-Tests liegt, verwendet werden, muß das Ergebnis aus diesem Prüfverfahren

ren als das für den allgemeinen Einsatz der chemisch beständigen Stähle maßgebliche angesehen werden. Dagegen gibt das aus dem Huey-Test erhaltene Ergebnis das Verhalten der chemisch beständigen Stähle in der Praxis nur für den Sonderfall richtig wieder, wenn stark oxydierend wirkende Angriffsmedien vorliegen.

Die Richtigkeit dieser Aussage wird durch jahrzehntelange praktische Erfahrung bestätigt. Stähle, die im Strauß-Test kornzerfallbeständig sind, erleiden erfahrungsgemäß auch in der Praxis keinen Kornzerfall. Andererseits haben sich z.B. titanstabilisierte chemisch beständige Stähle trotz der ungünstigen Beurteilung im Huey-Test bestens bewährt, wenn man vom Sonderfall stark oxydierend wirkender Angriffsmedien absieht.

Prüfung auf Lochfraßkorrosion

Während die Kornzerfallanfälligkeit, ermittelt nach dem Strauß-Test, ebenso wie der Gewichtsverlust im Huey-Test bei einer gegebenen Stahlqualität stark vom Wärmebehandlungszustand abhängt, ist das bei der Lochfraßkorrosion nur in geringem Maße der Fall. Vielmehr ist die Neigung zu Lochfraßkorrosion einerseits durch die Stahlqualität, andererseits durch das Angriffsmedium gegeben. Einen Prüftest auf Lochfraßkorrosion, aus dem allgemeine gültige Aussagen abgeleitet werden können, gibt es daher nicht, weil bei gegebener Stahlqualität das Ergebnis, je nach Stahlqualität, ganz unterschiedlich ausfallen kann.

Lochfraß tritt an chemisch beständigen Stählen insbesondere dann auf, wenn chlorionenhaltige Angriffsmedien vorliegen. Die Chlorionen sind in der Lage, die Passivschicht örtlich zu durchbrechen und den Stahl lokal zu aktivieren. Zwischen der örtlich aktivierten Stelle und der passiven Umgebung bildet sich ein starkes Lokalelement aus, das zu einer raschen Auflösung und damit zu einer schnellen Lochbildung führt.

Unter welchen Bedingungen chemisch beständige Stähle lochfraßbeständig oder lochfraßanfällig sind, ergibt sich aus der schematischen Darstellung in Abbildung 7 (10). Nimmt man in einem neutralen oder schwachsauren, chlorionenhaltigen Medium die Stromdichte-Potentialkurve eines chemisch beständigen Stahls auf, so gibt es ein bestimmtes Potential, bei dem die Stromdichte steil ansteigt und der Stahl örtlich unter Lochfraßbildung aufgelöst wird. Dieses Potential wird als Lochfraß- oder Durchbruchpotential bezeichnet. Eine weitere wichtige Größe ist das Redoxpotential des Angriffsmediums, das sich an einer inerten Platinelektrode einstellt. Chemisch beständige Stähle haben stets die Neigung, sich auf das Redoxpotential einzustellen; ihr Ruhepotential kann aber niemals edler als dieses werden. Daraus ergibt sich, daß, wenn das Redoxpotential unedler als das Lochfraßpotential ist, dann der Stahl in diesem Medium lochfraßbeständig ist, weil er das Lochfraßpotential niemals erreichen bzw. überschreiten kann, was Voraussetzung für das Auftreten von Lochfraß ist. Die Prüfung auf Lochfraßkorrosion kommt deshalb auf die Ermittlung des Lochfraß-, des Ruhe- und des Redoxpotentials hinaus bzw. auf die Suche nach einem Stahl, der in einem gegebenen Medium ein Lochfraßpotential hat, das elektrochemisch edler ist als das Redoxpotential der Lösung bzw. das Ruhepotential des Stahls.

Das Lochfraßpotential erhält man entweder durch langsame Aufnahme der Stromdichte Potentialkurve in kleinen diskontinuierlichen Potentialschritten oder durch langsame kontinuierliche Potentialänderung nach der potentiokinetischen Methode (Potentialänderungsgeschwindigkeit < 200 mV/h, um ein Überlaufen des Lochfraßpotentials zu vermeiden) unter Verwendung eines elektronischen Potentiostaten (10). Die mit diesen Methoden erhaltenen Lochfraßpotentiale an den Stählen X 5 CrNi 18 9, X 5 CrNiMo 18 10 und X 5 CrNiMo 17 13 mit steigendem Molybdängehalt in Abhängigkeit von der Konzentration an Kalziumchlorid und von der Temperatur der Lösung gibt Abbildung 8 wieder (10). Daraus ist zu ersehen, daß das Lochfraßpotential mit steigendem Molybdängehalt edler, d.h. der Stahl lochfraßbeständiger wird. Da die Lage des Lochfraßpotentials von der Art des Kations nahezu unabhängig ist und im wesentlichen nur von der Chlorionenkonzentration bestimmt wird, sind diese Kurven auch auf andere chlorionenhaltige Medien übertragbar. Sind daher der Chlorionengehalt, die Temperatur und das Redoxpotential,

drei leicht zu bestimmende Größen, eines Mediums bekannt, so kann anhand solcher Kurven abgelesen werden, ob es einen Stahl gibt, der unter diesen Angriffsbedingungen ein Lochfraßpotential aufweist, das edler als das Redoxpotential und der damit lochfraßbeständig ist. Luftgesättigte, chlorionenhaltige Salzlösungen, wie sie in der Natur häufig vorkommen und von denen das Seewasser wohl am bedeutungsvollsten ist, haben im Raumtemperaturbereich ein Redoxpotential von etwa 400 mVE_{ii} (11).

Eine weitere relativ einfache Methode über das Lochfraßverhalten eines Stahls, in einem gegebenen Medium Aufschluß zu bekommen, ist die Aufnahme der Potentialzeitkurven. Liegen die elektrochemischen Bedingungen so, daß Lochfraß auftritt, so stellen sich mehr oder minder starke, diskontinuierliche Potentialschwankungen ein, wie sie in Abbildung 9 für den Stahl X 5 CrNi 18 9 in luftgesättigten verschiedenen konzentrierten Kalziumchloridlösungen wiedergegeben sind. Diese Potentialschwankungen kommen dadurch zustande, daß beim Erreichen bzw. beim Überschreiten des Lochfraßpotentials der Stahl örtlich aktiviert wird und dadurch das Potential ruckartig abfällt. Die aktiven Lochfraßstellen heilen aber schnell wieder aus, wodurch das Potential wieder bis zum Lochfraßpotential ansteigt, so daß sich erneut örtliche Aktivierung und damit wieder ein Potentialabfall einstellt. Ist das Lochfraßpotential edler als das Redoxpotential, so bleibt das Stahlpotential stets unter dem Lochfraßpotential und es stellt sich eine schwankungsfreie Potentialzeitkurve ein. Ist der Chlorionengehalt sehr hoch, so kann eine allgemeine Aktivierung des Stahls auftreten und die Potentialzeitkurve verläuft ebenfalls kontinuierlich, allerdings im aktiven Potentialbereich. Der Vorteil dieser Methode gegenüber der alleinigen Beobachtung der Lochfraßbildung ohne Potentialmessung ist der, daß schon nach kurzer Versuchsdauer aus dem Verlauf der Potentialzeitkurve sichere Rückschlüsse auf das Lochfraßverhalten des Stahls in dem betreffenden Medium gezogen werden können, wenn die direkte Beobachtung der Lochfraßbildung noch keine Aussage möglich macht. Aus der Anzahl und aus der Stärke der Potentialschwankungen kann ferner wenigstens qualitativ darauf geschlossen werden, wie stark die Lochfraßanfälligkeit des Stahls gegenüber dem Angriffsmedium ist.

Es ist verständlich, daß auch bei der Lochfraßkorrosion die Ausarbeitung eines Prüfverfahrens, das frei von elektrochemischen Messungen ist, die nur in entsprechend eingerichteten Laboratorien ausgeführt werden können, angestrebt wird. Als solches Verfahren ist die Prüfung nach dem Turnbells-Blau-Indikator-Test anzusehen. Die Prüflösung enthält Natriumchlorid und Kaliumferrocyanid als Redoxmittel mit einem Redoxpotential in neutralen und alkalischen Lösungen von etwa + 700 mVE_{ii}. Durch diesem Test kann geprüft werden, ob bei der gewählten Chlorionenkonzentration (sie kann beliebig geändert werden) und bei dem Redoxpotential des Kaliumferrocyanides der zu prüfende Stahl lochfraßbeständig ist oder nicht. Tritt Lochfraß auf, so gibt sich dieses durch intensive Blaufärbung der Lochfraßstellen schnell und sicher zu erkennen. Der Gehalt an Kaliumferrocyanid (K₃ [Fe (CN)₆]) beträgt zweckmäßig 10 g/Liter Lösung, damit im Fall, daß Lochfraß auftritt, hinreichende Mengen an Redoxmittel vorhanden sind (12).

Die Aussagen aus dem Indikator-Test sind nicht so sicher wie die aus den oben behandelten elektrochemischen Prüfverfahren. Sie können im wesentlichen nur als Ergänzungsmessungen gewertet werden.

Prüfung auf transkristalline Spannungsrißkorrosion von austenitischen chemisch beständigen Stählen

Die Neigung chemisch beständiger austenitischer Chrom-Nickelstähle bei Zugbeanspruchung und gleichzeitigem chemischem Angriff, vor allem durch chlorionenhaltige Medien, transkristalline Spannungsrißkorrosion zu erleiden, ist eine Eigenschaft, die mit der Lochfraßkorrosion vergleichbar ist. Sie hängt bei gegebenen Angriffsbedingungen von der Stahlzusammensetzung ab. Sie wird aber von der Wärmebehandlung wenig beeinflusst. Ein allgemein verbindliches Prüfverfahren auf Spannungsrißkorrosion gibt es bis heute nicht, weil für eine Abnahmeprüfung, wie z.B. für den Kornzerfall, keine Notwendigkeit besteht. Trotzdem wäre ein einheitliches Prüfverfahren für

diese Korrosionsart schon allein aus dem Grund wichtig, um die umfangreichen Forschungsergebnisse auf diesem Gebiete miteinander vergleichen zu können. Aus den Angaben in der Literatur über Spannungsrißkorrosionsprüfung muß der Schluß gezogen werden, daß Ergebnisse nur verglichen werden können, wenn sie unter absolut gleichen Bedingungen durchgeführt worden sind. Ferner zeigt die Erfahrung, daß eine hinreichende Reproduzierbarkeit des Versuchsergebnisses (Standzeit) nur dann zu erzielen ist, wenn die mechanische und elektrochemische Beanspruchung der Proben bei jeder Prüfung die gleichen sind. Durch eine Reihe neuerer Untersuchungen an austenitischen chemisch beständigen Stählen (13) (14), ebenso wie an unlegierten Stählen (15) ist erwiesen, daß gut reproduzierbare Ergebnisse nur an Zugproben mit definierter mechanischer Beanspruchung und unter potentiostatischen Prüfbedingungen erhalten werden. Daß letzteres notwendig ist, geht aus Abbildung 10 hervor, das die Standzeit in Abhängigkeit vom Potential und von der Spannung als Parameter wiedergibt. In einem bestimmten Potentialbereich ist die Standzeit stark von dem Potential abhängig, das der Stahl einnimmt. Aus nicht näher geklärten Gründen können sich an Stählen unter sonst gleichen Bedingungen unterschiedliche Ruhepotentiale einstellen, wodurch notwendigerweise die Standzeit entsprechend beeinflusst wird. Um das ausschalten zu können, ist das potentiostatische Arbeiten bei der Spannungsrißkorrosion notwendig. Gleichzeitig erkennt man aus Abbildung 10, daß ein einzelner Meßwert der Standzeit wenig aussagt. Um die Neigung zu transkristalliner Spannungsrißkorrosion richtig charakterisieren zu können, sollte die Standzeit bei einer mittleren konstanten Belastung in Abhängigkeit vom Potential und bei einem konstanten Potential innerhalb eines größeren Belastungsbereichs aufgenommen werden. Erst diese beiden Kurven reichen aus, um verschiedene Stähle in ihrer Neigung zu interkristalliner Spannungsrißkorrosion richtig einander zuordnen zu können.

Ein besonderes Problem ist die Prüflösung. Weit verbreitet ist die 42 %ige bei 144 °C siedende Magnesium-Chloridlösung. Diese Lösung spricht besonders stark auf Spannungsrißkorrosion an (13) (14). Sie hat jedoch den Nachteil, daß sie infolge Hydrolyse Salzsäure abspaltet, wodurch die Aggressivität der Lösung in unübersichtlicher Weise beeinflusst wird. Es haben daher auf das Ergebnis die Vorkochdauer u. dgl. einen Einfluß. Außer der Magnesium-Chloridlösung wird auch konzentrierte, meist bei etwa 120 °C siedende Kalzium-Chloridlösung für die Prüfung auf Spannungsrißkorrosion verwendet. Diese Prüflösung ist etwas weniger aggressiv als erstere; Spannungsrißkorrosion tritt aber auch bei dieser Lösung bei entsprechender Zugspannung hinreichend schnell auf. Sie hydrolysiert jedoch nicht in dem Maße wie die Magnesium-Chloridlösung, und es treten daher keine so starken Änderungen der Aggressivität auf wie bei der Magnesium-Chloridlösung. Was bisher kaum beachtet wurde, ist, daß auch der Probendurchmesser auf die Standzeit der Spannungsrißkorrosion einen Einfluß hat (16), und zwar nimmt die Standzeit in etwa linear mit dem Durchmesser zu. Daraus ergibt sich somit die Forderung, daß auch eine Normung des Prüfstabs notwendig ist.

Aus dem Vorangegangenen folgt, daß durch Einhaltung etwa folgender Versuchsbedingungen vergleich- und reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden könnten:

1. Einführung einer genormten Zugprobe.
2. Festlegung einer bestimmten Vorbehandlung des Stabs vor der Prüfung.
3. Durchführung der Versuche bei festgehaltenem Potential unter Verwendung eines elektronischen Potentiostaten.
4. Verwendung einer siedenden Kalzium-Chloridlösung geeigneter Konzentration.
5. Aufnahme der Standzeit-Potentialkurve bei mittlerer Spannung und der Standzeit-Spannungskurve bei einem geeigneten konstanten Potential.

Prüfung von unlegierten und niedriglegierten Stählen auf ihr Verhalten gegenüber interkristalliner Spannungsrißkorrosion (Stahls-Eisen Prüfblatt 1860/61)

Wenn auch die hier zu behandelnden Stähle nicht zu den chemisch beständigen Stählen gehören, so spielen jene als Kesselbaustähle sowie als Stähle für Druckbehälter, die gleichzeitig einer

Korrosionsbeanspruchung ausgesetzt sind, in der chemischen Industrie eine wichtige Rolle. Unlegierte oder schwachlegierte ferritische Stähle neigen unter dem gleichzeitigen Angriff von schwach passivierend wirkenden Medien, wie Kalziumnitrat- und Natronlauge-Lösungen, und einer entsprechenden mechanischen Zugspannung zu interkristalliner Spannungsrißkorrosion. Diese Anfälligkeit kann durch Legierungsmaßnahmen, wie Zusatz von Aluminium, beeinflusst werden, wobei noch der Wärmebehandlungszustand eine Rolle spielt. Es liegen daher ähnliche Verhältnisse vor wie bei der Kornzerfallanfälligkeit chemisch beständiger Stähle, und es ist daher wie bei diesen Stählen sinnvoll eine Prüfung anzuwenden, aus der gefolgert werden kann, ob die getroffenen Legierungsmaßnahmen bzw. die durchgeführte Wärmebehandlung den zu erstrebenden Effekt gebracht haben.

Es gibt daher schon seit langem ein im Stahl-Eisen-Prüfblatt 1860/61 festgelegtes Prüfverfahren, bei dem ungeschweißte oder geschweißte Proben in Form von verspannten Jones-Proben in siedender etwa 60 % Kalziumnitratlösung (Siedepunkt 118 bis 121 °C) bis zu 21 Tagen ausgesetzt werden.

Über die Bedingungen, unter denen die Prüfung durchgeführt wird, läßt sich grundsätzlich folgendes sagen :

Aus Untersuchungen an Zugproben kann festgestellt werden, daß, wenn die aufgebrachte Spannung die Streckgrenze überschreitet, dann bei anfälligen Stählen die Standzeit stark abnimmt (17) (18). Bei der Jones-Probe wird der Stahl zunächst plastisch vorverformt und dann elastisch verspannt. Er wird also auf jeden Fall über die Ausgangsstreckgrenze beansprucht, so daß von der mechanischen Beanspruchung her immer die Voraussetzung für eine rasche Rißbildung gegeben ist, wenn der Stahl im anfälligen Zustand vorliegt. Auch die Prüflösung garantiert aufgrund ihrer hohen Konzentration an Kalziumnitrat beim Siedepunkt eine schnelle Rißanzeige, so daß alles in allem die Prüfbedingungen, unter denen nach Stahl-Eisen-Prüfblatt 1860 Stähle auf interkristalline Spannungsrißkorrosion geprüft werden, als durchaus sehr scharf anzusprechen sind.

So wie die transkristalline Spannungsrißkorrosion bei austenitischen Chrom-Nickelstählen ausgeprägter Weise von dem sich einstellenden Potential beeinflusst wird, so ist das auch bei unlegierten Stählen in siedender Kalziumnitratlösung der Fall, wie aus Abbildung 11 hervorgeht (15). Da nun die zu prüfende Probe bei der Jones-Prüfung mit dem Werkstoff des Probenhalters in leitendem metallischem Kontakt ist, ist damit zu rechnen, daß dadurch das Potential der Probe und damit auch das Prüfergebnis beeinflusst wird. Es darf angenommen werden, daß, wenn die Probenhalterung aus unlegiertem Stahl, ähnlich wie die zu prüfende Probe, besteht, dann die Potentialbeeinflussung vernachlässigt werden kann. Häufig wird aber für die Probenhalterung nichtrostender Stahl, vor allem für die Schrauben und Muttern, verwendet. Auch werden Prüfbehälter aus nichtrostendem Stahl verwendet, mit denen die Jones-Probenhalterungen in leitendem Kontakt sind. In diesen Fällen ist mit einer Potentialbeeinflussung zu rechnen. In Abbildung 12 ist das Potential des unlegierten Stahls St 37 und der beiden chemisch beständigen Stähle X 5 CrNi 18 9 (Wst.-Nr. 4301) und X CrNiMo 18 10 (Wst.-Nr. 4401) in siedender konzentrierter Kalziumnitratlösung alleine und in gegenseitigem Kurzschluß wiedergegeben. Wie zu ersehen, beträgt der Potentialunterschied zwischen dem unlegierten Stahl und den beiden chemisch beständigen Stählen etwa 300 mV, wobei die chemisch beständigen Stähle edler sind. Bei Kontakt mit dem unlegierten Stahl werden die chemisch beständigen Stähle nahezu auf das Potential vollständig bis zu dem des unlegierten Stahls kathodisch polarisiert. Das Potential des unlegierten Stahls selbst wird dagegen nur gering zu edleren Werten angehoben. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, daß durch die Verwendung eines chemisch beständigen Werkstoffs für die Probenhalterungen grundsätzlich eine Verschärfung der Prüfbedingungen gegeben ist, weil die Proben anodisch polarisiert werden können. Über die Größe der Standzeitbeeinflussung kann aber zur Zeit noch keine genaue Angabe gemacht werden. Es darf aber als sicher angesehen werden, daß sich der Kontakt mit chemisch beständigen Stählen nur dann auf das Ergebnis auswirken kann, wenn Proben vorliegen, die anfällig für interkristalline Spannungsrißkorrosion sind.

Bei der Prüfung von sogenannten laugenrißbeständigen Stählen nach Stahl-Eisen-Prüfblatt 1860

stellen sich immer wieder insbesondere an geschweißten Proben, auch wenn diese den Vorschriften entsprechend bei 750 °C gegläht worden sind, Ausfälle ein. Die Risse treten dabei bevorzugt in einer meist entkohlten engen Zone im Grundwerkstoff am Übergang zum Schweißgut auf (19). Diese Zone dürfte deshalb besonders gefährdet sein, weil sie eine geringere Streckgrenze hat als ihre Umgebung, und sie ist daher besonders stark mechanisch beansprucht. Aber auch Risse im Schweißgut selbst, das aus schwach-chrom- und -molybdänlegiertem Stahl besteht, sind nicht selten. Es wurden daher von verschiedenen Seiten Vorschläge für eine abgemilderte Prüfung auf interkristalline Spannungsrißkorrosion gemacht, und zwar in der Richtung, die Prüfbedingungen mehr den praktischen Verhältnissen anzupassen. So stammt von Rädiker und Friehe (20) der Vorschlag, Proben mit einer Längs-, Quer- oder Rundnaht (entsprechende Nuten werden vorher ausgearbeitet) zu verwenden, und diese hauptsächlich im elastisch verspannten Zustand der Prüflösung, wie üblich, auszusetzen. Dadurch wird die starke plastische Verformung der Probe vermieden, die ja auch in der Praxis nicht auftritt. Nach Ansicht der Autoren kann mit dieser Probe hinreichend zuverlässig der Unterschied von Verbindungsschweißen, die gegen interkristalline Spannungsrißkorrosion sicher und solche, die anfällig sind, getroffen werden.

Hummitzsch befürwortet die Prüfung auf interkristalline Spannungsrißkorrosion mit geschweißten Zugproben (21). Als Nachteil führt demgegenüber Rädiker und Friehe an, daß bei den aus dicken Blechen herausgearbeiteten Zugproben die Schweißbeigenspannungen verlorengehen, die für das Verhalten im Betrieb wesentlich sind. Bei der von Rädiker und Friehe verwendeten Probe bleiben diese erhalten. Ein Vorteil der Zugprobe ist aber unbestreitbar der, daß die Spannungsverhältnisse während der Prüfung genau definiert sind.

Die angeführten Vorschläge, das derzeit bestehende Prüfverfahren nach Stahl-Eisen-Prüfblatt 1860 abzuändern, mögen als Ausdruck dafür gewertet werden, daß dieses Verfahren sowohl als Abnahmeprüfung als auch als Prüfverfahren zur Entwicklung neuer laugenrißbeständiger Stähle und Schweißzusatzwerkstoffe nicht befriedigend ist. Ob es zu einer generellen Änderung kommen wird, muß die Zukunft zeigen. Immerhin wäre eine Überarbeitung des Stahl-Eisen-Prüfblatts 1860 zu überlegen, da vor allem in den letzten Jahren durch eine Reihe grundlegender Untersuchungen die Kenntnisse auf dem Gebiete der interkristallinen Spannungsrißkorrosion stark erweitert worden sind.

LITERATUR

- (1) W. Schwenk : „Die elektrochemische Betrachtung von Korrosionsvorgängen mit besonderer Berücksichtigung der chemisch beständigen Stähle“, Sonderheft VGB-Speisewassertagung, Essen 1964.
W. Schwenk : „Beobachtungen über die Korrosion nichtrostender Stähle in Schwefelsäure unter potentiostatischen Bedingungen“, Sonderheft, 3^e Congrès de la Fédération européenne de la corrosion, Bruxelles 1963.
- (2) E. Braun und G. Pier : „Beitrag zur interkristallinen Korrosion des austenitischen Chrom-Nickelstahls“, Stahl und Eisen 75 (1955), S. 579/86 (Siehe vor allem auch Diskussionsbeitrag von H.-J. Rocha).
- (3) A. Bäuml, H.-E. Bühler, H.-J. Schüller, P. Schwaab, W. Schwenk, H. Ternes und H. Zitter : „Deutung der Ursachen der interkristallinen Korrosion von nichtrostenden Stählen in Zusammenhang mit der Chromverarmungstheorie“, Corrosion Science, 4 (1964), S. 89/103.
- (4) ASTM Standard A 262-55 T-Boiling nitric acid test for corrosion-resisting steels, 1955 Book of ASTM-Standards P.L. Ferrous metals, Philadelphia/Pa. S. 1108/18.
- (5) H. Ternes und W. Schwenk : „Erfahrung mit der Prüfung austenitischer Chrom-Nickelstähle in siedender konzentrierter Salpetersäure und Vergleich mit der Prüfung auf interkristalline Korrosion in Kupfersulfat-Schwefelsäurelösung“, Arch. Eisenhüttenwes. 36 (1965), S. 99/114.
- (6) A. Bäuml : „Vergleichende Untersuchung nichtrostender Chrom- und Chrom-Nickelstähle auf interkristalline Korrosion in siedender Salpetersäure und Kupfersulfat-Schwefelsäurelösung“, Stahl und Eisen 84 (1964) S. 798/807.
- (7) W. Schwenk und H. Ternes : „Die Korrosion austenitischer Chrom-Nickelstähle bei hohen anodischen Potentialen und ihr Zusammenhang mit der Anfälligkeit gegen interkristalline Korrosion“, Arch. Eisenhüttenwes. 36 (1955), S. 109/114.
- (8) A. Bäuml : „Zusammenhang zwischen der Wärmebehandlung und dem Korrosionsverhalten nichtrostender Stähle mit rund 17 % Cr in siedender konzentrierter Salpetersäure“, Arch. Eisenhüttenwes. 34 (1963), S. 135/146.
- (9) A. Bäuml : „Einfluß des δ -Ferrits auf das Korrosionsverhalten von Schweißnähten und Plattierungen aus austenitischen Schweißzusatzwerkstoffen“, Zeitschrift Schweißen und Schneiden 19 (1967), S. 264/69.
- (10) A. Bäuml und E. Verhufen : „Vergleichende Untersuchungen der Lochfraßanfälligkeit gebräuchlicher ferritischer Chrom- und austenitischer Chrom-Nickelstähle in Kalziumchloridlösungen“, Bänder, Bleche, Rohre 8 (1967), S. 6/12.
- (11) A. Bäuml : „Korrosion metallischer Werkstoffe in Seewasser, Schiff und Hafen“, 19 (1967), S. 635/641 und S. 719/725.
- (12) H. Stoffels und W. Schwenk : „Untersuchungen über die Lochfraßkorrosion an chemisch beständigen Stählen mit Hilfe der Turnbulls-Blau-Farbreaktion“, Werkstoffe und Korrosion 12 (1961), S. 493/500.
- (13) H. Ternes : „Untersuchungen über die transkristalline Spannungsrißkorrosion austenitischer Chrom-Nickelstähle in heißen Chloridlösungen“, Dissertation T.H. Clausthal 1963.
- (14) H. Kohl : „Beitrag zur Untersuchung der Spannungsrißkorrosion austenitischer Stähle in $MgCl_2$ -Lösungen“, Berg- und hüttenmännische Monatshefte 111 (1966), S. 454/60.
- (15) A. Bäuml und H.-J. Engell : „Die Spannungsrißkorrosion von Weicheisen in Kalziumnitratlösungen“, Arch. Eisenhüttenwes. 32 (1961), S. 379/86.
- (16) H.-J. Engell, K. Bohnenkamp und A. Bäuml : „Rißausbreitung und Standzeit bei Spannungsrißkorrosion von Weicheisen“, Arch. Eisenhüttenwes. 33 (1962) S. 285/90.
- (17) W. Rädiker : „Verbesserung der Prüfung von Stahl auf Empfindlichkeit gegen Spannungsrißkorrosion“, Stahl und Eisen 73 (1953), S. 485/92.
- (18) H.-J. Engell, A. Bäuml und K. Bohnenkamp : „Die Spannungsrißkorrosion von Weicheisen in Kalziumnitratlösungen“, Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1384, Westdeutscher Verlag, Köln und Opladen.
- (19) A. Bäuml : „Selektive Korrosion an Verbindungsschweißen von Stählen“, Werkstoffe und Korrosion 17 (1966), S. 299/307.
- (20) W. Rädiker und W. Friehe : „Prüfung von Schweißnähten auf interkristalline Spannungsrißkorrosion“, Zeitschrift Schweißen und Schneiden 18 (1966), S. 537/41.
- (21) W. Hummitzsch : „Gegen interkristalline Korrosion beständige niedriglegierte Schweißnähte und ihre Prüfung“, Fachbuchreihe Schweißtechnik, Bd. 46, S. 160/68, Deutscher Verlag für Schweißtechnik GmbH, Düsseldorf 1966 (siehe auch Schweißen und Schneiden 17 (1965), S. 701).

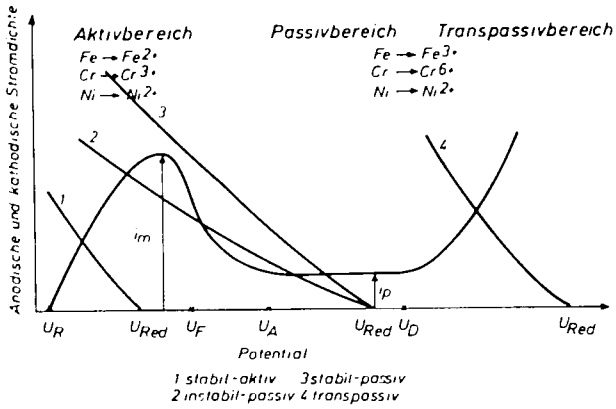


Abb. 1 — Schematische Stromdichte-Potentialkurve chemisch beständiger Stähle in Schwefelsäurelösungen mit Angabe der aktiven, passiven und transpassiven Potentialbereiche

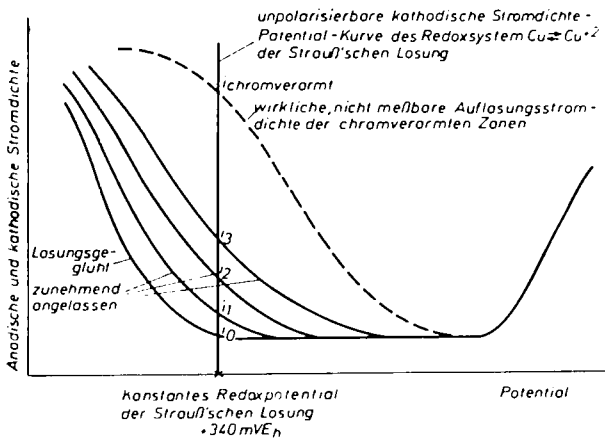


Abb. 2 — Schematischer Verlauf der Stromdichte-Potentialkurven in Schwefelsäurelösungen im Übergang aktiv-passiv in Abhängigkeit von der Anlaßbehandlung. Lage zum konstanten Redoxpotential der Strauß'schen Lösung mit Kupferzusatz

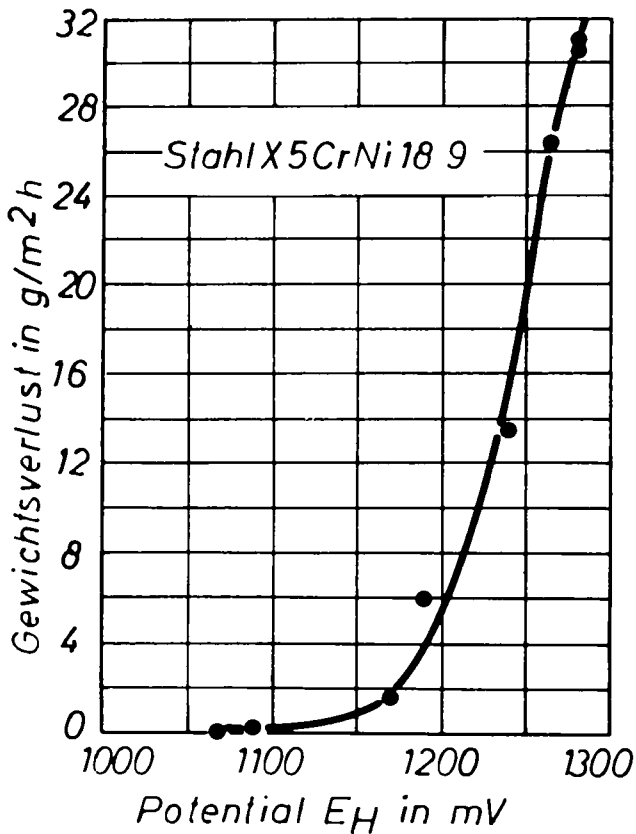


Abb. 3 — Gewichtsverlust im dritten 48 Stunden-Kochabschnitt des Huey-Tests von unterschiedlich interkristallin anfälligen Proben in Abhängigkeit von dem sich einstellenden Potential

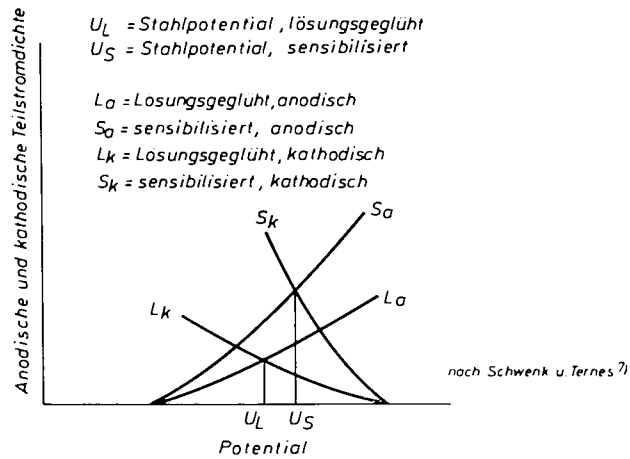


Abb. 4 — Änderung der anodischen und der kathodischen Teilstromdichte-Potentialkurven chemisch beständiger Stähle im lösungsgeglühten und sensibilisierten Zustand in siedender konzentrierter Salpetersäure

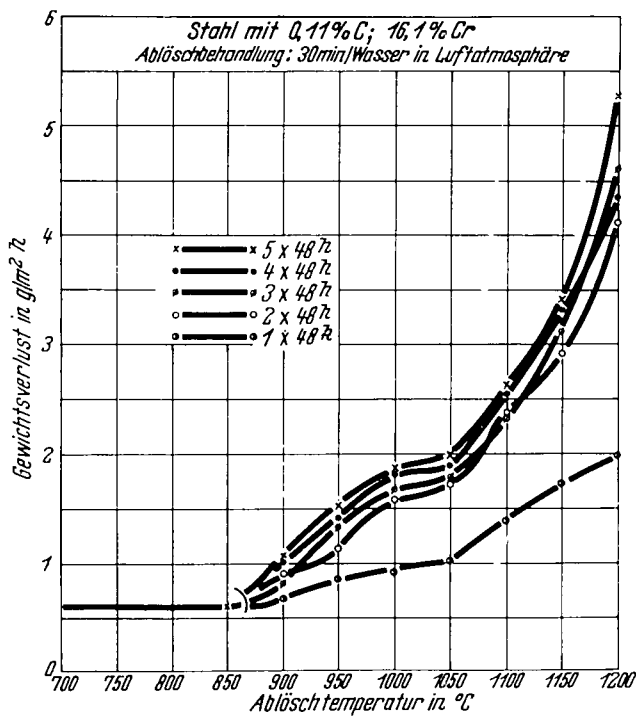


Abb. 5 — Verlauf der Gewichtsverlustkurven eines 17% Chromstahls unterschiedlicher Wärmebehandlung in Abhängigkeit von der Kochperiode im Huey-Test

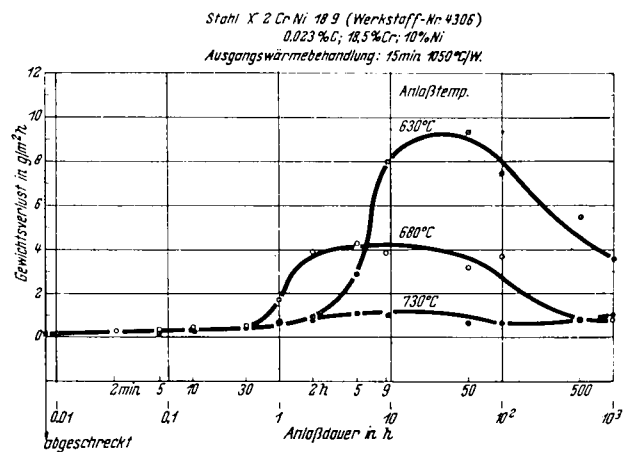


Abb. 6 — Gewichtsverlust im dritten 48 Stunden-Kochabschnitt des Huey-Tests für den Stahl X 2 CrNi 18 9 in Abhängigkeit von der Anlaßbehandlung

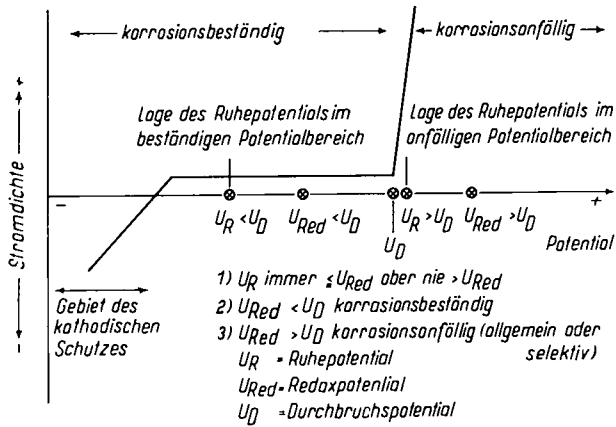


Abb. 7 — Schematischer Verlauf der Stromdichte-Potentialkurve chemisch beständiger Stähle in neutralen und schwachsauren Lösungen

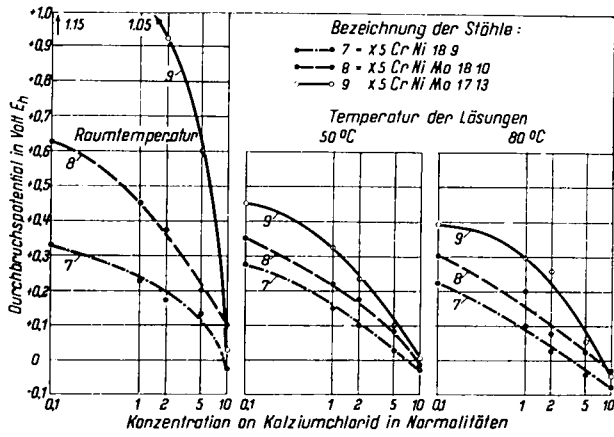


Abb. 8 — Durchbruchs- oder Lochfraßpotentiale chemisch beständiger austenitischer Stähle in Abhängigkeit von der Kalziumchloridkonzentration und von der Temperatur

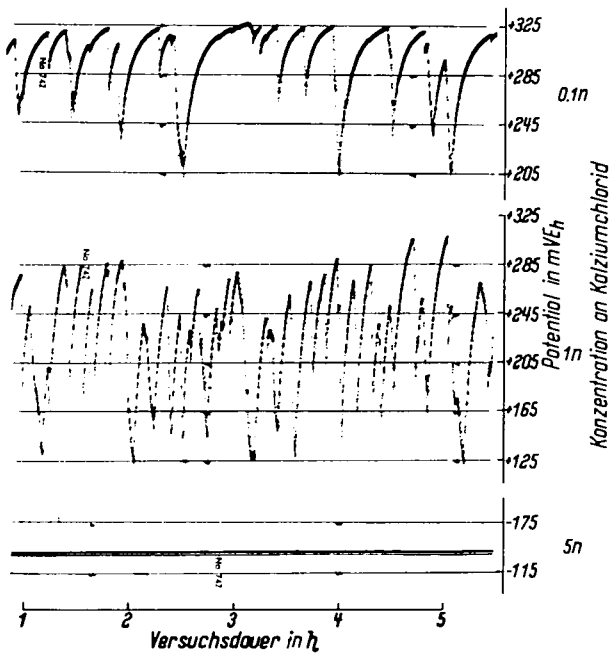


Abb. 9 — Potentialzeitkurven des Stahls x 5 CrNi 18 9 in verschiedenen konzentrierten Kalzium-Chloridlösungen bei Raumtemperatur und bei Begasung der Lösungen mit Luft

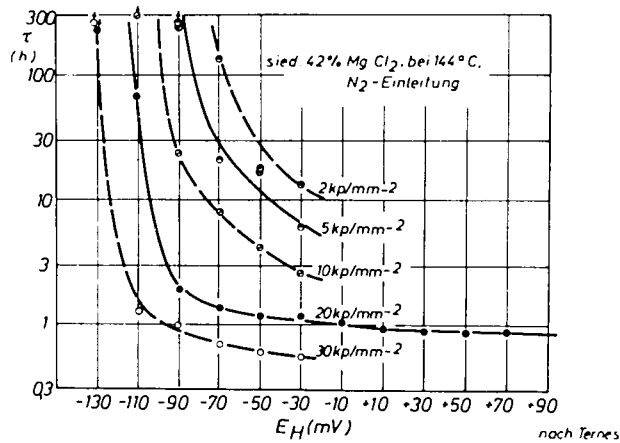


Abb. 10 — Abhängigkeit der Standzeit von Zugproben vom Potential und von der mechanischen Spannung für den Stahl X 5 CrNi 18 9 in siedender 42 % Magnesium-Chloridlösung

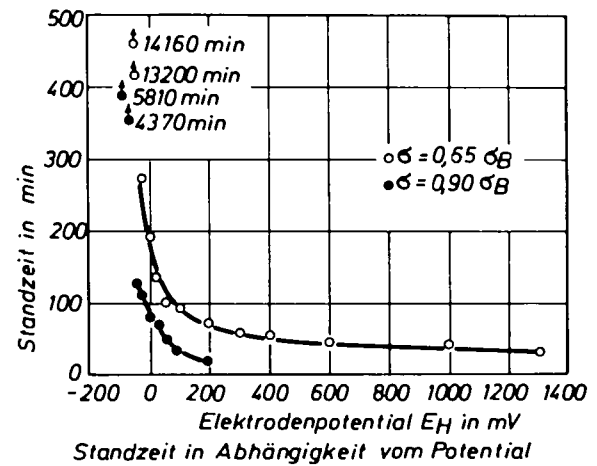


Abb. 11 — Abhängigkeit der Standzeit von Zugproben vom Potential und von der mechanischen Spannung für Armcoeisen in siedender 55 % Kalzium-Nitratlösung

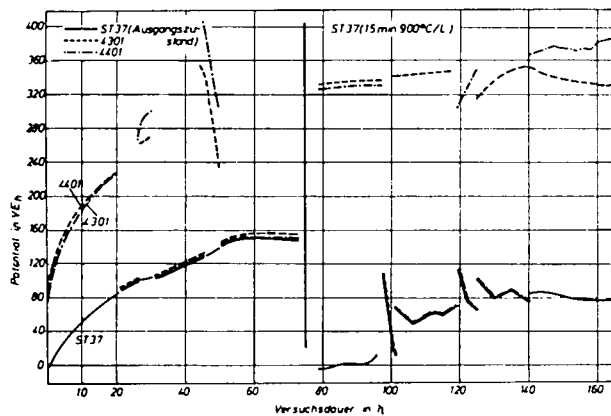
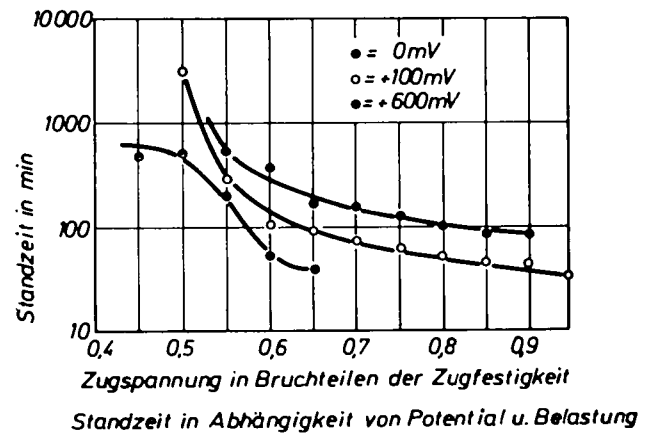


Abb. 12 — Potentialzeitkurven der Stähle St 37, X 5 CrNi 18 9 und X 5 CrNiMo 18 10 in siedender 55 % Kalzium-Nitratlösung im isolierten und kurz geschlossenen Zustand

***Beiträge und Stellungnahmen der Kongressteilnehmer
Communications et interventions des participants
Comunicazioni e interventi dei partecipanti
Bijdragen en gedachtenwisseling van de congresleden
Delegates' papers and comments***

Contribution by Mr R.W. STAEHLE

Special attention should be given to selecting the environments in which corrosion cracking tests are conducted. In particular, in evaluating the effect of various alloy additions it may occur that a particular addition would work very well in one test solution but have no particular effect in another. For example, it is fairly well known that the silicon addition to stainless steel shows a substantial improvement in a boiling $MgCl_2$ test. However, there is some question as to whether the same addition is as effective at neutral pH's. I think that if the primary use of a particular material is in a given pH range and given range of temperature, then a very serious effort should be made to conduct the testing and alloy evaluation in a similar range of conditions. While the boiling $MgCl_2$ test, for example, has proven to be very useful in evaluating the relative behaviour of alloys which are susceptible in Cl attack, special care should be used in evaluating this data relative to an application of a particular alloy in an environment which is substantially different than that of the low pH $MgCl_2$ test.

Diskussionsbeitrag von Dr. H. FRINKEN

Edelstahlwerk Witten AG, Witten (Ruhr)

Die von verschiedenen Seiten geäußerte Vermutung, daß eine Ähnlichkeit zwischen Lochfraßkorrosion und Spannungsrißkorrosion besteht erscheint uns nicht stichhaltig. Bei Anwesenheit von Chloriden ist es einerseits immer möglich, durch anodische Belastung der korrosionsbeständigen Stähle CoNi oder CrNiMo Lochfraß zu erzeugen. Es ist aber im Fall der Spannungsrißkorrosion zwar möglich, ihr Auftreten durch einen kathodischen Schutz zu unterbinden. In den Fällen, in denen jedoch von selbst keine Spannungsrißkorrosion entsteht, z.B. Stahl Typ AISI 316 L in NaCl-Lösungen oder Mangan-Austenite in $MgCl_2$ -Lösungen, ist diese auch nicht durch warm anodische Belastung zu erzeugen. Es sei denn, man ändert das Redoxpotential der Lösung durch Zugabe anderer Substanzen. Hier scheint ein gravierender Unterschied vorzuliegen, der es verbietet, von Ähnlichkeiten bei den Korrosionsarten zu sprechen.

Bäumel rightly emphasizes the importance of electrode potential as one factor deciding the rate of failure by stress corrosion "cracking". This is because anode potential decides anode current density, other things being equal. Indeed, if we write anode current density in the conventional form:

$$i_a = A \exp \frac{-\Delta G^*_{a,o} + \alpha z F (E_a - E_{a,o})}{R T}$$

(where A is a constant including the density of active anodic sites on the anode; $\Delta G^*_{a,o}$ the free energy of activation for dissolution at a standard potential $E_{a,o}$; E_a the operating anode potential; α the transfer coefficient of the anodic process; z the number of electrons concerned; F the faraday; R the gas constant and T the absolute temperature), we display all the major factors that can influence the rate of crack propagation—A, $\Delta G^*_{a,o}$, E_a and T.

Bäumel's fig. 10, after Ternes, is particularly interesting to me; Hines and I demonstrated in 1956 (Madrid meeting of the CITCE) that all anodic action on 18-8 type steels in boiling 42 % aqueous magnesium chloride solution ceases at potentials more negative than $E_{11} = 150$ mV, and later that stress corrosion cracking is entirely stopped at this value. The newer detailed results are in clear agreement with our early work.

As Bäumel implies, and Defranoux emphasizes, the Huey test and the Strauß test (the second actually first put forward by Hatfield) test different properties—the resistance (if any) of steels in the high-potential (transpassive or pitting) range, and the resistance in the more often used passive range. It is not surprising that the Strauß test is the more able to distinguish heterogeneous behaviour of any one steel under useful conditions.

Of course, if time permits, steel is better tested by (a) potentiodynamic investigation (slow scan) in the environments in which it is to be used and (b) potentiostatic measurements of current density vs time, over as long a period as possible, in the practical environment *from which reducible entities* (e.g. O_2) have been removed; this type of test shows whether passivity is improving with time, or if breakdown will occur early on, at the chosen potential—which normally should be in the range over which use is contemplated. Thus, Mears in my laboratory tested many "resistant" alloys for prostheses, in natural and simulated body fluids. The "natural" potential of such alloys is 0.3-0.4 V (nhe), and potentiostatic tests in this range discovered several alloys (*not steels!*) for which the "passive" current density continues to fall with time even after many days, reaching something like 10^{-9} A/cm² after 400 h.

Antwort von Dr. A. BAUMEL

Ich bin der Meinung, daß die Feststellung, die Spannungsrißkorrosion sei nicht durch anodische Polarisation ausgelöst oder beschleunigt worden, nicht richtig ist. Es ist bekannt, daß an einem chemisch beständigen Stahl, der kaltverformt ist und daher zur Spannungsrißkorrosion neigt und der jahrelang in einem Medium gut beständig war, sofort Spannungsrißkorrosion bekommt, wenn plötzlich die Bedingungen, d.h. das Oxydationsmittel geändert und damit das Potential erhöht wird. Man kann im Labor zeigen, daß man durch kathodischen Schutz die Spannungsrißkorrosion verzögern oder ganz unterbinden und durch anodische Polarisation beschleunigen kann. Dies läßt sich vom Labor auf die Praxis durch Veränderung der Potentialbedingungen übertragen.

Contribution by Mr R.W. STAEHLE

The potential dependence of stress corrosion cracking varies with the alloy systems. It would be too lengthy here to discuss the effect of applied potential on the cracking of all alloys systems. However, it is interesting that in the stainless steel system the region of potential in which stress corrosion cracking occurs is immediately adjacent to the region where pitting occurs with latter occurring at more noble potentials. This pattern suggests that the potential region of pitting and stress corrosion cracking may be quite the same. With one simply being an accelerated from the other. This matter is the subject of a paper which is now being prepared by our laboratory.

Diskussionsbeitrag von Dr. H.-J. ROCHA

Ich möchte eine kleine historische Bemerkung zu der Frage der Beschleunigung der Spannungsrißkorrosion durch Oxydationsmittel machen. Professor C. Carius verwendete bereits in den 30iger Jahren als Schnellprüfmittel Kalzium-Chloridlösungen mit einem Zusatz von 0,01 bis 0,1 % Quecksilber-II-chlorid. Durch diesen Zusatz stellt sich das Potential des Stahls auf den gut definierten, edleren Wert des Quecksilbers ein. Dadurch wird nicht nur die Rißbildung beschleunigt, sondern auch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, selbst unter Ausgleich der Schwankungen des p_{H_2} -Werts, merklich verbessert.

Enthält aber der Stahl nur geringe Mengen an Ferrit, so wird dieser selektiv angegriffen und gleichzeitig die austenitische Matrix kathodisch geschützt. Die Wirkung des oxydierenden Zusatzes kehrt sich also in ihr Gegenteil um, die Rißbildung wird stark verzögert oder ganz verhindert, auch wenn der austenitische Gefügebestandteil konstitutionell stark rißanfällig ist. Dieser Umkehreffekt muß sowohl bei der Prüfung, als auch beim praktisch Einsatz von Stählen mit γ - δ Mischgefüge berücksichtigt werden.

Diskussionsbeitrag von Herrn C.A. van GRIEKEN

NV Mekog IJmuiden, Holland

Dr. R. Olivier untersuchte in seiner Dissertationsarbeit (1955) die potentiostatisch aufgenommenen Polarisationslinien für unterschiedliche chromlegierte Eisenproben mit Chromgehalten von 2,8, 6,7, 9,5, 12, 14, 16 und 18 % Chrom in 10 % H_2SO_4 . Aus diesem Durchschnitt von 340 mV $_{eH}$ ergibt sich, daß die Legierungen mit 18, 16, 14 % im passiven Bereich sind und eine anodische Stromdichte von etwa 0,02 $\mu A/cm^2$ ergeben. Die Legierung mit 12, 9,5 und 6,7 % Cr ergibt eine anodische Stromdichte von respektiv 0,1, 0,4 und 1000 $\mu A/cm^2$. Aus diesem Gesichtspunkt heraus muß gesagt werden, daß der Strauß-Test (abgesehen von der Abwesenheit von Nickel in diesen Legierungen) nicht scharf anspricht bei einer Chromverminderung von 18 nach 12 %. Die Antwort, die Herr Bäumel bei dem Meinungs austausch darauf gab, daß es sich hier um kleine chromverarmte Zonen handelt und deshalb die örtliche Stromdichte viel höher in den Zonen liegt, trifft nicht zu, wie Sie aus der obenerwähnten Prüfungsmethode ersehen können.

Ich möchte Sie darauf aufmerksam machen, daß für den Huey-Test (kochende 65 % Salpetersäure) auch bei dem ASTM-Standard die Möglichkeit gegeben ist, die Reproduzierbarkeit der Prüfung mittels kontinuierlicher Destillationsaufstellung zu erhöhen. Auf diese Weise wird ein konstanter, etwa bis Null zurückgedrängter Gehalt an sechswertigem Chrom in der Lösung erreicht. Wir benutzen hierfür eine einfache gläserne Apparatur.

Entgegnung von Dr. A. BAUMEL

Zu der Ausführung, die Kurven von Oliver zeigten zwischen 14 % und 18 % nur geringe Abhängigkeit, und der Strauß-Test könne demnach auch nicht ansprechen, ist zu sagen : Beim Strauß-Test geht es um die minimalen chromverarmten Zonen : in der Gesamt-Stromkurve kann das natürlich als riesiger Effekt auftreten, aus der geringen Veränderung, die aber elektrochemisch ohne weiteres nachweisbar ist (z.B. durch potentiostatische Methoden), kann man eben schließen, daß der Effekt auf die chromverarmten Zonen außerordentlich groß ist. Nur so ist es verständlich, daß ich eine interkristallin anfällige Probe im Strauß-Test innerhalb von 15 Stunden, je nach Anfälligkeit, vollkommen zerstört bekomme. Aus den Kurven von Olivier auf geringe Empfindlichkeit des Strauß-Tests zu schließen, ist nicht richtig.

*Prof. Dr.-Ing. K. BUNGARDT
Direktor des Forschungsinstituts
Deutsche Edelstahlwerke AG
Krefeld (Deutschland)*

*Dr. Phil. H.-J. ROCHA
Abteilungsleiter des Forschungsinstituts
Deutsche Edelstahlwerke AG
Krefeld (Deutschland)*

Korrosionsverhalten von passivierbaren Stählen in Lösungen

Die nichtrostenden und säurebeständigen ferritischen und austenitischen Stähle sind das bekannteste Beispiel für die technische Bedeutung und Anwendung der Chrompassivität. Zwar sind theoretisch die elektrochemischen Grundlagen der Passivität im wesentlichen geklärt, jedoch ist es für die Wahl des richtigen Stahls im Einzelfall erforderlich, die Beanspruchungsgrenzen für den jeweilig vorliegenden Anwendungszweck möglichst genau zu kennen oder experimentell zu ermitteln. Einige sich hieraus ergebende Probleme sollen nachfolgend anhand neuerer Versuchsergebnisse erörtert werden.

1. Potentiostatische Angriffsbedingungen

Verhältnismäßig einfach zu lösen ist die Frage nach der chemischen Beständigkeit, wenn das Medium eine oxydierende, d.h. reduzierbare Komponente in großem Überschuß enthält, wenn also die Beanspruchung des Stahls annähernd potentiostatisch ist. Das Potential des Stahls wird dann rein chemisch in den Bereich des passiven bzw. des transpassiven Zustands hineinpolarisiert und dort festgehalten, weil die Reduktionskurve des Oxydationsmittels bis zu hohen Stromdichten praktisch senkrecht verläuft. Diese Fälle lassen sich meist ohne Schwierigkeit an der Zusammensetzung des Elektrolyten erkennen. Das Redoxpotential, beispielsweise der schwefeligen Säure, liegt zwischen dem Aktivierungs- und dem Durchbruchpotential der Stähle. In den Zellstoffkochern ist die Redoxkapazität der schwefeligen Säure so groß, daß der molybdänhaltige 18/10 CrNi-Stahl bis zu Temperaturen über 130 °C stabil passiv bleibt. Korrosionsversuche konventioneller Art, gegebenenfalls ergänzt durch zeitliche Verfolgung der Potentiale des Stahls und einer Platinelektrode führen einfach und schnell zu Ergebnissen, deren Sicherheit für die Korrosionsvorhersage allein von der Berücksichtigung der einzelnen Parameter abhängt.

Auch über die Lochfraßbeständigkeit in Chlorionen enthaltenden Lösungen sind eindeutige Aussagen zu machen, wenn im Elektrolyten größere Mengen an Oxydationsmitteln (Kupferionen, Eisen-III-Ionen, Ferricyanidionen oder Hypochlorit) zugegen sind. Das Auftreten von Löchern, oft innerhalb weniger Minuten, bzw. ihr Ausbleiben zeigt an, ob der Stahl über das Lochfraßpotential hinaus polarisiert wird oder nicht.

Die Korrosion im transpassiven Zustand, z.B. in konzentrierter heißer Salpetersäure, läßt sich praktisch nur durch Bestimmung der Gewichtsverluste beurteilen. In diesen Fällen müssen die Versuche über verhältnismäßig lange Zeiten laufen. Die schützende Oxydschicht braucht diese Zeit, um das stationäre Gleichgewicht zwischen Aufbau und Abbau zu erreichen. Das hierbei auftretende Sonderproblem, nämlich die Vermeidung einer interkristallinen Auflockerung der Korngrenzen, die auch dann beobachtet wird, wenn metallographisch noch keine Ausscheidungen nachweisbar sind, ist rein metallkundlicher bzw. metallurgischer Art. Teils aus Gründen der Lagerhaltung, teils aus übergroßer Vorsicht wird vielfach der Salpetersäuretest (ASTM A 262-55 T) verlangt, der die Empfindlichkeit der Korngrenzen unter diesen extremen — transpassiven —

Zuständen prüft. Die allgemeine Erfüllung dieser Forderung ist zwar ein erstrebenswertes Ziel, das aber nur durch besonders aufwendige Maßnahmen bei der Erschmelzung und Verarbeitung erreicht wird. Es stellt sich deshalb vom korrosionschemischen Standpunkt aus die Frage, in welchen speziellen Fällen muß diese Forderung unbedingt erfüllt sein. In den Spezifikationen für den Salpetersäuretest wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß er nur für gleichartige Angriffsarten, also „über dem Durchbruch“, gilt. Wir möchten dieses gleichzeitig etwas einschränken und erweitern. Mit der Gefahr einer schädlichen interkristallinen Auflockerung, die über das Ergebnis der Prüfung in der Kupfersulfat-Schwefelsäurelösung hinausgeht, sollte dann gerechnet werden, wenn die Geschwindigkeit der gleichmäßigen Abtragung unter den tatsächlich betrieblichen Bedingungen, also auch im elektrochemisch passiven Zustand, ein bestimmtes Maß überschreitet. Diese Formulierung kann vorläufig allerdings nur als Richtlinie für die Werkstoffberatung gelten. Die Festlegung der kritischen Korrosionsgeschwindigkeit erfordert viele Versuche über mehrere Monate, weil sie sehr klein ist, etwa in der Größenordnung 0,01 bis 0,05 mm/Jahr. In Übereinstimmung mit Erfahrungen an Salpetersäureanlagen, die nicht mit diesen Sonderqualitäten ausgerüstet sind, ist in Becherglasversuchen kein zeitlicher Anstieg der Korrosionsraten zu finden, wenn die Konzentration der Salpetersäure oder deren Temperatur herabgesetzt wird, etwa auf 80 °C bei 67 % HNO_3 oder 50 % HNO_3 bei Siedetemperatur. Andererseits können die Abtragungsraten den kritischen Betrag überschreiten, wenn Korrosionspunkte, insbesondere Chrom — als Chromsäure — sich anreichern oder Halogene, sowie Ionen in mehreren Wertigkeitsstufen von vornherein zugegen sind.

Der Übergang vom transpassiven in den passiven Zustand ist fließend. Es besteht daher kein Anlaß für eine strenge Unterscheidung dieser beiden Korrosionsmechanismen in bezug auf die interkristalline Beständigkeit bei annähernd gleichen Korrosionsraten.

In nichtoxydierenden, anorganischen und organischen Säuren dagegen sind die Restströme im passiven Bereich bei Temperaturen bis zum Siedepunkt so gering, daß interkristalliner Zerfall nur dann eintritt, wenn eine Chromverarmung infolge Ausscheidung von Chromkarbid an den Korngrenzen vorliegt. Für die austenitischen Stähle ist dieses in jahrzehntelanger Praxis hinreichend bewiesen. Erwähnt sei noch, daß die hier angeschnittenen Fragen seit einiger Zeit auch im Bereich der Kernreaktorbaus bei Werkstoffen für Aufbereitungsanlagen und Druckwasserreaktoren untersucht werden.

Unter annähernd potentiostatischen Bedingungen korrodieren die Stähle auch im aktiven Zustand, denn infolge unzureichender Sauerstoffzufuhr ist die Reduktion der Wasserstoffionen zu Wasserstoff der nur wenig polarisierbare Kathodenvorgang. Austenitische Chrom-Nickelstähle mit sehr hohem Nickelgehalt, über etwa 20 %, sowie Zusätze von Molybdän und Kupfer haben beispielsweise in Schwefelsäure mittlerer Konzentration im aktiven Zustand so geringe Korrosionsraten, daß man versucht ist, sie auch für entsprechende Zwecke, in denen eine Passivierung nicht möglich ist, zu empfehlen. Hiervon ist dringend abzuraten. Die Korrosion erfolgt hier nämlich über Lokalelemente und nicht, wie im passiven Zustand, über die Ionen- und Elektronenwanderung durch die porenlose Passivschicht. Die unvermeidbaren Wärmeeinflüsse neben der Schweißnaht, die Gußstruktur der Schweißraupe und deren Ferritgehalt, Verformungen und dgl. erhöhen lokal die Korrosionsgeschwindigkeit, so daß mit dauernd auftretenden Schäden gerechnet werden muß.

2. Nichtpotentiostatische Angriffsbedingungen

Sinkt die Menge des Oxydationsmittels im Elektrolyten unter einen bestimmten kritischen Wert, so wird ein bereits bestehender passiver Zustand instabil, weil dann keine potentiostatischen Angriffsbedingungen mehr vorliegen.

Die kathodische Teilstromkurve der in unzureichender Menge vorhandenen oxydierenden Komponente unterliegt einer starken Polarisierung und nimmt bei hinreichend tiefen Potentialen einen Grenzwert ein, dessen Betrag durch den Transport der reduzierbaren Ionen an die Stahloberfläche bestimmt wird. Die Reduktionskurve schneidet die anodische Polarisationskurve des Stahls

in zwei Punkten, von denen der eine im passiven, der andere im aktiven Potentialbereich liegt. Das Oxydationsmittel vermag dann zwar den passiven Zustand zu erhalten, aber nicht, ausgehend vom aktiven Zustand, wieder herzustellen.

Solche nichtpotentiostatischen Verhältnisse kommen in der Technik sehr oft vor, vor allem dort, wo der Luftsauerstoff oder Spuren oft nicht einmal erkannter Beimengungen, wie schwefelige Säure, Eisen-III-Ionen, Arsensäure usw., die Träger der Passivität sind.

Wird beispielsweise in den bereits erwähnten Zellstoffkochern die schwefelige Säure nach Beendigung des Aufschlusses abgeblasen und die Lauge in Vakuumverdampfern aus nichtrostendem Stahl eingedickt, so kann der Gehalt an freiem SO_2 so gering werden, daß die Passivität des Stahls nicht mehr stabil ist.

Die Beurteilung der Beständigkeit in solchen oder ähnlichen Fällen hängt dann ausschließlich von der Frage ab, ob während des Betriebs stets die ausreichende Menge der passivierenden Komponente vorhanden ist. Experimentell läßt sich das verhältnismäßig leicht feststellen durch den sog. Selbstpassivierungsversuch. Eine Stahlprobe wird in dem Medium aktiviert — etwa durch Berühren mit einem Zinkstab, durch kathodische Strombelastung, die zweckmäßigerweise mit Wechselstrom überlagert ist, oder einfach durch mechanisches Abreiben der Oberfläche der Elektrode auf einem Poliertuch mit Tonerde — und der zeitliche Verlauf der Potentials verfolgt. Nur wenn das Potential in den passiven Bereich ansteigt, ist die Bedingung für stabile Passivität erfüllt. — Diese einfache Ja-Nein-Entscheidung reicht jedoch in der Regel nicht aus. Ist der Stahl bei der betreffenden Prüftemperatur stabil-passiv, wird man die Temperatur langsam steigern. Bei einer bestimmten Temperatur, der *oberen* Umschlagstemperatur, bricht die Passivität zusammen, das Potential sinkt auf den Aktivwert. Dann wird die Säure wieder abgekühlt. Die Repassivierung setzt dann bei einer u.U. viel tieferen Temperatur, der *unteren* Umschlagsgrenze, wieder ein. Bei diesem „Erhitzungs- und Abkühlungsversuch“ durchläuft das Potential eine mehr oder minder breite Hysterese. Zwischen der oberen und unteren Umschlagstemperatur ist die Passivität nicht stabil, d.h. es besteht die Gefahr, daß durch irgendeine mehr oder minder zufällige lokale Aktivierung die gesamte Oberfläche aktiv wird. Ob dieses tatsächlich geschieht, kann nicht vorausgesagt werden, denn das Verhältnis von aktiver zu passiver Oberfläche spielt hierbei eine große Rolle. In der Werkstoffberatung wird zweckmäßig als Grenzbeanspruchung die *untere* Umschlagsgrenze festgelegt und der Spielraum bis zur oberen Umschlagsgrenze dann als Sicherheitsbereich betrachtet.

In der geschilderten Versuchstechnik kommt ein Grundsatz zur Anwendung, dessen Bedeutung nachfolgend noch behandelt wird: Unter nichtpotentiostatischen Bedingungen kommt für die Beurteilung der chemischen Beständigkeit nur die Fähigkeit zur *Repassivierung* der Stahloberfläche aus dem aktiven Zustand heraus in Betracht. Als erste praktische Folgerung ergibt sich, daß Stahlproben, die „unter Anpassung an die natürlichen Verhältnisse“, d.h. gewöhnlich im luftpassiven Anlieferungszustand, in ein Medium eingehängt werden, dann kein eindeutiges Ergebnis geben können, wenn die Angriffsbedingungen im Bereich der Hysterese liegen. Eindeutig ist dieser Korrosionstest, wenn die Probe angegriffen wird. Bleibt der Stahl aber passiv, so können die Bedingungen sowohl unter der unteren Umschlagsgrenze liegen als auch im Bereich der Hysterese. Die Nichtbeachtung dieser Tatsachen ist eine häufige Quelle von Fehlbeurteilungen, widersprüchlichen Befunden usw.

Sinngemäß sollte der obige Grundsatz auch auf den Lochfraß in neutralen Kochsalzlösungen, in Meerwasser oder dgl. Anwendung finden. Infolge der starken Polarisierbarkeit des Sauerstoffpotentials reagiert der Stahl sehr elastisch auf die ersten punktförmigen Anfressungen mit einer Verminderung des Potentials, bis unter den Wert, bei dem eine Repassivierung der Löcher stattfinden kann. Danach steigt das Stahlpotential bis zum Durchbruch wieder an, und es wiederholt sich das Spiel. Die Zeitpotentialkurve zeigt einen sägezahnähnlichen Verlauf zwischen dem Durchschlags- und dem Repassivierungspotential. Für die Beurteilung der Lochfraßbeständigkeit einer Stahllegierung sollte das Repassivierungspotential und nicht, wie üblich, das Durchschlagspotential herangezogen werden. Unter gegebenen konkreten chemischen Bedingungen ist es jedoch besser, das Potential über lange Zeiten zu beobachten und die Temperatur schrittweise zu steigern bis das Pendeln einsetzt. Wird dann die Temperatur wieder herabgesetzt bis das

Pendeln aufhört, so kann man die Temperaturgrenze der Lochfraßbeständigkeit relativ genau angeben.

3. Zur Kennzeichnung der Passivierbarkeit

Bei der Auswahl geeigneter Werkstoffe für vorgegebene Angriffsbedingungen interessiert es auch, wie die einzelnen Legierungselemente des Stahls wirken. Für Entwicklungsarbeiten hat sich der Begriff der „Passivierbarkeit“ eingebürgert. Sie läßt sich auf zweierlei Weise ausdrücken: die ältere, anschaulichere, durch die *Umschlagsgrenzen*, ausgedrückt in Temperatur bzw. Konzentration, in einer *lufthaltigen*, nicht oxydierenden Säure, bevorzugt Schwefelsäure; die neuere, exaktere durch die „*Passivierungsstromdichte*“, in einer luftfreien, nicht oxydierenden Säure konstanter Temperatur und Konzentration. Ein Stahl ist um so leichter passivierbar, je höher die Temperatur bzw. Konzentration der Schwefelsäure ist, in der der vorhandene Luftsauerstoff noch eine Passivierung aus dem aktiven Zustand bewirkt, bzw. je geringer die anodische Strombelastung ist, die anstelle des Sauerstoffs, zur Passivierung erforderlich ist. Abbildung 1 gibt ein Beispiel für die Kennzeichnung durch die Grenzen des passiven Zustands verschiedener Stähle in stark gerührter Schwefelsäure. Die Legierungseinflüsse sind deutlich erkennbar und darüber hinaus ersichtlich, daß zur vollständigen Kennzeichnung beide Parameter, nämlich Temperatur und Konzentration zu berücksichtigen sind.

Die Passivierungsstromdichte ist dagegen zunächst eine wenig anschauliche Zahl; sie hat aber den großen Vorzug, daß sie sich zur überschlägigen Berechnung der Umschlagsgrenzen verwenden läßt. Sie könnte auch als elektrochemisches Maß für den „Sauerstoffbedarf“ des Stahls zur Passivierung bezeichnet werden, wobei „Sauerstoff“ in diesem Fall vereinfachend für alle möglichen reduzierbaren Substanzen gesetzt ist. Wie die Umschlagsgrenze aus elektrochemischen Daten abzuschätzen ist, sei anhand der Abbildung 2 näher erläutert (1).

Gemessen wurde in 80 % reiner Phosphorsäure die Passivierungsstromdichte in Abhängigkeit von der Temperatur an einer Stahlelektrode durch Aufnahme der Stromdichte-Potentialkurve. Das Maximum der Stromdichte lag, praktisch unabhängig von der Temperatur, bei -180 mV gegen die gesättigte Kalomelektrode. Trägt man den Logarithmus des Passivierungsstroms gegen den reziproken Wert der absoluten Temperatur auf, erhält man die steilere Arrhenius-Gerade in Abbildung 2.

Die flacher verlaufende Gerade gibt die Temperaturabhängigkeit der kathodischen Reduktion eines Zusatzes von 0,2 % Ferriionen als Ferriphosphat zu der Säure beim Potential -180 mV (E.) an einer zuvor sorgfältig passivierten Elektrode desselben Stahls wieder. Diesen Reduktionsstrom kann man — wiederum vereinfachend — als „Sauerstoffangebot“ bezeichnen. Die beiden Geraden schneiden sich bei 120° . Dieses ist die Umschlagsgrenze in 80 % Phosphorsäure in Gegenwart von 0,2 % Ferriionen. Eine Kontrolle durch den Selbstpassivierungsversuch bestätigte dieses mit praktisch hinreichender Genauigkeit.

Mit Hilfe folgender Regeln für die Reduktionsströme lassen sich auch die Umschlagsgrenzen für andere Substanzen in anderen Konzentrationen durch Extrapolation abschätzen:

1. Die Reduktionsströme sind — bei gleichbleibendem Bewegungszustand des Elektrolyten — proportional der Konzentration des Oxydationsmittels und
2. äquivalente Mengen verschiedener reduzierbarer Ionen geben annähernd gleiche Reduktionsströme.

Für die Phosphorsäure wurden Passivierungsstromdichten von sechs handelsüblichen Stählen (18 9, 18 10 2,5 Mo, 18 12 3 Mo, 17 13 4,5 Mo, 18 18 2 MoTi und 25 25 2 MoTi) im gesamten Bereich zwischen 10 und 80 %, von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt durch Aufnahme von Stromdichte-Potentialkurven bestimmt (1). In den beiden Abbildung 3 oben wiedergegebenen Diagrammen sind die Linien gleicher Passivierungsstromdichte in $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ im Konzentrations-Temperatur-

feld der Phosphorsäure eingetragen. Die gestrichelte Linie ist die Begrenzung des Felds, in dem die Stähle ohne jeden Zusatz selbsttätig passiv werden. Diese Art der Darstellung bildet eine wesentlich breitere Grundlage für die Werkstoffberatung als die üblichen Beständigkeitschaubilder mit den Isokorrosionslinien.

Da technische Phosphorsäuren oft bis zu 1 % Flußsäure enthalten, würden zusätzliche Diagramme auf der Basis $H_3PO_4 + 0,5\% HF$ und $H_3PO_4 + 1\% HF$ genügen, um das Aktiv-Passiv-Verhalten der Stähle im technologischen Bereich Phosphorsäure zu beschreiben. Dieser Aufgabe standen rein experimentelle, bei der Verwendung der Flußsäure sich ergebende Schwierigkeiten entgegen. In den Diagrammen ist daher nur zur Orientierung die Verkleinerung des Selbstpassivierungsfelds durch Flußsäure angegeben. Die Passivierungsstromdichten vergrößern sich entsprechend. Dieser negative Effekt wird aber teilweise kompensiert durch den in diesen Säuregemischen stets vorhandenen Gehalt an Eisensalzen.

Die beiden unteren Diagramme in Abbildung 3 beantworten zusätzlich die Frage nach der Korrosionsgeschwindigkeit im *passiven* Zustand. Hier sind die aus Stromdichte — Potentialkurven abgeleiteten Linien gleicher Restströme eingetragen. Die Restströme lassen sich in Korrosionsgeschwindigkeiten umrechnen nach der Beziehung $140 \mu A/cm^2 = 1 g/hm^2 = \sim 1,1 mm/Jahr$.

4. Die Passivierungsreaktion in Phosphorsäure und ihre Beeinflussung durch Legierungselemente

In Abbildung 3 ist der ungewöhnlich große Bereich bemerkenswert, in dem die Stähle ohne zusätzlich anodische Belastung stabil passiv sind. Eine Erklärung dafür ergab die Gesamtauswertung von 103 Strom-Potentialkurven, die an den genannten sechs Stählen bei 6 bis 8 Konzentrationen und 2 bis 5 Temperaturen für die Aufstellung dieser Diagramme aufgenommen werden mußten.

Das Grundschemata der Polarisationskurve, das alle Teilstufen zwischen dem aktiven und dem passiven Zustand aufweist, ist nur bei dem molybdänfreien CrNi-Stahl 189 in 60 bis 80 % Säure oberhalb 100 °C vorhanden. Eine solche Summenkurve S ist in Abbildung 4 wiedergegeben. Sie hat zwei Maxima, ein erstes, sehr hohes bei $-270 mV (E_1)$, ein zweites, weniger hohes, bei $-180 mV (E_2)$. Dazwischen liegt ein tiefer Einschnitt. Diese Summenkurve ist nur vom zweiten Maximum ($-180 mV$) an aufwärts identisch mit der Teilstromkurve a der anodischen Auflösung des Stahls. Die Geschwindigkeit der Auflösung zwischen dem aktiven Ruhepotential und dem zweiten Maximum wurde durch potentiostatische Halteversuche als Gewichtsverluste, umgerechnet in Stromdichten, gemessen. Es wurden zwei waagrechte Stufen gefunden, die sich beim Potential des ersten Maximums scharf voneinander absetzen und in der Höhe der beiden Maxima verlaufen. Dieser Befund ist durch viele Versuche unter verschiedenen Bedingungen gesichert. Ganz allgemein gilt für Phosphorsäure $i_{korrr} = i_{max}$, worin unter i_{max} das jeweils höchste Maximum, also die Passivierungsstromdichte, zu verstehen ist.

Die kathodische Teilstromkurve wird aus der Differenz der Summenkurve und der anodischen Teilstromkurve berechnet. Chemisch kommt nur die Reduktion der Wasserstoffionen in Betracht, da die Säure keine andere reduzierbare Substanz enthält. Trotzdem findet man scheinbar zwei Kathodenreaktionen K_1 und K_2 . Es kann sich nur um einen plötzlichen Wechsel der Wasserstoffüberspannung handeln. Die experimentelle Beobachtung bestätigt, daß beim Anstieg zum ersten Maximum die Wasserstoffentwicklung kontinuierlich bis auf einen nicht mehr wahrnehmbaren Betrag abnimmt. Im Minimum zwischen den beiden Höchstwerten setzt sie plötzlich wieder ein, um erst beim reversiblen Wasserstoffpotential, $\sim -200 mV$, wieder zu verschwinden.

Da die Lösungsgeschwindigkeit des Stahls auf den beiden Treppenstufen konstant bleibt, obgleich der von außen aufgebrachte anodische Strom steil ansteigt, kann dessen Wirkung nur in der Rückoxydation des durch die Korrosion entstehenden Wasserstoffs zu Wasserstoffionen bestehen. Im Endeffekt bewirkt die anodische Polarisierung nichts anderes als eine steigende Beruhigung der mechanisch-turbulenten Vorgänge in der dem Stahl anliegenden Flüssigkeits-

schicht. Die Potentialveredlung bis zum zweiten Maximum kann nur durch Widerstandspolarisation erklärt werden, d.h. durch Verdichtung einer Deckschicht, die offensichtlich aus Phosphaten besteht.

Nach W.J. Müller (2) nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit einer mit schwerlöslichen Salzen bedeckten Metalloberfläche plötzlich ab, wenn der nicht bedeckte Flächenanteil auf etwa $1/10.000$ gesunken ist. Dieser Vorgang würde im ersten Maximum der Polarisationskurve stattfinden. Bei weiterer Strombelastung wird die spezifische Stromdichte in den „Poren“ schließlich so hoch, daß im zweiten Maximum die Salzschrift abgestoßen und an ihrer Stelle die porenlose Schicht der Chrom-Eisenpassivität erscheint.

Unabhängig von der Deutung dieser Vorgänge lassen sich aus der Änderung der kennzeichnenden elektrochemischen Werte bei Milderung der Angriffsbedingungen durch Senkung der Temperatur zwei Tatsachen ableiten, die für die Legierungskunde wichtig sind (Abb. 5). Praktisch

unverändert bleiben die Potentiale E_{\max}^I und E_{\max}^{II} . Das Ruhepotential E_R schiebt sich mit fallender Temperatur zunächst an E_{\max}^I heran, macht bei etwa 100° einen Sprung und nähert sich auf einer zweiten Bahn dem Potential des zweiten Maximums, nach dessen Erreichen bei 46°C es in den Bereich des passiven Zustands eintritt. Dementsprechend wird die ursprüngliche Strom-Potentialkurve „von unten her“ schrittweise abgebaut. Bei 100° ist das erste Maximum verschwun-

den, die Polarisationskurve hat nur noch ein Maximum bei $E_{\max}^{II} = E_{\text{pass}}$. Die Passivierungsstromdichte nimmt entlang einer Arrhenius-Geraden ab und erreicht wiederum bei 46° einen verschwindend kleinen Wert. Bemerkenswert ist auch der Befund, daß bei dieser Temperatur das Passivierungspotential E_p und das Aktivierungspotential E_A zusammenfallen.

Die Teilvorgänge, die zur Passivierung führen, können somit schon bei der Einstellung des Ruhepotentials, d.h. ohne zusätzliche anodische Polarisierung, bis über das Passivierungspotential hinaus, ablaufen. Da dieses mit -180 mV über dem reversiblen Wasserstoffpotential liegt, kann hier die Regel, nach der das Potential des Inhibitors über dem Passivierungspotential liegen muß, nicht angewendet werden. Nimmt man für die vorbereitenden Vorgänge eine Phosphatierung der Stahloberfläche an, so wird die auffallend große Beständigkeit in Phosphorsäure verständlich.

In Gegenwart von Fluorionen wird eine Ausbildung der hypothetischen Phosphatschicht erschwert. Die Ruhepotentiale werden unedler, die einzelnen Stufen der Polarisationskurve undeutlicher und die Ströme größer. Jedoch ein Punkt bleibt auch bei Gehalten von 2% Fluorionen eindeutig erkennbar und konstant: das Passivierungspotential E_p bei -180 mV!

Die bekannte Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit durch Molybdän wirkt ebenfalls über die Hilfsschicht. Nur das Ruhepotential wird zu edleren Potentialen verschoben, während sich, bei gleichen Gehalten an Chrom und Nickel, das Passivierungspotential nicht ändert. Wie aus Abbildung 6 hervorgeht, veredelt ein Zusatz von 2,5% Molybdän das Ruhepotential von -330 auf -250 mV (E.). Dadurch entfällt das erste Maximum. Der Anstieg des Stroms zum zweiten Maximum wird bei allen Stahllegierungen durch eine mehr oder weniger ausgeprägte Diskontinuität unterbrochen, die mit dem Wechsel der Wasserstoffüberspannung in Zusammenhang steht.

Die Passivierungspotentiale werden nur durch das Verhältnis von Chrom zu Nickel beeinflusst. Chrom verbessert die Passivierbarkeit, indem es das Passivierungspotential zu unedleren Werten, also in Richtung auf das Ruhepotential, verschiebt; Nickel dagegen wirkt umgekehrt. Diese Tendenzen sind aus der Zusammenstellung der Kurven in Abbildung 6 zu erkennen. Beim Stahl 18 2 Mo 2 CuTi liegt das Passivierungspotential mit -130 mV um 50 mV höher als bei den anderen Stählen mit 18% Cr und niedrigeren Nickelgehalten. In der Stahllegierung 25 25 2 Mo 2 CuTi wird die verbessernde Wirkung des Chroms auf die Passivierbarkeit zum Teil wieder durch den aus legierungstechnischen Gründen ebenfalls stark erhöhten Nickelgehalt rückgängig gemacht.

5. Der Einfluß des Titans auf die Passivierbarkeit der 18 8 CrNi-Stähle in Schwefelsäure

Bemerkenswert ist die Rolle des Titans, das zur Stabilisierung, meist in geringem Überschuß,

den Stahllegierungen zugesetzt wird. Mitunter findet man eine stark verbessernde Wirkung auf die Passivierbarkeit, oft aber auch nicht. Aus der folgenden Zusammenstellung ist die Ursache dieser scheinbar widersprüchlichen Ergebnisse zu erkennen. Ein starker Titaneinfluß ist nur festzustellen, wenn kein Molybdän in dem Stahl vorhanden ist. Schon der unbeabsichtigte geringe Molybdängehalt im 18 9 CrNi-Stahl betrieblicher Erschmelzung schaltet ihn aus. In dieser Zusammenstellung ist die Passivierbarkeit durch die Umschlagsgrenze in kalter, ruhender Schwefelsäure angegeben.

	C %	Cr %	Ni %	Mo %	Ti %	Nb %	Umschlag bei % H ₂ SO ₄	
18 13 –	0,04	18,3	13,1	—	—	—	0,18	± 0,06 %
18 13 Ti	0,03	18,7	13,8	—	0,41	—	8,5	± 1,5 %
18 13 Ti	0,05	17,9	13,6	—	0,86	—	11,2	± 1,5 %
18 13 Ti	0,07	18,6	13,9	—	1,46	—	13,7	± 1,5 %
18 13 Nb	0,07	17,3	13,5	—	—	0,82	0,18	± 0,06 %
18 13 Nb	0,04	18,1	14,1	—	—	1,4	0,18	± 0,06 %
18 13 Nb	0,05	18,0	13,7	—	—	1,8	0,18	± 0,06 %
24 22 –	0,03	24,4	22,7	—	—	—	0,9	± 0,3 %
24 22 Ti	0,06	25,1	22,6	—	1,17	—	31,2	± 1,5 %
18 9 –	0,07	~18	~9	—	—	—	0,62	± 0,2 %
18 11 –	0,05	17,9	11,0	0,69	—	—	23,7	± 1,5 %
18 10 Ti	0,05	17,4	9,7	0,27	0,43	—	17,5	± 1,5 %
18 10 Ti	0,05	17,8	10,4	0,40	0,22	—	23,7	± 1,5 %
18 10 Ti	0,06	17,8	17,9	0,54	0,38	—	26,2	± 1,5 %
24 26 –	0,03	23,6	26,0	—	—	—	0,6	± 0,2 %
24 26 Ti	0,03	24,9	26,7	—	1,05	—	35,2	± 1,5 %
24 26 Mo	0,05	24,2	25,5	1,9	—	—	46,2	± 1,5 %
24 26 MoTi	0,06	24,6	26,6	2,0	1,3	—	46,2	± 1,5 %

Mit Niob stabilisierte Stähle verhalten sich wie die nichtstabilisierten, ebenso hat, wie aus anderen Untersuchungen hervorgeht, ein Zusatz von Stickstoff weder einen verschlechternden, noch einen verbessernden Einfluß auf die Passivierbarkeit.

Die Polarisationskurven der molybdänfreien 18 9 Chrom-Nickelstähle in verdünnter Schwefelsäure und ihre Veränderungen mit der Temperatur und der Konzentration der Säure unterscheiden sich grundsätzlich nicht von den am Beispiel der Phosphorsäure beschriebenen. Ein Unterschied besteht lediglich darin, daß die Schwefelsäure bei Abwesenheit von Sauerstoff erst dann den Stahl in den passiven Potentialbereich hineinpolarisiert, wenn das reversible Wasserstoffpotential gleich dem Passivierungspotential geworden ist.

Mit Hilfe der Aufnahme von Stromdichte-Potentialkurven konnte die Wirkung des Titans auch noch in Gegenwart von 0,3 % Mo nachgewiesen und genauer differenziert werden. In den beiden Teilbildern a und d der Abbildung 7 sind die Linien gleicher Passivierungsstromdichten für das erste Strom-Maximum in das Konzentrations-Temperaturfeld der Schwefelsäure eingetragen. Die Teilbilder b und e zeigen dasselbe für das zweite Maximum. Da für die Passivierung laut Definition das *höchste* der beiden Maxima maßgeblich ist, wurden in den Teilbildern c und f die Gültigkeitsbereiche der beiden Kurvenscharen durch die gestrichelte Linie voneinander getrennt. Ohne auf die Einzelheiten näher einzugehen, sei im Rahmen dieses Berichts abschließend als Folgerung aus dem Vorhergesagten darauf hingewiesen, daß es zur Kennzeichnung der Wir-

kung eines Legierungselements auf die Passivierbarkeit nicht genügt, die Passivierungsströme, bzw. Passivitätsgrenzen nur unter Standardbedingungen miteinander zu vergleichen, da dieses infolge verschiedener Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeiten zu widersprüchlichen Folgerungen führen kann (vgl. Abb. 1).

LITERATUR

- (1) K. Bungardt, H.-J. Rocha und H. Rösener : DEW-Techn. Ber. 7 (1967) S. 96/108.
- (2) W.J. Müller : „Die Bedeutungstheorie der Passivität der Metalle“, Berlin 1933.

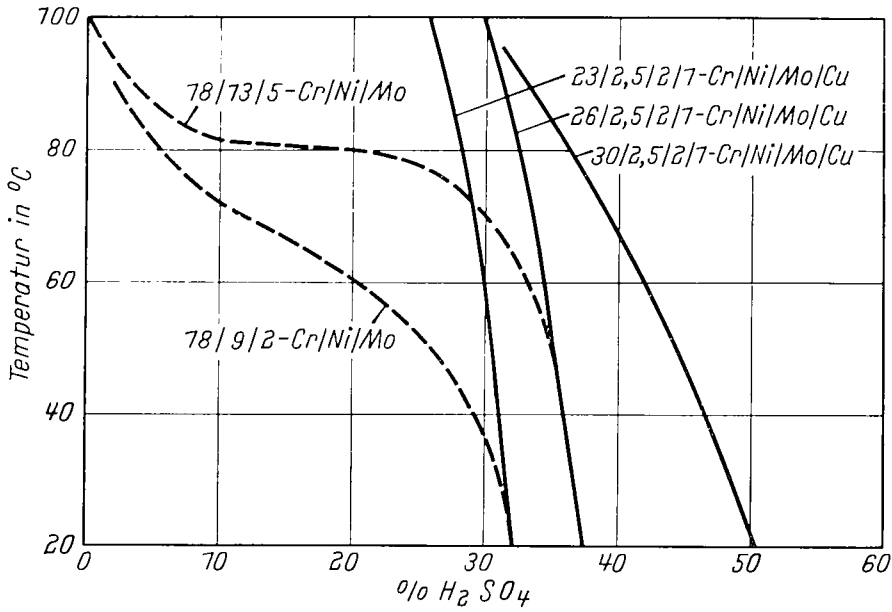
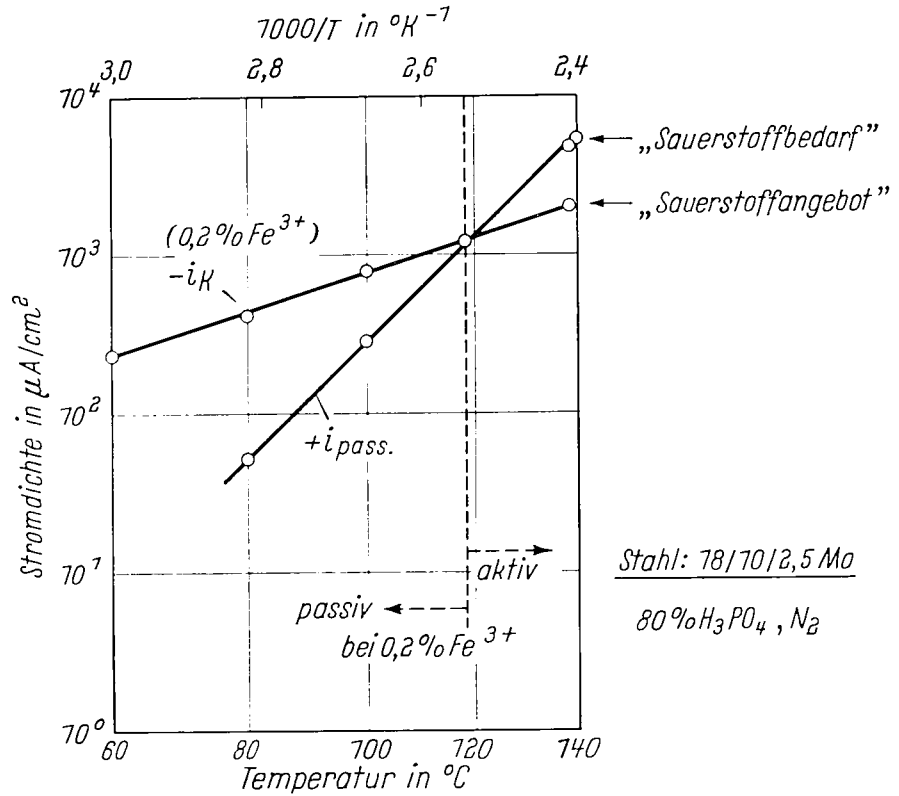
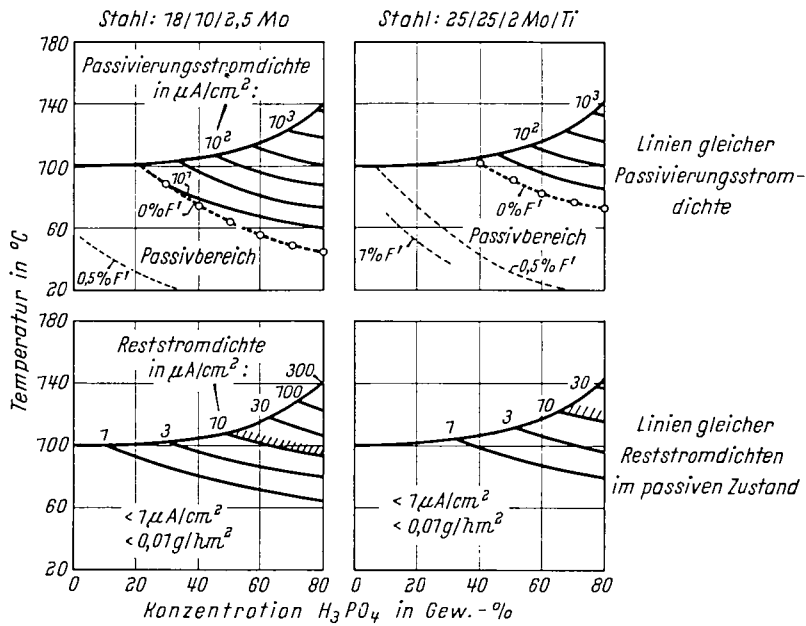


Abb. 1 — Passivierungsbereich von austenitischen CrNiMo-Stählen im Vergleich zu überwiegend ferritischen CrNiMoCu-Stählen (nach W. Tofaute u. H.J. Rocha)

Abb. 2 — Temperaturabhängigkeit der Passivierungsstromdichte und des Grenzstroms der Fe⁺⁺⁺-Reduktion bei -180 mV (nach K. Bungardt, H.J. Rocha und K.H. Rösener)





○-----○ Passivitätsgrenze in O_2 -freier H_3PO_4 ; \llllll maximal zulässige Beanspruchung ($0,1 \text{g}/\text{h}\cdot\text{m}^2$)

Abb. 3 — Linien gleicher anodischer Stromdichten für die Erzeugung (oben) und Erhaltung (unten) des passiven Zustands zweier Stähle in Phosphorsäure (nach K. Bungardt, H.J. Rocha und K.H. Rösener)

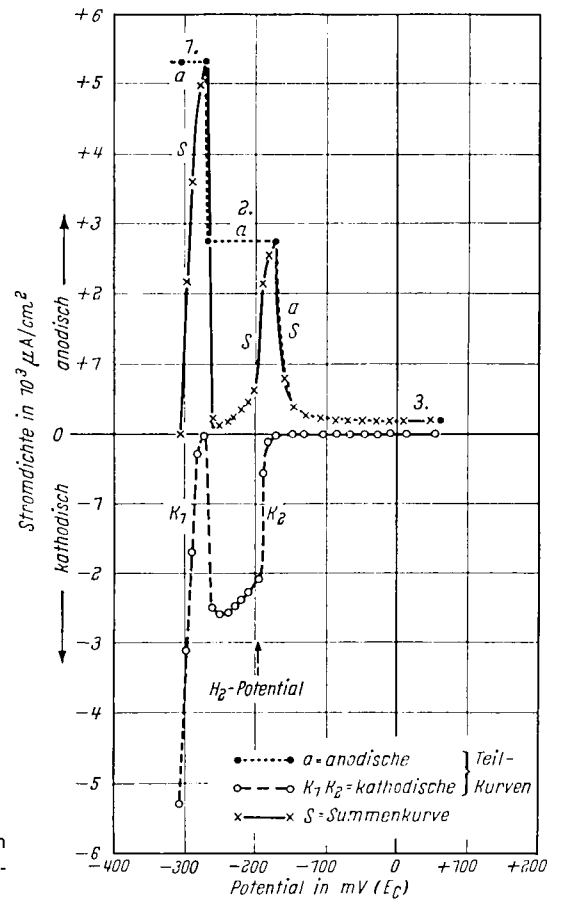


Abb. 4 — Teil- und Summen-Stromdichte-Potentialkurven in 80 % H_3PO_4 bei 120°C unter N_2 für Stahl 18/9 (nach K. Bungardt, H.J. Rocha und K.H. Rösener)

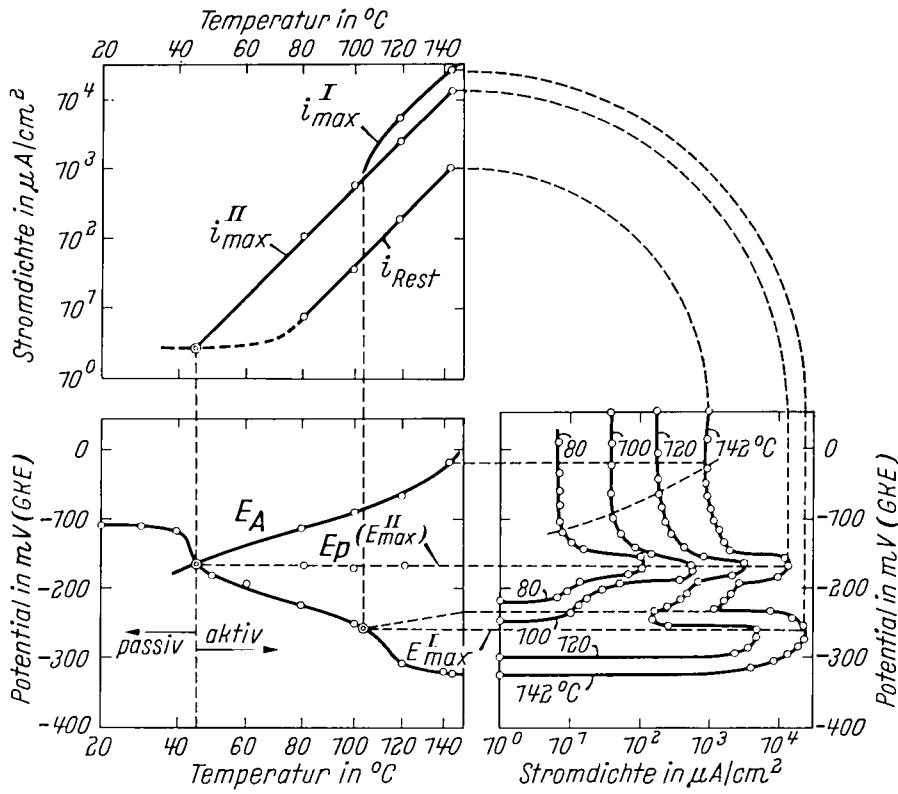


Abb. 5 — Die Temperaturfunktionen der elektrochemischen Kennwerte des 18.9CrNi-Stahls in 80% Phosphorsäure (nach K. Bungardt, H.J. Rocha und K.H. Rösener)

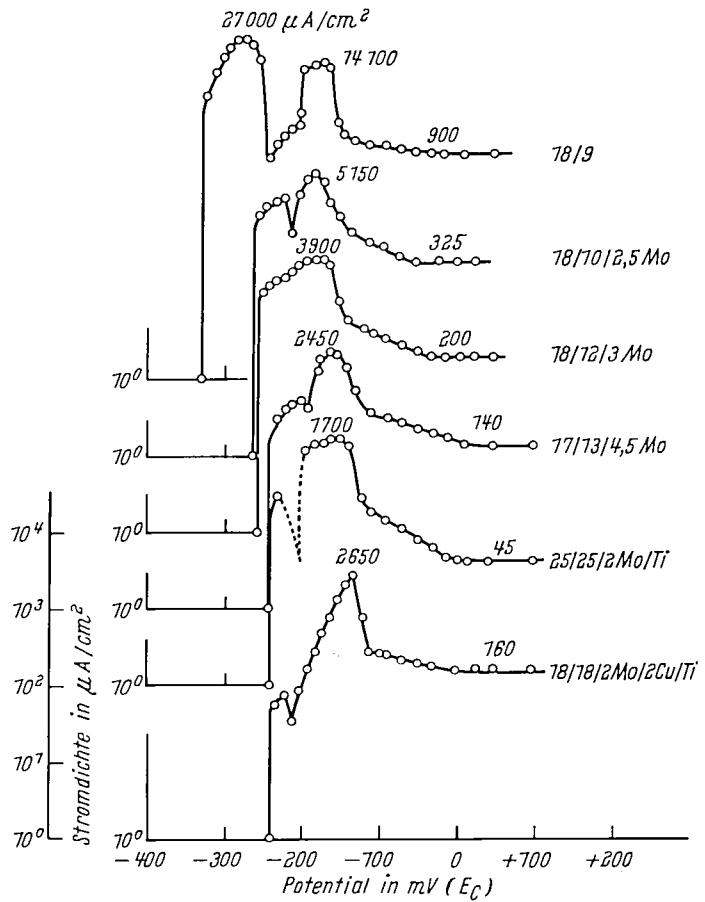


Abb. 6 — Stromdichte-Potentialkurven in siedender (142 °C) 80% H_3PO_4 (nach K. Bungardt, H.J. Rocha und K.H. Rösener)

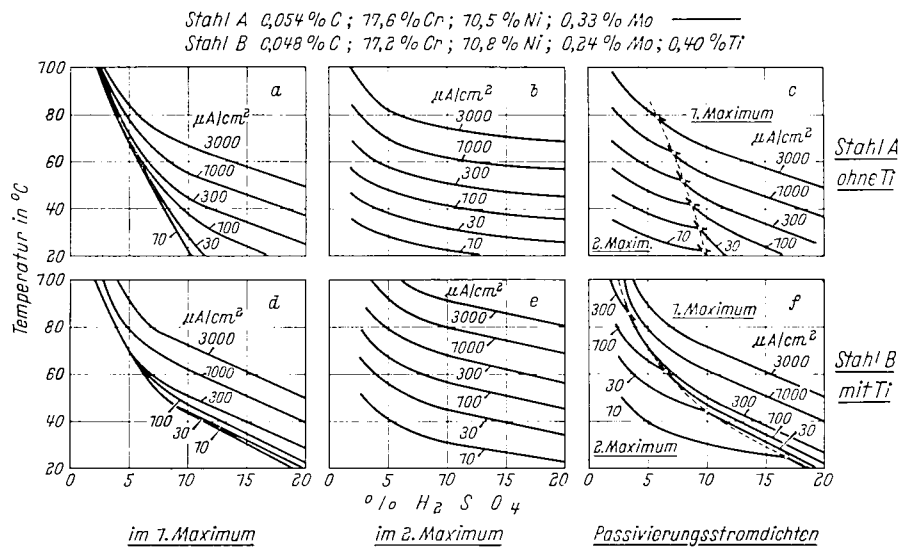


Abb. 7 — Linien gleicher Stromdichten

Beiträge und Stellungnahmen der Kongressteilnehmer
Communications et interventions des participants
Comunicazioni e interventi dei partecipanti
Bijdragen en gedachtenwisseling van de congresleden
Delegates' papers and comments

Domanda del prof. R. PIONTELLI

Nelle misure del tipo di quelle riportate dagli AA., assume un'importanza, spesso ignorata ma non per questo meno essenziale, la tecnica di misura, specie per quanto concerne il montaggio del provino sottoposto a misura e le precauzioni adottate per evitare effetti di « crevice » ed analoghi al contorno del provino, ai condotti, ecc.
Vorrei quindi pregare il dottor Rocha di fornire qualche precisazione a questo riguardo.

Antwort von Dr. H.-J. ROCHA

Zunächst bestand das Problem des elektrischen Kontakts der Probe mit der Meßanordnung. Wegen der hohen Temperatur (bis 140 °C) und Konzentration der Säure (80 %) mußte auf ein Abdecken mit Kunststoffen verzichtet werden. Herr Dr. Roesener konstruierte eine Halterung aus Glas, bei der die Ableitung des Stroms über einen eingeschmolzenen, punktförmigen Platinkontakt erfolgte. Hierin liegt eine kleine Fehlerquelle. Die Teilentladung des Wasserstoffs an dem Platinkontakt kann jedoch gesondert bestimmt und von der Summenkurve abgezogen werden.

Schwierigkeiten bereitete zunächst die Aktivierung der Stahloberfläche durch kathodische Strombelastung. Um eine gleichmäßige Aktivierung der Oberfläche zu bekommen, mußte diese unmittelbar vor dem Einsetzen in die Säure auf einem Poliertuch mit Aluminiumoxyd abgerieben werden.

Der Gegenelektroder war außerhalb der Zelle über eine Flüssigkeitsbrücke mit Diaphragma angebracht.

Die Polarisationsgeschwindigkeit war nicht einheitlich. Im aktiven Bereich mußte das Potential relativ schneller vorgeschoben werden als im Übergangsbereich vom aktiven in den passiven Zustand.

Intervention de M. M. POURBAIX

Tout d'abord, je désire remercier le D^r Edeleanu d'avoir rappelé la comparaison qu'il a faite il y a cinq années déjà, entre l'utilité d'utiliser industriellement des mesures de

potentiel d'étude comme mesure de la corrosion et l'utilité qu'il y a à utiliser un thermomètre pour mesurer une température. C'est là un concept qu'il serait utile de diffuser, non seulement dans le cadre de la Commission théorique III du présent Congrès, mais aussi dans le cadre de sa Commission « pratique » IV. Il est bon que les praticiens deviennent davantage conscients de ce fait qui est présentement devenu évident, et qui ne peut plus être ignoré.

Cela étant, revenant aux très belles études du professeur K. Bungardt et du Dr M.J. Rocha relatives à l'étude approfondie d'un problème important et difficile, j'aimerais demander à leurs auteurs si celles-ci ont pu conduire à des conclusions positives utilisables en pratique. Ces études ont-elles pu conduire à l'utilisation satisfaisante d'alliages convenant pour les installations de concentration de structures d'acide phosphorique, préparées à partir de différents minerais, et présentant par conséquent différentes teneurs en acide fluorhydrique.

Entgegnung von Dr. H.-J. ROCHA

Vor längerer Zeit haben wir spezielle Untersuchungen dieser Art für die Zellstoffindustrie durchgeführt. Mit Hilfe von SO_2 wird Holz zu Zellstoff bei 130°C in Autoklaven aufgeschlossen. Dabei bleibt der Stahl passiv. Erst nach dem Aufschluß, wenn das überflüssige SO_2 abgeblasen ist und eine Lösung mit minimalen SO_2 -Mengen zurückbleibt, sind Schäden infolge der Aktivierung aufgetreten. Auf diesem Gebiet konnten wir elektrochemische Verfahren schon sehr gut anwenden.

Intervention de M. J. DEFRANOUX

Le travail excellent de MM. Bungardt et Rocha comporte un point extrêmement important : ils constatent, à l'aide d'essais électro-chimiques, l'existence d'un état intermédiaire entre activité et passivité, état où la vitesse de corrosion est très réduite.

Ce phénomène présente un certain caractère de généralité ; il a été constaté par :

- Carius (1955) pour les alliages FeCr (5-9 % Cr) dans l'acide nitrique ;
- nous-même (CITCE, Madrid, 1956) pour les aciers inoxydables au CrNiMo dans H_3PO_4 concentré et pour les alliages Fe Ni W dans l'acide chlorhydrique, ainsi que pour l'acier 18 Cr - 18 Ni - 6 Mo 3 Cu dans HCl très dilué ;
- par Uhlig pour les alliages Ni Mo dans l'acide chlorhydrique ;
- par Schwabe pour le nickel dans l'acide sulfurique concentré.

La grande stabilité de ces états, dans certains cas, semble mettre en jeu, en plus de la couche saline de W.J. Mueller, l'existence d'une couche absorbée, par exemple de produits de corrosion sous forme de complexes anioniques ; de tels phénomènes ont été observés en polarographie (Laviron) et groupés sous le vocable de « auto-inhibition ».

Ces états intermédiaires peuvent répondre aux divers facteurs de corrosion, d'une façon différente du métal se trouvant à l'état passif proprement dit.

Frage von Herrn K. LORENZ

Dr. Rocha, in Ihrem Bericht schreiben Sie noch über den Einfluß des Titans auf die Passivierbarkeit, und das scheint mir doch ein wesentlicher Punkt zu sein. Ist das richtig zu verstehen, daß man bei molybdänfreien 18 18 und 23 25 Chrom-Nickelstählen das Molybdän durch Titan ersetzen kann, so daß das Titan ähnlich wirkt wie das Molybdän und auch in Richtung auf die Lochfraßbeständigkeit ein Effekt zeigen würde? Das würde mit den Arbeiten, die wir aus Rußland kennen, übereinstimmen.

Antwort von Dr. H.-J. ROCHA

Ja, die Tendenz ist ganz eindeutig.

Bei einer Beanspruchung durch nicht oxydierende Säuren ist es m.E. empfehlenswert, die mit Titan stabilisierten Qualitäten vorzuziehen.

Bezüglich der Beurteilung der Lochfraßbeständigkeit in Lösungen, die Chlorionen enthalten, bestehen heute noch Unklarheiten über den Titaneffekt. In Lösungen, die neben den Chlorionen noch bemerkenswerte Mengen an oxydierend wirkenden Ionen enthalten, wie z.B. Eisen-III-, Kupfer-II-Ionen oder Chlorit, bzw. Hypochlorit, verhalten sich die ELC-Qualitäten besser als die entsprechenden mit Titan stabilisierten Stähle.

Dagegen findet man in Versuchen mit neutralen Kochsalzlösungen, die nur den Luftsauerstoff als oxydierende Komponente enthalten, eine Überlegenheit der mit Titan stabilisierten Stähle gegenüber den nicht stabilisierten. Eindeutige Kriterien für die Wahl der einen oder der anderen Modifikation können z.Z. noch nicht angegeben werden.

Corrosion comparée du fer et de ses alliages à haute température

I. Introduction

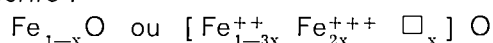
L'étude de l'oxydation du fer et de ses alliages a évolué sensiblement au cours des dernières années dans le sens d'une étude plus approfondie des propriétés physiques et structurales des oxydes, en particulier du point de vue des écarts à leur composition stœchiométrique. Certes, l'étude cinétique de la croissance des pellicules d'oxyde sur le fer ou ses alliages, soit par thermogravimétrie, soit par mesure de l'épaisseur relation des trois oxydes FeO , Fe_3O_4 et Fe_2O_3 permet d'avoir une représentation globale du phénomène d'oxydation. Par contre, ces études cinétiques permettent plus difficilement de comprendre les raisons profondes des modifications apportées à cette cinétique globale par la variation de certains paramètres comme la teneur en impuretés du matériau ou de l'atmosphère oxydante, les variations de la pression partielle de vapeur d'eau dans le gaz, etc.

C'est pourquoi les recherches récentes sur l'oxydation se sont davantage attachées à l'étude des propriétés intrinsèques des oxydes surtout du point de vue de leur structure, soit à l'échelle cristallographique, afin de déterminer les relations éventuelles entre les défauts de structure des oxydes liés aux écarts à leur composition stœchiométrique et la cinétique de croissance des oxydes.

C'est le protoxyde de fer, FeO , ou wüstite, qui a fait l'objet des plus importantes études en raison de la plus grande variation des écarts à la stœchiométrie. Ce mémoire aura donc trait essentiellement à FeO et, accessoirement, sera examiné le cas de Fe_2O_3 et de Fe_3O_4 .

II. Structure du protoxyde de fer

Le diagramme d'équilibre FeO montre que le protoxyde présente un domaine d'existence croissant avec la température lié au fait que FeO présente une structure de plus en plus lacunaire en sites cationiques avec la température croissante. La formation de ces sites lacunaires entraîne l'existence d'ions Fe^{++} dans la proportion de deux cations Fe^{+++} pour une lacune formée afin de maintenir la neutralité électrique du réseau. Ainsi la formule chimique de FeO pourra s'écrire :



Le signe \square_x indiquant le nombre de lacunes cationiques du réseau type NaCl de FeO . Ces lacunes sont en position octaédrique par rapport aux sites occupés par les anions oxygène. Il faut signaler cependant que Roth (1) a montré par diffraction de neutrons, la possibilité de formation de cations de fer dans des sites tétraédriques.

Si la plupart des auteurs sont d'accord sur la valeur maximale de x aux plus hautes températures (2) (3) (0,120 au-delà de 1 000 °C), par contre le désaccord subsiste pour la valeur minimale de x . Ainsi, Bernard (4) affirme que la composition stœchiométrique Fe_2O_3 ($x = 0$) pourrait être atteinte aux plus hautes températures quand FeO est en équilibre avec le fer γ . Par contre, d'autres auteurs comme Darken et Gurry (5), Marion (6), Jette et Foote (7) apportent des arguments basés sur la couleur noire de l'oxyde, et sa conductibilité élevée pour affirmer qu'il ne

pourrait descendre au-dessous de la valeur 0,054 (76,7 % fer au lieu de 77,8 % fer pour l'oxyde stoéchiométrique). Le désaccord entre ces auteurs peut s'expliquer par les difficultés rencontrées dans le dosage de la proportion de fer ferrique par rapport au fer ferreux, la quantité de fer ferrique étant proportionnelle au % de lacunes. Ce désaccord pourrait sans doute être levé par le dosage précis à la fois des cations et des anions.

L'existence de lacunes de fer provoque la diminution du paramètre cristallin a qui varie linéairement (3 à 9) en fonction de la teneur croissante en lacunes, les valeurs extrêmes (6) étant égales à :

$$\begin{array}{ll} 4,310 \text{ pour } x = 0,054 & (\text{Fe } \% = 76,70) \\ 4,286 \text{ pour } x = 0,122 & (\text{Fe } \% = 75,35) \end{array}$$

L'extrapolation de ces valeurs à $x = 0$ (oxyde stoéchiométrique) donnerait une valeur de $a = 4,330 \text{ \AA}$ avec une densité de 5,88, valeurs jamais mesurées expérimentalement.

Ainsi le protoxyde de fer serait-il toujours lacunaire en fer. C'est précisément ces lacunes qui joueraient le rôle essentiel dans la croissance des films d'oxyde sur le fer. C'est la raison pour laquelle les recherches récentes se sont développées dans deux directions principales :

- étude radiocristallographique de la répartition des lacunes dans Fe_{1-x}O en fonction de la température,
- étude sur la conductibilité électrique et la diffusion du protoxyde de fer.

III. Etudes radiocristallographiques

C'est à propos de la réaction de décomposition du protoxyde de fer qu'ont pu être précisés certains aspects ordonnés de la répartition des lacunes de fer dans le protoxyde (10).

La réaction de décomposition du protoxyde de fer à 570°C , palier entectoïde défini par Collongues (3), s'écrit :

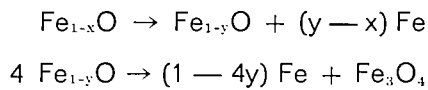


La réaction (1) n'est pas directe en ce sens que les 2 phases Fe_3O_4 et Fe n'apparaissent pas simultanément dans le protoxyde trempé à partir du domaine d'existence de Fe_{1-x}O puis soumis à un revenu au-dessous de 400°C . On trouve au contraire, une succession d'étapes dont le nombre et la nature dépendent de la température et de la composition initiale de Fe_{1-x}O . L'étude des phases formées a fait l'objet en particulier des travaux de G. Chaudron et de ses élèves (3,4) dont les principaux résultats sont les suivants :

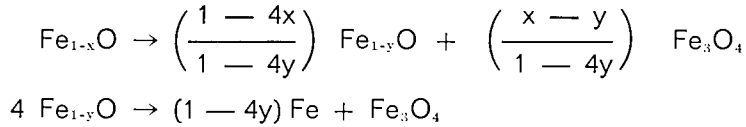
- a) La vitesse de décomposition de FeO est d'autant plus rapide que x est plus élevé (oxyde plus riche en oxygène). Pour une valeur de x donnée, il existe une température à laquelle la vitesse de transformation est maximale.
- b) La magnétite précipite la première aux basses températures de revenu et son apparition s'accompagne d'une augmentation du paramètre du protoxyde initial Fe_{1-x}O , ce qui indiquerait la formation d'un protoxyde Fe_{1-y}O tel que $y < x$.
- c) La phase fer précipite au contraire en premier aux températures de décomposition voisines de l'entectoïde (570°C), de telle sorte que la matrice initiale Fe_{1-x}O s'appauvrit en fer avant que la magnétite ne se forme, c'est-à-dire que le protoxyde devient Fe_{1-y}O avec $y > x$.

Ainsi, il y aurait pour chaque température de décomposition formation d'un protoxyde métastable de formule Fe_{1-y}O de telle sorte que, à partir de l'oxyde initial Fe_{1-x}O , on pourrait rencontrer trois cas de décomposition suivant la température.

— Entre 480 et 570 °C, x est inférieur à y et la transformation du $Fe_{1-x}O$ initial s'effectuerait en deux stades :



— En dessous de 480 °C, x est supérieur à y, d'où les deux réactions successives :



— Aux températures intermédiaires où Fe et Fe_3O_4 pourraient apparaître simultanément, on aurait une seule réaction :



En fait, Herai et Manenc (11, 12), à l'IRSID ont montré que le processus de décomposition du protoxyde était plus complexe et pouvait comporter trois stades :

- un stade T_1 dit de pré-précipitation,
- un stade T_2 où Fe_3O_4 précipite à partir des défauts cristallins du protoxyde,
- un stade final T_3 où le protoxyde restant se transforme en Fe et Fe_3O_4 .

C'est le premier stade T_1 qui présente le plus d'intérêt. Les auteurs ont trempé de 1 080 °C un protoxyde $Fe_{0,948}O$, dont l'examen aux rayons X révèle une répartition au hasard, des lacunes octaédriques de fer. Si l'oxyde trempé est revenu à une température inférieure à 310 °C, les diagrammes de rayons X révèlent des taches satellites de diffraction apparaissant au voisinage immédiat des réflexions de Bragg normales. En outre, autour de chaque tache principale apparaissent des taches supplémentaires de diffraction. Ces deux types de taches évoluent différemment en fonction de la durée du revenu isotherme. En effet, les taches satellites se *rapprochent* des taches de la matrice et deviennent plus intenses, alors que les taches supplémentaires, floues au début du revenu s'affinent avec le temps *sans changer de position*.

L'interprétation est la suivante : les lacunes de fer disposées au hasard dans l'état trempé se rassemblent durant le revenu pour former des zones riches en oxygène bordées de zones riches en fer. Le trouble d'homogénéité qui en résulte modifie la périodicité du cristal dont la perturbation de structure comprend 2 termes dont l'un a trait aux changements de densité électronique (désordre de substitution) et l'autre, aux variations de position des atomes (désordre de déplacement qui serait prépondérant).

La disposition des satellites à 300 °C indique que le désordre est planaire : il y a formation de plaquettes cohérentes, dans lesquelles les distances interréticulaires varient seulement dans la direction normale à l'épaisseur. L'observation au microscope électronique par transmission de monocristaux de FeO a confirmé cette interprétation : sur des lames parallèles au plan (100), vieilles quelques minutes à 300 °C, on observe des plaquettes disposées à 90° formant un quadrillage.

Il y aurait donc une répartition pseudo-périodique de plaquettes riches en oxygène parallèle à chaque famille de plans (100) du cristal : entre celles-ci se trouverait du protoxyde enrichi de fer. L'écartement des plans dans la matrice riche en fer est exactement compensé par le rapprochement des plans dans la phase riche en oxygène : ainsi le paramètre moyen reste celui de la matrice trempée.

Les plaquettes riches en oxygène, donc riches en lacunes de fer, sont formées de protoxyde ordonné en équilibre métastable avec du protoxyde très riche en fer, voisin de Fe_1O_1 . Les taches supplémentaires de surstructure peu intenses pour l'oxyde $Fe_{0,948}O$, s'intensifient avec la teneur en oxygène de l'oxyde initial de sorte que l'on trouve directement des taches de sur-

structure pour l'oxyde trempé le plus riche en oxygène tel que $\text{Fe}_{0,924}\text{O}$. Ceci indique que les lacunes de fer de la matrice sont partiellement ordonnées. Cependant, pour cette composition $\text{Fe}_{0,924}\text{O}$, on observe encore des satellites après vieillissement à 300 °C et des plaquettes plus épaisses que pour $\text{Fe}_{0,948}\text{O}$ sur les images de microscopie électronique. La phase la plus abondante est alors le protoxyde riche en oxygène ordonné, dit P'. Pour le protoxyde $\text{Fe}_{0,920}\text{O}$, on n'observe plus que les taches de surstructure. Il y aurait donc une lacune de miscibilité métastable entre du protoxyde riche en fer et le protoxyde P'.

Si la teneur en oxygène du protoxyde croît au-delà de $\text{Fe}_{0,920}\text{O}$, il n'y a plus de stade de précipitation ; on trouve vers $\text{Fe}_{0,920}\text{O}$, la surstructure P' très nette, puis une nouvelle forme cristallographique dont la « supermaille » a environ 5 fois le paramètre de la maille type NaCl (à 4 molécules de FeO).

Le deuxième stade T_2 de la décomposition se produit du côté riche en fer dans la matrice où coexistent les 2 phases métastables. Ce stade T_2 correspond à la seule précipitation de Fe_3O_4 à l'aplomb des dislocations et des sous-joints de polygonisation du protoxyde. A partir de ces sites de germination, se développent des dendrites tandis que la matrice adjacente s'enrichit en fer. En dehors des zones transformées, les plaquettes de P' ne sont visibles qu'au microscope électronique. Finalement, les dendrites envahissent progressivement et complètement les grains. Ce stade T_2 n'intervient qu'aux températures de revenu inférieures à 400 °C.

Le troisième stade T_3 correspond au stade ultime de décomposition, à savoir la transformation du protoxyde métastable en Fe et Fe_3O_4 . Il s'amorce à basse température le long des anciens joints de grains et la réaction se propage dans la matrice complètement affectée par le stade T_2 .

La figure (1) rassemble les résultats concernant l'intervention des 3 stades T_1 , T_2 et T_3 suivant la température de décomposition de Fe_{1-x}O et la valeur de la teneur en lacunes x (10).

En résumé, le stade T_1 est similaire à un phénomène de précipitation analogue à celui rencontré dans la décomposition des solutions solides sursaturées type AlCu où le premier stade d'évolution de l'alliage est la formation des zones de Guinier-Reston riches en cuivre, cohérentes avec la matrice. De même pour FeO, le stade T_1 correspond à la formation de plaquettes cohérentes de protoxyde ordonné P' riches en oxygène et de protoxyde P riche en fer. Il est vraisemblable que ce stade doit donc conduire à une modification importante des propriétés mécaniques de l'oxyde et donc de replasticité. En outre, les stades T_2 et T_3 conduisent à des variations sensibles du volume spécifique de l'oxyde, toutes conditions qui doivent jouer un rôle significatif dans l'adhérence des couches d'oxyde sur le substrat métallique au cours d'un refroidissement lent du métal oxyde des hautes températures ou sur maintien prolongé à basse température ($T < 570$ °C).

IV. Etudes des défauts dans FeO par mesure de la conductibilité électrique

La conductibilité électrique est la méthode la plus utilisée pour préciser la nature des défauts dans la structure des oxydes. La conductivité électrique σ due à des porteurs de charge de type i s'exprime par la relation :

$$\sigma_i = n_i z_i e v_i \quad (2)$$

où n_i est la concentration des porteurs de charge, z_i leur valence, et la charge de l'électron, et v_i leur mobilité.

La conductivité des oxydes est caractérisée par le fait qu'elle croît en général avec la température alors que celle des conducteurs métalliques diminue avec la température. La conductivité des oxydes non stoechiométriques se trouve en fait située entre celle des métaux et des isolants de sorte que les oxydes sont en général des semi-conducteurs. La conductivité totale d'un oxyde est donnée par la somme des conductivités électroniques et ioniques telle que :

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{ionique}} + \sigma_{\text{electron.}} = \sigma_T (t_i + t_e) \quad (3)$$

où t_i et t_e sont les nombres de transport relatifs aux deux types de porteurs de charge, les ions

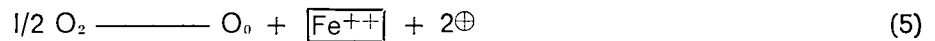
ou les électrons. Quand les porteurs de charge sont des trous électroniques, comme dans les oxydes à défaut de métal $M_{1-x}O$ ou excès d'oxygène MO_{1-x} , l'oxyde est un semi-conducteur de type p . Quand le transport par les électrons prédomine, comme dans les oxydes déficitaires en oxygène et ceux à excès de métal $M_{1+x}O$, le composé est un semi-conducteur de type n .

Le type de semi-conducteur peut être défini par l'étude de la conductivité en fonction de la pression d'oxygène P_{O_2} . Quand σ croît avec P_{O_2} c'est un semi-conducteur n . En déterminant la valeur de m dans la relation entre σ et P_{O_2} telle que :

$$\sigma \propto P_{O_2}^{1/m} \quad (4)$$

on peut déterminer la nature des défauts et leur charge.

Ainsi Koch et Wagner (13) mesurèrent la conductivité électronique de $Fe_{1-x}O$ à 800, 900 et 1 000 °C, et trouvèrent que σ était proportionnel à $P_{O_2}^{1/6}$. Smyth (14) obtint les mêmes résultats de 1 100 °C à 1 400 °C, ce qui conduit à penser que l'oxygène peut se dissoudre dans le réseau de l'oxyde suivant le modèle :



où O_o représente un atome d'oxygène sur un site normal du réseau de FeO , $\boxed{Fe^{++}}$ une lacune cationique avec des trous électroniques non associés et \oplus un trou électronique (d'après les conventions de notation proposées par Kroger. (15)

Plus récemment, Aubry (15) et Marion (16) mesurèrent de la wüstite entre 632 et 916 °C, confirmant l'existence de lacunes cationiques. De même Himmel et al. (17) évaluèrent à 2×10^{-4} à 1 000 °C le nombre de transport t_{Fe} des cations dans FeO .

Ceci suggère que le protoxyde de fer est un conducteur essentiellement électronique par l'intermédiaire des trous électroniques.

Cependant Tannhauser (18) a mesuré la conductivité électrique et le pouvoir thermoélectrique de FeO et de Fe_3O_4 en fonction du rapport O/Fe aux températures 1 000 °C. La figure 2 rassemble les résultats de σ (à 1 312 ° et 975 °C) et du pouvoir thermoélectrique (à 1 312 °C) en fonction du rapport O/Fe . σ change légèrement à la traversée de la limite de phase FeO/Fe_3O_4 , mais diminue rapidement dans les 2 phases quand la composition approche celle de la stoechiométrie de FeO et de Fe_3O_4 . D'autre part, le pouvoir thermoélectrique indique que FeO est un semi-conducteur de type p aux faibles teneurs en oxygène et passe au type n aux fortes teneurs en oxygène. Fe_3O_4 resterait du type n . Ainsi la wüstite présenterait une transition $p - n$ à 1 300 °C environ, pour l'oxyde à concentration élevée en oxygène. Ceci conduisit Tannhauser à analyser le mécanisme de conductivité par trous électroniques par un modèle différent de celui de l'équation (5), en tirant parti des observations de Roth (I) (19) par diffraction par les neutrons. Roth a montré que le nombre de lacunes de fer dans $Fe_{1-x}O$ est deux fois plus grand que ne l'indiquerait la valeur de x . Il en déduisit que le reste du fer est situé en position interstitielle dans les sites tétraédriques du réseau type $NaCl$ et les lacunes de fer sur les sites octaédriques. Comme le nombre de sites octaédriques est égal à celui des anions oxygène, la conductivité serait égale à :

$$\sigma = K(T) \frac{\left[Fe^{2+}_{oct} \right] \left[Fe^{3+}_{oct} \right]}{[O_o]^2} = K(T) F$$

où T est la température, $\left[Fe^{2+}_{oct} \right]$ et $\left[Fe^{3+}_{oct} \right]$ les teneurs en Fe^{3+} et Fe^{2+} en position octaédrique et $[O_o]$ la teneur en oxygène en site octaédrique.

Dans le cas de FeO le facteur F a la forme :

$$F = \frac{1}{2} \frac{[Fe^{3+}]}{[O]} \left(1 - \frac{[Fe^{3+}]}{2[O]} \right) \quad (6)$$

et pour Fe_xO_4 :

$$F = \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{O}]} - \frac{1}{4} \right) \left(1 - \frac{3}{2} \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{O}]} \right) \quad (7)$$

Sur la figure (2) la courbe en traits pleins est relative à la conductivité en fonction de $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{O}]$ suivant les équations (6) et (7) et la courbe en pointillé est relative à la magnétite équation (7). Geiger, Levin et Wagner (20) reprirent les expériences de Tannhauser en vue de les confirmer par l'étude de la wüstite non dopée ou dopée avec du chrome ou du titane. Leurs principales conclusions sont les suivantes :

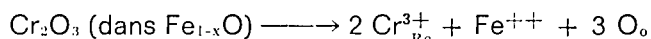
— A 1 060 °C, pour un oxyde de composition intermédiaire aux écarts extrêmes de stœchiométrie $\sigma \propto K P_{\text{O}_2}^{1/6}$, ce qui indiquerait une dissociation complète entre lacunes et trous électroniques en accord avec les conclusions de Smyth : aux températures inférieures à 1 060 °C, cette relation entre σ et P_{O_2} se modifie indiquant un taux croissant d'association entre lacunes et trous électroniques, comme l'ont suggéré également les mesures de coefficient d'autodiffusion du fer dans Fe_{1-x}O en fonction de x et de T (Desmarescaux et Lacombe (21)).

— Aux hautes températures et aux hautes concentrations de lacunes, il existe une transition $p - n$. Aux mêmes températures et concentrations en oxygène où cette transition se produit, la conductivité électrique σ de la wüstite non dopée devient pratiquement indépendante de la pression d'oxygène.

— Le dopage de la wüstite par Cr et Ti en petites quantités (0,43 à 0,83 at % Cr et 0,27 à 0,48 at % Ti) provoque une diminution de la valeur absolue de σ .

Enfin, plus récemment, Bransky et Tannhauser confirmèrent à nouveau l'existence d'une transition $p - n$ dans la wüstite dans le domaine de température 950 ° — 1 300 °C. Ceci conduisit Swaroop et Wagner (23) à déterminer la concentration en lacunes de l'oxyde au voisinage de la transition $p - n$. Les données obtenues montrent une introduction continue de lacunes de fer quand de l'oxygène est introduit en quantité croissante dans la wüstite. Aucun changement de phase, comme ceux suggérés par les calculs thermodynamiques et les expériences de Vallet et ses collaborateurs (24) (25) n'a pu être observé.

Les expériences de J. Wagner et alia citées ci-dessus, sur les oxydes dopés présentent un grand intérêt pour préciser l'influence des impuretés du métal sur sa cinétique d'oxydation. En effet, si l'impureté entre en solution solide dans le protoxyde, elle pourra introduire dans l'oxyde des défauts de nature différente suivant la valence de l'addition par rapport au fer. D'après la théorie de Wagner (26), Hauffe (27), on devrait en effet ralentir la vitesse d'oxydation du fer en diminuant la part de conductibilité due à ces ions ou, ce qui revient au même, la concentration en lacunes d'ions Fe^{2+} . La seule possibilité dans le cas du fer reste donc l'addition d'un élément monovalent. Brauns et Rahmel (28) ont confirmé cet effet en oxydant du fer en présence de vapeur de lithium. Par contre, il faut exclure l'introduction d'ions métalliques à valence supérieure à celle du fer, puisque dans ce cas, le nombre de lacunes d'ions fer, et, par la suite la vitesse d'oxydation, augmente. C'est le cas de la wüstite dopée au chrome qui augmente la concentration de lacunes conformément à la réaction :



où Cr^{3+} représente un ion Cr trivalent occupant un site normalement occupé par un ion bivalent Fe^{2+} et Fe^{++} représente une lacune cationique.

Ce rôle de l'addition Cr^{3+} sur l'augmentation de lacunes a été bien démontré par des mesures précises de paramètre cristallin par Levin et Wagner (29). A égalité de concentration en oxygène, une wüstite dopée au chrome a en effet, un paramètre a inférieur à celui de la wüstite sans addition (fig. 3).

Bien entendu, ce raisonnement ne vaut que pour de faibles teneurs en addition, car aux plus fortes teneurs, comme l'a montré clairement l'étude comparative de l'oxydation des alliages binaires FeCr , et FeNi , par Moreau et Bernard (30) (31), les oxydes des éléments composants peu-

vent réagir entre eux et former des oxydes complexes plus stables (oxydes doubles, spinelles, etc.) qui modifient complètement la cinétique globale d'oxydation. Ainsi aux concentrations en chrome supérieure à 15 %, les alliages FeCr résistent parfaitement à l'oxydation par suite de la formation d'une couche protectrice d'oxyde spinelle $\text{Fe-Cr}_2\text{O}_4$ (Cr_2O_3 , FeO). (32)

Par contre, le cas de l'oxydation des alliages FeNi est différent. Foley (32) a présenté une excellente revue d'ensemble du sujet. Fe et Ni tout d'abord, forment une série continue de solutions solides γ du moins à $T > 910^\circ\text{C}$. Les oxydes de fer réagissent avec NiO pour former une spine stœchiométrique NiFe_3O_4 ou non stœchiométrique $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ suivant les cas. Mais d'une manière générale, les oxydes de fer sont plus stables que NiO de telle sorte que l'oxydation initiale des alliages implique une oxydation préférentielle du fer. Ceci a pour conséquence un enrichissement graduel en nickel dans la zone de l'alliage immédiatement sous-jacent à l'interface oxyde-métal. Ultérieurement, la formation de FeO est supprimée graduellement et celle de la spinelle $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ est favorisée. Comme la vitesse de diffusion à travers l'oxyde spinelle est beaucoup plus lente qu'à travers la wüstite, la vitesse d'oxydation diminue avec la teneur croissante en nickel. Pour des concentrations en Ni $\geq 30\%$, la vitesse d'oxydation est gouvernée par la vitesse de formation d'une couche continue de spinelle. L'oxydation d'un alliage FeNi à 30 % Ni est diminuée d'un facteur 10^3 par rapport à l'oxydation du fer pur.

V. Etudes sur la diffusion dans les oxydes de fer et sur la diffusion sous champ électrique

La mesure des coefficients d'autodiffusion du fer dans la wüstite offre un double intérêt :

- en premier lieu, elle permet de préciser la nature des défauts de structure de la wüstite et de confirmer que ceux-ci sont essentiellement des lacunes cationiques,
- en second lieu, elle permet de préciser, d'après la théorie de Wagner, le mécanisme d'oxydation du fer. D'après la théorie de Wagner, s'il n'existe que des lacunes cationiques dans la wüstite, la vitesse d'oxydation sera gouvernée par la conductibilité partielle des ions fer (c'est-à-dire, par le produit $\sigma_{\text{T. Fe}}$, et en raison de la conduction électronique prépondérante, le nombre de transfert électrons t_{e} est voisin de l'unité. Il reste cependant intéressant de connaître, en fonction de la température et de la composition de l'oxyde, le nombre de transport cationique t_{Fe} , soit dans l'oxyde pur, soit dans de l'oxyde dopé. En effet, il serait possible de diminuer la vitesse d'oxydation du fer en abaissant la conductivité partielle due aux ions fer. Celle-ci est :

$$\sigma_{\text{Fe}} = \sigma_{\text{T. Fe}} \cdot t_{\text{Fe}} \sim x [\text{Fe}^{2+}] + \nu [\text{Fe}^{2+}]$$

x $[\text{Fe}^{2+}]$ et $\nu [\text{Fe}^{2+}]$ représentant le nombre de lacunes de fer et leur mobilité.

Deux méthodes différentes peuvent être utilisées pour accéder à la connaissance des coefficients d'autodiffusion du fer dans la wüstite.

La première, directe, consiste à effectuer un dépôt de fer radioactif à la surface d'un échantillon de wüstite et de déterminer la vitesse de pénétration du fer radioactif dans l'oxyde en fonction de la température et de la composition initiale de l'oxyde.

La seconde, indirecte, consiste à étudier les phénomènes d'électrotransport, c'est-à-dire de diffusion du fer dans l'oxyde sous l'effet simultané de la température et d'un champ électrique.

1. Mesures des coefficients d'autodiffusion par les traceurs radioactifs

Himmel, Mehl et Birchenall (33) étudièrent les premiers la diffusion de Fe^{55} dans Fe_{1-x}O , en fonction de l'écart à la stœchiométrie. La fig. (4) rassemble leurs résultats. Pour une composition constante de l'oxyde $\text{Fe}_{0,907}\text{O}$, le coefficient de diffusion est donné par la relation :

$$D_{\text{Fe}^{55}} = 0,118 \exp \left(\frac{-29\,700}{Rt} \right).$$

De même, Carter et Richardson (34) trouvèrent pour un oxyde $Fe_{0,920}O$ une énergie d'activation comparable de 30 200 cal/mole.

Enfin, Desmarescaux et Lacombe (35) mesurèrent la variation de l'énergie d'activation de l'auto-diffusion du fer Fe^{59} en fonction de l'écart à la stoechiométrie. Ils constatèrent que l'énergie d'activation variait de 26,8 Kcal pour un oxyde à 76,5 % Fe ($Fe_{0,937}O$), à 32,3 Kcal pour un oxyde à 75,6 % Fe ($Fe_{0,900}O$) (fig. 5). Ainsi, contrairement à toute attente, l'énergie d'activation est d'autant plus élevée que l'oxyde est plus lacunaire. On aurait pu penser en effet que l'accroissement de la teneur en lacunes facilite la diffusion des ions Fe^{2+} .

Cependant ces résultats ont pu être interprétés en reprenant l'hypothèse émise par Richardson (37), à savoir qu'il existerait une interaction ou un degré d'association entre lacunes de fer et trous électroniques, association d'autant plus énergique que la température serait plus faible.

On peut en effet admettre raisonnablement que la dissociation lacunes-ions Fe^{3+} est activée thermiquement. En tenant compte de ces hypothèses, on peut interpréter ainsi les résultats :

- A haute température, dans la mesure où le degré d'association entre lacunes et ions Fe^{3+} est faible, le coefficient d'autodiffusion est d'autant plus élevé que l'oxyde est plus lacunaire.
- A basse température, le nombre de lacunes associées à un ou deux ions Fe^{3+} augmente avec le nombre total de lacunes. On peut alors imaginer que le nombre de lacunes entièrement libres reste sensiblement constant, à une température donnée, quel que soit le nombre total de lacunes : ainsi le coefficient de diffusion serait indépendant de la composition de l'oxyde si l'on admet que la lacune libre est beaucoup plus mobile que la lacune associée (36).

Ainsi, ces expériences montrent que même dans le cas où l'on admet l'existence du défaut le plus simple dans la structure d'un oxyde, telle que les lacunes cationiques, le processus diffusif peut être plus complexe que ne le laisse supposer le seul mécanisme lacunaire. Ce processus serait plus complexe encore, si l'on tenait compte de la présence possible d'ions fer interstitiels que laissent supposer les expériences de diffraction par les neutrons de Roth (19).

Hauffe et Pfeiffer (38) conclurent également de mesures de coefficients d'autodiffusion de fer radioactif Fe^{55} dans FeO , Fe_3O_4 et Fe_2O_3 , qu'il y a diffusion prédominante des ions fer dans FeO et Fe_3O_4 , mais par contre, qu'il y a diffusion préférentielle de l'oxygène dans Fe_2O_3 . Conformément aux premières études de Wagner (39) et Morin (40), il est improbable que Fe_2O_3 soit un semi-conducteur de type *p*. Aux températures basses et intermédiaires, il est un semi-conducteur *n*. Cependant, aux plus hautes températures, il montre une semi-conduction intrinsèque croissante de sorte que finalement, dans des atmosphères fortement oxydantes, il peut devenir un semi-conducteur de type *p* avec des lacunes de fer. Cette inversion *n* - *p* n'a pas été définitivement confirmée et il serait donc utile de répéter les mesures d'autodiffusion avec des ions fer dans un oxyde Fe_2O_3 en équilibre avec Fe_3O_4 et dans une atmosphère où la pression partielle d'oxygène correspondrait approximativement à la pression de décomposition de Fe_2O_3 . Il faut noter incidemment que les coefficients d'autodiffusion mesurés dans des monocristaux de Fe_2O_3 sont inférieurs de 50 % à 100 % à ceux mesurés par Lidner (41) sur des échantillons polycristallins de Fe_2O_3 , ce qui est interprétable par une diffusion intergranulaire dans Fe_2O_3 polycristalline.

2. Diffusion sous champ électrique

Des expériences de diffusion sous champ électrique ont été utilisées par Desmarescaux et Lacombe (42) pour apporter d'autres arguments à l'hypothèse de diffusion préférentielle des cations dans FeO . Ces expériences consistent à appliquer un champ électrique à travers un échantillon de wüstite de composition $Fe_{1-x}O$ connue, disposée en sandwich entre deux électrodes de fer. En appliquant par exemple, un champ conduisant à un courant de 35 A/cm² pen-

tant 9 heures à 1 050 °C, on constate d'une part une diminution de l'épaisseur de l'électrode de fer anodique, d'autre part un dépôt poreux de fer entre FeO et l'électrode cathodique. D'un point de vue qualitatif, ceci démontre bien la possibilité de faire diffuser des cations fer par électrotransport à travers le protoxyde de fer. Quantitativement, il est possible de tirer parti de ces observations pour déterminer indirectement le coefficient de diffusion du fer dans FeO à partir du nombre de transport t_{Fe} . En effet :

$$t_{Fe} = \frac{\sigma_{Fe}}{\sigma_T} = \frac{q_{Fe}}{Q_{total}}$$

q_{Fe} représente le nombre de coulombs qui ont permis de transporter les ions Fe^{2+} pour réaliser soit le dépôt de fer cathodique, soit la diminution d'épaisseur de l'électrode anodique.

Q_{total} représente le nombre total de coulombs correspondant au produit du temps de l'électrolyse par l'intensité de courant constante traversant la cellule d'électrolyse. Ces expériences permettent donc de chiffrer directement l'importance de la conduction ionique dans FeO. Il fut ainsi trouvé que le nombre de transport t_{Fe} varie de 3×10^{-5} à 730 °C environ à $2,9 \times 10^{-4}$ à 1 025 °C.

Du nombre de transport, on peut déduire la valeur du coefficient de diffusion D_{Fe} des ions fer dans la wüstite. En effet, Einstein a montré d'une manière générale que :

$$D_i = k T v_i \quad (8)$$

k étant la constante de Boltzmann,

T la température absolue,

v_i la mobilité de l'ion étudié, dans ce cas, le Fe^{++} .

D'autre part, comme l'indique l'équation (2) citée ci-dessus :

$$D_i = t_i \sigma_{total} = n_i Z_i^2 e^2 v_i$$

la formule (8) devient :

$$D_i = \frac{kT}{n_i Z_i^2 e^2} \cdot t_i \sigma_T \quad (9)$$

En fait, il faut multiplier le second terme de cette relation par le facteur de corrélation f proposé par Le Claire pour tenir compte que le mécanisme élémentaire de la diffusion lacunaire doit tenir compte de la structure du réseau cristallin où s'effectue cette diffusion. Dans le cas de FeO, on peut admettre la valeur $f = 0,78$.

Des expériences d'électrotransport, effectuées dans un oxyde $Fe_{0,91}O$ entre 700 et 1 025 °C, ont permis de calculer le coefficient de diffusion $D_{Fe^{2+}}$ dans le protoxyde à partir de la formule (9) et de comparer sa variation en fonction de $1/T$ à celle du coefficient d'autodiffusion mesuré directement par les radiotraceurs. La figure (6) montre qu'il y a un accord satisfaisant entre les 2 types de valeurs surtout aux hautes températures. La différence plus grande observée aux basses températures peut être due au fait que f a été supposé constant et égal à 0,78 sur tout l'intervalle de température, hypothèse qui ne tient pas compte du degré d'association variable entre lacunes et trous électroniques suivant la température.

Cependant, le fait que les valeurs de $D_{Fe^{2+}}$ obtenues par le calcul à partir des mesures du nombre de transport et par les radiotraceurs sont du même ordre de grandeur, confirment que la conduction ionique dans la wüstite est le seul fait des cations fer. Si en effet, les anions oxygène participaient également à la conduction et à la diffusion, la courbe calculée du coefficient de diffusion à partir de la formule d'Einstein devrait être distincte de celle correspondant aux mesures directes du coefficient d'autodiffusion par les radiotraceurs.

Dans une autre série d'expériences, Desmarescaux et Lacombe (43) montrèrent la possibilité de décomposer le protoxyde de fer dans une expérience similaire à celle d'électrolyse dans l'état liquide. Si le protoxyde de fer est placé entre deux électrodes, non plus de fer (électrodes solubles) mais de platine, on assiste toujours sous l'effet du champ électrique, à un transport du fer depuis la zone anodique jusqu'à l'interface oxyde-cathode de platine avec formation

d'un dépôt poreux de fer métallique. Cependant, au voisinage de l'anode, le protoxyde s'appauvrissant de plus en plus en Fe, devient de plus en plus lacunaire jusqu'à atteindre la composition correspondant à l'équilibre $\text{Fe}_{1-x}\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4$. De la magnétite se forme donc progressivement à partir de l'interface oxyde-anode de Pt et l'interface $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_{1-x}\text{O}$ se déplace avec la durée croissante d'électrolyse vers la cathode. Desmarescaux (36) a montré clairement que cette décomposition du protoxyde n'est possible qu'à condition que les ions Fe^{2+} soient soumis à une « force électrique » due au champ électrique supérieure à la « force d'origine chimique » liée au gradient de concentration chimique dans le protoxyde. Ceci veut dire que l'électrolyse du protoxyde de fer avec dépôt de fer à la cathode et formation de Fe_3O_4 à l'anode, ne se produit que pour des densités de courant supérieures à une valeur minimale. Ceci a une autre conséquence, à savoir la possibilité de modifier la vitesse de croissance des pellicules d'oxyde sur le fer par application d'un champ électrique de sens tel qu'il s'oppose à la diffusion des ions Fe^{2+} dans le protoxyde.

VI. Conclusions

L'étude des propriétés physiques de la wüstite par rayons X par conductibilité, par diffusion de radiotraceurs, ou par diffusion sous champ électrique a montré l'importance jouée par les défauts de structure à l'échelle du réseau cristallin sur la cinétique de croissance des pellicules d'oxydation sur le fer.

Le fait que la mobilité des ions fer dans la wüstite est d'environ trois ordres de grandeur plus grande que dans la magnétite à une même température explique la vitesse élevée d'oxydation du fer ou des aciers alliés au-dessus de 570 °C, par la formation rapide de la phase Fe_{1-x}O . Cette formation « dangereuse » de FeO (44) peut être évitée en ajoutant au fer un métal dont l'oxyde se forme préférentiellement en contact direct avec le substrat métallique et élimine ainsi le contact entre le fer et le protoxyde. Comme conséquence de cette couche « barrière » de l'oxyde formée par l'addition, l'accumulation des ions fer est fortement retardée et parce que la phase FeO est instable, Fe_3O_4 se forme de préférence au-dessus de la couche d'oxyde-barrière. Ceci a été montré clairement par Brenner (45) dans le cas de l'oxydation des alliages FeMo. L'addition de faibles teneurs en Mo au fer diminue considérablement l'oxydation du fer. Ceci n'est pas conciliable avec la formation d'une couche mixte FeO-MoO₂ en contact avec le métal puisque l'introduction de MoO₂ dans le réseau de la wüstite augmenterait le nombre de lacunes de fer et par suite, la vitesse d'oxydation. On constate en fait la succession de 3 couches : Fe_2O_3 , Fe_3O_4 et une couche en contact avec le métal constituée essentiellement par MoO₂. Mais il n'y a aucune trace d'une couche de Fe_{1-x}O . Rahmen, Jäger et Becker (46) confirmèrent ces observations en montrant que 2 % en poids de Mo produisaient la plus forte diminution de la vitesse d'oxydation.

Il reste ainsi beaucoup à faire, non seulement dans le cas de l'oxydation du fer pur, mais surtout dans le cas des alliages peu chargés en addition. Dans le cas du fer pur, le rôle joué par la structure ordonnée des lacunes sur la diffusion des cations reste à préciser, d'autant plus que Manenc (47) a montré tout récemment que cet ordonnancement n'est pas le seul fait de la wüstite en voie de décomposition à basse température. Une étude par diffraction de rayons X à haute température a montré des taches de surstructure dont la plus intense est située au voisinage de la réflexion (200). Ces taches correspondraient à la structure appelée P' par Herai et Manenc (12), dans le cas des échantillons voisins de $\text{Fe}_{0,916}\text{O}$ trempés à l'air. Ainsi, la surstructure P' existerait aussi à haute température (du moins à $T < 1\,000$ °C), mais l'ordre tendrait vers un ordre à courte distance quand la température croît. Ceci rejoindrait l'idée émise par Richardson (37) ou par Desmarescaux et Lacombe (35) d'association entre lacunes de fer et ions Fe^{+++} aux basses températures.

Dans le cas des alliages de fer peu chargés en addition, le domaine d'études est encore plus large, l'effet des additions de « dopage » pouvant modifier soit la concentration des lacunes

cationiques, soit le domaine de composition de l'oxyde où interviendrait la transition p — n de la wüstite. La détermination de la concentration de lacunes exige l'application de nouvelles techniques électrochimiques, comme celle proposée par Engell (48) et appliquée par Voetzel et Manenc (49) au cas de solutions solides FeO-MnO étudiées également du point de vue mesures de paramètres et diffusion sous champ électrique par Bocquet et Lacombe (50). L'effet dopant a été étudié dans le cas de l'addition magnésium. Celle-ci d'après Millegas et J.B. Wagner (51) élargirait la région du type p de la wüstite.

En bref, seule la conjugaison de plusieurs techniques appliquées à des matériaux aussi purs que possible, permettra de mieux comprendre le comportement des alliages dilués de fer vis-à-vis de l'oxydation à haute température. Des recherches analogues à celles faites sur la wüstite devraient être généralisées au cas de Fe_2O_3 et de Fe_3O_4 .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W.L. Roth : *Acta Cryst.* 13 (1960) p. 140.
- (2) J. Aubry et F. Marion : *C.R. Acad. Sc. Paris* 240 (1955) p. 1770.
- (3) R. Collongues : Thèse Paris (1954). *Publ. Scient. Min. Air.* n° 324 (1957).
- (4) J. Bernard : *Bull. Soc. Chim. Franc.* 5-16 (1949) 109.
- (5) L.S. Darken et R.W. Gurry : *Amer. Chem Soc.* 67 (1945) 1398.
- (6) F. Marion : Thèse Nancy (1955).
- (7) E.R. Jette et F. Foote : *J. Chem. Physics* 1 (1933) 29.
- (8) B.T. Willis et M.P. Rooksby : *Acta Cryst.* 6 (1953) 827.
- (9) J. Bernard : *Acta Cryst.* 7 (1954) 214.
- (10) T. Herai : Thèse, Paris 1964.
- (11) T. Herai et J. Manenc : *C.R. Acad. Sc. Paris*, 256 (1963) p. 684.
- (12) J. Manenc, T. Herai et C. Vagnard : *Bull. Soc. Chim. Franc.* (1965) p. 1154.
- (13) C. Wagner et E. Koch : *Z. Phys. Chem. B* 32 (1936) 439.
- (14) D.M. Smyth : *J. Phys. Chem. Solids*, 19 (1961) 107.
- (15) F.A. Kroeger : *Chemistry of Imperfect Crystals*, Edit. John Wiley, New-York (1964).
- (16) J. Aubry et F. Marion : *C.R. Acad. Sc. Paris* 241 (1955) p. 1778.
- (17) L. Himmel, R.F. Mehl et C.E. Birchenall : *Trans. Aime* 197 (1953) 827.
- (18) D. Tannhauser : *J. Phys. Chem. Solids*, 23 (1962) 25.
- (19) W.L. Roth : *J. Appl. Phys. Suppl.* 30 (1959) 3028.
- (20) C.H. Geiger, R.L. Levin et J.B. Wagner : *J. Phys. Chem. Solids* 27 (1966) 947.
- (21) P. Desmarescaux et P. Lacombe : *Mém. Scient. Rev. Métal.* 60 (1963) 899.
- (22) I. Bransky et D. Tannhauser : *Trans. Aime* 239 (1967) 75.
- (23) B. Swaroop et J.B. Wagner : *Trans. TMS-AIME* 259 (1967) 1215.
- (24) P. Vallet et P. Raccach : *Mém. Scient. Rev. Métal.* 62 (1963) p. 1.
- (25) C. Carel et P. Vallet : *C.R. Acad. Sc.* 258 (1964) 3281.
- (26) C. Wagner : *Z. Phys. Chem. B* 21 (1933) 25.
- (27) K. Hauffe : *Reaktionen in und an festen Stoffen*, Edit. Springer. Berlin (1955).
- (28) H. Brauns et A. Rahmel : *Werkst und Korrosion*, 7 (1956) 448.
- (29) R.L. Levin et J.B. Wagner : *Trans. TMS-AIME* 236 (1966) 516.
- (30) J. Bernard et J. Moreau : *Rev. Métal.* 47 (1950) 317.
- (31) J. Moreau et J. Bernard : *C.R. Acad. Sc.* 232 (1951) 1842.
- (32) J. Moreau : *C.R. Acad. Sc.* 236 (1953) 95.
- (33) L. Himmel, R.F. Mehl et C.E. Birchenall : *Trans. Aime* (1953) 827.
- (34) R.E. Carter et F.D. Richardson : *Trans. Aime* (1954) 1244.
- (35) P. Desmarescaux et P. Lacombe : *Mém. Scient. Rev. Mét.* 12 (1963) 899.
- (36) P. Desmarescaux : Thèse, Paris (1964) *Publi. Scient. Min. Air* 360 (1965).
- (37) F.D. Richardson : *Discus. Faraday. Soc.* 4 (1948) 256.
- (38) K. Hauffe et H. Pfeiffer : *Zeit Metallk.* 44 (1953) 27.
- (39) C. Wagner et E. Koch : *Z. Phys. Chem. B* 32 (1936) 439.
- (40) F.J. Morin : *Phys. Rev.* 83 (1951) 1005 ; 93 (1954) 1195.
- (41) R. Lindner : *Arkiv. Kem.* 4 (1952) 381.
- (42) P. Desmarescaux et P. Lacombe : *Bull. Soc. Chim. France*, (1965) 1106.
- (43) P. Desmarescaux et P. Lacombe : *C.R. Acad. Sc. Paris*, 258 (1964) 3010.
- (44) K. Hauffe : *Oxidation of Metals*, Edit. Plenum Press, N.Y. (1965) 298.
- (45) S. Brenner : *J. Electrochem. Soc.* 102 (1955) 7.
- (46) A. Rahmel, W. Jäger et K. Becker : *Arch. Eisenhüttenv.* 30 (1959) 351.435.
- (47) J. Manenc : *Mém. Scient. Rev. Métal.* 64 (Juill. Août 1957).
- (48) M. Engell : *Z. Elektrochemic.* 60 (1956) 905.
- (49) J. Voetzel et J. Manenc : *Mém. Scient. Rev. Métal* 64 (1967) 101.
- (50) J.P. Bocquet et P. Lacombe : *C.R. Acad. Sc.* 262 (1966) 914.
J.P. Bocquet, W. Dornelas et P. Lacombe : *C.R. Acad. Sc.* 260 (1965) 477.
- (51) W.J. Hillegas et J.B. Wagner : *Phys. Letter* 25 A (Nov. 1967) 742.

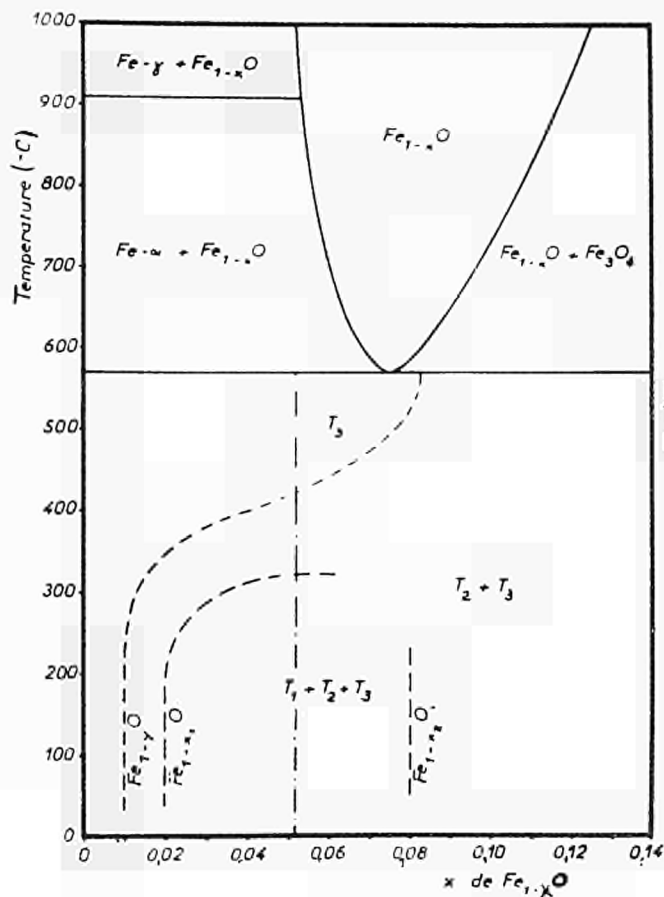


Fig. 1 — Domaine d'existence des différents stades T_1 , T_2 et T_3 dans la décomposition du protoxyde de fer (d'après Herai (10))

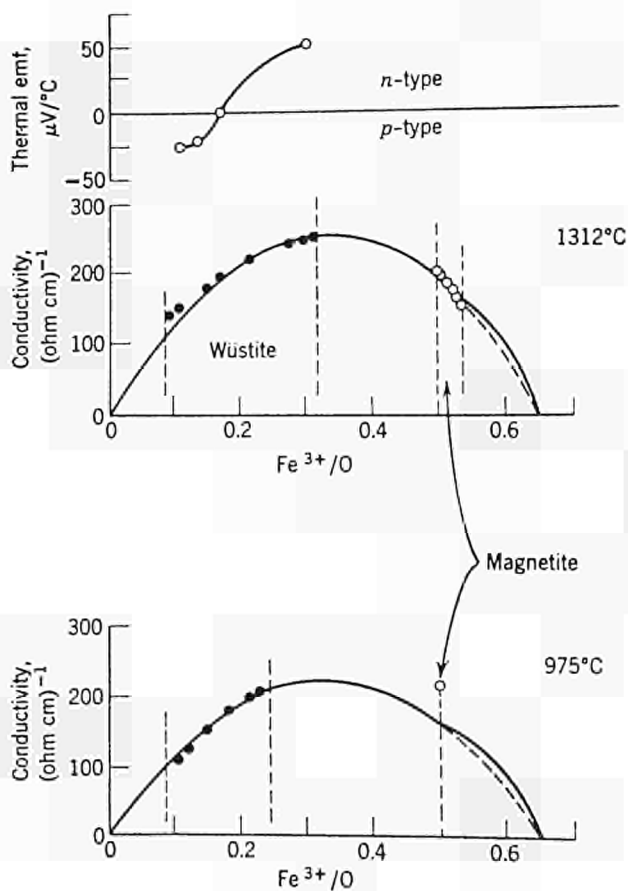


Fig. 2 — Conductivité électrique et pouvoir thermo-électrique de FeO et Fe_3O_4 en fonction du rapport Fe^{3+}/O à 975°C et 1312°C . Les courbes en traits pleins dans les courbes de conductivité sont relatives à la probabilité d'association entre ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans le voisinage des sites octaédriques

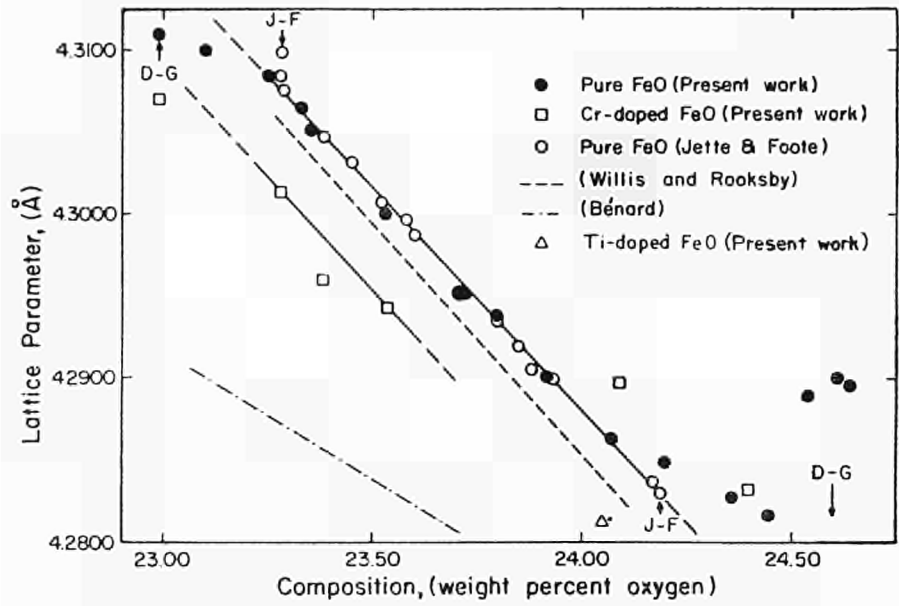
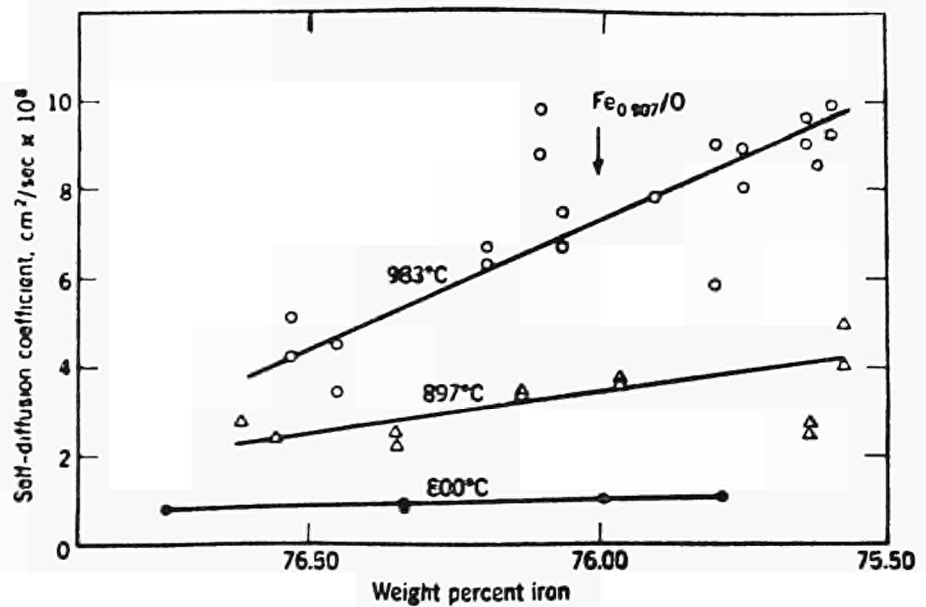


Fig. 3 — Variations des paramètres de la wüstite pure et de la wüstite dopée au chrome en fonction de l'écart à la stœchiométrie (d'après J.B. Wagner (23))

Fig. 4 — Variation des coefficients d'autodiffusion du fer dans la wüstite en fonction de l'écart à la stœchiométrie et de la température (d'après Himmel, Mehl et Birchenall (17))



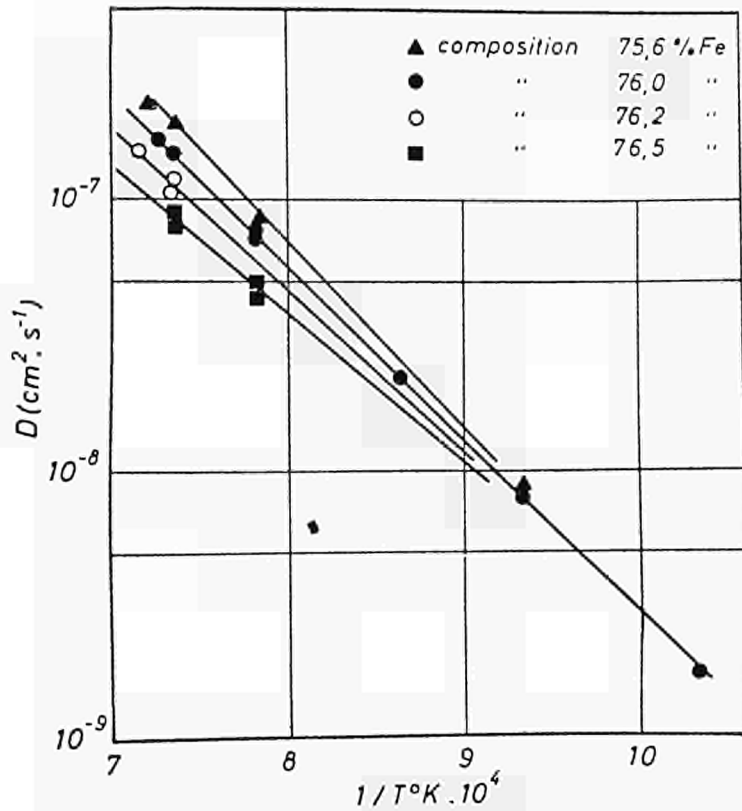


Fig. 5 — Variation des coefficients d'autodiffusion du fer dans $Fe_{1-x}O$ en fonction de l'écart à la stœchiométrie et de l'inverse de la température (d'après (35))

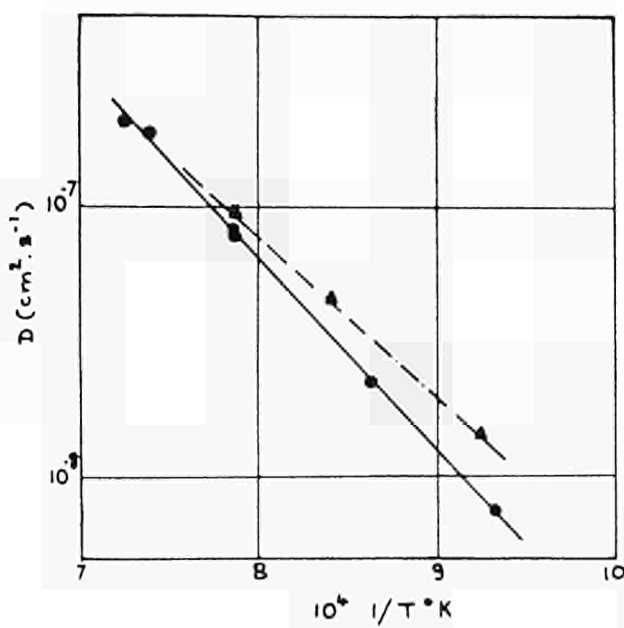


Fig. 6 — Comparaison entre coefficients de diffusion mesurés par les radiotraceurs et calculés à partir du nombre de transport mesuré dans des expériences d'électrotransport (d'après (42))

Beiträge und Stellungnahmen der Kongressteilnehmer
Communications et interventions des participants
Comunicazioni e interventi dei partecipanti
Bijdragen en gedachtenwisseling van de congresleden
Delegates' papers and comments

Intervention de M. M. POURBAIX

Je reviens sur des discussions que nous avons eues lors de colloques tenus en avril 1967 à Bruxelles et à Schloss Elmau. Je pense qu'un cadre thermodynamique précieux pourrait être donné aux belles expériences de cinétique de M. Lacombe et de M. Manenc si l'on y adjoignait des mesures de potentiel d'électrode faites par rapport à une électrode de référence convenable (par rapport à une électrode réversible à oxygène, p. ex.). Ceci permettrait de donner aux réactions électrochimiques en présence d'électrolytes solides un cadre fondamental analogue à celui que la thermodynamique électrochimique a permis de donner aux réactions électrochimiques en présence de solutions aqueuses, ainsi qu'en présence des sels fondus dont nous nous sommes entretenus ce matin dans la commission IV à l'occasion du rapport du D^r A. Rahmel. Des expériences ont été faites récemment de cette manière par M. Rickert (à Göttingen, pour des systèmes non oxydés) et par M. Millet et M. Guillou (à Paris, en ce qui concerne le ZrO_2). Ceci permettrait, dans le cas d'oxydes semi-conducteurs, de lier les conditions d'équilibre de tels oxydes à des valeurs déterminées de potentiel d'électrode, qui peuvent être calculées sur la base de valeurs d'enthalpies libres de formation.

Réponse de M. P. LACOMBE

Je suis entièrement d'accord avec les propositions du professeur Pourbaix. Je suis convaincu que, en fait, il est nécessaire d'utiliser conjointement plusieurs des méthodes que nous utilisons, c'est-à-dire des méthodes basées essentiellement sur l'emploi d'éléments marqués qui permettent d'accéder à une mesure extrêmement précise des coefficients de diffusion dans les oxydes. J'ajouterai que nous poursuivons des études du même genre pour déterminer les coefficients relatifs de diffusion de différents éléments d'addition. Par exemple, M. J.P. Bocquet dans mon laboratoire de l'École des Mines et M. Manenc à l'IRSID ont étudié la diffusion de Mn et Fe dans les oxydes mixtes FeO-MnO. M. Bocquet a montré que, dans le cas où la solution solide mixte FeO-MnO s'enrichit en manganèse, la proportion de lacunes diminue considérablement, ce qui apporte donc également un autre élément d'information très utile dans la croissance d'oxydes contenant les deux éléments, tels que fer et manganèse ; quant à M. Manenc, celui-ci a utilisé la méthode électrochimique du professeur Engell qui permet de déterminer avec précision la concentration en lacunes donc le protoxyde mixte FeO-MnO.

M. J.-Ph. BERGE
Ingénieur à l'Euratom
Bruxelles (Belgique)

Corrosion des aciers et aciers inoxydables dans l'eau et la vapeur à haute température - Mécanisme et influence de certains facteurs métallurgiques et mécaniques

Bien que l'emploi des aciers pour la construction de centrales thermiques relève de techniques bien éprouvées, la construction de réacteurs nucléaires utilisant l'eau ou la vapeur à haute température comme réfrigérant pose de nombreux problèmes nouveaux. En effet, la protection de combustible nucléaire demande la réalisation de gaines qui, par nécessité d'économie neutronique, devront être le plus mince possible et ne pas contenir d'éléments ayant une section d'absorption neutronique trop élevée. Ces gaines sont, de plus, soumises à un champ intense de rayonnements divers qui peuvent conduire à des transformations de phases et à des fragilisations. Elles seront, par ailleurs, traversées par un flux thermique important, et assujetties à des tensions mécaniques par suite de la formation de gaz de fission. Par suite de la radiolyse de l'eau il est souvent difficile, voire impossible, de supprimer l'oxygène formé et les champs intenses de rayonnements proscrivent l'emploi d'inhibiteurs organiques. Les produits de corrosion qui se déposent préférentiellement dans certaines parties de circuit créent également des difficultés nouvelles : activité élevée nécessitant des décontaminations souvent difficiles, diminution de conductibilité thermique de gaines et perte de charge accrue de circuit.

A la suite des problèmes que posaient ces conditions sévères d'utilisation, il est apparu que le mécanisme de l'oxydation des aciers et des aciers inoxydables dans l'eau et la vapeur était très insuffisamment connu. Des recherches paraissent également nécessaires sur le rôle apparemment très important des éléments d'addition et de certains facteurs tels que la préparation des surfaces.

C'est dans ce but que le vaste programme entrepris sur les matériaux nucléaires par la Communauté européenne de l'énergie atomique, dans le cadre de l'accord Euratom-États-Unis, a réservé une grande part aux études de la corrosion, et, notamment, sur la corrosion des aciers et sur les propriétés des produits de corrosion formés dans l'eau.

Le présent mémoire se propose de résumer certaines des conclusions les plus importantes de ces travaux, en évitant toutefois les descriptions détaillées des conditions opératoires et l'accumulation de valeurs numériques qui pourront être trouvées dans les ouvrages cités en référence.

1. Mécanisme de l'oxydation

1.1. Mécanisme de l'oxydation des aciers dans l'eau sous pression (1)

L'étude de l'oxydation dans l'eau sous pression a pu être réalisée soit au moyen d'une boucle permettant des vitesses de circulation de 10 m/sec dans les sections d'essais (2), soit au moyen d'autoclaves classiques. L'évaluation de la corrosion se fait par pesées avant et après desquamation des oxydes formés ou réduction de ces oxydes dans l'hydrogène. Il est ainsi possible de mesurer, par trois pesées, la corrosion totale d'un échantillon et la masse de métal des oxydes non adhérents, dite « métal abandonné au système ». Une technique permettant des mesures très précises de la vitesse de corrosion par mesure de l'hydrogène formé au cours de la réaction a été également mise au point et décrite par ailleurs (3).

Les résultats indiqués dans ce paragraphe se limitent à trois aciers, dont les compositions sont données dans le tableau suivant :

Tableau 1

Acier	C	Si	S	P	Mn	Cr	Ni	Mo
18-10 AISI 304	0,04	0,50			1,1	18,8	11,0	
AISI 410	0,07	0,32	0,006	0,021	0,38	13,4	—	
Pour chaudières (1,2 MD07 de la SFAC)	0,165	0,26	0,010	0,011	1,21	—	0,510	0,410

Pour l'étude de mécanismes d'oxydation de ces aciers, les conditions d'expérimentation seront les suivantes :

L'eau permutée a une résistivité (à froid) supérieure à 10 M Ω -cm.

La concentration en oxygène est inférieure à 0,015 ppm.

Les échantillons sont préalablement polis électrolytiquement en bain acétoperchlorique.

L'examen des coupes micrographiques montre que l'oxyde formé dans l'eau pure à 250 °C et 300 °C sur des aciers au carbone et l'alliage fer-chrome du type AISI 410 se compose de deux couches distinctes de magnétite, la couche extérieure pouvant se réduire à de simples amas de cristaux comme le montrent les figures 1 et 2. Une formation de deux couches de magnétite sur l'acier doux, dans des solutions alcalines, avait été décrite par Potter et Mann (4). Ces auteurs avaient montré que ces deux couches se formaient de part et d'autre de la surface initiale du métal, par migration de cations pour former la couche externe et d'oxygène pour former la couche interne.

Tableau 2

Corrosion dans l'eau

C : Corrosion totale mg/dm²

mp : Métal perdu mg/dm²

Traitement de surface : polissage électrolytique en bain acétoperchlorique

	Autoclave après 1 000 heures				Boucle dynamique
	200 °C	250 °C	300 °C	350 °C	(2 m/sec) 300 °C
AISI 304	C = 6,8 mp = 3,9	C = 4,7 mp = 2,5	C = 3,5 mp = 2,5	C = 3,3 mp = 2,4	C = 14,6 mp = 7,7
AISI 410	C = 9,2 mp = 5,4	C = 63,0 mp = 30,8	C = 29 mp = 5,7	C = 37 mp = 1,0	— —
1,2 MD07	C = 10,1 mp ~ 0	— —	C = 35,1 mp = 0	C = 66,4 mp = 2,6	C = 272 mp = 230

Dans le cas des aciers du type 18-10, la vitesse d'oxydation est très lente comme l'indiquent les valeurs du tableau II. Par suite, les coupes micrographiques donnent peu de renseignements quant à la morphologie des oxydes. J.M. Francis et W.H. Whitlow ont détaché des pellicules formées dans l'eau à 300 °C et 350 °C sur un acier 18-10 au moyen d'une solution d'iode dans le Méthanol (5). Ces auteurs ont observé des cristaux se superposant à une pellicule uniforme. Il apparaît donc que les oxydes formés sur les aciers et les aciers inoxydables dans l'eau à haute température se présentent tous sous la forme d'une couche double, la couche extérieure pouvant se réduire à de simples cristaux épars.

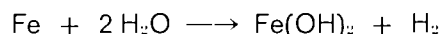
Couche interne. Dans le cas des aciers au carbone, l'examen aux rayons X montre que la couche interne est une couche de magnétite comme dans le cas étudié par Potter et Mann. Dans le cas des aciers inoxydables, Francis et Whitlow ont étudié les couches formées dans l'eau à 300 °C et 350 °C par rayons X et microscopie électronique et concluent à l'existence de l'oxyde γ Fe₂O₃. Nos essais par des méthodes identiques ne nous ont pas permis de définir le paramètre cristallin de l'oxyde spinelle trouvé, cet oxyde étant mal cristallisé et donnant des raies de diffraction trop larges pour permettre une détermination précise. L'analyse chimique de cette couche a montré qu'elle contenait une teneur élevée en chrome, ce qui conduit à penser qu'il s'agit plutôt d'un oxyde spinelle du type FeOCr₂O₃.

Couche externe. Aussi bien dans le cas des aciers au carbone que dans le cas des aciers AISI 410, les cristaux formant la couche externe ou des agrégats discontinus sont formés de magnétite Fe₃O₄, ainsi que l'a montré la diffraction des rayons X. Ces cristaux sont, par ailleurs, très solubles dans les acides. L'oxyde spinelle sous-jacent, dans les cas des aciers inoxydables, contenant du chrome est, lui, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Ces cristaux présentent une certaine orientation épitaxiale avec le métal de base, vraisemblablement par l'intermédiaire de la pellicule mince formée sur l'échantillon au début de l'oxydation et, elle-même, en relation épitaxiale avec le métal de base.

Nous avons émis l'hypothèse (6) que les cristaux étaient formés à partir d'ions fer en solution dans l'eau de l'autoclave. Pour vérifier cette hypothèse, des plaquettes d'acier AISI 304, recouvertes d'un dépôt de chrome, furent exposées à l'eau à 250 °C dans un autoclave contenant également des plaquettes d'acier AISI 410. Les plaquettes chromisées qui, normalement à cette température, ne forment qu'une mince pellicule d'oxyde de chrome très protectrice, furent recouvertes de cristaux de magnétite semblables à ceux trouvés sur l'oxyde AISI 410. Après réduction de l'oxyde dans l'hydrogène sec à 800 °C, ces plaquettes accusaient un gain de poids par rapport à leur poids initial, ce qui montre bien que les cristaux de magnétite provenaient des autres échantillons et s'étaient développés à partir de la phase liquide.

Il est généralement admis que l'hydroxyde ferreux se forme au cours de la réaction d'oxydation des aciers dans l'eau :



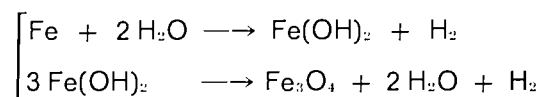
Cet hydroxyde ferreux a une solubilité élevée par rapport aux autres oxydes de fer. Différents auteurs ont mesuré le produit de solubilité à chaud et ont trouvé des valeurs comprises entre 10^{-16} et 10^{-14} (7 — 10)

D'autre part, l'hydroxyde ferreux se transforme en magnétite (réaction de Shikorr) à haute température :



Les cristaux de magnétite se développent donc à partir de l'hydroxyde ferreux en solution suivant un mécanisme de germination et croissance tout à fait semblable à celui décrit par E.M. Field et D.R. Holmes dans le cas du fer pur (11). Ces cristaux, qui se déposent et croissent sur la surface de l'acier, peuvent ralentir la vitesse d'oxydation comme le montre la figure 2. On voit, en effet, qu'au-dessous des cristaux de magnétite, la pellicule au contact du métal ne s'est pas développée vers l'intérieur. La valeur protectrice de cette couche externe joue un rôle important dans la cinétique de corrosion des aciers dans l'eau. En effet, la vitesse de corrosion dépendra de l'homogénéité de cette couche et de la taille des cristaux.

Elle sera donc toujours liée aux facteurs pouvant avoir une influence sur le processus de germination et de croissance de ces oxydes, tels que la température, le renouvellement et la circulation de l'eau, l'état de surface du métal et le pH de la solution : une élévation de température accélère beaucoup la formation de magnétite à partir d'oxyde ferreux. Cet effet de la température sur la précipitation affecte assez peu les aciers 18-10 dont la corrosion est très faible. Par contre, le cas de l'acier 410 est remarquable. La corrosion totale est extrêmement élevée aux environs de 200 °C — 250 °C, par suite de la grande quantité de métal abandonnée au système (comme le montrent les valeurs du tableau II). Cette solubilité maximale aux environs de 200 °C ou 250 °C a été confirmée par l'analyse de l'eau et des produits de corrosion non adhérents à l'échantillon. On peut expliquer qualitativement le maximum de solubilité par l'effet inverse de la température sur les deux réactions :



Il a d'ailleurs été constaté que les précipités de magnétite sur les échantillons au cours des essais à 250 °C et 300 °C, étaient beaucoup plus abondants sur les parties des échantillons exposées au centre d'autoclave, c'est-à-dire aux endroits où la température est la plus élevée.

Ces résultats sont en accord avec les travaux de M.E. Jones (12) qui étudia la solubilité des oxydes métalliques formés par oxydation de l'Inconel dans des solutions d'ammoniaque (pH compris entre 8.5 et 10.5). Jones a trouvé que la solubilité du fer en l'absence d'oxygène passe par un maximum qu'il situe aux environs de 177 °C.

En ce qui concerne l'acier pour chaudière, les quantités de produits de corrosion abandonnées au système sont faibles et varient peu avec la température entre 150° et 300 °C. Il est vraisemblable que la germination de la magnétite à partir des ions en solution se fait beaucoup plus rapidement sur la couche interne, qui est elle-même de la magnétite, que sur l'oxyde spinelle fer-chrome des aciers AISI 410. Ce dernier oxyde est en effet mal cristallisé et de paramètre légèrement différent de la magnétite des cristaux qui se déposent. L'aspect micrographique des échantillons confirme d'ailleurs cette hypothèse. Les cristaux formant la couche externe sont régulièrement répartis sur la surface de l'échantillon d'acier de chaudière et la couche ainsi formée apparaît homogène et bien protectrice (fig. 1a).

Dans des conditions d'essais dynamiques, en boucle avec de l'eau renouvelée, la vitesse de corrosion est beaucoup plus élevée comme le montre le tableau II. La couche externe dans ces conditions ne peut pas se former (voir figure 1c). La couche interne atteint une épaisseur constante et la vitesse de corrosion devient à peu près linéaire en fonction du temps et correspond à la quantité du métal abandonnée au système.

Notons enfin qu'une addition de Lithine, qui amène à 10 la valeur du pH, (mesuré à froid), et diminue d'un facteur proche de 10⁶ la solubilité de l'hydroxyde ferreux, conduit de nouveau à une double couche d'oxyde et à des valeurs très faibles de la corrosion.

Les différents résultats énumérés ci-dessus montrent que les essais de corrosion dans l'eau, notamment en solution non renouvelée, doivent toujours être interprétés en tenant compte du transport de masse possible d'un échantillon à l'autre et de la croissance de germes qui peuvent se trouver préférentiellement sur certains aciers, sur certains grains de ces aciers ou sur les parois de l'autoclave, selon les conditions opératoires. Cette précipitation est très influencée par un gradient de température, même faible, à l'intérieur de l'autoclave.

Dans un circuit de réacteur à eau pressurisée, des variations de température peuvent conduire à des précipitations importantes d'oxydes métalliques aux endroits où la température est la plus élevée ($t > 300$ °C) lorsque le pH est neutre. Ceci peut expliquer l'encrassement de certains éléments de combustibles dans les réacteurs PWR.

1.2. Mécanisme de l'oxydation dans la vapeur surchauffée

1.2.1. Cas de l'acier 18-10 (AISI 304)

Les essais isothermes dans la vapeur peuvent être effectués en autoclave sans que ce mode d'étude présente les mêmes inconvénients que dans le cas de l'eau sous pression. La seule précaution importante à prendre sera d'éviter que l'eau qui peut se condenser dans les parties froides (manomètre, p. ex.) de l'autoclave ne retombe sur les échantillons. Pour les essais isothermes, dans le domaine des températures étudié, sans circulation de la vapeur, la perte d'oxyde par desquamation est le plus souvent négligeable et il est possible d'évaluer le taux d'oxydation par simple augmentation de poids.

Pour des températures inférieures à 400 °C, la pellicule d'oxyde formée est très mince (la corrosion pour une durée de 1 000 heures n'est que de 2 mg/dm² à 350 °C). A 400 °C, des cristaux de magnétite apparaissent sur la pellicule d'oxyde. Ces cristaux sont répartis de façon régulière sur l'échantillon et en relation épitaxique avec le métal, vraisemblablement par l'intermédiaire de l'oxyde sous-jacent (figure 3a). Cette pellicule au contact du métal peut être observée par microscopie électronique par transmission après dissolution des cristaux de magnétite. Cette dissolution s'effectue dans une solution diluée d'acide chlorhydrique qui n'affecte pas la pellicule composée d'un oxyde spinelle riche en chrome. Cette pellicule présente des hétérogénéités d'épaisseurs au voisinage des joints de grains ; elle est très épaisse dans le joint et s'amincit considérablement au voisinage immédiat de ce joint, sur une largeur de 1 micron environ. Pour une oxydation de 1 000 heures à 500 °C, la figure 3b montre que la pellicule d'oxyde se compose de deux couches. La couche extérieure formée de gros cristaux de magnétite Fe₃O₄, ne contient ni chrome, ni nickel ainsi que l'a montré l'analyse à la microsonde électronique. Sa porosité est importante.

La couche interne, d'une épaisseur moyenne sensiblement égale à la précédente, est composée d'un oxyde mixte de structure spinelle de Fe, Cr et nickel contenant:

Fe	25 %
Cr	25 %
Ni	20 %

L'augmentation de poids montre un certain déficit en oxygène dans cette zone interne par rapport à la quantité qui serait nécessaire pour une oxydation quantitative des éléments métalliques présents dans cette zone. Par ailleurs, l'examen par diffraction des rayons X en émergence rasante montre l'existence, après oxydation, d'une austénite d'une composition différente dans les couches superficielles du métal. Il apparaît donc que l'oxyde spinelle formé pourrait se trouver dispersé dans une matrice d'austénite appauvrie en chrome.

La dureté de la couche est élevée (microdureté sur charge de 10 g : 529 vickers contre 147 vickers pour le métal de base). Cette dureté ainsi que les discontinuités aux joints des grains lui confèrent une grande fragilité. La protection au voisinage immédiat des joints de grains est très accentuée par rapport à ce qui est observé pour l'oxydation à 400 °C. Par contre, le joint de grain lui-même est soumis à une très légère attaque préférentielle. L'oxyde spinelle est parfaitement insoluble dans l'acide chlorhydrique et dans la plupart des acides. Par contre, ces acides attaquent l'oxyde formé dans le joint de grain et pénètrent pour dissoudre le métal sous-jacent (fig. 3c). Il n'a pas été possible de déterminer avec précision la nature de l'oxyde formé dans le joint de grain, mais ses propriétés sont très différentes de l'oxyde spinelle formé au centre du grain.

Il a été montré que la séparation entre les deux couches d'oxydes se situait au niveau de la surface initiale du métal (14). On assiste donc à un processus de migration des ions fer vers l'extérieur pour former de la magnétite et une migration de l'oxygène vers l'intérieur du métal pour donner un oxyde riche en chrome. A 600 °C et 700 °C, les couches d'oxydes formées

sont beaucoup plus épaisses. La protection au voisinage des joints est nettement marquée, ce qui se traduit par une importante hétérogénéité dans l'épaisseur de cette couche interne, qui forme par endroits de véritables poches d'oxydes au centre des grains (fig. 3d).

1.2.2. Cas des autres aciers étudiés

Les autres aciers s'oxydent suivant le même mécanisme : formation de deux couches d'oxydes de part et d'autre de la surface initiale, la couche extérieure étant de la magnétite bien cristallisée et la couche interne un oxyde spinelle de composition variable. Dans le cas de l'acier au carbone, les deux couches sont constituées de magnétite, mais l'aspect des cristaux permet néanmoins de distinguer les deux couches. Dès 400 °C, cette double couche atteint une épaisseur notable (une dizaine de microns pour 2 000 heures). L'acier AISI 410 s'oxyde beaucoup plus rapidement que l'acier austénitique 18-10. De plus, à 500 °C, une corrosion intergranulaire importante apparaît.

Le mécanisme de double migration apparaît donc très général pour les aciers aussi bien dans la vapeur sèche que dans l'eau, mais dans ce dernier cas, la solubilité de l'hydroxyde ferreux modifie le mécanisme de formation de l'oxyde.

Tableau 3

Corrosion dans la vapeur surchauffée mg/dm²

		500 °C-70 kg/cm ² 1 000 heures	600 °C-70 kg/cm ² 1 000 heures	700 °C-70 kg/cm ² 170 heures
Acier 304	Fraisé	3,5 à 10	22,0	14,0
	PE	160 à 200	1095	983
Incoloy 800	Fraisé	7,8	24,8	25,5
	PE	158	215,2	170,5
Inconel 600	Fraisé	6,8 ⁽¹⁾	49,4 ⁽¹⁾	37,0
	PE	25	93,2	82,8

⁽¹⁾ L'amélioration conférée par l'écaillage superficiel diminue rapidement après 1 000 heures par suite de la recristallisation de l'Inconel.

2. Influence de certains facteurs métalliques sur l'oxydation des aciers dans l'eau et la vapeur

2.1. Traitement de surface (14)

La préparation des surfaces métalliques peut, dans de nombreux cas, jouer un rôle important sur la résistance de cette surface à la corrosion. Un état de surface peut se caractériser par

ses caractéristiques microgéométriques (rugosité), ses caractéristiques chimiques (passivation ou contamination de la surface) et par ses caractéristiques structurales telles que l'écrouissage des couches superficielles du métal à la suite d'un usinage mécanique.

La rugosité n'a qu'une faible influence sur la corrosion des aciers dans l'eau et la vapeur, surtout à long terme, lorsque la surface est nivelée par l'oxydation.

La passivation chimique par traitement à l'acide nitrique concentré ou exposition à l'air ne joue, elle non plus, aucun rôle sur la corrosion ultérieure dans l'eau et la vapeur à haute température.

Une contamination à la suite d'un sablage par l'alumine par exemple, donne, elle, une augmentation du taux de corrosion dans l'eau.

Par contre, l'écrouissage superficiel joue un rôle d'une importance primordiale sur la cinétique de corrosion des aciers dans l'eau et la vapeur.

Corrosion dans l'eau. Une surface d'un acier ou d'un acier inoxydable, ayant été écrouie par un traitement mécanique (fraisage, rectification ou polissage mécanique), donne un taux de corrosion 2 à 4 fois plus élevé que la même surface convenablement décapée ou polie électrolytiquement. L'examen micrographique montre que la couche externe de magnétite, qui se forme par germination et croissance à partir de l'eau, est bien homogène et régulière lorsque l'échantillon est poli électrolytiquement. La couche qui se forme sur un échantillon usiné est discontinue et peu protectrice (figure 1b). Il est ainsi possible d'expliquer l'effet durable du traitement superficiel initial.

Corrosion dans la vapeur. Pour des températures inférieures à 400 °C, l'influence du traitement mécanique superficiel sur l'oxydation dans la vapeur sèche est négligeable. Au-delà de cette température, la corrosion des aciers inoxydables écrouis superficiellement est considérablement plus faible que celle des mêmes aciers ayant été soumis à un décapage.

Le tableau III montre les valeurs du taux de corrosion pour les deux traitements suivants : polissage électrolytique en solution acétoperchlorique et fraisage.

Il faut noter que pour des essais de longue durée, les traitements mécaniques devront conférer à l'échantillon une profondeur d'écrouissage suffisante (20 à 30 microns environ). Le polissage au papier 600 et une fine rectification qui écrouissent le métal sur des profondeurs de 1 et 5 microns respectivement donnent une protection insuffisante pour ces essais. Par contre, une surface fraisée ou tournée est tout à fait acceptable.

La cause de cette amélioration spectaculaire de la résistance à la corrosion par un traitement mécanique de surface a été mise en évidence : l'oxyde qui se forme sur une surface fraisée d'un acier AISI 304 après exposition à la vapeur, à une température supérieure à 400 °C, est très riche en chrome et en manganèse (la teneur en manganèse de l'acier commercial est de 1 %). Sa composition et sa structure correspondent à un chromite de manganèse $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{Mn}$. C'est la teneur élevée en chrome de cet oxyde qui est rendue responsable de son excellente protection. Une étude à la microsonde électronique des couches métalliques écrouies par le traitement mécanique a permis de montrer que le chrome diffusait vers la surface pour former cet oxyde protecteur, alors que, dans le cas d'un échantillon recuit, la diffusion du chrome se limitait au voisinage immédiat du joint de grain.

Un acier inoxydable à grains fins, à l'état recristallisé, pour lequel les zones protégées au voisinage des grains sont nombreuses, donne un taux de corrosion notablement plus faible et la pellicule formée a une épaisseur très hétérogène.

2.2. Influence des tensions mécaniques

Un certain nombre de cas de corrosion intergranulaire sous tension, se produisant dans l'eau et la vapeur, ont été rapportés sans que le mécanisme de la rupture et la nature des aciers et alliages, susceptibles de se fissurer, soient parfaitement établis.

La figure 4a) montre la pénétration intergranulaire de l'oxyde formé dans la vapeur à 500 °C sur un microautoclave cylindrique en acier AISI 304 soumis, par suite de la pression intérieure, à

une contrainte de 7 kg/mm² en début d'essai. Après 7 000 heures d'essai, la pression a diminué par suite de la consommation de vapeur et la contrainte n'est plus que 4.8 kg/mm². La pénétration intergranulaire est relativement importante. La structure discontinue de la couche interne d'oxyde, décrite précédemment, paraît être responsable de ce type de corrosion lorsque l'acier est soumis au fluage par suite de la contrainte appliquée.

Sur des aciers préalablement fraisés, la couche d'oxyde protectrice est régulière et homogène et la figure 4b montre que l'acier n'est pas soumis à une corrosion intergranulaire.

2.3 Influence de divers éléments d'alliages

Chrome. Une chromisation en phase vapeur a été effectuée sur différents aciers. La résistance à la corrosion aussi bien dans l'eau que dans la vapeur est excellente. Une mince pellicule d'oxyde de chrome Cr₂O₃ protège parfaitement le métal. Néanmoins, les transformations structurales pendant l'essai, avec l'apparition de phase Σ , risquent dans certains cas de poser des problèmes de fragilisation (15).

Nickel. Aussi bien dans l'eau à 350 °C que dans la vapeur, le nickel joue un rôle très favorable sur la corrosion généralisée des aciers inoxydables. Pour des teneurs élevées en nickel (p. ex., pour l'Incoloy 800 et, surtout, pour l'Inconel 600), les taux de corrosion dans la vapeur sont très faibles. Les oxydes qui se forment présentent également l'aspect d'une double couche. La couche externe est réduite à quelques cristaux dans le cas de l'Inconel. De larges îlots de nickel métalliques sont visibles dans cette couche, au contact de la source interne (fig. 5). Leur formation s'explique par la réduction de l'oxyde de nickel au contact du fer, par un mécanisme analogue à celui qui a été décrit par Bernard et Moreau dans le cas des alliages fer-nickel oxydés à l'air (16). En dessous de la pellicule d'oxyde formée dans la vapeur à des températures supérieures à 500 °C, l'attaque micrographique à l'acide oxalique révèle la présence d'une zone métallique de composition différente de celle de l'austénite initiale. Cette nouvelle austénite apparaît également dans le cas des aciers 18-10, mais en faible quantité et localisée aux joints des grains. Sa composition a été déterminée à l'aide de la microsonde électronique. Elle est enrichie en nickel et appauvrie en chrome par rapport à l'austénite de base.

Il faut, néanmoins, signaler le risque de fissuration intergranulaire sous contrainte des alliages très riches en nickel du type Inconel dans l'eau pressurisée à 350 °C et dans la vapeur à 650 °C, décrite, notamment, par Coriou et co-auteurs (17-18).

Carbone. La résistance à la corrosion généralisée dans la vapeur à 500 °C d'aciers inoxydables préparés à partir de métaux purs et dont la teneur en carbone est inférieure à 20 ppm est équivalente à celle des aciers commerciaux. Par contre, la tendance à la pénétration intergranulaire de l'oxyde, même en l'absence de tension, est très nette pour les très faibles teneurs en carbone (19). Ce résultat confirme que la tendance à la corrosion intergranulaire dans l'eau et la vapeur à haute température relève d'un mécanisme tout autre que celui qui explique la corrosion intergranulaire dans les milieux acides après précipitation de carbures de chrome aux joints des grains. Au contraire, un acier 18-8 ayant une teneur élevée en carbone (0,2 %) et contenant 4 % de tungstène, a une très bonne résistance à la corrosion dans la vapeur. Sa température de recristallisation élevée permettrait de tirer profit de l'effet favorable des traitements mécaniques superficiels pour une utilisation à des températures nettement plus élevées que celles que l'on peut envisager pour l'acier AISI 304.

Manganèse. Le manganèse peut diffuser dans les couches écrouies superficiellement pour former par oxydation dans la vapeur un chromite de manganèse. Lorsque l'acier contient moins de 0,2 % de manganèse, l'oxyde formé dans ces conditions est principalement de l'oxyde de chrome γ Cr₂O₃. Ces deux oxydes, de structure bien différente, ont tous deux des valeurs protectrices comparables vis-à-vis de l'oxydation dans la vapeur, tout au moins pour des durées courtes.

Silicium. Un acier 18-14 à 3 % de silicium a une bonne résistance à la corrosion généralisée. Le silicium semble également avoir une influence favorable sur la corrosion localisée.

Molybdène. (2 %) améliore la corrosion généralisée des aciers 18-10 dans la vapeur. Néanmoins, certaines précipitations intermétalliques (probablement à la phase Σ) se produisent vers 500 °C dans ces alliages et risquent de diminuer l'effet favorable des traitements mécaniques superficiels en empêchant la diffusion du chrome.

Aluminium. L'addition d'aluminium aux aciers diminue beaucoup le taux de corrosion dans la vapeur à haute température mais fragilise ces aciers.

Conclusions

Les études entreprises ont permis de mieux comprendre le mécanisme de l'oxydation des aciers, aciers inoxydables et alliages de nickel.

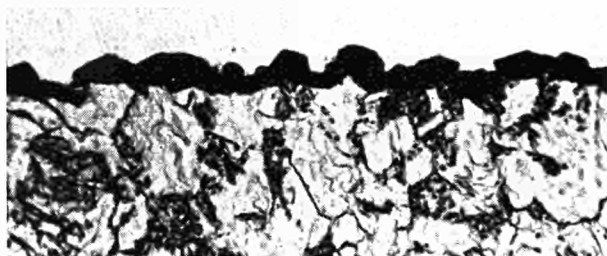
Aussi bien dans l'eau que dans la vapeur, pour tous ces matériaux, l'oxyde croît de part et d'autre de la surface initiale du métal, par migration double d'oxygène et d'ions métalliques. Dans la vapeur, en l'absence d'oxygène, la couche externe est composée de magnétite. Dans l'eau, les cristaux sont également de la magnétite, mais sont déposés à partir de la phase liquide par germination et croissance. Ce mécanisme de formation de la couche externe a permis d'expliquer le rôle sur la corrosion du traitement initial de la surface, de la vitesse de circulation et du pH de l'eau, et de la température.

La structure de la couche interne est responsable de la corrosion intergranulaire constatée, si l'échantillon est soumis à des tensions mécaniques.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M. Warzée, C. Sonnen et Ph. Berge : Rap. EUR 3388 (1967)
- (2) M. Warzée, P. de Dordolot, J. Waty : Rap. EUR 2688 (1966).
- (3) C. Sonnen, M. Warzée : Rap. EUR 1735 (Vol. II) — (1967).
- (4) E.C. Potter, G.M.W. Mann :
 - First Int. Congr. on Metallic Corrosion, London 1961, Butterworths (1962), p. 417.
 - Second Int. Congr. on Metallic Corrosion, New York (1963), Houston, Texas, Nation. Ass. Corr. Engin. (1966). p. 103.
- (5) J.N. Francis, W.H. Whitlow : Journ. Nucl. Mat. 20, 1 — 10 (1966).
- (6) M. Warzée, C. Sonnen, W. Ruston, Ph. Berge : 3^e Congrès Intern. de Corrosion Métal., Moscou (1966) Rap. EUR 2857 e.
- (7) T.V. Arden : J. Chem. Soc. 882 (1950).
- (8) D.L. Leussing Imkolthoff : J. Am. Chem. Soc. 75 — 2476 (1953).
- (9) M. Quitton : C.R. Acad. Sc., Paris, 232 — 1303 (1951).
- (10) P.D. Miller et Al. : ASME Annual Meeting, New York, n 57 A 184 (1957).
- (11) E.M. Field et D.R. Holmes : Corrosion Science 5, p. 361 (1965).
- (12) M.E. Jones : KAPL 3017 (1964).
- (13) M. Warzée, C. Sonnen, Ph. Berge : Rap. EUR 3387.
- (14) M. Warzée, M. Maurice, C. Sonnen, Ph. Berge : Journ. Electroch. Soc. 112, 670 (1965).
- (15) CAFL : Rap. EUR 3369 (1967).
- (16) J. Bernard : L'oxydation des métaux, Gauthier-Villars, Paris, (1964).
- (17) H. Coriou et co-auteurs : Rap. CEA 1521 (1960) — Tome II. p. 143.
- (18) H. Coriou, C. Grall : Rapp. CEA R. 2600 (1964).
- (19) CECM (Prof. Chaudron), Vitry : Rap. EUR 3400 (1967).

Fig. 1 — Acier au carbone (1, 2 MD07 Creusot) après 1 000 heures dans l'eau à 300 °C



a) Oxydation en autoclave. Échantillon poli électrolytiquement. $\times 12\ 000$



b) Oxydation en autoclave. Échantillon poli au papier 600. $\times 1\ 200$



c) Oxydation en boucle à eau renouvelée 2 m/sec. $\times 1\ 200$

Fig. 2 — Acier inoxydable AISI 410. Exposé 1 000 heures en autoclave (eau sous pression à 250 °C)



10 μ

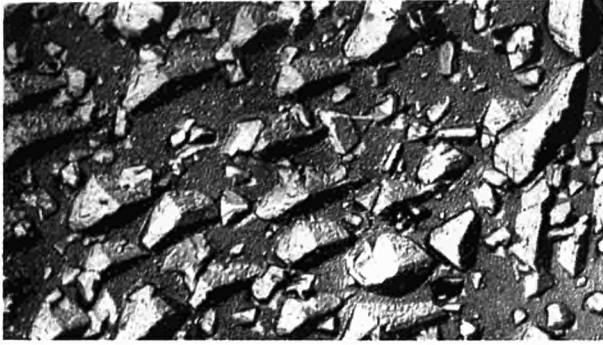
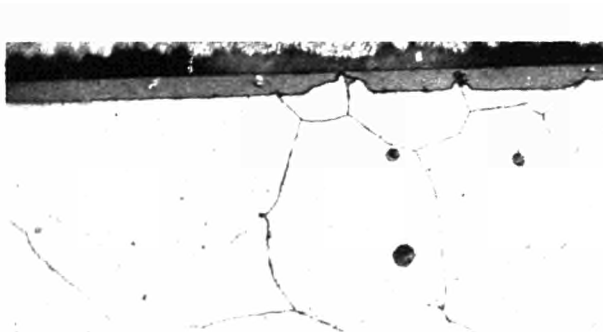
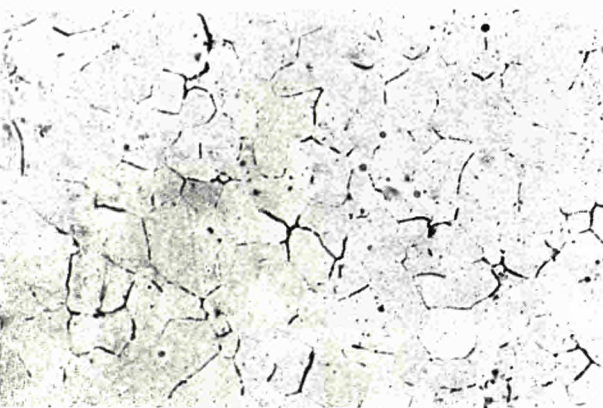


Fig. 3 — Oxydation de l'acier AISI 304 dans la vapeur

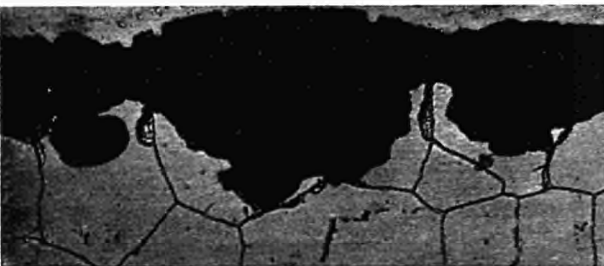
a) 1 000 heures à 400 °C. Réplique de la surface.
× 5 000



b) 1 000 heures à 500 °C. Coupe droite. × 750 (attaque à l'acide oxalique)



c) 1 000 heures à 500 °C. × 150. Surface après dissolution de la couche externe



d) 170 heures à 700 °C. Coupe. × 550

Fig. 4 — Acier AISI 304 sous tension après 6 700 heures dans la vapeur à 500 °C



a) Capsule initialement polie électrolytiquement. $\times 1\,200$



b) Capsule fraisée (profondeur d'écaillage environ 50 μ m). $\times 1\,200$



Fig. 5 — Inconel 600 après 1 200 heures dans la vapeur à 600 °C. Attaque électrolytique à l'acide oxalique. $\times 1\,200$

Beiträge und Stellungnahmen der Kongressteilnehmer
Communications et interventions des participants
Comunicazioni e interventi dei partecipanti
Bijdragen en gedachtenwisseling van de congresleden
Delegates' papers and comments

Diskussionsbeitrag von Dr. A. BAUMEL

In der Diskussion wurde darauf hingewiesen, daß in dieser Arbeit ausgeführt wurde, Mangan hätte als Legierungselement in dem untersuchten Bereich einen verbesserten Einfluß auf die Oxydationsbeständigkeit gegenüber Wasserdampf und Wasser. In neueren englischen und amerikanischen Arbeiten wird dagegen angegeben, daß die Oxydationsgeschwindigkeit bei Eisen-Chromlegierungen, die bei hohen Temperaturen in Sauerstoff oxydiert werden (800 - 1 000 °C) durch Manganzusatz erhöht wird. Hier bildet sich ein Chrom-Mangan-Spinell anstelle einer reinen Chromoxydschicht bei den reinen Eisen-Chromlegierungen, und dieser Chrom-Mangan-Spinell hat eine höhere Oxydationsgeschwindigkeit. Beide Aussagen stehen im Widerspruch zueinander.

Réponse de M. J.-Ph. BERGE

Il n'a pas été dit que le manganèse ralentissait la vitesse de corrosion dans la vapeur à haute température. Il se forme un oxyde spinelle du type ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}$) sur les couches écrouies lorsque l'acier contient au moins 1 % de manganèse. Lorsque l'acier ne contient pas de manganèse, il se forme de l'oxyde de chrome. Ces deux oxydes, formés sur des couches écrouies, ont des propriétés de protection comparables, pour de courtes durées. Vraisemblablement leur fragilité, leur plasticité et peut-être leur comportement à long terme ne sont pas identiques. Il est en effet connu que le manganèse a un effet plutôt défavorable sur la vitesse de corrosion. Néanmoins, cet oxyde spinelle (Cr, Mn) lorsqu'il peut se former, est plus protecteur que la couche épaisse qui se forme lorsqu'il n'y a pas de diffusion possible dans la matrice du métal.

En ce qui concerne la deuxième question, il apparaît qu'il y a migration d'un agent oxydant vers l'intérieur du métal. En effet la surface initiale du métal, ainsi qu'on l'a montré, est la séparation entre les deux couches observées. La couche externe est poreuse et la surface initiale est au contact avec la vapeur. Le mécanisme exact de l'oxydation interne n'a pas été décrit.

My contribution is supplementary to that of the previous speaker. I hope that Mr Berge will excuse my saying that in describing two layers of the oxide film in the 18/8 type steel he has very greatly simplified the phenomenon. At least four films have been observed, an outer magnetite layer, inside which are chromic oxide and spinel layers, and sometimes an iron rich layer below.

The main effect of manganese and silicon is to change the relative and overall thickness of these layers. In general silicon contents not exceeding 0.6 % exert a beneficial effect, promoting resistant and adhesive chromic oxide and manganese, which I believe promotes oxygen diffusion because of the readiness with which it can change.

However the relative effects of manganese can vary according to the nature of the oxidising medium, and possibly also with the temperature and duration of exposure.

Intervention de M. J.-Ph. BERGE

La séparation de l'oxyde en deux couches distinctes de part et d'autre de la surface initiale du métal permet de mettre en évidence le double mécanisme de formation de l'oxyde.

Il est bien certain que ces deux couches ne sont pas forcément homogènes ni uniformes. La couche externe, notamment, lorsque la vapeur contient de l'oxygène, est formée principalement de deux oxydes : oxyde ferrique, à la surface, et magnétite sous-jacente. La couche interne, elle, est extrêmement complexe ainsi que nous l'avons montré dans des publications antérieures (Mem. Sc. Rev. Metall. LXII n° 3 1965). Nous avons montré qu'il s'agit d'une dispersion d'oxyde, riche en chrome, dans une matrice d'austénite. Son épaisseur et sa composition sont très hétérogènes au voisinage des joints de grain.

Néanmoins, malgré ces hétérogénéités, la notion de couche double est importante car elle permet de distinguer l'oxyde formé par oxydation interne, et l'oxyde formé après diffusion des ions métalliques vers la surface.

Prof. G. TRABANELLI
Incaricato di chimica industriale e chimica organica
Università degli studi
Ferrara (Italia)

Les inhibiteurs de corrosion

L'importance acquise par les inhibiteurs de corrosion dans les différents domaines de l'industrie est témoignée par l'intérêt suscité même dans le domaine scientifique, qui s'enrichit continuellement de nouveaux résultats de recherches permettant une complète interprétation du mécanisme d'action des différentes substances inhibitrices.

Les travaux scientifiques et techniques présentés aux Symposiums européens sur les inhibiteurs de corrosion organisés par l'université de Ferrare en 1960 et en 1965 donnent une vision complète du problème dans ses différents aspects.

La définition de l'inhibition, dans un plus vaste ensemble de mesures tendant à la prévention de l'attaque corrosive, peut être ramenée à une diminution de la vitesse de dissolution du métal dans un milieu déterminé, par l'adjonction de petites concentrations d'additifs.

Les milieux auxquels nous nous référons peuvent provoquer l'attaque corrosive avec un mécanisme électrochimique et l'effet de l'inhibiteur est à rechercher dans ses capacités d'interaction à l'électrode.

Considérons, par exemple, la corrosion atmosphérique, dont le mécanisme fondamental peut être reconduit à celui de la corrosion en milieux aqueux, provoqué par l'humidité de l'atmosphère qui se condense à la surface métallique (1) (2). Dans ce cas, l'inhibition produite par des amines et des sels d'amines peut être expliquée d'après les hypothèses suivantes :

- l'inhibiteur évaporé, saturant le milieu, réduit l'humidité relative à l'interphase métal/milieu, au-dessous d'une certaine valeur critique (3) ;
- l'inhibiteur s'adsorbant rend la surface métallique hydrophobe, en prévenant de cette façon la réaction du métal avec le milieu (4) (5) ;
- l'inhibiteur adsorbé provoque une résistance ohmique élevée sur la surface métallique, en réduisant la densité du courant de corrosion au minimum (6) (7) ;
- l'inhibiteur aminé alcalinise la surface métallique atteignant des valeurs de pH selon lesquelles la vitesse de corrosion devient négligeable (8).

Par suite du parallélisme entre le mécanisme de la corrosion atmosphérique et celui en solution aqueuse, beaucoup de recherches sur l'inhibition de la corrosion atmosphérique ont été effectuées sur des électrodes plongées en solutions salines aqueuses ou sur des couches minces (160 μ) d'électrolyte (9), même si ces techniques sont exposées à des critiques à cause des différences de la quantité de molécules d'eau présentes à l'interphase et à cause d'une possible différence dans l'adsorption de l'inhibiteur. Parmi les techniques les plus récentes adoptées pour l'étude du comportement des inhibiteurs en phase vapeur il y a celles radiochimiques avec des radio-traceurs (10), électrochimiques d'enregistrement des courbes de polarisation (11) (12) et gravimétriques à la fin de cycles thermiques déterminés.

Les inhibiteurs de la corrosion en solutions aqueuses neutres ont été le sujet de nombreuses études et de vastes applications dans le domaine de l'industrie. L'élaboration d'un seul mécanisme d'action n'est pas possible, soit à cause de la structure des divers inhibiteurs qui est parfois complètement différente, soit à cause de la différence de leurs propriétés. Les hypothèses faites pour expliquer l'action inhibitrice en milieu neutre sont en général soumises à des critiques si nous essayons l'extension à des composés différents de ceux pour lesquels initialement on avait formulé l'hypothèse. Les principaux concepts qui caractérisent les différentes

théories se relient essentiellement aux propriétés d'adsorption des substances, à la capacité de polariser anodiquement le métal en zone passive ou à la possibilité de former des couches de protection.

Une des premières théories, à laquelle ont particulièrement contribué Evans (14) et Hoar (15), attribuait la passivité de l'acier en solution contenant du chromate à la formation d'une couche invisible d'oxyde protecteur. On croyait que l'inhibiteur, grâce à ses caractéristiques oxydantes, pouvait former des oxydes dans les pores et dans les points les plus faibles de la couche d'oxyde préalablement constituée à l'air, en permettant par conséquent le rétablissement et l'accroissement.

Les inhibiteurs oxydants ont été définis « passivants directs » (16) pour les distinguer de ceux qui ne sont pas oxydants. Ces derniers, appelés « passivants indirects », ne peuvent expliquer leur action qu'en présence d'oxygène. Les passivants indirects sont aidés dans leur action par l'oxygène capable de former de l'oxyde dans les pores de la couche, grâce à sa réaction avec le métal.

Certains auteurs (17) croient que la fonction de l'oxygène en solution d'inhibiteurs qui ne sont pas oxydants consiste à maintenir le potentiel du métal à des valeurs plus nobles que le potentiel de charge nulle du métal même ($-0,28$ V/ENH) pendant un temps suffisant à permettre l'adsorption de l'anion de l'inhibiteur (benzoate, cynamate, etc.).

Selon Mayne (18), la couche qui s'est formée à la surface du fer à cause de l'exposition à l'air, se brise si l'on plonge le métal en solutions aqueuses désaérées. La fracture est plus grande dans les solutions corrosives de sulfate, chlorure, formiate et perchlorate, qu'en solutions inhibées par le benzoate, le borate ou le carbonate. La fracture même est retardée par l'oxygène dissous. La dissolution de la couche consisterait en un processus réducteur en deux étapes dont la première correspond à la réduction des ions ferriques en ions ferreux, et la deuxième au passage des ions ferreux hydratés dans la solution. Dans le domaine du pH entre 6 et 9 les ions inhibiteurs stimuleraient l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques par l'oxygène dissous, en retardant par conséquent la première étape du processus de fracture de la couche.

Selon sa théorie, Stern (19) soutient que le chromate, qui est un inhibiteur réductible, en se réduisant cathodiquement porte le potentiel du système total d'oxydo-réduction à une valeur dans la région passive. Dans ce cas les paramètres fondamentaux sont le potentiel d'oxydo-réduction de l'inhibiteur et la densité de courant d'échange sur la surface du métal à l'étude. Pratiquement l'inhibiteur agit comme une source de courant qui polarise le métal à une valeur de potentiel suffisamment noble.

Uhlig (20) aussi a interprété l'action de l'ion chromate en admettant un phénomène d'adsorption comme étape préliminaire pour l'inhibition.

En employant Cr^{VI} Miss Brasher a démontré la présence d'une couche adsorbée d'ions chromate à la surface du métal et concluait avec Uhlig que l'adsorption est la première étape nécessaire pour l'inhibition. La successive couche d'oxyde s'accroît avec une loi logarithmique, mais cet accroissement est le résultat plus que la cause de la passivation du métal.

On a donné une importance particulière au concept de la stabilité des couches d'oxyde recouvrant les surfaces métalliques et au rapport entre la stabilité et l'inhibition. Une étude sur des bases thermo-dynamiques a été présentée par Markovic (21) pour définir le domaine de stabilité des oxydes et des hydroxydes de fer et de chrome en solutions aqueuses, en l'absence et en présence d'inhibiteurs passivants tels que le chromate.

Brasher et ses collaborateurs (22) ont examiné le rôle du métal par rapport à l'inhibition de la corrosion en solutions aqueuses neutres. Des relations entre le potentiel d'électrode et le logarithme de la concentration de la solution, pour les métaux tels que le fer, le zinc, le cadmium et le plomb en solutions aqueuses neutres aérées contenant des anions agressifs, les auteurs ont déduit que les métaux mentionnés peuvent être classifiés en deux groupes selon la stabilité de la couche d'oxyde superficiel. Si l'on considère que le fer et le zinc ont des oxydes relativement stables, qui peuvent être facilement transformés en couches passivantes en présence d'inhibiteurs convenables et que les oxydes de cadmium et de plomb sont instables, on conclut qu'en ce dernier cas la réalisation de la passivation par des inhibiteurs anodiques sera difficile

ou impossible. Toutefois le cadmium peut être protégé d'une façon satisfaisante par le benzotriazole, dont l'action inhibitrice semble être indépendante de la présence d'une couche d'oxyde. Même la vitesse d'accroissement de la couche d'oxyde sur des métaux plongés en solutions de chromate suit des lois différentes, selon la stabilité de la couche. Sur le fer et le zinc, dont les oxydes sont stables, la couche d'oxyde augmente selon la loi ($\propto \log t$) et apparaît parfaitement passivante, tandis que sur le cadmium et le plomb se forme une couche protectrice mais non passivante, dont l'accroissement est une fonction d'une puissance fractionnaire du temps ($\propto t^{1/n}$).

Machu (23) a pris en considération une série d'inhibiteurs minéraux, tels que le chromate, le phosphate, le nitrate, le nitrite et le silicate de sodium et une série d'inhibiteurs organiques tels que l'urotropine, la gélatine, la thiourée, la di-orthotolylthiourée et le benzoate de sodium afin de déterminer leur action sur la vitesse de dissolution du fer, de l'aluminium et du zinc en solutions où la valeur pH est différente.

Selon l'auteur, les inhibiteurs étendent le domaine de stabilité des couches d'oxyde et d'hydroxyde sur des métaux tels que l'aluminium et le zinc en solutions faiblement acides ou alcalines. D'après les résultats de mesures de résistance ohmique et de capacité des couches d'inhibiteurs à différentes valeurs du pH, l'auteur a démontré que les inhibiteurs exercent leur action surtout dans les pores des couches d'oxyde et d'hydroxyde et qu'ils réparent les pores mêmes. Si les couches d'oxyde et d'hydroxyde sont solubles dans un milieu trop alcalin ou acide, les inhibiteurs ne peuvent exercer aucune action sur l'aluminium et le zinc.

Les auteurs soutenant les diverses théories qu'on vient de citer, interprètent différemment même l'action agressive des chlorures et d'autres ions agressifs sur les surfaces passives. Selon les points de vue, on croit que les chlorures préviennent l'inhibition à cause de leurs caractéristiques « pénétrantes » en donnant lieu à la destruction de la couche d'oxyde, ou bien qu'ils agissent en s'adsorbant compétitivement aux ions de l'inhibiteur ou à d'autres composants de la solution.

L'action inhibitrice de composés organiques sur la dissolution des métaux en solutions acides désaérées est normalement attribuée à des interactions par adsorption entre l'inhibiteur et la surface du métal. Le type d'interaction électronique créé peut être caractérisé par un examen de la cinétique d'adsorption, de la chaleur d'adsorption et de la réversibilité et spécificité du lien établi. Les substances qui s'adsorbent physiquement par des forces électroniques ou de Van der Waals agissent rapidement à l'électrode, mais elles sont facilement emportées de la surface, par exemple par immersion du métal dans une solution sans inhibiteur.

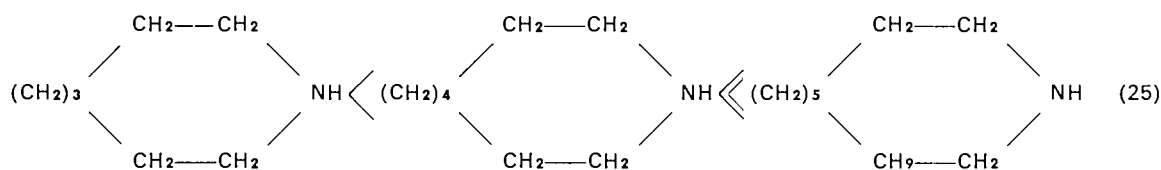
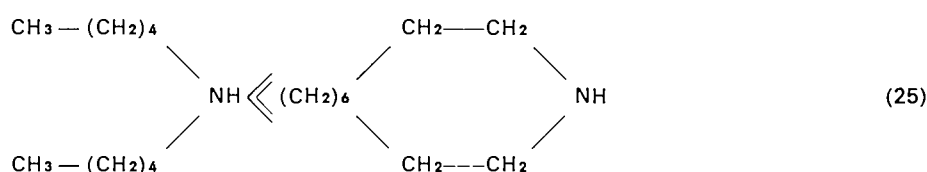
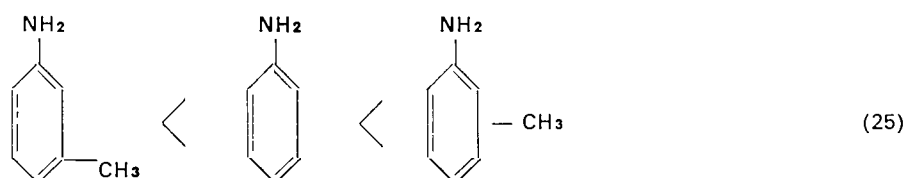
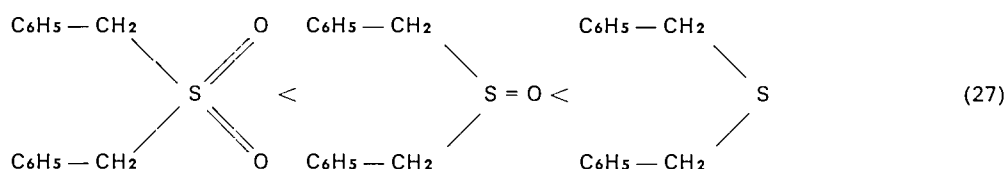
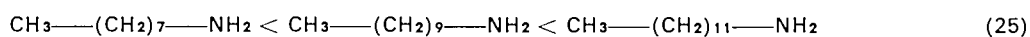
Le processus d'adsorption qui intéresse un déplacement ou un copartage de charge se manifeste plus lentement avec une valeur élevée de la chaleur d'adsorption. Dans ce cas l'adsorption est spécifique par rapport aux différents métaux et non complètement réversible.

Le lien de chemisorption entre les molécules d'inhibiteur et les atomes superficiels du métal peut être aussi retenu une interaction du type acide-base de Lewis, considérant normalement le métal comme électron-accepteur et la molécule d'inhibiteur comme électron-donneur (24). La comparaison des propriétés citées permet de déduire qu'une action inhibitrice efficace doit être normalement liée à un processus de chemisorption, même si la littérature donne des exemples qui vont de la simple adsorption à la formation de véritables barrières physiques qui agissent surtout grâce à l'augmentation de la résistance chimique.

Les relations entre la caractéristique de l'interaction électronique à l'interphase métal/solution et la structure des molécules de l'inhibiteur paraissent évidentes en de nombreux travaux scientifiques (25) (26). En effet la disponibilité de paires d'électrons dans des molécules organiques peut être modifiée par des changements réguliers et systématiques de la structure moléculaire. De cette façon on a la possibilité de relier les pouvoirs inhibiteurs calculés aux propriétés physiques et chimiques de l'additif.

On parvient aussi à donner un sens aux variations de l'efficacité inhibitrice de séries homologues de composés alyphatiques à cause de l'augmentation de l'effet + I_s. Lorsqu'on a des composés aromatiques, le pouvoir inhibiteur varie en introduisant des substituants avec un effet de mésomérie ou résonance qui augmente la densité électronique du noyau aromatique (+ T)

ou qui rend inactif le noyau même (— T). On ne peut pas exclure que certaines substances aromatiques agissent à la surface métallique par le système π des électrons aromatiques. De cette façon l'inhibition augmente dans les séries ci-dessous, tout en considérant les variations de solubilité :



Dans l'étude des processus d'inhibition on doit considérer d'autres facteurs : l'influence de la pureté du métal, de l'état de surface dû aux traitements préliminaires de préparation de la surface ou aux traitements mécaniques, par exemple laminage à froid. D'une remarquable importance sont les phénomènes de fragilité dus à la pénétration de l'hydrogène cathodique dans le métal. Il y a aussi d'autres paramètres exerçant une certaine influence sur l'inhibition : la formation de produits de réaction à l'électrode, le pH de la solution, la température et la concentration de l'inhibiteur. Pour ce dernier paramètre on doit remarquer que dans certains cas on peut passer d'une stimulation à un ralentissement du processus d'attaque, en modifiant la concentration de l'additif.

Au progrès des recherches dans ce domaine ont contribué d'une façon particulière les techniques instrumentales récemment adoptées. De cette façon la radiochimie a permis de déterminer

la quantité d'inhibiteurs contenant des radiotraceurs adsorbés à l'électrode tant en fonction du temps que du potentiel (31). La spectroscopie ultra-rouge (32) et l'ultra-violette ont permis de déterminer des produits de désorption et des complexes en solution. Dans certains cas, l'examen de produits volatiles de décomposition a été accompli par la chromatographie en phase gazeuse. Enfin, les méthodes électrochimiques constituent le moyen le plus employé dans les études et dans les essais sur la corrosion et sur l'inhibition (33).

Evidemment, puisque le phénomène de la corrosion électrochimique est formé des processus anodique et cathodique, un examen de l'action d'un inhibiteur peut être accompli séparément sur chacun des processus mentionnés en comparant les paramètres électrochimiques enregistrés avec l'inhibiteur et sans le même dans un milieu donné. Dans ce but, il s'avère utile de procéder à l'enregistrement des courbes de polarisation obtenues en imposant à l'électrode une tension ou un courant suffisant à déplacer le métal de la condition stationnaire de corrosion libre, accélérant l'un des processus partiels. En déplaçant suffisamment le potentiel de l'électrode en direction active ou en direction noble, on n'aura à l'électrode qu'un processus partiel, puisque la vitesse de l'autre sera négligeable en dernier résultat.

Les valeurs des pentes

$$\frac{dE}{d \log i} (\beta_c \text{ ou } \beta_a)$$

calculées d'après le diagramme tension-courant permettent de déduire l'étape contrôlant le processus électrochimique partiel à l'étude. En effet on pourra distinguer entre polarisation d'activation, polarisation de résistance et polarisation de concentration. Les enregistrements dont nous avons traité peuvent être accomplis par des méthodes intermittentes par points, ou bien imposant une modification linéaire de la variable choisie pendant le temps ou par des techniques par impulsions en atteignant, de cette façon, des renseignements sur les phénomènes transitoires à l'électrode.

Pourbaix et Greene (34) ont démontré qu'il existe une influence remarquable de la vitesse d'imposition de la variable choisie (une plus grande vitesse d'imposition de la tension, une plus grande densité de courant enregistré sur le processus anodique).

Si l'on craint l'influence de modifications superficielles importantes de l'électrode pendant la polarisation anodique ou une influence considérable de la pénétration de l'hydrogène, la polarisation peut être limitée à la zone linéaire des courbes de polarisation à proximité de la valeur du potentiel stationnaire de corrosion libre du métal. La technique de la polarisation linéaire permet de déterminer le rapport qui existe entre la surtension ($\epsilon = E - E_{\text{corr}}$) et le courant appliqué, pour des valeurs de la surtension de 10 mV au maximum.

La pente de la droite obtenue a les dimensions d'une résistance et elle est liée à la vitesse de corrosion d'après la relation :

$$\frac{\epsilon}{I} = R = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3 I_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)}$$

où ϵ et I ont la valeur mentionnée, R est appelé « résistance de polarisation », I_{corr} le courant de corrosion de l'électrode et β_c et β_a les constantes de Tafel pour les processus cathodique et anodique.

En général les méthodes électrochimiques permettent de déterminer sur quel processus partiel l'inhibiteur exerce son influence, mais pour une connaissance plus approfondie de son mécanisme d'action il est souvent nécessaire d'employer une des techniques que nous venons de citer.

A ce point il est nécessaire de rappeler les idées de quelques auteurs qui, grâce aux résultats de leurs recherches, ont contribué considérablement à l'interprétation du mécanisme d'action des inhibiteurs de la corrosion acide des métaux.

Fischer (28) en présentant les hypothèses sur le mécanisme d'action des inhibiteurs de cor-

rosion, classe en de nombreuses catégories les substances ayant une action inhibitrice. Il prête une particulière attention aux inhibiteurs par adsorption, dont il analyse l'action à l'aide de paramètres électrochimiques. En appliquant la méthode intensiostatique à l'étude du système Fe/HCl désaéré, avec des substances différentes : acridine, alcool propargylique et iodure d'éthylquino-
linium, de l'examen des courbes de polarisation, Fischer conclut que l'action des substances mentionnées peut être interprétée selon la théorie de la surtension.

D'après ce point de vue, les substances ajoutées donnent une augmentation de la surtension des deux processus électrochimiques partiels qui constituent le phénomène de la corrosion.

Machu (29) juge un bon inhibiteur le composé recouvrant 99,5 % de la surface métallique avec une pellicule, dont la résistance électrique est élevée, tandis que la capacité de la double couche baisse sensiblement. Le recouvrement dérive, selon Machu, d'un phénomène d'adsorption qui se manifeste d'abord aux anodes locales et puis sur les zones cathodiques.

Par de petites concentrations d'inhibiteur ou pendant les premiers moments de son action, on devrait admettre une adsorption physique qui ensuite change en chemisorption selon la concentration.

Hackerman (24) croit que l'efficacité de l'action inhibitrice doit être liée à la force du lien qui s'est établi entre la substance absorbée et la surface métallique, plutôt qu'à d'autres paramètres par exemple : le poids moléculaire ou la superficie projetée. Pour les composés azotés que l'auteur a étudiés, la force de ce lien devrait être plus élevée en rapport au caractère d'orbital π des électrons libres de l'atome d'azote.

Selon Hoar (30) le processus d'inhibition de la dissolution acide du fer par polyamines peut être interprété à l'aide d'un mécanisme d'adsorption fondé sur l'isotherme de Langmuir. L'auteur admet que les molécules d'inhibiteur s'adsorbent sur des points « actifs » tant pour les réactions anodiques que cathodiques. Ces points actifs à un niveau énergétique plus élevé, correspondraient à des défauts réticulaires, à des dislocations ou bien à des zones terminales de plans atomiques. On a l'inhibition en bloquant ces centres.

Les résultats de différentes expériences illustrent les concepts exposés. L'influence de la concentration de l'inhibiteur sur la vitesse de corrosion est montrée dans la figure 1 concernant l'inhibition par polybutyrimine (produit de condensation entre aldéhyde butyrique et NH_3) de la dissolution du fer Armco en HCl à 5 %. On peut voir un effet de la concentration sur le pouvoir inhibiteur dans tout le domaine de la température examinée ; lorsqu'il y a des températures très élevées les concentrations les plus faibles ne donnent aucune protection et ce n'est que par concentrations de 4 % que l'on obtient une inhibition supérieure à 90 % (26).

On peut déduire que les influences structurales de l'inhibiteur sont évidentes dans de nombreux cas. On peut remarquer qu'avec des amines alyphatiques homologues le pouvoir inhibiteur augmente en augmentant le nombre des atomes de carbone (35). Le changement du potentiel d'ionisation acquiert une importance particulière pour expliquer l'augmentation de l'effet inhibiteur avec la longueur de la chaîne, comme Finley et Hackerman ont admis (36). L'introduction de méthylènes, grâce à un effet inductif + I_s , devrait diminuer le potentiel d'ionisation des molécules d'amines libres agissant comme des bases de Lewis, ce qui devrait permettre la formation d'un plus stable lien de chemisorption et une efficacité inhibitrice plus élevée.

Un effet intéressant qui se relie à la structure de l'inhibiteur est celui qu'on voit dans la figure 2 où sont recueillies les courbes de polarisation du fer Armco en H_2SO_4 , tant pur qu'en présence de polybutyrimine à 0,02 % avec ou sans iodure de potassium 10^{-3} M (37).

On voit un synergisme d'inhibition sur les deux processus partiels, à cause de la présence du KI dans la solution. Cela peut être attribué au caractère cationique de l'inhibiteur, dont l'adsorption est facilitée par une préadsorption de l'anion iodure à l'électrode. Par là on créerait un dipôle (38) avec le pôle négatif orienté vers la solution et sur ce point « actif » on aurait l'adsorption du cation de l'inhibiteur. On voit l'influence de la disponibilité de paires électroniques citée dans la figure 3 où sont reproduites les courbes de polarisation relatives à des électrodes de fer Armco en solutions de H_2SO_4 1 N à 25 % de CH_3OH en présence de dibenzylsulfone, dibenzylsulfoxyde ou dibenzylsulfure 10^{-4} M. On peut remarquer que l'effet du dibenzylsulfone sur les courbes de polarisation dans la solution acide mentionnée est presque nul par rapport aux

essais avec l'acide pur. L'effet inhibiteur augmente du dibenzylsulfoxyde au dibenzylsulfure. On peut expliquer l'action inhibitrice du dibenzylsulfure en admettant la formation d'une chemisorption à la surface du métal à l'aide d'une paire électronique de l'atome du soufre (39) (40). Un effet semblable peut être obtenu en HCl.

L'influence du laminage à froid du métal sur l'efficacité de l'inhibition a été considérée pour le fer Armco recuit et laminé à 50 % de l'épaisseur initiale (41). Les mesures ont été exécutées en HCl 1 N, soit pur soit en présence de dibenzylsulfoxyde 10^{-4} M. Dans les conditions expérimentales choisies, le laminage provoque une augmentation du pouvoir inhibiteur. Les pertes de poids, l'enregistrement des courbes de polarisation et des résistances de polarisation, ainsi que la détermination radiochimique de la quantité d'inhibiteur adsorbé (dibenzylsulfoxyde marqué à S^{35}) amènent à la conclusion que l'interaction de l'inhibiteur est plus grande sur les surfaces d'électrodes préalablement laminées à froid. L'allure des courbes de polarisation enregistrées après 4 heures de préimmersion des électrodes en condition de corrosion libre fait songer à une possible formation de polycouches, même si le pouvoir inhibiteur calculé des pertes de poids gravimétriques n'augmente pas dans le temps. On peut aussi croire que l'efficacité de l'inhibiteur est essentiellement liée aux premières couches d'inhibiteur chemi-adsorbé. Ces données peuvent trouver une interprétation dans le mécanisme d'action de l'inhibiteur. On peut admettre, avec Schwabe (10), Horner (42) et Fischer (43) que le dibenzylsulfoxyde agit surtout comme inhibiteur secondaire, grâce à sa réduction à dibenzylsulfure. Cette réduction se manifeste sur le fer pour la valeur du potentiel de corrosion stationnaire et augmente en conditions cathodiques. La présence d'un nombre plus élevé de dislocations qui agissent comme points de la surface à faible surtension d'hydrogène sur les électrodes laminés (44), permet de favoriser la réduction de l'inhibiteur à dibenzylsulfure, d'où s'ensuit l'augmentation du pouvoir inhibiteur. L'interaction considérable de l'inhibiteur sur le processus cathodique est confirmée par la quantité d'inhibiteur adsorbée en condition de polarisation cathodique (fig. 4). Sur l'électrode polarisée anodiquement l'inhibiteur est présent en faible quantité. Le processus de dissolution anodique du métal résulte stimulé. Dans ce cas on peut admettre une interaction à l'électrode de dibenzylsulfoxyde inaltéré. Une preuve de l'inhibition secondaire du dibenzylsulfoxyde a été obtenue par Fischer et Lorenz (43) à l'aide d'une technique galvanostatique par impulsions. Les auteurs ont pu démontrer que l'action de l'inhibiteur sur le fer en HCl 1 N à 20 % de CH_3OH n'est pas immédiate, mais elle ne s'exerce qu'après un certain temps, qui correspond à celui qui est nécessaire à la réduction du dibenzylsulfoxyde à dibenzylsulfure.

Grâce à des mesures radiochimiques et spectrophotométriques on a obtenu des résultats vraiment intéressants qui peuvent à leur tour contribuer à l'interprétation des phénomènes mentionnés. On a rapporté dans la figure 5 les quantités de la substance adsorbée en fonction du potentiel, par différentes solutions. Des enregistrements accomplis après 5 minutes d'immersion de l'électrode en conditions potentiostatiques, dans une solution contenant du



permettent de démontrer que dans ce cas on ne trouve pas de corrélation entre l'adsorption et le potentiel. Nous pouvons interpréter ce phénomène en admettant que dans le domaine du temps choisi nous n'avons pas une réduction considérable de dibenzylsulfoxyde à dibenzylsulfure, même en conditions cathodiques de l'électrode. La courbe correspondante déduite après un temps d'immersion de 30 minutes dépend nettement du potentiel, et l'augmentation des valeurs d'adsorption en conditions cathodiques peut être attribuée à une réduction de dibenzylsulfoxyde à dibenzylsulfure qui croît de plus en plus.

Une série ultérieure de mesures à 30 minutes a été accomplie en conditions expérimentales analogues à celles qu'on vient de citer ; la seule modification a été une préimmersion des électrodes pendant 30 minutes en conditions de corrosion libre dans une solution contenant du dibenzylsulfure 10^{-4} M.

Les valeurs de l'adsorption après la deuxième immersion dans la solution avec l'additif marqué

ne dépendent pas du potentiel. Cela fait croire que, dans les conditions adoptées, la première immersion en dibenzylsulfure 10^{-4} M a provoqué la formation d'une couche fortement adsorbée de dibenzylsulfure, avec des caractéristiques recouvrantes. Tout cela rend difficile la réduction qui suit de dibenzylsulfoxyde à dibenzylsulfure pendant la deuxième immersion, même pour des valeurs nettement cathodiques du potentiel. On a aussi déterminé les valeurs des adsorptions en fonction du potentiel, obtenues avec des solutions de DBS*O 10^{-4} M et de DBS* 10^{-4} M

D'après ce que nous avons dit, la quantité de DBSO adsorbée augmente d'une façon linéaire pour des valeurs de potentiel de plus en plus cathodiques. Ce phénomène peut constituer une preuve ultérieure du processus de réduction à l'électrode avec formation de DBS*. Dans le domaine du potentiel examiné (— 360/ — 560 mV/E.C.S.) d'adsorption du DBS* 10^{-4} ne dépend pas du potentiel et la quantité adsorbée est proche de celle de saturation qu'on peut déduire des courbes d'adsorption en fonction du temps. Un examen global des résultats obtenus dans les essais de désorption en eau et en éther portés à ébullition en fonction du temps, exécutés sur des échantillons de fer maintenus initialement selon des temps différents en solutions de DBS*O et de DBS*, permet de conclure que l'emploi de l'éther porte toujours à une désorption plus grande du DBS*O par rapport aux essais en eau. Les courbes de désorption sur des échantillons plongés en solution de DBS*O 10^{-4} M pendant 60 minutes ou 240 minutes montrent que la quantité de produit désorbé est d'autant plus grande que le temps d'immersion a été plus long. L'effet qu'on voit pour les deux liquides de désorption employés, peut être lié au déplacement des polycouches de DBS*O de la surface. Ces couches ne donnent pas des liens stables à la surface. L'activité superficielle restante varie entre 40 et 70 % suivant les conditions expérimentales et elle peut être attribuée à la présence sur l'électrode de molécules de DBS* produites par réduction à côté du DBS*O inaltéré.

Les résultats de la désorption sur des échantillons plongés en solution de DBS* 10^{-4} M montrent que dans ce cas, pour les deux liquides de désorption, la quantité adsorbée restante est environ 80-90 %, ce qui confirme la nette interaction du DBS* à l'électrode. En outre, dans ce cas, à mesure que la quantité de produit adsorbé croît, le pourcentage qui est désorbé, décroît. Cela fait penser à une augmentation de la compacité de la couche dans le temps. Des mesures spectrophotométriques en U.V. accomplies sur des solutions des produits désorbés dans l'éther, ont permis de constater la présence des bandes caractéristiques du dibenzylsulfoxyde à côté de celles du dibenzylsulfure.

Pour un examen plus complet du problème de l'inhibition de la corrosion il serait nécessaire d'étendre la casuistique en examinant des substances à la structure bien différente de celles que nous avons citées, en considérant aussi des variations du milieu d'attaque et du métal à l'étude. On ne peut pas considérer le problème complètement résolu même si les diverses techniques avec lesquelles il a été abordé ont contribué considérablement à approfondir nos connaissances sur le mécanisme d'action des inhibiteurs.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) I.L. Rosenfeld : First International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London (1962), p. 243.
- (2) K. Schwabe : Z. für Physikalische Chemie (Leipzig) 226, 1 (1964).
- (3) O.I. Golianitsky : Volatile Inhibitors of Atmospheric Corrosion of ferrous metals. Cheliabinsk Publishers Moscow 1959.
- (4) H.R. Brasher : Ind. Eng. Chem. 46, 2542 (1954).
- (5) W.D. Harki, D.Y. Florence : J. Phys. Chem. 6, 847 (1938).
- (6) N. Hackerman, I.D. Sudbury : J. Electr. Soc., 97, 109 (1950).
- (7) W. Machu, H.I. Morkos : Werk u. Korr., 11, 81 (1960).
- (8) R.L. Merker, W.A. Zisman : J. Phys. Chem., 56, 399 (1952).
- (9) I.L. Rosenfeld, V.P. Persiantseva, M.N. Polteva, P.B. Terentiev : Comptes rendus Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion. Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. n° 3, 329 (1961).
- (10) K. Schwabe, W. Leonhardt : Chemie Ing. Techn., 38, 59 (1966).
- (11) I.L. Rosenfeld, V.P. Persiantseva, P.B. Terentiev : Corrosion, 20, 222t, (1964).
- (12) V.S. Agarwala, K.C. Tripathi : Werk. u. Korr., 18, 15, (1967).
- (13) Sous presse.
- (14) U.R. Evans : J. Chem. Soc. 1020 (1927).
- (15) T.P. Hoar, U.R. Evans : J. Electr. Soc. 102, 562 (1955).
- (16) L. Cavallaro : Corrosion et Anticorrosion, 7, 417 (1959).
- (17) D.M. Brasher : Comptes rendus Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, Ann. Univ. Ferrara N.S. Sez. V, Suppl. n° 3, 313 (1961).
- (18) D. Gilroy, I.E.O. Mayne : Comptes rendus 2° Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion. Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. n° 4, 585 (1966).
- (19) M. Stern : J. Electr. Soc. 105, 638 (1958).
- (20) H.H. Uhlig : Chem. Eng. News 24, 3154 (1946).
- (21) T. Markovic : Comptes rendus 2° Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion. Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. n. 4, 377 (1966).
- (22) D.M. Brasher, J.G. Beynon, A.P. Mercer, J.E. Rhoades-Brown : Comptes rendus 2° Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion. Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. n° 4, 559 (1966).
- (23) W. Machu : Comptes rendus 2° Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion. Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. n. 4, 153 (1966).
- (24) N. Hackerman, R.M. Hurd : First International Congress on Metallic Corrosion, Butterworths, London, 166 (1962).
- (25) N. Hackerman : Corrosion, 18, 332t (1962).
- (26) G. TrabANELLI, F. Zucchi, F. Pulidori, G. Gilli : Atti Accad. Sci. Ferrara, vol. 40 (1962-1963).
- (27) G.L. Zucchini, F. Zucchi, G. TrabANELLI, L. Baldi : Sous presse.
- (28) H. Fischer : Comptes rendus Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion. Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. n° 3, 1 (1961).
- (29) W. Machu : Comptes rendus Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion. Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. n° 3, 183 (1961).
- (30) T.P. Hoar, R.P. Khera : Comptes rendus Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion. Ann. Univ. Ferrara, Sez. V, Suppl. n. 3, 73 (1961).
- (31) P. Lacombe : Comptes rendus 2° Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion. Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. n° 4, 517 (1966).
- (32) I.L. Rosenfeld, F.I. Rubinstein, V.P. Persiantseva, S.V. Yakubovich : Comptes rendus 2° Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion. Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. n° 4, 751 (1966).
- (33) Epelboin : Comptes rendus 2° Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion. Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. n° 4, 663 (1966).
- (34) N.D. Greene, R.B. Léonard : Electrochimica Acta, 9, 1 (1964).
- (35) G. TrabANELLI, F. Zucchi et V. Carassiti : Sous presse.
- (36) H.F. Finley, N. Hackerman : J. Electroch. Soc. 107, 259 (1960).
- (37) L. Cavallaro, L. Felloni, G. TrabANELLI, F. Pulidori : Electrochimica Acta, 9, 485 (1964).
- (38) Z.A. Jofa, G.N. Tomashova : Z. fir. Khim. 34, 1036 (1960).
- (39) V. Carassiti, G. TrabANELLI, F. Zucchi, G.L. Zucchini : Sous presse.
- (40) G. TrabANELLI, F. Zucchi, G.L. Zucchini : Corrosion et Anticorrosion, 14, 375 (1966).
- (41) F. Zucchi, G.L. Zucchini, G. TrabANELLI, L. Baldi : Electrochimica Metallorum, 1, n° 4, 400 (1966).
- (42) H. Ertel, L. Horner : Comptes rendus 2° Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion. Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. n. 4, 71 (1966).
- (43) J.W. Lorenz, H. Fischer : Comptes rendus 2° Symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion. Ann. Univ. Ferrara N.S., Sez. V, Suppl. n° 4, 81 (1966).
- (44) Z.A. Foroulis, H.H. Uhlig : J. Electrochem. Soc., 111, 522 (1964).

Fig. 1 — Variations du pouvoir inhibiteur de la polybutirimine, à différentes concentrations, en fonction de la température

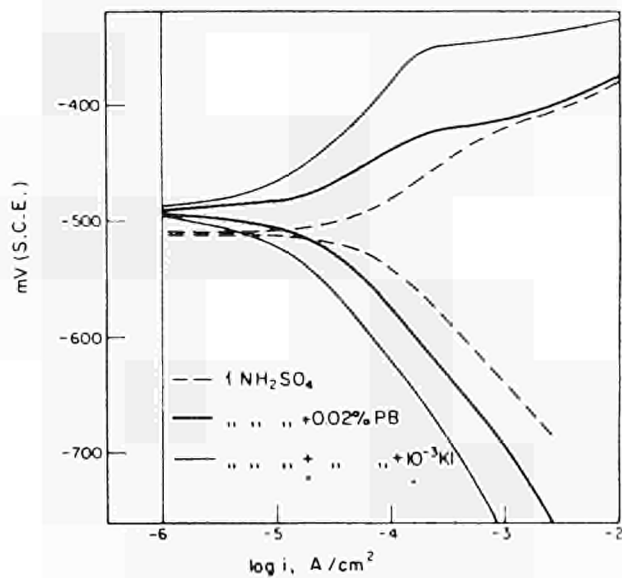
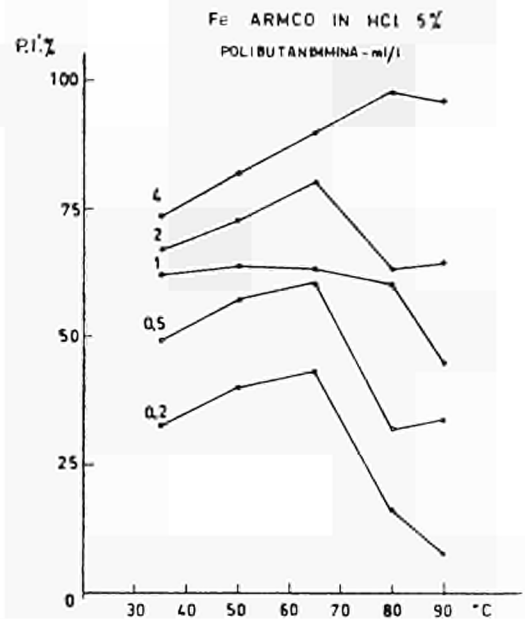
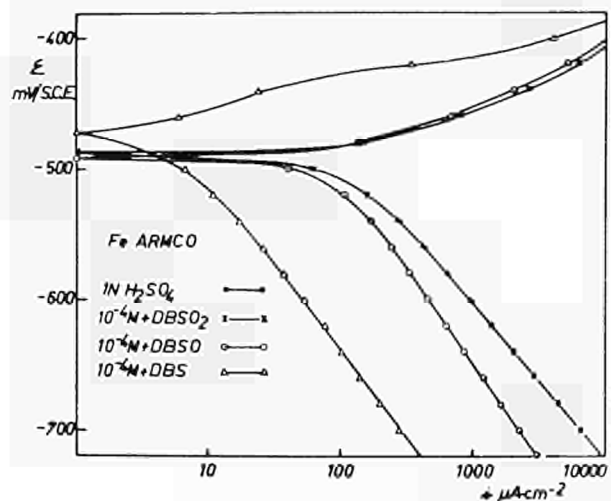


Fig. 2 — Courbes de polarisation du fer Armco en H₂SO₄ 1 N, en présence de polybutirimine plus KI

Fig. 3 — Courbes de polarisation du fer Armco en H₂SO₄ 1 N, en présence de dibenzylsulfone (DBSO₂), dibenzylsulfoxyde (DBSO) et de dibenzylsulfure (DBS)



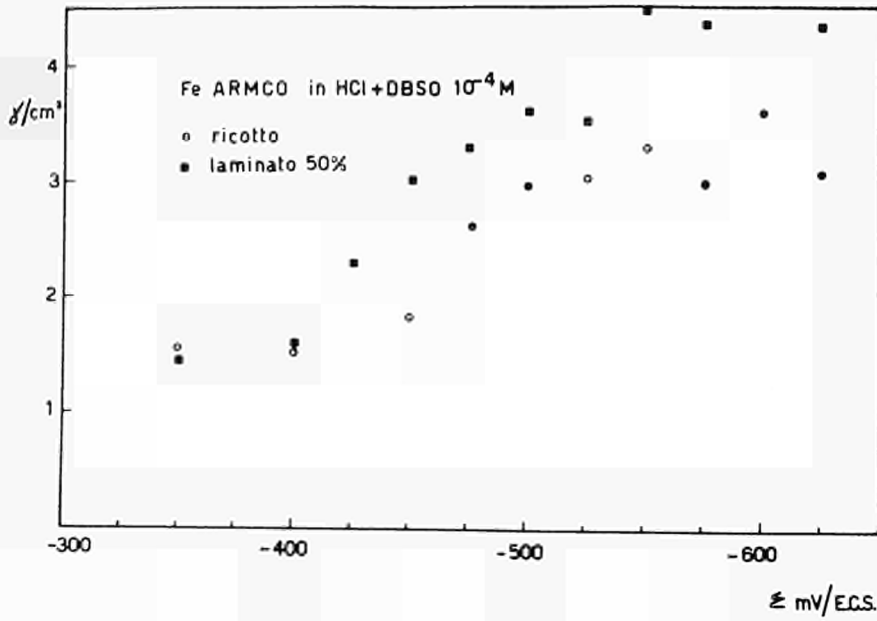
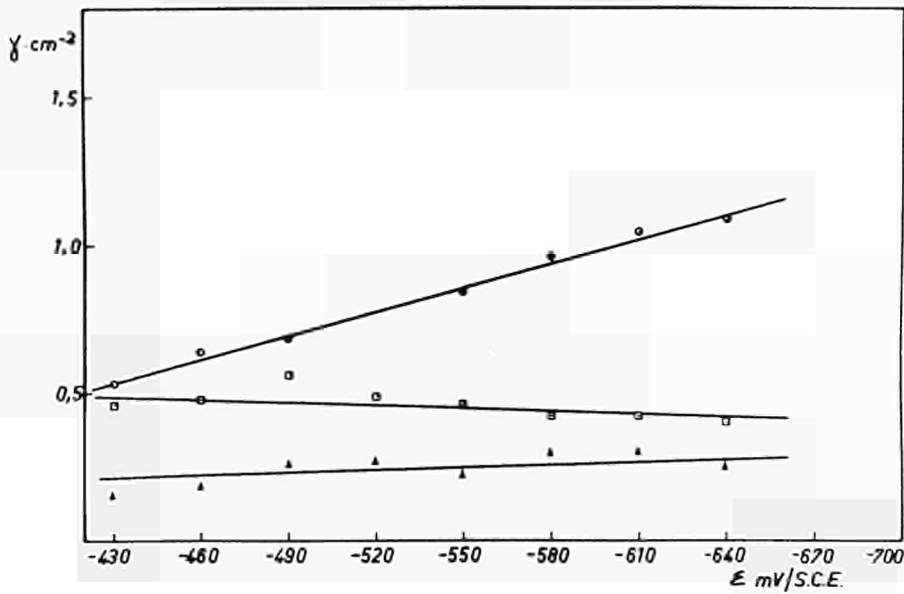


Fig. 4 — Adsorption du dibenzylsulfoxyde sur des électrodes de fer Armco en fonction du potentiel

Fig. 5 — Adsorption sur des électrodes de fer Armco en HCl 1 N de DBS*0 10^{-4} M + DBC 10^{-2} M.

- △ — △ 5 minutes
- — ○ 30 minutes
- — □ 30 minutes (électrodes préimmergées pendant 30 minutes en HCl 1 N + DBS 10^{-4} M)



Beiträge und Stellungnahmen der Kongressteilnehmer
Communications et interventions des participants
Comunicazioni e interventi dei partecipanti
Bijdragen en gedachtenwisseling van de congresleden
Delegates' papers and comments

Frage von Herrn E. HEITZ an Prof. G. Trabanelli

In der homologen Reihe aliphatischer Amine nimmt die Inhibitorwirkung von C_8 bis C_{14} auf fast das Doppelte zu (Hackerman). Dies wird mit einer Zunahme des induktiven Effekts erklärt. Man wird jedoch auch sterische Effekte in Betracht ziehen müssen, die besonders bei längeren Ketten auftreten dürften.

Risposta del prof. G. TRABANELLI

Per quanto si riferisce all'effetto induttivo, anche in relazione alla natura dell'effetto stesso, risulta provato che, aumentando indefinitamente la lunghezza della catena degli atomi di carbonio, tale effetto non risulta trasmissibile lungo tutta la catena. Per quanto si riferisce al potenziale di ionizzazione di molecole di sostanze ad azione inibitrice, oltre alle ricerche di Hackerman esistono in letteratura i risultati dei lavori compiuti mediante spettrometria di massa da Jung-Fang-Yu-Yao, che studiando l'inibizione della corrosione secca del ferro per mezzo di ammine, è riuscito a mettere in evidenza una correlazione fra diminuzione del valore del potenziale di ionizzazione in una serie di composti organici e l'aumento della loro efficienza inibitrice.

Remarks by Dr T.P. HOAR

I think it is important to remember that there are always two effects when one gets adsorption at the interface: there is the steric effect which Dr Trabanelli particularly and we ourselves have emphasized, and there is the electrostatic effect. Both of these come into consideration—in certain cases only one will explain the facts, in many cases one has to consider both. I notice that there is very little evidence in your curves of change in adsorption with potential, and this seems to me to show that the steric effect was the major one in the case of the sulphides and sulphoxides. Would you agree?

Per quanto si riferisce all'effetto più tipicamente elettrostatico in relazione, ad esempio, alla carica di cationi organici, esistono in letteratura evidenti riferimenti. L'importanza degli effetti di tipo sterico è chiaramente messa in evidenza operando su composti organici con catene ad elevata ramificazione. L'assenza di effetto inibitore del Di-t-butilsolfuro nella corrosione acida del ferro, rispetto alla notevole efficienza del Di-n-butilsolfuro, sebbene il primo composto possieda una più elevata densità di carica elettronica all'atomo di solfo, può essere spiegata ammettendo un impedimento sterico nell'adsorbimento del ter butil derivato a causa dell'azione schermante dei gruppi metilici sull'atomo di solfo.

Contribution by Mr H. NORD

Whereas the situation in acid solution shows clearly that you have got no oxide layer, in the neutral solutions, of course, the oxide layers are very important for inhibition. I would like to talk about some experiments we have done recently in Copenhagen which show something about the existence of oxide layers on the iron electrode.

(Use of blackboard)

We have been interested in the anodical solution curve for iron in neutral solutions for a long time and we have found that in acetic acid solutions with a pH of about 7, or a bit lower, we find a complete continuous transition from an active state into a passive state.

The potential range we're studying here is about from -400 milli-Watt to about 0, and there we have a passivation peak at about -200 milli-Watt. If we use a more acid solution, the curve displaces slightly to a higher peak and we have more positive potentials.

We have now been interested in the fine structure of this curve and I may say that we thought we had an oxide-free electrode on the passive side and an oxide layer on the active side. We have gone a bit further with the curve...

Under alternating cathodic and anodic non-steady-state conditions an iron electrode immersed in solutions of carboxylate ions has been observed to exhibit some novel features. In the anodic range an excess of positive charge must be invested in the electrode before steady-state and non-steady-state current curves coincide. The same charge must, in the cathodic range, be removed from the electrode, before steady-state and non-steady-state current curves coincide. It is assumed that a monolayer of an iron oxide or hydroxide is formed in the anodic range and stabilized under the influence of adsorbed carboxylate ions.

When steady-state current-potential curves are determined for iron in neutral or slightly acid buffer-systems of carboxylic acids and corresponding anions, continuous curves are obtained in the active corrosion region, and very little hysteresis appears on reversing the direction of the potential change. More hysteresis, but still not very pronounced, is observed in the more positive potential region between current maximum and the potential where the electrode is fully passivated. Figure 1 shows a typical passivation and reactivation curve.

At constant pH, potential, ionic strength and temperature the corrosion current is dependent on the anion present, in such a way that the current density decreases in the following order: formate > acetate > propionate > benzoate. Similar series have been observed with other families of anions^{1,2}, but some special features observed using carboxylate ions have prompted us to make a closer examination of this series.

Influence of concentrations:

All experiments reported in this paper have been performed at constant ionic strength (1M). Two experiments were performed in solutions of carboxylate ion + perchlorate ion.

In the first, a solution of 0,1 m sodium formate + formic acid (pH 5.75) and 0.9 m NaClO₄ was used to record the lower set of curves of diagram 2, after which the concentration of formate was increased to 0.35M (0.65M NaClO₄), and the higher set of curves recorded; obviously the current density is strongly influenced by the formate concentration. However, the second experiment performed with acetate instead of formate ion shows, as seen from figure 3, very little influence of the acetate concentration. In both systems additions of benzoate will decrease the current, but as expected no simple correlation between change of current and change of concentration can be established.

Numerous foreign ions, i.e. non-carboxylate ions, influence the reaction in carboxylate systems very slightly; but fluoride is a notable exception showing a very strong accelerating influence; again, this influence is not easily accounted for quantitatively, mostly because a definite state is approached only slowly.

Fast-sweep experiments:

The most typical experiments with carboxylate systems have involved non-steady-state measurements. It is often possible through periodically repeated, fast potential sweeps to obtain highly reproducible results: in such cases the precision of measurements is not very high, and furthermore theories for explaining the difference between non-steady-state measurements and steady-state measurements are not easily established.

Within the range of sweep-rates compatible with an x-y-recorder the following experiment was made, see figure 4. First a sweep-rate of 1 mV/sec was used between -600 mV and -300 mV and a curve very close to steady-state conditions was obtained; then, with increased sweep-rate, a current maximum appeared between -450 mV and 500 mV, the increased sweep-rate also resulting in increased current density. A little below -300 mV however, all curves become nearly coincident and thus indicate a reaction rate independent of sweep-rate. This phenomenon seems to be specific for the carboxylate systems, and the condition for its occurrence is that the electrode should be kept at a suitably negative potential for a short time prior to a sweep. If a fast sweep is stopped in the range with current maximum, the current density will quickly drop to the value of the steady-state curve at the same potential. Abrupt changes of potential from the negative region to the region comprising current maximum results in current transients, but attempts to integrate the current (in excess of the final, steady value) with respect to time have not lead to conclusive figures for the charge represented by the difference in area between steady-state curves and non-steady-state curves. A direct evaluation of this difference in area based on the curves of figure 4 as well as on some of the later oscilloscopic traces indicates a charge corresponding to 30-50 atomic layers per unit of apparent surface area.

Sweeps too fast to follow on an x-y-recorder can still be followed on an oscilloscope; instead of employing the built-in time-base sweep-generator of the oscilloscope, the horizontal deflection plates are connected to an amplifier output driven by the electrode potential. The first photo shows an experiment, where such a technique has been used to get the two lower traces from -500 to 1,100 mV, while the two upper traces show current transients at constant potential following the jump in potential from -1,100 to -500 and -350 mV respectively; again the anodic current transient is followed by a cathodic sweep. Cycles involving this potential jump and sweep sequence were repeated until reproducible oscilloscope traces were obtained; the transient and sweep response was then recorded photographically using a Polaroid camera. The sweep starting from -500 mV comes closer to a steady-state curve for hydrogen evolution, whereas the sweep starting from -350 mV results in higher (cathodic) current densities over most of the range until the most negative potentials, where there is coincidence between the two curves. Two minima are found on the lower curve, and a plot of differences in current densities between the two curves is given in figure 6; the areas under the two peaks represent an equivalent charge of 1 and 1/2 atomic layer of ferrous ions per apparent unit of surface area respectively. Subsequent experiments have shown very small deviations from these amounts of charge, whenever the potential of the iron electrode is changed rapidly from potentials more positive than that of the current maximum (more precisely, from the minimum follow-

ing that maximum) to potentials, where the cathodic current coincides with that of hydrogen evolution.

Influence of pH:

Under steady-state conditions, the anodic dissolution of iron is strongly influenced by pH of the solution; this is also the case with both anodic cathodic non-steady-state behaviour in the carboxylate systems. The following photos show oscilloscope traces corresponding to pH 4.71, 5.71 and 6.71 resp. in acetate solutions; anodic maxima and cathodic minima are both displaced towards negative potentials with increase of pH and the changes are of the same order of magnitude, about 60-80 mV/pH. As a consequence of this behaviour it can be postulated that hydrogen ions or hydroxyl ions take part in the reactions, and it would seem high'y reasonable to ascribe the occurrence of maximum and minimum to formation and reduction of a monomolecular layer of iron oxide or hydroxide; inspection of the Pourbaix-diagram (3) does not, however, support the assumption of a stable iron oxide under the relevant conditions of pH and potential.

Competition between anions under fast sweep conditions:

As mentioned before, the addition of benzoate ions to other carboxylate systems will inhibit the corrosion strongly; this is confirmed by fast sweep experiments, but otherwise no new features are revealed. The effect of addition of fluoride ions, however, is demonstrated in a rather detailed way. On the next photograph two oscilloscope traces are recorded, the lower anodic one showing normal behaviour of the iron electrode in an acetate system of pH 5.71 ; the other, recorded 1 cycle after addition of fluoride up to a concentration of 0.02M, shows an increased reaction rate but only at potentials more positive than that of the current maximum. The final result of the addition of F^- is seen on the following photo, which is taken several minutes later. The maximum has now disappeared, and the current shoots up in continuation of the first anodic branch ; when the direction of the sweep is changed, the current curve comes down very close to the previous curve, and also in the cathodic range rather little hysteresis is observed.

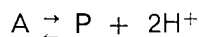
Fast sweep experiments in non-carboxylate systems:

In order to verify the specificity of the behaviour of iron in carboxylate systems, iron electrodes have been examined in a number of other systems under fast sweep conditions. In HCl and $HClO_4$, only as little hysteresis as compatible with the capacitance of the iron electrode is noticed. In HCO_3^- -containing solutions, however, passivation is possible at pH-values which could be adjusted within the same range as employed in the carboxylate systems by bubbling CO_2 through the solutions. There might be some similarity between the ions $R.COO^-$ and $(HO).COO^-$, although we have found a rather different course of the passivation process of iron in HCO_3^- -media. (4) During our experiments in HCO_3^- -media using the present method the following observations have been made. There is no maximum in the active potential region until passivation sets in; in accordance with this, sweeps in negative direction started from the lower part of the active region show but little hysteresis in the anodic region and only a small minimum in the cathodic region. This minimum corresponds to a charge of only 1/10 of that found in the carboxylate systems, and it is displaced towards more negative potentials when the sweep is started from more positive potentials, thus indicating a closer relation to the electrolyte involved or to the electrode surface condition.

Discussion of the results:

We have earlier (4) ascribed the occurrence of the anodic maximum to adsorption of anions. This could still be in accordance with the amount of charge found in the cathodic minimum, because it is rather questionable whether this charge is associated with a monolayer of divalent ions on a surface of roughness factor close to 1 or with a monolayer of monovalent ions on a surface of roughness factor closer to 2. On the other hand, the pH-dependency of both phenomena is not easily explained without the assumption of formation of iron oxide or hydroxide. Although no species of this kind are indicated in the Pourbaix-diagram (3) at the relevant pH and potential values, it could be postulated that (1) carboxylate ions are adsorbed

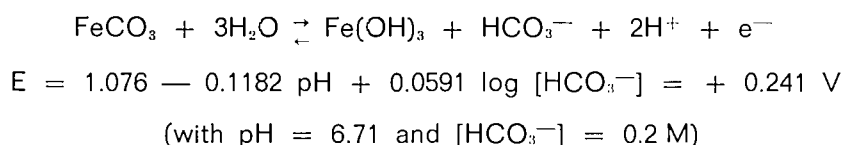
at rather low potentials (with different strength and individual influence. (2) In the range of the anodic maximum there is formed between the layer of adsorbed anions and the iron surface a monolayer of iron oxide or hydroxide, which, under the influence of adsorbed ions, is stable up to the potentials where passivation takes place. Dissolution of iron is still possible through the surface layers, until a new substance is formed during passivation. We have earlier¹ been able to prove that the passivation process in acetate media should involve 2 hydrogen ions in a formal equilibrium:



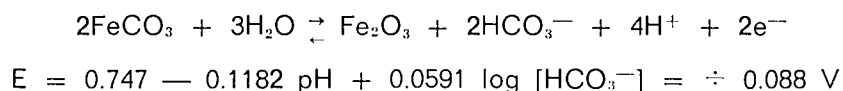
where A means an active surface site and P means a passive site. In this paper the passive form was assumed to be FeO, while the active form was thought to be an iron atom with an adsorbed water molecule. In order to bring the ideas about the passivation process in line with the hypothesis for the preceding anodic maximum it is necessary to assume further oxidation from ferrous iron to ferric iron.

Further evidence about the composition of the passivating layer has been obtained from the Pourbaix-diagram of the system Fe-H₂O-CO₂ (3). In this diagram a vertical line starting at pH 6.71 will successively indicate as stable phase metallic iron, FeCO₃ and finally, at the most positive potentials either Fe(OH)₃ or Fe₂O₃. From our experiments in 0.2 M HCO₃⁻ - solutions¹ it is seen that corrosion takes place at potentials where FeCO₃ is the stable phase, so even if FeCO₃ is formed by this reaction, it will not form a protective layer. Such a protective layer must hence be formed by the passivation process, which takes place in a rather abrupt fashion at potentials between -110 mV and -40 mV. For the formation of Fe₂O₃ and Fe(OH)₃ from FeCO₃ the following equilibrium potentials can be calculated:³

53a)



53b)



There is a considerable difference between the two equilibrium potentials and the latter value is well within the potential range where passivation actually takes place. This leads to the following description of the anodic dissolution of iron in HCO₃⁻-containing solutions.

In the active region a layer of FeCO₃ is formed on the electrode surface, but as FeCO₃ is not protective the corrosion rate will increase with increasing positive potentials, until FeCO₃ is transformed to Fe₂O₃. This process is evidently more difficult than the corresponding passivation process in carboxylate media since more abrupt changes are observed during both passivation and reactivation (more pronounced hysteresis).

The Pourbaix-diagram³ for systems without CO₂, the normal Fe-H₂O-system, does not predict the formation of a stable, oxidized ferrous compound under the conditions of the current maximum in carboxylate media. Consequently a passivation equilibrium involving transformation of such a substance to a more oxidized species, possibly Fe₂O₃, cannot be traced in this diagram.

A more refined experimental and analytical technique will be needed in order to decide clearly between the possible explanations of phenomena reported in this study. There is one additional feature, which deserves mentioning, although it is only incompletely investigated.

The smaller negative minimum corresponding to about half a monolayer is noted in cathodic sweeps, but it does not seem to be a condition for the occurrence of anodic maxima. The process involved in this potential region merely increases the rate of the anodic process so that a number of sweeps or jumps into this potential region will gradually increase the steady corrosion current at anodic potential. In this way the induced high activity is preserved for a rather long time without further stimulance and even "remembered" after a period of passi-

vation. It is believed that this behaviour is associated with the number of active sites of the electrode surface, the more negative potentials favouring formation of new active sites. Prolonged hydrogen evolution does not, however, stimulate subsequent anodic dissolution.

BIBLIOGRAPHY

- (1) H. Nord: This conference.
- (2) G.M. Florianovich, L.A. Sokolova and Ya-M. Kolotyркиn: *Electrochim. Acta* 12 (1967) 879.
- (3) Deltombe and M. Pourbaix: *Proceedings of the Sixth Meeting of C.I.T.C.E.*, p. 124-132, Butterworths Scientific Publications, London (1955).
- (4) G. Bech-Nielsen: *Current Corrosion Research in Scandinavia*, p. 47, Kemian Keskusliitto, Helsinki (1965).
- (5) H. Nord, C.E. Foverskov and G. Bech-Nielsen: *Acta Chem. Scand.* 18 (1964) 681.

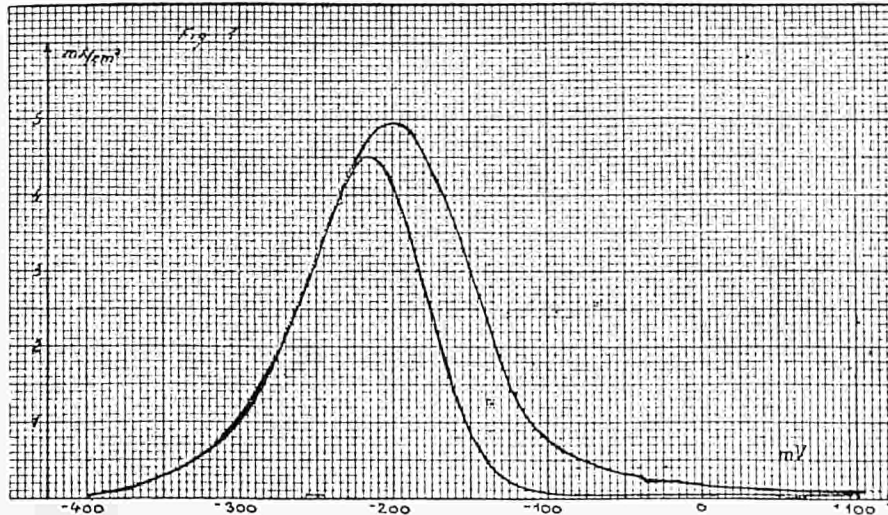


Fig. 1 — Corrosion current vs. potential. Sweep rate: 10 mV/sec. Acetate buffer, pH = 6.71

2 · 4

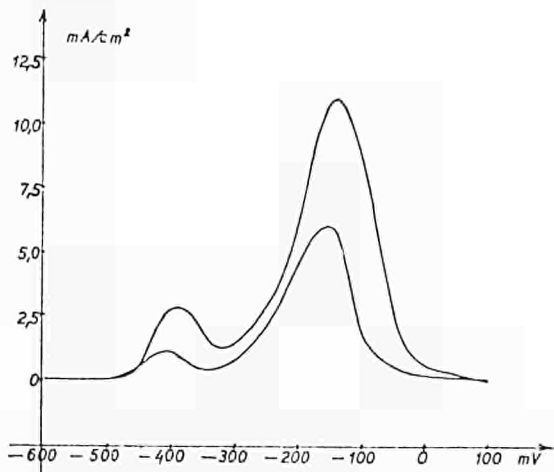


Fig. 2 — Two sweeps in anodic direction, 25 mV/sec. Lower curve: 0.9 M sodium perchlorate, 0.1 M sodium formate + formic acid, pH = 5.75. Upper curve: 0.65 M sodium perchlorate, 0.35 M sodium formate + formic acid, pH = 5.71

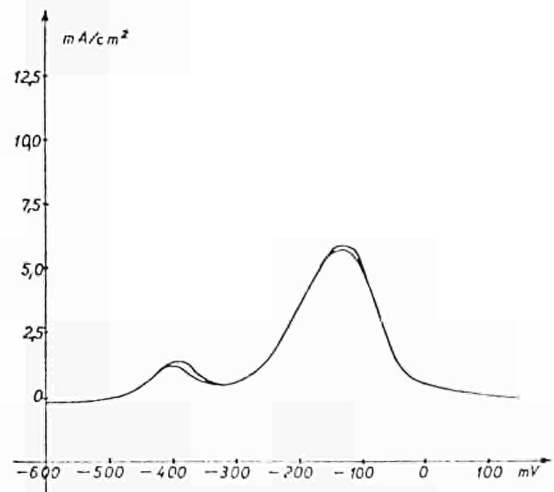
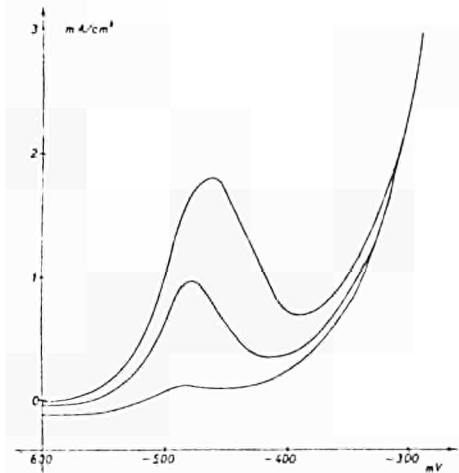


Fig. 3 — Same type of experiment as shown in fig. 2, only with acetate instead of formate

Fig. 4 — Three sweeps in anodic direction. 1 M sodium acetate + acetic acid, pH = 6.71. Sweep rates (starting with the lower curve): 1 mV/sec, 10 mV/sec, 30 mV/sec



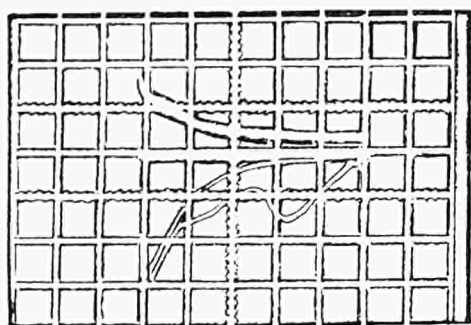


Fig. 5 — Oscilloscopic recordings. Two thick traces show current transients after cathodic sweeps, upper trace at -350 mV, lower trace: -500 mV. Time scale: ca. 1 sec/division. Two thin lines show sweeps from -500 mV to $-1,100$ mV; 120 mV/division; 6 V/sec and 2 mA/division. Upper curve recorded immediately after the transient at -150 mV, lower curve immediately after the transient at -350 mV

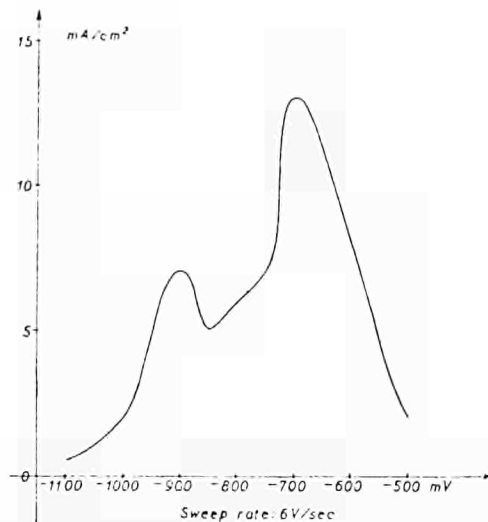


Fig. 6 — Plot of differences in current between the two sweep curves of fig. 5

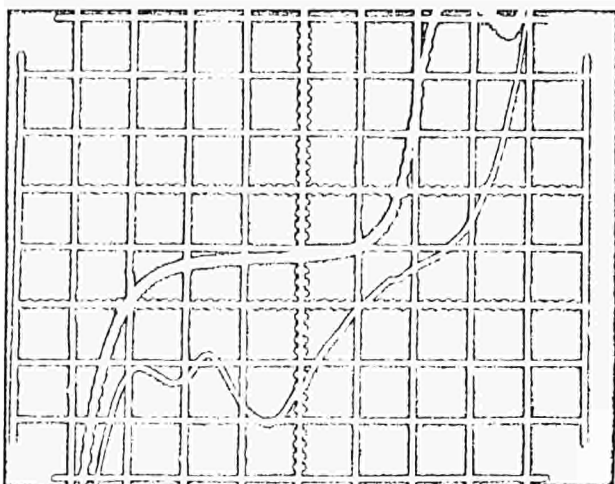


Fig. 7 — Three oscilloscopic recordings of sweeps. Potential at the midpoint: -500 mV, 100 mV/cm. Current sensitivity: 5 mA/cm²/cm. Sweep rates: Thick traces: sweeps in anodic direction, 50 mV/sec. Thin traces: sweeps in cathodic direction, 1 V/sec. Red curve: pH = 6.71 — Blue curve: pH = 5.71 — White curve: pH = 4.71

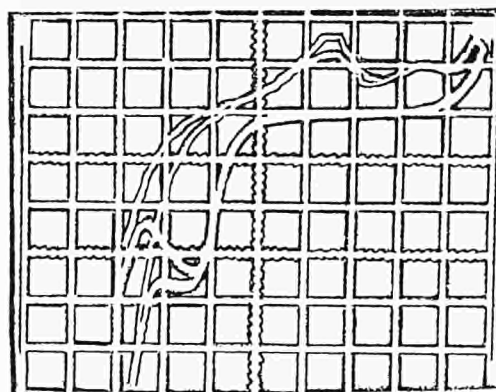


Fig. 8 — Two sweeps in 1 M sodium acetate + acetic acid, pH = 6.71. Lower curve: Normal behaviour. Upper curve: 1 sweep-cycle after addition of KF up to 0.02 M

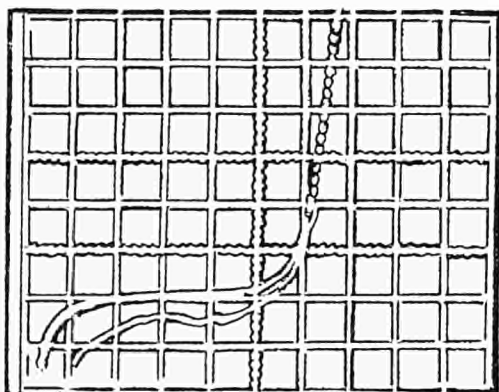


Fig. 9 — Same system as shown in fig. 8 but several minutes after the addition of KF

Contribution by Dr T.P. HOAR

I think this illustrates very clearly how careful we have to be and I am sure Professor Trabanelli would agree that we really are dealing with bare metal surface in inhibition. In this case that Dr Nord has just pointed out, we have obviously got something of the surface which is not an inhibitor and which we would find rather unexpected.

Question by Mr E.H. PHELPS

I would like to ask Dr Trabanelli why he chose ARMCO iron for his experiments. It would seem like he would either use a carbon steel as a more practical material or pure iron on the pure side.

Risposta del prof. G. TRABANELLI

Per le prove di infragilimento è stato usato ferro ARMCO, al fine di mantenere uniformità con le prove di corrosione compiute sullo stesso materiale con i diversi inibitori. Si può ritenere che i risultati del caricamento catodico con idrogeno sarebbero stati più evidenti con acciaio di tipo differente.

Per le misure sull'efficienza degli inibitori la scelta si è indirizzata sul ferro ARMCO (a basso carbonio e a tenore noto in Si, Mn, P e S) poiché risulta dimostrato che esiste un'influenza della purezza del metallo sull'effetto degli inibitori. Ad esempio, nel caso di butindiole 1-4, Epelboin e Froment hanno dimostrato che su ferro puro monocristallino o raffinato a zone l'effetto inibitore è nullo mentre su ferro ARMCO è piuttosto evidente. Una spiegazione viene fornita dagli AA. sulla base della seguente ipotesi: operando con ferro molto puro in soluzione di acido solforico, la superficie del metallo risulta schermata da uno strato di protoni solvatati assorbiti, ciò che impedisce l'azione dell'inibitore; al contrario sul ferro ARMCO la cui purezza non è molto elevata si ha una minore schermatura dei protoni a causa della penetrazione dell'idrogeno nel metallo, la corrente di scarica dei protoni risulta elevata e per conseguenza si può manifestare l'azione di un inibitore catodico come il butindiole 1-4.

In una serie di prove compiute su materiali ferrosi a diversa purezza in soluzioni inibite di acido solforico, Hoar ha dimostrato che tracce di solfo presenti nel materiale metallico di partenza possono dare luogo a zone « sulphur-activated » in grado di promuovere condizioni energetiche favorevoli all'adsorbimento degli inibitori. Tali condizioni non sussistono nel metallo puro, sul quale, per conseguenza, l'effetto inibitore risulta molto scarso.

Dr. rer. nat. E. HEITZ
Diplom-Chemiker
Leiter der Arbeitsgruppe Elektrochemie
Dechema-Institut
Frankfurt (Deutschland)

Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Korrosion in flüssigen Medien

1. Einführung und Grundlagen

Korrosionserscheinungen treten an nahezu allen technischen Erzeugnissen, Apparaten und Bauwerken auf, doch spielen sie in der chemischen Technik eine besondere Rolle, weil hier die Einwirkungen häufig unter extremen Bedingungen verlaufen. Jeder Fortschritt in der Verfahrenstechnik und im Apparatebau führt immer wieder zu neuen Werkstoffproblemen, die sich großenteils als Korrosionsprobleme stellen. Deshalb ist es von großer Bedeutung, die Vorgänge bei der Metallzerstörung in ihrer Abhängigkeit von den verschiedenen Einflußgrößen kennenzulernen und die Maßnahmen zur Korrosionsverhütung bzw. Korrosionsverminderung darauf abzustimmen.

Die beherrschenden Einflußgrößen des Korrosionsangriffs von seiten des aggressiven Mediums sind dessen chemische Zusammensetzung, Konzentration, Temperatur, Druck und Strömungsgeschwindigkeit. Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit ist in einfacher Weise so zu verstehen, daß angreifende Agenzien heran- und Korrosionsprodukte abtransportiert werden müssen. Hinzu kommt die mechanische Wirkung auf die Werkstoffoberfläche, insbesondere bei großen Strömungsgeschwindigkeiten. Sie führt zu den Erscheinungen der Erosions-, der Kavitations- und der Aufprallkorrosion, die als Teilgebiete der strömungsabhängigen Korrosion zu betrachten sind.

Physikalisch-chemisch gesehen gehört die Korrosionsreaktion zu den heterogenen chemischen Reaktionen und kann durch ein vereinfachtes Schema als Sequenz folgender Teilschritte charakterisiert werden :

- a) Antransport der angreifenden Agenzien ;
- b) Reaktion an der Phasengrenze Metall/Lösung (Phasengrenzreaktion) ;
- c) Abtransport der Korrosionsprodukte.

Die Phasengrenzreaktion steht somit im Zusammenhang mit vor- und nachgelagerten Transportvorgängen, die durch die Strömungsgeschwindigkeit unmittelbar beeinflußt werden. Nach dem heutigen Stand der Kenntnisse ist die Phasengrenzreaktion in flüssiger Phase im Prinzip ein elektrochemischer Vorgang, bei dem die anodische Metallauflösung und die kathodische Reduktion des Oxydationsmittels an verschiedenen Orten ablaufen. Die anodischen und kathodischen Stellen sind entweder statistisch über die ganze Oberfläche in nur wenigen Atomabständen verteilt, oder in anodische und kathodische Flächen makroskopischen Ausmaßes getrennt, wobei im ersten Fall gleichförmige, im zweiten Fall lokale Korrosion auftritt (weitere Informationen enthält eine Monographie von H. Kaesche (1)).

Der Strömungseinfluß bei der gleichförmigen Korrosion läßt sich auf einfachem Wege behandeln, wie er schon früher für andere heterogene Reaktionen eingeschlagen wurde (2) (3). Als Beispiel diene die Sauerstoffkorrosion eines von einer Kochsalzlösung durchströmten Metallrohrs, bei dem sowohl der Antransport als auch die Phasengrenzreaktion des Sauerstoffs die Korrosionsgeschwindigkeit beeinflußt. Weiterhin sei angenommen, daß die übrigen Reaktionsteilschritte schnell verlaufen. Die Korrosionsgeschwindigkeit wird dann von den beiden Teilvorgängen



reguliert, deren kinetische Gleichungen

1. $V_1 = k_1 (O_2 \text{ Lösung} - O_2 \text{ Oberfläche})$ Diffusion
2. $V_2 = k_2 (O_2 \text{ Oberfläche})$ Phasengrenzreaktion

heißen. V_1 und V_2 sind die Geschwindigkeiten, k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten der Teilschritte, und $O_2 <$ die Konzentration des Sauerstoffs in Lösung bzw. an der Oberfläche. Da bei hintereinander ablaufenden Reaktionen die einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten in kurzer Zeit einander gleich werden (d.h. ein stationärer Zustand erreicht wird), kann man $V_1 = V_2 = V$ setzen. V bedeutet dann die Gesamtkorrosionsgeschwindigkeit. Durch Eliminieren von $O_2 \text{ Oberfläche}$ aus Gleichung 1 und 2 erhält man

$$3. \quad V = \frac{O_2 \text{ Lösung}}{\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2}}$$

Drückt man in dieser Gleichung die Größen V , $k_1 (O_2)$ und $k_2 (O_2)$ in $g/m^2, d$ aus und trägt die Gesamtkorrosionsgeschwindigkeit v über der Geschwindigkeit einer Rohrströmung in m/sec (enthalten in der „Geschwindigkeitskonstante“ k_1) auf, so erhält man die in Abbildung 1 dargestellten Kurven. Parameter ist dabei die Phasengrenzreaktion $k_2 (O_2)$, für die Werte von 1 bis 100 $g/m^2, d$ angenommen sind. Läßt man die Strömungsgeschwindigkeit groß genug werden, dann geht die gemessene Korrosionsgeschwindigkeit v in die vorgegebenen Werte der Phasengrenzreaktion über (Grenzwert von Gleichung 3 für $k_1 \rightarrow \infty$). Aus dem Kurvenverlauf in Abbildung 1 läßt sich nun folgendes entnehmen :

- kleine Korrosionsgeschwindigkeiten ($k_2 (O_2) < 5 g/m^2, d$) stellen sich bei schon relativ kleinen Strömungsgeschwindigkeiten ein — die Korrosion ist praktisch strömungsunabhängig ;
- mittlere Korrosionsgeschwindigkeiten ($5 < k_2 (O_2) < 30 g/m^2, d$) erreichen erst bei mittleren Strömungsgeschwindigkeiten den Endwert ;
- große Korrosionsgeschwindigkeiten ($k_2 (O_2) > 30 g/m^2, d$) führen zu stark strömungsabhängiger Korrosion.

Für die Praxis ergeben sich hieraus interessante Konsequenzen. Liegt beispielsweise bei einer Rohrströmung von 2 m/sec die gemessene Korrosionsgeschwindigkeit unter 10 $g/m^2, d$, so ist bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten kein wesentlicher Anstieg mehr zu erwarten. Besitzt sie z.B. bei 1 m/sec schon einen Wert von 22 $g/m^2, d$, dann kann sie bei 10 m/sec auf das Dreifache anwachsen. Selbstverständlich gilt dies nur für die gleichmäßige Sauerstoffkorrosion. Werden statt dessen H^+ -Ionen antransportiert, dann sind die gemessenen Korrosionsgeschwindigkeiten unter sonst gleichen Bedingungen wieder strömungsabhängig. Dies ist eine Folge des größeren Diffusionskoeffizienten der H^+ -Ionen.

Während die gleichmäßige Korrosion ohne Deckschichtbildung sich mit den Hilfsmitteln der heterogenen Kinetik quantitativ behandeln läßt, ist dies bei der lokalen Korrosion wesentlich schwieriger — wenn nicht gar unmöglich. Die Ursachen der lokalen Korrosionsangriffe sind sowohl Inhomogenitäten in der Metallphase als auch in der Lösungsphase. Unter dem Aspekt der Strömungsgeschwindigkeiten interessieren verständlicherweise mehr die Inhomogenitäten im Medium. Als solche kommen infrage :

Konzentrationsunterschiede von Sauerstoff (Belüftungselemente), Wasserstoff- Chlorid- und Metallionen sowie unterschiedliche Deckschicht- und Passivschichtbildung ;

Temperaturunterschiede, die als „hot-spot“-Korrosion in Erscheinung treten.

Da sowohl der Stoff- als auch der Wärmetransport in ursächlichem Zusammenhang mit der Strömungsgeschwindigkeit stehen, sind viele praktische Korrosionserscheinungen „strömungs-

abhängig". Ein Beispiel ist das Belüftungselement. Kommen bestimmte Bezirke einer Metalloberfläche mit ruhender, andere mit strömender sauerstoffhaltiger Lösung in Kontakt, dann entsteht ein Konzentrationselement. Die in ruhender Lösung befindliche Fläche korrodiert stärker, da der anfänglich vorhandene Sauerstoff bald verbraucht ist und nicht genügend schnell nachtransportiert werden kann. Dagegen ist der angeströmte Oberflächenbezirk sauerstoffreich und teilweise passiv. Dort wird der Sauerstoff reduziert. Auch das Belüftungselement ist transport- und phasengrenzreaktionsbeeinflusst, doch an den anodischen und kathodischen Stellen in unterschiedlicher Weise. Schließlich kommen noch zeitliche Änderungen der Bedingungen hinzu (4), so daß eine Berechnung wie bei der gleichmäßigen Korrosion nicht mehr möglich ist. Neben der mehr indirekten Wirkung der Strömungsgeschwindigkeit infolge Bildung von Konzentrationselementen und thermogalvanischen Zellen kann die Metalloberfläche durch *hohe Strömungsgeschwindigkeiten* auch direkt beeinflusst werden. Hierbei treten entweder durch Flüssigkeitsreibung hervorgerufene Scherkräfte in Aktion, oder es werden auf der Metalloberfläche große kinetische Energien durch Zusammenfall von Hohlräumen freigesetzt. In allen Fällen bilden sich charakteristische lokale Angriffsformen aus, deren Erscheinungsformen im nächsten Abschnitt erläutert werden sollen.

2. Erscheinungsformen der strömungsabhängigen lokalen Korrosion

In Abbildung 2 sind die Korrosionsphänomene gezeigt, wie sie bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten auftreten können. 2a ist ein Fall von Kavitationskorrosion, die durch Magnetostriktion erzeugt wurde (5). Bei entsprechender Frequenz und Amplitude der Schwingung entstehen auf der Metalloberfläche Kavitationshohlräume. Diese zerstören beim Zusammenfall Filme und Deckschichten auf der Oberfläche und schaffen die Voraussetzungen für einen Korrosionsangriff. Im vorliegenden Beispiel handelt es sich um Grauguß in destilliertem Wasser bei 50 °C, der mit 9 kHz einer Amplitude von 60 µm 4 Stunden dem Medium ausgesetzt war. Dieselben Erscheinungen treten in der Praxis an Schiffsschrauben, Turbinen und in Pumpen auf, nur mit dem Unterschied, daß dort die Kavitation durch schnellströmende Medien hervorgerufen wird. Obwohl über die kombinierte Wirkung mechanischer und chemischer Faktoren kein Zweifel besteht (6) und auch in einem Fall von Kavitationskorrosion elektrochemische Vorgänge nachgewiesen wurden (7), sind über den Mechanismus noch viele Fragen offen.

In Abbildung 2b ist eine durch Erosionskorrosion angegriffene Kupferprobe dargestellt. Auf der Oberfläche befinden sich Reste von Ablagerungen einer Kalk-Rostschicht, die aus einem schlammhaltigen Abwasser stammen. Charakteristisch sind die hufeisenförmigen Vertiefungen, aus deren Form sich leicht die Strömungsrichtung ableiten läßt. In anderen Fällen bilden sich fächerförmige Angriffsstellen aus, besonders wenn es sich um weiche Metalle wie Aluminium handelt. Der Mechanismus der Erosionskorrosion ist trotz plausibler Vorstellungen auf der Basis mechanischer und chemischer Einwirkungen (8) experimentell noch nicht aufgeklärt.

In der Praxis schon lange bekannt ist die Aufprallkorrosion (zur Nomenklatur vgl. (5)). Sie tritt auf, wenn flüssige Medien hoher Strömungsgeschwindigkeit schlagartig auf Metalloberflächen auftreffen, wie in Abbildung 2c schematisch gezeigt ist. Die komplizierte, turbulente Strömung erzeugt Luftblasen niederen Drucks, die am Einlaß des dargestellten Kondensatorrohrs aufprallen und bleibende Schädigungen der Oberfläche hervorrufen. Bildet das Metall nicht schnell genug eine neue Schutzschicht aus, dann kommt es zu lokalen, muscheligen Anfressungen. Typisch ist für diese Korrosionserscheinung, daß keine Korrosionsprodukte abgelagert werden. Der Mechanismus dürfte dem bei Kavitations- und Erosionskorrosion ähnlich sein (9).

Schließlich wird in Abbildung 2d eine rotierende Scheibe aus C-Stahl gezeigt. Die Probe rotierte 4 Stunden in lufthaltiger 10⁻⁴n KCl-Lösung bei 70 °C und einer Drehzahl von 400 U/min. Man kann feststellen, daß die Korrosion von kleinen Lochfraßstellen ausgeht und sich in Strömungsrichtung weiter ausbreitet. Daß die Korrosion in Strömungsrichtung fortschreitet, dürfte auf einer Rückwirkung zwischen Korrosionsprodukten und dem Metall beruhen. Typisch sind

dabei Korrosionserscheinungen in Form eines Kometenschweifs, der auf dem Metall tiefe Spuren hinterläßt. Da dieses Phänomen schon bei relativ niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten auftreten kann, nimmt das angeführte Beispiel eine Zwischenstellung zwischen den vorgenannten Fällen und der rein durch den Stofftransport beeinflussten Korrosion ein.

3. Der Transporteinfluß und seine Prüfmethode

Zum Verständnis der bei der experimentellen Ermittlung des Stofftransports angewandten Methoden sind einige physikalische Erläuterungen notwendig (vgl. V.G. Levich (10)).

Ionen und Moleküle können aufgrund eines Konzentrationsgefälles durch molekulare Diffusion an die korrodierende Oberfläche gelangen. Da aber die Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten sehr klein sind, ist in einer völlig in Ruhe befindlichen Lösung die resultierende Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein. Sobald die Partikel zusätzlich durch eine Flüssigkeitsströmung, auch Konvektion genannt, transportiert werden, nimmt die an der Oberfläche ankommende Stoffmenge stark zu, und die Reaktionsgeschwindigkeit steigt beträchtlich. Diese Art des Transports nennt man konvektive Diffusion. Wie der Name sagt, setzt sie sich aus Konvektion im Lösungsinnern und aus Diffusion an der Oberfläche zusammen.

Konvektionsströmungen lassen sich rein phänomenologisch weiter unterteilen. Entstehen sie durch äußere Einwirkung, etwa Rührung, so nennt man sie erzwungene Konvektion. Treten sie durch Dichteunterschiede an der Phasengrenze oder durch Temperaturunterschiede von selbst auf, so spricht man von natürlicher Konvektion. Tatsächlich gibt es praktisch kein System, in dem sich nach einiger Zeit nicht wenigstens natürliche Konvektion einstellt.

Schon um die Jahrhundertwende versuchte man Aufschluß über die Gesetzmäßigkeiten des Stofftransports zu erhalten. Als erste gingen Nernst (11) und Brunner (12) von der Konzeption einer stationären Diffusionsschicht aus. Sie unterschieden zwischen einer ruhenden, an der Oberfläche befindlichen stationären Diffusionsschicht definierter Dicke und der strömenden Lösung und trennten scharf zwischen diffusivem und konvektivem Transport. Obwohl diese Theorie für die qualitative Beschreibung der Vorgänge bei der konvektiven Diffusion wertvoll war, ist man in den letzten zwanzig Jahren davon abgekommen. Es wurde nämlich experimentell bewiesen, daß weder die Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht stimmt, noch die Annahme einer ruhenden Schicht überhaupt zutreffend ist. Vielmehr stellt sich an einer laminar umströmten Oberfläche eine Strömungsgrenzschicht ein, in der praktisch der gesamte Geschwindigkeitsabfall stattfindet. Die Strömungsgrenzschicht ruft ihrerseits eine Diffusionsgrenzschicht hervor, in der sich die Konzentration im wesentlichen ändert. In wäßrigen Lösungen erstreckt sich das Konzentrationsgefälle immer über etwa ein Zehntel der Strömungsgrenzschicht. Der Mechanismus des Stofftransports an eine *laminar* angeströmte Oberfläche ist demnach so, daß in etwa neun Zehntel der hydrodynamischen Grenzschicht die Agenzien hauptsächlich durch Konvektion, in dem an die feste Oberfläche angrenzenden Zehntel durch molekulare Diffusion gelangen. Bei den in der Praxis weit häufigeren *turbulenten* Strömungen liegen die Verhältnisse anders. Zunächst einige Worte zur Turbulenz: man versteht darunter eine un stetige, chaotische Flüssigkeitsbewegung, bei der die Geschwindigkeiten um einen Mittelwert schwanken und die Strömungen als Wirbel auftreten. Nur durch Summierung sämtlicher Geschwindigkeitsvektoren ergibt sich eine Hauptströmungsrichtung. Den Übergang von der laminaren zur turbulenten Strömung charakterisiert die sog. kritische Reynoldszahl. Diese aus der hydrodynamischen Ähnlichkeitstheorie stammende Größe gibt an, oberhalb welcher Strömungsgeschwindigkeiten bei gegebener Geometrie der Oberfläche und gegebener kinematischer Viskosität der Lösung Turbulenz auftritt. Einige Werte sind in Tabelle I angegeben.

Der Mechanismus des Stofftransports bei turbulenten Strömungen kann wie folgt beschrieben werden: relativ weit entfernt von der Oberfläche herrscht volle Turbulenz und konstante Konzentration. In der turbulenten Grenzschicht nehmen mittlere Geschwindigkeit und mittlere Konzentration langsam nach einem logarithmischen Gesetz ab. In der darauffolgenden viskosen

Unterschicht werden die Wirbel zwar sehr klein, doch überwiegt noch der turbulente Stofftransport. Erst in der oberflächennächsten diffusen Unterschicht ist die molekulare Diffusion dominierend.

Bei der Prüfung des Transporteinflusses ist es wichtig, von hydrodynamisch definierten Strömungen auszugehen. In Abbildung 3 sind einige gebräuchliche Prinzipien aufgezeigt, nach denen Modellströmungen erzeugt werden können.

Mit dem System der *rotierenden Scheibe* lassen sich sowohl laminare als auch turbulente Strömungen erzeugen. In ihrer klassischen Form ist sie eine Kreisscheibe, die in die Basisfläche eines rotierenden Zylinders eingelegt ist. Durch die inerte randnahe Zone wird die Voraussetzung einer in einem flüssigen Kontinuum von einer dreidimensionalen Strömung angeströmten Kreisfläche annähernd erfüllt. Der Stofftransport läßt sich im laminaren Bereich aus der Winkelgeschwindigkeit der Scheibe, dem Diffusionskoeffizienten des transportierten Stoffs und der kinematischen Viskosität der Lösung quantitativ berechnen, wie Levich gezeigt hat (13). Durch Frumkin und seine Schule wurde die Methode weiter ausgebaut (14).

Für Korrosionsversuche im Laboratorium, geeigneter ist die rotierende Scheibe mit durchgehender Achse (Abb. 3b), bei der die Stofftransportgleichungen noch gelten, wenn das Verhältnis Scheibendurchmesser : Achsdurchmesser den Wert 5 : 1 nicht unterschreitet (15). Der Vorteil dieser Konstruktion liegt einmal im experimentell einfachen Aufbau, der sie auch für Reihenversuche anwendbar macht, zum anderen in der Möglichkeit, höhere Stofftransportgeschwindigkeiten zu realisieren. Dagegen verhalten sich die kritischen Drehzahlen für den Umschlag laminar → turbulent umgekehrt wie die Quadrate der Scheibenradien. Somit wird der laminare Strömungsbereich beträchtlich eingeengt.

Ein anderer Rotationskörper ist der *Zylinder*, der für Metallauf Lösungsvorgänge ebenfalls verwendet wird (16). Rotiert er frei (Abb. 3c), so stellt sich zwar im zeitlichen Mittel eine konstante hydrodynamische Grenzschicht — und damit konstanter Stofftransport — ein, doch ist die Strömung immer turbulent. Deshalb läßt sich im Gegensatz zur rotierenden Scheibe der Massentransport aus physikalischen Größen von Grund auf nicht berechnen. Hingegen existieren exakte Lösungen des Stofftransportproblems, wenn der Zylinder innerhalb eines äußeren rotiert (Abb. 3d). Dieses System stellt den Grenzfall einer Strömung dar, die zwischen einer feststehenden und einer parallel dazu bewegten ebenen Wand entsteht und als Couette-Strömung bezeichnet wird. Es existiert ein laminarer, ein turbulenter und ein Übergangsbereich (17), die dieses Strömungsmodell für Stofftransportprobleme besonders interessant machen.

Zur Prüfung des Stofftransporteinflusses wird auch eine Anordnung angewandt, bei der das angreifende Agens in einem *Rohr* aus dem zu prüfenden Metall fließt. Im Gegensatz zu der rotierenden Scheibe oder dem rotierenden Innenzylinder sind die auftretenden Strömungen bis herab zu kleinen Geschwindigkeiten turbulent, obwohl sich auch hier ein kleiner laminarer Bereich, bekannt als Hagen-Poiseuille-Strömung, anschließt. Für die Messung des Stofftransports ist dieser jedoch nur im Zusammenhang mit speziellen Fragestellungen interessant. Von den technischen Strömungen ist die Rohrströmung die häufigste, und dementsprechend zahlreich sind die publizierten Arbeiten. Einige wichtige werden in Abschnitt 4 zitiert.

Ist die korrodierende Oberfläche nicht die Rohrwand, sondern eine in einer laminaren Strömung befindliche *längs angeströmte Platte*, dann kann sich an der Platte eine laminare oder eine turbulente Grenzschicht ausbilden. Häufig werden solche Platten als Proben in Rohrströmungen eingebracht. Da diese meist turbulent sind, gelten aber für solche längs angeströmten Platten die Gesetzmäßigkeiten des Stofftransports an eine Rohrwand. Untersuchungen mit dieser Methode werden in der Literatur selten zitiert (18).

Es ist zunächst überraschend, daß sich auch beim *Dauertauchversuch* eine definierte Strömung ausbilden kann. Der Versuch besteht darin, daß rechteckige Proben aus Blechmaterial in eine ruhende Lösung vertikal eingehängt werden. Durch Korrosion treten in der unmittelbar an der Oberfläche gelegenen Zone Dichteunterschiede auf, die eine Flüssigkeitsströmung verursachen (Abb. 3f). Diese Strömung ist ein Beispiel von natürlicher Konvektion, im Gegensatz zu den bisher diskutierten Fällen von erzwungener Konvektion.

Für die natürliche Konvektion an senkrechten Flächen wurden eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten gefunden. So ergaben Versuche von C. Wagner (19) über die Auflösung von Kochsalzkristallen in Wasser, daß die mittlere Auflösungsgeschwindigkeit mit der vierten Wurzel des Abstands von der oberen Kante zunimmt. Eine Konsequenz dieser Beobachtungen ist, daß sich bei transportbeeinflussten Dauertauchversuchen die Probenhöhe auf die Korrosionsgeschwindigkeit auswirken muß. So kann sich durch Verdoppelung der Probenhöhe bei gleicher Gesamtläche eine Abnahme der auf die Flächeneinheit bezogenen Korrosionsgeschwindigkeit um 20 % ergeben. Dies ist bei der relativ guten Reproduzierbarkeit von transportkontrollierten Fällen eines korrosiven Angriffs eine nicht mehr vernachlässigte Größenordnung.

Die mathematischen Formeln des Stofftransports können hier nicht expliziert angeschrieben werden. Es sei nur bemerkt, daß sie für die laminar angeströmte rotierende Scheibe und ebene Platte, die laminare Couette-Strömung und die Hagen-Poiseuille-Strömung exakt sind. Die turbulenten Strömungssysteme werden dagegen durch halbempirische Funktionen dimensionsloser Kennzahlen beschrieben, die außerdem noch die Größe eines experimentell zu bestimmenden Proportionalitätsfaktors offen lassen (10).

In Tabelle I sind die wichtigsten Eigenschaften und Parameter der bisher beschriebenen Strömungssysteme zusammengestellt. Interessant ist die Tatsache, daß der Stofftransport an eine laminar angeströmte rotierende Scheibe unabhängig vom Radius ist, daß er beim turbulent durchströmten Rohr mit dem Exponenten $-0,1$ in die Stofftransportgleichung eingeht und in den anderen Fällen Exponenten $> 0,66$ besitzt. Zwischen Drehzahlen bzw. Strömungsgeschwindigkeiten und Stofftransport besteht im allgemeinen eine direkte Proportionalität, ausgenommen der laminar angeströmten rotierenden Scheibe ($n^{0,5}$) und dem laminar durchströmten Rohr ($U^{0,33}$). Auffallend ist auch bei der senkrechten Platte mit natürlicher Konvektion die Abhängigkeit von der Probenhöhe ($h^{-0,25}$) und der Konzentration ($\Delta C^{1,25}$).

Die angegebenen funktionellen Zusammenhänge zeigen die Vielfalt der Eigenschaften von verschiedenen Strömungen, und es ist leicht einzusehen, daß die Angabe einer Relativgeschwindigkeit Metall/Medium allein zur Charakterisierung einer Strömung nicht ausreicht. Dies gilt vor allem für Modellversuche zur Ermittlung der Strömungsabhängigkeit.

Abschließend sollen noch einige Verfahren angeführt werden, die sich zwar in das obige Schema nicht einordnen lassen, doch nichtsdestoweniger von Bedeutung sind.

In Abschnitt 2 wurde die Methode der Magnetostriktion zur Prüfung auf Kavitationskorrosion beschrieben (20). Hinzu kommt die Prüfung mit Venturidüsen, bei denen eine Flüssigkeitskavitation durch sehr schnell strömende Medien hervorgerufen wird. Ein anderes Verfahren beruht auf der Anwendung von Tropfenschlaggeräten. In diesen Apparaten wird ein schnell strömender Wasserstrahl erzeugt, durch den sich periodisch Metallproben hindurchbewegen. Eine Zusammenfassung mit Literaturangaben enthält die schon zitierte Arbeit von Wiegand und Piltz (5). Neben diesen sogenannten praxisnahen Prüfverfahren gibt es noch andere, die allerdings weniger allgemeine Aussagefähigkeit haben. Nach einer Methode werden Probekörper beliebiger Form an den Umfang großer rotierender Scheiben montiert, um sie auf Anfälligkeit gegenüber Erosionskorrosion zu prüfen (21). In anderen Fällen setzt man die Probekörper in Umlaufapparaturen oder läßt auf sie einen scharfen Strahl des luftblasenhaltigen Mediums auftreffen (22). Die Versuchsergebnisse geben wohl zuverlässige Aussagen über einen gegebenen praktischen Fall, lassen sich aber nicht verallgemeinern.

4. Der Strömungseinfluß bei der Korrosion verschiedener Metalle und Legierungen

Zweckmäßigerweise teilt man das Gebiet in die Behandlung von Eisenmetallen und Nichteisenmetallen auf, da sie sich je nach den Bedingungen in ihrem Verhalten unterscheiden.

Schon 1931 wurde die Korrosion von rotierenden Stahlzylindern in Leitungswasser geprüft. Die Experimente ergaben, daß die Auflösungsgeschwindigkeit mit der Drehzahl zunächst ansteigt, dann aber ein Minimum durchläuft (23). Wenig später machten Evans und Mitarbeiter die bekannten Tropfenversuche bei denen die Angriffsgeschwindigkeit als Funktion des Sauer-

stoffgehalts von Lösungen ermittelt wurde (24). Nach diesen Experimenten ist der Sauerstoff einerseits ein Stimulans für die Korrosion in dem Sinne, daß er die Geschwindigkeit erhöht, wenn überhaupt ein korrosiver Angriff (etwa infolge von unterschiedlicher Belüftung) stattfindet. Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck verringert sich aber andererseits die Wahrscheinlichkeit für einen Beginn der Korrosion, und zwar durch die erhöhte Neigung des Stahls, passiv zu werden. Da die Strömungsgeschwindigkeit die Sauerstoffkonzentration an der Eisenoberfläche reguliert, wächst die Korrosionsgeschwindigkeit zunächst mit der Strömung an, fällt in einem mittleren Bereich infolge Passivierung ab und steigt wieder bei relativ hohen Strömungsgeschwindigkeiten. Dieses Verhalten wird anhand der Kurven in Abbildung 4 verdeutlicht (25). Die Versuche sind mit rotierenden Scheiben ($\varnothing = 5 \text{ mm}$) in Sulfatlösungen unterschiedlicher Konzentrationen gemacht. Bei geringen Sulfatmengen ist die Beeinflussung durch die Strömung gering, bei hohen Konzentrationen stark. Dieser Effekt entspricht kleinen und großen Geschwindigkeiten der Phasengrenzreaktion, wie sie in Abbildung 1 diskutiert wurden. Der steile Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeit bei hohen Sulfatkonzentrationen und Strömungsgeschwindigkeiten beruht teilweise auf der mechanischen Wirkung des Mediums, das die nicht gut haftenden Korrosionsprodukte wegreißt.

Die Ausbildung eines Minimums bei mittleren Strömungsgeschwindigkeiten scheint bei allen unlegierten Eisensorten typisch zu sein. Beispielsweise wurde diese Erscheinung auch an perlitischem Gußeisen in lufthaltiger $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ n Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung von $\text{pH} = 4$ beobachtet (26). Da bei diesen Versuchen (rotierende konzentrische Zylinder mit $\varnothing = 12 \text{ mm}$) nur Drehzahlen bis 1500 U/min angewandt wurden, konnte der dem Passivgebiet folgende Wiederanstieg des Korrosionsangriffs nicht erreicht werden.

Umfangreiche Experimente über die Stahlkorrosion in Wässern verschiedenster Zusammensetzung wurden von Butler und Mitarbeitern ausgeführt (27). Abbildung 5 zeigt die Korrosionsgeschwindigkeit über der Rohrströmungsgeschwindigkeit bei zwei Temperaturen und verschiedenen NaCl-Gehalten. Man erkennt wiederum den anfänglichen Anstieg und Abfall der Korrosionsgeschwindigkeit, wenn kein Chlorid zugegen ist. Wird NaCl zugegeben, dann steigen die Abtragskurven monoton mit der Durchflußgeschwindigkeit. Erwartungsgemäß verstärken zunehmende NaCl-Gehalte und höhere Temperaturen diesen Effekt. Ermittelt man den Exponenten der Strömungsabhängigkeit, so ergibt sich für maximale Chloridkonzentrationen und 25°C $u^{0,55}$, für 55°C $u^{0,70}$. Dies steht in Einklang mit den grundsätzlichen Betrachtungen in den Abschnitten 1 und 3.

Die mit der Strömungsgeschwindigkeit stetig ansteigende Auflösungs geschwindigkeit in chloridhaltigen Lösungen wurde von verschiedenen Autoren auch in Meerwasser (28) und 3 % NaCl-Lösung (29) beobachtet. Im ersten Fall handelte es sich um eine Rohrströmung. Die Messungen ergaben folgende Exponenten der Strömungsabhängigkeit: für die Rohrströmung $u^{1,2}$, für die Couette-Strömung $n^{0,6}$. Der Wert $u = 1,2$ ist etwas zu hoch; möglicherweise hängt die Abweichung damit zusammen, daß die Meßpunkte verhältnismäßig nahe am Umschlagspunkt laminar \rightarrow turbulent lagen und Deckschichten durch Einsetzen der Turbulenz abgerissen wurden.

Die Strömungsabhängigkeit der Eisenkorrosion in sauren Medien war Gegenstand verschiedener Forschungsarbeiten. Ross und Mitarbeiter (30) machten elektrochemische Untersuchungen an reinem Eisen und Eisen-Kohlenstofflegierungen in verdünnter Schwefel- und Salzsäure. Sie benutzten als Strömungsmodell eine parallel angeströmte ebene Platte und entwickelten verschiedene Stofftransportgleichungen als Funktionen dimensionsloser Kenngrößen.

Ein technisch bedeutsames Problem ist das Verhalten von Gußeisen und Stahl in konzentrierter Schwefelsäure. Mit Hilfe rotierender Scheiben wurde festgestellt, daß die Stahlkorrosion stark strömungsabhängig ist, die Auflösung von Gußeisen nicht (31). Hingegen wird die Korrosion von Gußeisen durch die Zusammensetzung und Struktur beeinflusst; auch die Laufzeit ist wichtig, da die Passivierung ein zeitabhängiger Vorgang ist.

Experimentelle Untersuchungen zur Erosionskorrosion von niedriglegierten Stählen in vollentsalztem Wasser stehen noch aus, obwohl in neuerer Zeit eine Reihe von Schadensfällen bekannt geworden sind und auch von Hömig eine plausible Theorie entwickelt wurde (8). Die Begründung dürfte darin liegen, daß die für diese Korrosionsversuche notwendigen Spalt-

strömungsgeschwindigkeiten bis zu 200 m/sec im Laboratorium nur schwer realisierbar sind. *Hochlegierte Stähle*, etwa vom Typ des 13 % Chrom-Stahlguß (33) oder des 18 8 CrNi-Stahls, lassen sich in ihrem Korrosionsverhalten von der Strömungsgeschwindigkeit nur wenig beeinflussen, sofern bestimmte Minimalgeschwindigkeiten eingehalten werden. Ein gutes Beispiel hierfür ist der Werkstoff CrNi 18 8 in Meerwasser, der nur oberhalb 1,7 m/sec (1) eingesetzt werden soll (32). Unterhalb dieser kritischen Strömungsgeschwindigkeit besteht die Gefahr einer Korrosion unter Ablagerungen oder der Lochfraßkorrosion infolge der gelösten Chloride. Eine solche gegenläufige Wirkung der Strömungsgeschwindigkeit, insbesondere im Bereich stagnierendes Medium — schwach strömendes Medium zeigt sich häufig auch bei anderen Metallen wie Zink, Kupfer und Nickel sowie ihren Legierungen. Systematische Untersuchungen hierüber sind kaum bekannt.

Stark strömungsabhängig wird die Korrosion der Legierung CrNi 18 10, wenn das Medium Feststoffe enthält. So wurde beispielsweise in einer Umlaufapparatur das Korrosionsverhalten dieses Werkstoffs gegenüber einer Suspension von Thoriumdioxid und Urantrioxid in Wasser bei 305 °C geprüft (Bedingungen eines Kernreaktorkreislaufs). Die blechförmigen Proben befanden sich dabei in einer turbulenten Rohrströmung, die bis auf Geschwindigkeiten von 30 m/sec gesteigert werden konnte (34). Unter solcher Beanspruchung erhöht sich die Abtragsgeschwindigkeit nicht proportional der Durchflußgeschwindigkeit, wie eigentlich zu erwarten wäre, sondern steigt oberhalb einer zwischen 20 und 30 m/sec liegenden kritischen Strömungsgeschwindigkeit extrem an. Das Resultat läßt sich nur so interpretieren, daß durch die mechanische Wirkung der Festkörperteilchen die Passivschicht zerstört wird und wegen der fortgesetzten Erosion nicht mehr ausheilen kann. Außerdem wird der Angriff auf rauen Oberflächen verstärkt, eine Beobachtung, die durch die intensivere Turbulenz zu deuten ist.

Von den Nichteisenmetallen ist das Verhalten in strömenden Medien, besonders bei den Legierungen des *Kupfers* und *Nickels* interessant. Eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse von LaQue (35) und Wranglén (29) ist aus Abbildung 6 zu entnehmen. Zwei Kurventypen können unterschieden werden: mit der Strömungsgeschwindigkeit monoton steigende Korrosion und bei bestimmten kritischen Drehzahlen plötzlich einsetzende Erosionskorrosion. Der scheinbare Widerspruch, daß die an und für sich beständigeren CuNi-Legierungen Erosionskorrosion erleiden, das Kupfer und der Sondermessing CuZn 20 Al hingegen nicht, hat seine Ursache in den verwendeten Strömungssystemen. Die Versuche mit den CuNi 70 30 Fe-Werkstoffen wurden nämlich mit rotierenden Scheiben ($\varnothing = 12$ cm; Drehzahl $n = 19$ U/sec), die Experimente an Kupfer und Sondermessing mit Hilfe konzentrisch rotierender Zylinder gemacht. Unter den angegebenen Bedingungen ist die Strömung an den rotierenden Scheiben turbulent, und die Intensität des Stofftransports nimmt mit dem Radius von innen nach außen zu. Die Versuche wurden dann wie folgt ausgewertet: durch Dickenmessung der Probe bei gegebenem Abstand ergibt sich eine Korrosionsgeschwindigkeit; die zugehörige Strömungsgeschwindigkeit wird aus der Umfangsgeschwindigkeit an der betreffenden Stelle gemessen. Daraus erhält man die Korrosion als Funktion einer Strömung. Natürlich entspricht die so berechnete Strömungsgeschwindigkeit nicht der Umfangsgeschwindigkeit rotierender Zylinder. Es kommt hinzu, daß wegen der unterschiedlichen Strömungsverhältnisse auf der Scheibenoberfläche Konzentrationselemente in Gang gesetzt werden, die beim rotierenden Zylinder fehlen.

Das Problem, das hier angeschnitten wurde, ist für viele Strömungsexperimente charakteristisch. Beim Vergleich von Ergebnissen, die sich mittels verschiedener Methoden ergeben, sollte immer berücksichtigt werden, daß die Parameter des Stofftransports verschieden sein können (vgl. Tab. I).

Zahlreiche Ergebnisse an CuNi-Legierungen in Meerwasser wurden mit der Flüssigkeits-Jet-Methode und mit Hilfe von Kanalströmungen erarbeitet (36). In dieser Publikation werden beispielsweise als obere zulässige Grenzen der Strömungsgeschwindigkeit folgende Werte angegeben: Kupfer 2—3 m/sec, Admiralitätsmessing 3—4 m/sec. Aluminiummessing 4—5 m/sec und 70 30 Kupfer-Nickellegerung 5,5—6 m/sec. Da die Art der Testströmungen

(1) Die Art der Strömung ist aus der Literaturstelle nicht zu entnehmen.

nicht genau definiert und verstärkte lokale Turbulenzen nicht ausgeschlossen sind, dürften solche Angaben in der Praxis nur bedingt brauchbar sein.

Schließlich muß noch ein Gebiet erwähnt werden, bei dem Strömungen flüssiger Medien eine wichtige Rolle spielen, nämlich die Kernreakorteknik. Wegen der hohen Temperaturen und Drucke in den Kreisläufen handelt es sich immer um geschlossene Systeme, in denen in einigen Fällen höchst korrosive Medien, wie z. B. Salzschnelzen und geschmolzene Alkalimetalle, an den Apparatewandungen vorbeiströmen. Da die hierbei auftretenden Probleme sehr vielfältig und die Forschung noch in vollem Gang ist, seien nur einige Literaturstellen angegeben (37).

5. Schlußfolgerungen

Der vorliegende Bericht gibt im wesentlichen einen Überblick über den augenblicklichen Stand der Kenntnisse sowohl aus theoretischer als auch aus praktischer Sicht. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß man aufgrund vieler Erfahrungen aus der Praxis im allgemeinen die Korrosion durch Strömungen beherrscht — es sei in diesem Zusammenhang nur an den „konstruktiven Korrosionsschutz“ erinnert. Doch sind die Ergebnisse der Grundlagenforschung noch auf vielen Gebieten lückenhaft. Die anstehenden Probleme kann man wie folgt zusammenfassen:

- a) Mangel an Kenntnissen über Grundvorgänge bei der Erosionskorrosion, der Aufprallkorrosion und zum Teil auch bei der Kavitationskorrosion;
- b) Fehlen von quantitativen Zusammenhängen zwischen einzelnen Prüfmethöden, um eine vergleichende Bewertung von Ergebnissen zu ermöglichen (Ansätze hierzu vgl. (15));
- c) Mangel an experimentellen Material, das unter hydrodynamisch definierten Bedingungen erhalten wurde.

Jeder weitere Fortschritt dürfte erheblich davon abhängen, inwieweit es gelingt, diese Probleme zu lösen.

Zur illustration der Forschungsmöglichkeiten soll ein Film über den Einfluß der Strömung bei der Korrosion dienen. Es handelt sich um eine Scheibenoberfläche (vgl. Abb. 3a des Berichts), die mit 3000 bis 4000 Umdrehungen pro Minute rotiert. Der Reaktionsablauf wird durch Zeitraffung von 20 min auf etwa 30 sec zusammengedrängt.

Folgende Korrosionssysteme werden gezeigt: C-Stahl in lufthaltiger verdünnter Natriumsulfatlösung, in verdünnter Kaliumperchloratlösung und verdünnter Kaliumpermanganatlösung. Der Korrosionsangriff beginnt an einzelnen Punkten und verläuft von dort aus spiralförmig über die Oberfläche.

Tabelle I

Eigenschaften und Parameter verschiedener Strömungssysteme

Strömungssysteme	Art der Strömung	Abhängigkeit des Stofftransports			Kritische Reynoldszahl laminar → turbulent	Bedeutung und Dimension der verwendeten Größen
		Drehzahl Strömungsgeschwindigkeit	Radius geometrische Größen	Konzentration		
rotierende Scheibe	laminar	$n^{0,5}$	unabhängig	C	$Re_k = \frac{w \cdot r^2}{\nu}$	n Drehzahl (Umdr./sec)
	turbulent	n	$r^{0,9}$	C	= 10^4 bis 10^5	w = $2 \pi n$ Winkelgeschwindigkeit (1/sec)
konzentrisch rotierender Zylinder	laminar	n	r	C	$Re_k = \frac{U \cdot d}{\nu}$	C Konzentrationsdifferenz (Mol/cm ³) in der Grenzschicht
	turbulent	n	r	C	= $4,6 \cdot 10^3$	Re _k krit. Reynoldszahl
frei rotierender Zylinder	turbulent	$n^{0,7} \rightarrow n$	$r^{0,7} \rightarrow r$	C		r Radius (cm)
durchströmtes Rohr	laminar	$u^{0,33}$	$r^{0,66} \cdot x^{0,66}$	C	$Re_k = \frac{u \cdot d}{\nu}$	u mittlere Durchfluggeschwindigkeit (cm/sec) Strömungsgeschwindigkeit
	turbulent	u	$r^{-0,1}$	C	= $2,3 \cdot 10^3$	U Umfangsgeschw. (cm/sec)
längs angeströmte Platte	laminar	$u^{0,5}$	$x^{0,5}$	C		x wirksame Rohrlänge (cm) wirksame Plattenlänge
	turbulent	$u^{0,9}$	$x^{0,9}$	C		h Höhe der Platte (cm)
natürliche Konvektion an senkrechter Platte	laminar	—	$h^{-0,25}$	$C^{1,25}$		d Rohrdurchmesser (cm) Spaltbreite ν kinematische Viskosität (cm ² /sec)

LITERATUR

- (1) H. Kaesche : „Die Korrosion der Metalle“, Berlin-Heidelberg-New York 1966.
- (2) R.G. Van Name und D.U. Hill : Amer. J. Sci. 42 301 (1916).
- (3) K. Fischbeck : Z. Elektrochem. 39 316 (1933).
- (4) H. Grubitsch und T. Sneck : Mh. Chem. 86 752 (1955).
- (5) H. Wiegand, H.H. Piltz und R. Schulmeister : „Metalloberfläche“, 16 B49 (1962).
H. Wiegand und H.H. Piltz : Werkstoffe und Korrosion 15 212 (1964).
- (6) H.R. Copson : Corrosion 16 86t (1960).
- (7) H.S. Campbell und V.E. Carter : J. Inst. Met. 90 362 (1961/62).
- (8) H.E. Hömig : „Korrosion 15 41“, (1962) (Verlag Chemie), Mitt Vereinig. d. Großkesselbes. H 76 12 (1962).
- (9) U.R. Evans : „The Corrosion and Oxidation of Metals“, S. 759, London, 1960 (E. Arnold).
- (10) V.G. Levich : Physicochemical Hydrodynamics, (Englewood Cliffs (Prentice Hall)) 1962.
- (11) W. Nernst : Z. phys. Chem. 47 52 (1904).
- (12) E. Brunner : Z. phys. Chem. 47 56 (1904).
- (13) V.G. Levich : Acta Physicochim., UdSSR 17 257 (1942), Discussions Faraday Soc. 1 37 (1947).
- (14) A.N. Frumkin und E. Aikasyan : Nachr. Akad. Wiss., UdSSR 202 (1959).
A.N. Frumkin und G. Tedoradse : Z. Elektrochem. 62 261 (1958).
- (15) E. Heitz : 3. Kongreß der Europäischen Föd. Korrosion, Brüssel, Juni 1963.
E. Heitz : Werkstoffe und Korrosion 15 63 (1964),
E. Heitz : Electrochim. Acta 10 49 (1965).
- (16) C.V. King : „The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors“, (J. Wiley and S., 1959) S. 357.
- (17) H. Schlichting : „Grenzschicht-Theorie“, S. 69, Karlsruhe, 1965.
- (18) K. Richard und K. Risch : „Wandel in der chemischen Technik“, S. 161 (Selbstverlag Farbwerke Hoechst AG), 1963.
- (19) C. Wagner : J. Phys. Chem. 53 1030 (1949), Trans. Electrochem. Soc. 95 161 (1949).
- (20) W.C. Leith und A.L. Thompson : Trans. Am. Soc. Mech. Angrs. 82 795 (1960).
- (21) H.L. Logan : J. Res. Nat. Bur. Std. 48 99 (1952).
R.L. Hadley und H.J. Smith : Corrosion 17 9 (1961).
- (22) P.T. Gilbert und F.L. LaQue : J. Electrochem. Soc. 101 448 (1954).
- (23) B.E. Roetheli und R.H. Brown : Ind. Eng. Chem. 23 1010 (1931).
- (24) R.B. Mears und U.R. Evans : Trans. Farad. Soc. 31 527 (1935).
- (25) E. Heitz und A. Hauptmann : (Veröffentlichung in Vorbereitung).
- (26) E. Fot : Schweizer Arch. f. Ang. Wiss. u. Techn. 30 329 384 (1964).
- (27) G. Butler und H.C.K. Ison : J. appl. Chem. 10 80 (1960),
G. Butler und E.G. Stroud : J. appl. Chem. 15 325 (1935), British J. Corr. 1 110 (1965).
- (28) F. Wormwell : J. Iron St. Inst. 154 119 (1946).
- (29) J. Venzel, L. Knutsson und G. Wranglén : Corr. Sci. 4 1 (1964).
- (30) T.K. Ross, G.C. Wood und I. Mahmud : J. Electrochem. Soc. 113 334 (1966).
- (31) W.M. Nowakowskij, E.F. Lapschina und M. Sch. Bloch : Z. phys. Chem. (Leipzig) 230 313 (1965)
H.W. van der Hoeven : Werkstoffe u. Korrosion 6 57 (1955).
- (32) R.A. White : Materials Protection 4 48 (1965).
- (33) E. Fot und E. Heitz : Werkstoffe u. Korrosion 18 529 (1967).
- (34) D.C. Vreeland : Corrosion 17 21t (1961).
- (35) F.L. LaQue und J.F. Mason : J. Proc. Am. Pet. Inst., Div. of Refining 30M 111 (1950).
- (36) T.P. May und B.A. Weldon : S. 141 „Congr. Int de l. Corr. Marine e. d. Salissures“, Cannes, 1964.
- (37) M. Atsumo : Hitachi Rev. 13 3 (1964)
W.R. Grimes : Nuclear News, 7 3 (1964)
R. Gross und H.U. Borgstedt : Werkstoffe und Korrosion, 18 777 (1967)
International Atomic Energy Agency, Corrosion of Reactor Materials, Wien, 1962.

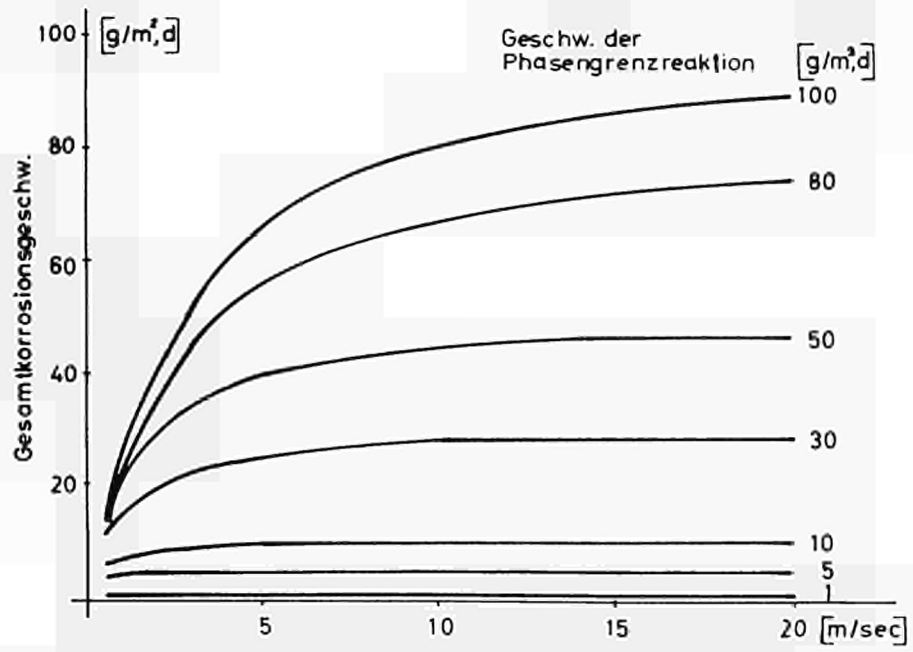
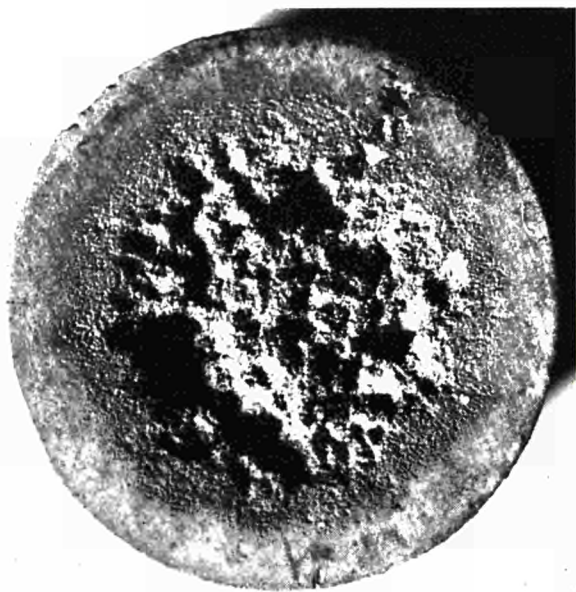


Abb. 1 — Überlagerung von Stofftransport und Phasengrenzreaktion bei der Korrosion von Eisen in luftgesättigten neutralen Medien in einem durchströmten Rohr

Abb. 2 — Erscheinungsformen der Korrosion durch schnelle Strömungen



— 1 mm

Abb. 2a — Kavitationskorrosion an Gußeisen in dest. Wasser (Probe hergestellt im Institut für Werkstoffkunde der Technischen Hochschule Darmstadt)



— 1 cm

Abb. 2b — Erosionskorrosion an Kupfer

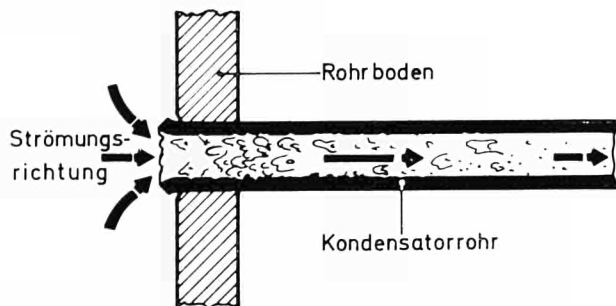
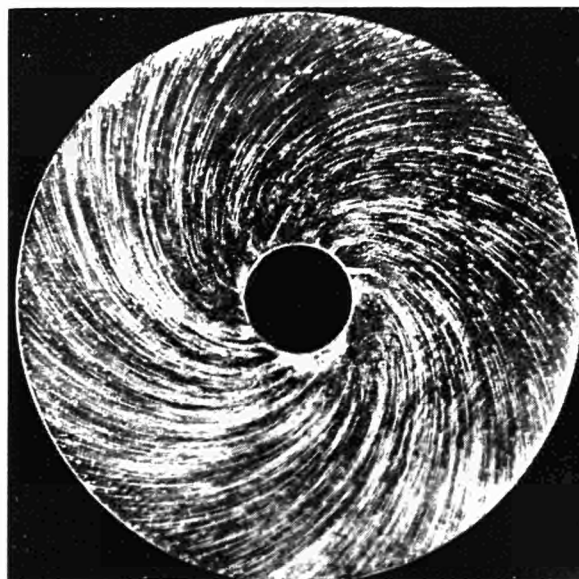


Abb. 2c — Aufprallkorrosion (schematisch)



— 1 cm

Abb. 2d — Strömungsabhängige Korrosion an einer rotierenden Scheibe

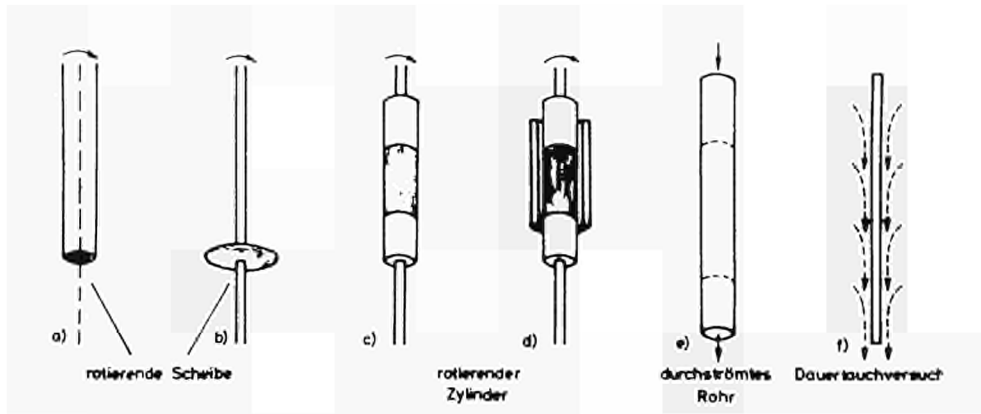


Abb. 3 — Prüfmethode auf Transporteinfluss

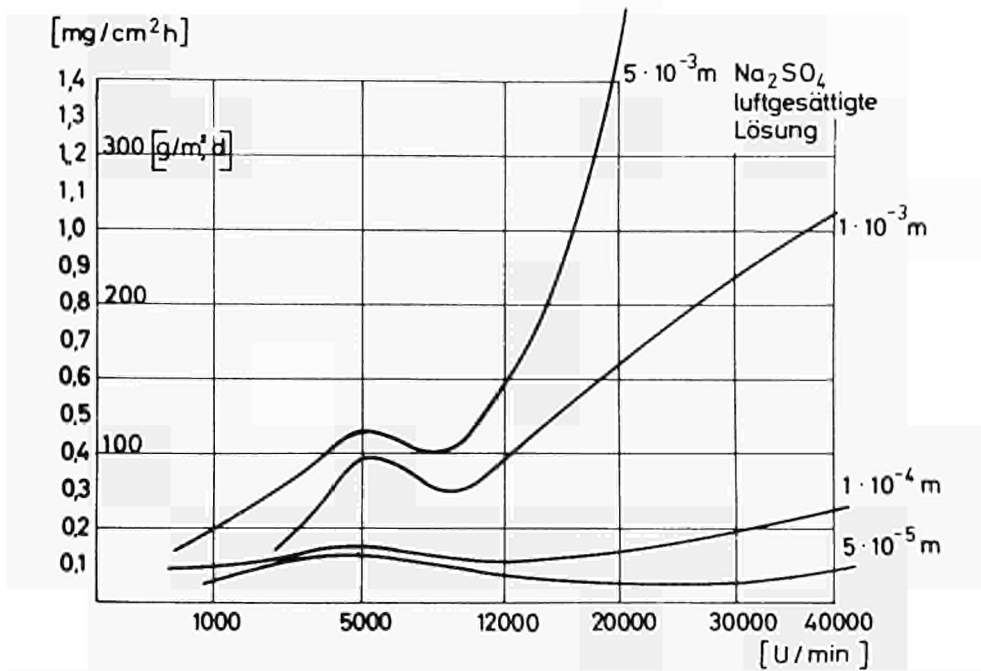


Abb. 4 — Korrosion von C-Stahl in luftgesättigten Lösungen bei 70 °C (rot. Scheibe: Ø = 5 mm)

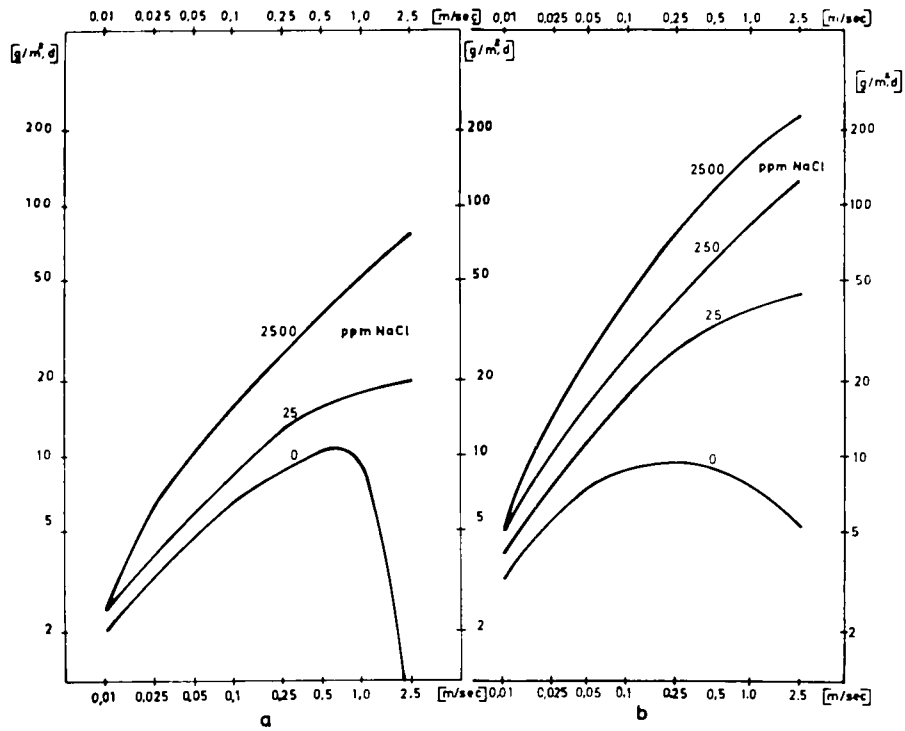


Abb. 5 — Korrosion von C-Stahl in chloridhaltigen Medien im durchströmten Rohr bei 25 °C (a) und 55 °C (b) (Nach Butler und Stroud (27))

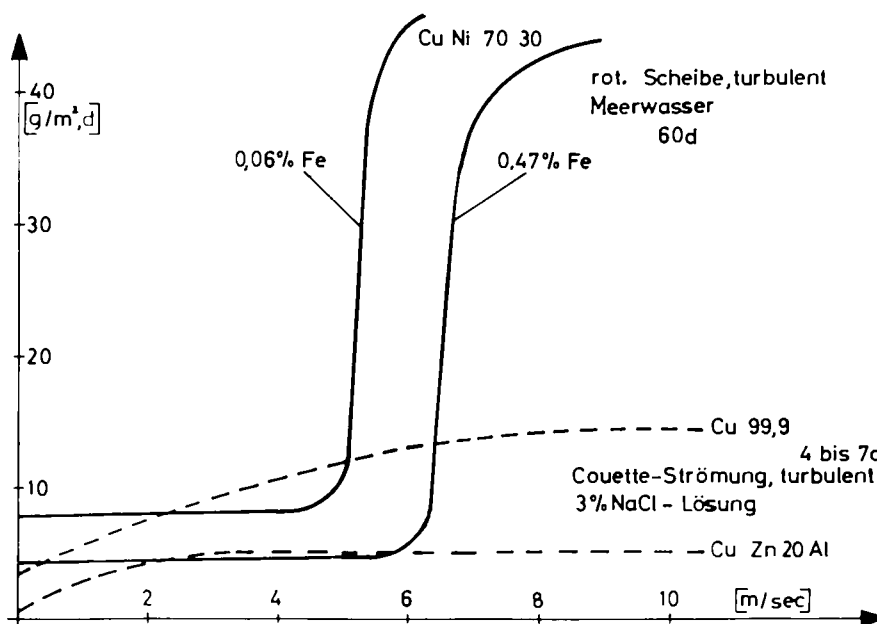


Abb. 6 — Korrosion verschiedener Metalle in Meerwasser (nach LaQue (35) und Wranglén (29))

**Beiträge und Stellungnahmen der Kongressteilnehmer
Communications et interventions des participants
Comunicazioni e interventi dei partecipanti
Bijdragen en gedachtenwisseling van de congresleden
Delegates' papers and comments**

Intervento del sig. Roberto PIONTELLI

Per i fenomeni illustrati dalla figura 2 d e dal documentario, che abbiamo ora ammirato, l'interpretazione del dottor Heitz è :

« the spread of corrosion in the direction of flow must be due to a reaction between the corrosion products and the metal ».

Si tratterebbe cioè di una specie di fenomeno epidemico, che si propagherebbe, a partire da centri isolati di attacco, i cui prodotti di corrosione innescherebbero l'attacco in altri.

Le immagini mostrate dal dottor Heitz mettono effettivamente in evidenza che la corrosione, almeno all'inizio e nell'intervallo di velocità studiato (400 r.p.m., cioè abbastanza basso per rendere improbabili effetti di cavitazione), ha carattere locale ed i centri di attacco sono allineati secondo le tracce, sul piano del disco, delle traiettorie del fluido relative al disco stesso.

D'altra parte, un fenomeno morfologicamente analogo si presenta ad esempio nella deposizione catodica di cadmio su rame, che si effettua pure in forma di nuclei staccati, allineati secondo spirali analoghe. In questo caso, sembra difficilmente ammissibile un'interpretazione del tipo proposto dal dottor Heitz.

A mio avviso, quindi, si dovrebbe pensare in entrambi i casi al fatto che le traiettorie stesse condizionano il « mass transfer ».

Antwort von Dr. E. HEITZ

Ja, ich glaube, daß das richtig ist. Die Analogie zur kathodischen Abscheidung verläuft bestimmt nach ähnlichen Mechanismen und zwar derart, daß ein bevorzugtes Wachstum in der zweiten Dimension in Richtung der Strömungslinien stattfindet. Wir wollen diese phänomenologischen Untersuchungen auf Systeme mit sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten ausdehnen, und zwar verwenden wir dazu eine Couette-Strömung in Form einer koaxialen Zylinderströmung mit der Strömungsgeschwindigkeiten bis zu 50 m/sec erreicht werden sollen. Solche Strömungsgeschwindigkeiten sind natürlich bei der rotierenden Scheibe unmöglich.

Intervention von Dr. A. BAUMEL

Ein Stahl, der in einem Medium passiv ist, bleibt doch passiv, auch wenn sie noch so schnell rotieren? Habe ich das richtig verstanden, daß er nur unter Zugabe von Scheuermitteln aktiv wird?

Entgegnung von Dr. E. HEITZ

Es gibt Fälle aus der Praxis der chemischen Industrie, wo ein in Salpetersäure passivierter Stahl bei sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten aktiv wurde, und zwar in Abwesenheit von Festkörperpartikel. Man muß das etwa so erklären, daß bei sehr hohen Geschwindigkeiten die mechanischen Scherkräfte auf der Passivschicht so groß werden, daß die Schichten abgerissen werden und die Ausheilgeschwindigkeit nicht mehr ausreicht, um eine Repassivierung zu ermöglichen. Unter normalen Beanspruchungen ist ein Strömungseinfluß im Sinne einer Erosionskorrosion nicht bekannt.

Contribution by Mr L.M. WYATT

I found Dr Heitz's paper on flow rate corrosion in aqueous media most interesting and stimulating, but I consider that there are quite important omissions. Perhaps the most significant example of corrosion associated with flow is that of "On Load Corrosion" in boiler tubes.

When in a natural circulation boiler locations exist where the flow is low or stagnant, and the heat transfer high, then the removal of fluid by evaporation concentrates suspended and dissolved solids to a point at which the rate of growth of magnetite increases from the normal 50 m in 30 years to 1 cm in a week and penetrates the tube. This is an example of the bad effects of low rates of flow.

I am surprised also to find that there appears to be no mention of mass transfer effects on aqueous solutions. These are well known with metallic coolant, of sodium or niobium, and bismuth on steel where the coolant dissolves the metal at a high temperature and deposits it at a low.

Probably the best known example in aqueous solutions is the dissolution of calcium carbonate in underground caverns and its reprecipitation as stalagmites, but the effect has also been observed in conventional and nuclear boilers where copper and nickel may be dissolved from condenser, fuel heater or reheater tubing and deposited at points where the pressure is reduced, at nozzles, coolant channel intakes or on *tubnic* blades.

The effect of erosion on corrosion has been observed in very high heat transfer nucleate boiling, and it may be that *tubnic* blade erosion is really corrosion assisted by erosion. The best material to resist it is stallite which as well as being hard is also highly corrosion resistant.

Contribution by Mr G. BOMBARA

Centro sperimentale metallurgico
Roma

Flow-rate, the effect of which has been so well analyzed by Dr Heitz, actually in heat exchange systems such as those involved in desalting plants is of course a major factor, if not the main factor.

As to the diagrams in fig. 6 of Dr Heitz's report let me observe that actually also the curves obtained by Wranglen on Cu and on CuZn 20 Al show a certain change in slope at definite flow-rates.

There is of course a great influence of the type of experimental model on the corrosion behaviour especially in relation to the rupture of the protective film. However, I think that experimental systems with a channel flow, being more similar to the case of tube exchangers, are more suitable to investigate on the relevant material than the other systems such as the rotating disk or cylinder, or the jet flow.

Prof. I.L. ROSENFELD
Academy of Sciences
Moscow (USSR)

Local Corrosion of Stainless Steels

The stainless steels which are commonly distinguished for high uniform chemical resistance have one essential drawback: under certain conditions which are determined in some cases by the unfavourable structure of the alloy and in the other cases, by a peculiar composition of the corrosive medium the stainless steels are liable to intensive local corrosion. The experience proves that the chemical equipment made of stainless steel often fails not because of the uniform corrosion but because of the local (pitting and crevice) corrosion. The local corrosion prevents wide application of the stainless steel in the ship-building industry, sea water distillation plants, and some branches of the chemical industry. Despite its great scientific and practical significance, this problem has been elaborated but slightly and only in the latest time the interest towards this problem has grown up again (1-36).

Pitting Corrosion

The pitting corrosion originates provided that there is an activator in the electrolyte and the system gains a certain positive potential. The latter may be caused either by the presence of the oxidants in the solution or by the anodic polarization. Let us consider the basic regularities of the pitting corrosion origination and development in both cases.

Pitting Corrosion at Self-Dissolution

Effect of Oxidant and Activator Concentration on Stainless Steel Pitting Corrosion

The dependence of the stainless steel susceptibility to pitting corrosion and of the rate of the corrosion development on the oxidant concentration is shown in fig. 1a. First, with the increase of the solution oxidizing ability, the susceptibility of the stainless steel to pitting corrosion becomes greater. The average and maximum depth of the corrosion also increases. However, at a definite concentration of the oxidant the susceptibility of the stainless steel to pitting corrosion and the average depth of the corrosion become less. Only few corrosion centers remain on the surface wherein the rate of corrosion continuously increases with the rise of the oxidant concentration.

The pit formation factor which is actually the ratio of the average depth of the pittings to some conventional depth (which is calculated at the assumption that the corrosion is uniform and which indicates the local nature of the process drops with the increase of the solution oxidizing ability.

When rising the concentration of the activator (fig. 1b) the susceptibility of the steel to pitting corrosion as well as the average rate of the process increase (similarly to the case of the oxidant concentration rise) only to a certain limit after which they begin dropping. The pit formation factor which changes by a complex law in the strongly oxidizing media continuously drops in the given case with the rise of the chloride concentration.

With increase of the activator concentration the total anode current continuously grows up while with increase of the oxidant concentration it passes through the maximum. As the oxidant

concentration becomes greater, the average density of current in the pittings continuously increases, being particularly high at small values of the oxidant concentration.

If we draw a comparison between the two types of the electrolyte, we shall come to a conclusion that the susceptibility of the steel to pitting corrosion is much higher in the electrolytes with large concentration of the oxidants than in the electrolytes with large concentration of the activators.

It is worthwhile mentioning that despite the different nature of the activator and oxidant, they behave in a similar manner: at low concentrations they increase the number of the corrosion centers and the rate of the pitting corrosion development, at high concentrations they decrease these values.

Let us check the development of the pitting corrosion with time. Fig. 1c shows the change of the total anode current and of the pit formation factor with time. As it is seen, the current grows up and the pit formation factor becomes less. Since the total anode current (i_a), pit formation factor (K), pitting total area (S), pitting radius (r) and their conventional depth (δ) are interconnected by the relationship:

$$i_a = \frac{Fn\gamma r}{tAK}$$

$$S = \frac{3}{2} \frac{\delta}{r}$$

we may calculate the average density of the current in the pittings and the law for variation of the current density with time:

$$i = \frac{Fn\gamma r^2}{3\delta ktA}$$

The obtained results prove that the pitting total area grows up with time in accordance with the linear law while the current density drops in accordance with the exponential law (fig. 1c). The total area of the pittings comprises a negligible value of about $5-30 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{cm}^2$. The average density of the current in the pittings at first comprised about $700 \text{ mA}/\text{cm}^2$ while at the end of the experiment it reduced to $35 - 40 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

Pitting Corrosion at Anode Dissolution

Galvanostatic Polarization

The main data which characterize origination and development of the pitting corrosion at anode polarization are presented in fig. 2.

As distinguished from the case of the oxidant, at the anode polarization we do not trace the decrease of the number of the originating pittings with the rise of the current density though the values of the current density which are obtained on the account of the oxidant reduction (about $10^{-3} \text{ mA}/\text{cm}^2$) have been exceeded. The dependence of the number of the originating pittings on the current density is described in the logarithmic co-ordinates by the equation of the straight line with the tangent of the inclination angle equal to unity (fig. 2a). This indicates to the fact that the susceptibility of the steel to pitting corrosion is directly proportional to the current density:

$$N = ai^1$$

At the anode polarization the average depth of the pittings increases with the rise of the current density very slowly and at a certain value of the density ($0.5 \cdot 10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$) the depth of the pittings starts decreasing (fig. 2b). This is explained by the fact that with the rise of the polarizing current density the ever growing number of the originated pittings is being passivated with time

and these pittings stop functioning. The dual function of the anode polarization is displayed: on the one hand, it promotes activation of metal in many centers, on the other hand, it adds to passivation of metal in these centers.

With increase of the current density the pit formation factor is considerably reduced. In the logarithmic co-ordinates this relationship is described by the equation of the straight line with the tangent of the inclination angle equal to -1 , and hence:

$$K = a' i^{-1}$$

So far as the average current density in the pittings is concerned, it does not depend on the density of the polarizing current which distinguishes it from the case of self-dissolution (fig. 2c). The average radius of the pittings changes with time in accordance with the exponential function:

$$r = a' \tau^n \text{ (at } n = 1/3\text{)}$$

As the shape of the pittings is semi-spherical, the total area of all the pittings may be determined by the following relationship:

$$S = 2\pi r^2 N = 2\pi N (a' \tau^{1/3})^2 = a'' \tau^{2/3}$$

The current density is determined by:

$$i_a = \frac{I_a}{S} = \frac{\text{const.}}{a'' \tau^{2/3}} = a''' \tau^{-2/3}$$

In other words, at the galvanostatic polarization the density of the current in the pittings grows up in accordance with the exponential ($n = -2/3$).

It is worthwhile mentioning that at the self-dissolution the rate of the current density decrease is less ($i_a = a_1 \tau^{-1/2}$).

Potentiostatic Polarization

At the potentiostatic polarization a gradual shift of the potential to the positive side makes it possible to determine the critical value of the potential (point A in fig. 3a) after which the current sharply increases (section AB). This potential is considered to be the pitting formation potential. The further shift of the potential to the positive side results in the rise of the anode current (section BC) so that it becomes possible to establish a linear relationship between the logarithm of the current density and the potential with an inclination of:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \log i} = 90 - 100 \text{ mV.}$$

Such an inclination of the Tafel curve is close to the theoretical inclination for actively dissolving metal which evidently indicates to the fact that there are no noticeable ohmic drops of the potential in the pittings at least in the initial stage of the process. If the critical potential is passed over and the electrode polarization is started at more positive potential (e.g. at + 0.6 V) when there are not yet ready pittings on the electrode, the anode current will be greater at one and the same value of the potential than in the event when the pittings are already available on the surface (compare points E and D). Molybdenum steel is activated at more positive potential, however when the pittings have been already originated the polarization of the electrode is less:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \log i} = 60 \text{ mV} \right)$$

than of steel 1X18H10T.

Thus, there may be traced three stages in the origination and development of the pitting corrosion: in the first stage the intensive polarization of the electrode is observed until the activation potential is reached; in the second stage characterized by the pitting origination the polarization

is practically absent; and finally, in the third stage, during active dissolution of the electrode the polarization grows up again but it is not more intensive than in conventional systems. The investigation of the dependence of the steel pitting formation potential on the concentration of chloride and pH has shown that with the decrease of the chloride concentration the pitting formation potential (φ_a) is displaced to the positive side. The potential changes linearly with the logarithm of the chloride concentration:

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial C} \cong 0.160\right) :$$

$$\varphi = a - b \cdot \log C_{Cl^-}$$

where $a = 0.380$ and $b = 0.160$ V.

There is also a linear dependence of the activation potential on pH. For 0.1 M solution of sodium chloride we have:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \text{pH}} = 0.030$$

$$\varphi_a = a' + b' \cdot \log \text{pH}$$

at $a' = 0.40$ and $b' = 0.030$. As it is seen, the activation potential for stainless steel X18H10T is more sensitive to the change of the chloride concentration than to the change of the hydrogen ion concentration. At the potentiostatic polarization the average depth of the corrosion (r) changes with time as shown by the curve in fig. 3b. The pit formation factor is effectively reduced (fig. 3c).

The revealed decrease of the current density in the pittings with time is evidently common for all the kinds of polarization. During the potentiostatic method, i.e. when keeping the potential at a constant level, the current density in the pittings also effectively drops with time (curve 2, fig. 3d) despite a noticeable rise of the anode current:

$$I_a = a^{IV} \tau^{1/2}$$

(fig. 3d). The current density changes in accordance with the law:

$$i_a = a^V \tau^{-0.6}$$

At the beginning of the experiment the current density comprised about 500 mA/cm² but at the end of the experiment it reduced to about 75 mA/cm².

Crevice Corrosion

The crevice corrosion is another type of the local corrosion which affects the stainless steels. The crevice corrosion often leads to failure of the chemical equipment and instruments or disturbs normal operation of the metering devices, valves, etc. The crevice corrosion has been thoroughly discussed in our publications (21-22) and therefore we shall consider only the problems which are essential for understanding the mechanism of the pitting corrosion.

Fig. 4a shows the dependence of the rate of corrosion and of the depth of pittings on steel 1X13 on the width of crevice. As it is seen, the less is the width of the crevice (up to a certain limit), the more is the damage of the steel.

If the metal sample located in the crevice is brought in contact with the sample freely washed by the electrolyte (which is commonly found in practice), the destruction of the metal in the crevice will be intensified, the degree of the metal destruction increasing with the increase of the area of the metal freely washed by the electrolyte.

The investigation of the electrode potentials has proved that a marked difference is developed

with time between the potential of the metal in the crevice and the potential on the open surface. The potential of the metal located in the crevice becomes with time ever more negative (fig. 4b). This will cause the development of a powerful element generating relatively high current (fig. 4c).

Such effective shift of the metal potential in the crevice to the negative value might be logically explained by consumption of oxygen in the absence of which the stainless steels cannot retain their passive state. However the experiments prove that even the most great difference in the oxygen content cannot ensure in the system the development of such high currents. Evidently, there are some attendant circumstances. These are the hydrolysis process and the process of electrolyte acidification in the crevice. As the metal in the crevice has more negative potential, it begins functioning as an anode which is accompanied by the acidification of the corrosive medium. A small volume of anolyte in the crevice results in relatively rapid saturation of anolyte with the products of anode dissolution, hydrolysis and acidification of the electrolyte. The calculation proves that even at low currents pH may reach 2 or 3 units.

Thus, the difference in the oxygen content is only the original reason which shifts the potential to the negative value while the stable functioning of the primary cell is ensured mainly by the acidification of the corrosive medium. Herefrom the conclusion may be drawn that the basic requirement to the material intended for construction of the equipment and instruments featuring clearances and crevices is low sensitivity to variation of medium pH. Our investigations show that these properties are possessed by the steels with high content of chromium and molybdenum. The real corrosion diagram plotted for a typical case of the crevice corrosion (fig. 4d) has shown that the anode dissolution of metal in the crevice goes on without any noticeable anode polarization. With the increase of the area of the metal freely washed by the electrolyte the cathode polarization becomes less which should cause a current increase. Despite the presence of a narrow crevice (0.05 mm) the system has got to be completely polarized.

The analysis of the described material proves that when the system is characterized by a non-uniform access of the electrolyte to the stainless steel, the sections whereto the access of the electrolyte is difficult are functioning as anodes. In this respect the crevice and pitting corrossions have much in common.

Effect of Steel Composition on Susceptibility to Pitting Corrosion

The susceptibility of the stainless steels to the pitting corrosion may be revealed both by the chemical and electrochemical methods. Table 1 contains the data obtained under self-dissolution conditions.

As the table shows, the minimum number of the pittings is traced on the steel alloyed with 3 % molybdenum. The maximum number of the pittings is found on the steel containing 13 % chromium.

The conventional depth of corrosion increases in the same sequential order. The maximum pit formation factor is displayed by the steels alloyed with molybdenum or chromium (27 % chromium) while the minimum pit formation factor is shown by the chromium steels with low content of chromium (17 and 13 % chromium).

So far as the average depth of the pittings is concerned, the molybdenum steels are also distinguished. With respect to the maximum depth of the pittings revealed on the steel surface, the greatest resistance is displayed by the steels alloyed with molybdenum, then the steel with 27 % chromium, and finally the steels with low content of chromium and steel 1X18H10T. Commonly, the steels stabilized with niobium are more liable to pitting formation than the steels alloyed with titanium (compare steels Nos. 3 and 5). The similar conclusion has been drawn by Shvenk. (9) If we arrange the steels in accordance with their liability to pitting corrosion with due respect to all the factors, we shall have the following series: 1X13 > X17 > X18H11 > X18H15M2 > 1X18H10T > X28 > X18H12M2T > X18H12M3T.

Table 1

Susceptibility of Stainless Steels to Pitting Corrosion

Electrolyte : 3 % NH₄Cl + 2 % FeNH₄(SO₄)₂ · 12H₂O
 Temperature —30 °C. Time – 60 min. n = 100 rpm

No.	Steel grade	N	Pitting depth, microns		K	P X 10 ⁻³ , g/cm ²	δ
			h _{av}	h _{max}			
1	18H12M3T	7	220	220	1956	0.057	0.075
2	X28	31	310	370	713	0.230	0.290
3	X18H12M2T	33	230	310	590	0.210	0.260
4	1X18H10T	66	270	480	237	0.600	0.760
5	X18H15M2G	134	220	370	199	0.580	0.740
6	X18H11G	175	270	420	162	0.880	1.110
7	X17	266	200	390	129	0.820	1.030
8	1X13	600	270	400	76	1.860	2.360

NOTE : X – chromium; N – nickel; M – molybdenum; T – titanium; G – niobium; N – number of pittings per 1 dm²
 δ – conventional depth of corrosion, microns; h_{av} – average depth of pitting corrosion; h_{max} – maximum depth;
 K – pit formation factor; P – weight loss, g/cm².

It is worthwhile mentioning the behaviour of steel X28 which comes close to the molybdenum steels by its liability to the pitting corrosion. This is well consistent with the results obtained in our earlier works (20) wherein it has been shown that chromium is the most effective element in the stainless steels which prevents from the activation effect of chlorine ions both at pitting and crevice corrossions.

Along with molybdenum, a favourable effect is offered by silicon. We have investigated the steel alloyed with 2.0 - 2.5 % silicon and 0.1 % nitrogen which has been added to ensure the austenitic structure. This steel has proved to be more resistant than the molybdenum steel (3 % molybdenum).

The favourable effect of molybdenum, chromium and silicon may be also revealed by the electrochemical method of anode charging (21-36) suggested by us to reveal the liability of the stainless steels to pitting corrosion (fig. 5). In this method the periodical fluctuations of the potential are associated with the activation and passivation of the alloy, each lower peak corresponding to the origination of a new pitting, and each upper peak to the beginning of its passivation. The width of the upper peaks characterizes the time during which the pitting is in the active state while the width of the lower peaks characterizes the time during which the metal is in the passive state. The lower limit of the potential shift characterizes the ability of the alloy to resist the activation effect of chlorine ions. Thus, the liability of the alloys to the pitting corrosion may be characterized by the frequency of the potential fluctuation, by the lower level of the potential (in the positive section) and by the activation potential.

As it is clear from table 2, addition of molybdenum and increase of its concentration result in lower number of the surface pittings and in shifting the lower limit of the potential fluctuation to the positive side.

The molybdenum steels are distinguished also for the activation potential: on a conventional steel of the 18/8 grade the first pitting appears approximately at + 0.32 V while on the molybdenum steel with 2 % molybdenum it appears at + 0.4 V and on the steel with 3 % molybdenum, at + 0.62 V.

These data refer to the case when the alloy is on the boundary of the active-passive state so they characterize the degree of the alloy passive state and their ability to resist the activation effect of chlorine ions.

Table 2

Alloy	Number of pittings per min.	Region of potentials wherein alloys is activated
X18H9T	11-14	0.95
X18H12M2T	6-7	1.05
X18H12M3T	4-5	1.25

As it has been proved by our experiments, the stable pitting corrosion of the alloy is ensured not only by the critical value of the potential but also by the minimum density of the current which is specific for each alloy.

This is ensured by the dual nature of the anode polarization. Any shift of the potential beyond the stationary values increases, on one hand, the degree of the surface oxidation which hampers activation of the steel surface by chlorine ions and facilitates, on the other hand, adsorption of chlorine ions and hence displacement of oxygen. At low current densities the passivation effect of oxygen is prevailing and hence chlorine ions cannot activate the metal in spite of the fact that the potential is much higher than the pitting formation potential.

The charging curves may be employed to determine whether the metal has been subjected to pitting corrosion or not. During periodical fluctuations of the potential, short time period during which the metal is in the active state, and gradual change of the potential after the current is discontinued, there are no steadily functioning pittings on the surface of the alloys (fig. 5a). The charging curves are shown in the fig. 5b and 5c for the cases when pittings act only for some time; afterwards the metal in the pittings gets passive. In fig. 5b the current is switched off when the metal is active, in fig. 5c — passive. In the presence of the steadily functioning pittings we obtain a typical curve presented in fig. 5d. This curve is characterized by a continuous stay of the metal in the active state, spontaneous drop of the potential after disconnection of the anode current and subsequent upgrading of the potential.

The last leg of the curve is of a particular interest as it lights up some problems. The spontaneous drop of the potential may indirectly speak in favour of the ohmic nature of the polarization at a stage when the pittings have been already developed. In the absence of the steadily functioning pittings there is no spontaneous drop of the potential which is commonly characteristic of the polarization caused by the kinetic difficulties (see fig. 5a and 5b). The shift of the potential to the positive position after its spontaneous drop is indicative of the fact that the metal in the pitting is capable of being intensively passivated despite the aggressive nature of the medium in it. This may be proved by direct experiments. Fig. 5e shows a charging curve which has been plotted under the conditions when the polarization has been stopped every 15 minutes (the instants of polarization disconnection and connection are shown by arrows).

After the first operating cycle a certain number of steadily functioning pittings have been developed on the surface of the alloy ($N = 40$). One may suppose that in the second operating cycle during application of the anode current these pittings will be further developed. But this is not the case. Immediately after disconnection of the current these initial pittings got passivated and stopped functioning. Quite new pittings appeared in the second operating cycle ($N = 84$). It got to be more difficult to activate the initial pittings than to develop the new ones.

The pitting formation potentials (V) and critical current densities (mA/cm^2) for steady functioning pittings on various stainless steels (solution — 0.1 H. NaCl; pH = 7) which we have obtained from the charging curves are given in table 3.

The data are well consistent with the pitting formation potentials determined by the potentiostatic method (see the last column in table 3). In the course of transition to high-alloyed steels, especially to the steels with high content of molybdenum and silicon, the pitting formation potentials are shifted to more positive values and the critical currents which cause stable functioning of the pittings become greater.

Table 3

Steel grade	Pitting formation potential (according to charging curves)	Critical current densities	Pitting formation potential obtained by potentiostatic method
1X13	+0.25-+0.30	3	0.275
X17	+0.25-+0.38	5	0.400
X28	+0.65-+0.75	10-100	0.775
1X18H10T	+0.45-+0.60	5-10	0.550
0X21M5T	+0.55-+0.60	3-5	0.600
1X18H12M2T	+0.75-+0.85	10	0.825
1X18H12M3T	+1.40-+1.50	10-100	1.275
1X18H12M2C2	+1.40-+1.60	10-100	1.250

Pitting Corrosion Mechanism

To determine the mechanism of the pitting corrosion, it is important not only to know the final results of the process but also to have an opportunity to check the development of the process with time without disturbing the natural course of the process.

Unfortunately, the electrochemical features of behaviour of separate spot anodes functioning on the passive surface (cathode) are almost not investigated. This is explained by the complex nature of the system and by the lack of the experimental and theoretical methods for determination of the rate of metal dissolution directly in the functioning pittings. (1)

In one of our publications (25) a new method of pitting corrosion research is described which makes it possible by reference to the strength of the electrical field in the electrolyte above the functioning pittings to determine at any time instant the currents dripping from the pittings, true densities of the current in the pittings and distribution of the anode and cathode currents on the metal surface subjected to the pitting corrosion.

Fig. 6a shows the strength of the electrical field in normal (a) and horizontal (b) directions over one of the pittings. As in the homogeneous electrical field the vector of the current density at given point (i') equals the product of the field strength (E) by the specific conductivity of the medium (X):

$$i' = \frac{\Delta V}{\Delta l} X = E X$$

and the total current is determined by the relationship:

$$i' = \frac{X}{\Delta l} \sqrt{\Delta V^2 n + \Delta V^2 h}$$

then it becomes possible to determine the distribution of current over the pitting by measuring the electrical field strength (fig. 6b).

In order to determine the total anode (I_a) and cathode (I_k) currents, let us calculate by the method of approximate integration the volume of the bodies whose cross-sections are shown in fig. 6b (ABC, 2ADE):

$$I_a = \sum_I^{IV} F(i'_{a_1} + i'_{a_2} + \dots + i'_{a_n})$$

$$I_k = \sum_I^{IV} F(i'_{k_1} + i'_{k_2} + \dots + i'_{k_n})$$

where F — elementary section of figure base.

(1) The data on this problem available in the literature refer to the models of artificial pittings (3, 14, 23, 24).

Thus, having the curves for distribution of current in the electrolyte over the pitting, we may calculate the current dripping from the pitting at any time instant.

This method provides wide opportunities for investigation of the pitting corrosion on mechanism and for determining the general regularities of behaviour of a complex electrode.

By research of the field strength in the electrolyte (fig. 6c) it has been established that even after the elapse of 30 - 60 seconds the surface sections are revealed wherefrom the current starts dripping. As the observations show, the most of the pittings are originated at the initial moment. Further on the pittings do not practically originate. This is explained by the fact that each initial pitting functions as a spot protector which strongly reduces the opportunity of pitting origination in other places.

At the initial time the dissolution of the metal in separate pittings is performed at comparable rates. Gradually, the development of the process is stopped in many pittings. In other pittings the current drop alternates with its sudden growth, etc. As a result, only a small number of active pittings remains on the surface. This proves the above-mentioned idea that the metal in the pittings may be passivated despite the presence of highly aggressive medium in them.

The time variation of the anode current density in the electrolyte over one of the investigated pittings is presented in fig. 6d. As it is seen, the boundary of the current direction variation A_n remains constant which is explained (as it will be shown below) by the development of the process in a relatively enclosed region under the film. The maximum current density which is registered above the pitting centre grows up with time. Having the curves for distribution of current in the electrolyte, let us compute by means of equation (13) the total current dripping from the anode for any time period (fig. 6e, curve 1). For comparison reason, the figure shows the similar curve obtained by the method of gravimetric measurements (curve 1'). As it is seen, the curves agree with each other. As we determine the rate of metal dissolution on the basis of the electrochemical characteristics, this may be considered as a direct proof of the electrochemical mechanism of the process. This was first confirmed by Evans et al (26) on the example of ferrum corrosion at the water-line.

The electrochemical measurements have proved that the dissolution of the metal in pitting becomes slower with time which indicates an appearance of the diffusion limitations. The time variation of the anode current dripping from the pitting is described by the exponential function with exponent $n = 0.45 - 0.5$:

$$J_a = K \tau^n$$

As it has been established, the change of the pitting radius with time is described by the equation:

$$r = K' \tau^n$$

Bearing in mind that the amount of the current flowing across the pitting during the given time period is proportional to the volume of the dissolved metal, we may determine the law for variation of the current with time:

$$I_a \tau = K'' V = K'' \frac{2}{3} \pi r^3 = K''' (\tau^{1/2})^3 = K^{IV} \tau^{3/2}$$

$$I_a = K^{IV} \frac{\tau^{3/2}}{\tau} = K^{IV} \tau^{1/2}$$

Thus, the current dripping from a pitting should increase with time in accordance with the exponential law with the exponent of $n = 1/2$ which is actually observed (fig. 6e).

Having the data on the current dripping from the pitting and on the pitting surface (area), we may calculate the true density of the current in the pitting. Considering the equations, we have:

$$i_a = \frac{I_a}{S} = \frac{K \tau^{1/2}}{[K' \tau^{1/2}]^2} = K \tau^{-1/2}$$

From the relationship it follows that the current density in the pittings must drop with time by the exponential law with the exponent of $n = -1/2$. Fig. 6e shows the experimental curve for variation of the current density in the pitting with time (curve 2) obtained by the electrochemical method. At it is seen, the predicted regularity has been confirmed. The current density in the pitting greatly changes with time despite the general opinion on establishment of constant current density in the pittings (10, 27). At the initial moment (after the elapse of 3 min) the density of the dissolution current in the pitting is relatively high (about 0.4 A/cm^2 as compared to $1.0 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ for the rate of steel dissolution in the passive state) while after the elapse of one hour it is reduced to $0.06 - 0.08 \text{ A/cm}^2$.

The investigation of the field strength makes it possible to explain the kinetic features of metal dissolution in the pittings either. The typical curve for pitting distribution (fig. 1d) which has been earlier obtained by us (28-30) could be interpreted in two ways: first, it may be assumed that all the pittings function during the whole of the time period but the dissolution of the metal in these pittings goes on at different rates; secondly, such a distribution of the pittings may have place when some of the pittings gradually stop functioning. The investigation of the field strength over various pittings makes it possible to draw a conclusion that mainly the second mechanism is realized during the pitting corrosion which is associated with metal passivation in the pittings and with a gradual discontinuation of the dissolution process in the most of the pittings. In connection with this it is interesting to find out if the "all or nothing" principle is actually not realized during the pitting corrosion and what are the reasons for a stable operation of the pitting-passive surface system which is generally unstable. (8) The obtained results make it possible to state that the "all or nothing" principle is realized in the most cases. In the long run, the metal in the most of the pittings obtains the potential specific for the passive surface and only in few centres the potential remains active. Thus, this principle is not realized only in a small number of pittings and we must make it clear what are the reasons for their stable operation. By the opinion of Frank (8) this may be explained by the presence of considerable ohmic drops of the potential in the pitting.

By use of the microcapillary tubes of 30 microns in diameter and sensitive electronic equipment we have managed to measure the potential directly in the pitting (fig. 7a). It has happened that there is a constant difference of potentials (about $75 - 100 \text{ mV}$) between the metal potential in the pitting and the potential measured over the pitting. However, taking into consideration large currents dripping from the anode we cannot assume that there is a considerable ohmic resistance inside the pitting. If we assume that the current dripping from the pitting equals $0.3 - 0.4 \text{ mA}$, then the pitting resistance equals approximately $250-300 \text{ ohms}$. However it should be noticed that the difference of potentials measured above may be ensured also by the marked difference in the composition of the corrosive medium inside the pitting and on the open surface which is explained by the specific nature of the stainless steel pitting corrosion. An idea has been stated in our publications (28-33) that the stainless steel pitting corrosion should be considered as a peculiar kind of the crevice corrosion and should be interpreted on the basis of the theoretical conceptions developed by us together with I.K. Marshakov. (22, 34) These peculiarities ensure stable functioning of the pitting.

Commonly (35) the pitting is considered as a relatively deep open spot-like destruction of the alloy. However, our observations show that the pittings originating on the stainless steels in various electrolytes are actually closed centres of corrosion. Chlorine ions penetrate under the film or under the surface layer of the metal so that the corrosion process goes on in the closed region. At this nature of the process development the diffusion of the passivator required to maintain the passive state the pitting becomes hampered. Additionally, rapid differentiation of the surface into anode and cathode sections prevents penetration of the passivator (F^{3+}) into the pitting and contributes to transfer of the activator (Cl^-) into it. Thus, even from the moment of its origination the pitting is actually a peculiar crevice wherein (due to insufficient access of the passivator) favourable conditions are provided for high-rate development of mainly anode processes. A direct proof of the suggested mechanism of the pitting corrosion would be provided by discontinuation of the corrosion when ensuring similar access of the electrolyte to the pitting and to the rest of the surface.

The experiments actually prove that if we remove the roof of the pitting, the metal in the pitting will immediately begin to passivate, the potentials will get equalized (fig. 7a) and the pitting will stop generating the current which is clearly shown by the field strength curves (fig. 7b). The investigation of the influence of various anions on the stainless steel pitting corrosion indicates to the adsorption nature of the chlorine-ion activation effect. The data on the ability of various inhibitors to prevent pitting corrosion obtained by the anode charging method (20) show that there is no direct connection between the oxidizing properties of the anions and their inhibition effect (table 4).

Table 4

Ultimate Ratio of Inhibitor to Activator (In/Cl') at which Pitting Corrosion of Steel 1X18H9T is precluded

Inhibitor	Chromate	Nitrate	Perchlorate	Chlorate	Sulfate		
pH	8	7	7	7.5	2	7	12
In/Cl'	6-7	0.4	2.0	0.5	2	10	2

Moreover, as it has been first established by us (36) the sulfate ions which do not possess oxidizing properties and do not form sparingly-soluble compounds with the components of the stainless steel are also capable to prevent the pitting corrosion of the stainless steel. It is worthwhile mentioning that in the acid electrolytes the sulfates are more effective than in the neutral electrolytes.

The nitrate-ions which possess much less oxidizing ability as compared to chromates prove to be more effective. Herefrom it follows that the inhibiting mechanism is evidently caused not by the ability of the anion to restore the oxide film but by its ability to adsorption and displacement of more aggressive ions from the surface. This has been convincingly shown in one of our works involving the use of labelled chlorine. (20) In the presence of sulfate ions, nitrate ions and hydroxyl ions, chlorine is completely displaced from the surface of the electrode.

Some words about the place of pitting origination. It is a general opinion that on the surface of the stainless steels there is a limited number of the points (defects of the structure) wherein the pitting may appear. (2) However, our investigations have proved that it is not quite the case. Though the sections with the faulty structure are in fact primarily activated, the pittings may originate practically at any place. Special experiments which involved opening of the initially originated pittings and dipping of the sample into the electrolyte anew have shown that the number of pittings on the surface may be very large. The number of pittings continuously increased as we opened initially originated pittings (fig. 7 c). Evidently, the most important factor is that the affinity of oxygen to metal be non-uniform at all the sections. Hence, on the surface of the metal there are a lot of centres sensitive to pitting corrosion but the new pittings are not produced due to the protective effect of the earlier originated pittings.

The material described above makes it possible by our opinion to propose the following mechanism of the stainless steel pitting corrosion: the activation or passivation of the stainless steel surface is determined by the competing adsorption between oxygen and inhibitor, on the one hand, and chlorine ion, on the other hand. As the affinity of oxygen to the metal is different at various sections of the alloy surface, the adsorption displacement of oxygen or its substitution by chlorine ions becomes possible at the sections where the affinity of oxygen to the metal is weakened. When the oxidizing ability of the solution becomes greater, i.e. when the potential is shifted to the positive side, the degree of covering the surface with oxygen increases but at the same time the adsorption of chlorine ions becomes easier. On reaching the critical potential which corresponds to the conditions at which the adsorption (penetration) of chlorine ions at some sections of the surface has been facilitated in a less degree than adsorption of oxygen, chlorine

ions penetrate (creep) under the oxide film and the process develops from the very beginning in a relatively closed region (crevice) where the diffusion of the oxidant is impaired. Rapid differentiation of the surface into anode and cathode sections results in the fact that migration of the activator into the pitting is facilitated while the migration of the oxidant is impaired. All this provides favourable conditions for shifting the potential in the pitting far beyond the full passivation potential and for development of the anode reaction in the pitting. The development of the pitting corrosion by the mechanism of the crevice corrosion ensures by our opinion the specific features of the electrochemical and corrosion behaviour of a complex electrode which is essentially a passive surface upon which a large number of the spot anodes (pittings) are functioning.

BIBLIOGRAPHY

- (1) G. Oulig: Recueil de traductions d'articles (rédacteur N.V. Skortcheletti). La corrosion des métaux, I, édition d'Etat (chimie), 1952, 61 pages.
- (2) M.A. Streicher: J. Electrochem. Soc., 1956, 103, 375.
- (3) M.D. Greene and M.G. Fontana: Corrosion, 1959, 15, 32, 39.
- (4) N.D. Tomachoff, N.P. Jouk, N.K. Kernitch: La production et le traitement de l'acier et des alliages, n° 33. édition d'Etat (métallurgie), M., 1958 584 pages.
- (5) U.F. Franck: 1st International Congress on Metallic Corrosion, 1961, 147 pages.
- (6) H. Stoffels und W. Schwenk: Werkstoffe und Korrosion, 1961, 12, 493.
- (7) E. Brauns und W. Schwenk: Werkstoffe und Korrosion, 1961, 12, 73.
- (8) U.F. Franck: Korrosion 13. Diskussionstagung Lochfrasskorrosion, Verlag Chemie, Weinheim, 1960, 2 pages.
- (9) W. Schwenk: Korrosion 13. Diskussionstagung Lochfrasskorrosion, Verlag Chemie, Weinheim, 1960, 20 pages.
- (10) H.I. Engell und N.D. Stolica: Korrosion 13. Diskussionstagung Lochfrasskorrosion, Verlag Chemie, Weinheim, 1960, 14 pages.
- (11) Ia. M. Kolotyrkine: Les progrès en chimie, 1962, 31, 322 pages.
- (12) Ia. M. Kolotyrkine: L'industrie chimique, 1963, n° 9, 38 pages.
- (13) W. Schwenk: Korrosion, 1964, 20, 129.
- (14) N.D. Tomachoff, G.P. Tchernova, O.N. Markova: Recueil: La corrosion des métaux et de leurs alliages, édition d'Etat (métallurgie), M. 1963, 73 pages.
- (15) H.H. Uhlig and I.P. Gilman: Corrosion, 1964, 20, 289.
- (16) T.P. Hoar, D.C. Mears and G.P. Rowell: Corros. Sci., 1965, 5, 279.
- (17) W. Schwenk: Corrosion Sci., 1965, 5, 245.
- (18) H.P. Leckie and H.H. Uhlig: J. Electrochem. Soc., 1966, 113, 1262.
- (19) G. Herbsleb und H.I. Engell: Werkstoffe und Korrosion, 1966, 17, 365.
- (20) I.L. Rosenfeld, V.P. Maximtchouk: Prospectus: L'Organisation, par les écoles d'enseignement supérieur de l'U.R.S.S., d'une conférence scientifique sur la lutte contre la corrosion, édition d'Etat (chauffe et technique), M. 1962, 6 pages.
- (21) I.L. Rosenfeld, I.K. Marchakov: 2nd International Congress on Metallic Corrosion, 1966, p. 244, Houston 2, Texas.
- (22) I.L. Rosenfeld, I.K. Marchakoff: Les progrès en chimie, 1964, 33, 500 pages.
- (23) G.A. Murray: Corrosion, 1964, 20, 329.
- (24) M.N. Novakovsky, A.N. Sorokina: La protection des métaux, 1966, 2, 416 pages.
- (25) I.L. Rosenfeld and I.S. Danilov: Corros. Sci., 1967, 7, 129.
- (26) U.R. Evans: The Corrosion and Oxidation of Metals: Scientific Principles and Practical Applications, 1961, London.
- (27) L.L. Shreir: Corrosion, v.I. Corrosion of Metals and Alloys, London, 1963, p. I. 95.
- (28) I.L. Rosenfeld, I.S. Daniloff: Prospectus: L'Organisation, par les écoles d'enseignement supérieur de l'U.R.S.S., d'une conférence scientifique sur la lutte contre la corrosion, édition d'Etat (chauffe et technique), M. 1962, 18 pages.
- (29) I.L. Rosenfeld, I.S. Daniloff: Dan U.R.S.S., 1961, 139, 414 pages.
- (30) I.L. Rosenfeld und I.S. Daniloff: Z. Phys. Chem., 1964, 226, 257.
- (31) I.L. Rosenfeld, I.S. Daniloff: Dan U.R.S.S. 1962, 147, 1417.
- (32) I.S. Daniloff, I.L. Rosenfeld: La technologie de la construction navale, 1956, n° 4, 19 pages.
- (33) I.L. Rosenfeld, I.S. Daniloff: La protection des métaux, 1966, 2, 134 pages.
- (34) I.L. Rosenfeld and I.K. Marchakov: Corrosion, 1964, 20, 115.
- (35) F.P. Robinson: Corrosion Technology, 1960, n° 8, 237.
- (36) I.L. Rosenfeld, V.P. Maximtchouk: Dan U.R.S.S., 1958, 119, 986 pages.

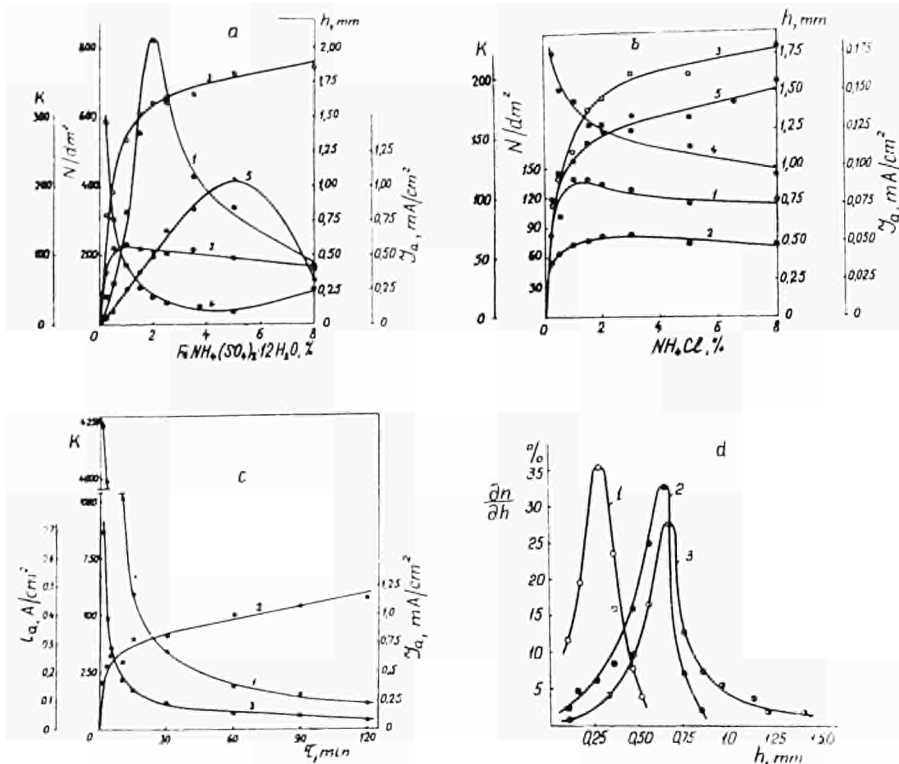


Fig. 1 — Pitting corrosion of stainless steel H18H10T at self-dissolution.

a) and b) — Influence of oxidant and activator concentration of one of components (0.5%) at constant concentration on number of originating pittings and rate of their development.

1: number of pittings; 2, 3: average and maximum depth of pittings, respectively; 4: pit formation factor; 5: total anode current.

c) — Variation of pit formation factor (1), total anode current (2) and average current density in pittings (3) with time. Electrolyte: 2% $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ + 3% NH_4Cl .

d) — Curves for distribution of pittings in depth. Electrolyte: 2% $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ + 3% NH_4Cl . Duration of experiments: 1st: 1 hour; 2nd: 5 hours; 3rd: 15 hours.

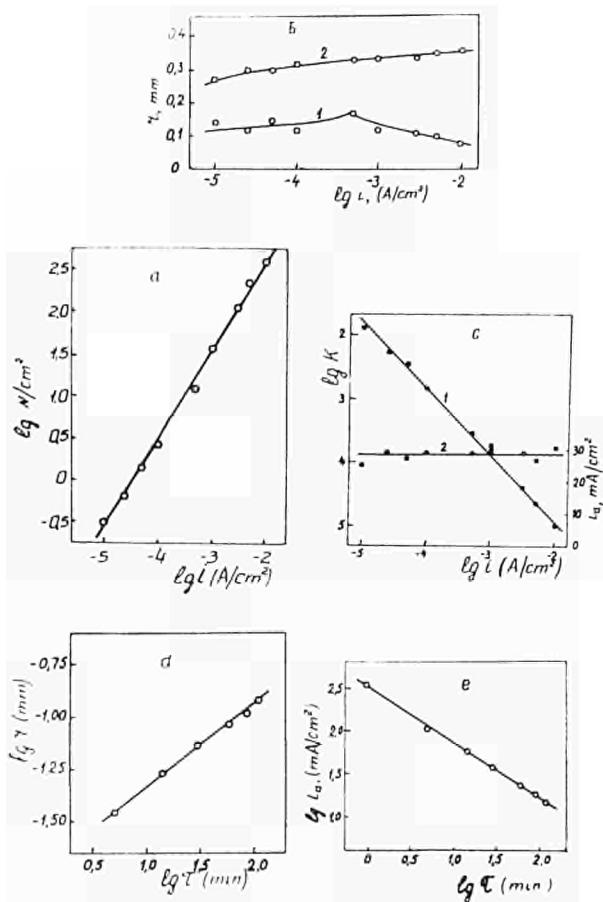


Fig. 2 — Pitting corrosion of stainless steel X18H10T at galvanostatic anode polarization. Electrolyte: 0.1H.NaCl. Time: 1 hour.

a) Dependence of number of originated pittings on anode current density.

b) Dependence of pitting radius on anode current density. 1 and 2: average and maximum radii, respectively.

c) Dependence of pit formation factor (1) and average density of current in pittings (2) on anode current density.

d) Variation of pitting average radius with time at galvanostatic anode polarization ($i = 2 mA/cm^2$). Electrolyte: 0.5 H.NaCl.

e) Variation of average density of current in pittings with time ($i = 2 mA/cm^2$). Electrolyte: 0.5 H.NaCl.

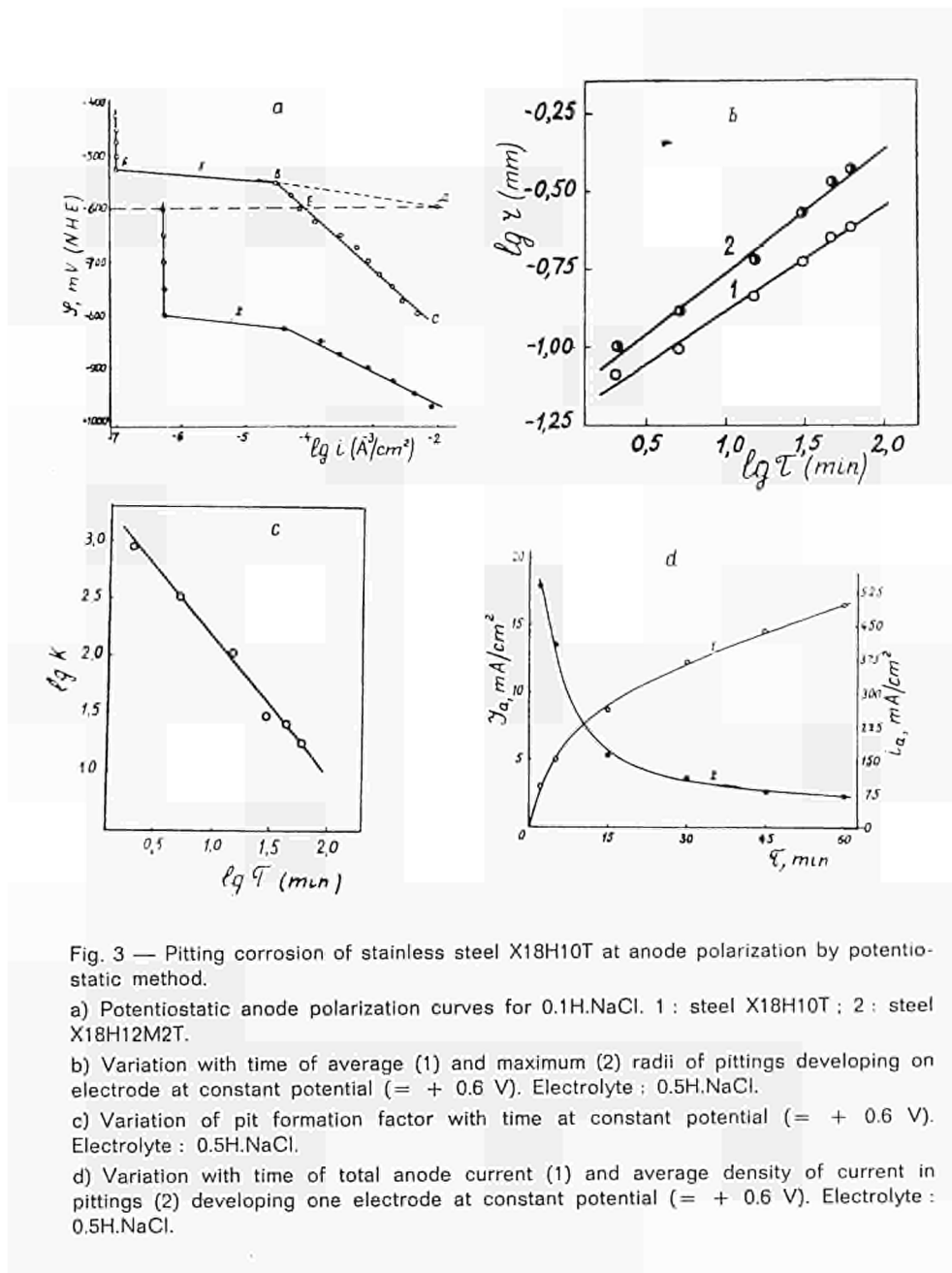


Fig. 3 — Pitting corrosion of stainless steel X18H10T at anode polarization by potentiostatic method.

a) Potentiostatic anode polarization curves for 0.1H.NaCl. 1 : steel X18H10T ; 2 : steel X18H12M2T.

b) Variation with time of average (1) and maximum (2) radii of pittings developing on electrode at constant potential ($= + 0.6 \text{ V}$). Electrolyte : 0.5H.NaCl.

c) Variation of pit formation factor with time at constant potential ($= + 0.6 \text{ V}$). Electrolyte : 0.5H.NaCl.

d) Variation with time of total anode current (1) and average density of current in pittings (2) developing one electrode at constant potential ($= + 0.6 \text{ V}$). Electrolyte : 0.5H.NaCl.

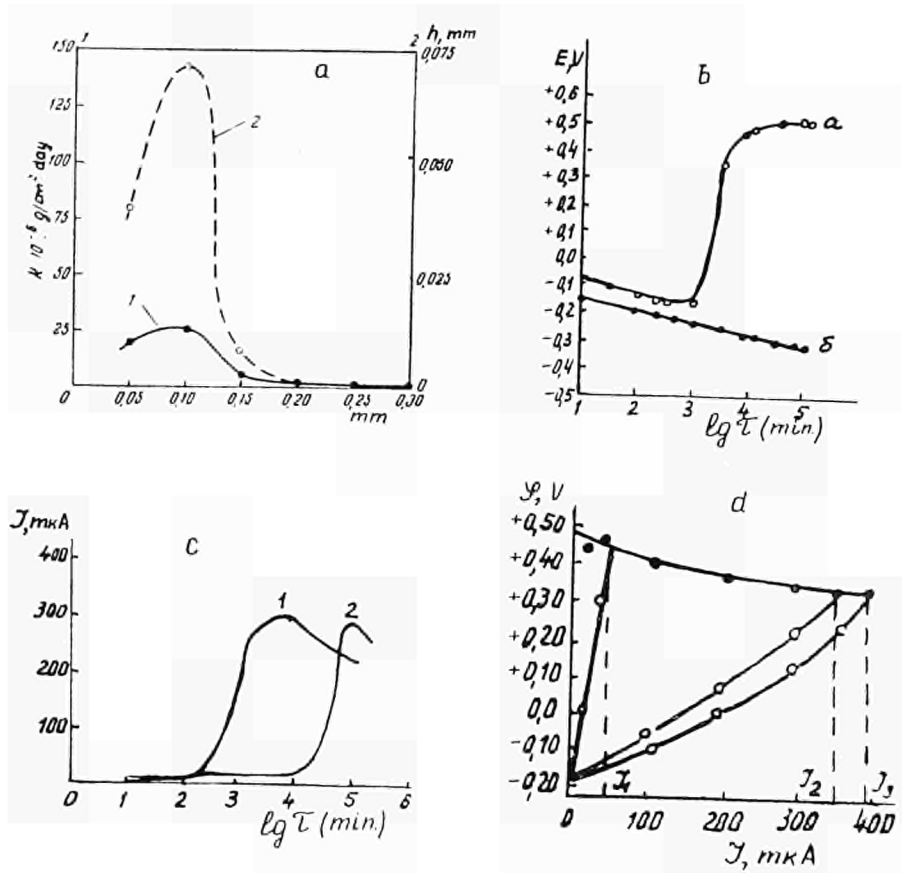


Fig. 4 — Crevice corrosion of chromium stainless steels. Electrolyte: 0.5N NaCl.
 a) Dependence of rate of crevice corrosion of steel X17 on crevice width.
 b) Variation with time of stationary potentials of stainless steel (13% Chromium) in crevices (a) of 0.05 mm in width and on open surface (b).
 c) Variation with time of current intensity between two similar electrodes one of which is located in crevice and the other is freely washed by electrolyte. 1: stainless steel (13% chromium); 2: stainless steel (17% chromium).
 d) Actual corrosion diagram for element of type metal in crevice (0.05 mm) - open metal surface (stainless steel containing 13% chromium). The area of electrode in crevice equals 30 cm^2 . Area ratio: $i_1 = 1:1$, $i_2 = 1.10$, $i_3 = 1.15$.

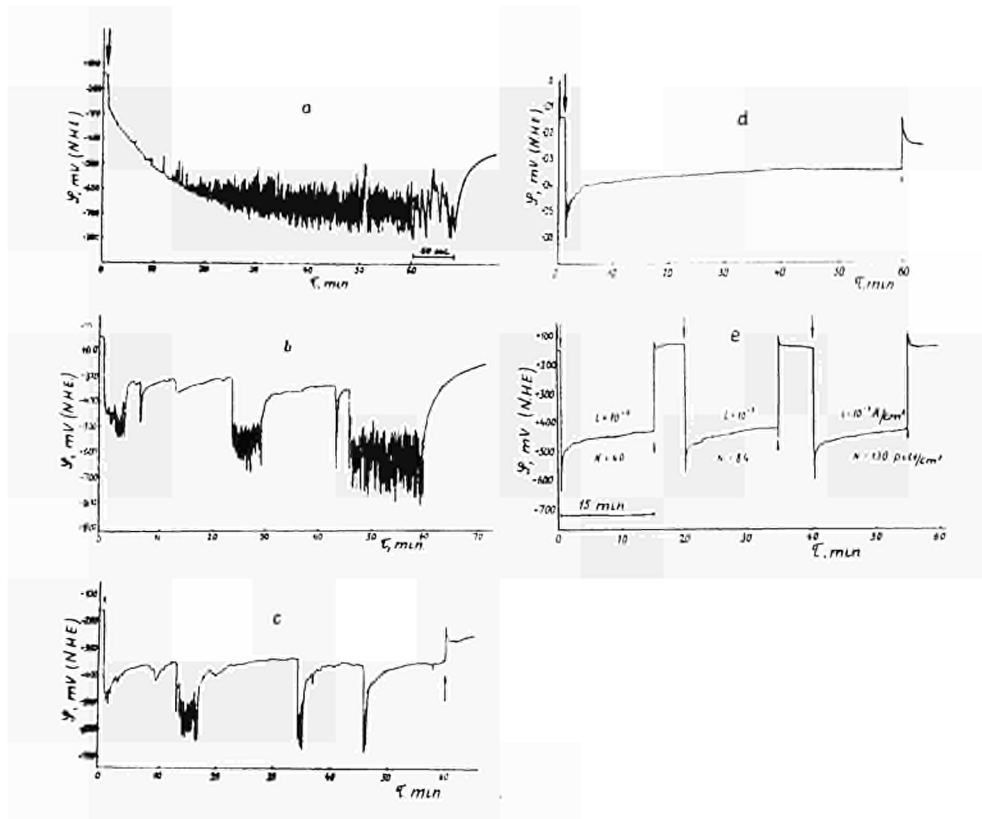


Fig. 5 — Charging curves for anode-polarized electrode of stainless steel X18H10T. Electrolyte : 0.1H.NaCl.
 a) $i = 1.10^{-6}$ A/cm² ; b) $i = 3.10^{-6}$ A/cm² ; c) $i = 5.10^{-6}$ A/cm² ; d) $i = 1.10^{-5}$ A/cm².
 e) Charging curve at interrupted polarization of electrode. ($i = 1.10^{-3}$ A/cm²).

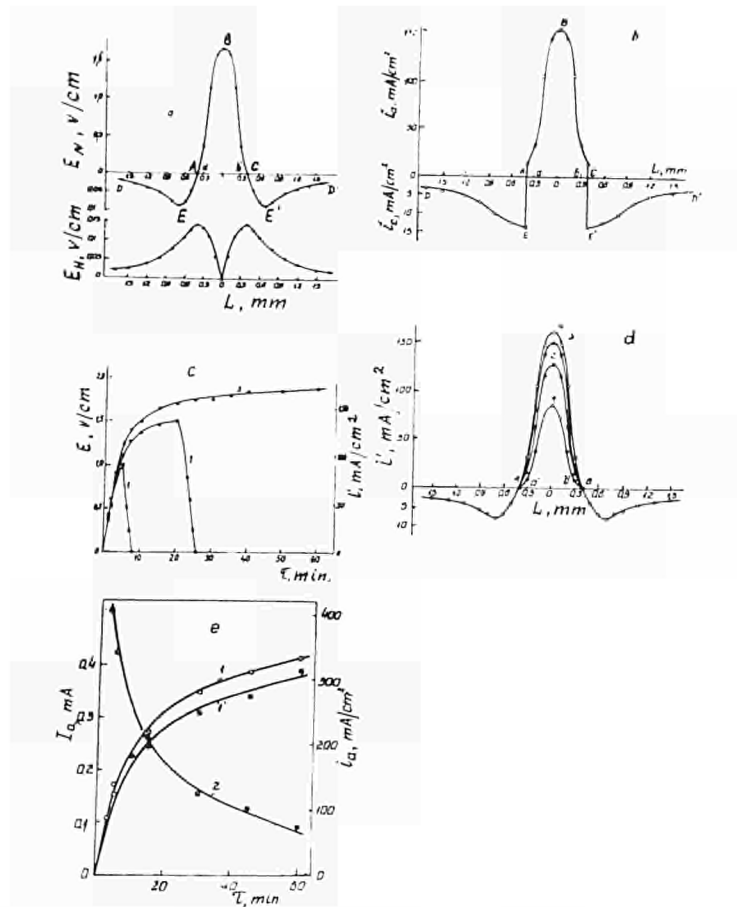


Fig. 6 — Determination of actual current densities in pittings by investigating electrical field strength in electrolyte of 0.04 mol/lit $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + 0.9 mol/lit NaCl.

a) Strength of electrical field in electrolyte over pitting in normal (a) and horizontal (b) directions. a'b' : pitting boundary.

b) Distribution of anode and cathode current in electrolyte over pitting and around it. AB : anode density of current (i'_a); A and B : cathode density of current (i'_c); a'b' : pitting boundary.

c) Variation with time of electrical field strength (E) and current density in electrolyte (i') over various pittings. 1 : pitting which generated current for 5 min ; 2 : pitting which generated current for 20 min ; 3 : steadily functioning pitting.

d) Variation with time of anode current density (i'_a) in electrolyte over pitting. 1st : 5 min ; 2nd : 15 min ; 3rd : 30 min ; 4th : 60 min. a'b' : pitting boundary after 60 min.

e) Variation with time of current dripping from one pitting (1) and of its current density (2). 1 : results of electrochemical measurements ; 1' : results of gravimetric measurements.

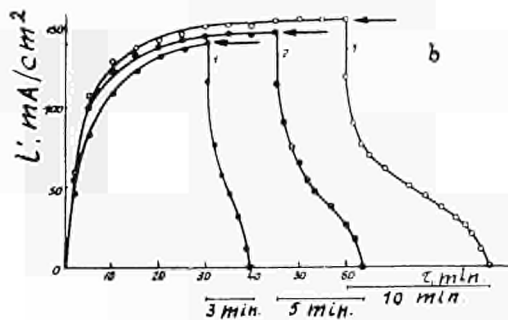
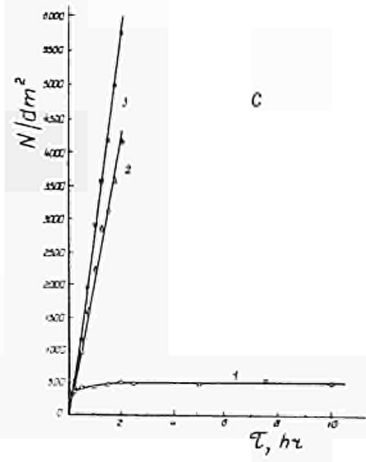
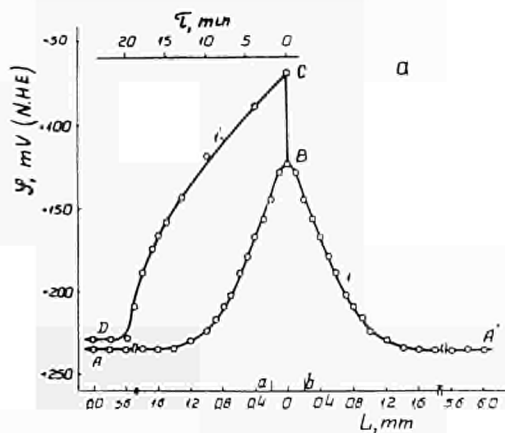


Fig. 7 — Factors which determine stable functioning of pittings.

a) Curves showing distribution of potential on surface around pitting. Electrolyte : 0.04 mol/lit $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + 0.56 mol/lit NH_4Cl .

b) Variation with time of current density in electrode (i) over various pittings during destruction of roof (arrow indicates the instant of destruction). Electrolyte : 0.04 mol/lit $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + 0.9 mol/lit NaCl .

c) Number of pittings developing on steel 1X18H9T with time. 1 : pittings were not opened ; 2-3 : pittings were opened every 15 min ; Electrolyte : 1.2 - 0.04 mol/lit $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + 0.56 mol/lit NH_4Cl ; 3 : 0.04 mol/lit $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 0.45 mol/lit NaCl .

Beiträge und Stellungnahmen der Kongressteilnehmer
Communications et interventions des participants
Comunicazioni e interventi dei partecipanti
Bijdragen en gedachtenwisseling van de congresleden
Delegates' papers and comments

Intervento del sig. Roberto PIONTELLI

L'importante comunicazione del professor Rosenfeld affronta molti dei punti più essenziali e controversi del problema della corrosione degli acciai inossidabili. Mi sembrano tuttavia opportuni alcuni rilievi.

- 1) Da un punto di vista formale, nella formula : $i_a = k'' V_a$, anziché il valore attuale della corrente erogata dal "pit", come farebbe supporre la trattazione, deve essere il valore medio della corrente stessa, nell'intervallo di tempo a partire dall'entrata in attività del pit.
Per il particolare valore dell'esponente, i valori medio ed attuale sono proporzionali e quindi le conseguenze della loro ingiustificata assimilazione si riducono in questo caso, all'omissione di un fattore numerico.
Da un punto di vista generale, tale procedura non è peraltro ammissibile.
Comunque, le leggi evolutive riportate dall'A. mi sembrano potersi riferire solo ad uno stadio relativamente avanzato dello sviluppo del pit ; stadio al quale si riferiscono anche i rilievi di campo. Nell'intervallo di tempo tra l'innescò del pit e lo stadio stesso, le leggi evolutive sono probabilmente diverse ed a carattere più specificamente dipendente dalle condizioni caso per caso verificate.
- 2) Non mi risulta chiara la concezione dell'A. circa la natura dei fenomeni di passività.
Mentre, infatti, talora sembra che egli consideri un film di ossigeno (chemi-adsorbito, con maggior o minor affinità) ; talora nella memoria si parla di "oxide film".
- 3) Per quanto concerne l'innescò dei pits, quali ritiene l'A. siano le cause dei "minori valori locali di affinità per l'ossigeno", che distinguerebbero le aree vulnerabili dalle altre ?
Non è questo comportamento ancora una volta riconducibile alle effettive cause di eterogeneità preesistenti alla superficie del metallo ?
- 4) L'identificazione tra pit e crevice corrosion (che è stata proposta anche da vari altri AA.) desta qualche perplessità, nonostante la notevole analogia delle condizioni in cui vengono a trovarsi : da un lato il contorno interno di un pit abbastanza sviluppato ; e, dall'altro, la superficie metallica in fessura.
Anzitutto, non si può dimenticare la ovvia diversità delle condizioni di innescò, la quale tende a ripercuotersi anche sul comportamento successivo.
In secondo luogo, nel caso del crevice, è da ricordare la molteplice influenza dell'eventuale contatto tra i materiali : schermante e schermato ; mentre anche tra caratteristiche geometriche nei due casi sussistono spesso notevoli differenze.
Inoltre, la scala di dimensioni è, in genere, nettamente diversa nei due casi e non si deve dimenticare che, nell'elettrochimica di sistemi polarizzabili non valgono leggi di similitudine.

Remarks by Mr G. BOMBARA

Centro sperimentale metallurgico
Roma

Prof. Rosenfeld in his most interesting report on localized corrosion unfortunately has considered only briefly the subject of crevice corrosion, since he has already treated it thoroughly in various preceding works.

I should like to ask Prof. Rosenfeld whether the basic requirement of a low sensitivity to the variation of the pH of the medium for a better resistance to crevice corrosion is valid, besides in neutral solutions, also in the acid ones.

Furthermore, I should like to know Prof. Rosenfeld's opinion on the reasons why the steels with a high content in Cr and Mo have a low sensitivity to pH variations.

Reply by Prof. I.L. ROSENFELD to questions by Mr G. Bombara

1. Our main conclusion that the steel should have a low sensitivity to pH variations for a higher resistance to crevice corrosion concerns the acid media too.

It has been shown in our papers (1,2) that the crevice corrosion is due to changes in the pH of the medium in crevices and to the resultant powerful corrosion cells, the metal in the crevice being an anode. Therefore, it should be expected that the slighter the changes in the potential of steel with pH, the smaller the initial potential difference of the forming corrosion cell. On the other hand, the higher the anode polarizability of steel (polarization resistance), the lower the corrosion current of the cell, and hence, the slighter the metal destroying in the crevice. The investigations performed at our Institute have provided support for this viewpoint. The measurements showed that in chromium steels with a high content in chromium, the potential of steel changes weakly with changing pH in the range from 0 to 3. Introduction of molybdenum into chrome-nickel steels also weakens the pH dependence of the steel potential in the acid region of pH (from 0 to 3). On the other hand, a study of the kinetics of an anodic reaction has shown that the higher chrome and molybdenum content in the steel, the stronger anodic polarization. Due to these dependences, the corrosion current of the cells responsible usually for a crevice corrosion should be lower for high-chrome steels and for steels containing molybdenum than for those chrome-nickel and with a low content in chrome.

This is the case when electrolytes stay acid in the crevice and at the easily accessible open surface. However, if the process has developed too intensively and the electrolyte in the crevice becomes neutral due to a weak exchange with the electrolyte volume, the potential in the crevice shifts to high positive values. The difference in potentials of a metal in the crevice and of that at the open surface becomes great and depends weakly on steel composition. Here, too, destroying of steels with a high content in chrome and molybdenum will be less severe in crevices owing to a higher resistance to the anodic process, than that of conventional chrome-nickel steels or of steels with a low content in chrome, particularly in media with chloride ions.

2. The answer to the question why the steels with a high content in chrome and molybdenum are slightly sensitive to changes in the pH of the medium, partly resides in the ideas discussed above. The following should however be added.

As it is known the stationary potential at the steel surface is compromised and determined by the kinetics of anodic and cathodic reactions. In acid electrolytes, the potential of hydrogen

electrode shifts in the negative direction with increase in pH. In contrast, the anodic polarization of steel increases with increasing pH, this increase being greater with higher alloying of the steel. In high-chromium steels and in steels containing molybdenum, the opposing change in kinetics of electrode reactions with varying pH may be such that the changes in reaction rates slightly effect the electrode potential. The greater anodic polarizability of high-alloy steels depends on the great affinity of chromium for oxygen which forms more perfect phase and adsorption layers at the surface of steel. They are difficultly amenable to activation when the metal in the crevice begins to act as an anode. As for the molecular mechanism of molybdenum action, this problem is not quite clear to us, excepting the general statements in the literature that this element favours the formation of insoluble compounds in chlorides.

3. The formulas given on page 783 of our paper aim at determining laws of pit current variation with time. In them, as Professor R. Piontelli justly points out, J'_a denotes the average value of the current.

It will be easy to prove however that the actual value of the current J'_a which can be evolved from the equation

$$J'_a = K \frac{\partial V}{\partial \tau} \quad (1)$$

where:

$$V = \frac{2}{3} \pi r^3$$

$$r = K' \tau^{1/2}$$

is governed by the same laws which have been established for the average current, namely

$$J'_a = K \tau^{1/2} \quad (2)$$

The aforesaid laws are borne out experimentally by the method we suggested for calculating the actual pit current at all times (see fig. 6d and 6e).

As for Professor Piontelli's observation that evolution laws we have established refer only to an advanced stage in the development of the pit, it does not raise any objections on our part.

It is evident that at the time the pit originates and possibly at the initial stage of its development as well, the evolution laws may prove different.

In our report (see page 783) we put forth three stages in the development of pit corrosion, figure 3 illustrating different current variations with potential for these three stages.

It is natural that the current variations at these three stages may differ too.

4. For stainless steels we do not as a matter of fact draw a sharp distinction between film passivity and adsorption passivity. We believe that both the phase film of mixed oxides and the absorbed oxygen are responsible for the passivity of stainless steels.

5. By active centres in which pits originate we mean areas with oxygen less tightly bound with the metal chemically, or areas with defects in the phase oxide film. They are no doubt caused by electrochemical heterogeneity existing on metal surface from the start.

6. With regard to Professor Piontelli's next remark dealing with our conception of a possible identification of pit and crevice corrosion we should like to state the following:

a) Unfortunately no works proposing and developing that conception have come to our knowledge. We should be most grateful if Professor Piontelli would inform us about them.

b) The conditions of metals activation in the pit and in the crevice are by no means identical. Yet the analogy between these two local corrosion processes is the fact that they originate and develop in a closed area as a result of an insufficient access of the passivator.

The steady development of the two processes is brought about by, on the one hand, insufficient access of the passivator or the oxidant to the closed areas, which leads to the concentration

of anodic processes mainly in these areas and, on the other hand, by the initiation of effective macroelements.

As soon as we make possible the access of the passivator into the pit or crevice (see fig. 7a and 7b) the metal in them is immediately passivated and the latter stops functioning as anodes.

c) The effect of outer contact plays an important role in the case of both pit and crevice corrosion.

Our experiments and observations (see fig. 4c and 4d) show that the stainless steel in the pit functions steadily as an anode only in case of contact with the metal to which the electrolyte has free access. It is the anodic polarization of the metal in the pit or crevice that ensures a steady functioning of the elements. A single crevice or a single pit out of contact with the passive surface functions but slightly and the metal destruction within it is insignificant.

d) The differences in the geometric characteristics of the pit and the crevice are quite obvious and the conditions of polarization are dissimilar, which may affect the corrosion current value. The single mechanism, however, of the two local corrosion processes proposed by us seems right for the qualitative description of pit and crevice corrosion.

In conclusion we should like to express our thanks to Professor Piontelli for the interest he displayed in our report.

BIBLIOGRAPHY

- (1) I.L. Rosenfeld, I.K. Marchakov: The Second International Congress on Metallic Corrosion. 1966. p. 244. Houston 2, Texas.
- (2) I.L. Rosenfeld, I.K. Marchakov: Les progrès en chimie. 1964, 33, 500 pages.

J.C. O'CONNOR

Directeur des services techniques

Rust-Oleum Corporation, Evanston, Illinois, USA

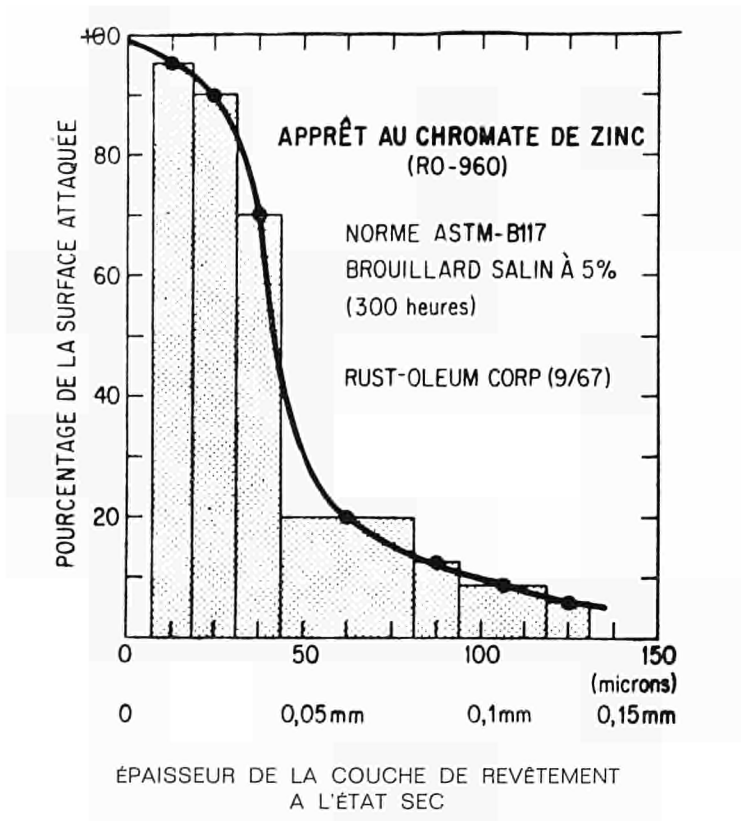
Une récente étude réalisée aux laboratoires de la Rust-Oleum Corporation (Evanston — Illinois — USA) et Haarlem (Pays-Bas), fabricants de revêtements de protection industriels, a démontré que l'on peut accroître considérablement la protection anti-rouille d'une surface métallique, quand on augmente l'épaisseur du film sec de revêtement jusqu'à ce que l'on atteigne une épaisseur déterminée.

Le graphique ci-dessous montre le résultat de tests de tenue au brouillard salin de films d'épaisseur variable à 5 % (norme ASTM — B 117). Pour ces essais, des éprouvettes revêtues d'apprêt au chromate de zinc (RO 960) sur lesquelles on a pratiqué des rayures d'amorce de corrosion, ont été exposées pendant 300 heures.

Au cours de ces tests, on a obtenu un excellent équilibre entre une protection efficace et une utilisation économique du revêtement avec une épaisseur de film sec d'au moins 43 microns (0,043 mm). Cet équilibre est encore amélioré pour une couche de 50 à 75 microns (0,050 à 0,075 mm) d'épaisseur. Par contre, lorsque l'on réduit l'épaisseur à 37 microns (0,037 mm), la corrosion fait plus que doubler. Par ailleurs, le fait d'augmenter l'épaisseur de la couche jusqu'à 100 microns (0,1 mm) n'augmente que de très peu la protection anti-rouille.

Grâce à ce genre d'études, Rust-Oleum peut recommander, pour chacun de ses revêtements, une épaisseur de couche qui offrira le maximum de protection avec un minimum de frais. Une épaisseur de couche insuffisante ne peut pas assurer la protection nécessaire, ce qui exigera des renouvellements fréquents du revêtement. Par contre, une couche démesurément épaisse représenterait un gaspillage de produit.

D'après James C. O'Connor, directeur des services techniques de la Rust-Oleum Corporation, les irrégularités des surfaces métalliques rendent particulièrement nécessaire l'application d'une couche d'épaisseur suffisante car, autrement, elle ne recouvrirait pas les points et endroits légèrement saillants de la surface. Ces endroits non protégés pourraient alors commencer à se rouiller presque immédiatement, quelle que soit la qualité du produit de revêtement employé. Ces difficultés peuvent être évitées en suivant les instructions du fabricant quant au mode d'emploi des revêtements. L'adjonction de quantités excessives de diluant, par exemple, réduit l'épaisseur de la couche, ce qui peut laisser des points exposés sur les surfaces métalliques. Il est également important d'appliquer la couche uniformément, contribuant ainsi à assurer une protection convenable de toute la surface.



Influence de l'épaisseur de la couche de revêtement sur la corrosion.

Fachgruppe IV

Beanspruchung durch chemische Einwirkungen
Praktische Studien

Commission IV

Sollicitations par les agressions chimiques
Etudes pratiques

Commissione IV

Sollecitazioni da azioni chimiche
Studi pratici

Commissie IV

Belasting door chemische aantasting
Praktische studies

Working Party IV

Stress and Strain Caused by Chemical Attack
Practical Studies

**Vorsitzender / Président /
Presidente / Voorzitter / Chairman** Dr. E. van AKEN
Lid van de hoofddirectie der Staatsmijnen
Geleen (Nederland)

**Berichterstatter / Rapporteur /
Relatore** M. R. CASTRO
Directeur des relations scientifiques
Société Ugine-Kuhlmann
Paris (France)

**Abhandlungen / Communications / Comunicazioni / Inleidingen /
Discussion Papers**

Verfasser / Auteurs / Autori / Authors

*Das Verhalten von Stählen gegen Korrosion durch
heiße Gase, Verbrennungsprodukte und Schmelzen*

Dr. rer. nat. A. RAHMEL
Diplom-Chemiker
Dechema
Frankfurt (Deutschland)

*Introduction des notions de l'électrochimie moder-
ne dans l'étude des problèmes pratiques de cor-
rosion en milieu aqueux*

M. J. DEFRANOUX
Chef du laboratoire « corrosion »
Société Ugine-Kuhlmann
Paris (France)

*Methoden zur Auswahl von Werkstoffen für
extreme chemische Beanspruchungen — Kritische
Betrachtungen über die Eignung von Laboratoriums-
versuchen, Betriebsversuchen, Korrosionstabellen
zur Werkstoffauswahl*

Dr.-Ing. H. KELLER
Leiter der Werkstoffstelle
Farbwerke Hoechst AG
Frankfurt-Hoechst (Deutschland)

*Service conditions influencing pitting corrosion of
stainless steel steam condenser tubes*

Mr N.A. LONG
Supervising Chemical Engineer
The Wallingford Steel Company
Wallingford (U.S.A.)

*Surface-protection methods for steels in the
chemical industries*

Dr E. H. PHELPS
Division Chief
Corrosion Technology Division
Applied Research Laboratory
United States Steel Corporation
Monroeville (USA)

Structure et propriétés des calamines

M. J. MANENC
Chef du département « oxydation-
rayons X »
IRSID
Saint-Germain-en-Laye (France)

*Aciers inoxydables austénitiques à caractéristi-
ques mécaniques améliorées*

M. J. HOCHMANN
Ingénieur en chef du centre de recher-
ches de la Compagnie des ateliers et
forges de la Loire
Unieux (France)

Zur Frage der Korrosion durch Salzlösungen im Steinkohlenbergbau

Prof. Dr. W. SCHUHKNECHT
Leiter des chemischen Hauptlaboratoriums und der Versuchsanlage für Kohleveredlung
Saarbergwerke AG
Neunkirchen-Heinitz (Deutschland)

Eisenkorrosion durch salzsäurehaltige Rauchgase (Modellversuche bei der Müllverbrennung)

Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn.
H. GRUBITSCH
Vorstand des Instituts für anorganisch-chemische Technologie und analytische Chemie der Technischen Hochschule in Graz
Graz (Österreich)

Corrosione delle saldature

Prof. dott. L. MATTEOLI
Istituto di ricerche Breda S.p.a.
Milano (Italia)

Stainless steels with a micro-duplex structure

Mr W. LUMB
Development Officer
Product Development Division
International Nickel Limited
London (Great Britain)

Mr R. C. GIBSON
Supervisor of the Nickel Alloys Section at the Paul D. Merica Research Laboratory
International Nickel Inc.
New York (USA)

Diagnose von Schadensfällen bei Wärmeaustauschern

Dipl.-Ing. O. STEENSLAND
Leiter der Sektion für Forschung Korrosion in der Stahlforschung
Uddeholms AB
Hagfors (Schweden)

Ing. L. MAGNUSSON
Sektion für nichtrostende Stähle in der Stahlforschung
Uddeholm AB
Hagfors (Schweden)

Dr. rer. nat. A. RAHMEL

Diplom-Chemiker

Dechema

Frankfurt (Deutschland)

Das Verhalten von Stählen gegen Korrosion durch heiße Gase, Verbrennungsprodukte und Schmelzen

Dieser Bericht versucht, unter Benutzung der in der einschlägigen Literatur erschienenen Publikationen, einen Überblick über die in den letzten fünf bis zehn Jahren gewonnenen Erkenntnisse über das Verhalten von Stählen bei der Einwirkung von heißen Gasen, Verbrennungsprodukten und Schmelzen zu geben. Ferner wird versucht, offene Fragen, aktuelle Probleme und Entwicklungstendenzen herauszustellen, soweit dieses anhand des Schrifttums möglich ist. Der Bericht erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, weder in bezug auf die gewonnenen Erkenntnisse noch im Hinblick auf die zusammengestellte Literatur. Bedingt durch das Thema stehen hochlegierte Cr- und CrNi-Stähle im Vordergrund, denn die Verwendung unlegierter und niedriglegierter Stähle ist sowohl aus Gründen der Warmfestigkeit als auch aus denen der Zunderbeständigkeit in der Regel auf Temperaturen unter etwa 600 °C beschränkt.

Verhalten gegen heiße Gase

Einfluß der Stahlzusammensetzung

Der Einfluß der Stahlzusammensetzung ist in letzter Zeit wenig systematisch untersucht worden (die Bedeutung von Elementen in geringer Konzentration siehe im nächsten Kapitel). Bekannt geworden sind einige Untersuchungen an binären Systemen, z.B. FeMo- (1) (2), FeV- (3), Fe-Al- (4) (5) (6) und FeCr-Legierungen (7). Mo und V beeinflussen, wie schon aus früheren Untersuchungen (8) bekannt ist, die Oxydationsgeschwindigkeit von Eisen kaum. Daraus darf aber nicht geschlossen werden, daß Mo und V auch ohne wesentlichen Einfluß auf das Verhalten von technischen Stählen, insbesondere von hochlegierten Cr- und CrNi-Stählen, sind. Das Gegenteil ist nämlich der Fall. Mo und V bilden recht tief schmelzende Oxyde (MoO_3 : Schmp. 795 °C; V_2O_5 : Schmp. 670 °C) und mit den Oxyden des Zunders noch tiefer schmelzende Eutektika.

Sobald Teile der Zunderschicht aufschmelzen, erfolgt eine sehr starke (katastrophale) Oxydation. Brenner (9) hat am System FeCrMo und NiCrMo eindrucksvoll gezeigt, daß es stark vom Anteil der einzelnen Elemente abhängt, ob normale oder katastrophale Oxydation auftritt. Ähnliches ist bei Systemen mit V zu erwarten, offenbar bisher aber nicht eingehender untersucht worden. Dieses Verhalten hat dazu geführt, bei warmfesten Stählen möglichst ohne Zusätze von Mo und V auszukommen oder diese doch auf möglichst kleine Gehalte zu beschränken.

Bekanntlich ist das Verhalten eines Werkstoffs stets vom Angriffsmittel abhängig, in diesem Fall also von der Gasatmosphäre. Das kann bei Mo- und V-haltigen hochlegierten Stählen sogar sehr ausgeprägt sein. So ist z.B. sowohl von Zeitstandversuchen (10) (11) als auch von Zunderversuchen (12) (13) bekannt, daß V-haltige warmfeste CrNi-Stähle oberhalb von etwa 600 °C in Luft merklich stärker oxydieren als V-freie Stähle sonst gleicher Zusammensetzung. In Verbrennungsgasen oder Wasserdampf, also in sauerstofffreien oder sauerstoffarmen Gasen, tritt dieser Unterschied jedoch nicht auf (12) (13). Ähnliches ist auch in CO_2 - oder

CO₂/CO-Atmosphären zu erwarten. Der recht komplexe Aufbau der Zunderschicht hochlegierter Stähle, auf den weiter unten noch eingegangen wird, ist ebenfalls vom Angriffsmittel abhängig. In diesem Fall wird wahrscheinlich in O₂-freier Atmosphäre kein V₂O₅ gebildet. Gleichartige Unterschiede sind auch für Mo-haltige Stähle zu erwarten. Eine Generalisierung, Mo und V verschlechterten das Zunderverhalten warmfester oder hitzebeständiger Stähle und Legierungen, ist also nicht zutreffend und sollte vermieden oder zumindest mit Vorsicht gehandhabt werden. In sauerstofffreien Gasen könnte man durchaus die Eigenschaft von Mo und V, die Warmfestigkeit zu verbessern, gefahrlos ausnutzen.

Die technischen Chrom- und Nickelstähle sind in letzter Zeit recht zahlreich Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Einen sehr guten Überblick, der etwa die Arbeiten bis 1960 erfaßt, hat Wood (14) im Jahre 1961 veröffentlicht. Aber auch nach diesem Zeitpunkt sind weitere Arbeiten erschienen, die das Verhalten dieser Stähle in Luft und Sauerstoff (15 bis 21), in Wasserdampf (22) (23) und Kohlendioxyd im Hinblick auf die Verwendung dieser Stähle in gasgekühlten Kernreaktoren (24 bis 29) beschreiben. Ferner hat die British Joint Corrosion Group am 8. und 9. März 1967 in London ein Symposium über „Metal-Gas Reactions in Atmospheres containing CO₂“ veranstaltet, auf dem in über 20 Arbeiten über das Verhalten von unlegierten und niedriglegierten sowie hochlegierten Stählen in CO₂-haltigen Atmosphären berichtet wurde. Die Arbeiten sollen in der Zeitschrift „British Corrosion Journal“ veröffentlicht werden.

Ein Vergleich der in verschiedenen Arbeiten angegebenen Oxydationsgeschwindigkeiten ist sehr schwierig, da nicht nur Unterschiede in der Konzentration der Hauptbestandteile die Geschwindigkeit der Oxydation verändern, sondern auch Begleitelemente des Stahls und bewußt in kleine Mengen zulegierte Elemente, wie z.B. Ce, Th, Zr u.ä. Ferner können Probenform, Atmosphäre, Gefügestand, Kaltverformung, Oberflächenzustand und Prüfdauer die Werte erheblich beeinflussen. Im Gegensatz zu reinen Metallen und vielen binären Legierungen lassen sich für die Chrom- und Chrom-Nickelstähle auch keine einfachen Zeitgesetze angeben. Im allgemeinen werden die in Abbildung 1 skizzierten zeitlichen Gewichtszunahmen beobachtet. Der Fall OAD skizziert die Oxydation bei Ausbildung einer schützenden Deckschicht. Bei einem derartigen Verlauf sind die Stähle meist auch in der Praxis einzusetzen. Beim Kurvenverlauf OABC wird die Schutzschicht zum Zeitpunkt A durchbrochen, sie heilt jedoch wieder aus. Auch in diesem Fall werden die Stähle oft noch praktische Verwendung finden können. Bei einer Gewichtszunahme nach OAE wird nach einer Inkubationszeit, die zwischen 0 und mehreren hundert Stunden schwanken kann, die Oxydschicht gleichfalls durchbrochen, es erfolgt aber kein Ausheilen, sondern die weitere Oxydation verläuft relativ rasch. Für die Prüfung des Zunderverhaltens hochlegierter Stähle ist es wichtig, diese Grunderscheinungen zu kennen. Hieraus folgt, daß die Prüfzeit nicht zu kurz bemessen werden darf, wenn man Aussagen über das Verhalten über lange Zeiten machen will. Bei Prüfzeiten unter 100 Stunden, wie sie leider in zahlreichen Untersuchungen benutzt worden sind, ist ein Durchbruch (Punkt A in Abb. 1) u. U. nicht erfaßt. Für fundiertere Aussagen erscheinen Prüfzeiten von rund 1000 Stunden erforderlich.

Einfluß von Begleitelementen des Stahls und anderer „Spurenelemente“ auf die Oxydation hochlegierter Stähle

Francis (30) hat bei Untersuchungen an einem 20 Cr 25 NiNb-Stahl gefunden, daß der sonst gleiche Stahl mit 0,70 % Mn bei 100-Stunden-Versuchen eine höhere Gewichtszunahme aufweist als der Mn-freie Stahl. Die Zusammensetzung der Deckschichtoxyde wird durch Mangan merklich verändert, wie Strukturuntersuchungen mit Elektronen- und Röntgenstrahlen gezeigt haben. Der Cr₂O₃-Anteil der Deckschicht wird zugunsten einer Spinellphase verringert. Ähnliches haben Caplan und Cohen (17) (31) (32) an einer Legierung mit 26 % Cr gefunden. Der verbessernde Einfluß geringer Si-Gehalte ist auch in neuerer Zeit für CrNi-Stähle bestätigt worden (30).

Seit etwa 30 Jahren ist bekannt, daß bereits geringe Zusätze von Kalzium, Cer und Thorium die Lebensdauer von Heizleiterlegierungen verbessern. Diese Erscheinung wird bei Heizleitern auch technisch genutzt (33) (34). Bei hitzebeständigen Stählen ist sie dagegen bisher offenbar nicht genutzt worden, obgleich Untersuchungen gezeigt haben, daß diese Elemente eine ähnliche Wirkung auch bei diesen Stählen haben (35). Cer, Kalzium und Thorium verändern die Oxydationsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur kaum, verbessern aber stark Haftung und Temperaturwechselbeständigkeit der Oxydschicht, so daß bei Anlagen mit häufigen starken Temperaturwechseln Stähle mit derartigen Zusätzen Vorteile bringen könnten.

In den letzten Jahren wurde beobachtet, daß relativ geringe Zusätze von Yttrium (36) (37) (38), aber auch der selteneren Elemente Lanthan, Dysprosium, Gadolinium und Erbium (36) das Oxydationsverhalten von Cr- und CrNi-Stählen verbessern und vor allem auch wieder die Haftfestigkeit der Oxydschicht erhöhen. Besonderes Interesse findet offenbar das Yttrium. Es wird teilweise durch innere Oxydation zu Y_2O_3 umgewandelt, gelangt aber auch in die äußere Oxydschicht. Bei etwa 1200 °C soll die Phase $YCrO_3$ auftreten (36). Während Felten (36) bei Oxydationsversuchen an FeCr-Legierungen mit 25 und 37,5 % Cr in trockenem Sauerstoff von 100 Torr keinen Einfluß auf die Oxydationsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur beobachtete, haben Francis und Whitlow (37) bei einer Fe-Legierung mit 25 % Cr in Kohlendioxyd dagegen auch eine Erniedrigung der isothermen Oxydationsgeschwindigkeit durch Yttrium gefunden. Eine Legierung mit 25 % Cr + 1 % Y oxydierte etwa gleich schnell wie eine mit 25 % Cr + 5 % Al. Bei der FeCrAl-Legierung hatte ein Yttriumzusatz keinen Einfluß auf die isotherme Oxydation, verbesserte aber auch hier das Haften der Oxydschicht.

Kürzlich ist bekannt geworden, daß Zusätze von 0,1 bis 0,5 % Li zu einem 25 % Cr-Stahl dessen Oxydationsverhalten verbesserten (39). Die Oxydschicht war dicht und fest haftend. Obgleich sich das Lithium vorwiegend an den Korngrenzen sammelt, war die Legierung mit 0,5 % Li verformbar.

Gerade das Studium des Einflusses dieser und anderer in relativ kleiner Konzentration zu hitzebeständigen Stählen zulegiertes Elemente dürfte noch manche interessante Erscheinungen ans Licht bringen. Ob sie allerdings auch technisch genutzt werden können, hängt nicht allein von der Auswirkung auf das Oxydationsverhalten ab, sondern auch vom Einfluß auf die mechanischen und technologischen Eigenschaften der Stähle.

Einfluß der Atmosphäre

Obgleich die Atmosphäre einen erheblichen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Oxydation hat, liegen hierüber kaum systematische Untersuchungen vor (vgl. z.B. (13)). In den meisten Fällen erhöht Wasserdampf die Oxydationsgeschwindigkeit der Stähle. Oft der Übergang von der Bildung einer schützenden Deckschicht (Kurve OAD in Abb. 1) zu der einer wenig schützenden (Kurve OABE in Abb. 1) durch Wasserdampf zu niedrigeren Temperaturen verschoben. Zwischen Luft und reinem Wasserdampf kann der Temperaturunterschied 100 bis 150 °C betragen (13). Häufig sind erhebliche Unterschiede zwischen Luft mit verschiedenen Feuchtigkeitsgehalten beobachtet worden. Auch in schwefelfreien Verbrennungsgasen und Kohlendioxyd ist die Beständigkeit meist etwas geringer als in trockenem Sauerstoff oder trockener Luft.

Es gibt Ansätze, die die beschleunigende Wirkung von Wasserdampf und Kohlendioxyd zu deuten versuchen, und zwar besondere für Eisen sowie Eisenlegierungen und Stähle mit nicht sehr hohen Legierungsgehalten, also für Legierungen und Stähle, die noch recht eisenoxydreiche Zunderschichten bilden (40 bis 44). Die Untersuchungen zeigen, daß Wasserdampf und Kohlendioxyd immer dann die Oxydationsgeschwindigkeit erhöhen, wenn entweder als Folge mangelnder Plastizität der Oxydschicht oder durch Anreicherung von Oxyden unedler Legierungsbestandteile an der Metalloxyd-Phasengrenze der Kontakt zwischen Metall und Deckschicht gestört wird. Aus den Untersuchungen ist weiter zu folgern, daß die Deckschichten meist nicht so gasdicht sind, wie es noch vor mehreren Jahren allgemein angenommen wurde. In den zwischen Metall und Deckschicht entstehenden Spalt dringt Wasserdampf bzw. CO_2 , es

entsteht ein H_2/H_2O - bzw. CO/CO_2 -Gemisch entsprechend dem dort herrschenden Sauerstoffdruck, das durch wechselseitige Oxydation am Oxyd und Reduktion an der Metalloberfläche Sauerstoff in Richtung der Metalloberfläche transportiert, so daß der Spalt von Oxydbrücken überspannt wird, über die der normale Kationentransport wieder ungestört fließen kann. Wie weit ein derartiger Mechanismus auch für hochlegierte Cr- und CrNi-Stähle mit ihrer chromoxydreichen Deckschicht zutrifft, ist noch offen. Auf der anderen Seite wird gerade in letzter Zeit häufiger die Frage diskutiert, ob nicht Wasserdampf in Form von Protonen und OH-Ionen in das Gitter eingebaut wird und dadurch die Fehlstellenkonzentration und Diffusionsverhältnisse im Kristall selber verändert. Zumindest für die bei Stählen auftretenden Deckschichtoxyde liegen darüber noch keine eindeutigen Aussagen vor. Man wird diesem Punkt aber bei weiteren Untersuchungen Beachtung schenken müssen.

Zum Verhalten von Stählen gegenüber CO_2 -Atmosphären sei besonders auf das im Frühjahr 1967 in London stattgefundene Symposium verwiesen (45). Interessant erscheint, daß z.B. relativ geringe Gehalte weiterer Legierungselemente einen erheblichen Einfluß auf das Verhalten von CrNi-Stählen gegenüber aufkohlend wirkenden Atmosphären haben. So hat z.B. H. Lewis (46) gefunden, daß ein Zusatz von 2 % Nb zu einem 10 Cr 37 Ni-Stahl die Aufkohlung in CO bei 900 bis 1000 °C unterdrückt. Gerade bei der Aufkohlung, aber auch bei der Aufstickung, gegen die besonders Al-haltige Stähle empfindlich sind, spielt die Ausbildung der Deckschicht eine entscheidende Rolle. Wenn die Deckschicht möglichst dicht, festhaftend und temperaturwechselbeständig ist, wird die Aufkohlung und Aufstickung verhindert oder doch stark behindert. Insofern erscheint es verständlich, daß schon geringe Zusätze das Verhalten erheblich verbessern können, da sie, wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, die Ausbildung der Deckschicht und ihre Haftung wesentlich beeinflussen können.

Struktur der Deckschicht

Besonders durch Beugungsuntersuchungen mit Röntgen- und Elektronenstrahlen sowie durch den Einsatz der Mikrosonde sind im Laufe der letzten zehn Jahre genauere Informationen über die Struktur und die Zusammensetzung der Deckschicht gewonnen worden. Die Oxydschicht der hitzebeständigen Stähle besteht, wenn sich gut schützende Filme bilden, bevorzugt aus Cr_2O_3 - und Cr_2O_2 -reichen Spinellphasen (14) (47 bis 54). Wie bereits erwähnt, können relativ kleine Gehalte an Zusatzelementen die Struktur und Zusammensetzung der Deckschicht verändern (30 bis 38). Systematische Untersuchungen, besonders über den Einfluß der Atmosphäre auf die Struktur, stehen jedoch aus. Aufgrund der sehr komplexen Natur der Deckschicht ist es schwierig, Aussagen über den Mechanismus der Oxydation sowie über die Transportvorgänge zu machen.

Einfluß des Oberflächenzustands

Bezüglich des Einflusses des Oberflächenzustands und der Kaltverformung sei auf den Bericht von J. Ph. Berge verwiesen.

Verhalten gegen Verbrennungsprodukte

Einige Gesichtspunkte zur Hochtemperaturkorrosion bei der Verbrennung von Gas, Kohle und Öl sind erst kürzlich herausgestellt worden (55). Soweit es sich um schwefel- und aschefreie Brennstoffe handelt, ergeben sich gegenüber dem bisher Gesagten keine besonderen neuen Aspekte. Die meisten Brennstoffe enthalten jedoch S-Verbindungen, so daß auch die Verbrennungsgase S-Verbindungen enthalten. Weiter hinterlassen viele Brennstoffe Aschen, die,

wenn sie mit der Werkstoffoberfläche in Berührung kommen, das Oxydationsverhalten erheblich beeinflussen können. Soweit es sich dabei um flüssige Phasen handelt, sei auf den Abschnitt „Schmelzen“ verwiesen.

Wesentliche neue Erkenntnisse über die Rolle gasförmiger S-Verbindungen bei der Hochtemperaturkorrosion liegen offenbar nicht vor. Daß S-Verbindungen besonders in sauerstofffreien oder sauerstoffarmen Gasen gefährlich sind, ist lange bekannt. Weiter gelten unter diesen Bedingungen die CrNi-Stähle als S-empfindlicher als die Cr- oder gar CrAl-Stähle. Das gilt jedoch nur für Temperaturen oberhalb von etwa 600 °C, weil dann wegen des tief schmelzenden Ni/NiS-Eutektikums (645 °C) schmelzflüssige Phasen auftreten können. Bei niedrigeren Temperaturen haben sich dagegen die CrNi-Stähle den Cr-Stählen bei Einwirkung S-haltiger Gase als überlegen erwiesen, besonders bei Verfahren der Erdölverarbeitung (56).

Da bei hohen Temperaturen auch Festkörper miteinander reagieren, ist es stets unerwünscht und gefährlich, wenn sich Fremdstoffe, z.B. Stäube und Aschebestandteile von Brennstoffen, auf der Oberfläche hitzebeständiger Stähle niederschlagen. Das gilt auch dann, wenn die Ablagerungen fest und nicht schmelzflüssig sind. Es ist damit zu rechnen, daß durch Festkörperreaktionen die Struktur und Zusammensetzung der Deckschicht verändert und damit auch das Oxydationsverhalten beeinflußt wird. Da die Beweglichkeit der Kationen und Anionen in den Deckschichtoxyden der hitzebeständigen Stähle sehr klein ist, hat eine Veränderung durch Reaktion mit Fremdstoffen meist eine Erhöhung der Oxydationsgeschwindigkeit zur Folge. Sie ist jedoch im allgemeinen nicht so katastrophal wie bei der Bildung schmelzflüssiger Reaktionsprodukte.

Schmelzen

Bei dem Verhalten gegen Schmelzen soll wegen der sehr verschiedenen Reaktionsmechanismen zwischen Salzschnmelzen und Metallschnmelzen unterschieden werden.

Salzschnmelzen

Salzschnmelzen können in unerwünschter Weise als Ablagerungen auf die Metalloberfläche gelangen, z.B. bei der Verbrennung von Kohle und Öl, oder aber als Reaktionsmedium oder Wärmeüberträger mit den Stählen in Berührung kommen.

Über die Korrosion und das Verhalten von Werkstoffen gegenüber Aschen konventioneller Brennstoffe liegen sehr zahlreiche Einzelbeobachtungen vor. So hat z.B. Schwab (57) allein für die Dekade von 1948 bis 1958 über 150 Arbeiten zusammengestellt, die sich mit der Frage der Ölaschenkorrosion beschäftigen. Einen Überblick zu dieser Frage hat z.B. Sachs (58) im Jahre 1958 gegeben. Besondere neue Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus sind in der Zwischenzeit nicht gewonnen worden. Da das Problem von der Werkstoffseite kaum zu lösen ist — auch wenn sich CrNi-Legierungen mit 40 bis 60 % Cr besonders als Aufhängermaterial bewährt haben (59) —, wird viel versucht, durch Zusatz von Inhibitoren (60) oder durch sogenannte „stöchiometrische Verbrennung“ (61) (62) das Problem zu beherrschen. Diese Maßnahmen haben das Ziel, das „Angriffsmedium“ zu verändern, vorzugsweise die Bildung schmelzflüssiger Phasen zu vermeiden.

Korrosionsprobleme treten aber nicht nur beim Verbrennen von Schweröl auf, sondern auch beim Verbrennen von Kohle, und zwar besonders dann, wenn sich Ablagerungen, die reich an Alkalisulfaten sind, bilden. Diese Ablagerungen sind oberhalb von 600 °C besonders aggressiv, wenn sie entweder geringe Mengen an Chloriden enthalten oder die Verbrennungsgase höhere Gehalte an SO₂ und SO₃. Die hiermit zusammenhängenden Fragen sind auf einem Symposium in Marchwood 1963 und einem weiteren in Frankfurt/Main 1965 diskutiert worden, so daß besonders auf die Symposiumsberichte verwiesen werden kann (63) (64). Für diese Korrosions-

probleme zeichnet sich auch noch keine Lösung durch Entwicklung geeigneter Werkstoffe ab. Obwohl schmelzflüssige Ablagerungen beim Verbrennen von Kohle und Öl unerwünscht sind, haben andererseits Salzschnmelzen gerade in letzter Zeit stärkere Beachtung erfahren, z.B. als Reaktionsmedium (65) und in der Kerntechnik (66). Auch den strukturellen Eigenschaften der Salzschnmelzen ist viel Aufmerksamkeit geschenkt worden (67). Unsere Kenntnisse über die Kinetik und die Mechanismen bei der Reaktion von Metallen mit Salzschnmelzen sind jedoch recht mangelhaft. Wir befinden uns auf diesem Gebiet etwa in einer Situation wie die Forschung auf dem Gebiet der Metallkorrosion in wäßrigen Medien vor 15 bis 20 Jahren. Dort konnte in den letzten zwei Jahrzehnten besonders durch den Einsatz elektrochemischer Untersuchungsmethoden, die heute fast in jedes Korrosionslabor Eingang gefunden haben, unser Wissen bedeutend erweitert werden. Gleichartige Methoden, kombiniert mit Untersuchungen durch Röntgen- und Elektronenstrahlen sowie der Mikrosonde, lassen auch für das Verhalten von Metallen gegenüber Salzschnmelzen einen vertieften Einblick erwarten. Derartige Ansätze sind durchaus vorhanden. Einen Überblick geben z.B. die Arbeiten von Reddy (68) sowie Inman und Wrench (69).

Metallschnmelzen

Die Einwirkung relativ niedrig schmelzender Metalle, z.B. Na, K, Cs, Bi, Hg oder Metalleutektika auf Stähle, ist z.B. für die Verwendung als Wärmeüberträger in der Kerntechnik in den letzten Jahren häufig untersucht worden. Es würde den Rahmen dieses Berichts sprengen, auf alle Arbeiten und ihre Untersuchungsergebnisse einzugehen. Deshalb soll nur versucht werden, einige Punkte herauszustellen, die bei der Einwirkung flüssiger Metalle auf Stähle eine Rolle spielen.

Bekannt ist das Auftreten von Materietransporten von Stellen hoher zu Stellen niedrigerer Temperatur als Folge der temperaturabhängigen Löslichkeit der festen Metalle in den flüssigen. Diese Transporte sind jedoch bei ferritischen und austenitischen Stählen im allgemeinen bis zu 600 °C gering. Diese Erscheinung hat zur Folge, daß Versuche bei konstanter Temperatur wenig aussagen über das Verhalten eines Werkstoffs im Temperaturgefälle.

Leichter als Metalle wird jedoch Kohlenstoff transportiert, so daß unlegierte und niedriglegierte Stähle leicht entkohlt werden. Bei Kombinationen von unlegierten und hochlegierten Stählen kann ein Kohlenstofftransport von unlegierten zu hochlegierten Stählen eintreten. Die Entkohlung unlegierter und niedriglegierter Stähle läßt sich durch eine feste Bindung des Kohlenstoffs, z.B. durch Zusätze von Titan oder Niob, verhindern (70).

Die Korrosionsgeschwindigkeit wird durch Verunreinigungen der flüssigen Metalle, besonders durch Sauerstoffgehalte, erheblich vergrößert. Es wird deshalb stets ein hoher Reinheitsgrad der flüssigen Metalle angestrebt, sei es durch Abscheiden der Oxyde oder durch Zusatz von „Gettersubstanzen“, z.B. Ti oder Zr, die den Sauerstoff fest abbinden. Die Korrosion wird also durch „Aufbereitung des Angriffsmittels“ verringert. Sieht man von der Entkohlung ab, so ist die Korrosion der ferritischen und austenitischen Stähle, z.B. in flüssigem Natrium bis 600 °C mit $< 0,01$ mm/Jahr gering. Mit steigender Temperatur nimmt nicht nur die Korrosionsgeschwindigkeit stark zu, es tritt auch daneben häufig selektive Korrosion auf, die dazu führen kann, daß z.B. bei Austeniten die Randschicht ferritisches Gefüge annimmt.

LITERATUR

- (1) S.S. Brenner : *J. Electrochem. Soc.* 102 (1955) 7.
- (2) A. Rahmel, W. Jäger und K. Becker : *Arch. Eisenhüttenw.* 30 (1959) 351.
- (3) A. Rahmel, W. Jäger und R. Korn : *Arch. Eisenhüttenw.* 34 (1963) 279.
- (4) N.G. Schmahl, H. Baumann und H. Schenck : *Arch. Eisenhüttenw.* 30 (1959) 345.
- (5) F. Saegusa und L. Lee : *Corrosion* 22 (1966) 168.
- (6) W.C. Hagel : General Electric, Report No. 63-RL-3350 M.
- (7) G.C. Wood, T. Hodgkiess und D.P. Whittle : *Corrosion Science* 6 (1966) 129.
- (8) Siehe z.B. E. Scheil und K. Kiwit : *Arch. Eisenhüttenw.* 9 (1936) 405.
- (9) S.S. Brenner : *J. Electrochem. Soc.* 102 (1955) 16.
- (10) H.A. Vogels : *Stahl und Eisen* 75 (1955) 559.
- (11) K. Bungardt : *Arch. Eisenhüttenw.* 28 (1957) 287.
- (12) H. Cornelius und W. Bungardt : *Arch. Eisenhüttenw.* 15 (1941/42) 107.
- (13) A. Rahmel : *Mitt. VGB, Heft* 74 (1961) 319.
- (14) G.C. Wood : *Corrosion Science* 2 (1962) 173.
- (15) J. Decroix, R. Devin und R. Castro : *Mem. Scient. Rev. Met.* LX (1963) 665.
- (16) S. Ferré : *Corrosion et Anticorrosion* 12 (1964) 58.
- (17) D. Caplan und M. Cohen : *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 471.
- (18) G.C. Wood und D.P. Whittle : *Corrosion Science* 4 (1964) 263.
- (19) G.C. Wood : *Corrosion Science* 2 (1962) 255.
- (20) G.C. Wood und M.G. Hobby : *J. Iron Steel Inst.* 203 (1965) 54.
- (21) G.C. Wood und D.P. Whittle : *Corrosion Science* 4 (1964) 293.
- (22) W.E. Ruther und S. Greenberg : *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 1116.
- (23) H. Coriou, L. Grall, C. Mahieu und M. Pelras : *Journées internationales d'étude sur l'oxydation des métaux, SERAI, Brüssel, 6. bis 8. Oktober 1965, S.* 174.
- (24) J.M. Francis und W.H. Whitlow : *J. Iron Steel Inst.* 204 (1966) 355.
- (25) J.M. Francis und W.H. Whitlow : *J. Iron Steel Inst.* 203 (1965) 468.
- (26) J.M. Francis, J.A. Jutson und J.H. Buddery : *J. Materials Sciences* 2 (1967) 78.
- (27) H.T. Daniel, J.E. Antill und K.A. Peakall : *J. Iron Steel Inst.* 201 (1963) 154.
- (28) H. Loriers, D. Leclercq und R. Darras : *Mem. Scient. Rev. Met.* LX (1963) 177.
- (29) H.E. McCoy : *Corrosion* 21 (1965) 84.
- (30) J.M. Francis : *J. Iron Steel Inst.* 204 (1966) 910.
- (31) D. Caplan, P.E. Beaubien und M. Cohen : *Trans. Met. Soc. AIME* 233 (1965) 766.
- (32) D. Caplan und M. Cohen : *Nature* 205 (1965) 690.
- (33) H. Pfeiffer und H. Thomas : „Zunderfeste Legierungen“, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg (1963) S. 254.
- (34) H. Pfeiffer und G. Sommer : *Z. Metallk.* 57 (1966) 326.
- (35) H. Krainer, L. Wetternik und C. Carius : *Arch. Eisenhüttenw.* 22 (1951) 103.
- (36) E.J. Felten : *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 490.
- (37) J.M. Francis und W.H. Whitlow : *Corrosion Science* 5 (1965) 701.
- (38) J.M. Francis und W.H. Whitlow : *J. Iron Steel Inst.* 204 (1966) 355.
- (39) C.S. Tedmon, Jr. : *Corrosion Science* 7 (1967) 525.
- (40) A. Rahmel und J. Tobolski : *Corrosion Science* 5 (1965) 333.

- (41) A. Rahmel und J. Tobolski : Werkstoffe und Korrosion 16 (1965) 662.
- (42) A. Rahmel : Werkstoffe und Korrosion 16 (1965) 837.
- (43) K. Hedden und A. Lehmann : Arch. Eisenhüttenw. 35 (1964) 839.
- (44) C.T. Fujii und R.A. Meussner : J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 1215.
- (45) Symposium „Metal-Gas Reactions in Atmospheres containing CO₂“, London, 8. und 9. März 1967.
- (46) H. Lewis auf dem Symposium, 45.
- (47) H.J. Jearin, W.D. Derbyshire und J.F. Radavich : Corrosion 13 (1957) 597.
- (48) H.J. Jearin, E.C. Randell und T.A. Longo : Corrosion 12 (1956) 515.
- (49) H.J. Jearin, H.E. Boren und R.E. Warr : Corrosion 12 (1956) 561.
- (50) J. Pfeiffer : Z. Metallk. 53 (1962) 309.
- (51) G.C. Wood und D.A. Melford : J. Iron Steel Inst. 198 (1961) 142.
- (52) G.C. Wood und D.P. Whittle : J. Iron Steel Inst. 202 (1964) 979.
- (53) J.M. Francis und W.H. Whitlow : J. Nuclear Mat. 20 (1966) 1.
- (54) J.M. Francis : J. appl. Chem. 16 (1966) 264.
- (55) A. Rahmel : Werkstoffe und Korrosion 16 (1965) 776.
- (56) Siehe z.B. E.B. Backensto, R.D. Drew und C.C. Stapleford : Corrosion 12 (1956) 6.
- (57) H.W. Schwab : ASNEJ (1958, Nov.) 761.
- (58) K. Sachs : Metallurgia (Manchester) 57 (1958) 123, 167, 224.
- (59) Siehe z.B. W. Herda : Nickel-Ber. 23 (1965) 223.
- (60) Siehe z.B. Jenkinson und B.J. Zaczek : Korrosion 18, Verlag Chemie, 1966. S. 208.
- (61) F. Glaubitz : Korrosion 18, Verlag Chemie, 1966, S. 201.
- (62) M. Chaikiosky und C.W. Siegmund : ASME-Paper Nr. 64-WA/CD-2.
- (63) H.R. Johnson und D.J. Littler : „The Mechanism of Corrosion by Fuel Impurities“, Butterworths, London, 1963.
- (64) H.J. Engell und A. Rahmel : „Korrosion durch heiße Gase und Verbrennungsprodukte“, Korrosion 18, Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- (65) Siehe z.B. W. Sundermeyer : Angew. Chem. 77 (1965) 241.
- (66) Siehe z.B. H.U. Woelk : Chem. Ing. Techn. 32 (1960) 765.
- (67) G.J. Janz : „Molten Salt Handbook“ Academic Press, New York und London, 1967.
- (68) T.B. Reddy : Electrochem. Technologie 1 (1963) 325.
- (69) D. Inman und N.S. Wrench : Brit. Corros. J. 1 (1966) 246.
- (70) Siehe z.B. J. Motz : Z. Metallk. 55 (1964) 489.

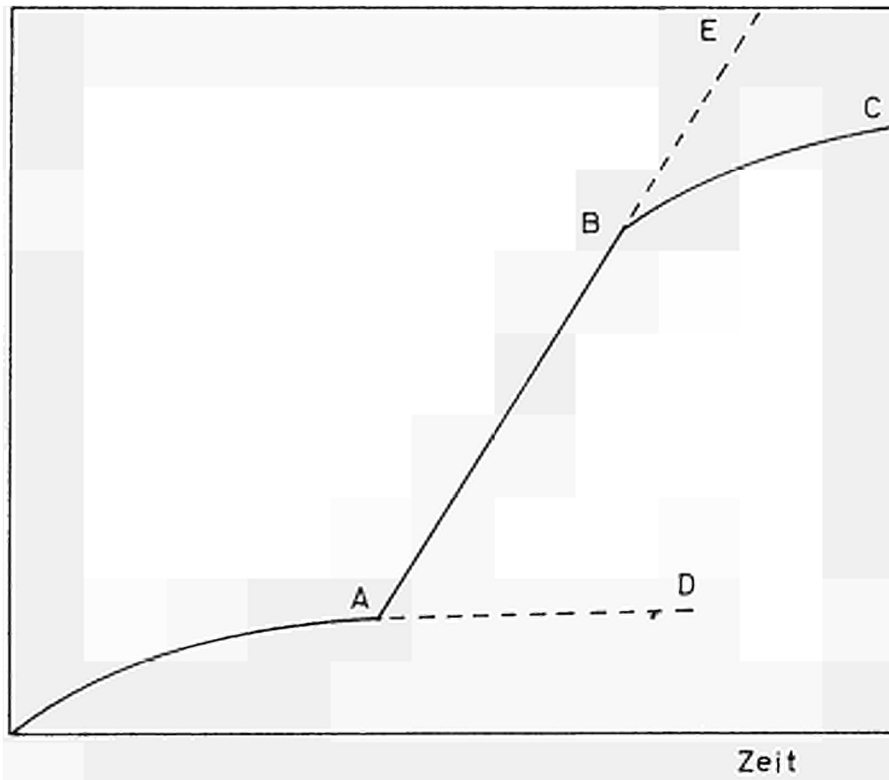


Abb. 1 — Typische Gewichtszunahme-Zeit-Kurven für die Oxydation von Cr- und CrNi-Stählen (schematisch)

M. J. MANENC

Chef du département « Oxydation-Rayons X »

IRSID

St-Germain-en-Laye (France)

Structure et propriétés des calamines

Introduction

L'oxydation importante qui se produit au cours des diverses opérations de fabrication élève le prix de revient des produits sidérurgiques. En effet, la formation de la calamine a une incidence non seulement sur la perte au feu, mais sur l'état de surface, l'usure des rouleaux de laminoir, la longévité des filières, les propriétés mécaniques du produit fini et la tenue des revêtements de protection.

Sauf exceptions récentes (coulée continue), le métal solidifié se présente sous la forme de lingots que l'on doit réchauffer avant le laminage. Le réchauffage a lieu dans des fours pits où règne une atmosphère généralement oxydante, du fait de la composition du gaz de combustion et des entrées d'air, permanentes (mauvaise étanchéité du four) ou périodiques (ouverture pour enfournement), à une température comprise entre 1 200 et 1 300 °C.

Après un séjour prolongé dans ces fours, les lingots sortent couverts d'une couche d'oxyde dont l'épaisseur peut atteindre 5 mm. Cet oxyde se détache généralement au cours de l'opération de laminage par laquelle on fait passer le lingot à l'état de brame ou de billette. Les brames ou les billettes sont elles-mêmes laminées après réchauffage dans des fours de différents types où elles subissent une oxydation importante pour les mêmes raisons que dans les fours pits. Le contrôle du calaminage est à ce stade très important, car les incrustations d'oxyde produisent des gravelures sur les produits finis.

Enfin le laminage qui conduit aux tôles fines et au fil machine a lieu à une température voisine de 1 000 °C et il en résulte, à la sortie de la dernière cage du laminoir, une oxydation gênante pour les derniers traitements à la température ambiante. Les pertes occasionnées par l'oxydation représentent une valeur appréciable. Pour une usine qui produit un million de tonnes d'acier par an, la somme perdue s'élève à 5 millions de nouveaux francs. La perte de métal au stade du lingot est de 1,5 % environ, mais elle atteint 8 % en fin de bobinage.

On voit, par ce qui précède, l'importance économique que représente la formation de la calamine. Les efforts effectués pour réduire cette dépense inutile ont été couronnés de quelques succès ces dernières décades, grâce à une meilleure connaissance des phénomènes fondamentaux qui interviennent. Les progrès résultent surtout des études parallèles de l'oxydation des métaux purs et des produits techniques, en profitant des outils très puissants que la science met à la disposition des chercheurs et des ingénieurs.

Le but de ce rapport est de réaliser une synthèse limitée des connaissances acquises sur la formation de la calamine pendant le chauffage du fer et des aciers. L'exposé comprendra 3 parties : l'une sera consacrée à la structure de l'oxyde formé à haute température sur le fer, une autre traitera des propriétés mécaniques du protoxyde dont nous verrons l'importance, enfin la structure réelle de l'oxyde sur les lingots et les brames sera évoquée pour montrer la contribution de la recherche fondamentale à la résolution du problème technique.

Structure des pellicules d'oxydation du fer pur

Rappelons, sans entrer dans les détails, les résultats acquis récemment concernant l'oxydation du fer à haute température. Trois oxydes sont susceptibles de se former au-dessus de 570 °C : Fe_2O_3 , Fe_3O_4 et FeO .

Chacun d'eux a une pression partielle d'oxygène de dissociation au-dessus de laquelle il sera éventuellement oxydé (pour Fe_3O_4 et FeO) et au-dessous de laquelle il est réduit. Lorsqu'une atmosphère contient une proportion d'oxygène importante, l'air par exemple, l'oxyde qui résulte de la consommation totale du métal est Fe_2O_3 . Au contraire pour une pression plus faible, Fe_3O_4 puis FeO sont les produits de l'oxydation. Enfin le fer peut rester libre d'oxyde aux très basses pressions d'oxygène.

Cependant ce qui précède n'est valable qu'à l'équilibre, lorsque tout le métal a été oxydé. Quand le volume du fer est très important et que le temps d'oxydation est relativement court, l'oxydation produit une couche de calamine dont la structure dépend des conditions : température, composition de l'atmosphère et nature du métal.

Prenons l'exemple du fer pur oxydé dans l'air vers $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ [1]. L'oxyde formé après quelques minutes de maintien est épais et adhérent. Observée sur une coupe perpendiculaire à la face extérieure, la calamine apparaît composée de trois couches successives : une couche importante de protoxyde de FeO , constituant environ 95 % du volume et située au contact du métal, une couche de magnétite, 4 % environ, et une pellicule de Fe_2O_3 au contact de l'atmosphère. La complexité relative de cette structure est due au mécanisme d'oxydation lui-même. En effet la croissance de la calamine résulte de la diffusion des atomes de fer à travers l'oxyde vers l'atmosphère, si bien que la concentration de cet élément dans l'oxyde diminue depuis l'interface métal-oxyde jusqu'à l'interface oxyde-atmosphère. Or on sait d'après les lois de la diffusion en phase multiple, que les différentes phases du diagramme d'équilibre fer-oxygène doivent apparaître successivement. Le mécanisme de diffusion règle alors la croissance de la couche d'oxyde et la loi qui la régit est de la forme :

$$e^2 = kt$$

e épaisseur totale de la couche d'oxyde,

t temps durant lequel a lieu l'oxydation,

k coefficient, appelé constante d'oxydation, qui dépend de la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère et de la température suivant une loi d'Arrhénius :

$$k = k_0 e^{-Q/RT}$$

Q est la chaleur d'activation du processus de croissance,

R la constante des gaz parfaits et

T la valeur de la température en degrés Kelvin.

La structure à trois couches successives est observée après des traitements dans toutes les atmosphères assez oxydantes pour que Fe_2O_3 puisse se former : oxygène pur, air, par exemple. Cette phase Fe_2O_3 n'apparaît généralement pas dans les atmosphères contenant de faibles proportions d'anhydride carbonique et de vapeur d'eau : gaz de combustion résultant par exemple d'une marche avec défaut d'air. La pression partielle d'oxygène peut même être si faible que la couche d'oxyde est composée uniquement de FeO . Cependant il arrive que l'absence de Fe_2O_3 ou de Fe_3O_4 à la surface de la calamine ne résulte que de la diffusion très rapide du fer à travers la couche d'oxyde. Ainsi, l'oxydation du fer dans l'anhydride carbonique pur, à $1\ 350\ ^\circ\text{C}$, conduit uniquement, tant que le métal n'est pas totalement consommé, à la formation de FeO . Quoique l'anhydride carbonique se dissocie à cette température suivant la réaction :



la pression partielle d'oxygène est encore assez élevée pour que Fe_3O_4 existe à l'équilibre. Cet équilibre n'est pas atteint car la vitesse d'adsorption de l'oxygène est moins grande que celle de la réaction d'oxydation du fer à la surface de l'oxyde.

Ainsi, la valeur du potentiel d'oxygène de l'atmosphère est déterminante pour ce qui concerne la structure et la vitesse de croissance de la calamine. Il en résulte comme nous allons le voir qu'elle conditionne son adhérence. Il suffit pour s'en convaincre de considérer les résultats de l'oxydation d'une plaquette de fer pur dans l'air et dans un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau tel que seul FeO puisse se former [2].

Dans les deux cas, la croissance résulte de la diffusion vers l'extérieur du métal à travers la couche d'oxyde. Dans l'air, ceci conduit à la formation d'une cavité, et après consommation totale du métal, la calamine est constituée d'une coquille, dont la partie centrale a un volume peu différent de celui de l'échantillon de départ.

Au contraire dans le mélange hydrogène-vapeur d'eau, il n'y a pas, pendant l'oxydation, de rupture de cohérence de l'oxyde et l'échantillon final de protoxyde est compact, à l'exclusion d'une légère porosité centrale dont le volume total est sans commune mesure avec celui de la cavité formée dans l'air.

Les lacunes de fer sont facilement résorbées, car la déformation plastique du protoxyde, comme nous le verrons plus loin, est facile. Toutefois un décollement peut survenir aussi, lorsque la forme de l'échantillon s'y prête. La rupture de cohérence se produit au moment où la résistance mécanique de l'oxyde excède la force d'adhérence qui le maintient au contact du métal. Or cette résistance mécanique dépend elle-même de la forme ; elle est plus grande pour un échantillon cylindrique que pour une plaquette. Enfin des concentrations de contraintes apparaissant au voisinage de tout relief accentué entraînent très tôt la rupture.

Ainsi voit-on l'importance que revêt pour l'interprétation de tels phénomènes la connaissance des processus élémentaires qui interviennent au cours de l'oxydation. Nous allons envisager dans cette optique les propriétés mécaniques des oxydes qui ont été étudiées plus spécialement à l'IRSID [3] et à Göttingen ces dernières années [4] et auxquelles peu de travaux avaient été précédemment consacrés. Seuls Birchenall et ses collaborateurs [5] avaient procédé à quelques expériences concernant le fluage de trois oxydes de fer au-dessus de 800 °C. Engell [6] et Paidassi [7], au cours de leurs études de l'oxydation du fer, avaient fait quelques observations limitées sur la plasticité de FeO et ses conséquences. Enfin Tylecote avait obtenu des valeurs de la résistance mécanique des oxydes de fer, mais du fait de la nature de ses éprouvettes ses résultats n'étant pas précis [8].

Nous allons résumer dans le chapitre suivant les résultats des études concernant FeO.

Plasticité du protoxyde de fer

Dureté à la température ambiante et à haute température

A la température ambiante, la dureté Vickers est voisine de 400 kg/mm² pour FeO et de 500 kg/mm² pour Fe₃O₄. Comme celle de tous les cristaux, elle diminue lorsque la température à laquelle on réalise l'essai augmente. Nous l'avons mesurée entre 20 et 1 000 °C, à l'aide d'une machine mise au point au laboratoire de la régie Renault (9), (10), (11). Les résultats obtenus sur des échantillons polycristallins, frittés sous pression pour FeO, et à l'aide de monocristaux, préparés par oxydation totale de plaquettes de fer pur dans l'anhydride carbonique pour Fe₃O₄, sont portés sur la figure 1. La dureté de la magnétite décroît relativement moins vite que celle du protoxyde et le fer est légèrement plus dur, au-dessus de 900 °C, que ce dernier.

Déformation de la température ambiante

Lorsque la dureté est mesurée à la température ambiante, à l'aide d'une charge peu élevée, les empreintes ne sont pas fissurées. La déformation plastique se produit par glissement et on observe pour FeO des lignes parallèles aux traces des plans {110} du réseau cristallin. Cet oxyde se déforme donc à l'aide des mêmes éléments de glissement que la plupart des cristaux de structure NaCl.

Ce résultat s'explique facilement si l'on considère la structure ionique de ces solides. Durant un glissement parallèle à un plan {110} et dans une direction <110>, les ions de même polarité ne sont pas amenés directement les uns en face des autres. Il n'y a donc pas de forces de répulsion importantes. Il n'en serait pas ainsi pour des glissements parallèles aux plans {100}.

On pourrait s'attendre, d'après ce qui précède, à l'existence d'une légère plasticité macroscopique, tout au moins pour des monocristaux de FeO. Pourtant, il n'a pas encore été possible d'obtenir, avant rupture, une déformation en compression. On peut supposer que la répartition toujours hétérogène des efforts favorise l'augmentation locale de la contrainte normale, qui atteint facilement la valeur de la contrainte critique de décohésion sur les plans $\{100\}$. En effet, les plans $\{100\}$ sont pour FeO des plans de clivage facile.

Déformation à haute température

Comme l'indique la décroissance rapide de la dureté du protoxyde de fer en fonction de la température, des déformations importantes sont possibles au-delà de 600 °C. Il est d'ailleurs difficile d'opérer pour cet oxyde à plus basse température à cause de son instabilité.

Nous avons déformé des échantillons monocristallins et polycristallins entre 600 et 1 000 °C. Les échantillons monocristallins sont susceptibles de subir avant fissuration une plus grande déformation plastique que les échantillons polycristallins. Par exemple, la réduction d'épaisseur d'un monocristal à 600 °C peut atteindre 25 %, tandis qu'elle est inférieure à 3 % pour un échantillon polycristallin dont les grains ont un diamètre moyen de 35 μ . Cependant, on observe dans les deux cas le même mécanisme pour la déformation, déplacement de dislocations parallèlement aux plans $\{100\}$ du réseau cristallin. Dans un monocristal le mouvement des dislocations est peu entravé et les glissements aboutissent facilement à la surface libre. Dans les polycristaux des dislocations sont arrêtées par les joints de grains sur lesquels elles butent et forment des empilements qui provoquent localement la décohésion.

Les glissements sont rectilignes jusque vers 700 °C. Au-delà de cette température, les dislocations changent plus facilement de plans de glissement par glissement dévié ou par diffusion (montée), ce qui facilite le contournement des obstacles. Le glissement dévié est aisé pour les dislocations. La diffusion des dislocations coins fait appel vraisemblablement à la création de défauts ponctuels. Ces défauts peuvent être des interstitiels ou plus probablement des lacunes. Pour qu'une dislocation monte, il lui faut capter la même quantité de lacunes cationiques et anioniques, ceci pour conserver la neutralité électrique du cristal. Les lacunes cationiques sont très nombreuses, elles occupent 5 à 12 % des sites cationiques. Par contre le nombre des lacunes anioniques est peu élevé. La montée des dislocations est donc finalement régie par le processus de création et de diffusion des lacunes d'oxygène. La création de celles-ci peut résulter de l'agitation thermique ou du déplacement des crans de dislocations lorsque la déformation est rapide. Pendant une déformation lente comme le fluage, la vitesse de montée serait plutôt réglée par la cadence de création des lacunes d'oxygène par agitation thermique. Ceci peut expliquer la valeur élevée, 85 kcal/mole de la chaleur d'activation déterminée pour ce mode de déformation par IIschner et ses élèves (12).

Pour illustrer ce qui précède, la figure 2 montre un exemple de lignes de glissement observées sur un échantillon polycristallin déformé à 650 °C en compression. Les lignes sont constituées des dislocations qui subsistent après l'essai. Celles-ci sont mises en évidence par un traitement de décoloration qui consiste à faire subir à l'oxyde un vieillissement de 15 minutes à 300 °C (13). Ce traitement provoque la précipitation préférentielle de particules de magnétite sur les dislocations, dont on peut voir alors les traces sur les faces polies et attaquées chimiquement. Cette même figure 2 montre que les joints de grains constituent des obstacles au déplacement des dislocations et comme le nombre d'éléments de glissement indépendants, que présente le système $\{110\}$, $\langle 110 \rangle$, est insuffisant, la déformation ne peut pas être homogène. En effet il faut plus de 5 systèmes de glissement indépendants pour qu'un échantillon polycristallin se déforme facilement. Toutefois, cette condition peut exister à haute température si de nouveaux plans de glissement, par exemple $\{100\}$, entrent en action et la déformation avant fissuration devient importante. Ainsi obtient-on à 700 °C pour un échantillon polycristallin une déformation en compression de 40 %. Cependant, lorsque la température à laquelle on effectue l'essai s'élève, la répartition des dislocations résiduelles est différente de celle que l'on observe sur la

figure 2. Il se produit du fait de la vitesse finie de la déformation une compétition entre l'écroutissage et la restauration, si bien que l'on trouve, après refroidissement, une structure partiellement ou totalement polygonisée.

Par ailleurs, ces dislocations responsables des glissements ont été observées à l'aide du microscope électronique. Des échantillons monocristallins ont été déformés en compression de 5 % environ à 700 °C. Ils ont ensuite été amincis par polissage chimique jusqu'à ce qu'ils soient transparents aux électrons de 100 keV. La figure 3 est un exemple de structure observée par M. Thomas à l'IRSID, par transmission sur un tel échantillon. Les lignes de dislocation sont visualisées par le champ de contrainte qui les entoure et qui apparaît en noir sur le fond. L'aspect brouillé de ce dernier a pour origine le commencement de décomposition du protoxyde qui intervient pendant la trempe. Celle-ci est relativement douce afin d'éviter une pulvérisation du cristal par choc thermique.

Les exemples de structure qui précèdent indiquent que le protoxyde a un comportement très semblable à celui d'un métal. L'analogie est encore plus stricte du fait de l'existence pour cette phase d'un écroutissage critique pour la recristallisation (3). En effet, du protoxyde ayant subi une déformation importante recristallise lors d'un recuit à haute température. Cependant si l'écroutissage est insuffisant, la recristallisation n'a pas lieu et on observe une polygonisation. On trouve pour chaque température de déformation une valeur du taux de déformation critique qui conduit à la recristallisation. En compression ce taux est par exemple de 2 % à 700 °C et de 25 % à 1 000 °C. La figure 4 montre l'aspect de gros grains obtenus par déformation à 1 000 °C et recuit à 1 080 °C. Les grains de grande dimension sont groupés au centre de l'échantillon dont la partie superficielle est constituée de petits grains qui ont conservé leur taille initiale. Un examen à fort grossissement à l'aide du microscope optique montre que ces petits grains sont polygonisés. Ceci s'explique par l'hétérogénéité de la déformation en compression. Les parties superficielles de l'éprouvette ne subissent pas un écroutissage suffisant pour que celui-ci provoque la recristallisation. Comme pour les métaux, la température de recristallisation peut être assez basse pourvu que l'amplitude de la déformation soit grande. Ainsi, un échantillon polycristallin, déformé de 40 % en compression à 700 °C, recristallise spontanément. On trouve, après l'essai, des germes cristallins qui apparaissent sur la micrographie de la figure 5. Ces grains sont plus clairs que ceux qui les entourent qui, ayant subi un important écroutissage, contiennent une densité de dislocations très élevée, décorées par la précipitation de la magnétite durant le refroidissement. Notons qu'un recuit ultérieur à 700 °C de ce même échantillon a conduit à sa recristallisation totale.

En fait ce comportement du protoxyde a un certain caractère de généralité, puisque nous avons pu mettre aussi en évidence pour l'oxyde cuivreux l'existence d'une déformation critique avant la recristallisation (3).

Quelques caractéristiques mécaniques ont été mesurées (3). Les résultats de ces mesures ne peuvent être considérés, du fait de la dispersion importante, que comme indicatifs.

Ainsi les études effectuées sur la plasticité du protoxyde de fer et les quelques expériences de déformation réalisées avec la magnétite, permettent de mieux comprendre certains des aspects que présentent les calamines. Comme nous l'avons vu l'oxydation doit s'accompagner d'un fluage de l'oxyde pour que l'adhérence soit maintenue. Ce fluage conduit à une structure polygonisée ou recristallisée suivant la vitesse de la réaction. En effet les couches peu épaisses de calamine sont souvent constituées de grains de petite dimension tandis que les couches épaisses sont à cristallisation grossière. Paidassi (7) avait déjà été amené à supposer, pour expliquer les structures qu'il observait, l'existence d'une recristallisation dans le protoxyde de fer. La structure polygonisée qui résulte de l'oxydation est vraisemblablement instable comme est instable la structure qui résulte d'une déformation à haute température. La recristallisation se produira dans la calamine avec une période d'incubation qui dépendra de la vitesse de l'oxydation et de la température. Il faut en effet pour l'apparition d'un germe que l'énergie interne de déformation atteigne un niveau suffisant.

Structure réelle de l'oxyde sur les produits sidérurgiques

Nous allons examiner maintenant quelle est la nature des calamines qui se forment dans la pratique sur les lingots, sur les brames et les billettes au cours du réchauffage (14), (15), (16).

Comme pour le fer pur la calamine comporte à sa partie supérieure une pellicule fine d'hématite Fe_2O_3 . Cette phase apparaît le plus souvent lors de l'ouverture du four ou du déplacement du lingot chaud dans l'air. En effet les conditions de chauffage sont souvent peu oxydantes et ne permettent pas sa formation dans le four même. Au-dessous de Fe_2O_3 se trouve la magnétite, en général très compacte. Elle est nettement distincte du protoxyde si la calamine a été trempée. Par contre elle s'étend plus profondément et on l'observe à l'état globulaire ou sous la forme d'étoiles par suite de la décomposition du protoxyde riche en oxygène lorsque le refroidissement a été relativement lent. Ce protoxyde se trouve entre la magnétite et le métal. Il est formé de plusieurs parties. La première qui a une cristallisation basaltique due au mode de croissance par diffusion est composée de protoxyde relativement pur. Vient ensuite une zone de FeO à cristallisation plus fine, équiaxe, dans laquelle les grains sont séparés par une phase plus foncée, le silicate de fer Fe_2SiO_4 (fayalite). Celui-ci forme avec le protoxyde un eutectique qui fond vers 1 170 °C. Aux températures usuelles de réchauffage, il est à l'état liquide et mouille les joints de grains de FeO.

Les deux premières parties forment une zone compacte qui surmonte une couche d'oxyde poreux dans laquelle FeO est la phase prépondérante. On y trouve aussi de la fayalite, des silico-aluminates, provenant des réfractaires des poches, et des sulfures. Ces derniers sont fréquents et abondants lorsque le four est chauffé au mazout. Le métal situé au contact immédiat de cette zone poreuse a une structure assez complexe sur laquelle nous reviendrons plus loin.

La fayalite, qui correspond à la zone supérieure de protoxyde à grains polyédriques, est assez pure et ne comporte généralement pas d'inclusions. Elle mouille parfaitement les joints de FeO. Celle qui se trouve dans la zone poreuse draine les impuretés, notamment les oxydes des éléments plus oxydables que le fer (chrome, aluminium) et les sulfures de fer et de manganèse. Les silico-aluminates coexistent avec cette fayalite et sont reconnaissables à leur forme idiomorphe. L'origine de la fayalite pose encore des problèmes. En effet la concentration de silicium dans certains aciers doux est insuffisante pour justifier la formation en grande quantité de cette phase. Il faut alors supposer que la plus grande partie provient de l'érosion des réfractaires des poches ou des parois des fours, ce qui explique en même temps l'origine des silico-aluminates. Le bas point de fusion de l'eutectique favorise, d'autre part, à partir d'une zone contaminée une propagation rapide intergranulaire dans FeO.

La présence de la fayalite et des autres phases modifie la cinétique d'oxydation et l'adhérence. Les éléments d'alliage très oxydables autres que le silicium présents dans l'acier, notamment le chrome et l'aluminium, forment des composés oxydés très stables qui restent à l'interface métal-oxyde. En effet lorsque le métal traverse l'oxyde vers l'atmosphère, les inclusions inertes restent sur place au voisinage de l'interface.

Les métaux plus difficiles à oxyder que le fer restent à l'état métallique. Ils sont ou fondus (cuivre) ou sous la forme d'inclusion (nickel). Le cuivre liquide conduit à une fragilité intergranulaire au forgeage. Le nickel semble favoriser l'adhérence de la calamine.

Certains éléments d'alliage et d'impuretés sont rejetés dans le métal dont ils modifient la structure superficielle (carbone, arsenic).

La calamine se fissure souvent durant l'oxydation par suite de la formation de soufflures et de pores ou bien au moment où elle se décolle du lingot à l'entrée du laminier. Il y a alors localement une suroxydation profonde, les cavités présentes dans Fe_3O_4 sont tapissées de Fe_2O_3 et celles qui existent dans FeO, de Fe_2O_3 et de Fe_3O_4 .

Le métal lui-même subit des modifications au voisinage de l'interface. La rétrodiffusion de quelques éléments métalliques, moins oxydables que le fer, conduit à la précipitation de composés intermétalliques par suite du déplacement de l'équilibre.

Certains éléments peuvent aussi s'oxyder in situ et donner lieu à l'oxydation interne. Celle-ci se propage par le canal des joints de grains et à l'intérieur des grains eux-mêmes par dissolu-

tion de l'oxygène. Il en résulte des défauts à la surface des produits, très difficiles à éliminer par la suite.

Enfin la décarburation est une conséquence importante de l'oxydation des aciers ; elle peut affecter une épaisseur notable du métal puisque le carbone a un coefficient de diffusion très élevé. Il en résultera un changement considérable des propriétés mécaniques superficielles du produit fini.

La structure de la calamine est peu différente d'un acier à l'autre, pourvu que les éléments d'addition comme le nickel et le chrome ne soient pas en quantité trop importante. Seule la nature de l'atmosphère peut apporter une modification. Ainsi dans certains fours ne se forme-t-il pas de Fe_2O_3 ni de Fe_3O_4 . Il suffit en effet, comme nous l'avons déjà vu, que l'oxygène ait une faible pression partielle et que les rapports

$$P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2} \text{ ou } P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$$

soient dans des limites qui correspondent au domaine d'existence de FeO , compte tenu de la température du four.

Conclusion

Ainsi, on retrouve dans la calamine les structures observées dans l'oxyde formé à haute température dans l'air sur le fer pur. Cependant, si l'adhérence sur ce dernier semble conditionnée par la plasticité de la couche d'oxyde, partant par la nature de l'atmosphère, il y a lieu de considérer pour le métal technique l'influence prépondérante des éléments d'impureté et des éléments d'addition. Il est vraisemblable que l'action des différents constituants n'est pas la même et il reste à étudier, systématiquement et scientifiquement, leurs effets séparés, afin d'opérer un classement qui permette à volonté d'obtenir un oxyde adhérent ou facile à détacher.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. Paidassi : 3^e Colloque annuel de la métallurgie sur la corrosion (1959), Cen Saclay, France.
- (2) J. Himmel, R.F. Mehl et C.E. Birchenhall : Trans. Aimé (1953), p. 857.
- (3) G. Vagnard et J. Manenc : Mém. Scient. Rev. Mét. (1964), 61, p. 768.
- (4) B. Ilshner, B. Reppich et E. Riecke : Dis. Faraday Soc. (1964), 38, p. 243.
- (5) C.E. Birchenall et J.P. Mackensie : Corrosion (1957), 13, p. 7836.
- (6) H. Engel et F. Weber : Acta Met. USA (1957), 5, p. 695.
- (7) J. Paidassi : Thèse Paris 1954.
- (8) R.F. Tylecote : J. Inst. of Metals (1950), 78, p. 51.
- (9) G. Vagnard : Métaux (1966), 41, p. 483.
- (10) J. Fomey, A. Royez et J.P. Georges : Rev Mét. (1959), 56, p. 215.
- (11) G. Vagnard et J. Manenc : Rev. des hautes temp. et réf. (1966), 3, p. 91.
- (12) B. Reppich : Phys. stat. sol. (1967), 20, p. 69.
- (13) T. Herai et J. Manenc : Mém. scient. Rev. Mét. (1964), 61, p. 677.
- (14) J. Moreau : Rev. Mét. (1956), 53, p. 703.
- (15) J. Moreau et M. Cagnet : Rev. Mét. (1957), 69, p. 383.
- (16) M. Cagnet : L'oxydation des métaux, Gauthier Villars, Paris (1953), p. 365.

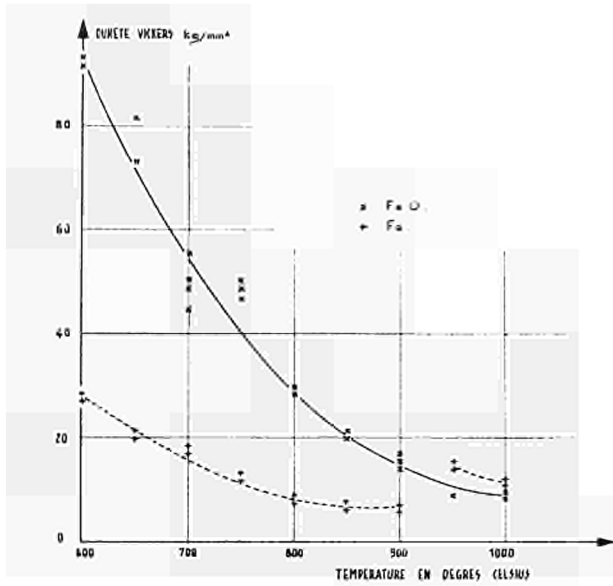


Fig. 1a — Courbes de dureté en fonction de la température pour FeO et pour le fer pur

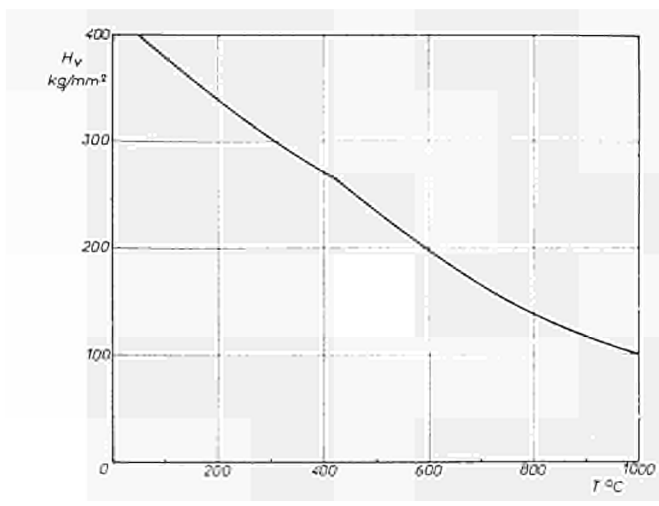


Fig. 1b — Courbes de dureté de Fe_3O_4

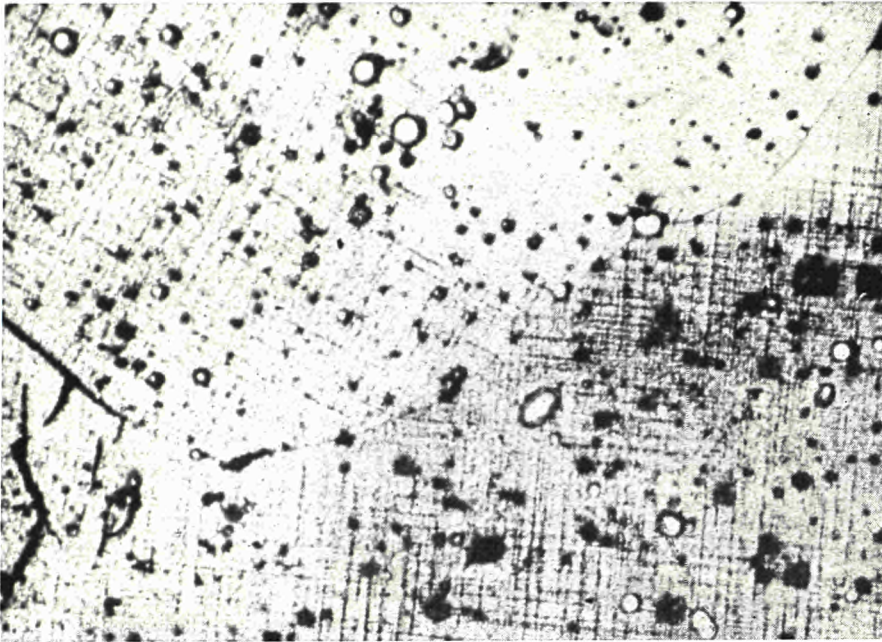
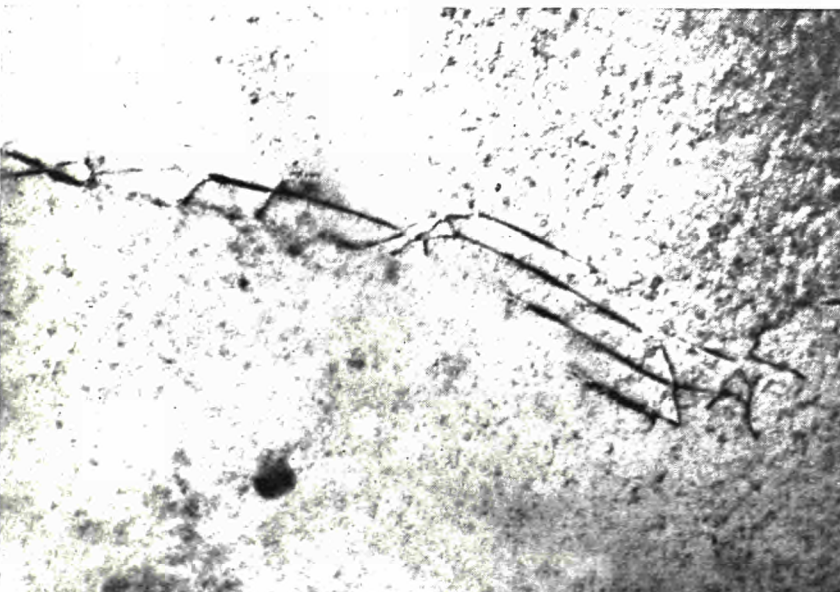


Fig. 2 — Exemple de lignes de déformation observées dans un échantillon polycristallin déformé à 650 °C. $\times 200$

Fig. 3 — Réseau de dislocations observé dans un cristal de FeO déformé à 600 °C. Micrographie électronique obtenue par transmission sur une lame amincie (B. Thomas, IRSID). $\times 30.000$



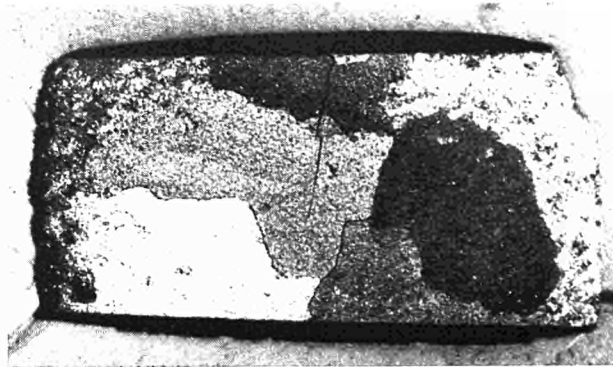
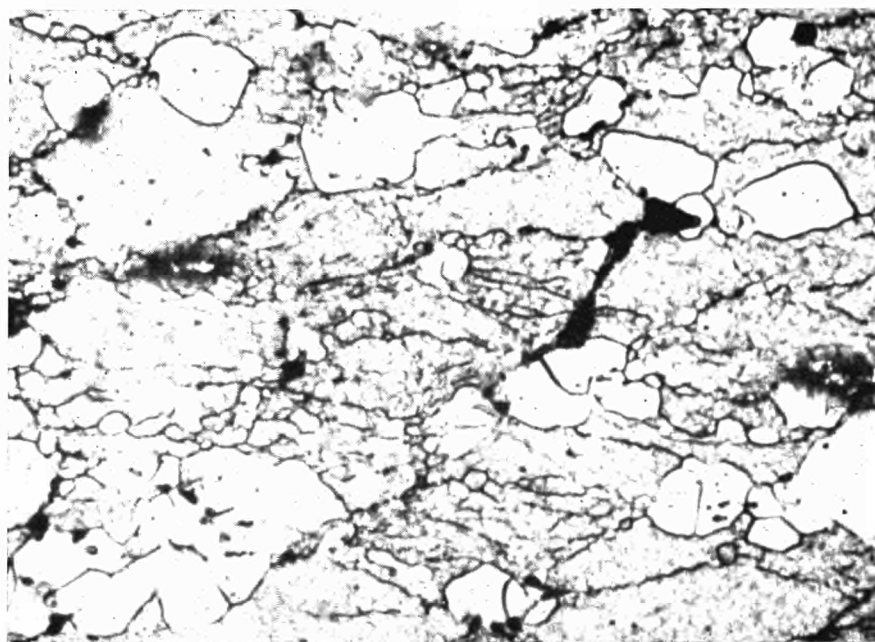


Fig. 4 — Echantillon ayant subi une recristallisation après une déformation à 900 °C × 10

Fig. 5 — Echantillon de FeO polycristallin déformé de 40 % en compression × 400



Beiträge und Stellungnahmen der Kongressteilnehmer
Communications et interventions des participants
Comunicazioni e interventi dei partecipanti
Bijdragen en gedachtenwisseling van de congresleden
Delegates' papers and comments

Complément au rapport par M. J. MANENC

Influence du carbone sur l'oxydation du fer

Nous nous sommes proposés récemment d'étudier les phénomènes de décarburation qui accompagnent l'oxydation des aciers dans les fours de réchauffage. Ceci nous a amenés à examiner d'un point de vue fondamental l'oxydation d'alliages fer-carbone de composition comprise entre 0,1 et 1 % en poids. Nos résultats peuvent se résumer de la façon suivante :

- La cinétique de l'oxydation n'est influencée par la présence du carbone qu'au-dessous de 800 °C, la loi d'oxydation est parabolique. (Les échantillons ont été oxydés dans l'air et la mesure de l'épaisseur d'oxyde formé a été déterminée par micrographie optique.)
- Tant que la couche de calamine est adhérente et ceci au-dessous de 900 °C, on constate un enrichissement superficiel en carbone consécutif à l'oxydation sélective du fer ; la couche d'oxyde constitue donc une paroi semi-perméable ; c'est dans les échantillons oxydés à une température pour laquelle l'alliage est composé de ferrite et d'austénite que le phénomène d'enrichissement est le mieux mis en évidence.
- Des essais ont été entrepris à l'aide de carbone marqué afin de déterminer dans quelle mesure le carbone est soluble dans FeO. Il semble que sa solubilité soit très faible.

Nous pouvons donc conclure de ces expériences que la décarburation qui intervient lors de l'oxydation du fer ou des aciers est due essentiellement au décollement de l'oxyde qui se produit plus ou moins tôt suivant la composition du métal, la forme de l'échantillon et la température à laquelle on effectue les expériences.

Questions by Mr G. BOMBARA to Dr A. Rahmel
Centro sperimentale metallurgico
Roma

I agree with Dr Rahmel on the need of wider systematic investigation on the influence of the structural composition of steel as far as the effects of alloying elements in small amounts are concerned.
Such a systematic research should provide the basis for the development of economic ferrous alloys with a higher corrosion resistance i.e. a longer service life in thermal plants than the relatively few traditional low-alloy steels employed up to now.

As regards the advisability of prolonging the experiment times up to about 1,000 hours in order to obtain meaningful results on the oxidation behaviour, I agree with the opinion of Dr Rahmel on a general ground and when the aim of the experiments is to forecast on the service behaviour of single materials. However, I think that a comparative evaluation of materials and protective techniques with shorter testing periods, e.g. 100 hrs, could aim at least the selection of materials to be investigated. In this connection we happened to study on practical cases of corrosion beneath fused deposits of superheater tubes of low-alloy steels under such extreme thermal and oxidizing conditions that the mean life of some elements was only 2,000 hrs. Under such conditions test durations of 1,000 hrs seem to be even excessive for an experimental investigations.

As regards corrosion behaviour in molten salts, although any problem seems not to be completely solved from the material perspective, I think that relatively important successes can be achieved through a carefully systematical investigation, on economic materials with a lower corrosion rate. As an example, from corrosion experiments carried out on low-alloy steels in molten sulphates, we found that by about doubling Cr and Mo concentrations (from 1 and 0.5 percent to 2. and 1. percent, respectively) the rate of attack was lowered to one third at 580 °C and to a half at 615 °C, respectively. The results of parallel plant tests seem to confirm the results of laboratory experiments.

Besides the protection by means of inhibiting additives or the stoichiometric combustion, also the application of Al-base diffusion coatings must be considered as temporary protectives, at least. In spite of many difficulties, such coatings seem to be obtainable also on steels with appreciable Cr contents through a careful control of the thermal diffusion treatment.

As to the influence of the presence of chlorides in molten deposits we think that they should not be considered in any case as corrosion raisers. In experiments at 580 °C, in a molten mixture of sulphates containing 1 % NaCl, we found an accelerating effect (by about 20 %) on steels containing more than 2 % Cr. There was no appreciable effect at lower Cr contents while the effect appeared to be quite opposite (by about 30 %) in Cr free steels.

We agree completely on the claimed interest in extending the use of electrochemical methods for studying the behaviour of metallic materials in molten salts, because of their coherency with the electrochemical character of corrosion processes, especially considering that at the high temperatures involved with molten salt thermodynamic aspect (potentials and corrosion affinity) are much more important than in aqueous media. In this connection, we appreciated Dr Rahmel's paper on corrosion in fused sulphates, which recently appeared on *Electrochem. Acta* 1968, (issue 13) and his report to the conference held in Frankfurt (Aprile '68) on "Physico-chemical methods of corrosion testing". We would point out that a work of ours concerned with thermodynamics of corrosion in fused sulphates (submitted for publication about one years ago) will appear in *Corrosion Science* issue of this month.

Antwort von Dr. A. RAHMEL

Bei der Wahl der zweckmäßigen Versuchsdauer muß man unterscheiden :

1. um was für Stähle
 2. um was für Angriffsmittel
- handelt es sich.

Was ich über 1000 Stunden-Versuche angeführt habe, gilt für besonders hochlegierte Stähle bei Einwirkung von Gasen und Abwesenheit von Aschekomponenten. Auch wenn Sie Einwirkungen von reinen Gasen ohne feste oder flüssige Aschekomponenten haben, sollten Sie unterscheiden zwischen hoch- und niedriglegierten Stählen. Das Zunderverhalten einfacher Stähle

kann man meist nach kürzeren Versuchszeiten als 1000 Stunden beurteilen, weil hier die Deckschicht relativ einfach aufgebaut ist und im allgemeinen vorwiegend aus Eisenoxyden besteht. Große strukturelle Änderungen der Deckschicht, die nach langen Zeiten bei den hochlegierten Stählen auftreten können, werden hier in der Regel nicht beobachtet. Im allgemeinen erfolgt auch hier die Oxydation weitgehend nach einem parabolischen Gesetz, so daß man recht gut den weiteren Verlauf der Oxydation abschätzen kann.

Bei den hochlegierten Stählen ist es dagegen anders; hier findet man häufig einen Oxydationsverlauf, wie er schematisch in der Abbildung 1 meines Berichts angegeben ist. Hier kann es vorkommen, daß nach längeren Versuchszeiten noch wesentliche strukturelle und chemische Veränderungen der Deckschicht eintreten. Um sicher zu sein, daß man derartige Veränderungen erfaßt, sollte deswegen die Versuchszeit bei solchen Stählen nicht zu kurz bemessen werden. Derartige Strukturänderungen in der Oxydschicht können noch nach einigen hundert Stunden, unter Umständen auch nach mehr als 1000 Stunden, auftreten.

Wenn man dagegen den Einfluß von Aschekomponenten oder flüssigen Salzen beurteilen muß, ist man in einer außergewöhnlich schwierigen Situation. Im allgemeinen weiß man nicht, welche Zusammensetzung die Ablagerung im praktischen Betrieb haben wird. Hinzu kommt, daß z.B. in einer Dampfkesselanlage die Zusammensetzung der Ablagerungen außerordentlich stark von der Temperatur, der Rohroberfläche, der Temperatur des Gases, den Streuungsverhältnissen und anderen Faktoren abhängt. Hier wird man im Labor eigentlich nur Stichversuche machen können um herauszufinden, welche Zusammensetzung besonders aggressiv ist und welche Komponenten besonders gefährlich sind. Hier wird man meistens nach relativ kurzen Versuchszeiten, von einigen hundert Stunden oder weniger, abschätzen können, welche Stähle besonders empfindlich sind und welche zu einer Prüfung über längere Zeiten oder noch besser dann zu einer Prüfung im praktischen Betrieb herangezogen werden sollten. In diesen Fällen ist es, glaube ich, sehr wichtig, daß man Versuche unter Praxisbedingungen durchführt.

Zu der zweiten Frage — Schutzüberzüge: Schutzüberzüge haben sich bei Angriff fester oder flüssiger Aschekomponenten allgemein nicht bewährt. Es gibt in der Literatur eine ganze Reihe Veröffentlichungen, wo alle möglichen Schutzüberzüge, Aufspritzen von Aluminium, Nickel-Chromlegierungen oder Chrom, versucht worden sind. Wenn diese Überzüge selbst eine relativ gute Beständigkeit haben, ist in den meisten Fällen das zweite Problem nicht gelöst, nämlich die Haftung auf dem Werkstoff selbst, besonders bei Temperaturwechselbeanspruchung. Allgemein haben die Versuche ergeben, daß die Überzüge nach relativ kurzen Zeiten entweder durch Korrosion zerstört waren oder sich mechanisch abgelöst hatten.

Der dritte Punkt — Aggressivität der Chloride: Ich glaube, da muß man unterscheiden, ob man reine Chloride oder Chloride im Gemisch mit Sulfaten hat. Wir haben bei Versuchen in Salzschmelzen gefunden, daß Chloride die kathodische Reduktion des Sulfats erleichtern und dadurch bei hochlegierten chromhaltigen Stählen offenbar die anodische Auflösung erhöhen. Es ist bekannt, daß Chloride der Alkali- und Erdalkalimetalle besonders mit Chromoxyd unter Bildung flüchtiger Chromchloride reagieren, so daß Ihre Beobachtung, daß Chloride besonders schädlich sind bei chromhaltigen Stählen — dagegen nicht bei chromfreien Stählen — verständlich wäre, denn bei den chromhaltigen Stählen ist die Oxydationsgeschwindigkeit herabgesetzt durch die Bildung von chromreichen Deckschichten. Wenn diese mit Chloriden reagieren oder das Chromoxyd als flüchtiges Chromchlorid abdampft, dann kann man sehr gut verstehen, daß dadurch die Oxydationsgeschwindigkeit erhöht wird.

Es gibt, glaube ich, noch einen Punkt bei der Beurteilung der technischen Anwendungsgrenzen von Stählen oder Werkstoffen zu beachten, und zwar die Tatsache, daß sie im allgemeinen auch mechanisch beansprucht werden und daß man technisch bei hohen Temperaturen mit einem gewissen Fließen des Werkstoffs, also einer Formveränderung, rechnen muß und auch rechnet.

Unter diesen Bedingungen wird des öfteren die Anwendbarkeitsgrenze weiter herabgesetzt dadurch, daß Zunderschichten, die an sich noch ohne zusätzliche Spannungen einen Schutz ergeben würden, aufreißen und dann eine für die Praxis nicht mehr tragbare Zunderung schon bei tieferen Temperaturen eintritt als die Versuche ohne gleichzeitig angelegte Spannungen ergeben.

Question de M. A. RABEY à M. J. Manenc

L'auteur nous a signalé l'importance économique considérable de l'oxydation de l'acier à chaud. Il a également traité le problème de la décarburation. Dans la production d'aciers spéciaux ce dernier problème n'est pas moins important que celui de l'oxydation et toute solution apportée à la décarburation serait d'une grande utilité.

M. Manenc a réalisé ses essais à l'air. Dans l'industrie les aciers sont la plupart du temps chauffés dans des atmosphères de fours à combustion contenant, à côté de l'azote résiduel, des teneurs variables de CO_r et H_2O .

Pourrait-il nous indiquer l'allure de formation des oxydes et de la décarburation dans ces atmosphères.

Réponse de M. J. MANENC à la question posée par M. A. Rabey

Nous avons effectué des essais dans des mélanges de vapeur d'eau et d'hydrogène. Les résultats préliminaires obtenus avec les alliages fer-carbone montrent que l'enrichissement superficiel en carbone se produit aussi en dessous de 850°C .

Il semble donc que les phénomènes d'enrichissement et de décarburation soient liés, dans une atmosphère oxydante, plus à l'adhérence de la calamine qu'à la présence de vapeur d'eau dans le gaz.

Nous n'avons pas utilisé de mélanges contenant de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique pour rendre plus facile l'interprétation des résultats, parce que l'enrichissement en carbone pourrait alors être attribué à la présence de ces gaz dans l'atmosphère du four.

Nous espérons préciser prochainement ces points.

Ihre Beobachtung, daß Wasserdampf keinen Einfluß auf die Entkohlungsgeschwindigkeit hat, ist eigentlich fast alleine dastehend. Vielleicht spielt dabei die Reaktionstemperatur eine Rolle. Ich erinnere mich an Versuche die Herr Professor Engell durchgeführt hat : Er hat gefunden, daß bei Gegenwart von Kohlendioxyd die Entkohlungsgeschwindigkeit erhöht wird, und zwar auch dann, wenn das Eisen durch eine Oxydschicht von der Atmosphäre getrennt ist. Wir haben uns vor einigen Jahren mit der Frage beschäftigt, welchen Einfluß Wasserdampf und CO_2 auf die Oxydationsgeschwindigkeit, also nicht auf die Entkohlungsgeschwindigkeit haben. Aus diesen Versuchen muß man folgern, daß die Oxydschicht nicht so gasundurchlässig ist, wie es bisher im allgemeinen angenommen wurde. Wahrscheinlich ist die Erklärung, daß entweder stabile, oder sich nur zeitweise bildende Mikroporen einen direkten Kontakt zwischen Metall und der Gasatmosphäre gestatten.

Zu ihren Versuchen wollte ich noch fragen : Wenn ich Sie recht verstanden habe, waren diese Entkohlungsversuche in Luft gemacht worden ; besteht ein Unterscheid, ob Sie trockene Luft oder Luft mit einem normalen Feuchtigkeitsgehalt haben ?

Intervention de M. J. MANENC

En ce qui concerne l'influence de l'eau sur la vitesse de décarburation, il est un fait que l'on ne peut pas décarburer du fer dans une atmosphère d'hydrogène sec parce que la cinétique de formation des composés du carbone est lente. Il faut toujours une certaine proportion d'eau. C'est un phénomène bien connu qu'il faut de l'hydrogène humide pour décarburer. Mais ceci est valable, je crois, en l'absence d'oxyde. Si vous avez un oxyde adhérent, et nos expériences le prouvent d'une façon absolument nette, il n'y a pas décarburation, du moins pendant un certain temps, tant que l'oxyde reste adhérent. Lorsque l'oxyde n'est plus adhérent, vous êtes exactement dans la position du métal nu et, à ce moment-là, il est certain que la présence d'eau peut accélérer le phénomène de décarburation car il facilite la formation de CO-CO_2 .

En ce qui concerne l'accélération de l'oxydation par la présence de l'eau dans l'atmosphère, je crois que vous avez tout à fait raison mais, en ce qui concerne nos propres expériences, aussi bien dans l'air humide que dans l'air sec, il n'y avait pas une grande différence, ceci vraisemblablement parce que nous opérons avec des alliages fabriqués à partir de fer pur.

Diskussionsbeitrag von Dr. A. RAHMEL

Wir haben beobachtet, daß Wasserdampf nur dann beschleunigend wirkt, wenn der Kontakt Oxydschicht — Metall gestört ist. Solange das nicht der Fall ist, hat Wasserdampf praktisch keinen Einfluß. Wasserdampf tritt eigentlich erst nach langen Versuchszeiten an Eisen oder bei Legierungen ein, wenn sich an der Grenze des Metalloxyds unedle Legierungselemente anreichern.

A la page 781 de son rapport, le D^r Rahmel signale avec raison que l'étude de la corrosion des métaux en présence de sels fondus se trouve actuellement dans l'état d'euphorisme qui existait il y a une vingtaine d'années par leur corrosion en présence de structures aqueuses et il signale l'intérêt de méthodes électrochimiques à ce sujet qui font l'usage d'études effectuées notamment par Reddy et par Inm et Wrench. Le D^r Rahmel lui-même a effectué de beaux travaux en ce qui concerne le comportement électrochimique de métaux en présence de sulfates fondus, je signale aussi des études de pionniers effectuées par Delarue et par Littlewood, ainsi que des études de thermodynamique chimique entreprises vers 1938 par Maurice Rey.

Me référant aux discussions que nous avons eues à ce sujet à Francfort en avril 1968, je désire demander au D^r Rahmel quels sont les *résultats pratiques* auxquels ont actuellement conduit ces méthodes électrochimiques en présence de sels fondus et quels sont les sujets qui, à son avis, seraient le plus utilement étudiés par ces méthodes (par exemple, l'action d'oxydes de vanadium).

Je signale que de telles études seraient utiles, non seulement en corrosion sèche, mais aussi dans de nombreux autres domaines, parmi lesquels la métallurgie (action épuratrice des laitiers métallurgiques) et l'électrométallurgie.

Antwort von Dr. A. RAHMEL

Wie weit ist man auf dem Gebiet?

Es gibt zur Zeit eine recht gute elektrochemische Salzschnmelze, die besonders in Amerika und England benutzt worden ist, auch in Norwegen und Schweden. Davon ausgehend, daß die Salzschnmelzen ausgezeichnete Elektrolyte sind, hat man auch überlegt, daß es sinnvoll sein müßte, ähnliche elektrochemische Methoden anzuwenden in Salzschnmelzen, wie man es in wäßrigen Elektrolyten macht. Wir haben das auch vor zweieinhalb Jahren begonnen und haben dazu eine ternäre Alkalisulfatschnmelze genommen, weil Sulfate sehr häufig Bestandteile von Ablagerungen auf Wärmetauschern oder bei Hochtemperaturanlagen sind, besonders bei Verbrennung von Kohle. Sie können in Salzschnmelzen praktisch die gleichen elektrochemischen Untersuchungen machen wie im wäßrigen System. Sie können durch eine Referenzelektrode — die entsprechend dem System anzupassen ist — die Stromdichtepotentialkurven aufnehmen. Sie können also daran sehen, ob Sie bei Potentialerhöhung eine aktive Auflösung des Metalls haben (das sehen Sie beispielsweise bei Silber, Nickel und Kupfer in der Sulfatschnmelze). Bei bestimmter Stromdichte können Sie aber auch beobachten, daß sich Passivitätserscheinungen, auch Deckschichten bilden, z.B. beim Eisen. Bei chromhaltigen technischen Stählen bekommt man Deckschichtbildung, aber die Deckschicht ist offenbar so porös, daß Sie bei steigender anodischer Belastung relativ hohe Korrosionsstromdichten bekommen.

Sie können beispielsweise aus elektrochemischen Messungen weiter sehen, daß bei Gegenwart von Schwefeltrioxyd, was bei den Verbrennungsgasen von schwefelhaltigen Brennstoffen meistens in Spuren vorhanden ist, das Redoxpotential der Schnmelze stark nach positiven Werten verschoben wird. Damit kann man also verstehen, daß technisch oder bei Laborversuchen beobachtet wird, daß Schwefeltrioxyd die Korrosionsgeschwindigkeit der Stähle erhöht. Elektrochemisch können Sie das so verstehen, daß dadurch der Stahl ins anodische polarisiert wird. Auf der anderen Seite können Sie durch Untersuchung des Kathodenprozesses sehen, daß beispielsweise die Gegenwart von 1 mol-% Chlorid die kathodische Stromdichtepotentialkurve

zu höheren Stromdichten verschiebt, also offensichtlich durch Chlorid die kathodische Teilreaktion beschleunigt wird, was, da im Ruhepotential die anodische und kathodische Stromdichte gleich sein müßten, auch eine Erhöhung der Korrosionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Weiterhin wäre wahrscheinlich in Sulfatschmelze die Korrosionsgeschwindigkeit auch durch Messung des Polarisationswiderstands zu verfolgen, und wir hätten damit eine relativ einfache Methode an der Hand, den zeitlichen Verlauf der Korrosionsgeschwindigkeit relativ genau zu messen. Wir haben z.B. dabei gefunden, daß in der Sulfatschmelze ein hitzebeständiger Stahl mit 6 % Chrom um mindestens ein Zehntelpotenz schneller oxydiert als Stähle mit 13, 18 und 24 % Chrom, wo der Unterschied relativ gering ist.

Frage von Dr. A. BÄUMEL an Dr. A. Rahmel

Wir haben in letzter Zeit das Zunderverhalten von Schnellstählen untersucht und sind dabei so vorgegangen: wir sind von einem Stahl mit 0,7 % Kohle und 4 % Chrom ausgegangen. Diese Zusammensetzung hat jeder Schnellstahl, und es werden nun, je nach Typ, verschiedene Mengen an Molybdän, Wolfram und Kobalt, einzeln oder gemischt, zugesetzt. Wir haben zunächst diese Elemente einzeln zugesetzt: Kobalt bis 18 %, Molybdän bis 9 % und Wolfram bis 12 %. Es stellte sich dabei folgendes heraus: Kobalt hat keinen Einfluß auf die Zundergeschwindigkeit, und Molybdän und Wolfram setzen die Zundergeschwindigkeit herab. Bei Molybdän tritt aber unter bestimmten Bedingungen noch die katastrophale Oxydation auf, z.B. bei 90 % Molybdän bekommt man Oxydation bei 1000 °C nach etwa zwei Stunden. Bei höheren und bei niedrigeren Temperaturen konnten wir die Erscheinung der katastrophalen Oxydation an molybdänhaltigen Stählen nicht feststellen. Sind solche Beobachtungen, d.h. daß die katastrophale Oxydation in einem engen Temperaturbereich auftritt, schon irgendwoanders gemacht worden?

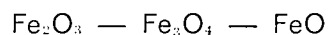
Antwort von Dr. A. RAHMEL

Wir haben ähnliche Beobachtungen an Eisenvanadiumlegierungen gemacht (A. Rahmel, W. Jaeger und R. Korn, Arch. Eisenhüttenw. 34 (1963) 279)

Wir haben früher auch Eisenmolybdänlegierungen mit Gehalten bis zu 8 % Molybdän untersucht (A. Rahmel, W. Jaeger und K. Becker, Arch. Eisenhüttenw. 30 (1959) 435) und haben keine katastrophale Oxydation beobachtet.

Bei den Eisenvanadiumlegierungen haben wir unter bestimmten Bedingungen der katastrophalen Oxydation erhebliche Erscheinungen beobachtet, und zwar bei einem Vanadiumgehalt von 7,2 % und einem relativ engem Temperaturbereich von etwa 850 bis 900 °C. Bei höheren Temperaturen, 1000 °C, wurde wieder ganz normales Oxydationsverhalten beobachtet. Das hängt mit der Struktur der Deckschicht zusammen und ist folgendermaßen zu verstehen: sowohl bei Eisenmolybdänlegierungen als auch bei Eisenvanadiumlegierungen beobachten Sie die Abhängigkeit von der Temperatur und dem Gehalt an Legierungselementen folgende Deckschichten:

Bei sehr hohen Temperaturen finden Sie, von außen nach innen, folgende Schichten:



und als vierte Schicht im Kontakt mit dem Metall, ein Gemisch von FeO und Eisenmolybdän- bzw. Eisenvanadiumspinell.

Die FeO-Schicht deckt in diesem Fall die Oxyde der Legierungselemente gegen den Einfluß des Sauerstoffs ab.

Diese Verbindungen haben einen sehr hohen Schmelzpunkt.

Bei tieferen Temperaturen haben wir damals folgenden Aufbau der Zunderschicht gefunden : Außen Fe_2O_3 und darunter eine Spinellphase, die offenbar eine feste Lösung von Fe_2O_3 und Eisenvanadium- bzw. Eisenmolybdänspinell war.

Wenn ein derartiger Aufbau vorliegt, und die Fe_2O_3 -Schicht ist nicht immer ganz dicht, dann gelangt schon einmal Sauerstoff in die innere Schicht, und dann passiert es, daß der Eisen- vanadium- oder Eisenmolybdänspinell weiter oxydiert wird bis zu V_2O_5 oder MoO_3 , die dann mit den anderen Eisenoxyden relativ tiefschmelzende Eutektika bilden. Wenn das eintritt — und das tritt bei diesem Deckschichtaufbau in einem relativ tiefen Temperaturbereich ein — dann beobachten Sie anormales Oxydationsverhalten, Bildung schmelzflüssiger Phasen in der Oxydschicht. Das können Sie anschließend auch metallographisch feststellen.

Bei höheren Temperaturen verschwindet diese Erscheinung, weil dann die Deckschicht den zuerst genannten Aufbau zeigt, wobei der Temperaturbereich sicherlich abhängig ist vom Legierungsgehalt. Mit steigendem Legierungsgehalt könnte der Bereich, wo anormales Oxydationsverhalten, also katastrophale Oxydation auftritt, breiter werden.

Frage von Dr. D. HIRSCHFELD an Dr. A. Rahmel

Herr Rahmel, Sie sagten vorher selbst, rein experimentell sei das elektrochemische Arbeiten in Salzschnmelzen recht schwierig. Können Sie ein paar Worte zum rein Experimentellen sagen ? Also über das Tiegelmaterial, das hier ohne Zweifel eine bedeutende Rolle spielt, die Referenzelektrode usw. Haben Sie irgendwelche sehr ausführlichen Literaturstellen in dieser Richtung ?

Antwort von Dr. A. RAHMEL

Ich kann jetzt nur über dieses ternäre Eutektikum aus Lithium-, Natrium- und Kaliumsulfat sprechen, das 78 mol-% Lithiumsulfat enthält. Wir arbeiten bei Temperaturen von 625 °C. Als Tiegelmaterial hat sich ein glasierter Porzellantiegel beständiger erwiesen als Quarztiegel. Man kann natürlich auch Edelmetalltiegel (Au, Pt) nehmen.

In der Literatur sind sehr viele Referenzelektroden angegeben. In der letzten Zeit haben sich in vielen Systemen Referenzelektroden auf Basis Silber-Silber-Ionen bewährt. Wir nehmen also einen Silberdraht und tauchen ihn in eine Schmelze von 90 mol-% unserer Sulfatschmelze und 10 mol-% Silbersulfat. Dieses System läßt sich einfach und reproduzierbar herstellen und ist unempfindlich gegen den Sauerstoff und den üblichen Feuchtigkeitsgehalt der Luft. Die Schmelze der Referenzelektrode trennen wir von unserer eigentlichen Versuchsschmelze durch eine Glasmembran. Wir nehmen also ein PYREX- oder DURAN-50-Glasrohr von etwa 6-7 mm Außendurchmesser, schmelzen das unten ab, füllen 1 cm Alkalisulfat-Silbersulfat in fester Substanz ein, schmelzen das auf, tauchen einen Silberdraht hinein, und fertig ist die Referenzelektrode ! Reproduzierbarkeit : ± 5 bis 10 Millivolt abhängig von der Genauigkeit der Silbersulfateinwaage.

Das System verändert sich im Laufe der Zeit, weil Silberionen gegen Alkaliionen des Glases ausgetauscht werden. Das Potential ändert sich in 100 Stunden zwischen 10 und 20 Millivolt ; dann nehmen Sie ein neues Glasrohr und wiederholen die Prozedur.

Vor allen Dingen können Sie durch die Benutzung des Glases, das bei hohen Temperaturen ein reiner Ionenleiter ist, Ihre Arbeitsschmelze von Ihrer Schmelze der Referenzelektrode trennen. Über V_2O_5 kann ich nichts sagen, da haben wir noch keine Versuche gemacht.

Intervention von Dr. D. HIRSCHFELD

Wir haben die Beobachtung gemacht, daß, wenn man beispielsweise höher molybdänhaltige austenitische Stähle in den üblichen Salzbädern lösungsglüht, gut wäscht und anschließend Sensibilisierungswärmebehandlungen bis hinauf zu 1 000 °C macht, man dann im oberen Bereich von 750 ° - 1 000 °C eine erheblich verstärkte Verzunderung feststellt.

Das ist z.B. an Stählen mit wenig Molybdän nicht der Fall. Aber mit den höheren ist es ausgesprochen stark der Fall, so daß man also davon abgehen mußte, solche Lösungsglühungen vorher im Salzbad durchzuführen.

Man hat sich auch sehr bemüht, die Proben nach dem Salzbad so sauber wie möglich zu bekommen, aber dieser Effekt war nicht auszuschalten. Es muß also durch geringe zurückbleibende Mengen von diesen Salzresten bei Temperatur, mit molybdänhaltigen Stählen, irgendeine katastrophale Oxydation auftreten.

Es ist auffallend, daß das nur bei hochmolybdänhaltigen Stählen der Fall ist, nicht aber z.B. bei austenitischen Chrom-Nickelstählen. Bei 2 % kann ich es mit Sicherheit sagen, bei 4,5 % ist es ganz ausgeprägt.

Antwort von Dr. A. RAHMEL

Daß es nur bei den molybdänhaltigen Stählen auftritt, ist eigentlich verständlich, denn Molybdän kann bei hochlegierten Chrom- und Chrom-Nickelstählen bei höheren Gehalten schon allein katastrophale Oxydation auslösen wegen des tiefen Schmelzpunkts von MoO_3 (bei ungefähr 800 °C), der durch weitere Deckschichtoxyde (Chromoxyd, Eisenoxyd) weiter bis 600-700 °C herabgesenkt wird.

Question de M. R. CASTRO

M. Manenc a indiqué dans son travail que le nickel avait une influence favorable sur l'adhérence de la calamine. Est-ce que cette influence favorable n'est pas due, du fait de la moindre vitesse d'oxydation de certains autres éléments contenus éventuellement dans le fer, à la présence dans la calamine de nickel métallique ? Et est-ce que, dans ce cas, il n'en résulterait pas des difficultés de décapage, telles qu'on les observe quelquefois dans la pratique industrielle du décapage d'aciers de construction au nickel ?

Réponse de M. J. MANENC

J'avais indiqué dans mon rapport « semble favoriser l'adhérence » parce que c'est un phénomène qui n'est pas établi définitivement. Cependant, je crois que la plupart des ingénieurs d'usine qui ont laminé des brames contenant du nickel sont d'accord pour dire qu'il y a des difficultés lorsque l'on a entre 2 et 4 % de nickel dans le métal. Effectivement, lorsque l'on oxyde des alliages fer-nickel, on trouve, à la base de la calamine, des nodules d'alliages riches en nickel.

Mr N. A. LONG
Supervising Chemical Engineer
The Wallingford Steel Company
Wallingford (USA)

Service conditions influencing the pitting corrosion of stainless steel steam surfaces condenser tubes

Introduction

The condensation of exhaust steam from the steam turbine-electric generator in a power plant is accomplished by the use of a large shell-and-tube heat exchanger known as the surface condenser. Its functions are to (1) create and maintain a vacuum by the condensation of steam for more efficient generation of electricity and (2) recover the condensate (condensed steam) for recycling back through the boiler tubes for future use. These objectives are met by cooling water flowing through the tubes and steam coming in contact with the outside of the tubes. The functions of the condenser are directly affected by the performance of the condenser tube material, which historically has been either copper or a copper-base alloy.

Corrosion resistance is one of the main requirements of a condenser tube material. Although possessing excellent general corrosion resistant properties, copper-base alloys are subject to several specific forms of corrosion which have been fully documented through the years (Biblio. 1, 2). As a result, the majority of design engineers and power plant operators are generally well informed about the causes of and solutions to the various forms of corrosion failures of non-ferrous condenser tube alloys. However, today stainless steel is being used in place of copper-base alloys for steam surface condenser tubes in the USA at an ever increasing rate for reasons which have been noted elsewhere (Biblio. 3-7, 9-11). Trouble-free service has been obtained with stainless steel condenser tubes in over 95 % of the installations, but in some installations unexpected and unforeseen tube failures have occurred due to pitting corrosion on the cooling water side (Biblio. 7). This attack has resulted from deposits containing chlorides. The underlying cause of these corrosion problems with stainless steel tubes appears to be similar in origin to recently reported corrosion problems with admiralty tubes on the Ohio River (Biblio. 12).

In other cases where pitting corrosion problems have occurred, knowledge of the fundamental corrosion resistant properties of stainless steels and awareness of a possible difference in behaviour between a stainless steel and a copper-base alloy might have prevented the attack from initiating in the first place. The latter is an important consideration since operating procedures have been specifically developed to be compatible with the use of copper-base alloys through years of experience.

Stainless steel tube failures resulting from the stagnation and evaporation of salt water in seaboard condensers could have been avoided if the operator had been aware of the consequences of high local chloride concentrations on stainless steel surfaces. Other failures resulting from prolonged and unnoticed fouling would not have occurred if the tubes had been given a cursory inspection during service so that a chlorination practice or cleaning procedure could have been altered to suit stainless steel. In another installation, field tests were conducted by persons inexperienced with stainless steel, and the test results were evaluated to standards developed for non-ferrous tubes. These circumstances led to an erroneous conclusion and an adverse installation.

Although the performance of stainless steel has equalled or surpassed that of copper-base

alloys in the vast majority of similar environments, responsible persons must recognize that a difference in behaviour, not necessarily limited to a corrosion problem, is possible. For example, a copper-base alloy may be experiencing such serious erosion that, although the potential might exist in the water for calcium carbonate formation on either condenser tube material, the continued loss of metal due to erosion prevents the adhesion of the deposit. Stainless steel tubes are highly resistant to erosion in these environments: as a result, a calcium carbonate scaling condition may develop and standard measures of scale control should be applied.

In the absence of prior operating experience with stainless steel condenser tubes, good engineering and common sense dictate that the installation of stainless steel tubes should be given adequate surveillance to detect and remedy unfavourable operating procedures or environmental conditions.

The purpose of this paper will be to characterize the service conditions and nature of the pitting corrosion which has occurred in stainless steel condenser tubes. It is the author's desire to provide this information as a reference for those concerned with the use of condenser tubes and to further optimize the use of stainless steel.

Outline of investigation

The following information is compiled from laboratory examinations of 75 tubes from 25 electric utilities and a previously reported survey (Biblio. 7). The examinations, which included affected and unaffected tubes, entailed microscopic inspection of the tube surfaces, metallurgical and chemical analyses of the tubes, and chemical analyses of the inside surface deposits.

The data were reviewed and reduced to pertinent case histories which depict the significant patterns of pitting corrosion that have emerged for inland and seaboard locations. Typical service conditions related to the case histories are presented along with the results of the laboratory examinations of the affected tubes and a series of photographs which illustrate the nature of the pitting.

The results of an isolated but important incident that occurred at a seaboard location are also presented.

Inland

The use of type 304 stainless steel condenser tubes at inland power plants represents approximately 85 % of the total footage of stainless steel condenser tubing in service (Biblio. 9). Type 316 stainless steel has been used very infrequently at inland locations primarily because type 304, the less costly of the two alloys, has given excellent performance. Chloride pitting corrosion is not expected to be a problem with type 304 because of the generally low chloride content of the cooling waters. However, type 304 is susceptible to pitting corrosion, and any environmental conditions which favour the breakdown of passivity such as high local chloride concentrations and deposits can lead to pitting corrosion. At inland locations the environment, which is essentially under a minimum amount of control, has resulted in tube losses due to pitting corrosion in less than 3 % of the inland installations.

The five known cases of inland tube failures due to pitting corrosion are outlined in table I. Case histories numbers 3 and 4 occurred on the Ohio River, number 2 on a tributary of the Ohio River, number 5 on Lake Erie, and number 1 on a man-made lake in the southwestern part of the USA. The common feature of all five was that the pitting corrosion resulted from patchy deposits of calcium carbonate plus chlorides. In two case histories of unaffected tubes, examined but not reported herein, no pitting corrosion was observed under a continuous deposit of calcium carbonate (Biblio. 13, 14).

Except for case history number 2, the inside surface of the stainless steel tubes were covered with a predominantly black, mucklike deposit. (figure 1) Faint and almost indiscernible X-ray diffraction patterns of this deposit made identification difficult, but the deposit was eventually determined to be a hydrous oxide of manganese (Biblio. 16). X-ray and wet chemical analyses established other consistent components in the black deposit as organic matter, a hydrous oxide of iron (ferric) and, to a lesser degree, calcium carbonate. Table II lists the percentage composition of the major components of the deposit on an averaged basis along with the chemical and metallurgical analyses of the affected tubes.

When the black deposit was removed by wiping, the presence of patchy and tightly adherent deposits on the tube surface, subsequently identified as carbonates plus chlorides, was revealed. (figure 2). The inside surface appearance shown in figure 2 was also characteristic of case history number 2, which did not have an overlay of the black manganese deposit. Although the average analysis of the deposit in that case history showed no appreciable manganese content, there were some local, isolated black patches high in manganese that had the same visual appearance as the manganese deposits previously described.

When the patchy carbonate deposits were removed by reaction with dilute nitric acid, the presence of pitting corrosion which had occurred underneath the carbonate deposits was partly revealed (figure 3). The pitting is revealed in greater detail in figure 4 after the corrosion product has been removed. Note that the physical appearance of the pitting is typical for that form of corrosion when it has occurred under deposits on stainless steel surfaces. Some undercutting was evident within each pit, the degree varying for each pit in different locations. No quantitative determination of chlorides was attempted, but their presence was established in each deposit over a pit by X-ray fluorescence analysis and the silver nitrate test. (table II). Examination of the affected tubes showed no chemical or metallurgical abnormalities (table II). Even the earliest investigations indicated that the pitting corrosion was the result of the external environment and not some irregularity in the stainless steel tube material. Since affected and unaffected tubes were also basically similar in composition and microstructure, this early conclusion has been reaffirmed. For an indirect measure of the aggressiveness of these local conditions on the tube surface, note that even type 136, an alloy which is more resistant to pitting than type 304, also suffered pitting corrosion.

Seaboard

The use of type 316 stainless steel condenser tubes at coastal power plants represents the remainder or 15 % of the total footage of stainless steel condenser tubing in use (Biblio. 9). Although type 316 is more resistant to pitting corrosion than type 304, type 316 is by no means completely immune to this form of corrosion. This fact, coupled with the greater quantity of chlorides present in coastal waters, explains why the percentage of coastal installations which have experienced tube losses due to pitting corrosion is higher than the percentage for inland installations (approximately 10 % versus less than 3 %). Although the use of type 316 in coastal waters may be relatively more hazardous than the use of type 304 in inland waters, the controlled use of type 316 by one coastal utility was the only practical solution to severe corrosion problems with copper-base alloys (Biblio. 18, 19).

The pitting corrosion problems due to obvious reasons, such as those stemming from the stagnation and concentration of salt water and lodged debris, will not be dealt with in the following discussion.

There were two cases of tube failures at seaboard locations where the inside surface appearance of the tubes was identical. Some environmental factors (i.e., the presence of a marine fouling problem) were also similar. Case history number 1 occurred on the Atlantic coast and number 2 on the Gulf coast of the USA (table III).

In each case the pitting corrosion was associated with a visually identical deposit. The colour of the deposit was mostly brown-black with a purple overtone, although some tubes from both

locations did exhibit the extremes of the three colours. Figure 5 illustrates the typical appearance of the deposit and a corrosion pit.

The pitting corrosion at these two coastal installations were also characterized by a rust coloured mound around and sometimes over the pit (figure 6). Subsequent chemical analyses showed that this nodule was composed of the corrosion products of the pit and, therefore, was the result and not the cause of the attack. Incipient pitting, faintly visible to the left of the rust spot in figure 5, was normally in the middle of a dark coloured circular deposit found to be similar in chemical composition to the overall deposit but more concentrated. This increased thickness made the circular shape appear darker. A cross-sectional examination of the shape of the pits showed that they were always deeply undercut—the hallmark of the chloride pit in stainless steels. Chemical spot testing of the corrosion products confirmed the presence of chlorides. Again, identification of the overall deposit by X-ray diffraction was difficult but the seaboard deposit was also determined to be a hydrous oxide of manganese (Biblio. 14). The coastal deposits were, therefore, chemically similar to the inland deposits! The other consistent components of the coastal deposits were also similar: namely, organic matter and a hydrous oxide of iron (ferric). The deposits formed at the two coastal installations were much thinner than those formed at the inland locations. This physical difference between the coastal and inland deposits explained the colour differences between the brackish and fresh water deposits. In fact, the purple hue of the coastal deposits was finally attributed to reflected light interference by the “thinness” of the deposit and to variations in composition, and not to, as originally suspected, some chemical compound such as a permanganate. The chemical analyses of the deposits plus the chemical and metallurgical analyses of the affected tubes for case histories 1 and 2 (table III) are listed in table IV.

Laboratory examinations of these affected tubes and unaffected tubes from other seaboard locations again showed that there were no essential differences in tube material. As at the inland locations, the corrosion was the result of the environment and not the tube material.

Other than these two cases and the obvious cases of pitting corrosion referred to previously, other instances of pitting corrosion at seaboard locations can be grouped together because of the isolated nature of the tube losses. In most cases the circumstances leading to pitting corrosion were obscure primarily because of the very isolated nature of the problem. As in all the other cases, the pitting corrosion was the result of high local chloride concentrations either alone or in conjunction with other deposits. Laboratory investigations again showed that there were no reasons to suspect that the tube material was responsible for the corrosion. More importantly, these investigations indicated that pitting corrosion could have been prevented if a high degree of cleanliness was maintained on the inside tube surface.

Cas history number 3 outlined in table III is a dramatic example of the effect of cleanliness in pitting corrosion. More complete details surrounding this case history are available (Biblio. 8). For the intended illustration the following information is pertinent.

Figure 7 is representative of the inside surfaces of a small group of tubes in the second pass of a two-pass condenser equipped with a continuous condenser tube cleaning system. Due to a peculiar flow pattern which was corrected later, this group of tubes in the second pass was not cleaned. Note the resultant deposit and pitting corrosion (figure 7). The results of the analyses of the tube and deposit are listed under case history number 3 in table IV.

Figure 8 illustrates the inside surface of a tube from the first pass of the same condenser. Note the high degree of surface cleanliness and absence of pitting in the top tube section (figure 8). Also note the salt deposits and associated incipient pitting in the bottom tube section in the same photograph. The latter condition was not representative of the tubes in the first pass. Normal practice at this station is to flush the tubes with fresh water whenever the circulating pumps are stopped for any extended time period. Evidently, this particular tube was either missed or inadequately flushed.

The amount of the deposit in the tube from the first pass was almost immeasurable, but the deposits in the first and second passes were found to be chemically identical. The tubes from either pass were found to be identical in composition and microstructure.

General observations

There was a great deal of emphasis placed on the "manganese attack" of condenser tubes when these particular corrosion problems first occurred. The results of case history number 2 in table I (pitting due to local carbonate patches identical in appearance to case histories 1, 3, 4 and 5 but with no manganese deposit) detracted a great deal from the role which manganese appeared to play in the cause of the corrosion. Even less importance was attached to the role of manganese when, during an evaluation of a stainless steel tube had been in service for 1 $\frac{3}{4}$ years, the absence of pitting in the presence of a manganese deposit was observed (Biblio. 15). Similar observations about manganese deposits and the corrosion of admiralty tubes have been noted (Biblio. 12). Manganese deposits in stainless steel condenser tubes may act as initiating causes of the corrosion problem, but the manganese itself does not appear to electro-chemically participate in the pitting mechanism. A simulated brackish water containing potassium permanganate did pit a type 316 stainless steel condenser tube in an accelerated laboratory test (Biblio. 17). However, the formation of permanganate by the oxidation of manganous manganese in cooling waters is unlikely. Air or the addition of chlorine normally results in the formation of a precipitate of manganese dioxide (Biblio. 20).

The high carbon content of the manganese deposits (table II and IV) strongly indicates that the deposits were formed by manganese-removing organisms and not by chlorination. The experiences of two inland utilities are relevant in this matter. One utility never chlorinated and a manganese deposit formed. The other utility discovered that they were able to reduce the amount of the manganese deposit by increased chlorination. Their water analyses showed more manganese coming out of than going into the condenser during chlorination. These results are in agreement with what happened at the two seaboard locations where manganese deposits formed. There the more frequent use of chlorination required to control marine fouling resulted in a thinner deposit of manganese.

One distinguishing feature of all the locations at which a manganese deposit formed was that the cooling water was wholly or partially from an impounded source. Manganese is almost certain to appear in the water due to biological activity whenever a stream is impounded (Biblio. 20). Therefore, the manganese deposits appear to be organic in origin and formation. The sometimes sudden appearance of these deposits and the suspected importance of chlorination, the most commonly used method of controlling organic fouling, could be explained by the bacteriological nature of the deposits.

The effectiveness of chlorination as a bactericide is known to be dependent on the production of a free chlorine residual in the cooling water. To be of any significant value, the free chlorine residual must first be obtained in and then maintained throughout the circulating water system (Biblio. 21). The fulfillment of the first requirement is hampered by the uncertainty of the determination of the free chlorine residual in many cooling waters. Only the total chlorine residuals are listed in *table I and III* because these were the only residuals considered reliable by the power plant personnel. Their observations have noted variations in the amount of the manganese deposit between condensers in the same power plant due to the point of application of the chlorine. In one power plant the condenser which had the chlorine injected at the pump suction had no manganese deposit while the condenser which had the chlorine injected at the cooling water intake had a manganese deposit. The longer contact time in the water intake tunnel probably reduced the effective chlorine residual at the condenser. Since both chlorination schedules were identical, this incident illustrates the importance of the second requirement (maintaining chlorine residual throughout system). There are other aspects of chlorination, such as frequency and duration, which are also known to be related to its effectiveness as a bactericide; however, a complete discussion of the subject is beyond the scope of this paper.

Chlorination is commonly used as a chemical method to maintain condenser cleanliness during service. Two automatic or continuous mechanical methods are available to clean condenser tubes during service (Biblio. 19, 22). They are known in the USA as the Amertap and Ameri-

can MAN systems, but both methods were originally used in Europe. Other conventional chemical and mechanical methods can be used to clean tubes during outages.

Clean tubes result in improved heat transfer and resistance to pitting corrosion for stainless steel tubes. The degree of cleanliness required for efficient heat transfer can be measured by the turbine back pressure (condenser vacuum). Case history number 2 in table III was included in this paper to illustrate (1) the effect of tube cleanliness on pitting and (2) the degree of cleanliness which was associated with the presence and absence of pitting. In many of the affected tubes examined in the laboratory, conditions at the tube inlet would prevent deposit formation for distances up to six feet from the inlet end in some cases. No pitting occurred in the deposit free area but as the deposit build-up increased toward the outlet end of the tube, the frequency and intensity of the pitting also increased. The average rise in temperature of the cooling water might have contributed to this pitting pattern, but the following observations suggested that this temperature factor was probably minor. In many instances the pitting was confined to the middle of the tube; in those cases where pitting progressed toward the end of the tube, conditions at the tube outlet sometimes prevented or minimized deposit formation for distances up to one foot from the outlet end, and no pitting occurred in this clean area. As in many other uses of stainless steels, excellent corrosion resistance can be achieved by maintaining a clean surface. Cleaning will prevent the formation of non-uniform deposits which can cause pitting due to local electrochemical cells resulting from concentration differences. The mechanism of the formation of pitting is the subject of much investigation, but the development of pitting follows established electrochemical principles (Biblio. 23, 24).

There has been considerable interest and speculation about the environmental factors which led to the local conditions responsible for the pitting at the inland and seaboard locations. A corrosion mechanism will be proposed for each location.

Pitting at the inland locations occurred under local deposits of calcium carbonate containing chlorides. The pits were saucer-shaped and only slightly undercut. This is a characteristic appearance for pitting which has occurred under deposits in the presence of chlorides as a result of an oxygen concentration cell.

An increase in the temperature of certain cooling waters can cause a calcium carbonate deposit to form due to the thermal decomposition of calcium bicarbonate. At all of the inland locations listed in table I, the Langelier Index for calcium carbonate saturation was positive at the same given time (Biblio. 25). Therefore, local high temperatures could have caused the formation of the local calcium carbonate deposits.

Condenser tube deposits are poor conductors of heat, and generally non-uniform in distribution and composition. The resultant non-uniformity of the resistance to heat transfer will cause variations in local temperatures. The manganese deposits at the inland locations could have either caused or aggravated a non-uniform flow of heat which resulted in locally higher temperatures.

At the one inland location that did not have a manganese deposit there were reports of low cooling water velocities which could have caused local overheating. The tube examined in the laboratory from this location had local carbonate patches only in the top half of the tube. The bottom half was free of carbonate patches and essentially clean except for some sand which had settled out in the exact bottom of the tube. This appearance was not representative of all the tubes, but the condition was indicative of an insufficient volume of cooling water. Locally higher temperatures, therefore, caused by insufficient coolant or non-uniform deposits, can be suspected as the cause of the local carbonate deposits and the resultant pitting at the inland location.

The cause of the pitting at the seaboard location was not readily apparent, but incipient pitting was observed to be associated with local patches of the manganese deposit which were thicker than the bulk of the deposit. The appearance of the pits was unmistakable; they were the typical severely undercut chloride pit. The non-uniformity of the deposit can be suspected as giving rise to local chloride differences. High local chloride concentrations are possible because of the greater availability of chlorides in these waters.

There is every reason to suspect that the temperature factor described for the inland location is an important factor at the seaboard locations as well. Temperature differences could lead to oxygen concentration differences in addition to the chloride concentration differences. These accelerating factors must be suspected when the relative rapid rate of attack which occurred at these seaboard locations is considered.

BIBLIOGRAPHY

- (1) G.G. Page : "Some Operating Conditions Influencing Attack of Non-ferrous Tubular Condenser and Heat-exchange Equipment", First International Congress on Metallic Corrosion, London : Butterworth & Company (Publishers) Ltd., 1962, pp. 613-618.
- (2) D.A. Sudrabin and A.H. Tuthill. : "Why Copper-Nickel Alloys for Desalination", Metals Engineering Quarterly, vol. 7, p. 14 (1967) August.
- (3) J.R. Maurer : "Basic Considerations in the Use of Stainless Steels in Modern Condenser Design", Paper presented at the International Nickel Power Conference, Estes Park, Colorado, 1 August, 1961.
- (4) J.R. Maurer : "Design and Application of Stainless Steel Utility Surface Condensers", Paper presented at the International Nickel Power Conference, Wrightsville Beach, North Carolina, 5 May, 1964.
- (5) J.R. Maurer : "Use of Stainless Steel Condenser Tubes Growing at Increasing Rate", Power Engineering, vol. 68, pp. 59-60 (1964) November.
- (6) R.H. Marks : "Stainless Steel Materials Gain for Condenser Tube Service", Power, vol. 109, pp. 94-95 (1965) October.
- (7) N.A. Long : "Recent Operating Experiences with Stainless Steel Condenser Tubes", Proceedings of the American Power Conference, vol. 28, pp. 798-807 (1966).
- (8) Ibid., p. 804.
- (9) J.R. Maurer : "The Use of Stainless Steel Tubing in Condenser and Related Power Plant Equipment", Paper presented at the Southeastern Electric Exchange, Atlanta, Georgia, 13 October, 1966.
- (10) N.A. Long : "Have You Considered Stainless Steel Condenser Tubes?" Paper presented at the Second Joint Meeting of the Instituto Mexicana de Ingenieros Quimicos and the American Institute of Chemical Engineers, Air Separation and Ammonia Plant Safety Symposium, Mexico City, Mexico, 25 September, 1967.
- (11) F.L. LaQue and M.A. Cordovi : "Experiences with Stainless Steel Surface Condensers in the USA", Paper presented at the International Nickel Power Conference, Lausanne-Ouchy, Switzerland, 13 October, 1967.
- (12) E.B. Morris : "An Unusual Condenser Tube Corrosion Problem on the Ober River", ASME Paper 67-PWR-1.
- (13) N.A. Long : Wallingford Steel Co., Wallingford, Connecticut : unpublished report, 3 May, 1965.
- (14) Ibid., 8 March, 1966.
- (15) Ibid., 26 August, 1965.
- (16) N.M. Rice, Wallingford Steel Co., Wallingford, Connecticut : private communication, 1964.
- (17) N.A. Long and N.M. Rice, Wallingford Steel Company, Wallingford, Connecticut : unpublished report, 4 November 1964.
- (18) D.W. Hoskinson and C.K. Kuester : "Operating Experiences with Stainless Steel Condenser Tubes in Central Stations", ASME Paper 64-WA/CT-1.
- (19) C.K. Kuester and C.E. Lynch : "Amertap at English Station", ASME Paper 66-WA/CT-1.
- (20) A.E. Griffin : "Significance and Removal of Manganese in Water Supplies" Journal American Water Works Association, vol. 52, pp. 1326-34 (1960) October.
- (21) S.A. Cole : "Control of Slime and Marine Fouling", ASME Paper 55-S-48.
- (22) F.G. Jensen : "First Year of Operation with the M.A.N. Condenser Tube Cleaning System", ASME Paper 66-WA/CT-2.
- (23) H.H. Uhlig, Corrosion Handbook, New York : John Wiley & Sons, Inc., 1948, pp. 165-173.
- (24) Ja.M. Kolotyркиn : "Pitting Corrosion of Metals", Second International Congress on Metallic Corrosion, NACE, 1963, pp. 23-32.
- (25) W.F. Langelier : "The Analytical Control of Anti-Corrosion Water-Treatment", Journal American Water Works Association, vol. 28, p. 1500 (1936) October.

Table I

Service conditions of stainless steel condenser tubes at inland locations

Case history number	1	2	3	4	5
Tube material	304	304	316	304	304
Gauge, BWG	20	22	22	22	20
Service time	8 mos.	18 mos.	2 yrs.	6 yrs.	7 yrs.
Tube location	Air removal	Impingement & air removal	Impingement	Impingement	Air removal
Water source	Lake	River	River	River	Lake
pH	8.5	7.4	7.2	7.5	7.5
ppm chloride, Cl	1490	240	45	27	25
ppm total dissolved solids	ND	750	315	200	262
ppm calcium, Ca	185	225	60	35	40
M.O. alk. as ppm CaCO ₃	328	100	38	133	70
velocity, fps	7	7	7	7	7
Chlorination frequency	2/wk summer	Daily	3/day	2/wk summer 1/wk winter	2/wk summer
ppm total residual	1	1/2	1	1/2	1/2
duration	5 mins.	1/2 hr.	20 mins.	1/2 hr.	2 hrs.
Cleaning		NO MECHANICAL CLEANING			

Table II

Chemical analyses of tube and I.D. deposits at inland locations

Case history number	1	2	3	4	5
Tube check analyses	304	304	316	304	304
% chromium, Cr	18.41	18.09	17.40	18.73	19.44
% nickel, Ni	9.46	10.20	12.65	8.83	10.08
% molybdenum, Mo	0.19	0.29	2.38	0.13	0.29
carbon, C	0.050	0.066	0.071	0.054	0.050
Tube microstructure	Welded Cold Drawn & Annealed				Welded & Annealed
I.D. deposit analyses					
% manganese dioxide hydrate, MnO ₂ .H ₂ O	31.0	nil	40.0	40.6	22.0
% calcium carbonate, CaCO ₃	10.5	64.0	1.1	3.7	5.5
% carbon, C	12.7	7.9	7.6	4.7	12.4
% iron oxide hydrate, Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	6.2	24.4	7.3	51.0	11.8
% silicon dioxide, SiO ₂	2.0	2.5	31.0	nil	43.9
Presence of chlorides confirmed		Positive in all cases			

Table III

Service conditions of stainless steel condenser tubes at seaboard locations

Case history number	1	2	3
Tube material	316	316	316
Gauge, BWG	20	22	20
Tube location	Impingement & air removal	All	All
Water source	Tidal river	Bay	Tidal river
pH	7.6	8.1	6.7
ppm chloride, Cl	9,000	20,500	9,000
ppm total dissolved solids	15,450	38,000	14,000
ppm calcium, Ca	140	ND	250
M.O. alk. as ppm CaCO ₃	45	140	120
ppm hydrogen sulfide, H ₂ S	—	—	0.4
velocity, fps	7.5	7.5	6.5
Chlorination			
frequency	12/day	6/day	Before outages
ppm total residual	1/4	1	ND
duration	2 hrs.	1/2 hr.	Shot feed
Cleaning	None	None	Amertap
Service time	3 mos.	5 mos.	1 yr.

Table IV

Chemical analyses of tubes and I. D. deposits at seaboard locations

Case history number	1	2	3
Tube check analyses	316	316	316
% chromium, Cr	17.44	17.60	17.59
% nickel, Ni	13.62	13.32	13.23
% molybdenum, Mo	2.79	2.85	2.82
% carbon, C	0.059	0.054	0.063
Tube microstructure	Welded, Cold Drawn & Annealed		
I. D. deposit analyses			
% manganese dioxide hydrate, MnO ₂ · H ₂ O	66.4	79.4	—
% calcium sulfate dihydrate, CaSO ₄ · 2H ₂ O	0.2	3.0	29.7
% carbon, C	1.8	11.7	5.8
% iron oxide hydrate, Fe ₂ O ₃ · H ₂ O	31.8	3.7	0.1
% sulfur, S	—	—	60.8
% chloride, Cl	0.1	0.1	1.5

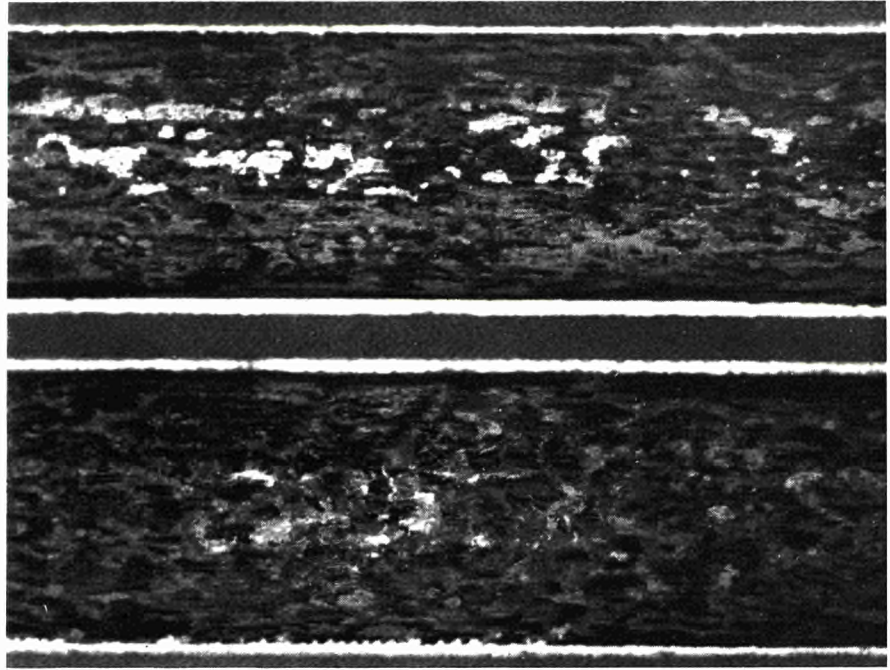
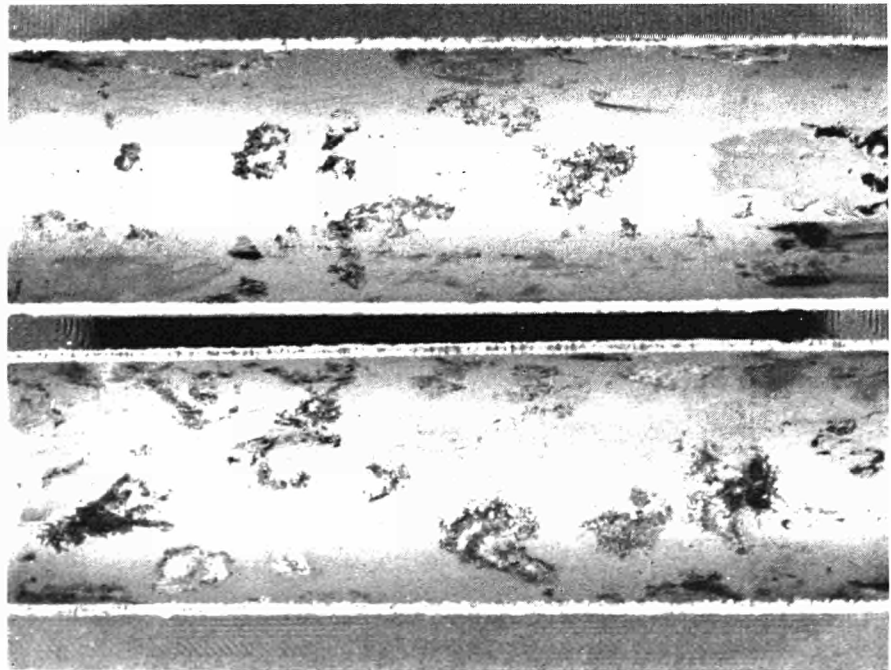


Fig. 1 — Black manganese deposit from an inland location (Case No. 1, Table I) (1.25 ×)

Fig. 2 — Carbonate patches containing chlorides under a black manganese deposit (Case No. 2, Table I) (1.25 ×)



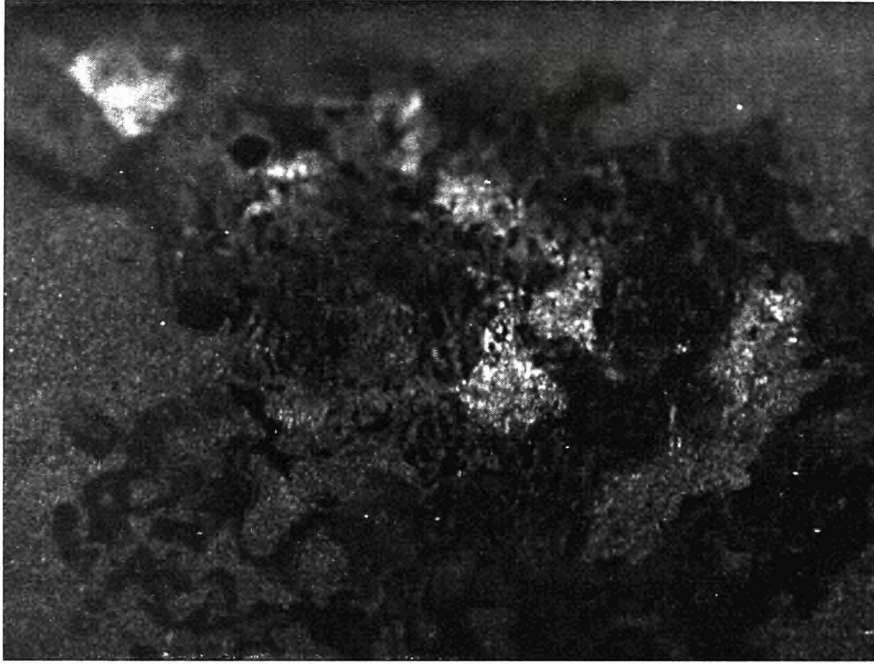
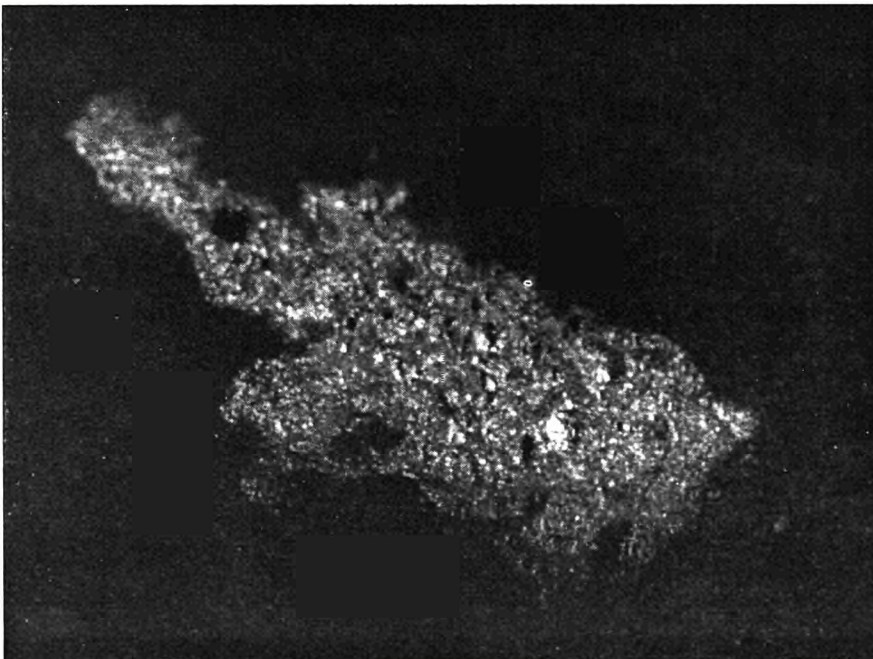


Figure 3 — Outline of pit under a carbonate patch shown in Figure 2 after treatment with dilute nitric acid (12.5 ×)

Fig. 4 — Detail of pit shown in Figure 3 after removing corrosion product (12.5 ×)



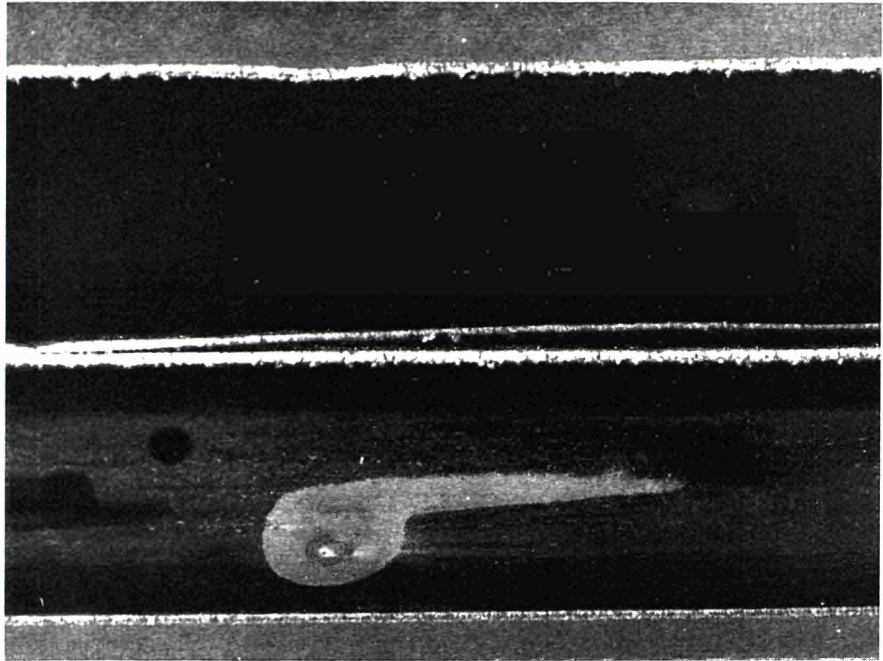
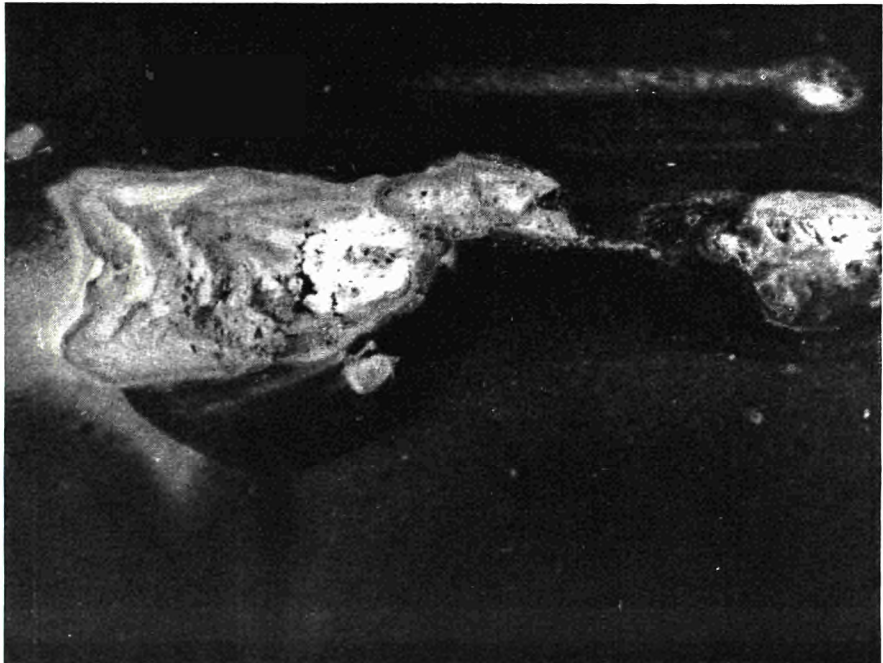


Fig. 5 — Brown-black manganese deposit from a seaboard location (Case No. 2, Table III) (1.25 ×)

Fig. 6 — Corrosion product nodule over pit (Case No. 1, Table III) (3.75 ×)



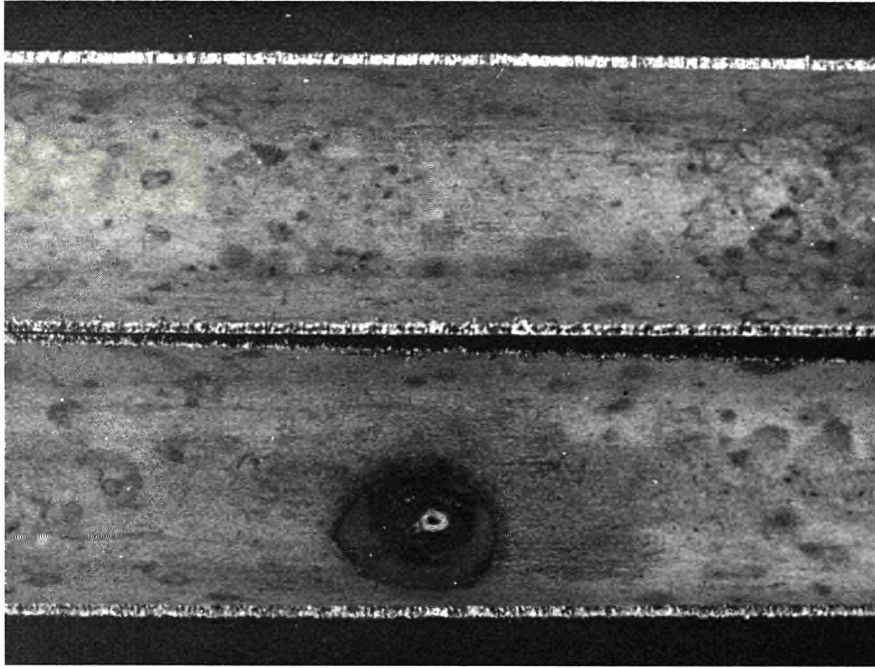
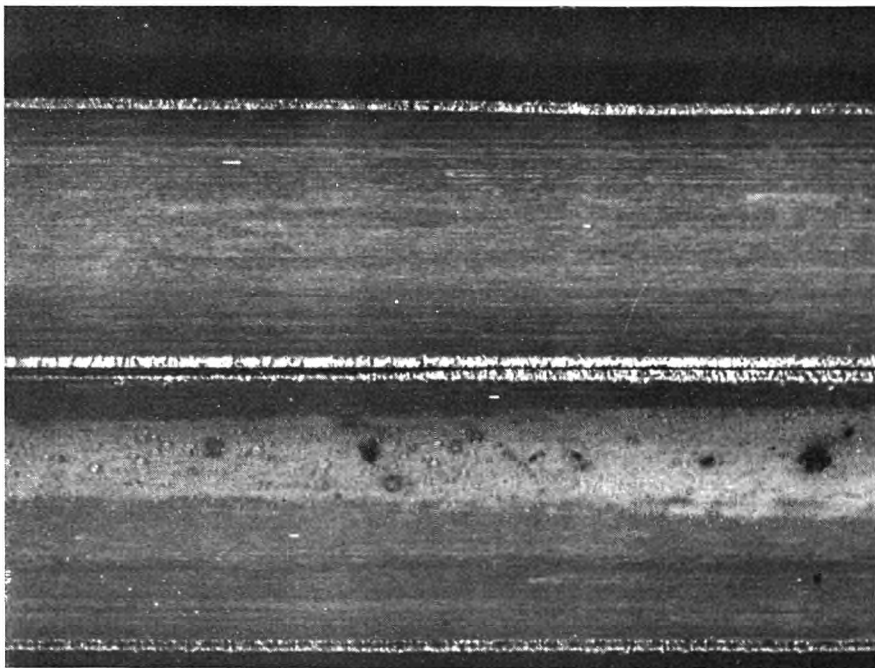


Fig. 7 — Inside surface of a tube from the second pass-not cleaned (Case No. 3, Table III) (1.25 ×)

Fig. 8 — Inside surface of a tube from the first pass-as cleaned (Case No. 3, Table III) (1.25 ×)



Dipl.-Ing. O. STEENSLAND
Leiter der Sektion für Forschung Korrosion
in der Stahlforschung
Uddeholms AB
Hagfors (Schweden)

Ing. L. MAGNUSSON
Sektion für nichtrostende Stähle in der Stahlforschung
Uddeholms AB
Hagfors (Schweden)

Diagnose von Schadensfällen bei Wärmeaustauschern

Einleitung

Wärmeaustauscher sind sehr bedeutungsvolle Komponenten der chemischen Industrie. In der Regel wird durch sie Wärme von Verbrennungsgasen, Wasserdampf oder Wasser auf Gase, Dämpfe oder Flüssigkeiten verschiedener Art übertragen. Wenn es sich um große Durchgangsmengen handelt, werden meist Rohrwärmeaustauscher verwendet. Für kleinere Durchgangsmengen sind jedoch oft Plattenwärmeaustauscher und andere Typen, vorzugsweise in Blechbauweise, aus Gründen der Raumersparnis vorzuziehen. Gewöhnlich bilden die Wärmeaustauscher getrennte Apparatureinheiten. In vielen Fällen gehen sie jedoch als Bauteile in einen größeren Behälter ein. Bei der Wahl von Werkstoffen für Wärmeaustauscher hat man selbstverständlich deren Korrosionsbeständigkeit, Festigkeit, Wärmeleitung und auch die Kosten zu beachten. Die Forderung nach Korrosionsbeständigkeit ist besonders schwer zu erfüllen, weil es sich um korrodierenden Angriff von zwei verschiedenen Medien handelt. Aus diesen Gründen und auch aus Kostengründen sind oft Schadensfälle bei Wärmeaustauschern nicht zu vermeiden. Nachstehend wird auf einige interessante Schadensfälle bei Wärmeaustauschern näher eingegangen.

Schadensfall als Folge allgemeiner Korrosion

Die allgemeine Korrosion bei Wärmeaustauschern kann eine Folge davon sein, daß man bewußt mit einer begrenzten Lebensdauer gerechnet hat. Wenn dies nicht der Fall ist, liegen meist Werkstoffverwechslungen vor, was uns hier nicht zu interessieren braucht, oder man hat sich in der Korrosionseinwirkung des Mediums verrechnet.

In einer Elektrolyseanlage für die Zinkherstellung werden Bleirohrspiralen zur Kühlung verwendet. Diese sind jedoch insofern unbequem, als sich auf ihnen ein Belag bildet, dessen Entfernung oft zu Beschädigungen führt. Um dieser Unbequemlichkeit zu entgehen, baute man versuchsweise einige Plattenwärmeaustauscher aus niedriggekohtem Stahl des Typs 18 Cr 12 Ni 2,8 Mo ein. Hierbei bot sich ein weiterer Vorteil, es konnte nämlich die Kühlfläche von 1 m² auf 3,5 m² erhöht werden, was selbstverständlich eine effektivere Kühlung zur Folge hatte. Als Kühlmittel wird Frischwasser der Temperatur zwischen 2 und 14 °C verwendet, welches eine Ausgangstemperatur von 15 bis 20 °C annimmt. Der Elektrolyt hat eine Temperatur zwischen 25 und 40 °C und folgende Zusammensetzung :

H₂SO₄ 185 g/l Zn 50 g/l Mn 2,5 g/l.

Gasentwicklung und Konvektionsströme fördern die Badbewegung. Trotzdem sammelt sich eine ansehnlich Menge Anodenschlamm (MnO₂) an, dessen Höhe innerhalb eines Monats 150 bis 250 mm erreichen kann. Die Zellen werden monatlich von diesem Schlamm befreit, wobei

auch der Wärmeaustauscher gereinigt wird. Nach etwa vier Monaten entdeckte man an den Unterteilen des Wärmeaustauschers, welche mit dem Bodenschlamm in Berührung standen, starke Korrosionsschäden. Die Oberflächen der Wärmeaustauscher zeigen eine typische Interferenzfärbung. An verschiedenen Stellen der Wärmeaustauschers entnommene Mikroproben zeigten trichterförmige interkristalline Angriffe des Typs wie er in Abbildung 1 zu sehen ist. Im Schweißgut hatte der Angriff einen interdendritischen Verlauf. Im übrigen erwies sich die Struktur des Materials als einwandfrei.

Die Interferenzfärbung und das Ergebnis der Mikrountersuchung deuteten auf eine Korrosion im transpassiven Potentialgebiet. Diese Vermutung wurde durch das Folgende bekräftigt. Die Messung des Redoxpotentials des Elektrolyten ergab $1100 \text{ mVE}_{\text{SCE}}$. Das Potential des Austauschermaterials im Elektrolyten wurde zu $950 \text{ mVE}_{\text{SCE}}$ nach 125 Stunden bestimmt. Das Potential des Stahls und die Stromdichtekurve im Elektrolyten wurde vermittels eines elektronischen Potentiostaten des Typs Wenking bestimmt. (Es wurde die potentiodynamische Methode mit einer Polarisationsgeschwindigkeit von 30 mV/min angewendet.) Abbildung 2 zeigt die Potentialstromdichtekurve. Trotzdem der Fall hierdurch vollständig geklärt war, wurden weitere potentiostatische Versuche durchgeführt, bei denen sich trichterförmige interkristalline Angriffe bei 1000 bis $1100 \text{ mVE}_{\text{SCE}}$ und eine Interferenzfärbung der Oberfläche bei $900 \text{ mVE}_{\text{SCE}}$ ergaben.

Die Mitwirkung elektrischer Streuströme bei den schweren Korrosionsschäden am Wärmeaustauscher kann natürlich nicht ausgeschlossen werden. Doch muß die Hauptursache den oxydierenden Eigenschaften des Elektrolyten zugeschrieben werden. Diese können dadurch erklärt werden, daß ein Teil des Mangansulfats an der Anode zu Permanganat oxydiert, welches wiederum mit Mangansulfat unter Bildung von hydratisiertem Braunstein (MnO_2) reagiert. Diese Verhältnisse wurden anfangs nicht beachtet. Die Potentialstromdichtekurve zeigt, daß eine Senkung des Potentials des Austauschermaterials im Bade, d.h. im Prinzip die Anwendung eines Kathodenschutzes, einen möglichen Weg zur Lösung des Problems bildet. Eine andere Möglichkeit, nämlich die Auswahl eines anderen Stahls mit besserer Beständigkeit in stark oxydierender Atmosphäre, wird gegenwärtig untersucht.

Erosionskorrosion

Nicht selten sind auch ernste Schäden an Wärmeaustauschern durch gleichmäßige Korrosion im Zusammenwirken mit Verschleiß, d.h. die sogenannte Erosionskorrosion. Hierzu könnte man die sprunghafte Erhöhung der Korrosionsgeschwindigkeit in stark korrosiver Umgebung bei Überschreiten eines kritischen Werts der Strömungsgeschwindigkeit rechnen, jedoch trifft dann der Begriff Erosionskorrosion nicht mehr ganz zu. Ein echter Fall von Erosionskorrosion trat bei einem Wärmeaustauscher auf, der für die Aufwärmung von Kochlauge für einen Sulfatkocher verwendet wurde, einem sogenannten Kalorisator. Der Kalorisator war vom Typ Morterud mit vertikal angeordneten Rohren aus 18 8 Stahl. Diese waren am oberen Ende verschlossen und am unteren Ende verjüngt und in einen Rohrboden aus Kohlenstoffstahl eingewalzt. Das Rohrbündel befand sich in einem Behälter aus Kohlenstoffstahl, der mit Zu- und Ablaufrohren für die Kochlauge versehen war. Das Zuflußrohr befand sich ungefähr 300 mm über dem Rohrboden. Durch dieses Rohr wurde die Kochlauge mit hoher Geschwindigkeit eingepumpt. Die Erwärmung wurde mit Dampf von 9 atü im Rohrbündel durchgeführt.

Anfangs bestand der Rohrsatz aus Kohlenstoffstahl. Die Rohre zeigten jedoch bereits nach einigen Betriebsmonaten schwere Angriffe. Eine gewisse Verbesserung wurde durch den Übergang auf Rohre aus 13% Chromstahl erzielt. Die Verbesserung war jedoch so gering, daß man beim nächsten Ersatz des Rohrbündels auf 18 8 Stahl überging. Dieses Rohrbündel ging nach zwei Betriebsjahren infolge schweren Korrosionsangriffs an den verjüngten Teilen der Rohre zu Bruch. Der Korrosionsangriff trat in Höhe des Zulaufrohrs für die Kochlauge auf und hatte ein Aussehen, wie es in Abbildung 3 gezeigt wird. Während die übrigen Rohroberflächen einen braunen Belag zeigten, waren die angegriffenen Gebiete metallisch rein und wiesen langgestreckte, abgerundete Vertiefungen auf, was darauf hindeutete, daß es sich

um Erosionskorrosion handelt. Auf dem Rohrboden sammelten sich harte Verkrustungen von Kalziumkarbonat, vermischt mit u.a. Kieselsäure. Bei der hohen Strömungsgeschwindigkeit der Kochlauge wurden die Krusten infolge Turbulenz hochgewirbelt und schlugen gegen die Rohre. In Übereinstimmung damit hatten auch die Krusten Kugelform angenommen. In diesem Fall konnte das Problem dadurch gelöst werden, daß der Zulauf für die Kochlauge umgeformt wurde, so daß Turbulenz vermieden werden konnte. Vor Klärung der Schadensursache war ein Übergang auf den Werkstoff 18 Cr 12 Ni 2,8 Mo erwogen worden.

Lokalangriffe

Lokal einsetzende Korrosionsangriffe führen oft zu ernststen Beschädigungen der Wärmeaustauscher, was kostspielige Produktionsausfälle zur Folge hat, besonders da sie unerwartet und nach kurzen Zeiten auftreten. Hierbei kann die Oberflächenbeschaffenheit des Stahls von ausschlaggebender Bedeutung sein, wie im folgenden Fall.

Lokalelementwirkung

In einer Eindampfanlage vom Typ Rosendahl für Kalziumchlorid entstanden nach dem Rohrwechsel Schwierigkeiten durch undichte Rohre bereits nach wenigen Betriebsmonaten. Früher hatte das Rohrbündel 30 Monate fehlerfrei gearbeitet. Es handelte sich hier um die erste Eindampfungsstufe, welche aus ungefähr 700 Rohren aufgebaut war und bei der die zulaufende Kalziumchloridlösung eine Temperatur von etwa 80 °C hatte. Gleichzeitig mit dem Wechsel des Rohrbündels hatte man die Temperatur der Lösung um 10 °C erhöht und kleine Veränderungen an der Zusammensetzung der Lösung vorgenommen. Die Erwärmung erfolgt durch Dampf an der Außenseite der Rohre. Die Lösung erreicht ihren Siedepunkt in einer Höhe von 1 — 1,5 m über dem unteren Rohrboden, und dort traten auch die Undichtheiten auf. Ihr Aussehen wies auf lochfraßähnlichen Angriff hin. Die höheren Teile der Rohre waren fehlerfrei und der Rohrwerkstoff hatte eine vollständig normale Struktur. Die Rohre waren mit einer dünnen Oxydschicht auf beiden Seiten geliefert worden.

Die Lochfraßangriffe waren mit einer dichten Schicht von Korrosionsprodukten belegt. Das ausschließliche Auftreten der Schäden in den unteren Teilen der Rohre deutete auf einen Zusammenhang zwischen den punktförmigen Angriffen und der Anwesenheit von Sauerstoff in der Lösung hin. Es war naheliegend, anzunehmen, daß der Lochfraß an den Stellen einsetzte, die kleinere Fehler in der Oxydschicht enthielten und wo demzufolge eine Bildung von Lokalelementen zwischen dem Oxyd und der entblößten Metallfläche entstand. Es braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, daß die Lösung ein ausgezeichneter Elektrolyt ist.

Zur Bestätigung dieser Hypothese wurden vergleichende Korrosionsversuche in alkalischer Kalziumchloridlösung bei 95 °C (pH etwa 11, Konzentration etwa 10 %) vorgenommen. Hierbei wurden Rohre derselben Ausführung wie die gelieferten und auch gebeizte Rohre geprüft. Die Untersuchung zeigte, daß das Material mit dünnerer Oxydschicht bedeutend empfindlicher für Lochfraß war als das gebeizte Material. Beim letzteren erhielt man eine gleichmäßige Korrosion. Schadensfälle durch Bildung von Lokalelementen, wie sie oben geschildert wurden, haben auch in der Zuckerindustrie Schwierigkeiten bereitet. Hier glaubte man einen Zusammenhang zwischen der Schadenshäufigkeit bei den Eindampfern und den klimatischen Verhältnissen in den Herkunftsgebieten der Rüben gefunden zu haben. Unter gewissen Bedingungen erhält man Rübensaft mit größerer Aggressivität dadurch, daß sie eine größere Menge von Amiden und organischen Säuren enthalten, welche zu einer stärkeren Lochfraßneigung der Lauge führen. Das Problem wurde durch Verwendung oxydfreier Rohre gelöst.

Bedeckungseffekt — Spaltkorrosion

In einer Zuckerfabrik wurden die Kohlenstoffstahlrohre in einem Wärmeaustauscher mit solchen aus nichtrostendem Stahl des Typs 188 ersetzt, in der Hoffnung, damit eine bedeutend verlängerte Lebensdauer zu erzielen. Die Rohre waren vertikal aufgestellt und in einen Rohrboden aus unlegiertem Stahl eingewalzt. Auch der Mantel des Wärmeaustauschers war aus Kohlenstoffstahl. Bei einer Kontrolle entdeckte man Lochfraß an einigen Rohren etwa 20 mm über dem unteren Rohrboden. An der Außenseite der Rohre strömte Diffusionswasser mit einem pH-Wert zwischen 5,5 und 7,0 bei einer Temperatur von 60 bis 35 °C zur Erwärmung des Diffusionssafts innerhalb der Rohre. Das Diffusionswasser bestand aus einem ammoniakhaltigen Kondensat, dem in gewissen Zeitabständen Flußwasser zugeführt wurde. Die Regelung des pH-Werts des Wassers geschah mit Hilfe von SO₂-Gas.

Am unteren Rohrboden hatte sich Schlamm angesammelt, dessen Kontrollanalyse die Anwesenheit von Korrosionsprodukten eines unlegierten Stahls zeigte. Der Schlamm enthielt außerdem größere Mengen an Sulfationen, dagegen konnten keine Chloridionen nachgewiesen werden. Als Schadensursache konnte Kontaktkorrosion zwischen Fremdstoff und den Oberflächen der nichtrostenden Stahlrohre oder Spaltkorrosion sein. Wahrscheinlich ist ein Zusammenwirken dieser beiden Korrosionsmechanismen als Ursache anzunehmen.

Dieser Fall ist ein Beispiel dafür, daß man durch Übergang auf nichtrostenden Stahl nicht immer eine größere Lebensdauer erreichen kann. Es müssen natürlich die Materialkombinationen, die korrosiven Umgebungen und die Betriebsverhältnisse genauestens beachtet werden.

Lochfraß bei nichtrostendem Stahl

Die Neigung nichtrostender Stähle zu Lochfraß und Spannungsrißkorrosion in Lösungen von Halogenen ist seit langem allgemein bekannt. Unerwartete Schäden an Wärmeaustauschern treten daher in solchen Lösungen selten auf. Nicht in gleichem Maß ist es den Chemietechnikern bewußt geworden, daß es Gründe gibt, auch bei Anwendung gewöhnlichen Wassers, die Probleme Lochfraß und Spannungsrißkorrosion zu beachten.

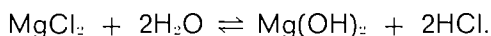
Schadensfall bei Kühlung von Dämpfen

Ein typischer Fall von Lochfraß trat an einem Wärmeaustauscher aus nichtrostendem Stahl auf, zur Kühlung von Phenoldämpfen von 100-120 °C auf 40-50 °C verwendet wurde. Es handelte sich um einen Rohrwärmeaustauscher, in welchem die Phenoldämpfe innerhalb der Rohre strömten. Das Kühlwasser an der Außenseite der Rohre hatte eine Eingangstemperatur von 15-25 °C und eine Ausgangstemperatur von 40 °C. Die Analyse des Wassers ergab :

pH 7,1, Cl⁻ 35,5 mg/l, SO₄⁻ 46,4 mg/l, Na⁺ 20,1 mg/l, Mg⁺⁺ 24 mg/l und
Fe⁺⁺ 0,5 mg/l.

Die Rohre bestanden aus 188 Stahl.

Die zur Untersuchung vorgelegten Rohre zeigten einen Belag und einzelne Lochfraßstellen, die zum Teil die ganze Wand durchdrangen. Bei der chemischen Analyse des Belags wurde die Anwesenheit von Ca, Mg, Si und S festgestellt, welches auf Kesselstein hindeutet. Ein solcher Belag führt zu einer verschlechterten Wärmeübertragung, wodurch lokal eine Überhitzung entstehen kann. Die Überhitzung und der poröse Belag tragen dazu bei, daß die Salze des Wassers auf die Stahloberfläche konzentriert werden. Es kann auch eine Hydrolyse entstehen :



Unter den genannten Verhältnissen kann Lochfraß am wirkungsvollsten vermieden werden,

wenn man zirkulierendes, enthärtetes oder entionisiertes Wasser verwendet. Diesen Weg beschreiten viele Hersteller von Apparaturen für die chemische Industrie zur Lösung der Probleme Lochfraß und Spannungsrißkorrosion.

Schadensfall bei Eindampfern der Zellstoffindustrie

Bei Laugeneindampfungsanlagen der Sulfatzellstoffindustrie wurden unlegierte Stahlrohre nach und nach durch nichtrostende ersetzt, wodurch die Lebensdauer wesentlich erhöht werden konnte. Die in Frage kommenden Stähle sind teils 13 Cr-Stahl und teils 18 8 Stahl, letzterer hauptsächlich für die Endstufen, wo die Korrosionsverhältnisse am schwierigsten sind.

In einer Laugeneindampfungsanlage ergaben sich Schwierigkeiten durch eine Undichte in der vierten der fünf Eindampfungsstufen, welche mit 700 Rohren von 18 8 Stahl versehen war. Zu dieser Stufe gehörte auch ein Vorwärmer mit etwa 100 Rohren. Die Schwarzlauge kommt in diesen Vorwärmer mit einer Temperatur knapp unter 100 °C und erwärmt sich auf 135-139 °C, bevor sie in die vierte Stufe kommt, wo die Temperatur etwas sinkt. Die Trokkensubstanz der Lauge betrug etwa 50 %. Dieses führte in Verbindung mit Verunreinigungen in der Lauge zu einer Verstopfung der Stufe, weshalb diese oft gereinigt werden mußte.

Nach einem Betrieb von vier Monaten zeigten sich auch Schäden in einigen Rohren des Vorwärmers. Einige Monate später oder gleich nachdem die Stufe und der Vorwärmer zum ersten Mal mit Säure gereinigt worden waren, entstand neuer Schaden, aber diesmal in Rohren der vierten Stufe. Die Angriffe, die die Undichte verursachten, waren vom Typ Lochfraßkorrosion und gingen von der Innenseite aus (vgl. ob. Teil Abb. 4). Die Angriffe waren gleichmäßig über die Rohrfläche verteilt und waren sowohl in der Schweißnaht als auch im Grundmaterial zu finden. Die Angriffe konnten auf keinen bestimmten Teil der Rohre festgelegt werden, sondern kamen überall vor.

Bei der ersten Säurereinigung verwendete man eine inhibierte 5 % Schwefelsäurelösung, die fünf Stunden bei 70 °C und eine Stunde bei 80 °C in den Rohren zirkulierte. Um ein besseres Resultat zu erreichen, insbesondere mit Rücksicht auf die Möglichkeiten, die kieselhaltige Ablagerung zu entfernen, ging man später zu einer Säurereinigung mit inhibierter 5 % HCl + 0,5 % HF-Lösung über. Bei den folgenden Reinigungen wurde diese Lösung während sechs Stunden in die Rohre gepumpt und auf einer Temperatur von 60-70 °C gehalten. Hernach wurde mit Wasser gespült; die zurückgebliebenen Säurereste wurden durch Alkalien neutralisiert.

Nach etwa einjährigem Betrieb der Anlage, wobei man drei Reinigungen mit Salzsäurelösungen vorgenommen hatte, waren wieder eine Anzahl Rohre zerstört. Diese zeigten jedoch ein ganz anderes Korrosionsbild (vgl. unt. Teil Abb. 4). Der aufgrund der Einwalzung kaltbearbeitete Teil zeigte besonders starke Angriffe. Kleinere, sehr engliegende Lochfraße kamen über die ganze Rohrlänge vor. Die längsgehende Schweißnaht war teilweise wegkorrodiert.

Dieses war, soweit uns bekannt, der erste Fall von Lochfraß bei nichtrostenden Eindampfungsrohren, wo die Angriffe von der Laugenseite ausgingen. Bei einem früheren Schadensfall, wo Rohre aus 13 % Cr-Stahl durch Lochfraß zerstört waren, begannen die Angriffe an der Außenseite und waren durch Brüdenkondensat verursacht. Eine genauere Diagnose des Falls schien deshalb wichtig.

Die Diagnose wurde im höchsten Grad dadurch erschwert, daß das Material der Rohre nicht ganz einwandfrei war. Es zeigte sich nämlich, daß es einen etwas zu hohen Kohlenstoffgehalt hatte und gleichzeitig eine gewisse Karbidausscheidung in der Materialmitte vorkam. In der Oberfläche war die Struktur jedoch einwandfrei. Die Korrosionsgeschwindigkeit des Rohrmaterials wurde deshalb vermittlels der Strauß-Huey-Methode geprüft, wobei das Ergebnis normal war. Weiter wurden potentiokinetische Bestimmungen (15 mV/min) des Lochfraßpotentials in 5 % NaCl-Lösung bei 20 °C unter Einblasen von Sauerstoff vorgenommen. Das Rohrmaterial ergab ein Lochfraßpotential von gleicher Größenordnung wie ein untersuchtes Referenzmaterial, d.h. 250 mV_{SC.E.}

Die Schwarzlauge enthielt normale Gehalte an Natriumsulfid, -sulfit, -thiosulfat und -sulfat mit

einem pH-Wert von etwa 11. Sie wurde auch mehrmals auf den Gehalt von Natriumchlorid analysiert, welcher je nach Jahreszeit von 1,6 g/l bis 14,3 g/l variierte. Zu diesen Variationen kam es durch den Chloridgehalt des Betriebswassers, der je nach Jahreszeit von 10 bis 500 mg/l schwankte und unter gewissen Perioden bis auf 1500 mg/l anstieg. Die höchsten Werte erreichte man zur Winterzeit. Es wurden sowohl potentiokinetische als potentiostatische Versuch in Schwarzlauge mit 14,3 g/l Natriumchlorid und bei einer Temperatur von 95 °C ausgeführt, um herauszufinden, ob Lochfraßkorrosion in diesem Milieu überhaupt vorkommen konnte. Der Versuch zeigte eindeutig, daß eine Lochfraßkorrosion in Schwarzlauge nicht entstehen kann. Die einzig mögliche Erklärung für die zuerst auftretenden Lochfraßangriffe (vgl. ob. Teil Abb. 4) ist, daß die Versuche zur Auskochung des Vorwärmers und der vierten Eindampfstufe mit Betriebswasser und mit Schwefelsäurelösung in Perioden vorgenommen wurden, in denen der Chloridgehalt des Betriebswassers auf einem hohen Niveau lag. Dabei drangen möglicherweise kleine Mengen derselben in Poren und Spalten der Verkrustungsreste. Als die Laugeneindampfungsanlage wieder in Betrieb genommen wurde, war die Schwarzlauge nicht imstande, in diese Poren und Spalten einzudringen, weshalb dort lokale Lochfraßangriffe entstanden. Die später aufgetretenen Korrosionsangriffe, die ganz anders aussehen als die vorhergehenden, (vgl. unt. Teil Abb. 4), dürften bei der Salzsäurereinigung entstanden sein. Schäden dieser Art sind nicht ungewöhnlich, wenn Apparate aus nichtrostendem Stahl mit inhibierter Salzsäure gereinigt werden.

Schadensfall bei einer Speiseeismaschine

Ein ähnlicher, aber mehr kurioser Schadensfall ereignete sich in einer Meierei, wo nach kurzer Betriebsdauer eine Undichte an einem Lamellenwärmeaustauscher für Speiseeismasse entstand. Bei der Untersuchung zeigte sich auf der Massenseite Lochfraßkorrosion in den warzenförmigen Kontaktflächen der Platten. Die Temperaturverhältnisse und Chloridkonzentrationen der Eismasse schlossen eine Lochfraßkorrosion mit höchster Wahrscheinlichkeit aus. Der Verdacht richtete sich darauf, daß ein ungeeignetes Reinigungsmittel angewendet worden war. Anfangs wollte man dieses in der Meierei nicht gelten lassen, da man seit vielen Jahren mit Salpetersäure reinigte. Trotzdem kontrollierte man die Säurebehälter und konstatierte, daß sich unter ihnen ein Behälter mit Salzsäure befand. Es zeigte sich, daß der Säurelieferant einmal aus Versehen Salzsäure statt Salpetersäure geliefert hatte.

Spannungsrißkorrosion bei nichtrostendem Stahl

In einer neuen Fettsäurefabrik, wo Tallöl (Kiefernöl) verarbeitet wird, hatten die Konstrukteure auf die Gefahren für Lochfraß und Spannungsrißkorrosion bei Apparaten aus nichtrostendem Stahl Rücksicht genommen und die Anlage mit einem geschlossenen Kühlwassersystem versehen. Das Kühlwasser wird mit einem Ionenaustauscher behandelt. In der Destillationsanlage wurden Plattenkühler spezieller Konstruktion aus Stahl des Typs 18Cr12Ni2,8Mo installiert. Nach etwa einem Jahr war ein Kühler außer Funktion, und bei einer Besichtigung konnte man konstatieren, daß es sich um eine schwere Spannungsrißkorrosion handelte.

Im Kühler für das zirkulierende Kühlwasser sammelte sich eine Menge Schlamm von dem zur Kühlung verwendeten Flußwasser, weshalb man nach bestimmten Intervallen reinigen mußte. Dabei hielt man es nicht für notwendig, die ganze Destillationsanlage abzusperrern, sondern leitete das stark verunreinigte Flußwasser direkt in das Kühlsystem. Wenn dies auch nur kurze Zeit geschah, genügte es trotzdem für eine chloridhaltige Absetzung in den Plattenkühlern. Die Betriebstemperatur war verhältnismäßig hoch, da die Fettsäure an der Außenseite eine Temperatur von etwa 100 bis 140 °C hatte. Eine Anreicherung von Chloriden in der vorher beschriebenen Weise kann ein Entstehen von Spannungsrißkorrosion erklären, wenn nicht der Chloridgehalt des Flußwassers allein manchmal hoch genug war, um eine Spannungsrißkorrosion zu begünstigen.

Spannungsrißkorrosion bei Kohlenstoffstahl

Reine Spannungskorrosion bei Wärmeaustauschern aus unlegiertem Stahl kommt selten vor. Ein außergewöhnlicher Fall ereignete sich im Sodaschmelzofen einer Sulfatzellstofffabrik. Nach etwa drei Jahren trat ein Schaden an einigen Rohren im Feuerraum des Ofens auf. Die beschädigten Teile wurden durch neue ersetzt, wobei man dickwandigere Rohre wählte. In gleichmäßigen Zwischenräumen entstanden jedoch neue Undichten, und bei der letzten Reparatur konnte man zahlreiche Rißbildungen in den ausgetauschten Rohrteilen feststellen.

Die Untersuchungen zeigten, daß an den Rohrinneenseiten Netzwerke von Rissen vorkamen (vgl. Abb. 5). Die Risse waren reich verzweigt und verliefen meist interkristallin. Sie kamen hauptsächlich im Anschluß an Rohrbögen und an Stellen, wo Halterungen angebracht waren, vor, d.h. in Gebieten, wo ein besonders hoher Spannungszustand herrschte.

Die chemische Analyse eines Belags an der Rohrinneenseite deutete darauf hin, daß verunreinigte Weißlauge in das Speisewassersystem gekommen war. Daraus zog man den Schluß, daß es sich hier um Spannungsrißkorrosion (Laugensprödigkeit) in stark alkalischem Milieu handelte. Wann und wie das Speisewasser durch Weißlauge verunreinigt wurde, konnte nicht ermittelt werden.

Gleichzeitiges Vorkommen von Lochfraß und allgemeiner Korrosion

Daß Industrien, die darauf angewiesen sind, Meerwasser oder halbsüßes Wasser für Kühlzwecke zu verwenden, große Probleme mit Lochfraßkorrosion in Wärmeaustauschern aus nichtrostendem Stahl haben, ist selbstverständlich. Hier meint man solche Fälle, wo Kupferlegierungen mit Rücksicht auf die Korrosivität des gekühlten Stoffs nicht in Frage kommen, wie es bei der Schwefelsäureherstellung der Fall ist. Zur Kühlung von Schwefelsäure, sowohl 96 % Trockenturmsäure als auch 89 % Absorptionsturmsäure, verwendete eine Fabrik seit vielen Jahren Kühlschlangen aus Stahl des Typs 18 Cr 10 Ni 1,5 Mo, in Wannen aus unlegiertem Stahl, durch welche halbsüßes Wasser strömte. Die Schlangen, die bei einer Temperatur von etwa 40 °C arbeiteten, hielten sich mehrere Jahre lang verhältnismäßig gut. Die Korrosion der Wannen war mittlerweile so auffällig, daß man sie einmauerte. Dies hatte jedoch zur Folge, daß eine Kühlschlange nach der anderen nach bloß einigen Monaten durch Lochfraß zerstört wurde. Man versuchte, die Schlangen mit Hilfe von Opferanoden aus Magnesium zu schützen, aber dies erwies sich als zu teuer. Ein Ausgleich wurde mit Hilfe von Stahlschrott geschaffen, welcher in den Wannen als kathodischer Schutz fungierte.

Gleichzeitig mit dem Ausbau der Schwefelsäureproduktion entschloß man sich für einen anderen, raumsparenden Kühltyp und wählte Spiralkühler, die versuchsweise installiert wurden. Um das Risiko der Lochfraßkorrosion möglichst zu vermeiden, wählte man den hochwertigen Stahl 17 Cr 14 Ni 4,5 Mo. Nach viermonatigem Betrieb entdeckte man bei einer Besichtigung, daß die Säureseite schwere Korrosionsangriffe aufwies, speziell im Einlaufteil, wo die Schwefelsäure die höchste Temperatur hat. Bei Trockenturmsäure lag die Temperatur bei 60 °C und bei Absorptionsturmsäure bei 80 °C. Veränderte Betriebsbedingungen durch erhöhte Temperatur oder gesteigerte Strömungsgeschwindigkeit der Schwefelsäure konnte man als Erklärung für die Angriffe sehr bald ausschließen. Man hielt es für notwendig, eine umfassende Korrosionsuntersuchung mit verschiedenen säurefesten Stählen vorzunehmen. Bei diesen Versuchen blies man in die Trockenturm- und die Absorptionsturmsäure Schwefeldioxyd hinein, um die wirklichen Verhältnisse nachzuahmen. Man bekam ein etwas anderes Bild von der Korrosionsbeständigkeit als bei früheren Versuchen in reiner Schwefelsäure. Das Ergebnis geht aus folgender Tabelle hervor :

Stahltyp	Abtragung g/m ² h	
	96 % H ₂ SO ₄ 10 % SO ₂ -Luftgemisch 55 °C	98 % H ₂ SO ₄ 0,3 g/l SO ₂ 80 °C
18Cr10Ni1,6Mo	0,40	0,14
18Cr12Ni2,8Mo	0,53	0,18
18Cr13Ni3,5Mo	1,10	0,34
17Cr14Ni4,5Mo	1,20	0,40
25Cr 5Ni1,5Mo	0,41	0,11
18Cr18Ni2Mo2Cu	0,14	0,27

Wenn Versuche in reiner konzentrierter Schwefelsäure zeigen, daß die Beständigkeit bei erhöhtem Molybdängehalt etwas verschlechtert wird, ist es überraschend, daß beim Vorhandensein von Schwefeldioxyd die Beständigkeit bei den Stählen mit 3,5 % und 4,5 % Mo so viel schlechter ist als bei denen mit 1,6 % und 2,8 % Mo. Der Stahl 18 Cr 18 Ni 2 Mo 2 Cu ist wegen seiner verschlechterten Beständigkeit in 98 % Säure als Material für Schwefelsäurekühler uninteressant.

Die gewonnenen Erfahrungen auf diesem Gebiet veranlaßten die Techniker der Fabrik, selbst einen Kühler mit Rohren aus Stahl 18 Cr 10 Ni 1,6 Mo zu konstruieren, wobei man darauf achtete, durch niedriger Kühlwassertemperatur und hohe Wassergeschwindigkeit die Lochfraßprobleme unter Kontrolle zu halten.

Schlußbemerkung

Die hier beschriebenen Fälle beleuchten die gewöhnlichen Ursachen für Havarien an Wärmeaustauschern aufgrund schwererer Korrosionsschäden.

Ein häufiger Anlaß zur allgemeinen Korrosion ist, daß die Korrosivität des Stoffes unterschätzt wird. Solche Versehen können jedoch als unausweichlich betrachtet werden, weil eine richtige Beurteilung solche Kenntnisse der chemischen Prozeßtechnik und der Korrosionseigenschaften des Stahls voraussetzt, wie sie selten in einer Person vereint sind.

Unzweckmäßige konstruktive Ausführung ist eine äußerst gewöhnliche Ursache für Korrosionsschäden bei Wärmeaustauschern und anderen Konstruktionselementen. Eine größere Rücksichtnahme auf das Korrosionsproblem beim Konstruieren sollte die Schadenhäufigkeit bedeutend herabsetzen.

Oberflächenbeschaffenheit, Gefahr von Krustenbildung sowie das Vorkommen von Spalten im Material müssen besonders bei Stoffen mit hohem Leitungsvermögen und Sauerstoffinhalt beachtet werden, weil hier Lokalangriffe leicht vorkommen können.

Lochfraß und Spannungsrißkorrosion sind häufig die Ursache für Schäden bei Wärmeaustauschern aus nichtrostendem Stahl. Dies kann man vor allem auf die Unkenntnis dessen zurückführen, daß diese Korrosionsarten durch Chloridanreicherung bei gewöhnlichem Wasser als Kühlmittel entstehen können. Andererseits kann halbsüßes Wasser mit Vorteil verwendet werden, wenn man die Gefahren kennt und die Möglichkeiten wahrnimmt, die Lochfraßprobleme durch passende Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit sowie reine Stahloberflächen unter Kontrolle zu halten.



Abb. 1 — Trichterförmige interkristalline Angriffe bei einem Wärmeaustauscher aus Stahl des Typs 18 Cr 12 Ni 2,8 Mo in stark oxydierender Lösung

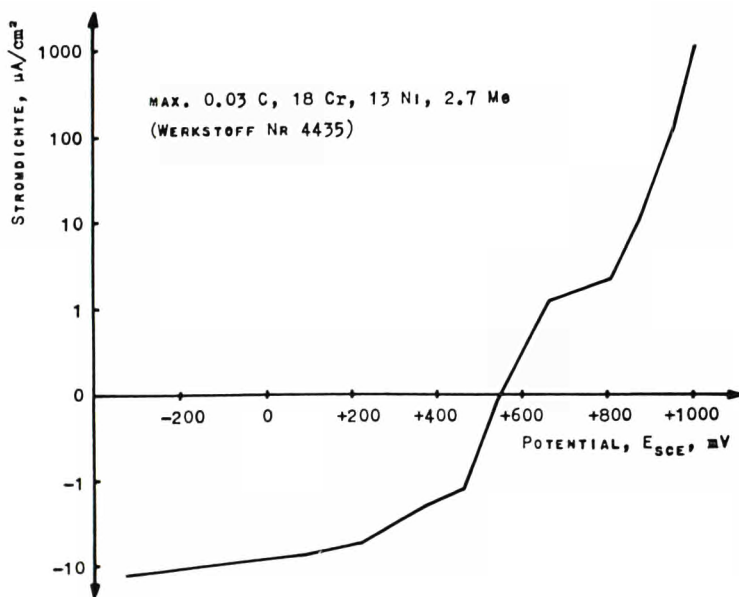


Abb. 2 — Potentialstromdichtekurve für den Stahltyp 18 Cr 12 Ni 2,8 Mo in Electrolyten zur Zinkherstellung

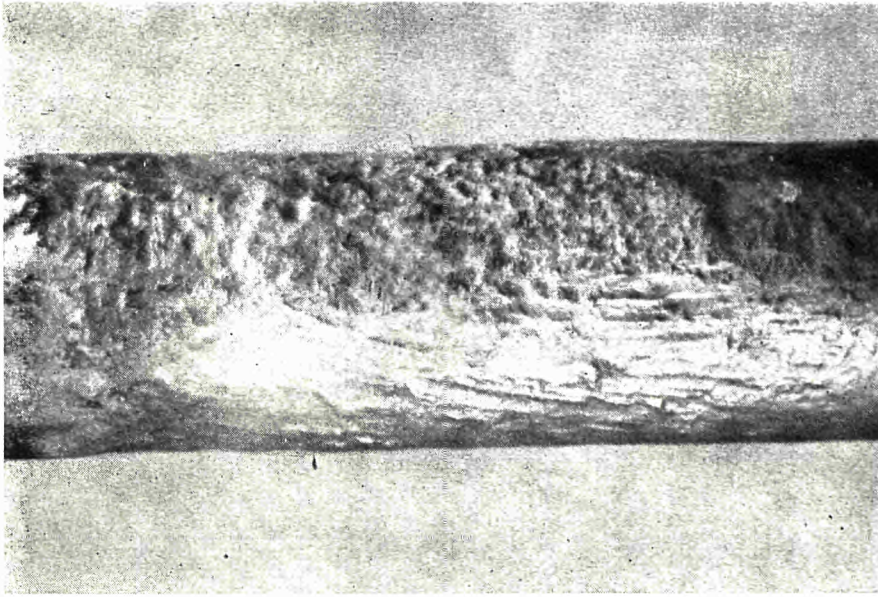
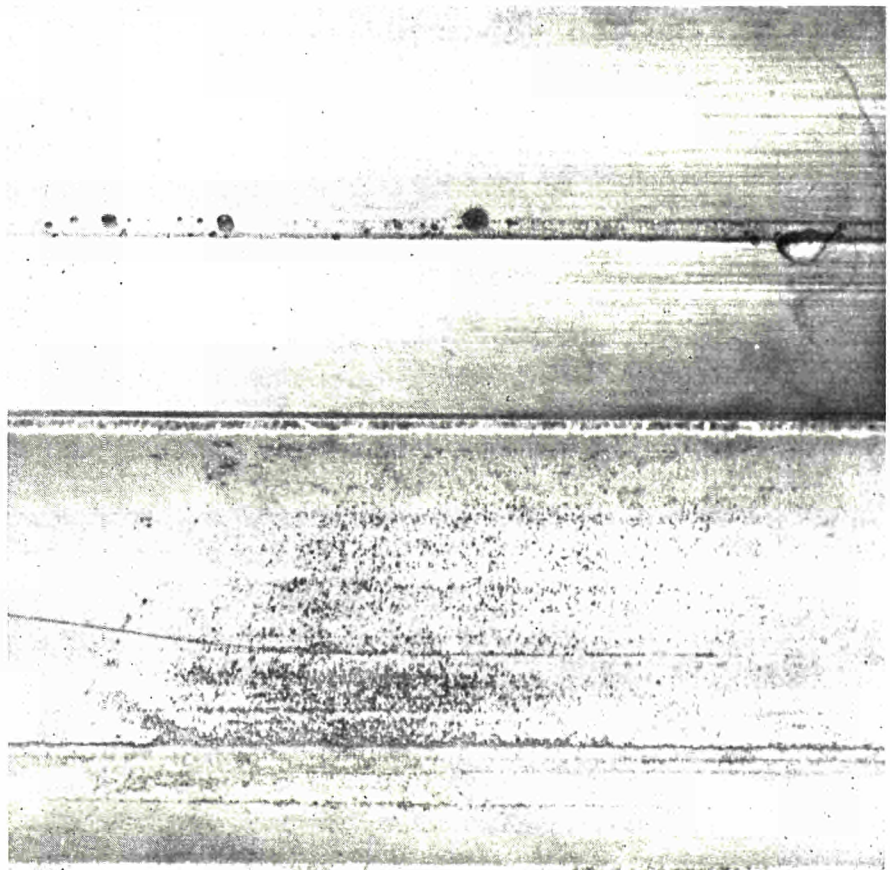


Abb. 3 — Erosionskorrosion bei Kalorisatorrohren aus 18 8 Stahl in einer Sulfatkocherei

Abb. 4 — Lochfraß bei Eindampfungsrohren für Schwarzlauge aus 18 8 Stahl



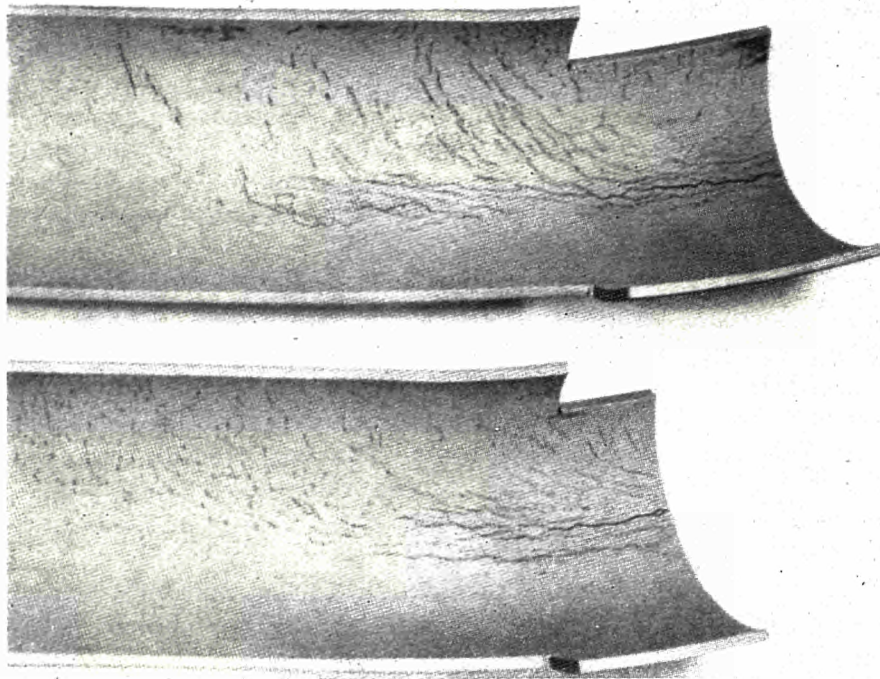


Abb. 5 — Spannungsrißkorrosion bei unlegierten Röhren im Sodaschmelzofen

Beiträge und Stellungnahmen der Kongressteilnehmer
Communications et interventions des participants
Comunicazioni e interventi dei partecipanti
Bijdragen en gedachtenwisseling van de congresleden
Delegates' papers and comments

Addendum by Mr Nicholas A. LONG

Service conditions influencing the pitting corrosion of stainless steel steam surface condenser tubes

I would like to present the results of a recent investigation that are pertinent to the subjects of tube cleanliness and chlorination.

This information pertains to the test installation of eight type 304 stainless steel condenser tubes in a main condenser by an electric utility at an inland power station. The intended purpose of this installation was to obtain heat transfer data. After obtaining the initial heat transfer rate data, a decrease in the heat transfer rate was observed with the passage of time. The tubes were subsequently cleaned with abrasive-coated sponge rubber balls and the testing resumed. This time, half of the stainless steel condenser tubes were individually chlorinated on an experimental basis. The chlorination treatment consisted of maintaining an average residual of $\frac{1}{2}$ ppm for $\frac{1}{2}$ hour on a daily basis. The heat transfer rate decreased in the unchlorinated tubes and remained constant in the chlorinated tubes. An examination of one of the unchlorinated tubes and one of the chlorinated tubes was made to determine their physical condition.

Chemical check analysis showed that the stainless steel tubes were AISI type 304 of a normal 18-8 chemical composition. Examination of the microstructures showed that the tubes had been welded, cold drawn, and annealed.

Visual inspection showed the I.D. surface of the chlorinated tube to be exceptionally clean and essentially free of any deposits. The I.D. surface of the unchlorinated stainless steel tube was found to contain a relatively heavy deposit which was quite uniform throughout the tube length. Representative I.D. surface areas of these tubes are shown in figure 1A. After a sample of the deposit in the unchlorinated tube was removed for chemical analysis, the tube was cleaned for an examination of the tube I.D. surface. Macropitting was found in association with several small rust colour deposits on the tube I.D. surface. Examination of the chlorinated tube also revealed the presence of several of these small rust color deposits, but there was no pitting associated with these deposits in this tube. This condition could have occurred under the fouling which developed before the experimental chlorination program was begun and could be representative of the incipient stage.

Chemical analysis of the I.D. deposit from the unchlorinated tube showed a composition high in the hydrated oxides of iron and manganese of several of these small rust colour deposits, was substantial, and a trace of chlorides was detected.

The actual service conditions of these test tubes are shown in the attached table 1A. The exact chemical analysis of the tubes and I.D. deposit are shown in the attached table IIA. In summary, these results show that chlorination, as well as mechanical cleaning, can be an effective method of controlling organic fouling in stainless steel condenser tubes. The prevention of possible subsequent pitting corrosion and the maintenance of efficient heat transfer follow.

Table I A
Service Conditions of Stainless Steel Condenser Tubes at Inland Locations

Case history number	6
Tube Material	304
Gauge, BWG	22
Service time	8 months
Tube location	Impingement
Water Source	Lake
pH	7.8
ppm chloride, Cl	5
ppm total dissolved solids	125
ppm calcium, Ca	29
M. O. alk. as ppm CaCO ₃	97
velocity, Fps	6.5
Chlorination	
frequency	Daily
ppm total residual	1/2
duration	1/2 hour
Cleaning	Once with abrasive-coated sponge rubber balls after 4 months.

Table II A
Chemical Analyses of Tube and I.D. Deposits at Inland Locations

Case history number	6
Tube check analyses	304
% chromium, Cr	18.09
% nickel, Ni	9.53
% molybdenum, Mo	0.23
% carbon, C	0.044
Tube microstructure	Welded, cold drawn & annealed
I.D. deposit analyses	
% manganese dioxide hydrate, MnO ₂ .H ₂ O	17.7
% calcium carbonate, CaCO ₃	6.3
% carbon, C	3.5
% iron oxide hydrate, Fe ₂ O ₃ .H ₂ O	64.0
% silicon dioxide, SiO ₂	4.9
presence of chlorides confirmed	positive

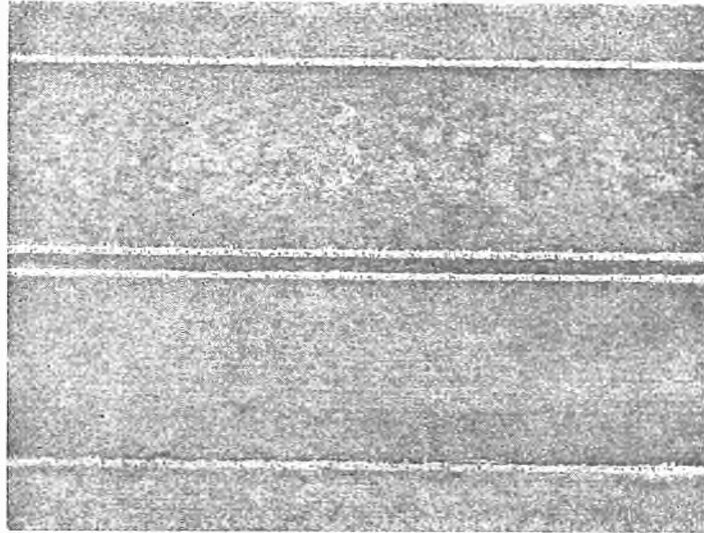


Fig. 1a — I.D. surfaces of a chlorinated tube (top) and unchlorinated tube (bottom) from an inland location (Case No. 6, Table IA). Actual Size

Intervention de M. J. HOCHMANN

Le premier cas cité par M. Magnusson (électrolyse pour fabrication du zinc) est un cas de corrosion intergranulaire dans le domaine « transpassif ». Cette corrosion peut être évitée par l'emploi d'un acier austénitique dérivant du type 18/10, riche en silicium.

Cet acier a la composition suivante :

C < 0,02

Cr = 17

Ni = 14

Si = 3,5

Il a permis de résoudre d'une façon complète le problème de la corrosion intergranulaire dans les milieux nitriques contenant l'ion Cr^{VI} . Il est possible qu'il résolve également le problème décrit par MM. Steensland et Magnusson.

L'acier au silicium ne présente pas de difficultés de fabrication ; il se prête bien aux travaux de chaudronnerie et de soudure. Mais il faut employer des électrodes spéciales, contenant quelques % de ferrite.

Pour éviter la sensibilité à la corrosion intergranulaire des zones affectées par la soudure, la teneur en carbone de ce type d'acier doit être plus basse que celle des aciers classiques 18/10 : elle doit être inférieure à 0,020 % (de préférence < 0,015 %).

Intervention de M. A. POURBAIX
CEBELCOR

Dans la pratique des exploitations industrielles, il y a souvent une situation qui présente, pour la corrosion par piqûres ou pour la corrosion sous tension des aciers inoxydables un grand danger : il s'agit des processus discontinus où le métal se trouve successivement en présence d'une phase liquide contenant une certaine quantité, même faible, de chlorures et en présence d'une phase sèche. Les périodes d'arrêt, en fin de semaine par exemple, introduisent dans de nombreux processus cet élément de discontinuité.

Dans ces conditions, lors du séchage de la surface du métal, les solutions s'y concentrent jusqu'à la saturation et il faut remarquer que, pendant cette période qui peut être très courte, la corrosion peut être extrêmement sévère et rapide, alors que, pendant les autres périodes, elle pouvait être négligeable.

Nous avons rencontré, dans la pratique, de nombreux cas de corrosion par piqûre ou par corrosion sous tension qui sont dus à ce phénomène de concentration en sels lors du séchage. Comme conclusion pratique, nous devons, malgré le coût et la petite complication que cela entraîne, recommander de rincer autant que possible les surfaces métalliques, avant la période de séchage, au moyen d'eau déminéralisée.

Intervention de M. Marcel POURBAIX

Lors de la séance de la Commission III qui s'est tenue hier dans cette salle, j'ai, à l'occasion de discussions relatives à des phénomènes de corrosion par piqûres et de corrosion sous tension, signalé que, dans les cas où des oxydes insolubles se forment dans de telles piqûres ou fissures dans des conditions de diffusion restreinte, la formation de ces oxydes, survenant par hydrolyse, peut entraîner la formation locale de solutions acides (par exemple d'acide chlorhydrique dans le cas de présence de chlorure).

Nous n'avons pas eu l'occasion d'étudier des phénomènes de corrosion par piqûres d'aciers alliés analogues à ceux qu'a étudiés M. Long mais, dans le cas de la corrosion par piqûres de tubes en cuivre pour distributeur d'eau froide, nous avons pu établir que, par suite d'hydrolyse locale de CuCl en Cu_2O , ces piqûres renferment une solution d'acide chlorhydrique de pH voisin de 3,5 dans laquelle le métal se dissout très rapidement si son potentiel d'électrode dépasse $+ 20 \text{ mV}_{\text{e.c.s.}}$. Ceci a permis d'établir des méthodes sûres pour éviter que ne se produisent ces corrosions, ainsi que pour contrôler en service la bonne mise en œuvre de ces méthodes.

Il résulte notamment de ceci que la mise en œuvre de méthodes électro-chimiques pour l'étude de tels phénomènes de corrosion par piqûres doit se faire, non pas seulement en présence des solutions avec lesquelles l'ensemble des échantillons de métaux est appelé à être en contact, mais aussi en présence des solutions acides qui peuvent se former à l'intérieur des piqûres.

Il me paraît possible que, étant donné l'observation de M. Long qui lie l'existence de piqûres à la formation d'un dépôt d'oxyde de manganèse, un mécanisme et des méthodes semblables à ce que nous avons considéré pour le cuivre peuvent être utiles pour des aciers alliés.

Par ailleurs, revenant sur ce qui vient d'être dit par M. Antoine Pourbaix, je signale que, dans le cas d'appareils de chauffage d'eau en acier allié, nous avons trouvé des dégradations graves par corrosion sous tension qui résulteraient de fissures amorcées, non pas sur la face *interne* (côté eau) mais sur la face *externe*. Me référant à ce qu'a dit hier le D^r Staehle dans le cadre de la Commission III en ce qui concerne l'action néfaste de chlorures sur la corrosion sous tension d'aciers alliés, je signale que ces corrosions étaient dues à la mise en œuvre, non pas d'un métal défectueux ou d'une eau particulièrement corrosive, mais d'un calorifuge inadéquat, renfermant du chlorure qui, lors de son séchage, avait provoqué la formation d'une solution saturée en chlorure très corrodante.

I would like to speak about high silicon materials and I have some slides to show.

I have already spoken about the development of a steel that is resistant to transgranular stress corrosion cracking in chloride solutions. This steel is referred to as 18-18-2 stainless steel. It is an austenitic steel with 18 % chromium, 18 % nickel and 2 % silicon and controlled amounts of other elements. The elements that we have found to be important, in this respect, to maintain at a low level content are phosphorus, molybdenum, and nitrogen. Carbon content is beneficial to the alloy.

1) The material has outstanding resistance to chloride stress corrosion cracking.

2) These are results from boiling in 42 % magnesium chloride.

The materials evaluated in laboratory tests in direct tension under 2 conditions:

A) an annealed condition in which the sample was stressed at 75 % of the yield strength;

B) in which the material was cold-worked by an elongation of 30 %, followed by stressing to 75 % of the load required to produce that elongation.

The material was completely resistant to cracking in these tension tests in the annealed condition, and we also found this behaviour with the U-bend type samples.

Cracking can be produced in very long exposure times in a highly cold-worked condition. So, the material is not completely resistant to stress corrosion cracking but rather it is more correct to say it is very much more resistant than the ordinary type 300, 18-8 type stainless steels.

The stress corrosion resistance can be maintained in the welded condition.

3) These are the results with samples with a small circular weld placed on them. The weld was produced with high nickel electrodes, and the heat-affected zone and the weld itself were also resistant to stress corrosion cracking.

We have also conducted tests with 1/2 inch thick plate materials with multiple pass welds and they have been similarly resistant to stress corrosion cracking.

In working with users, I have exposed the samples to a great many environments that have caused stress corrosion cracking in the field, and so far the results have been promising.

One specific application I would like to mention is a spiral heat exchanger in one of our own plants.

4) The particular design had been used to heat exchange between a cold chemical liquor and river water, and we had encountered severe stress corrosion cracking in a period of only 6 months with type 3-16 stainless steel in two cases.

Since that time we have constructed a full size, full scale heat exchanger with the 18-18-2 stainless steel, and it has so far performed satisfactorily in a full year period. As in any service test it will take time to establish the performance but at least in this one case substantially more resistance to stress corrosion cracking was shown than with type 316 stainless steels in a service application.

As I have indicated, with respect to the question of Silicon content on intergranular corrosion, we have maintained a relatively high carbon content in this material for stress corrosion resistance. This high carbon content does lead to carbide precipitation after welding, and in environments that will cause intergranular corrosion in any stainless steel, this material will also be susceptible to intergranular corrosion.

We are currently working toward either developing a stabilized steel or a low carbon steel. We can confirm the results of Dr Hochmann in that high silicon materials need a lower carbon content than ordinary steels from the standpoint of resisting intergranular corrosion. I think the limit of 0.02 % is probably a good one, but as I said, we have not moved in this direction

at the present time because it results in a decrease in the transgranular stress corrosion resistance. We have found, though, that by going lower than 0.02 % carbon content, we can get complete immunity to intergranular corrosion in this material with 2 % silicon content.

It has been said here that high silicon materials are only resistant in solutions which contain magnesium chloride, and may possibly not be resistant to solutions containing sodium chloride. This has not been our experience to date.

The best examples are some of the service tests that are in progress and the Whitt test by the Dupont company in the United States, referred to by Dr Pourbaix, with an installation to produce the kind of cracking caused by a sodium chloride solution. In this last test high silicon 18-18-2 material proved to be resistant to transgranular stress corrosion cracking.

Finally, I have a question for Mr Steensland. His paper indicates that there is a level of chloride content below which stress corrosion cracking of ordinary 18-8 type stainless steels need not be anticipated. I wonder if he can tell us what that level is, and also what temperature level is important from the standpoint of the occurrence of chloride stress corrosion cracking.

Prof. Dr. W. SCHUHKNECHT
Leiter des Chemischen Hauptlaboratoriums und
der Versuchsanlage für Kohleveredlung
Saarbergwerke AG
Neunkirchen-Heinitz (Deutschland)

Dr.-Ing. H. G. KLINKNER
Fachabteilung Staubtechnik der Saarbergwerke AG
Neunkirchen-Heinitz (Deutschland)

Zur Frage der Korrosion durch Salzlösungen im Steinkohlenbergbau

Im Steinkohlenbergbau ist stets mit einer mehr oder minder starken Korrosion des Ausbaus und der maschinellen Einrichtungen durch salzhaltige Grubenwässer zu rechnen. Da als Sicherung gegen Kohlenstaubexplosionen im westdeutschen Steinkohlenbergbau das Salzpastenverfahren eine ständig zunehmende Verbreitung findet (1) (2) (4), ist im Untertagebetrieb mit dem Anfall weiterer salzhaltiger Lösungen zu rechnen. Die betriebliche Praxis hat bereits ergeben, daß der Einsatz von Salzpaste stärkere Korrosionserscheinungen an den metallischen Werkstoffen wie Stahl und Leichtmetallen verursachen kann. Da nun nicht mehr nur dort, wo üblicherweise Grubenwässer anfallen, sondern auch an anderen Stellen und in größerem Umfang korrodierende Medien vorhanden sind, kommt der Frage einer Beseitigung oder Verminderung der Korrosion allgemeine Bedeutung für den Steinkohlenbergbau zu. Da wir bei den Saarbergwerken seit 1963 Salzpasten herstellen und in größerem Ausmaß verbrauchen (3), haben wir uns seit einigen Jahren eingehend mit dem Problem der Korrosion durch Salzlösungen beschäftigt. Über die bisherigen Ergebnisse dieser Untersuchungen soll berichtet werden.

I — Korrosionsbestimmende Faktoren

Für das Ausmaß der Korrosion sind hauptsächlich nachstehende Faktoren von Bedeutung :

1. Die Beständigkeit des verwendeten metallischen Werkstoffs gegenüber Salzlösung

Grubenwässer sowie Salzpasten sind Elektrolyte. Metalle unterschiedlicher Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe bilden daher ein elektrochemisches Element, wenn sie mit Pasten bzw. Grubenwasser in Berührung kommen. Sind die Metalle leitend miteinander verbunden, so wird das unedlere Metall zur Anode und geht als Ion in Lösung, d. h. das betreffende Werkstück wird durch Korrosion zerstört. Überdies können auch zwischen aus dem gleichen Werkstoff gefertigten Teilen bzw. verschiedenen Stellen *eines* Werkstücks Potentialunterschiede auftreten, die zur Korrosion führen.

2. Konzentration und Art der in Pasten bzw. Grubenwässern vorhandenen Salze

Die Stärke der Korrosion ist von der Menge und der Art der gelösten Salze abhängig ; Konzentration und Beweglichkeit der Ionen bestimmen die elektrische Leitfähigkeit und beeinflussen damit das Ausmaß des Angriffs. Grubenwässer unterscheiden sich von Oberflächenwässern durch ihren erheblich höheren Salzgehalt. Besonders enthalten sie Kalzium-, Magnesium- und Natriumsalze in hoher Konzentration ; von Anionen finden sich gewöhnlich Bikarbonat, Chlorid und Sulfat. Salzpasten und ähnliche hygroskopische Staubbindemittel liefern beim Zerfließen konzentrierte Magnesium- bzw. Kalziumchloridlösungen. Letztere wirken wie die Grubenwässer korro-

dierend, wobei erschwerend zur Geltung kommt, daß Grubenwasser im allgemeinen örtlich begrenzt zusetzt und einwirken kann, während die Salzpaste auf vielfach lange Erstreckungen im Grubenbau aufgetragen wird.

3. Wasserdampfgehalt und Temperatur im Grubenbau

Das Ausmaß der Korrosionsschäden wird auch durch den Wasserdampfgehalt und die Temperatur der Grubenwetter mitbestimmt. Es ist bekannt, daß in Gruben, in denen relativ niedrige Luftfeuchtigkeit herrscht, wie z. B. in Salzbergwerken, trotz der großen Salzmengen kaum Korrosionsschäden zu beobachten sind. In Betrieben mit hoher Luftfeuchtigkeit hingegen ist eine verstärkte Korrosion festzustellen. Eine höhere Temperatur begünstigt bei hoher Luftfeuchtigkeit zusätzlich die Korrosion.

Wie aus Abschnitt 1 bis 3 hervorgeht, liegen im Steinkohlenbergbau besonders ungünstige, die Korrosion metallischer Werkstoffe fördernde Bedingungen vor. Einerseits ist es aus wirtschaftlichen Gründen nicht möglich, korrosionsfeste Legierungen für den Ausbau, die zahlreichen Grubenstempel, die Verzugsmatten usw. einzusetzen, und andererseits lassen sich die korrodierend wirkenden salzhaltigen Grubenwässer und Salzpasten ebensowenig vermeiden wie hoher Wasserdampfgehalt und erhöhte Temperatur der Grubenwetter. Es bleibt daher im Steinkohlenbergbau nur die Möglichkeit, die eingebrachten Werkstoffe durch geeignete, wirtschaftlich tragbare Maßnahmen vor dem Korrosionsangriff zu schützen. Die Ermittlung der hierfür geeigneten Maßnahmen setzt Prüfmethode voraus, mit deren Hilfe sowohl die Korrosionswirkung der im Grubenbau anfallenden Wässer und Salzlösungen festgestellt als auch der Erfolg von Schutzmaßnahmen und Präparaten schnell und zuverlässig beurteilt werden kann.

II — Prüfverfahren

Um über die Bedeutung der Faktoren, welche die Stärke der Korrosion im Grubenbetrieb bestimmen, ein klares Bild zu gewinnen, mußten eingehende Versuche durchgeführt werden. In einem bergbaulichen Laboratorium standen naturgemäß nicht die Korrosionstesteinrichtungen der Metallindustrie zur Verfügung; auch entsprach die Fragestellung nicht völlig der von Stahlerzeugern. Wir haben aus diesem Grund abweichende, zum Teil im eigenen Laboratorium entwickelte Untersuchungsmethoden zur Prüfung des Korrosionsangriffs durch Grubenwässer, Mutterlaugen aus Salzpasten sowie wäßrige Verdünnungen von Mutterlauge verwendet. Diese Prüfverfahren sollen nachstehend kurz geschildert werden.

Verfahren A

Bei diesem Schnellverfahren, über welches schon früher berichtet wurde (5), geht man folgendermaßen vor:

2 g des zerspannten metallischen Werkstoffs, welcher auf sein Verhalten gegenüber korrodierenden Lösungen geprüft werden soll, gibt man in ein mit Glasfritte versehenes U-Rohr (Abb. 1), das sich in einem temperierten Wasserbad befindet. Dann setzt man die Späne unter gleichzeitigem und definiertem Durchleiten von Luft eine bestimmte Zeit der korrodierenden Lösung aus. Nach Beendigung des Versuchs — in der Regel nach einer Stunde — wird die Menge des gelösten und oxydierten Materials analytisch bestimmt und dient — z.B. in mg Fe ausgedrückt — als Maßzahl für die korrodierende Wirkung der Probelösung.

Verfahren B

Ein anderes von uns angewendetes Prüfverfahren besteht darin, daß größere Werkstücke, z.B.

Schrauben mit Muttern — gegebenenfalls nach Vorbehandlung wie Einfetten, Aufbringen von Schutzanstrichen usw. — in große Glasfiltertiegel gebracht und darin während längerer Versuchszeit gleichzeitig bzw. alternierend der korrodierenden Wirkung von Lösung und atmosphärischer Luft ausgesetzt werden (Abb. 2). Die in die Apparatur eingebrachten Teile werden abwechselnd dem Angriff durch strömende Luft und durchgewirbelte Probeflüssigkeit bzw. ausschließlich der Wirkung von Luft ausgesetzt. Wegen der in der Regel mehrere Wochen betragenden Versuchsdauer der errodierenden Wirkung der lebhaft bewegten Flüssigkeit ist diese Arbeitsweise als sehr strenges Prüfverfahren anzusehen. Die Auswertung dieses Tests muß dem Werkstoff der Probekörper angepaßt sein; so können Gewichtsveränderungen ermittelt oder auch optische Beurteilungsverfahren benutzt werden. Beim Einsatz von Schrauben mit Muttern stellt auch das zum Lösen der Mutter erforderliche Drehmoment einen brauchbaren Bewertungsmaßstab dar.

Verfahren C

Beim Verfahren C handelt es sich um einen Salzsprühtest. Bei demselben wurden die zu prüfenden, frei aufgehängten Teile in bestimmten Zeitabständen — gewöhnlich einmal pro Stunde — abwechselnd mit Salzlösung und mit destilliertem Wasser besprüht und anschließend der Luft ausgesetzt.

Verfahren D

In Freilandversuchen haben wir Prüfstücke — gegebenenfalls nach Vorbehandlung durch Einfetten bzw. Aufbringen von Anstrichen — während längerer Zeit der Witterung und einer leichten Industriatmosphäre ausgesetzt.

III — Prüfung der Korrosionswirkung von Wässern, Salzlösungen und Netzmittellösungen

Die korrodierende Wirkung verschiedener Wässer, Salzlösungen und Netzmittellösungen auf Stahl wurde nach Verfahren A untersucht. Abbildung 3 zeigt, daß die Korrosionswirkung von Trinkwasser erheblich stärker ist als die von destilliertem Wasser. Dieser Unterschied ist zweifellos auf den Elektrolytgehalt des Trinkwassers zurückzuführen. Entsprechend wurde bei dem noch salzreicheren Grubenwasser eine erheblich stärkere Korrosion beobachtet. Mit Hilfe des Verfahrens wurde außerdem geprüft, ob bzw. inwieweit auch Netzmittel die Korrosion beeinflussen können. Zu diesem Zweck wurden einige der in Salzpasten verwendeten Netzmittel vom Typ der Alkyl-, Arylpolyglycoläther sowohl reinem Wasser als auch Salzlösungen zugegeben. Die Untersuchung ergab, daß alle Netzmittellösungen nur sehr schwach korrodierend wirken; auch bei in der Praxis nicht üblichen, überhöhten Netzmittelgehalten wurde die Korrosionswirkung von Trinkwasser nicht überschritten, wenn das Netzmittel in reinem Wasser vorlag.

IV — Maßnahmen zur Bekämpfung der Korrosion durch Salzlösungen

Zur Verhinderung bzw. Verringerung der durch Salzlösungen oder Salzpasten im Bergbau verursachten Korrosionsschäden kommen grundsätzlich folgende Maßnahmen in Betracht:

1. Die Zugabe von Korrosionsschutzmitteln zur Salzpaste bei ihrer Herstellung;
2. der Oberflächenschutz der Einrichtungen durch Aufbringen von Fetten, welche gegebenenfalls noch Korrosionsinhibitoren enthalten können;

3. der Oberflächenschutz durch Anwendung von Schutzanstrichen ;
4. Korrosionsschutz durch Verwendung von Kunststoffüberzügen ;
5. der kathodische Schutz von Werkstoffen ;
6. die Verwendung korrosionsbeständiger Werkstoffe.

1. Die Zugabe von Korrosionsschutzmitteln bei der Herstellung von Salzpasten

Die Möglichkeit, durch Zugabe von Korrosionsinhibitoren zu den Salzpasten selbst eine Passivierung der zu schützenden Metalloberflächen zu erreichen, wurde eingehend geprüft. Wir haben im Laboratorium eine erhebliche Anzahl von als Korrosionsschutzmittel angebotenen Handelsprodukten auf ihre Einsatzmöglichkeit in Salzpasten geprüft, ohne ermutigende Ergebnisse zu erzielen. Am besten verhielten sich die als Inhibitor altbekannten Nitrite und Chromate. Natriumnitrit, das den Salzpasten in einer Konzentration von 1 % zugesetzt wurde, ergab eine mäßige Schutzwirkung für Eisen, führte aber zu verstärkter Korrosion der vielfach von Geräteherstellern als Schutz angewendeten Verzinkung. Chromate, welche Salzpasten zugesetzt worden waren, schützten blanke bzw. wenig korrodierte Teile hervorragend, wohingegen die Schutzwirkung bei bereits angerostetem Werkstoff deutlich schwächer war. Die Versuche mit Chromat wurden abgebrochen, da der Anwendung von Chromaten gewerbehygienische Bedenken entgegenstanden (Abb. 4).

2. Da die Anwendung eines Inhibitors in den Salzpasten nicht möglich war, mußten die gefährdeten Werkstoffe selbst geschützt werden. Wir haben daher versucht, wichtige Kleinteile — besonders Schrauben — durch Einfetten zu schützen und wiederum eine Anzahl im Handel befindlicher, vielfach speziell als Korrosionsschutzmittel angebotener Fette wie auch selbst hergestellte Mischungen nach den bereits beschriebenen Prüfverfahren getestet. Unsere Versuche, auf die im einzelnen hier nicht eingegangen werden kann, führten zu folgenden Feststellungen :

Den besten Korrosionsschutz mit einfachen Mitteln erreicht man durch Einfetten der zu schützenden Teile mit zähen Fetten, welche einen dichten, dauerhaften und zusammenhängenden Fettfilm bilden. Dank ihrer Zähigkeit und ihrer guten Haftung am Werkstoff werden solche Fettfilme beim Aufspritzen von Salzpasten wie auch beim Auftropfen von Grubenwasser nicht abgelöst. Ein geeignetes Fett dieser Art ist das in den Bergbaunormen als Schmierfett M (Spurlattenfett) bezeichnete Produkt, das wegen seiner Preisgünstigkeit im erforderlichen Umfang — z. B. für den Schutz von Verschraubungen — verwendet werden kann. Bei der Saarbergwerke AG wurde dieses Schmierfett u. a. zum Schutz von Ausbauverschraubungen, deren Korrosion u. U. erhebliche Schwierigkeiten beim Rauben verursachen kann, angewendet. Ausbauverschraubungen lassen sich am besten durch Aufsetzen von PVC-Kappen, die zuvor mit Schmierfett gefüllt worden sind, schützen. Durch derartige Schraubenschutzkappen ist ein dichter Abschluß der Verschraubung und ein zusammenhängender Fettfilm gewährleistet ; zudem können die Kappen ohne nennenswerten Zeitaufwand angebracht werden (Abb. 5).

Im Gegensatz zu den unverdünnten Schmierfetten erwiesen sich lösungsmittelhaltige Schmierfette, die vorzugsweise für den Schutz von Maschinenteilen in den Handel gebracht werden, in der Regel als unzulänglich. Weder verzinkte Schrauben noch Eisenschrauben ließen sich mit den von uns untersuchten, lösungsmittelhaltigen Spezialschmiermitteln wirksam schützen. Ursache dieser unzureichenden Schutzwirkung scheint uns häufig ein zu hoher Lösungsmittelgehalt, welcher eine zu geringe Dicke der zu schützenden Fettschicht zur Folge hat, bisweilen aber auch eine zu hohe Flüchtigkeit der verwendeten Schmierstoffe zu sein. Auch die Anwesenheit von Stoffen, welche die Emulgierbarkeit der Fette fördern, verhindert nach unseren Versuchen einen wirksamen Korrosionsschutz. Die Fettschicht wird in einiger Zeit abgewaschen und der nun ungefettete Teil ist der Korrosion ausgesetzt.

Besonders aussichtsreich erscheint die Verwendung zäher Schmierfette, denen zusätzlich Korrosionsinhibitoren zugefügt worden sind. Für diesen aktiven Korrosionsschutz kommen im wesentlichen zwei prinzipiell verschiedene Inhibitorklassen in Frage, einerseits Inhibitoren, welche auf der Oberfläche des zu schützenden Werkstoffs einen starken korrosionsbeständigen Schutzfilm bilden, und andererseits Inhibitoren, welche infolge mäßiger Wasserlöslichkeit auch neben dem Fettfilm bzw. an Fehlstellen desselben wirksam werden. Wir haben eine erhebliche Anzahl von Inhibitoren des Handels geprüft und konnten in verschiedenen Fällen eine auf Wirkung des Inhibitors zurückzuführende Erhöhung der Schutzwirkung gegenüber den Schmierfetten allein feststellen. Die Mißerfolge mit anderen Inhibitoren sind unseres Erachtens zumindest zum Teil darauf zurückzuführen, daß diese Präparate gleichzeitig eine starke Emulgatorwirkung besaßen.

Erwähnt sei schließlich noch die im Handel befindliche Gruppe von Schmiermitteln, welche Metalle, wie z.B. Nickel oder Kupfer, in feinverteilter Form enthalten. Diese sehr teuren Schmierstoffe werden vorzugsweise zum Schmieren und zum Korrosionsschutz bei höheren Temperaturen empfohlen; sie sollen aber nach Angabe der Hersteller auch bei normalen Temperaturen korrosionsschützend wirken. Nach unseren Beobachtungen sind solche Schmierstoffe für den Korrosionsschutz unter Tage ganz ungeeignet; sie können sogar gegenteilige Wirkung haben, d.h. eine Erhöhung der Korrosion von verzinkten und eisernen Teilen verursachen. Das Versagen derartiger Fette läßt sich mit der Bildung elektrochemischer Elemente erklären, da die zu schützenden Teile unedler sind als die den Fetten zugesetzten Metallpulver.

3. Verwendung von Rostschutzanstrichen

Der Korrosionsangriff durch Salzpasten und vor allem ihre verdünnten Mutterlaugen könnte im Prinzip durch zweckmäßig aufgebaute Rostschutzanstriche erheblich vermindert werden. Ein guter Schutz läßt sich aber nur durch mehrere Anstriche (Grund- und Deckanstriche) erreichen, die nach entsprechender Vorbereitung des Werkstoffs — z.B. Entrosten durch Sandstrahlen — über Tage aufgetragen werden müssen. Das Aufbringen derartiger Anstriche unter Tage kommt kaum in Betracht, da die metallischen Oberflächen häufig bereits vor dem Einsatz mehr oder weniger oxydiert sind und die vor dem Aufbringen des ersten Grundanstrichs erforderliche Entrostung in der Grube nicht vorgenommen werden kann. Von dieser technischen Schwierigkeit ganz abgesehen, dürfte ein dauerhafter Schutz mechanisch beanspruchter und daher dem Korrosionsangriff in erhöhtem Maß ausgesetzter Teile, wie z.B. der Laufflächen von Fördereinrichtungen bzw. der Gleitflächen des Streckenausbaus durch Anstriche überhaupt nicht möglich sein. Auch treten beim Materialtransport nach unter Tage so hohe Beanspruchungen auf, daß die Abrieb- und Schlagfestigkeit derartiger Schutzschichten in der Regel nicht genügt. Bereits kleine schadhafte Stellen, z.B. an Rohrleitungen und dergleichen, stellen aber den Erfolg des Schutzanstrichs in Frage. Man wird daher rostschützende Anstriche nicht am Ausbaumaterial wie Stempeln, Verzugsmatten usw. anwenden können, da dem hohen Preis ein wahrscheinlich nur unvollständiger Korrosionsschutz gegenübersteht. Günstiger erscheint die Verwendung von Rostschutzanstrichen bei Einrichtungen, die beim Transport und am Einsatzort nur geringer mechanischer Beanspruchung ausgesetzt sind. In diesen Fällen scheint die Anwendung geeigneter ausgewählter Anstriche, z.B. chromathaltiger Epoxidharzfarben, durchaus sinnvoll. Mechanisch nicht beanspruchte Flächen an Lager- und Transportbehältern, die mit Salzlösungen oder Salzpasten in Berührung kommen, lassen sich nach unseren Erfahrungen mit Hilfe von Chlorkautschukanstrichen oder ähnlichen Anstrichkombinationen mit Erfolg gegen Korrosion durch Salzlösungen schützen.

4. Korrosionsschutz durch Verwendung von Kunststoffüberzügen

Besser, wenn auch teurer als durch rostschützende Anstrichschichten lassen sich mechanisch

nicht allzu stark beanspruchte Teile durch Überziehen mit Kunststoffen, die gute mechanische Festigkeit mit ausreichender Elastizität verbinden, schützen. Eine solche Behandlung, die selbstverständlich ebenfalls über Tage im Herstellerwerk der zu schützenden Teile erfolgen muß, ist naturgemäß nicht billig. Dennoch könnte sie bei Teilen, deren Schwächung durch Korrosion aus sicherheitlichen Gründen unbedingt verhindert werden muß, z.B. bei den Verzugsmatten in Betracht gezogen werden.

5. Kathodischer Schutz von Werkstoffen

Wenn zwei Metalle unterschiedlicher Stellung in der Spannungsreihe, die mit einem Elektrolyten in Berührung stehen, zusätzlich durch einen Leiter erster Ordnung verbunden sind, so wird das unedlere Metall zur Anode und geht in Lösung, während das als Kathode fungierende Material erhalten bleibt. Wenn dieser Vorgang unbeabsichtigt stattfindet, können schwere Schäden auftreten. Die Elementbildung läßt sich aber auch für den Schutz eines Werkstoffs ausnutzen, wenn ein elektrochemisch unedleres Metall als „Opferanode“ leitend mit dem zu schützenden Werkstoff verbunden wird. So kann man z.B. Stahl durch Anwendung von Opferanoden aus Magnesium oder Zink schützen. Praktische Bedeutung hat die Anwendung solcher Opferanoden im Schiffbau erlangt; im Bergbau scheidet ein solcher Schutz an Form und Ausmaß der zu schützenden Teile, vor allem aber an der Ungleichmäßigkeit der Verbindung durch den Elektrolyten, z.B. durch die Pasten- oder Flüssigkeitsschicht. Dieser Umstand begrenzt die Schutzwirkung auf so kleine Flächen, daß sie — wie orientierende Laboratoriumsversuche gezeigt haben — schon aus wirtschaftlichen Gründen nur für Kleinteile bzw. Maschinen in Betracht gezogen werden könnte. Ein Schutz durch Anlegen von Gleichspannung, wie er z.B. über Tage für erdverlegte Leitungen gebräuchlich ist, kommt aus betrieblichen und auch aus sicherheitlichen Gründen im Grubengebäude nicht in Frage; auch bei dieser Arbeitsweise würde die schlechte Ausbildung der Elektrolytschicht störend zur Geltung kommen.

Verhältnismäßig gut bewährt hat sich der Schutz von Eisen bzw. Stahl durch Verzinkung. Zink wird zwar durch die salzhaltigen, häufig schwach alkalischen Grubenwässer bzw. die Pasten angegriffen. Nach unseren Feststellungen wird die Zinkdeckschicht zunächst aber nur langsam aufgelöst; erst, wenn an einzelnen Stellen blankes Eisen zum Vorschein gekommen ist, wird die elektrochemische Auflösung des Zinks beschleunigt. Zinkdeckschichten geben daher einen guten, wenn auch zeitlich begrenzten Schutz. Für gewisse Einrichtungen, die stark korrosionsgefährdet sind, kann eine Verzinkung daher wirtschaftlich vorteilhaft sein. Bei mechanisch beanspruchten Teilen ist die Schutzwirkung der dem Abrieb unterworfenen Zinkschicht naturgemäß nur von kurzer Dauer.

6. Der Ersatz der korrosionsgefährdeten Werkstoffe durch edlere Werkstoffe

Ein Ersatz der korrosionsgefährdeten Werkstoffe durch edlere scheidet aus wirtschaftlichen Gründen für den Bergbau im allgemeinen aus. Für das Gestänge unserer Fördereinrichtungen und für den Ausbau dient unlegierter, d.h. nicht besonders korrosionsfester Stahl. Die Anwendung edlerer Werkstoffe muß auf wertvolle Maschinen und Einrichtungen beschränkt werden. So werden z.B. in der Hauhinc Hochdruckpumpe TP 300/55 PA, die zur Förderung von Salzpasten eingesetzt wird, salzwasserfeste Aluminium-Magnesiumlegierungen benutzt. Die Korrosionsfestigkeit dieser Leichtmetalllegierung wird vielfach noch durch Oberflächenbehandlung, z.B. Hardcoating und Versiegelung nach dem Antisal-Verfahren verbessert. Ähnlich kann für funktionswichtige Kleinteile, z.B. für die Verschraubungen von Druckbehältern für Salzpasten u.ä., V4A-Stahl Vorteile bringen; auch in diesen Fällen ist die Möglichkeit einer Lochfraßkorrosion nicht ausgeschlossen.

V — Vorbeugende betriebliche Maßnahmen gegen Korrosionsschäden bei Anwendung des Salzpastenverfahrens

Wie bereits dargelegt, erhöht die Anwendung des Salzpastenverfahrens die Korrosionsgefahr, da in erhöhtem Maße Werkstoffe mit korrodierenden Salzlösungen in Berührung kommen. Aufgrund unserer vorstehend aufgeführten Untersuchungen und Beobachtungen sind folgende Schutzmaßnahmen anzuraten :

1. Jedes Verdünnen von Salzpaste bzw. Salzlösungen ist möglichst zu vermeiden, da die Korrosionswirkung mit der Verdünnung herab bis zu einer Salzkonzentration von etwa 2 % stark zunimmt. Auch schwächere Lösungen wirken noch stark korrodierend.
2. Schrauben können mit zähem Schmierfett, z.B. Spurlattenfett, mit Erfolg vor Korrosion geschützt werden. Die Wirksamkeit dieser Maßnahme wird noch gesteigert, wenn das Fett in gut abgedichtete Kunststoffkappen eingefüllt ist ; diese Art des Fettschutzes empfiehlt sich für Ausbauverschraubungen. Wichtig ist auch ein gutes Fetten der Verschraubungen an Röhren und gegebenenfalls der Fördermittel wie Einschienenhängbahn und Kulibahnanlagen. Bei in Auffahrung befindlichen Strecken ist der Fettschutz möglichst schon beim Einbringen des Ausbaus bzw. beim Einbau der Fördereinrichtungen vorzunehmen.
3. Elektrische und maschinelle Einrichtungen sollen nach Möglichkeit in pastenfreie Streckenabschnitte verlegt oder durch Abdecken mit PVC-Folien vor der direkten Einwirkung von Paste geschützt werden.
4. Die zum Einpasten benötigten Geräte wie Pumpen, Schlauch- bzw. Rohrleitungen müssen laufend überwacht werden, um Undichtigkeiten, die zur Beschädigung von Material führen können, auszuschließen. Besonders zu beachten sind auch alle Kettenaufhängungen.
5. Das Einpasten und die vorbereitenden Korrosionsschutzarbeiten sollen nach Möglichkeit von eingearbeiteten Spezialistentrupps durchgeführt werden.

LITERATUR

- (1) H. Meerbach : „Erfahrungen mit Salzpasten zur Staubbekämpfung“, Bergfreiheit, Jahrgang 32, Heft 2, Febr. 1967, S. 30-36.
- (2) W. Schuhknecht, H. Kunz, H.G. Klinkner und G. Culmann : „Fortschritte bei der Herstellung von Salzpaste und der betrieblichen Anwendung des Salzpastenverfahrens bei der Saarbergwerke AG“, Glückauf, 102, Heft 1, S. 11-17 (1966).
- (3) H.G. Klinkner : „Anwendung des Salzpastenverfahrens bei der Saarbergwerke AG“, Europäische Gemeinschaft für Kohle und Stahl, Dok. Nr. 8182/65 d, 1965.
- (4) W. Schuhknecht, H. Kunz, H.G. Klinkner und G. Culmann : „Beitrag zur Qualitätsprüfung von Salzpasten unter besonderer Berücksichtigung des Staubbindevermögens“, Glückauf-Forschungshefte (im Druck).
- (5) W. Schuhknecht, H. Kunz und G. Culmann : „Ein einfaches Verfahren zur Ermittlung der Aggressivität von Wässern sowie der Wirkung von Korrosionsschutzmitteln“, Erdöl und Kohle, 18, S. 713-715 (1965).

Abb. 1 — Versuchsgerät zur Prüfung der korrodierenden Wirkung von Wässern

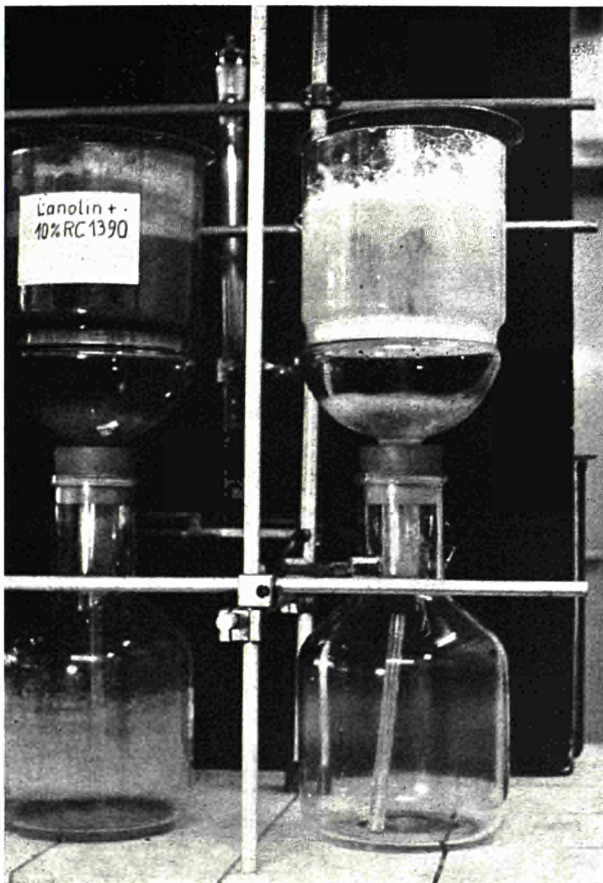


Abb. 2 — Gerät zur Prüfung der Korrosionsschutzwirkung von Schmierstoffen (Belüftungstiegel)

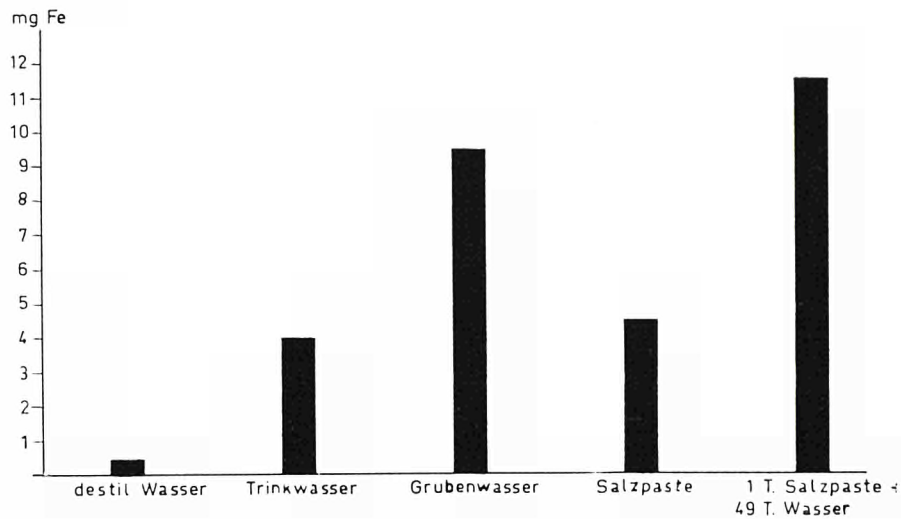


Abb. 3 — Vergleich der Korrosionswirkung von destilliertem Wasser, Trinkwasser, Grubenwasser und Salzpaste

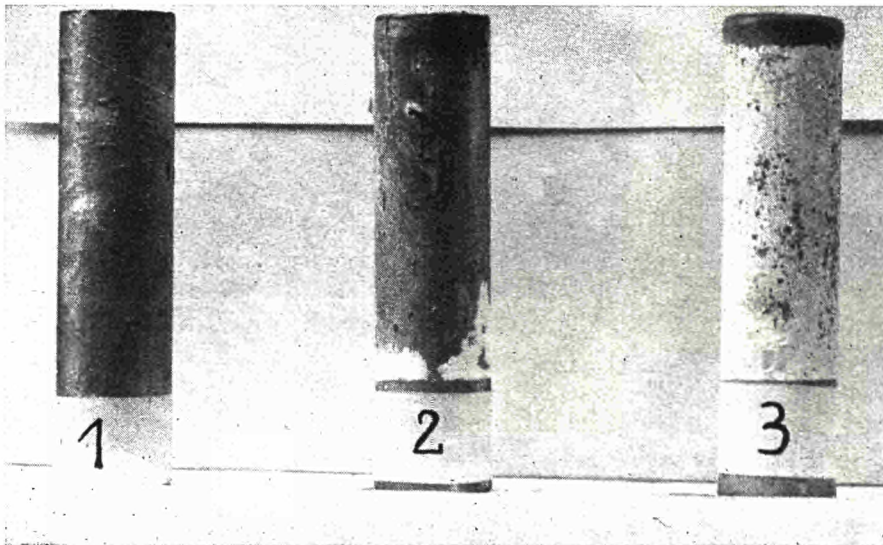


Abb. 4 — Einwirkung von Salzpaste auf feuerverzinkte Stahlrohre :

1. Unbehandeltes Rohr
2. Rohr 42 Tage mit Paste ohne Korrosionsinhibitor überzogen, nach Abspülen der Paste
3. Rohr 42 Tage mit 1 % Natriumnitrit enthaltender Salzpaste überzogen, nach Abspülen der Paste

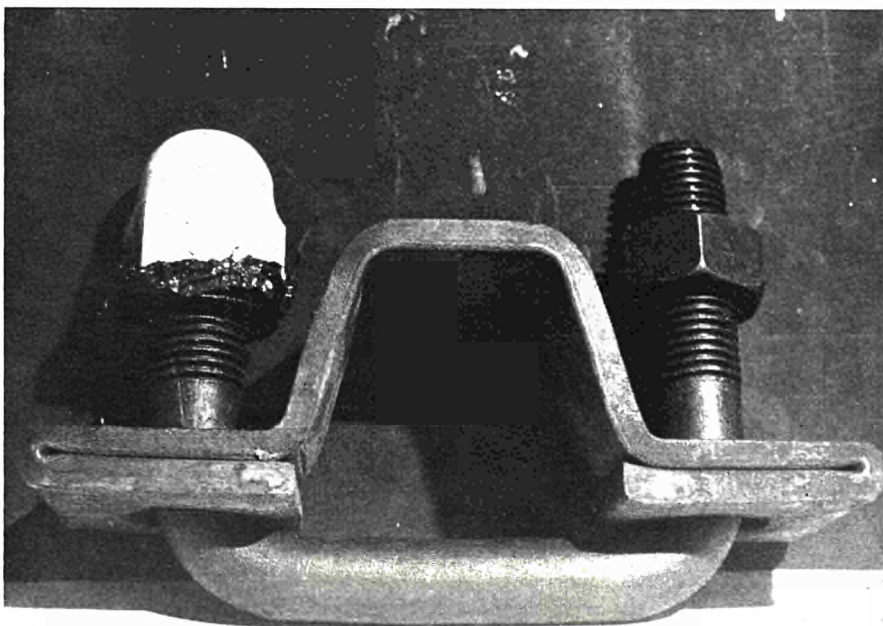


Abb. 5 — Bügelschrauben, links gefettet und mit Kunststoffkappe geschützt

Dr E. H. PHELPS
Division Chief
Corrosion technology division
Applied research laboratory
United States Steel Corporation
Monroeville (USA)

Surface-protection methods for steels in the chemical industries

Introduction

A very important way to extend the use of steel in the chemical industry is by means of coatings. Coatings are used in the chemical industry to prevent corrosion, to prevent abrasion, to prevent high-temperature oxidation, and for other purposes as well. Each successful application permits steel to be used instead of some other material of construction. Continuing research on coatings is thus important to maintain the position of steel as the principal material of construction in the chemical industry as well as to develop new applications for steel products.

The intent of this paper is to present information on recent research aimed towards several specific problem areas in which coatings have been found necessary for the successful use of the steel as a material of construction. The specific problem areas to be covered are acid-condensation corrosion at elevated temperatures, severe abrasion in rotating equipment, high-temperature oxidation, and corrosion of exterior steelwork in chemical plants. It is hoped that these specific coating applications will suggest other areas for which similar approaches will extend the use of steel by means of coatings.

Refractory-cement coatings prevent corrosion of steel under acid-condensation conditions at elevated temperatures

Many industrial operations and processes involve hot gases, and within certain limitations steel is a satisfactory material of construction for gas-handling equipment. Perhaps the largest single application for steel in this area is soft handling hot flue gases resulting from the combustion of petroleum products and coal. Such gases contain a substantial amount of water vapour and, depending on the composition of the fuel, may contain appreciable amounts of sulphur compounds as well as chlorides.

Corrosion of steel can be severe in these gases if the temperature of the steel falls below the dew point of the gas, which may be well above 100 °C. It has been shown, for example, that the addition of as little as 0.001 percent by volume of sulphur trioxide to water vapour will raise the dew point to 150 °C. The product that condenses is sulphuric acid, which is, of course, severely corrosive at elevated temperatures. The gases sulphur dioxide and hydrogen chloride, which may also be present in combustion products, do not have such a pronounced effect on the dew point as sulphur trioxide but will tend to absorb in any condensed moisture and increase its corrosivity by forming sulphurous acid and hydrochloric acid, respectively.

Figure 1 gives an indication of the highly corrosive conditions that may result when condensation occurs in combustion gases. Measurements of corrosion rate were made with carbon-steel electrical-resistance probes exposed in an exhaust-gas system used to remove combustion products developed in a sinter plant for agglomerating iron-ore fines. The pulverized coal, coke quenching-pit cleanings, and coke-oven gas commonly used as fuel in these plants are known to contain large amounts of sulphur and chlorine compounds. Figure 1 shows that the corrosion rate is low at temperatures above about 160 °C. At lower temperatures, however, the condensation of acidic substances results in very high rates of corrosion.

The acid-condensation products from sinter-plant combustion gases are also very corrosive to the stainless steels and Inconel and titanium as well, table I. Accordingly, the use of more highly alloyed materials in place of carbon steel has not been a satisfactory solution. What has been most effective is the use of various methods to keep the gas temperature above the dew point while it is in contact with carbon steel. These methods include the use of external insulation and the use of auxiliary burners to maintain higher gas temperatures.

Many situations exist, however, in which these steps are not feasible, and therefore, it is very desirable to have protective coatings that are capable of preventing corrosion of steel under the demanding combined conditions of elevated temperatures and acid condensation. To find coatings that would resist these conditions, U.S. Steel's Applied Research Laboratory has evaluated several different types of coatings, including organic coatings, metallic coatings, refractory-cement coatings, and ceramic coatings. The results of this work, to be described in the following paragraphs, show that refractory-cement coatings can be used very effectively to prevent corrosion in steel equipment when acid condensation from gases at elevated temperatures cannot be avoided.

The results of tests on several different coatings are shown in table II. Although these specific tests were conducted in exhaust combustion gas from sintering machines, it is believed that the results obtained are typical of what can be expected from the coatings in other hot-combustion and process gases which contain water vapour and which are contaminated with sulphur and chlorine compounds.

Of the organic coatings tested, the coal-tar epoxy coating (Tarsel) gave the best performance and has also performed well in service. However, it is essential that this coating not be subjected to temperatures over about 160°C because thermal deterioration will occur. The metallic coatings tested were severely damaged by the exposure and be considered to be ineffective in this service.

The Lumnite cement coating performed very well in these tests and can furnish long-term protection to steel equipment. This type of coating is applied very thick (6 to 7 cm) and it is important that the application be done properly to ensure that the integrity of the coating is maintained (figure 2). Of particular importance is that a supporting steel mesh or other anchoring method be used to reinforce the cement coatings. Lumnite cement coatings have been used with success in a number of applications in U.S. Steel plants to prevent corrosion by acid condensation from hot gases. The durability of these coatings has been excellent; the only problems encountered have been related to improper installation and design.

One of the principal disadvantages of the cement coatings is their bulk and weight, and therefore there is a definite need for coatings that can perform effectively at much lower coating thicknesses. Table III presents results of tests on several different ceramic coatings in hot flue gases from cement-sintering operations in rotary kilns. These coatings were evaluated because it had been established that the deteriorated steelwork needing protection would not support the required thickness of Lumnite coating. It is apparent that the proprietary silicate-bonded refractory gave excellent performance at a thickness of 0.6 cm in these tests. It is also of interest that the alumina coating applied by plasma spraying performed reasonably well. This type of coating might give an appreciably better performance if it had a lesser degree of porosity.

Metallic carbide and ceramic coating resist severe abrasion

Although many abrasion problems in steel equipment can be solved by the use of harder steels, abrasion-resistant cast alloys, or weld overlays, very severe abrasion problems usually require more drastic methods. These methods often involve the use of ceramic or ceramic-metallic coatings on a steel base. One of the main problems encountered with these types of coatings is lack of adherence to the base metal. Adherence problems are particularly troublesome in equipment in which thermal fluctuations occur. Differences in thermal

expansion of the coating material and the base metal can cause disbonding of the coating and subsequent failure of the equipment.

In spite of the difficulties mentioned above, ceramic and ceramic-metallic coatings have performed well in many severely abrasive applications. Although the applications described below are from cement plants, it is believed that the coatings used and the results obtained are pertinent to severely corrosive conditions that may be encountered in chemical plants.

Induced-draft fans for abrasive dust-laden gas

The induced-draft fans on two new cement kilns failed because of rapid abrasion by dust particles in the exhaust gases from the kilns. The fans were located between the cement kilns and a baghouse dust collector, and were constructed of carbon-steel plate. The fans have a 2.75 metre-diameter impeller, which is driven at 600 rpm. After only 40 days of operation, perforation of the impeller vanes occurred. The vanes were constructed of 6.4 cm thick plate; however, in the areas of perforation, 6.4 cm thick carbon-steel wear plates had been installed prior to use. Therefore, approximately 13 cm of steel had been worn through in 40 days of operation. A photograph of a portion of the impeller, showing a perforated vane, is presented in figure 3.

The temperature of the gases passing through the fans was 200 to 300 °C, and the fan housing was insulated. Under these conditions, it is unlikely that any condensation occurred in the fan. Therefore, the consensus was that the fan deterioration was essentially caused by abrasion, and that corrosion was not involved. The calculated dust loading in the gas was very high (25 to 28 grams per cubic metre), which would also indicate that abrasion was the problem.

Following the failure of the fans, tests were conducted with wear plates of various steels on the impeller vanes. The materials tested included abrasion-resistant steels with hardnesses up to 390 BHN and also several grades of stainless steel. After only two weeks of operation of the fan, severe wear had occurred on all the test plates, and it was obvious that none of these materials would be suitable for use.

A test was then conducted with sintered tungsten carbide platelets (0.16 cm by 2.5 cm by 3 cm). Cobalt (6 % by weight) is used as a binder in the platelets. They were attached to steel wear plates by brazing with a 50 % Ag, 15.5 % Cu, 15.5 % Zn, 16 % Cd alloy. A photograph of one of these wear plates is shown in figure 4. These wear plates showed excellent performance in the fan, and a fan impeller was then constructed in which all of the wear plates were covered with the tungsten carbide platelets. In addition, other areas of the fan impeller were coated with 0.16 cm thick plasma-sprayed tungsten carbide. A photograph of this impeller is shown in figure 5. The impeller has been in service for over two years with satisfactory results. No noticeable wear has occurred on the tungsten carbide platelets, and only a slight amount of wear has been observed on the plasma-sprayed tungsten carbide. A few of the carbide platelets have fallen off because of inadequate brazing, but in general the performance of this coating is considered to be very good. Adherence of the plasma-sprayed coating has been excellent.

Fan for pulverized coal

A fan used to supply hot air and pulverized coal to a cement kiln had to be repaired at least once every three months because of severe abrasion damage to its steel housing. The 1.4 metre impeller of this fan turns 1 800 rpm and operates at temperatures up to 250 °C. An abrasion-resistant castable ceramic lining was first tested on the fan housing, but was

found to be unsatisfactory because of high wear rates. Subsequently, methods of attaching an abrasion-resistant prefired alumina-porcelain tile were investigated. Epoxy cements can often be used for this purpose, but in this instance the temperatures in the fan were too high. It was decided to use 2.5 cm thick tile, 3.8 cm inches wide, and 15 cm long, with a slot through each tile to facilitate attachment with two T-head bolts. The method of attachment is shown in figure 6. A lining of this type was installed on the fan housing and has been in service for over 3 years with no signs of wear.

Aluminium-coated steel resists high-temperature oxidation

Aluminium-coated steels are known to have excellent resistance to high-temperature oxidation and many important applications make use of this property. Examples are the use of aluminium-coated steels in furnaces and in automotive mufflers. Up to about 510°C, the aluminium coating protects the steel base against oxidation without discolouring. The appearance of aluminium-coated steel and carbon-steel specimens exposed to air at 510°C for 28 days is shown in figure 7. It is apparent that the oxide film on the carbon steel is very loose and is flaking off in large pieces, whereas the aluminium-coated steel shows excellent heat resistance. The aluminium-coated steel product used in this test was the type 1 grade, which is marketed for heat-resisting applications. The aluminium coating contains about 6 per cent silicon and the coating thickness is approximately 0.025 mm.

Even at temperatures up to about 700°C, excellent protection is still afforded to the steel base by aluminium, although darkening will occur as a result of the formation of iron-aluminium alloy. Although aluminium-coated steel is used at temperatures up to 700°C and even up to 900°C for short exposure periods, relatively little quantitative data has been available on the oxidation performance of the coated steel. To develop some quantitative data, therefore, oxidation tests were conducted in air at temperatures of 593°C, 649°C, and 704°C. The product evaluated again was the type 1 aluminium-silicon alloy-coated steel with a coating thickness of 0.025 mm. Carbon-steel specimens were included in the tests for comparison. The results of the tests are shown in figure 8. The effectiveness of the aluminium coating in preventing air oxidation is readily apparent. Of particular significance is the fact that the weight-gain curves for the aluminium-coated steel tend to become nearly flat after the first few hundred hours exposure, an indication that the rate of oxidation is gradually decreasing. The appearance of some of the aluminium-coated steel test specimens is shown in figure 9. Only a slight darkening due to iron-aluminium alloy formation has occurred on the specimens.

Improved paint performance on chemical-plant steelwork

Many chemical plants produce severely corrosive atmospheres and as a result, maintenance of the structural steel work within such plants can be a difficult as well as expensive problem. The paint industry has developed many new and different types of coatings for these severely corrosive applications, but even the best coating systems can have relatively limited durability in some chemical-plant atmospheres. Furthermore, in field maintenance painting, it is difficult (and in some instances practically impossible) to properly blast-clean surfaces to be painted and accomplish the painting before rust staining begins on the clean surface.

The use of galvanized steel has been an effective approach to this problem and has had fairly wide application. The zinc coating is resistant to attack in many atmospheres and also can serve as an effective base for painting. A relatively new and different approach, however, has been the use of high-strength low-alloy steels such as USS Cor-Ten steel for chemical plant steelwork. This type of steel has substantially more resistance to atmospheric corro-

sion than structural carbon steel, and it has also been shown that paint coatings are more durable on such steels than on carbon steel. The reason is that any rust which forms at breaks or holidays or underneath the paint film is less voluminous on the low-alloy steels. Thus, because of the smaller volume of rust there is less rupturing of the paint film and less moisture reaches the steel to promote further corrosion.

Atmospheric-corrosion tests conducted at several locations in one of US Steel's coal-chemical plants, table IV, showed that Cor-Ten steel was at least twice as resistant as carbon steel, and at some locations several times, more resistant to corrosion in the highly corrosive atmospheres present in the plant. The difference in performance at one of the locations is graphically illustrated in figure 10. A heavy, non-protective, lamellar oxide formed on the carbon-steel specimen in contrast to the adherent protective oxide film on the Cor-Ten steel. To extend these results and promote the use of low-alloy steels as a way to improve the corrosion performance of chemical plant steelwork, US Steel initiated co-operative tests with a number of chemical, petrochemical, and pulp and paper companies, to establish the corrosion performance of Cor-Ten steel in specific plant environments. Test racks containing specimens in the unpainted and painted conditions are furnished to the companies who expose them at appropriate locations. The painting procedure used consisted of sandblasting, spray coating with a wash primer, and top coating with 0.1 to 0.125 mm of a vinyl paint commonly used for chemical-plant structures. To date, tests are in progress or have been conducted in about 40 separate plants.

The test results have shown that Cor-Ten steel appreciably more resistant to corrosion, by a factor of two or more, in practically all the environments tested. Furthermore, the results at some of the test locations have dramatically shown the better paint performance that can be obtained. Figure 11 shows the appearance of painted Cor-Ten steel and painted carbon steel after 12 months exposure in a chlorinated hydrocarbons plant. Note that there is appreciably less undercutting at the scribe marks on the Cor-Ten steel than on the carbon steel. An edge view of painted specimens exposed for two years in a sulphur plant is shown in figure 12. Very severe corrosion, with formation of a heavy lamellar oxide, has occurred on the structural-carbon-steel specimen. In contrast, the paint on the Cor-Ten-steel specimen is practically intact. As might be expected, such spectacular differences in performance have not been obtained in all the atmospheres. However, even at locations where improved paint life cannot readily be demonstrated on small test specimens, it is believed that a substantial improvement in paint life of actual steelwork will be obtained as a result of the better corrosion resistance of the low-alloy steel.

Acknowledgement

The author wishes to acknowledge the contributions of his co-workers at US Steel's Applied Research Laboratory: M.E. Komp, R.C. Cronau, R.J. Schmitt, and R.T. Jones, who conducted the research investigations described herein.

Table I

Corrosion rates of metals exposed to hot gases containing acid constituents and water vapour

Approximate Temperature Range : 70 to 180°C

Exposure Period — About 3 months

Material	Corrosion Rate	
	mpy ¹	mdd ²
Structural carbon steel	150	820
USS COR-TEN steel	130	710
AISI Type 410 stainless	100	540
AISI Type 430 stainless	100	540
AISI Type 304 stainless	100	530
AISI Type 316 stainless	90	480
Inconel	160	950
Titanium	30	95

¹ Mils penetration per year.

² Mg per sq dm per day.

Typical acid and moisture concentrations in exhaust gas:

SO₃ – 0.03 % (by volume)

Cl – 0.01 %

H₂O – 25 %

Table II

Performance of protective coatings on steel exposed to hot gases

Exposure Period : 3 to 5 months

Temperature Range : 70 to 180°C

Coating System	Rating	Comment
Organic Coating ¹ at temperatures below about 160°C		
Coal-tar epoxy	Good	Coating intact
Baked phenolic	Fair	Slight failure at edges
Silicone alkyd	Fair	Slight failure at edges
Epoxy	Poor	Coating brittle; severe undercutting
Coal tar	Poor	Coating deteriorated by heat
Metallic Coatings		
Metallized aluminium, epoxy sealer	Poor	Sealer blistered, aluminium corroded and undercut
Metallized aluminium, phenolic sealer	Poor	Sealer blistered, aluminium corroded and undercut
Terne-coated steel	Poor	Severe corrosion
Refractory-Cement Coatings ²		
Proprietary refractory-cement coatings	Fair	Some surface cracking; bond broken between cement and panel
Lumnite (Haydite aggregate)	Good	Slight acid attack; no cracking

¹ The organic coatings were about 0.025 cm thick.

² The refractory-cement coatings were about 1 cm thick and were applied with a trowel. The Lumnite coatings were 6.5 cm thick and were applied with a cement gun.

Table III

Performance of ceramic coatings on steel exposed to hot flue gases at temperatures up to 370 C
Exposure period : 7 months

Coating material	Method of Application	Approximate Coating Thickness, cm	Rating	Comment
Zircon-sodium silicate-bonded refractory	Brushed	0.025	Poor	Coating cracked and spalled off
Proprietary silicate-bonded refractory	Brushed	0.6	Excellent	Coating resistant, adherence good
Alumina	Plasma spray	0.025	Fair	Moderate corrosion due to coating porosity
Alumina (nichrome undercoat)	Plasma spray	0.025	Fair	Moderate corrosion due to coating porosity; coating cracked at edge
Alumina + nichrome (zirconium oxide undercoat)	Plasma spray	0.025	Poor	Coating cracked at edge and lifted from surface

Table IV

Corrosion losses for high-strength USS Cor-Ten steel and carbon steel exposed to various atmospheres in the coal-chemical plant

(Two years exposure)

Type of Steel	Corrosion Rate, mdd ¹						
	Test Locations						
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7
Carbon Steel	14	19	76	> 180 ²	180	180	180
USS COR-TEN Steel (Cr-Si-Cu-Ni-P) (Composition)	4	3	31	22	36	36	95

¹ Mg per sq dm per day.

² « greater than » symbol (>) indicates that specimen was completely disintegrated.

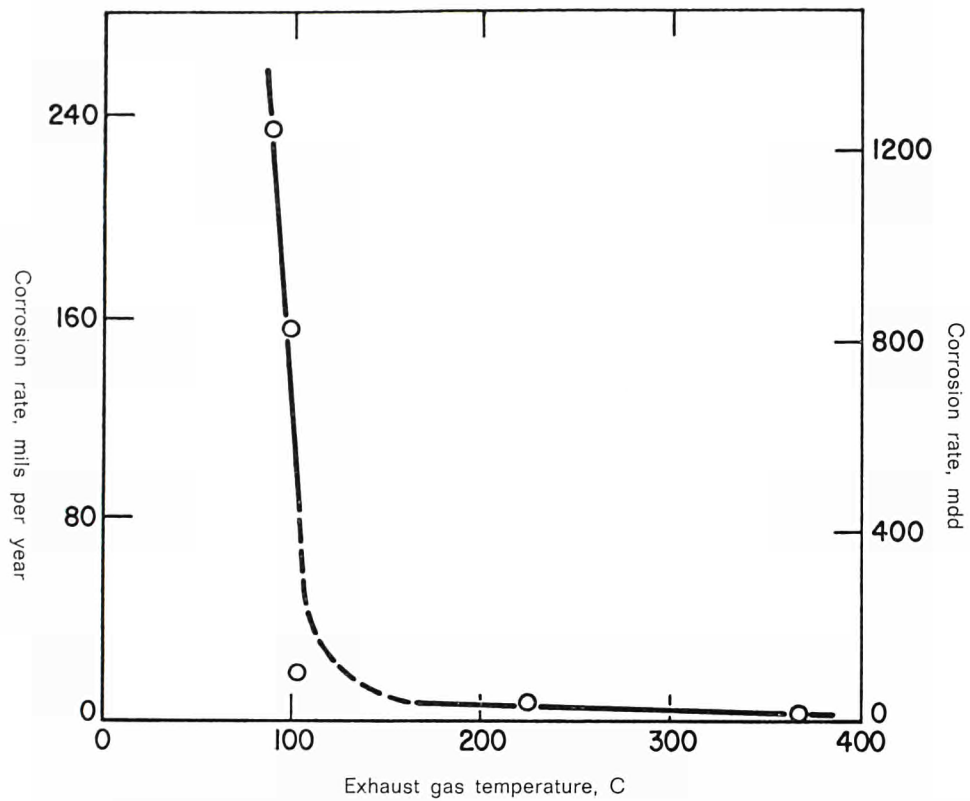
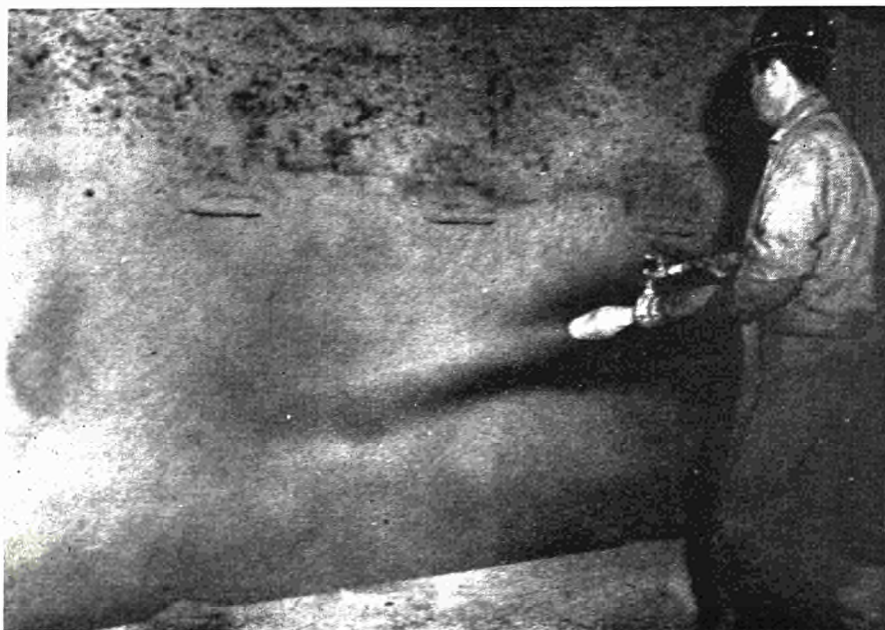


Fig. 1 — Electrical-resistance probe measurements of the effect of gas temperature on corrosion rate of carbon steel

Fig. 2 — Lumnite coating being applied with cement gun



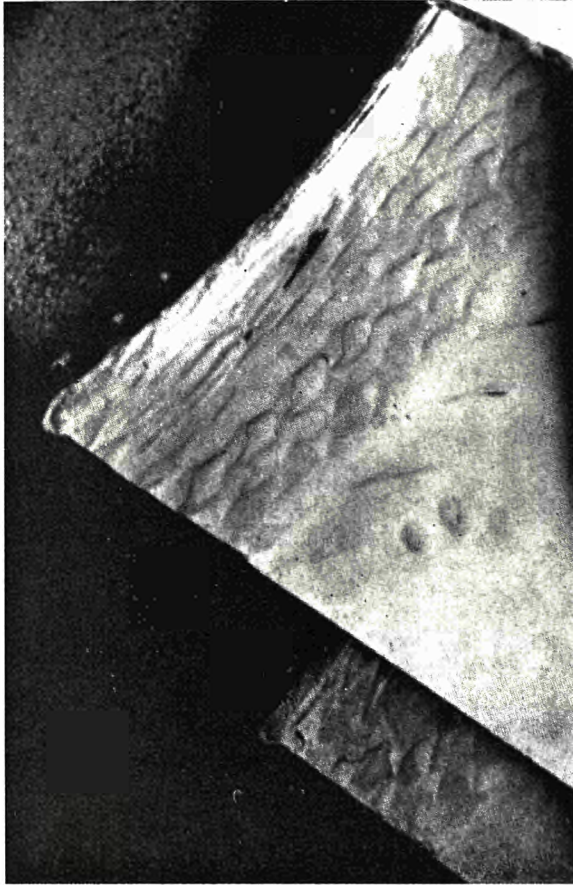
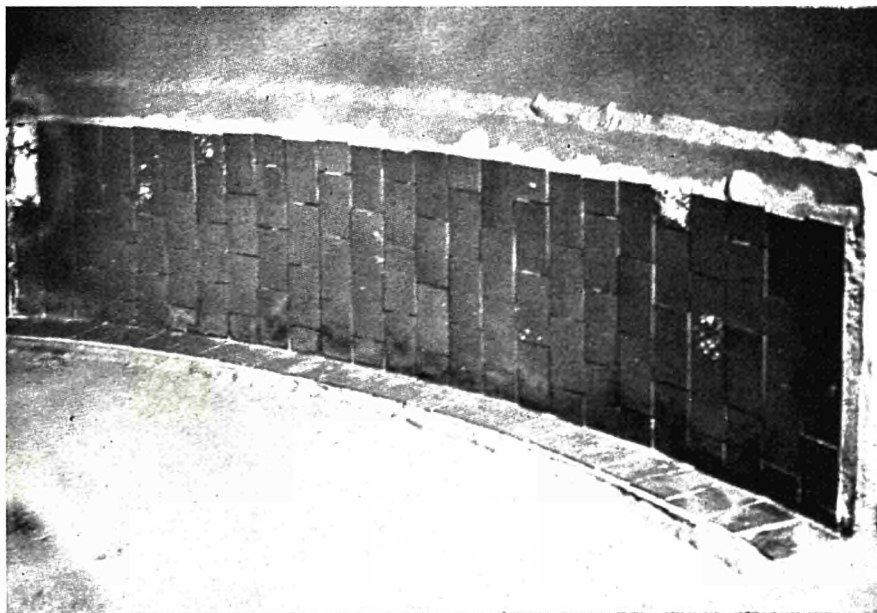


Fig. 3 — Photograph of perforated vane of induced-draft fan

Fig. 4 — Photograph of wear plate with tungsten carbide platelets



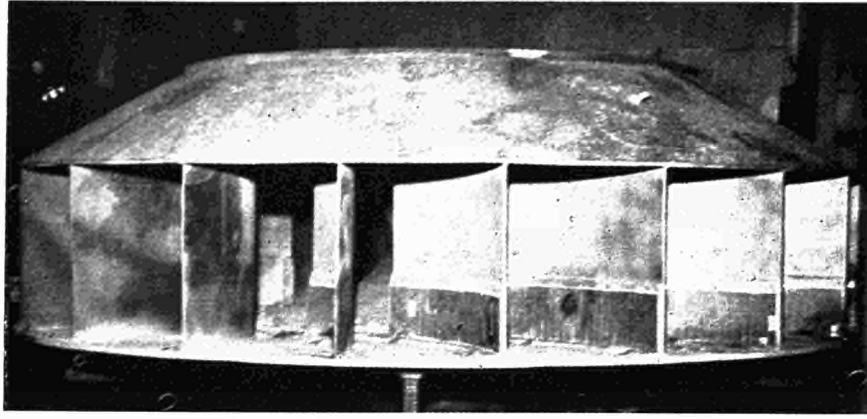
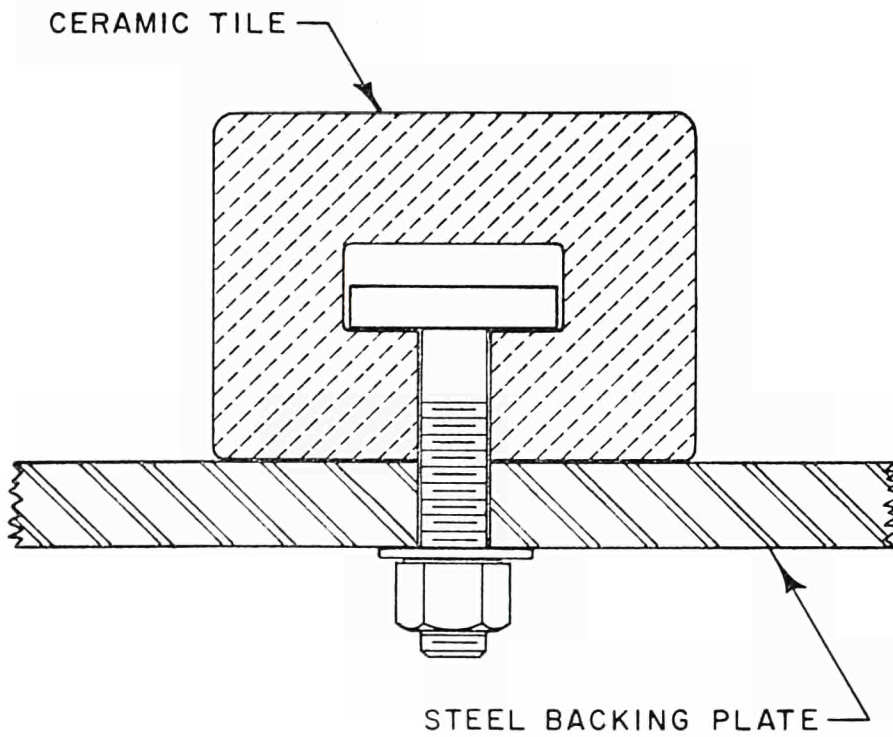


Fig. 5 — Photograph of fan impeller with tungsten carbide coating

Fig. 6 — Method of attachment of ceramic tile using T-head bolts



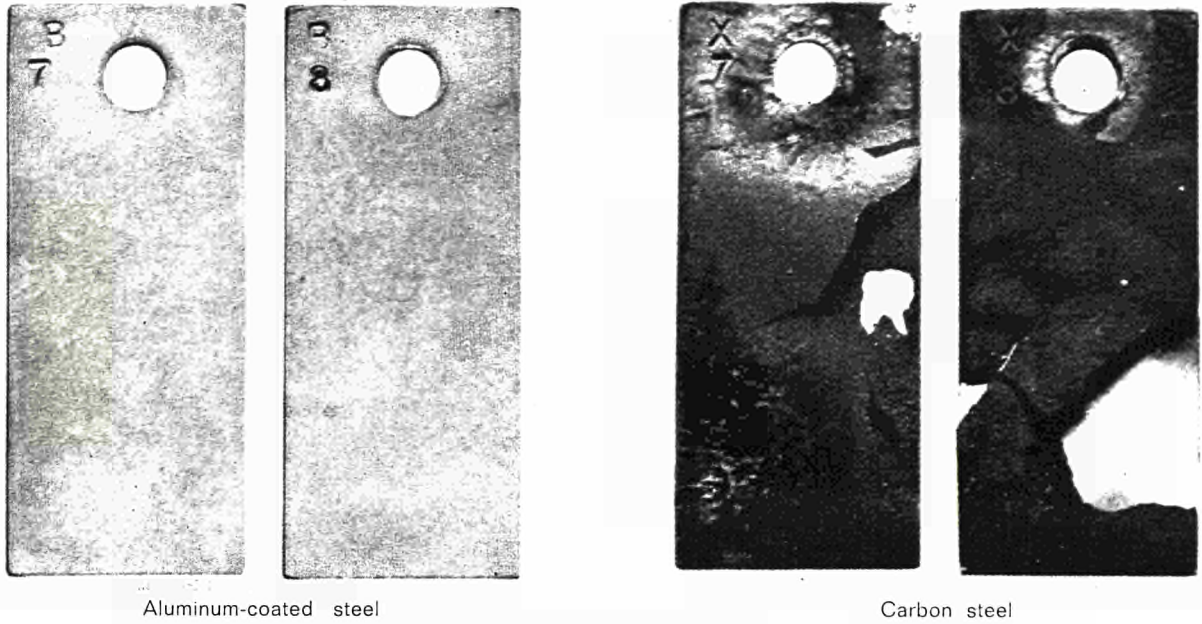


Fig 7 — Aluminum-coated and carbon-steel samples exposed in air at 510 C for 28 days

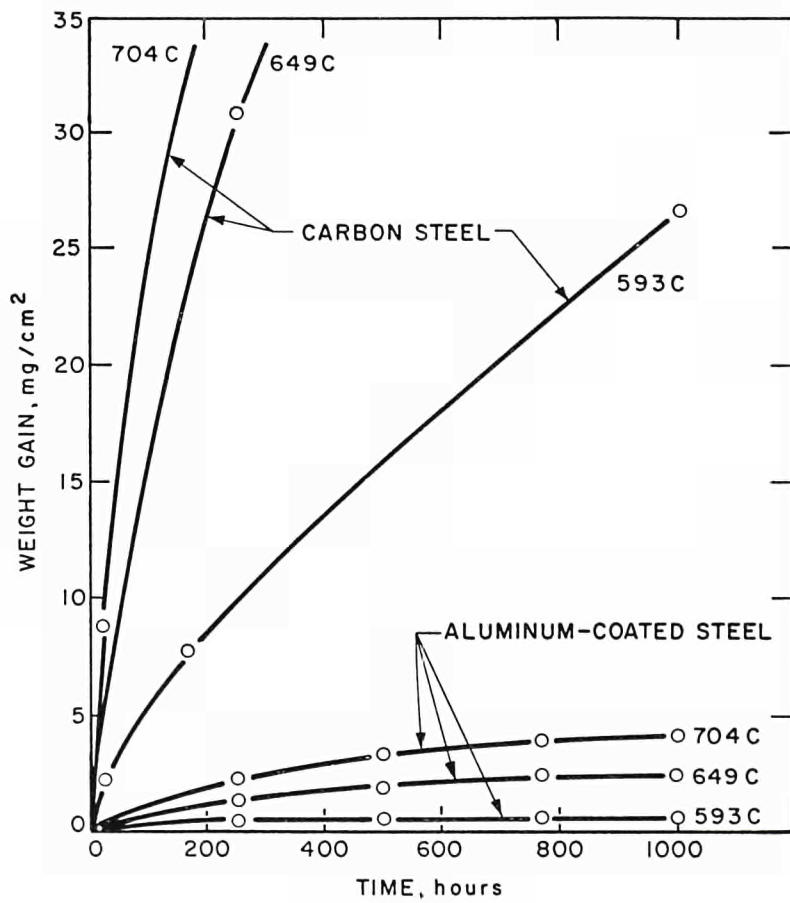


Fig. 8 — Comparison of air-oxidation rates of carbon steel and aluminum-coated steel at three temperatures

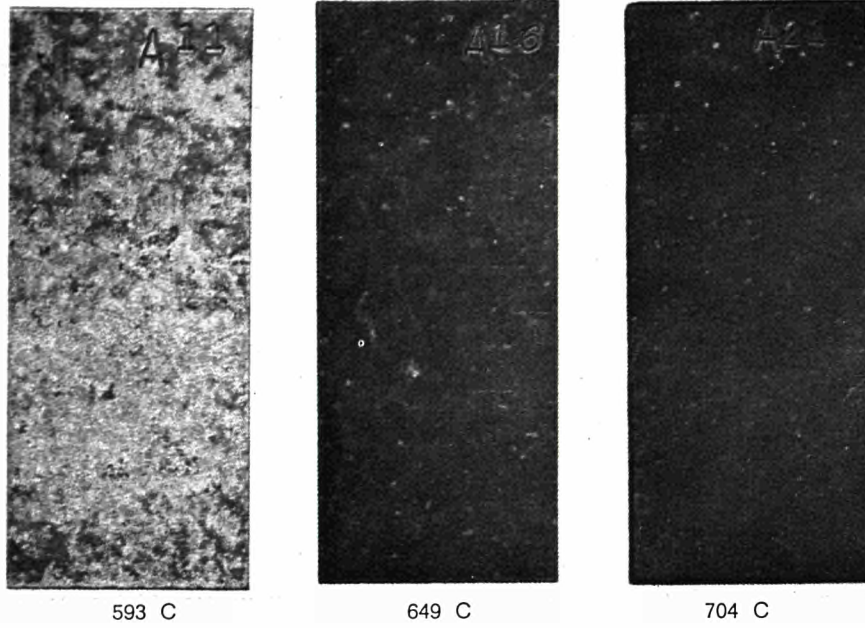
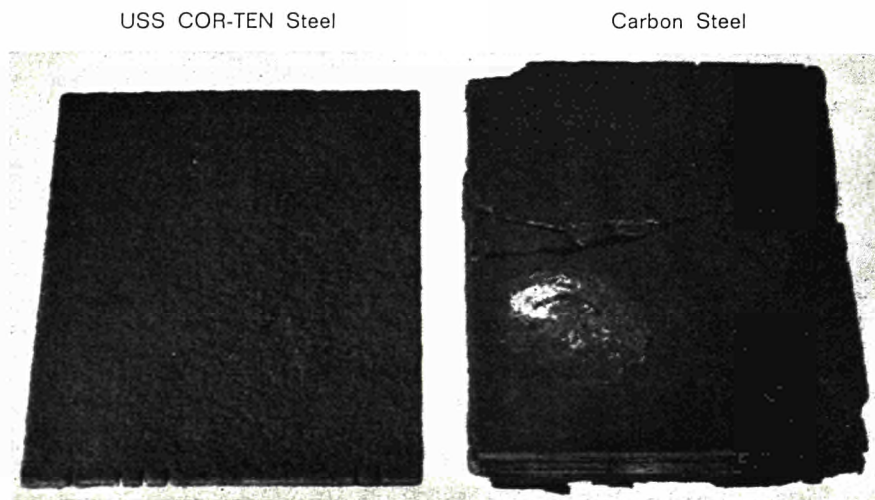
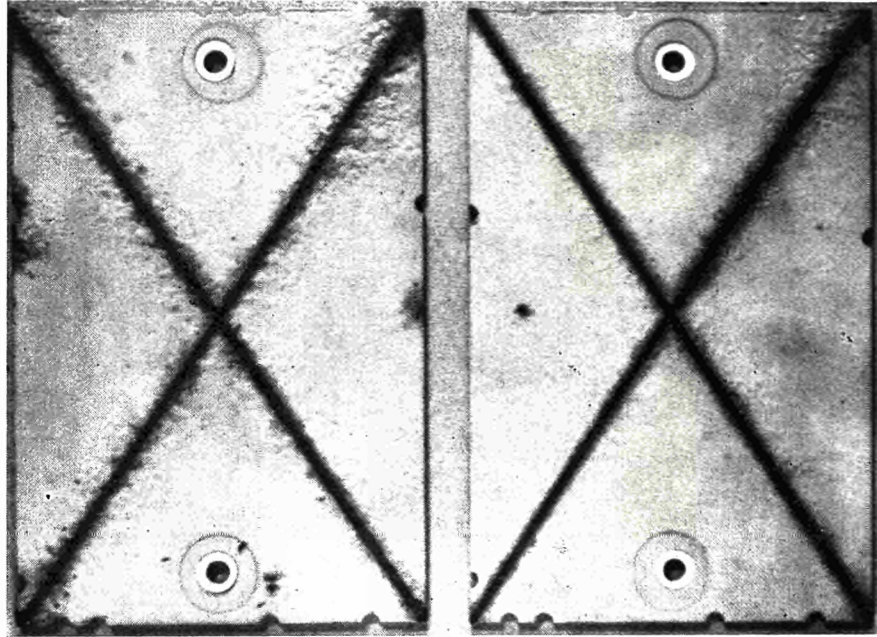


Fig. 9 — Appearance of aluminum-coated steel specimens after exposure for 1 000 hours at indicated temperatures

Fig. 10 — Appearance of carbon steel and USS COR-TEN steel specimens after two years exposure to corrosive atmosphere of coal-chemical plant





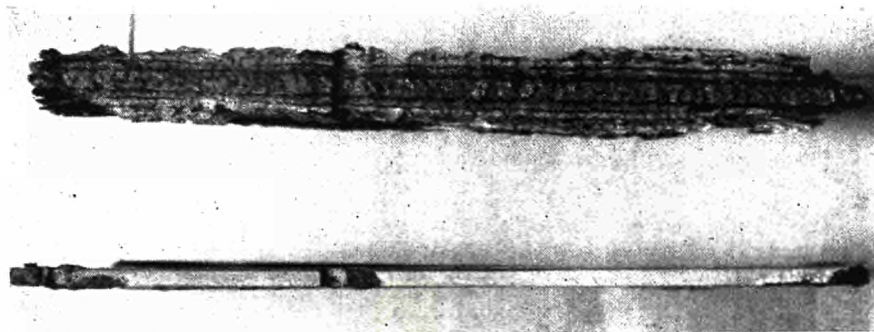
Painted Structural Carbon Steel

Painted COR-TEN Steel

Fig. 11 — Close-up of painted carbon-steel and COR-TEN steel specimens after 12 months exposure in chlorinated hydrocarbons plant

Fig. 12 — Close-up of edge of carbon-steel and COR-TEN steel specimens after two years exposure in a sulfur plant. Note severe corrosion of carbon steel that occurred under the vinyl paint film

Structural Carbon Steel



COR-TEN Steel

Beiträge und Stellungnahmen der Kongressteilnehmer
Communications et interventions des participants
Comunicazioni e interventi dei partecipanti
Bijdragen en gedachtenwisseling van de congresleden
Delegates' papers and comments

Diskussionsbeitrag von Herrn MUNSTER

Sobald neben der erosiven Wirkung eines Produkts eine korrosive Wirkung vorliegt, sind die ganzen Schutzschichten — seien es Spritzschichten, seien es Auskleidungen — sehr zweifelhaft und bieten keinen einwandfreien Schutz. Dann möchte ich auf die Ausführung von Herrn Dr. Phelps eingehen, auf die schönen Bilder von COR-TEN. Das ist in letzter Zeit eine Krankheit geworden. Die Vorteile des COR-TEN liegen offensichtlich auf der Hand, solange es sich um eine normale Atmosphäre handelt. Wir haben COR-TEN, ungefähr 200 Proben, in den Jahren 1959 bis 1963 geprüft. Wir wären sehr interessiert, so einen Stahl zu finden, um das lästige Anstreichen von Rohrbrüchen in der chemischen Industrie zu vermeiden. Wir haben allerdings in den vier Jahren zwischen einem normalen ST 52 und COR-TEN keine Unterschiede gefunden.

Contribution by Mr E.H. PHELPS

With respect to the combined influence of wear and corrosion, I agree that the solutions to the problems that involve corrosion and wear together, are definitely different from those involving wear alone, and require an approach where one has to improve the corrosion resistance.

You refer to results obtained in the past on Cor-Ten.

The purpose of the program I described in the paper, is to obtain quantitative data on the material in specific chemical plant atmospheres because the material cannot be expected to perform in a highly corrosive chemical atmosphere in the same way it would in a moderately corrosive industrial atmosphere.

So the program was obtained to answer the specific question that you asked and to point out those types of chemical plants where the material would have an advantage. We felt that there was a definite need for quantitative information. In one of the chemical plants we found the same experience that you indicate, where the material was of questionable advantage, but in 20 some other types of chemical plants we found that the material did exhibit substantially increased corrosion performance over ordinary carbon steels. There is a question of specific corrosion conditions that may influence the performance, but on the whole, we feel that the factual data that we have developed in our tests has indicated that there is an advantage in utilizing the material.

Concernant la question qui vient d'être posée à propos du comportement non satisfaisant d'un acier patinable en présence d'une atmosphère industrielle, je suis bien d'accord avec le D^r E.H. Phelps pour déclarer que les méthodes électrochimiques procédant par simple polarisation en présence de solutions aqueuses ne peuvent être que d'un maigre secours, bien que certaines indications utiles puissent être ainsi obtenues.

Toutefois, la méthode électrochimique accélérée pour essais de corrosion atmosphérique que j'ai présentée lors de la séance qu'a tenue hier la Commission III, et qui met en œuvre des actions alternées d'humidification et de séchage semblables à celles qui existent en pratique, échappe à cette critique. Cette méthode peut en effet permettre d'apprécier rapidement, de manière que je crois valable, la résistance à la corrosion de tous métaux et alliages en présence de toutes atmosphères. Des essais systématiques permettant de comparer les résultats d'un tel test accéléré avec des essais de comportement en service dans des conditions déterminées seraient réalisables sans difficultés majeures.

Frage von Dr. D. HIRSCHFELD

In Deutschland wurde bereits eine elektrochemische Untersuchung an COR-TEN-Stählen in saueren Medien durchgeführt. Das Ergebnis bestätigte, daß in schwachen Medien von COR-TEN-Stahl nicht viel an Verbesserung zu erwarten ist. Dann hätte ich noch eine Frage an Herrn Dr. Phelps. Ihre feuerfesten Zementauskleidungen; sagten Sie wohl im wesentlichen, daß der Schutz auf physikalischer Abdeckung des darunterliegenden metallischen Werkstoffs besteht? Ich glaube, daß hier aber noch eine chemische Wirkung hinzukommt, wenn sich z.B. saure Kondensate auf der Betonoberfläche abscheiden. Dann zeichnen sich Zemente dadurch aus, daß sie eine hohe Reserve an Alkali haben und diese Säure zunächst einmal neutralisieren. Dadurch wird zwar der Zement angegriffen, aber ich glaube, daß das bei Zementauskleidungen der wesentliche Faktor für Säurekondensatgeschichten ist.

Reply by Mr E.H. PHELPS

I want to make a comment about the use of electrochemical techniques to study a material like Cor-Ten.

I think it is generally accepted that in order for a steel to develop its protective oxide, it requires alternate wetting and drying. The steel on direct immersion in solutions does not perform in a manner which is superior to ordinary carbon steel, so I question whether a material can be suitably studied by electrochemical techniques which involve simple immersions in solutions. We have utilized electrochemical techniques to investigate the electrochemical properties of the films formed by a long term atmospheric exposure; and one can run appropriate electrochemical measurements on these samples prepared by atmospheric weathering, but I strongly question whether one can suitably make measurements by taking clean metal and immersing it in some solution to make electrochemical experiments.

Je suis bien d'accord avec ce qui vient d'être dit par le D^r Phelps. Les méthodes électrochimiques d'étude de la corrosion atmosphérique dont j'ai parlé lors de la séance d'hier ne sont pas les méthodes potentiocinétiques, devenues aujourd'hui classiques, qui procèdent par établissement de courbes de polarisation en présence de solutions aqueuses; nous avons appliqué ces méthodes potentiocinétiques en 1956/57 à l'étude des aciers faiblement alliés avec un certain succès, mais ce succès nous a paru très insuffisant. Les méthodes électrochimiques dont j'ai parlé hier ne procèdent pas uniquement par immersion; ce sont des méthodes où l'on suit le comportement au cours de cycles d'humidifications et de séchages analogues à ceux que l'on rencontre lors de la corrosion atmosphérique. Parmi les résultats obtenus par ces méthodes, je rappelle la possibilité d'établir une distinction entre des aciers qui peuvent être patinés en présence de certaines atmosphères et des aciers qui ne peuvent pas l'être. Ce résultat est obtenu actuellement en moins de deux semaines.

Diskussionsbeitrag von Dr. Dieter HERR
Hüttenwerk Oberhausen AG

Zum Vortrag von Herrn Dr. Phelps möchte ich eine Anmerkung machen. Die beschriebene gute Widerstandsfähigkeit des Stahls COR-TEN gegenüber atmosphärischer Korrosion in verschiedensten Industriegebieten kann von mir durchaus bestätigt werden. Ich möchte dafür ein Beispiel anführen, das auch den Vortrag von Prof. Schuhknecht anspricht. Es ist ein Beispiel über den Einsatz von COR-TEN als Schachtausbaumaterial im Anthrazit-Bergwerk Sophia-Jacoba. 1961 war der Schacht 6 dieser Anlage als Hauptförderungsschacht ausgebaut worden. Die Konstruktion besteht aus einem äußeren und einem inneren Stahlzylinder. Die Innenwand des Innenzylinders ist dabei der salzhaltigen Schachtatmosphäre und damit einem starken Rostangriff ausgesetzt. Um die Schachtwand gegen frühzeitige Zerstörung zu schützen, hatte man zunächst die Absicht, die Ringe spritzverzinken zu lassen und zum Schutz der Zinkauflage außerdem einen Waschprimer aufzutragen. Man entschloß sich jedoch zur Verwendung von COR-TEN. Die Oberfläche dieses Werkstoffs wurde nicht behandelt oder geschützt. Bei einer vor wenigen Wochen, also nach siebenjähriger Betriebszeit, erfolgten Untersuchung zeigte sich die gesamte innere Zylinderwand in einem sehr guten Zustand. Die Oberfläche war mit einer dichten, vor weiterem Angriff schützenden Oxydschicht bedeckt. Ihr Aussehen glich von der Oberflächenstruktur und Verfärbung her dem Bild langjährig frei bewitterter Proben, wie dies z.B. auch Abbildung 10 des Vortrags von Dr. Phelps zeigt.

Corrosione delle saldature

Premessa

La moderna tecnica delle costruzioni metalliche è caratterizzata, nei suoi molteplici aspetti, dall'affermazione e dallo sviluppo delle costruzioni saldate.

Nei precedenti congressi CECA sono stati esaminati i criteri della saldabilità degli acciai dal punto di vista metallurgico (composizione dell'acciaio, procedimenti di saldatura, trattamenti termici di pre e post riscaldamento, ecc.), e costruttivo (tendenza alla frattura fragile, invecchiamento, criteri di disegno, progettazione, esecuzione, ecc.) e sono stati anche esaminati i criteri di scelta degli acciai per le costruzioni saldate caratterizzate da un diverso grado di severità di impiego. In generale, però, sono stati esaminati acciai impiegati, per lo più, in costruzioni di carpenteria metallica non destinate a lavorare in particolari ambienti chimici o corrosivi: i problemi della corrosione sono, in questi casi, quelli relativi all'azione degli agenti atmosferici, e la relativa protezione anche nelle zone saldate, non presenta, di regola, problemi particolari nei confronti degli acciai impiegati in strutture non saldate.

In questa relazione verranno invece presi in esame quei problemi di corrosione e relativa protezione che si presentano sia nel materiale di apporto, sia nel metallo base, nel corso di costruzioni saldate per impianti sottoposti a sollecitazioni chimiche e fisiche estreme.

Dobbiamo tuttavia premettere che la definizione della severità della sollecitazione chimica o fisica non è sempre possibile né corretta sulla base della sola considerazione degli aggressivi chimici o delle sollecitazioni meccaniche: occorre tener presente, caso per caso, il grado di importanza della costruzione ed in altre parole la correlazione fra complesso delle sollecitazioni e impegnatività della costruzione. Così ad esempio una costruzione di carpenteria statica esposta ad atmosfere industriali, od anche per immersione in acqua di mare o salmastra, non può essere considerata sullo stesso piano di una costruzione navale e non è esagerato affermare che in questo ultimo caso si tratta di sollecitazioni chimiche e fisiche, se non estreme, per lo meno assai gravi ed impegnative.

Non tanto per semplicità di esposizione, quanto piuttosto per restringere il campo della nostra indagine limiteremo la trattazione ai casi delle costruzioni di impianti chimici o, per meglio dire, a quei casi in cui la lotta contro la corrosione e la relativa protezione prescinde dall'impiego di rivestimenti protettivi quali pitture e vernici, ed il cui controllo risiede essenzialmente nella qualità del materiale metallico base, nella esecuzione e nel trattamento del giunto saldato. In queste applicazioni risulta sempre più pressante l'esigenza di realizzare giunti saldati molto resistenti non solo alle sollecitazioni meccaniche ma anche a quelle corrosive, sia ad opera degli agenti atmosferici sia ad opera dei più svariati aggressivi di natura chimica a temperature e pressioni talvolta molto elevate.

Il contributo della scienza dei metalli in genere e della metallografia in particolare, è stato di fondamentale importanza e, talvolta, decisivo per lo studio e la soluzione di alcuni dei problemi relativi alla corrosione delle saldature.

Una trattazione sistematica è praticamente impossibile ed è anche difficile enunciare regole di validità generale: ogni caso costituisce un problema che deve essere affrontato di volta in volta con i mezzi di indagine più adatti, e con le conoscenze di carattere fondamentale confortate, ove possibile, da precedenti esperienze di servizio.

Sulla base di osservazioni sperimentali effettuate in occasione di esami di casi pratici, si cercherà tuttavia di studiare l'influenza esercitata da alcuni fattori fondamentali e si discuteranno le cause e i meccanismi di corrosione e gli eventuali procedimenti protettivi proposti o consigliati.

Cause e meccanismo delle corrosioni nelle costruzioni saldate sottoposte a sollecitazioni estreme

Tenendo sempre presente che uno studio sistematico non è possibile data la molteplicità dei fattori alcuni dei quali connessi con la natura del materiale ed il suo trattamento, altri con la natura e l'aggressività dell'ambiente, altri, infine, con le sollecitazioni meccaniche e termiche, possiamo dire che i fattori principali che intervengono nella corrosione delle costruzioni saldate sottoposte a sollecitazioni estreme sono i seguenti :

1. Corrosione dovuta a metallo d'apporto di natura o composizione diversa dal metallo base.
2. Corrosione connessa ad alterazioni di caratteristiche chimiche, microstrutturali e meccaniche del metallo d'apporto, della zona di transizione e della zona termicamente alterata del metallo base : rientrano in questo gruppo alcuni fra i più importanti fenomeni corrosivi connessi con la saldatura, come ad esempio la formazione di ferrite negli acciai inossidabili austenitici, la corrosione intercristallina connessa alla precipitazione dei carburi, la corrosione dovuta ad inquinamento delle zone di transizione nella saldatura di materiali placcati, ecc.
3. Corrosione dovuta a porosità, discontinuità, presenza di interstizi e, comunque, a fatti che determinano condizioni di aerazione differenziale sulle superfici metalliche ad opera dell'ambiente o del fluido di processo.
4. Corrosione sotto tensione e attacco da idrogeno in corrispondenza dei giunti saldati : rientrano in questo campo la fragilità caustica, i fenomeni di corrosione sotto tensione degli acciai inossidabili e degli acciai ad alta resistenza, i fenomeni di attacco da idrogeno, ecc.
5. Corrosione favorita dalla formazione di fase σ negli acciai inossidabili.
6. Corrosione-fatica nei pezzi saldati.

1. Corrosione dovuta a metallo d'apporto di natura o composizione diversa dal metallo base

L'impiego di metallo d'apporto diverso dal metallo base non è infrequente : esso viene, di regola, attuato per rendere più facile o possibile la saldatura, specie in quei casi nei quali la natura stessa dei materiali da saldare (es. acciai martensitici) non consente la saldatura con metalli di composizione identica a quella del metallo base a causa della probabile formazione di tensioni residue di entità notevole e proibitiva.

In genere, tale differenza di composizione non risulta pericolosa da un punto di vista corrosionistico poiché i materiali che vengono usati come materiale di apporto, pur essendo di natura diversa dal metallo base, dovrebbero essere scelti in modo da presentare potenziali di elettrodo molto simili a quello del metallo base stesso. È questo il caso caratteristico delle saldature negli acciai inossidabili martensitici con il metodo dell'imburramento. Esistono però casi pratici in cui, per ragioni costruttive, operative o di costo, si deve ricorrere come metallo di apporto a materiali con grado di nobiltà molto diverso da quello del metallo base. In tal caso se le parti saldate vengono a contatto con soluzioni elettrolitiche, aventi un certo grado di conducibilità, si costituisce una coppia galvanica nella quale il metallo di apporto può risultare anodico o catodico rispetto al metallo base. Tale situazione risulterà evidentemente esaltata se si avranno rapporti di aree particolarmente sfavorevoli (p. es. metallo di apporto anodico di superficie piccola nei confronti di quella del metallo base catodico) e se la conducibilità del mezzo risulterà molto elevata.

Ad illustrazione dei concetti su esposti riportiamo l'esempio di uno scambiatore di calore funzionante come condensatore di freon in un impianto frigorifero. Il freon condensava dal lato mantello, mentre i tubi erano internamente percorsi da acqua di raffreddamento di tipo salmastro (a 1300 ppm). Lo scambiatore era stato realizzato con tubi in rame e piastre tubiere in acciaio

comune al carbonio, mentre il fissaggio dei tubi alla piastra tubiera era stato ottenuto per brasatura con lega ricca di rame e argento. In un periodo di tempo relativamente breve, lo scambiatore era andato fuori servizio per perdite di gas verso il fluido di raffreddamento avvenute lungo il profilo dei tubi in corrispondenza della piastra tubiera, a causa di corrosione dell'acciaio al carbonio di cui è costituita la piastra tubiera stessa.

In figura 1 è riportata la sezione trasversale di una delle zone interessate dal fenomeno corrosivo. Come si rileva dalla macrografia, la brasatura risultava molto porosa e l'acciaio al carbonio sottostante era interessato da un profondo attacco corrosivo. Questo attacco si era manifestato a causa di discontinuità o porosità del metallo di apporto che avrebbe anche dovuto rivestire l'acciaio della piastra e svolgere così un'azione protettiva. In tal modo erano rimaste scoperte piccole aree della piastra tubiera ciascuna delle quali assumeva funzione anodica, mentre il catodo era costituito da una grande superficie di metallo nobile; successivamente la corrosione era proseguita, sempre sull'acciaio, lungo le superfici di contatto lega saldatore-acciaio e tubo di rame-acciaio.

In base a quanto illustrato sarà sempre utile considerare attentamente il problema, sia in fase di progetto, sia in fase di esecuzione, prima di procedere ad interventi con materiali di apporto diversi da quelli del metallo base: in particolare, ove il metallo di apporto risulti più nobile del metallo base — la qual cosa è sempre consigliabile — si dovrà aver cura che il metallo nobile ricopra perfettamente e senza difetti occasionali il metallo stesso, oppure che il metallo di apporto più nobile occupi una superficie limitata nei confronti del metallo base (anodico): in tal modo si otterrà il risultato di avere aree anodiche e catodiche di dimensioni adeguate e, comunque, con circolazione di correnti di corrosione sull'anodo di densità relativamente basse. È sempre in base a considerazioni di questo genere che negli scambiatori di calore refrigerati ad acqua di mare, si costruiscono le calotte in acciaio al carbonio in modo da avere la corrosione solo in queste parti facilmente sostituibili.

2. Corrosione connessa ad alterazioni delle caratteristiche chimiche, microstrutturali e meccaniche del metallo di apporto, della zona di transizione e della zona termicamente alterata del metallo base

La struttura metallografica del metallo di apporto è generalmente diversa da quella del metallo base: si tratta di una struttura primaria che ha subito una solidificazione relativamente rapida. Le dendriti risultano più o meno sviluppate secondo certe orientazioni preferenziali in relazione anche al flusso termico: nelle zone interdendritiche si possono manifestare fenomeni più o meno estesi di microsegregazione con formazione anche di nuove fasi (p. es. formazione di ferrite negli acciai inossidabili austenitici). Qualora questa microsegregazione sia di entità notevole, in relazione anche al conseguente stabilirsi di un gran numero di celle elettrolitiche locali, può accadere che la velocità di attacco del metallo di apporto in un mezzo corrosivo risulti piuttosto elevata.

La corrosione localizzata che si riscontra, talvolta, ai bordi del cordone di saldatura in acciai inossidabili, è strettamente connessa alla struttura dendritica del metallo di apporto e, sovente, alla presenza di microsegregazioni di ferrite, non sempre risolvibili nitidamente al microscopio metallografico. Queste aree segregate si dimostrano le più sensibili alla aggressione chimica e costituiscono, quasi sempre, il cammino preferenziale del processo corrosivo.

L'esempio che si riporta ora si riferisce alla corrosione di un tubo in acciaio inossidabile AISI 304 L localizzata ai margini del cordone di saldatura ma, prevalentemente, sul metallo di apporto. Il tubo faceva parte di un impianto per la produzione di dodecilbenzensolfonato sodico operante in fase di neutralizzazione a un pH variante fra 1 e 10.

Nella macrografia in figura 2 si nota una corrosione profonda del cordone di saldatura, specialmente nelle zone adiacenti al metallo base, e una notevole differenza di struttura fra metallo base e metallo di apporto. La figura 3 riporta una sezione del metallo di apporto nella quale si osserva una penetrazione interdendritica della corrosione lungo la ferrite micro-segregata. Causa

principale della corrosione è stata appunto la notevole segregazione interdendritica di ferrite. Un caso simile, ma reso più complesso da rotture di natura meccanica, è stato riscontrato in una pala soffiante in acciaio inossidabile austenitico al molibdeno stabilizzato con titanio impiegata per convogliare gas contenenti anidride solforosa. La saldatura era stata effettuata con elettrodi in acciaio inossidabile stabilizzato con columbio e la rottura, come si osserva in figura 4, era avvenuta lungo la saldatura. In figura 5 è riprodotta la micrografia di una zona di frattura dove, oltre al metallo base fortemente deformato, è visibile ancora una piccola striscia di metallo di apporto inscurita dall'attacco micrografico. L'indagine sulla pala in esame non ha dato risultati probanti, sia per la quantità minima di metallo di apporto che si è potuta esaminare, sia per la notevole deformazione subita durante la rottura; si è potuto, comunque, constatare che i piccolissimi residui di metallo di apporto ancora aderenti alla pala erano molto più attaccabili dai reattivi metallografici che non il metallo base. Prove di saldatura effettuate a parte sulla stessa pala e con gli stessi elettrodi, hanno poi messo in evidenza forti segregazioni interdendritiche di ferrite nel metallo di apporto come si osserva nelle figure 6 e 7.

La corrosione di cordoni di acciaio inossidabile per inquinamento dovuto a saldatura è connessa, oltre che agli inevitabili gradienti di composizione, anche alla struttura metallografica del metallo di apporto. Casi di questo genere si verificano frequentemente nella saldatura dei materiali placcati quando la saldatura non viene effettuata a regola d'arte. Questo caso è illustrato in modo molto evidente dai risultati dell'esame di grandi recipienti cilindrici costruiti con lamiere di acciaio al carbonio placcate con acciaio AISI 304 L. Le superfici placcate erano all'interno dei cilindri e le lamiere erano assiate mediante saldature verticali e circonferenziali. I cilindri erano stati sottoposti a controllo radiografico delle saldature e, successivamente, alla prova di tenuta idraulica riempiendoli con acqua salmastra contenente 1600 ppm di cloruri, acqua che è rimasta a contatto con la superficie placcata per 10 giorni. Dopo svuotamento dei cilindri fu osservato che le saldature circonferenziali erano fortemente arrugginite; anche le superfici del placcato presentavano estese zone di colore bruno scuro in corrispondenza delle saldature corrose con evidenti sgocciolature di ruggine rossastra. Prelevato un campione in corrispondenza del metallo di apporto e sottoposto all'esame per diffrazione dei raggi X, si riscontrava in esso la presenza di notevoli quantità di ferrite e di martensite. Un altro campione di dimensioni maggiori, che presentava segni di profonda corrosione, è stato pure sottoposto ad esame metallografico. In figura 8 è riprodotta la sezione del placcato nella zona di saldatura dopo attacco. Di lato alla macrografia sono riportate le microdurezze nelle varie zone. È evidente che la corrosione è avvenuta esclusivamente nelle zone del cordone in cui si è verificato l'inquinamento con l'acciaio al carbonio sottostante; la macrografia mostra inoltre che fra i riporti di acciaio al carbonio e le quattro passate superficiali di acciaio inossidabile AISI 304 L non esiste la strato di riporto intermedio di acciaio inossidabile AISI 309 che, secondo il progetto, avrebbe dovuto essere effettuato prima delle passate in AISI 304 L. È interessante far notare che i riporti inossidabili dove è avvenuta la corrosione, hanno durezze che giungono fino a 500 HV 0.1 e ciò conferma la presenza di martensite a causa dell'avvenuto inquinamento con l'acciaio al carbonio. L'esame micrografico delle zone corrose, come si osserva in figura 9, mostra che la corrosione è di tipo interdendritico: è presumibile che si siano corrose di preferenza le fasi martensitica e ferritica.

Esempi di alterazioni microstrutturali sono frequenti negli acciai inossidabili austenitici saldati ad acciai al carbonio, sia per inquinamento, sia per effetto termico.

In figura 10 è riprodotta la microstruttura della zona di transizione del metallo base in AISI 316 L nella quale è avvenuta una forte precipitazione intergranulare di carburi, dovuta a inquinamento durante la saldatura con acciaio al carbonio.

In figura 11 è riprodotta la microstruttura di una zona di metallo base in AISI 316 dove si è manifestata, in seguito alla saldatura con acciaio comune a tenore molto basso di carbonio, una forte segregazione di ferrite sotto forma di isole allineate.

Le conseguenze agli effetti della corrosione di questi inquinamenti possono, in alcuni casi, essere ridotte mediante appropriato trattamento termico che deve essere accuratamente studiato caso per caso.

La *corrosione intercrystallina* degli acciai inossidabili dovuta alla precipitazione dei carburi di cromo in corrispondenza dei giunti dei grani ed alla conseguente depassivazione delle zone intergranulari è fenomeno troppo noto, come noti ne sono gli effetti nelle zone termicamente alterate delle saldature, ed i rimedi suggeriti per eliminare il pericolo di questa catastrofica degradazione: impiego di acciai inossidabili a basso tenore di carbonio ($\leq 0,03\%$) o di acciai inossidabili stabilizzati contenenti titanio, niobio o tantalio.

Nella figura 12 è chiaramente visibile una abbondante precipitazione di carburi di cromo ai giunti dei grani austenitici, e nella figura 13 è mostrato l'aspetto tipico della degradazione per corrosione intercrystallina nella zona termicamente alterata di una giunzione fra acciai inossidabili austenitici (Weld-decay).

Ma se questo è il fenomeno più comune e più noto, non mancano casi di corrosione o rottura intercrystallina assai meno facilmente spiegabili e anche casi di pseudo corrosione intercrystallina.

Un caso tuttora non completamente chiarito, e forse estraneo a processi di corrosione di servizio, è quello della rottura intergranulare del metallo base in una saldatura effettuata su acciaio AISI 347. Nella figura 14, lungo il contorno e all'interno dei grani di austenite, è risultato presente all'esame con microsonda elettronica un precipitato costituito prevalentemente da carburo di niobio. Nella tubazione circolava una miscela di idrocarburi contenente una quantità molto piccola di idrogeno solforato alla temperatura di $650 + 750^\circ\text{C}$ e alla pressione di 40 atm. La cricca si era formata in prossimità di una saldatura circonferenziale dalla parte dell'estradosso. In figura 15 è riportata la micrografia senza attacco della zona difettosa che mostra, a forte ingrandimento, una cricca che si diparte dal bordo esterno ricoperto di ossidi metallici (Cr = 20 %, Ni = 14 %, Fe = 36 %, il resto ossigeno) e che presenta all'interno una fase metallica brillante costituita prevalentemente da ferro (Fe = 98 %, Cr = 1 %).

L'acciaio AISI 347 ha di per sé una notevole tendenza a rompersi in prossimità dei giunti saldati se il pezzo, in esercizio, viene mantenuto a temperature comprese fra 550 e 850°C . Le rotture interessano generalmente le zone termicamente alterate del metallo base e sarebbero provocate dal passaggio in soluzione del carburo di niobio e dalla successiva riprecipitazione durante il raffreddamento della saldatura o in esercizio, se questo avviene a temperature comprese nel campo sopra indicato. Tensioni residue di saldatura, incrudimento dell'acciaio o mancanza di un adeguato trattamento di post-saldatura e sollecitazioni di esercizio, facilitano la formazione delle cricche.

Per quanto riguarda la formazione della ferrite a bassa lega, riscontrata all'interno di alcune cricche ossidate, sono in corso ricerche per meglio chiarire il fenomeno.

Un caso analogo al precedente è stato riscontrato su curve in acciaio inossidabile AISI 321 stabilizzato al titanio. Le curve, piegate a freddo e poste in esercizio senza trattamento termico, si erano fessurate longitudinalmente lungo l'intradosso dopo un periodo relativamente breve di funzionamento a 500°C e più. All'interno delle curve circolava un « gas ricco », probabilmente molto riducente, e le cricche che si erano formate avevano tutte un andamento intercrystallino. In figura 16 si osserva che i grani di austenite delle curve sono interessati da un notevole incrudimento: all'interno dei grani sono visibili fini precipitati di carburo di titanio che risultano soprattutto disposti lungo i piani di scorrimento. Le cricche si presentano spesso fortemente ossidate e talvolta all'interno contengono una fase con brillantezza metallica in modo affatto analogo a quanto riscontrato negli acciai stabilizzati al niobio.

Anche per gli acciai tipo AISI 321 sono in corso delle prove per identificare le cause del fenomeno inconsueto per acciai stabilizzati: per il momento possiamo soltanto affermare che le rotture di tipo intercrystallino si verificano quando il materiale sia stato incrudito o sia, comunque, sede di elevate tensioni residue, condizioni queste che si possono sempre realizzare nelle immediate vicinanze dei giunti saldati.

In figura 17 è mostrato un caso particolare di attacco intercrystallino formatosi già nel corso della saldatura di acciaio inossidabile con bronzo di alluminio. Il metallo di apporto di bronzo di alluminio penetra lungo il contorno dei grani austenitici provocando profonde fessurazioni.

Casi analoghi si riscontrano anche saldando acciaio con leghe di rame.

3. Corrosione dovuta a porosità, discontinuità o presenza di interstizi o, comunque, a fatti che determinano condizione di aerazione differenziale

Il processo di saldatura, specie nel caso di saldature a T o ad angolo acuto, porta molto spesso alla creazione di pericolosi interstizi e di porosità, talora anche di grosse dimensioni, che possono, a contatto di un elettrolita, divenire sede di corrosione più o meno profonda a causa del fenomeno denominato usualmente « corrosione per aerazione differenziale » o « corrosione interstizio ».

Nella figura 18 è mostrato uno schema del fenomeno per un giunto realizzato ad angolo molto acuto. In tale situazione, sia ad opera del semplice adsorbimento superficiale di umidità atmosferica, sia per azione diretta di un elettrolita, si viene a creare, nel punto più interno del giunto, una sacca di elettrolita che risulta meno ricca di ossigeno dell'ambiente circostante: l'ossigeno stesso, infatti, può raggiungere detta zona solo per diffusione attraverso uno strato di prodotto di corrosione e, appena giunto in tale zona, esso viene consumato nel processo corrosivo. In tali condizioni, come ha mostrato Evans in un suo classico modello (figura 19) le zone meno ricche in ossigeno diventano anodiche rispetto alle zone in cui è presente una maggiore quantità di ossigeno, con conseguente corrosione localizzata delle zone stesse.

Il fenomeno può diventare poi più pericoloso quando il giunto venga protetto in modo non adatto con rivestimenti di pittura che, nel caso non riempiano perfettamente gli interstizi della saldatura, vengono a costituire un ulteriore gravissimo ostacolo alla diffusione dell'ossigeno.

Il fenomeno assume particolari aspetti di gravità nel caso degli acciai inossidabili poiché, nelle condizioni sopra descritte, vengono ad agire celle attivo-passive che provocano la perforazione localizzata del materiale in tempo molto breve (pitting).

La soluzione di questi problemi dovrà essere ricercata:

- a) Nell'esecuzione quanto più possibile accurata della saldatura in modo da evitare porosità nel metallo di apporto, incisioni marginali e mancanza di penetrazione;
- b) Nell'evitare, già nella fase di progettazione della costruzione saldata, la presenza di angoli acuti o di zone morte nelle quali sia possibile l'accumulo di elettrolita o di sostanze lasciate dall'elettrolita stesso.

Nella figura 20 è mostrato un difetto di saldatura (porosità e segregazioni) in un acciaio inossidabile ferritico al cromo: a questo difetto sono da attribuire i fenomeni di corrosione riscontrati in servizio. È da notare che la composizione del metallo di apporto è risultata, in media, uguale a quella del metallo base.

4. Corrosione sotto tensione e attacco da idrogeno in corrispondenza dei giunti saldati

Sotto il nome di corrosione sotto tensione vengono usualmente indicati molti aspetti di un medesimo fenomeno che consiste nella comparsa di un rapidissimo deterioramento di parti metalliche che risultano contemporaneamente sottoposte a sollecitazioni meccaniche e ad attacco chimico. Il deterioramento avviene, in tali casi, per rottura repentina e senza deformazione del materiale: la rottura può procedere sia per via transcristallina che per via intercristallina. Senza entrare nel merito del meccanismo del fenomeno, del resto molto studiato, si possono distinguere i seguenti casi:

- a) Corrosione sotto tensione di acciai dolci al carbonio usualmente nota come fragilità caustica.
- b) Corrosione sotto tensione di acciai inossidabili.
- c) Corrosione sotto tensione di acciai non inossidabili ad alto carico di rottura esposti a mezzi corrosivi la cui azione di attacco si svolga o con sviluppo catodico di idrogeno o in presenza di miscele gassose contenenti idrogeno (usualmente nota come « Hydrogen cracking »). Il fenomeno, malgrado le molte teorie proposte, non è ancora completamente chiarito. Allo stato

attuale delle conoscenze sembra certo che l'idrogeno penetri allo stato atomico nel materiale e si ricombini in idrogeno molecolare in corrispondenza dei difetti reticolari del metallo sviluppando in queste zone altissime pressioni che portano all'inizio di rotture le quali procedono poi sotto l'azione delle sollecitazioni esterne.

Tutti e tre i casi elencati presentano una morfologia dell'attacco praticamente simile se non addirittura identica: si può anzi dire che il solo esame della morfologia della corrosione non consente di stabilire a quale di essi si debba attribuire l'attacco stesso. Così ad esempio la corrosione da idrogeno presenta molto spesso aspetti tipici del meccanismo di corrosione sotto tensione e viceversa.

Anche solo in base a queste premesse schematiche risulta evidente come la corrosione sotto tensione nei suoi vari aspetti rappresenti un problema molto delicato per le costruzioni saldate le quali sono caratterizzate da un notevole grado di rigidità: si deve tener conto, inoltre, che la saldatura introduce, nel complesso saldato, tensioni residue pluriassiali di notevoli entità e che nel giunto si realizzano composizioni diverse e differenti microstrutture.

Il *problema della corrosione sotto tensione degli acciai dolci*, è stato denominato « *fragilità caustica* » in quanto si è manifestato per le prime volte, nei corpi cilindrici chiodati dell'e caldaie, a seguito di accumulo di alcali concentrati negli interstizi delle lamiere chiodate: il fenomeno si manifesta con maggiore frequenza nei materiali fortemente invecchiabili. Con l'avvento della saldatura e con un appropriato trattamento delle acque di caldaia che permisero di abbassare notevolmente il valore di alcalinità dell'acqua stessa, il fenomeno è divenuto meno comune ma non è stato completamente eliminato. Esso compare, infatti, vicino ai giunti saldati ove sussistano condizioni per una concentrazione locale di sostanze alcaline o in presenza di soluzioni calde concentrate di nitrati o fosfati. Oltre ai casi tipici di cui si è già detto si sono constatati altri casi di rottura di questo tipo su acciai tensionati in contatto con nitrati anche a temperatura ambiente, o con materiale isolante contenente sostanze fortemente alcaline. Il meccanismo, anche in questi casi, è sempre quello di concentrazione della sostanza aggressiva a seguito di penetrazione di un elettrolita negli interstizi o nei difetti superficiali del materiale con conseguente innesco della rottura.

Nella figura 21 è riportato, come esempio, il caso della rottura di un ribollitore per colonne di distillazione, costruito in acciaio dolce che, in breve periodo di tempo, era risultato criccato in corrispondenza di un bocchello di fondo saldato: le cricche si dipartivano dalla superficie esterna coibentata. Le indagini metallografiche e chimiche permettevano di accertare che il materiale deformato meccanicamente mostrava tendenza all'invecchiamento, e che i residui di coibente presenti sulla superficie del pezzo erano caratterizzati da una notevole alcalinità. La macrografia di figura 22 mostra l'aspetto della cricca passante che risulta tipica della rottura da corrosione sotto tensione. Come in tutti i casi di corrosione per fragilità caustica, la cricca principale ha un andamento prevalentemente intercristallino con ramificazioni ad andamento misto. L'origine del danneggiamento deve pertanto attribuirsi all'azione contemporanea di sostanze alcaline ed alla presenza di tensioni residue di saldatura. Un trattamento termico di distensione e l'impiego di acciaio non invecchiabile o debolmente legato al Cr-Mo avrebbero consentito di evitare l'inconveniente: è noto infatti che gli acciai effervescenti, o comunque soggetti ad invecchiamento, risultano particolarmente sensibili a questo tipo di danneggiamento.

Si è già visto come gli acciai dolci siano suscettibili alla corrosione sotto tensione solo in presenza di ioni nitrato o fosfato o di ioni ossidrilici. Nel caso invece di *acciai inossidabili austenitici* la corrosione sotto tensione avviene con altri tipi di anioni che risultano specifici per ogni tipo di materiale (p. es. Cl^- e OH^-), mentre gli *acciai ferritici e martensitici* sono sensibili a tutti gli anioni quando la reazione catodica sia in atto e si abbia svolgimento di idrogeno. Questa situazione, già di per sé grave, risulta ulteriormente aggravata nel caso di saldature, in quanto, alle sollecitazioni di servizio, si sovrappongono le tensioni residue di saldatura, spesso non sufficientemente ridotte con i trattamenti termici di distensione del giunto. I casi di rottura per corrosione sotto tensione più vistosi di questi materiali interessano gli acciai inossidabili negli impianti chimici.

Un esempio, assai interessante, di corrosione sotto tensione in zona di saldatura è quello riscontrato in un condotto per gas di cracking la cui temperatura era in esercizio di 700 °C con pressione di 12 atm. Il gas conteneva lo 0,04 % di zolfo sotto forma di idrogeno solforato e di composti organici, nonché quantità non precisate di cloruri.

La tubazione, attraversata dai gas, era in acciaio AISI 304, e alcune saldature esterne fissavano la tubazione stessa ad un apposito sostegno. Dove le saldature erano più profonde, si erano formate delle cricche che, come si vede nelle figure 23 e 24 attraversavano tutta la parete. Come si osserva in figura 25, la corrosione sotto tensione era stata aggravata dalla precipitazione di carburi e dalla formazione massiccia di fase σ . L'impiego di un acciaio stabilizzato al titanio avrebbe consentito di effettuare un trattamento di distensione a 900 °C seguito da un raffreddamento lento in forno, e si sarebbe potuto così ottenere qualche miglioramento nei confronti di questa situazione, resa complessa dalla temperatura di esercizio e dalla natura della miscela gassosa che rendeva poco efficace ricorrere a leghe a più elevato tenore di nichel. In uno scambiatore di calore per gas di cracking, la corrosione sotto tensione si manifestava nelle giunzioni saldate dei tubi in acciaio inossidabile al cromo-nichel-molibdeno, alla piastra tubiera in acciaio AISI 347. In figura 26 è riprodotta la sezione trasversale della giunzione effettuata con elettrodi in acciaio 25/20; le fratture radiali si propagavano anche al metallo base costituente la piastra tubiera. In figura 27 si osserva come le incrinature nel metallo di apporto abbiano un andamento intergranulare che interessa, in special modo, le zone dove si è avuta separazione di fase σ .

Incrinature dovute a corrosione sotto tensione con andamento talvolta intercristallino si possono riscontrare anche in saldature effettuate a resistenza col sistema a rulli. Alcuni scambiatori di calore in acciaio inossidabile AISI 304, nei quali passavano gas di combustione alla temperatura di 270 °C e alla pressione di 12 atm. erano costituiti da nastri profilati saldati col procedimento a rulli lungo strisce parallele longitudinali: il fluido freddo era costituito da acqua di fiume. La figura 28 riproduce la macrografia di una sezione longitudinale rispetto alla saldatura dove sono visibili tre cricche che partono dalle superfici esterne. Le incrinature, come si osserva in figura 29, innescatesi da una zona superficiale difettosa per difetti formati durante la saldatura, si prolungano fino a raggiungere la zona di giunzione dei nastri (fig. 30) dove si propagano con andamento interdendritico (fig. 31). Anche in questo caso una opportuna operazione di distensione e l'eliminazione dei difetti superficiali lasciati dalla saldatrice, avrebbero contribuito certamente a diminuire il pericolo della corrosione sotto tensione.

Per quanto riguarda la *corrosione sotto tensione di acciai non inossidabili ad alta resistenza meccanica* ricordiamo che l'idrogeno, specie sotto pressione ed a temperature elevate, svolge un'azione chimica sull'acciaio rendendo volatili vari elementi di alligazione e in particolare il carbonio (formando ed es. metano), degradandone così le caratteristiche meccaniche. Allo stato atomico l'idrogeno, sciolto nell'acciaio, lo infragilisce abbassandone e riducendone quasi a zero la resilienza.

Nel caso di materiali che presentano piccole discontinuità, come inclusioni, microcricche, porosità, come avviene usualmente nelle saldature, l'idrogeno esplica un'azione dirompente microcristallina. In apparecchiature esposte all'attacco da idrogeno è necessario che i giunti saldati siano compatti, che abbiano subito un adeguato trattamento termico di distensione e che siano praticamente esenti da inclusioni, soffiature o porosità. Si verifica spesso che le cricche nei giunti saldati si originano da accumuli di idrogeno o metano, in corrispondenza di inclusioni.

L'esempio seguente riguarda la formazione di incrinature passanti attraverso l'intero spessore di grossi recipienti utilizzati per processi di idrogenazione, alla temperatura di circa 500 °C e alla pressione di 30 atm. Le saldature erano state effettuate con procedimento a scoria elettroconduttrice e il metallo di apporto era molto compatto e con struttura perfettamente uniforme e regolare; si notava una larga zona di transizione e nel metallo base una marcata zona termicamente alterata. La zona di transizione era percorsa da una cricca passante che, dalla parete interna decarburata, si estendeva fino all'esterno del recipiente.

In figura 32 è riprodotta la micrografia della cricca in prossimità della parete interna del recipiente: oltre alla forte decarburazione superficiale, si nota un numero molto grande di micro-

cricche ad andamento intercristallino, tipiche dell'attacco da idrogeno, sparse in tutta la zona. In figura 33 lungo i lembi della cricca principale, si osserva una struttura aciculare grossolana percorsa da ramificazioni intergranulari della cricca.

Alla formazione della cricca avevano fortemente contribuito sia la presenza di inclusioni in forte numero, sia il fatto che non era stato effettuato un appropriato trattamento di distensione dopo la saldatura.

Un caso simile di rottura si è verificato anche in una derivazione dove la saldatura era completamente esterna. L'acciaio presenta, anche in questo caso, forte decarburazione all'interno dove si riscontrano residui di scaglie di ossido ridotte almeno parzialmente, come si osserva in figura 34. L'azione dell'idrogeno è stata confermata dalla presenza, in prossimità della cricca, e in continuazione di questa, di scaglia di ossido inglobata nella saldatura che, come si osserva in figura 35 era stata ridotta a ferro metallico.

L'azione disgregante dell'idrogeno era stata perciò facilitata dalla presenza di difetti di saldatura e dal fatto che non era stato effettuato un trattamento adeguato di distensione: le tensioni residue si sommavano, in modo non controllato, a quelle di esercizio.

5. Corrosione favorita dalla formazione di fase σ negli acciai inossidabili

Lo studio della corrosione negli acciai inossidabili in presenza di fase σ è sempre molto complesso, poiché la presenza di questa fase indica fragilità dell'acciaio, probabili condizioni anormali di funzionamento dell'apparecchiatura in esame o scelta inadeguata dell'acciaio.

Acciai inossidabili, che per permanenze prolungate a temperature comprese fra 600 e 850 °C diano origine a formazione di fase non dovrebbero logicamente essere impiegati per funzionare a queste temperature di esercizio. Per alcune particolari applicazioni non è possibile tuttavia fare diversamente, perché non si può ricorrere a leghe più ricche di nichel p. es. a causa della presenza di H₂S nei gas circolanti; è facile allora riscontrare in questi casi precipitazioni di fase e attacchi del tipo già mostrato come si è visto precedentemente in figura 27.

La presenza di fase favorisce la corrosione dell'austenite, come si osserva in figura 36, corrosione che procede prevalentemente con andamento intergranulare.

Il fenomeno si osserva nelle saldature specialmente nelle zone termicamente alterate dove le tensioni e le alterazioni termiche hanno accelerato la formazione della fase. Per la stessa ragione una rottura originata da corrosione per fase non può essere riparata efficacemente con la saldatura se non è possibile effettuare un trattamento finale di soluzione.

6. Corrosione — Fatica nei pezzi saldati

La presenza di ambienti che siano anche debolmente corrosivi può determinare come è noto una rapida degradazione della resistenza a fatica di un particolare metallico; la presenza di saldature può esaltare questa degradazione per l'intervento di diversi fattori. È noto, infatti, che la resistenza a fatica di un materiale metallico subisce, già di per se stessa, una degradazione per effetto della forma dei pezzi, presenza di intagli, brusche variazioni di forma, presenza di tensioni residue incognite, specie se dello stesso segno di quelle di tensione di servizio: nelle costruzioni saldate si ritrovano in maggiore o minore misura tutti questi fattori e la situazione è aggravata dalla esistenza di zone a struttura e composizione diversa.

Il fenomeno come si vede è reso complesso dalla presenza di molte variabili che non è possibile valutare con sufficiente esattezza: questo fatto spiega perché, nella letteratura tecnica non si trovano notizie o raccomandazioni specifiche atte ad impedire che in un certa costruzione saldata possa manifestarsi un processo di corrosione-fatica. Nella maggior parte dei casi si può solo raccomandare, in termini generali, che dove non si conosce l'entità delle sollecitazioni e il loro modo di alternarsi, è opportuno che i giunti saldati vengano adeguatamente protetti contro gli aggressivi chimici anche se molto deboli.

In figura 37 è riprodotta la macrografia della zona fratturata della sezione di un albero in acciaio dolce che ruotava in acqua alquanto impura. In figura 38 è riprodotta la micrografia del tratto terminale della cricca riprodotta nella figura 37 che risulta completamente riempita da prodotti della corrosione.

Conclusioni

Sono stati presi in esame alcuni fra i più importanti casi di corrosione che si possono verificare nelle strutture saldate sottoposte a sollecitazioni estreme di natura chimica e fisica.

Senza la presunzione di aver tentato una classificazione sistematica, si è cercato di ricondurre i fenomeni di corrosione ad alcune cause fondamentali; eterogeneità chimiche e strutturali, presenza di tensioni, fenomeni di corrosione-fatica, ecc. Gli esempi illustrativi sono stati ricavati da una vasta casistica risultante da una stretta collaborazione fra tecnici del laboratorio metallografico, progettisti e tecnici di esercizio di vari settori.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Uhlig H.U. : "Corrosion and Corrosion Control", 1963, (New York : John Wiley and Sons, Inc.).
- (2) Evans U.R. : "The Corrosion and Oxidation of Metals", 1960, (London : Edward Arnold).
- (3) Uhlig H.U. : "The Corrosion Handbook", 1948, (London : Chapman Hall).
- (4) Shreir L.L. : "Corrosion", 1963, (London : George Newnes Ltd).
- (5) Baker R.G., Whitman J.G. : British Corrosion Journal, vol. 2, 1967, n. 2, pag. 34.
- (6) Baker R.G., Whitman J.G. : British Corrosion Journal, vol. 2, 1967, n. 2, pag. 41.
- (7) Hoar T.P. : British Corrosion Journal, vol. 2, 1967, n. 2, pag. 46.
- (8) Sférian D. : "Métallurgie de la soudure", 1959, (Paris : Dunod).
- (9) Copson H.R. : "Physical Metallurgy of Stress-Corrosion Fracture", Interscience, New York 1959
- (10) Logan H.L. : "The Stress-Corrosion of Metals", John Wiley and Sons, Inc., New York 1966.
- (11) Lundin S. : Esab's Svetsaren (in English), n. 2, 1967, pag. 2.

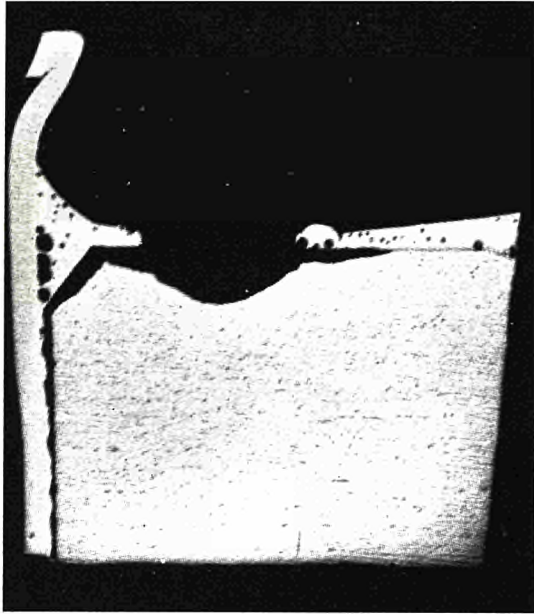


Fig. 1 — Corrosione di una piastra tubiera in acciaio lungo le superfici di contatto con la lega saldante ricca in rame e argento e con i tubi di rame

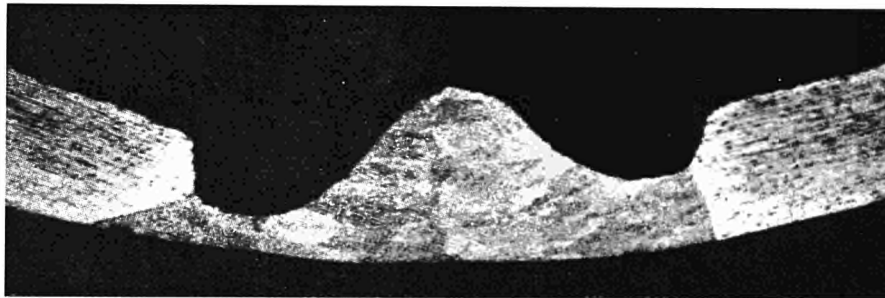


Fig. 2 — Corrosione prodotta da una forte segregazione di ferrite nel metallo di apporto della saldatura di un acciaio inossidabile austenitico

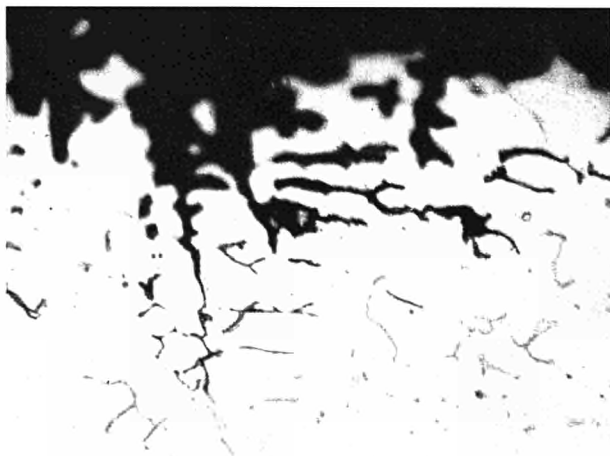


Fig. 3 — Particolare della corrosione interdendritica di cui alla figura 2 lungo le aree ferritiche

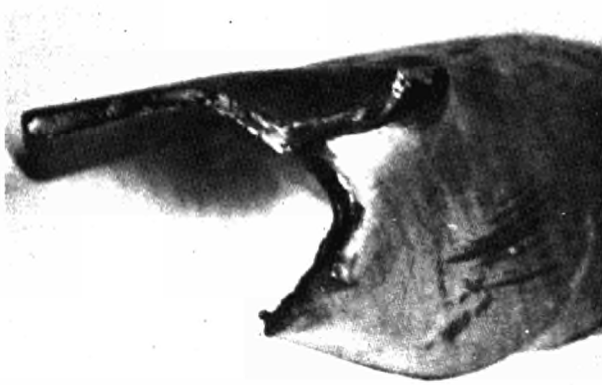


Fig. 4 — Pala di soffiante corrosa e rotta lungo la saldatura

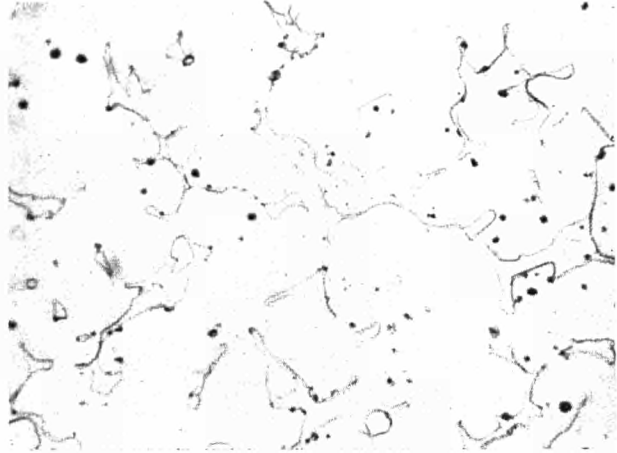


Fig. 7 — Forte segregazione di ferrite negli spazi interdendritici del metallo di apporto di cui alla figura 6

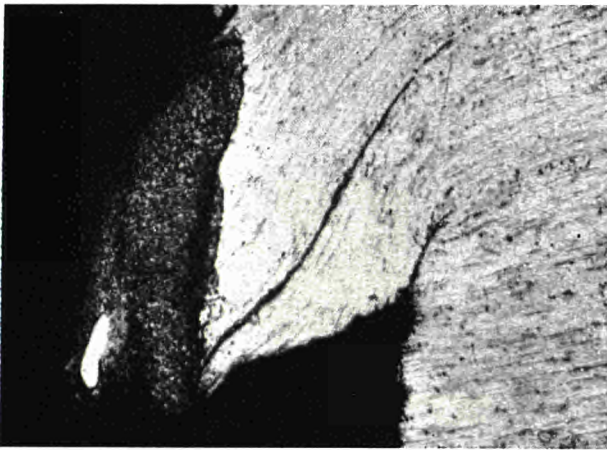


Fig. 5 — Striscia di metallo di apporto nella zona di frattura di figura 4 inscurita fortemente dall'attacco metallografico nella zona di rottura della pala

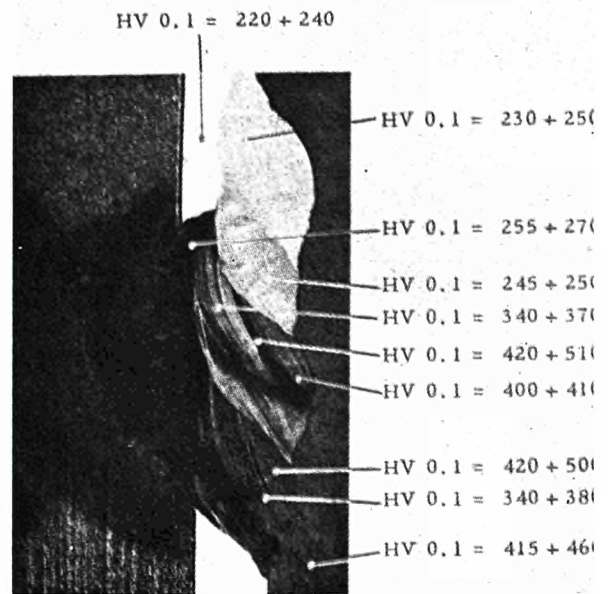


Fig. 8 — Inquinamento del metallo di apporto in AISI 304 L per effetto del metallo base in una saldatura su lamiera placcata

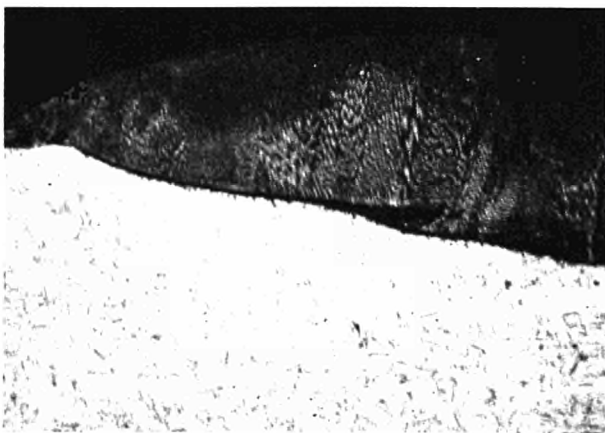


Fig. 6 — Metallo di apporto stabilizzato con columbio fortemente dendritico



Fig. 9 — Particolare micrografico della saldatura di cui alla figura 8: corrosione di tipo interdendritico provocata dall'alterazione strutturale subita dal riporto inossidabile

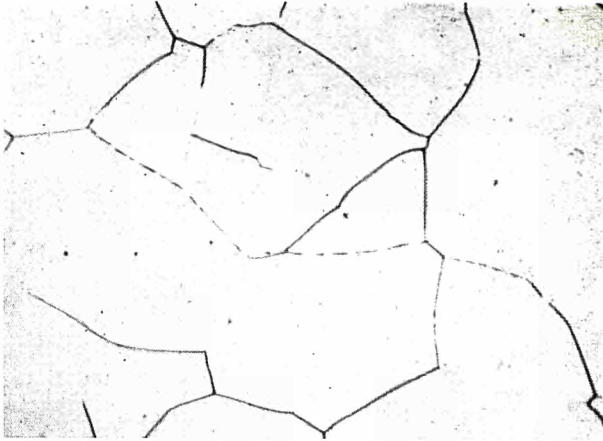


Fig. 10 — Acciaio inossidabile soggetto a corrosione intercristallina a causa della precipitazione di carburi al contorno dei grani di austenite per diffusione di carbonio dall'acciaio dolce del metallo base

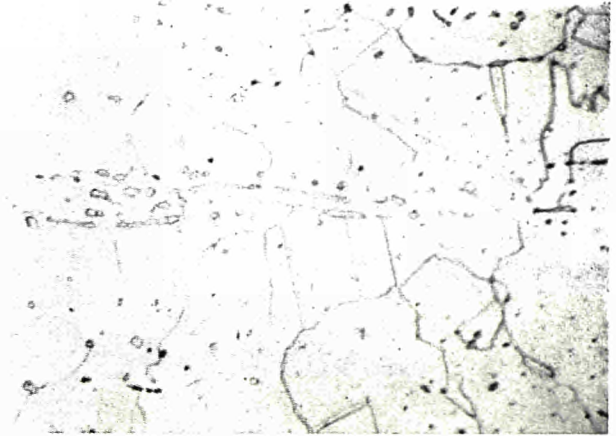


Fig. 11 — Acciaio inossidabile soggetto a corrosione a causa della segregazione di ferrite in allineamenti a bande per effetto di inquinamento del metallo di apporto con acciaio dolce al carbonio



Fig. 12 — Acciaio inossidabile austenitico: caratteristica distribuzione dei carburi al contorno dei grani nelle zone termicamente alterate

Fig. 13 — Come si localizza la corrosione intercristallina nella ZTA di una giunzione fra acciai inossidabili austenitici

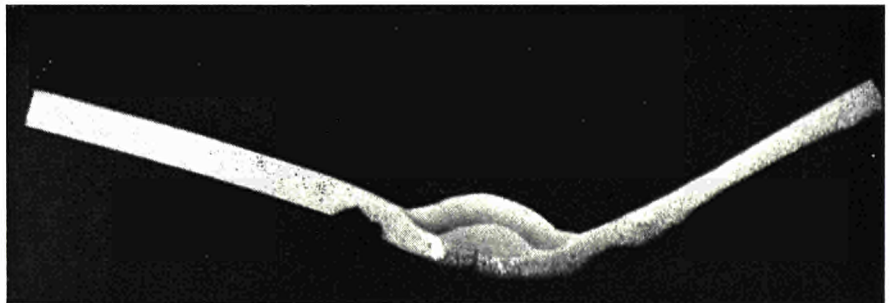


Fig. 14 — Frattura intercristallina in un acciaio inossidabile stabilizzato in seguito a precipitazione di carburo di niobio



Fig. 15 — Frattura intergranulare in un acciaio AISI 347 saldato : ossidazione (zona grigio scuro) e ferro metallico (zona chiara) nell'interno della cricca



Fig. 16 — Curva in AISI 321 piegata a freddo che presenta incrinature ad andamento intercristallino dopo permanenza a temperature di esercizio superiori a 500 °C

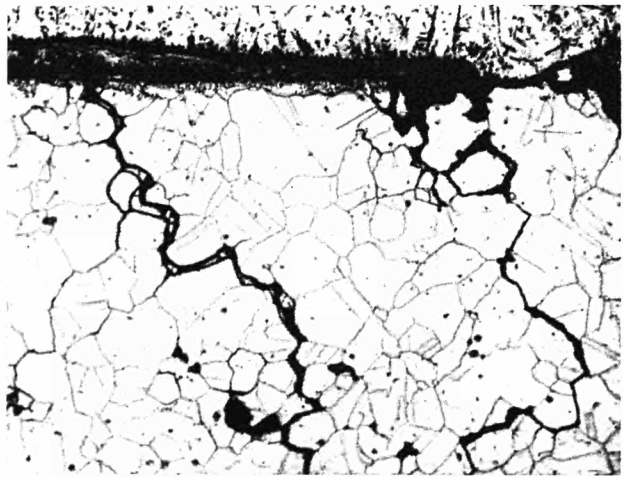
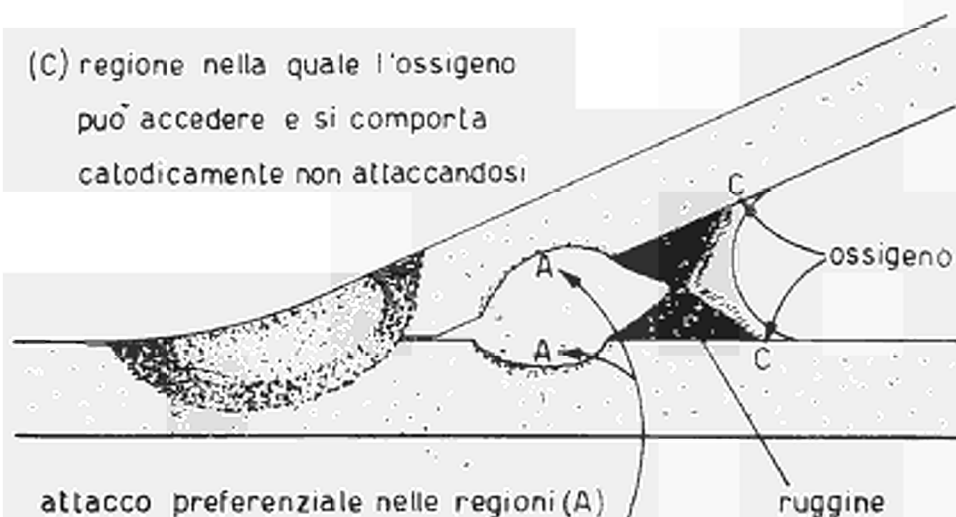


Fig. 17 — Penetrazione intercristallina del bronzo d'alluminio nel corso della saldatura con acciaio inossidabile austenitico

(C) regione nella quale l'ossigeno può accedere e si comporta catodicamente non attaccandosi



attacco preferenziale nelle regioni (A) povere di ossigeno (a comportamento anodico)

Fig. 18 — Schema della corrosione dell'interstizio di un giunto ad angolo molto acuto (Baker e Whitman)

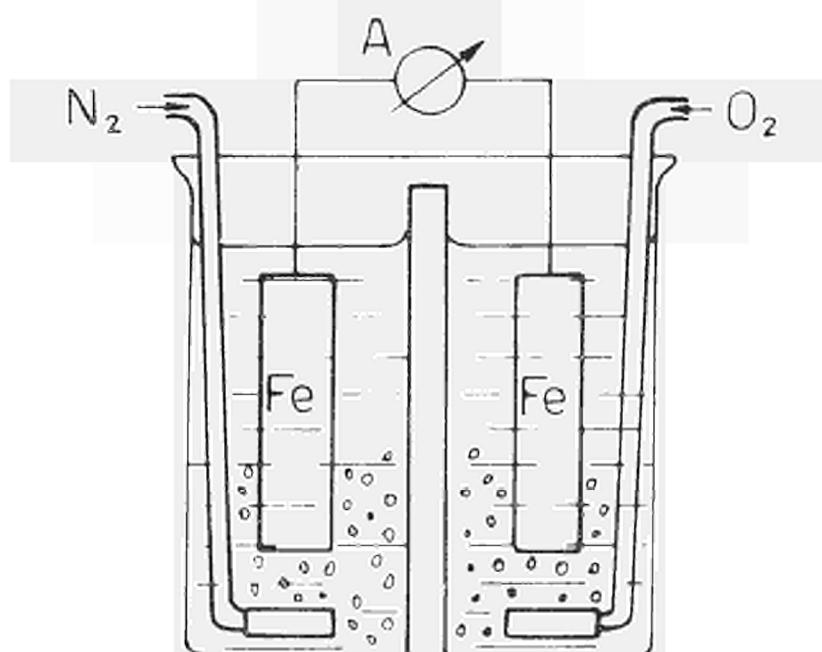


Fig. 19 — Modello di Evans di corrosione per aerazione differenziale

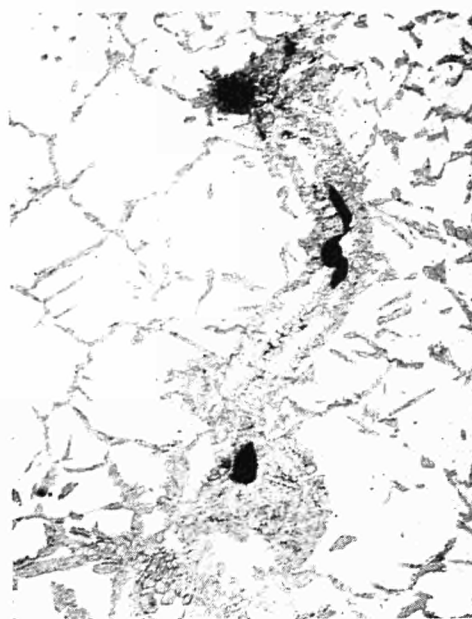


Fig. 20 — Difetti di saldatura (porosità e segregazioni) suscettibili di provocare corrosioni nei giunti anche per fenomeni di aerazione differenziale (acciaio inossidabile ferritico)

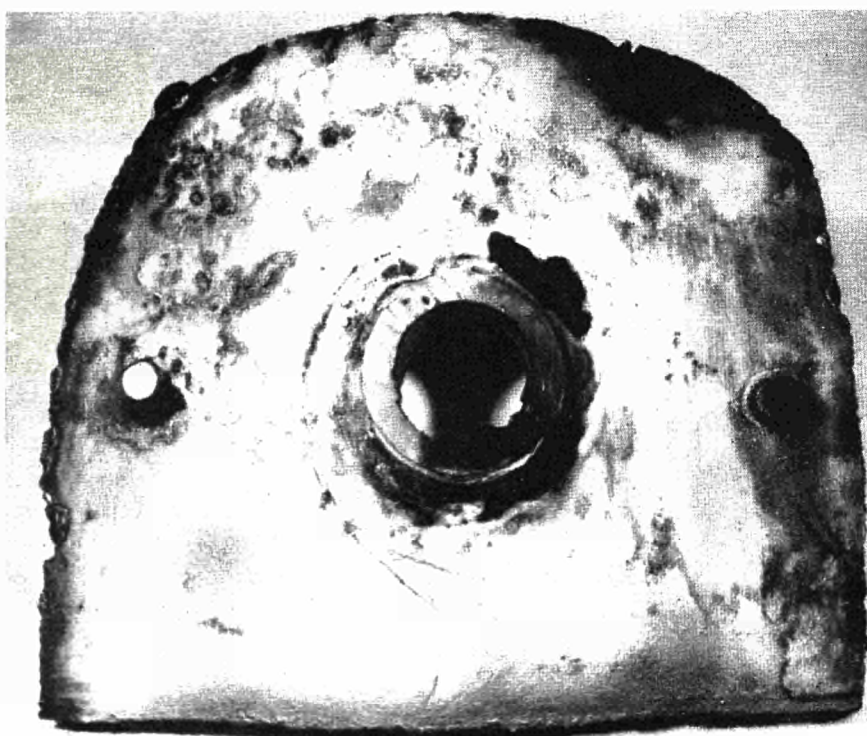


Fig. 21 — Ribollitore per colonna di distillazione criccato in corrispondenza di un bocchello di fondo saldato per fragilità caustica

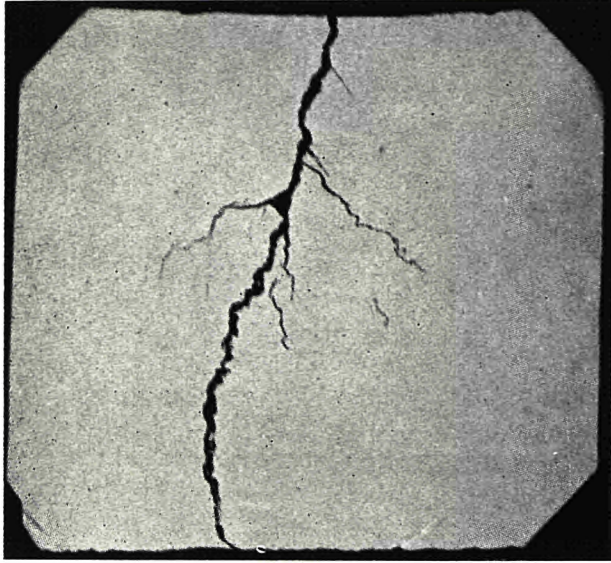


Fig. 22 — Macrografia che mostra l'andamento delle cricche di cui alla figura 21

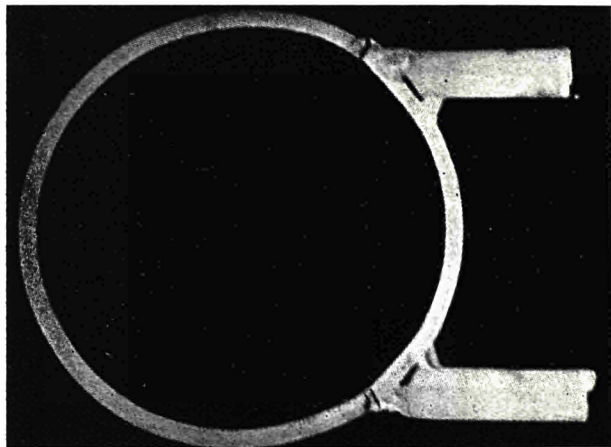


Fig. 23 — Corrosione sotto tensione dei giunti in una tubazione in acciaio AISI 304 in prossimità della saldatura

Fig. 24 — Corrosione sotto tensione dei giunti : particolare della figura precedente (attacco di Murakami)

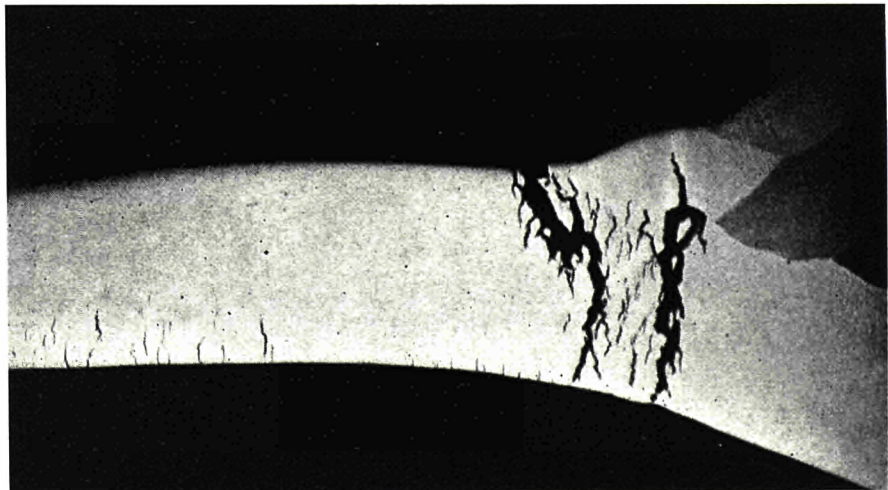




Fig. 25 — Particolare micrografico della figura 23 che mostra forte formazione di carburi e di fase σ nella zona della cricca

Fig. 26 — Corrosione sotto tensione di un giunto inossidabile fra tubo e piastra tubiera in uno scambiatore per gas di cracking

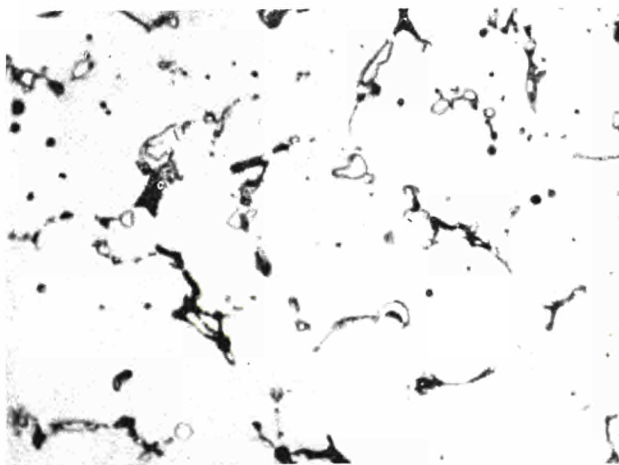
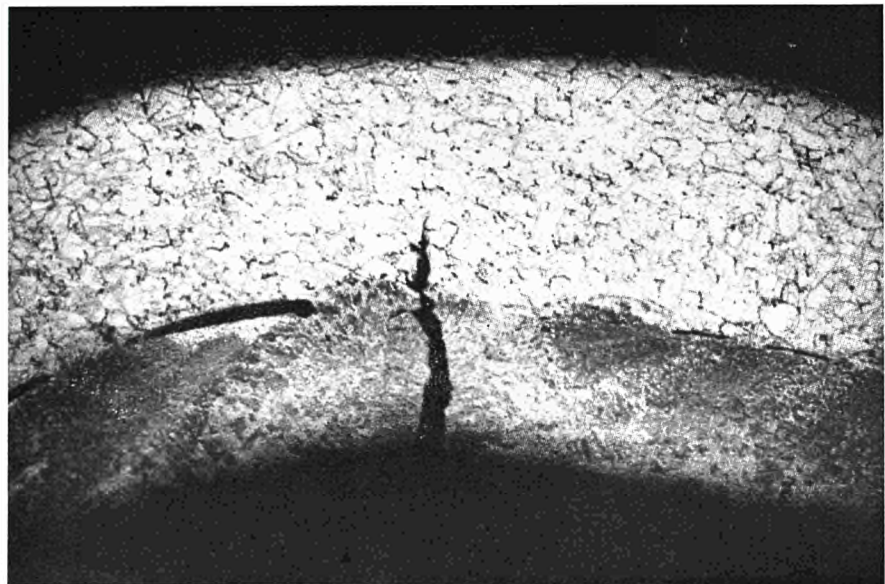


Fig. 27 — Particolare micrografico della figura precedente: l'attacco intergranulare del giunto segue le zone di precipitazione della fase σ

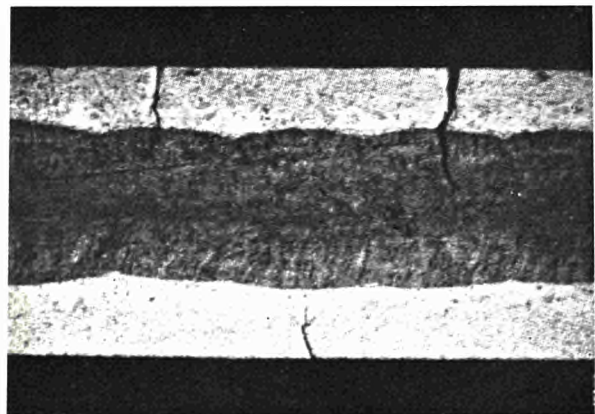


Fig. 28 — Scambiatore di calore in acciaio AISI 304 saldato a resistenza che presenta incrinature formatesi per corrosione sotto tensione



Fig. 29 — Cricca formatasi per corrosione sotto tensione che parte da un difetto superficiale della lamiera in acciaio inossidabile e si prolunga verso la saldatura

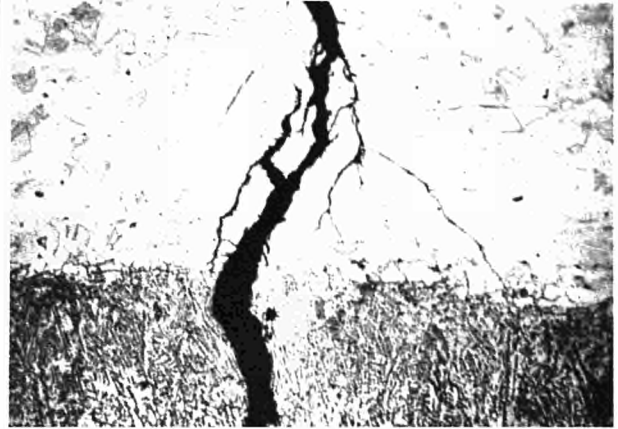


Fig. 30 — Corrosione sotto tensione : passaggio della cricca dal metallo base alla zona fusa

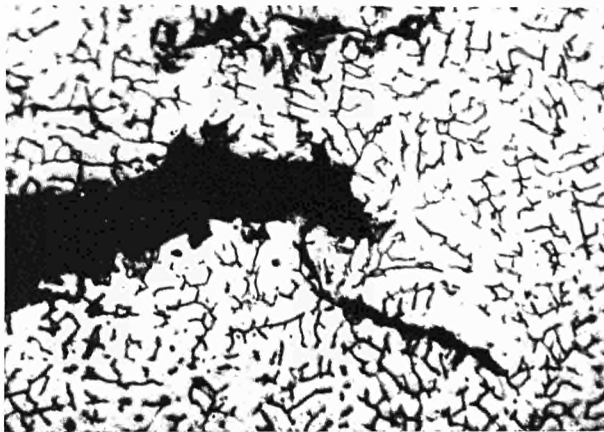


Fig. 31 — Particolare della figura precedente : corrosione sotto tensione che nella zona fusa segue prevalentemente le aree interdendritiche ricche di carburi

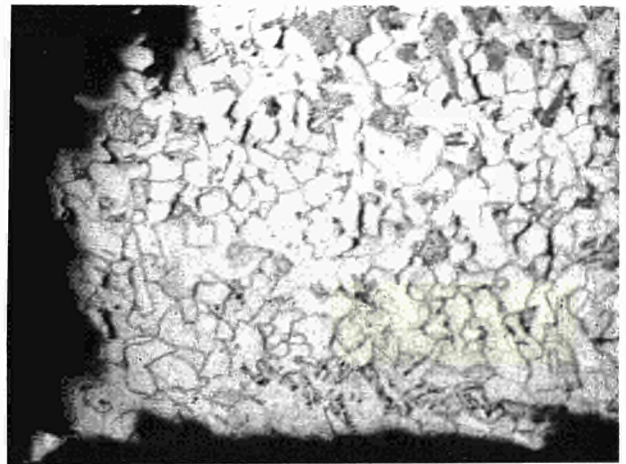


Fig. 32 — Struttura del metallo base nella Z.T.A. nella zona criccata in prossimità della superficie interna del reattore cosparsa di microcricche distribuite in tutta la zona

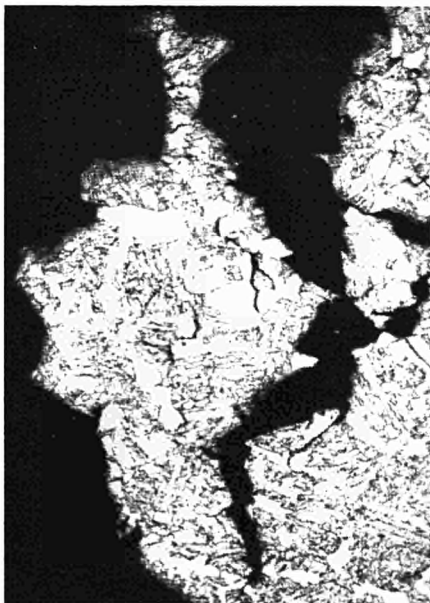


Fig. 33
Metallo base nella Z.T.A. di cui alla figura 32 nella zona centrale della cricca : struttura grossolana aghiforme e ramificazioni intergranulari della cricca

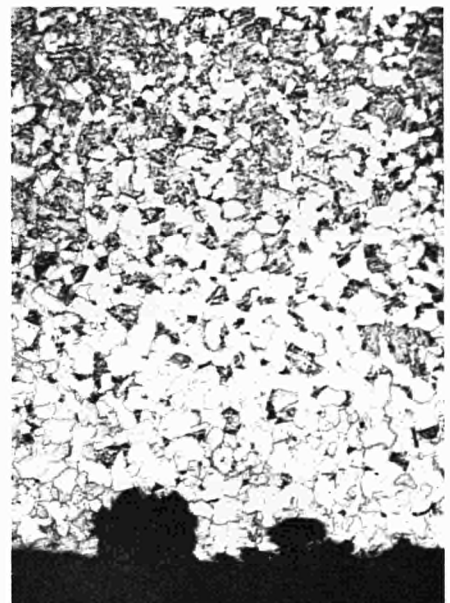


Fig. 34
Particolare della struttura all'interno della derivazione : forte decarburazione e residui di scaglie di ossido parzialmente ridotte



Fig. 35 — Particolare di scaglia di ossido inglobata nella saldatura e ridotta a ferro metallico in prossimità e in continuazione di una cricca

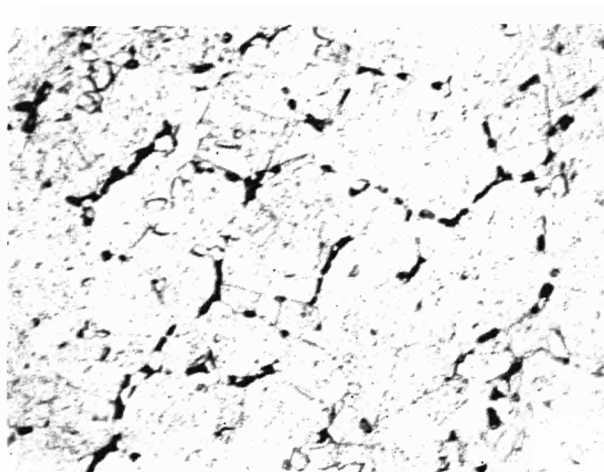


Fig. 36 — Corrosione intergranulare in acciaio inossidabile austenitico con presenza di fase σ in prossimità della saldatura

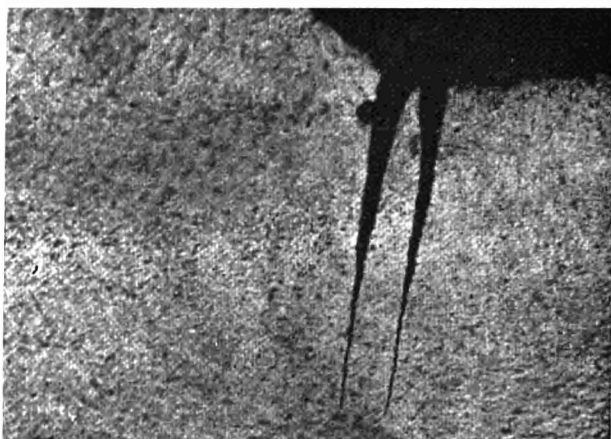


Fig. 37 — Rottura a fatica sotto l'effetto della corrosione in una saldatura in acciaio dolce (Baker e Whitman)

Fig. 38 — Particolare dell'estremità della cricca ripiena di prodotti della corrosione (Baker e Whitman)



Beiträge und Stellungnahmen der Kongressteilnehmer
Communications et interventions des participants
Comunicazioni e interventi dei partecipanti
Bijdragen en gedachtenwisseling van de congresleden
Delegates' papers and comments

Remarks by Mr G. BOMBARA
Centro sperimentale metallurgico, Roma

Prof. Matteoli's report is very interesting for the wide review given of practical, well characterized corrosion phenomena. May I ask Prof. Matteoli about the interstitial corrosions produced by discontinuities in welds whether the micrograph in fig. 20 refers to initial defects in a weld or whether it shows the effects of such a defectivity resulted after a certain service period?

It is very interesting what has been observed on stress corrosion in caustics in relation to its occurrence also at low temperatures (for instance, at the contact with insulating materials containing strongly alkaline substances) and to the role of cracking initiation played by interstitial corrosion. In this connection, it must be noted the analogy with stress corrosion of steel in concrete where it has been suggested⁽¹⁾ that the initiation of steel cracking may be easily provided by interstitial attacks at the contact discontinuities between the metal and concrete.

On this subject may I ask Prof. Matteoli whether among the numerous corrosion cases observed he ever happened to deal with caustic stress corrosion of steel in concrete?

Furtherly, I should like to ask Prof. Matteoli if the interesting phenomenon of stress oxidation cracking of welded, stabilized stainless steels must be considered exceptional and rare or if it is frequently met in practice.

What is Prof. Matteoli's opinion on the mechanism of definite separation of the ferrous, not oxidized phase within the intergranular crack?

Risposta del prof. L. MATTEOLI

Per quanto riguarda la prima domanda, devo dire che casi di corrosione caustica in costruzioni che lavorano a bassa temperatura (temperatura di funzionamento dei pannelli radianti), ne ho riscontrati soltanto in quei pannelli radianti immersi in calcestruzzo, ma soprattutto, quando il calcestruzzo era stato gettato in inverno, e quindi erano state fatte delle aggiunte di anticongelanti, come ad esempio cloruro di calcio, il quale evidentemente aveva provocato un ambiente igroscopico e conduttivo, attraverso il quale potevano agire le correnti vaganti. Difatti abbiamo riscontrato questo inconveniente soprattutto negli uffici dove vi erano macchine che funzionavano con corrente continua, ed abbiamo osservato diversi casi

⁽¹⁾ G. HEIM — Congress on Physico-Chemical methods in corrosion study — Frankfurt — 1968.

di foratura dovuti a ciò (non so però se ciò può essere chiamato corrosione sotto tensione, anzi lo escluderei e direi che si tratta piuttosto di corrosione dovuta a correnti vaganti, e che non ha niente a che fare con le saldature).

Non ho riscontrato altri casi di corrosione sotto tensione a temperatura ambiente, specie in prossimità delle saldature. Effettivamente questo fenomeno di frattura intergranulare, che è stato rilevato in un acciaio 347, cioè un acciaio al niobio, è molto strano e non ancora spiegato. Posso dire al dott. Bombara che stiamo facendte dell'estradosso dei tubi, la parte esterna del fenomeno. Si tratta in sostanza di questo che non sembra neanche legato a condizioni corrosive dell'ambiente di servizio ; sembra piuttosto legato a condizioni di ossidazione perché questo fenomeno si è verificato, per esempio, dalla parte dell'estradosso dei tubi, la parte esterna dei tubi, nei quali circolava il fluido di servizio. Ma la corrosione, l'attacco, è iniziato dall'esterno, dalla parte cioè, dove sussistevano condizioni ossidanti. La cosa che è veramente interessante è che, in questi ultimi tempi, mi sono capitati tre casi del tutto simili, di cui due su un acciaio 347 al niobio, ed uno su un acciaio 321 al titanio, che hanno una morfologia del tutto simile. Si ha cioè una cricca di carattere intercristallino che parte dall'esterno, poi una zona esterna alla cricca ossidata (ved. fig. 15 relazione) nella quale l'ossido è costituito da circa 19,8 % di cromo, 13,6 % di nickel, 36 % di ferro, il resto evidentemente è ossigeno. La zona bianca all'interno è costituita da ferro praticamente puro : è una ferrite che contiene appena 1,2 % di cromo. Questo fenomeno non è stato ancora sufficientemente spiegato. Secondo alcuni, sembra che in questa zona ci sia una prima possibile fusione dell'austenite carburo di niobio nei punti in cui si raggiunge la temperatura di 1315 °.

Si originerebbero notevoli tensioni in seguito alle contrazioni dovute al raffreddamento del riporto in AISI 347, ed anche un aumento di durezza rispetto alle zone del metallo base, lontane dalla saldatura, dovuto alla riprecipitazione dei carburi. Tale fenomeno l'ho trovato infatti non solo in vicinanza delle saldature, ossia nelle zone tensionate, ma l'ho riscontrato anche nelle zone precedentemente incrudite, tensionate per deformazione a freddo. Una volta che questi acciai sono stati così tensionati, sottoposti in ambienti ossidanti alla temperatura di circa 550 ° - 650 °, si possono verificare questi fenomeni. Come dicevo in questo periodo ho in corso delle ricerche per appurare sia la genesi del fenomeno, sia le cause.

Remarks by Mr R.G. BAKER on the paper of Prof. Matteoli

Welding Institute, UK

I would like to refer to the type of cracking of AISI Type 347 Steel reported in the text and illustrated in figs. 14 and 15.

This type of cracking has been observed in practice in electric power generation plants in Nb-stabilized Type 347 steel in the UK and the USA and in Ti-stabilized steel in the USSR.

A great deal of work has been done on this problem at the Welding Institute and elsewhere. It can be explained as follows: the metallurgical changes in the heat-affected zone during welding and heat treatment afterwards lead to a serious reduction in local creep ductility due to precipitation of fine carbide particles. This reduction can be so severe that the heat-affected zone is unable to accommodate the creep strain which accompanies the relief of welding residual stress. The results suggest that the contribution of corrosion is of little, if any, importance.

- In fig. 3 Prof. Matteoli shows a case of the preferential attack of ferrite in weld metal.
- (a) Under what conditions did the attack take place ?
 - (b) Would Prof. Matteoli feel that there is an optimum ferrite content in weld metal for different corrosion conditions ?

In respect of the second question one must remember that it is almost impossible to avoid microcracks in fully austenitic weld metal so that the fabricator is often faced with a choice between ferrite and cracks ! One might also note the suggestions made earlier in the Congress that under certain conditions ferrite might enhance corrosion resistance.

Diskussionsbeitrag von Dipl.-Ing. Norbert MERBAUL
Österreichische Stickstoffwerke, Linz

Es gibt in der Betriebspraxis der chemischen Industrie Beanspruchungen, bei welchen Ferritphasen im Austenit eine korrosionsfördernde Wirkung haben können. Dies wirkt sich in erster Linie in den Schweißnähten aus, aber auch bei Blechen. Ein Beispiel dafür ist die Korrosion von 18 10 2-3 CrNiMo-Stählen unter den Bedingungen der Kornstoffsynthese. Obwohl diese Betriebsbedingungen nicht als oxydierend bezeichnet werden können und die Reaktion in alkalischer Umgebung abläuft, werden die ferritischen Ausscheidungen im Gefüge der Schweißnähte bevorzugt angegriffen. Der Korrosionsangriff erfolgt interkristallin an den Korngrenzen zwischen den austenitischen und ferritischen Gefügebestandteilen. Eine der Ursachen dürfte die Tatsache sein, daß an diesen Phasengrenzflächen Ausscheidungen, z.B. Karbide, bevorzugt eintreten. Die Frage, ob Ferrit in austenitischen Stählen vorhanden sein soll oder nicht, muß daher für jeden Anwendungsfall geprüft werden.

Discussiebijdrage van de heer HALKES

Wij hebben onderzoeken gedaan waarbij wij dat ferriet-gehalte nog nader onderzocht hebben, vooral in lasnaden. In eerste instantie hebben wij twee soorten ferriet gevonden, waarbij het stollingspatroon zeer belangrijk bleek. Men heeft dus twee stollingspatronen, ten eerste waarbij het ferriet ontstaat vanuit een austenitefase en ten tweede een ferriet direct uit het smelt gevormd. Deze beide fasen hebben een zeer verschillend gedrag in sterk oxyderend corrosieve media. Wij vonden dat de corrosie langs de fasegrens loopt, bij zeer grote hoeveelheden echter, die wij kunstmatig gekweekt hebben, dus bij grote hoeveelheden kunstmatig gevormd ferriet, hebben wij geconstateerd dat deze corrosie sterk vermindert. Daaruit hebben wij kunnen concluderen dat het ferriet op zich dus waarschijnlijk niet de oorzaak is maar wel een zeer sterke promotor voor het vormen van allerlei fasen, die deze corrosiebestendigheid zeer sterk nadelig beïnvloeden, en daarbij dachten wij vooral aan sigmafasen.

Een kleine proef die wij hierop hadden uitgevoerd was een goede behandeling bij 750 °C waarbij een ferrit percentage van 14 % in een type 316 zonder deze warmtebehandeling volledig bestand was, maar na een warmtebehandeling van ongeveer 3 minuten op deze genoemde temperatuur volledig gecorrodeerd werd. Ik hoop met deze mededeling iets bij te dragen tot deze discussie.

Stellungnahme von Dr. A. BAUMEL

Ich möchte zu den Anregungen des Vorredners sagen, daß wir dieselben Beobachtungen ebenfalls gemacht haben. Der Ferrit ist im unzerfallenen Zustand, wenn keine Ausscheidungen an der Grenze Ferrit-Austenit vorhanden sind, auch gegenüber siedender Salpetersäure einwandfrei beständig. Wir haben über diese Arbeiten in der Zeitschrift „Schweißen und Schneiden“ vor einiger Zeit berichtet ⁽¹⁾.

Ich möchte noch zu der Frage Stellung nehmen, ob Ferrit nur in oxydierenden oder auch in weniger stark oxydierenden Medien schädlich ist.

Wir kamen bei unseren Untersuchungen zu der Feststellung, daß Ferrit, wenn er in einem zusammenhängenden Netz vorliegt, auch in nicht ausgesprochen oxydierenden Medien sehr schädlich sein kann. Dies gilt z.B. für Schweißgut mit Delta-Ferritanteilen über 10 %. Wird ein solches Schweißgut durch die Wärmeeinwirkung beim Schweißen angelassen, so daß Karbitausscheidungen an der Phasengrenze Ferrit-Austenit auftreten, dann spricht diese Karbitausscheidung auch beim Strauß-Test an und man bekommt eine Art interkristalline Korrosion, die entlang der Phasengrenzen Ferrit-Austenit läuft.

Remarks by Mr L.W. GLUKMAN
Consulting Materials Engineer
Wyandotte Chemicals Corp., Wyandotte, Michigan, USA

Speaking from the viewpoint of a user of stainless steels in the chemical industry of the USA, I would like to stress that the trend in this industry in the U.S.A., is to use low carbon stainlesses in preference to the so-called stabilized grades (Types 321 and 347). This is particularly true if there is any possibility of loss of passivity of the stainless due to environmental changes. The extra cost of the low C grades where fabrication by welding is involved such as heat exchangers, reactors or other vessels is worth the cost if sudden and drastic failures of equipment with loss of production and high repair costs can be prevented.

⁽¹⁾ A. Bäümel: Einfluß des δ -Ferrits auf das Korrosionsverhalten von Schweißnähten und Plattierungen aus austenitischen Schweißzusatzwerkstoffen. Zeitschrift „Schweißen und Schneiden“, 19 (1967) S. 264-69.

Remarks by Mr S. HENRIKSON
Avesta Steelworks, Sweden

Mr Baker, BWRA, England, was interested to hear if anybody had experience of selective ferrite attack of welds in a non-oxidizing medium. I would like to show three figures illustrating such a corrosion.

Fig. 1: A welded tube (AISI 104) which fractured due to selective weld corrosion after repeated cleaning with hydrochloric-acid. This is a common type of corrosion in Scandinavian pulp mills when the cleaning is done in the way mentioned.

Fig 2: A macrophotograph showing the weld corrosion.

Fig. 3: A microphotograph showing the preferential attack of the ferrite.

The ferrite content was approx. 5%. There are two ways to avoid this phenomenon

- 1) to use a low-ferrite electrode ;
- 2) to anneal the tube at 1050 °C.

The last mentioned is always more secure.

Changing from hydrochloric acid to phosphoric or sulphonic acid is also a possible method for avoiding the selective weld attack.



Fig. 1

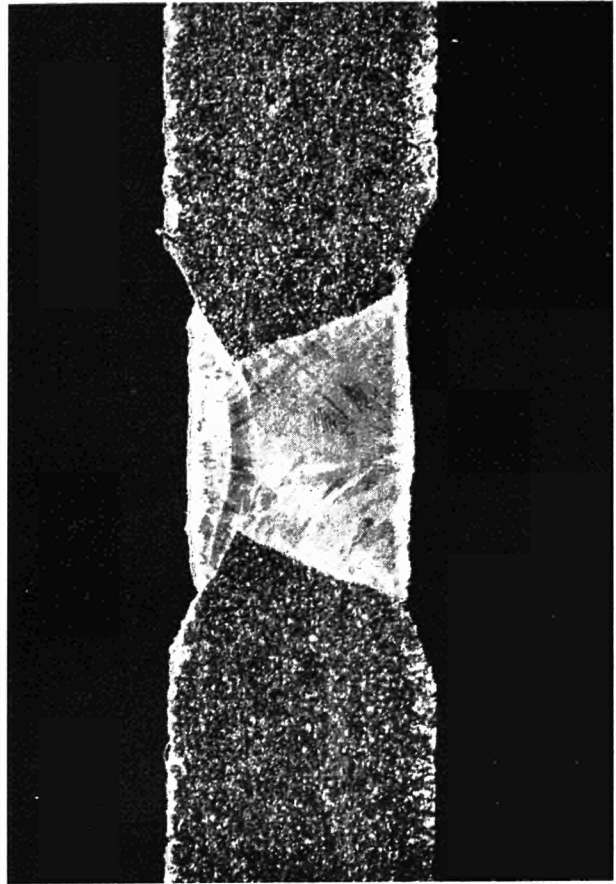


Fig. 2

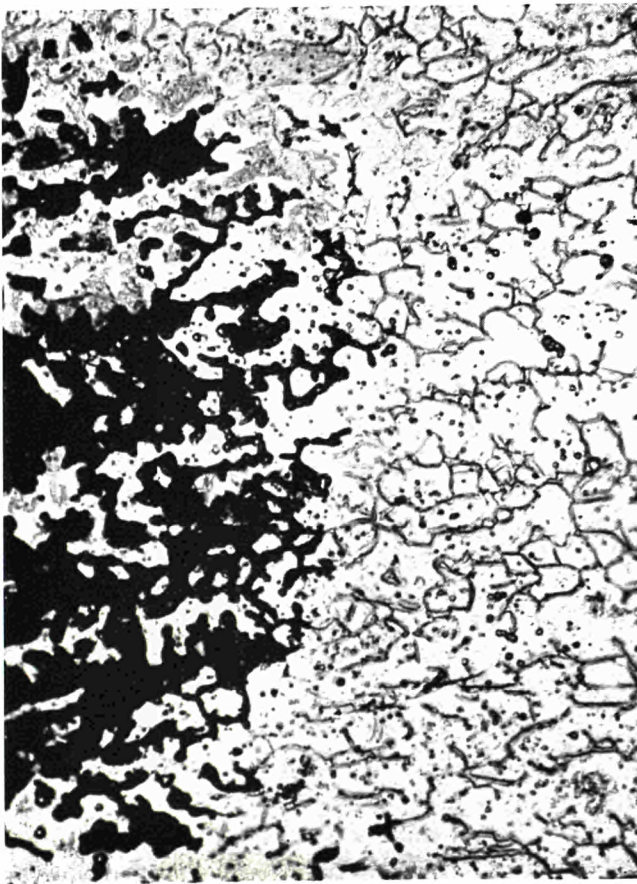


Fig. 3

δ -ferrite in 18-8 type steels contains around 28 % of chromium. In oxidizing conditions, this chromium enrichment assists the passivity of the δ -ferrite, and the corresponding loss of chromium from the austenite is not serious unless the ferrite content is high. But in reducing conditions, the chromium-rich phase is the *more* active, and one would certainly not recommend hydrochloric acid cleaning for welds containing any high-chromium δ -ferti.

Intervento del dott. A. COSTA

Abbiamo esaminato il problema degli acciai inossidabili con contenuto di ferrite fino al 4 % ed abbiamo notato un diverso comportamento nella prova di Huey a seconda del tipo di acciaio. I risultati che abbiamo ottenuto in una serie di prove sono stati i seguenti :

- L'acciaio AISI 304 non risente del contenuto in ferrite fino al 4 % nella prova Huey. I risultati ottenuti ai vari livelli di ferrite sono praticamente confrontabili fra loro.
- L'acciaio AISI 321, con tenori sempre limitati al 4 % come massimo, non risente dell'influenza del contenuto in ferrite, anzi si può dire che tale contenuto è benefico agli effetti della perdita di peso : si nota infatti una leggera diminuzione.

Viceversa negli acciai al molibdeno (tipo AISI 316), comprese le versioni al titanio ed a basso carbonio, abbiamo notato che, specialmente sulle provette sensibilizzate a 650 ° per due ore, le perdite di peso vengono triplicate rispetto a quelle ottenute sui materiali in condizioni analoghe esenti da ferrite.

Intervento del prof. L. MATTEOLI

Innanzitutto vorrei rispondere alla domanda del dott. Baker, il quale mi aveva chiesto l'ambiente di lavoro dell'acciaio nella saldatura della fig. 3. L'acciaio in questione era un acciaio 316 che era stato prelevato dalla sezione di neutralizzazione in un impianto per la produzione di dodecilbensolfonatosodico. Durante il funzionamento dell'impianto il tubo era percorso da una miscela formata da acido dodecilbensolfonico in fase di neutralizzazione con soda caustica al 15 %. Il pH durante il corso di questo trattamento variava da acido per un acido solforico : (pH = 1) fino ad un valore di 8 - 10 per soda.

Per quanto riguarda il resto della discussione, mi sembra che questa si sia spostata dalla saldatura all'effetto della ferrite negli acciai inossidabili in generale. È un problema assai dibattuto sul quale molto spesso ci troviamo a discutere, sia con gli utilizzatori, che con i produttori e gli operatori di saldatura. Abbiamo trovato, per esempio, delle specifiche che impongono che nell'acciaio inossidabile e nella saldatura sia contenuto meno dello 0,6 % di ferrite. Credo che sia difficile, con i mezzi che abbiamo oggi a disposizione (sia con il metodo magnetico, che con il metodo dei raggi X e con il metodo metallografico), poter fare una distinzione tra uno 0,6 % ed uno 0,5 % di ferrite.

Altri invece impongono un contenuto di ferrite inferiore al 10 od al 15 %. Quindi le cose sono ancora molto incerte e dibattute. Credo che, come diceva anche il dott. Costa, in certi casi la ferrite possa essere anche utile agli effetti della corrosione e bisognerà studiare, senza stabilire delle specifiche troppo rigide, caso per caso, ambiente per ambiente (corrosivo), la quantità di ferrite optimum, sia per le condizioni di saldatura che per le condizioni di corrosione in servizio.

Intervention de M. J. HOCHMANN

M. Beeker a posé une question assez dramatique : « Vaut-il mieux avoir des criques ou de la ferrite dans l'acier ? » Je lui répondrai qu'il y a encore une troisième solution possible : c'est l'emploi des électrodes qui font des dépôts purement austénitiques très riches en manganèse. Quelques mots sur la philosophie de ces différentes méthodes : il ne faut pas considérer la ferrite comme un ennemi de la résistance à la corrosion. On peut dire que, dans pas mal de cas, on peut fort bien s'accommoder d'une certaine quantité de ferrite et, si on craint une certaine hétérogénéité de structure entre la soudure et le métal de base, je répondrais que, de toute façon, qu'il y ait ou non de la ferrite, le métal de la soudure est, à composition égale, très différent du métal qui l'entoure. De toute façon, il y a une très grande hétérogénéité. La présence de ferrite n'est donc pas un facteur très important d'hétérogénéité supplémentaire. Dans pas mal de milieux, sauf le milieu nitrique, on peut fort bien s'accommoder de la ferrite. Mais il est bon, pour compenser l'action nocive éventuelle de la ferrite, en ce qui concerne la résistance à la corrosion générale, d'ajouter du molybdène. Il ne faut pas avoir peur d'avoir des constructions soudées hétérogènes (acier de base 304 et électrodes 304 au molybdène). Je ne crois pas qu'il faille craindre des actions de couples parce que la surface du cordon de soudure, d'une façon générale, est faible par rapport à la surface totale ; je ne crois donc pas que l'action de couples soit à craindre, lorsque le cordon de soudure est cathodique par rapport au métal de base.

Uniquement dans les milieux nitriques bouillants, la présence de la ferrite pourrait être dangereuse. A ce moment-là, le choix doit se porter sur la troisième solution : le choix des aciers purement austénitiques, à très forte teneur en manganèse, qui évite la fissilité.

M. J. HOCHMANN
Ingénieur en chef du centre de recherches
de la Compagnie des ateliers et forges de la Loire
Unieux (France)

Aciers inoxydables austénitiques à caractéristiques mécaniques améliorées

Introduction

On s'est beaucoup préoccupé, ces dernières années, de chercher les voies possibles conduisant à l'amélioration des propriétés mécaniques des aciers inoxydables austénitiques. On sait que, pour la plupart d'entre eux — en particulier pour les nuances du type 18 % de chrome, 10 % de nickel, à très basse teneur en carbone — il y avait là un point faible qui posait des problèmes dans les constructions d'appareils chaudronnés, surtout s'ils devaient travailler sous pression.

Un moyen simple et commode d'obtenir une amélioration de la limite d'élasticité, sans qu'il en résulte une modification quelconque des autres propriétés, consiste à introduire de l'azote dans l'acier.

L'introduction de cet élément a été réalisée depuis de nombreuses années notamment pendant la Seconde Guerre mondiale, dans le but de remplacer une partie du nickel, élément d'un approvisionnement difficile.

Des études ont été faites également à cette époque concernant l'addition de l'azote dans les aciers du type 18 - 8, à teneur en nickel normale, dans le but d'une amélioration des caractéristiques mécaniques. Il a été ainsi trouvé qu'une addition de 0,2 % d'azote permet d'augmenter la limite d'élasticité de 50 % environ, à température ambiante (1), (2). Mais il a fallu attendre une vingtaine d'années pour que les résultats obtenus aux laboratoires trouvent une application pratique. C'est à partir de 1962 que les aciers austénitiques à l'azote ont été lancés industriellement d'une façon simultanée en France, en Allemagne et en Angleterre notamment. Des travaux approfondis ont été faits sur ces aciers produits industriellement (3), (4), (5).

Il a été montré, dans des études récentes (6) et (7) que l'action de l'azote s'exerce depuis les très basses températures jusqu'aux températures élevées, même lorsque le fluage est déterminant. Il en résulte que son efficacité a un caractère assez général qui permet d'envisager l'emploi des nuances à l'azote pour des applications nombreuses et variées : industrie chimique, industrie cryogénique, récipient sous pression, etc. Un certain nombre d'ensembles chaudronnés importants ont été réalisés, ce qui permet déjà d'avoir acquis une expérience industrielle.

Nous nous proposons de rappeler ici les principaux résultats obtenus sur des coulées industrielles ayant des teneurs en azote ne dépassant pas 0,2 %. De plus, la voie ayant été ainsi ouverte, nous avons poursuivi nos études en essayant d'aller beaucoup plus loin et nous rendons compte des essais effectués sur des coulées expérimentales, comportant des teneurs en azote plus élevées. Pour pouvoir incorporer, dans un acier inoxydable austénitique, des quantités d'azote importantes, sous pression atmosphérique, il a été nécessaire de le faire par l'intermédiaire d'un nouveau « vecteur », la teneur en chrome n'étant plus suffisante, dès que l'on veut dépasser 0,2 % d'azote. Nous avons ainsi été amenés à introduire le manganèse.

Outre les essais mécaniques, nous donnerons des indications sur l'évolution structurale qui entraîne l'addition simultanée de manganèse et d'azote.

1 — Coulées industrielles à teneur en azote comprise entre 0,1 et 0,2 %

Les essais ont été effectués sur l'acier 18 Cr - 12 Ni et l'acier 17 Cr - 13 Ni - Mo tous deux à structure purement austénitique. Les éprouvettes ont été prélevées dans des tôles ou barres, obtenues dans des conditions industrielles. Le traitement thermique est constitué, pour toutes les coulées, par une hypertrempe à 1 150 °C.

1.1 Résistance mécanique

Les essais de traction ont été réalisés entre — 196 et 600 °C. Précisons tout de suite que les caractéristiques mécaniques autres que la limite d'élasticité varient peu lorsque la teneur en azote varie :

- la résistance à la traction est légèrement améliorée, l'augmentation maximale étant d'environ 20 % et à — 196 °C ;
- l'allongement et la striction restent toujours très élevés et ne présentent pas de variations significatives ;
- c'est l'amélioration de la limite d'élasticité qui constitue l'avantage principal des aciers à l'azote.

Les tableaux 1 et 2 rassemblent les résultats, et les variations, en fonction de la température d'essai, sont représentées sur les figures 2a et 2b.

Les deux séries de courbes mettent en évidence l'élévation de la limite d'élasticité lorsque la teneur en azote augmente. Cette élévation est d'autant plus grande que la température est plus basse. C'est ainsi, par exemple, que pour la coulée contenant 0,15 % d'azote, on constate que, par rapport à la coulée témoin sans addition d'azote, la limite d'élasticité est multipliée par :

2,9	à — 196 °C
2,5	à — 100 °C
1,6	à + 20 °C
1,5	à + 400 °C

Une deuxième constatation peut être faite en comparant les résultats obtenus sur les aciers avec molybdène et sans molybdène : à partir d'une teneur en azote de 0,15 %, l'action favorable du molybdène sur la limite d'élasticité, principalement aux basses températures, s'estompe; l'action de l'azote efface en grande partie celle du molybdène.

1.2 Résilience

Les mesures, effectuées avec des éprouvettes à entaille en U et en V, ont montré que, quelle que soit la teneur en azote, la résilience varie peu lorsque la température diminue. On n'a pas trouvé de valeurs inférieures à 10 kgm/cm², même dans le cas de coulées à 0,2 % d'azote, les éprouvettes étant prélevées en travers dans une tôle.

1.3 Résistance au fluage

Nous avons étudié l'influence de l'azote sur la résistance au fluage des aciers du type 17 Cr - 13 Ni au molybdène, contenant en outre de faibles quantités de bore. Cette partie de l'étude a été effectuée en prolongement de nos travaux antérieurs (8), (9) dans lesquels nous avons montré l'influence du bore sur le comportement au fluage des aciers dérivant du type 18 - 8. Rappelons que le fait d'introduire dans ces aciers des quantités très faibles de bore, de l'ordre

de 4 à 5 millièmes pour cent, contribue à améliorer les caractéristiques de fluage d'environ 20 %, tout en augmentant en même temps leur ductilité à chaud. Poursuivant nos recherches, plus spécialement sur les aciers dérivant du type 18-8 et contenant du molybdène, nous avons voulu étudier, comparativement à celle du bore, l'action de l'azote.

Les courbes de la figure 2c illustrent les résultats obtenus aux températures de 650 et 700 °C.

On peut résumer ainsi l'essentiel des constatations qui se dégagent de l'examen des courbes de rupture par fluage :

- en elle-même l'action de l'azote pour une teneur de 0,2 % semble avoir les mêmes conséquences que l'action du bore, du moins à 650 °C ; à 700 °C, la coulée de l'azote seul donne des résultats légèrement supérieurs (courbes 2 et 3 du graphique) ;
- l'action du bore et de l'azote est cumulative (courbe 4) et si l'on extrapole les résultats à 100 000 heures, on trouve une amélioration d'environ 80 % à 650 °C et 50 % à 700 °C, par rapport à la coulée témoin sans bore ni azote. Ajoutons que la bonne ductilité à chaud, qui caractérise ce type d'acier, est encore améliorée par l'addition d'azote.

1.4 Résistance à la corrosion

La résistance à la corrosion des aciers contenant 0,15 à 0,2 % d'azote est, très sensiblement, égale à celle des aciers à azote faible. Ainsi, avec une teneur en carbone inférieure à 0,03 %, aucune sensibilisation n'a été décelée avec des éprouvettes ayant subi un chauffage d'une heure à 650 - 700 °C avec des assemblages soudés non traités après soudage.

Les réactifs habituels tels qu'une solution sulfocuprique à 10 % d'acide sulfurique et 10 % de sulfate de cuivre à l'ébullition ou bien une solution bouillante d'acide nitrique à 65 %, ne provoquent aucune pénétration intergranulaire. Il semble même, et ceci a été déjà signalé par W.O. Binder et ses collaborateurs (10), que l'azote exerce un effet favorable sur la résistance intercrystalline des aciers du type 18-10. La perte en poids dans l'acide nitrique bouillant (essai Huey) est sensiblement égale à celle observée dans les aciers sans addition d'azote.

Dans le cas d'aciers du type 18-12 au molybdène, destinés souvent aux milieux sulfuriques, les températures et les concentrations maximales dans lesquelles ces aciers sont passifs, ne sont pas influencées par l'azote ; ces limites de concentration sont les suivantes :

15 %	à	20 °C
7,5 %	à	50 °C
2,5 %	à	80 °C

2 — Coulées expérimentales à teneur en azote supérieure à 0,2 %.

Après avoir établi l'influence d'une addition d'azote de l'ordre de 0,2 % sur les propriétés mécaniques des aciers inoxydables austénitiques, avec et sans molybdène depuis les très basses températures jusqu'à 700 °C environ, nous examinerons les conséquences d'additions plus importantes de cet élément.

Conservant une même composition chimique de base : 18 % de chrome et 10 % de nickel, l'azote a été incorporé en quantités croissantes jusqu'à 0,6 % dans des coulées expérimentales permettant d'obtenir des lingots de 15 kg.

Pour introduire d'aussi grandes quantités d'azote dans l'acier à la pression atmosphérique, il était indispensable de passer par l'intermédiaire d'un élément favorisant sa solubilité, à l'état liquide, la teneur en chrome maintenue à 18 % n'y suffisant plus. C'est ainsi qu'on a dû ajouter du manganèse en proportions massives.

L'étude a donc été réalisée sur des aciers contenant respectivement 1 %, 10 % et 20 % de

manganèse. Pour chacun d'eux on a exécuté des coulées sans additions d'azote afin d'examiner l'influence éventuelle du manganèse seul et de connaître les caractéristiques des aciers « témoins ». Les additions d'azote sont de 0,2 %, 0,4 % et 0,6 % et sont réparties, compte tenu des teneurs en manganèse comme l'indique le tableau ci-dessous.

Mn	N
10	0,2
10	0,4
20	0,4
20	0,6

Cet ensemble de coulées expérimentales, dont la composition chimique globale est indiquée dans le tableau 3, a donc permis d'étudier comparativement l'influence de l'azote à teneur en manganèse constante et également, pour une teneur en azote donnée (0,4 %), l'action complémentaire du manganèse.

Nous avons, là encore, exécuté des essais de traction à basses températures, à température ambiante, et à chaud. Les éprouvettes ont été prélevées dans des barres laminées, puis hyper-trempées à la température de 1 150 °C. Les résultats sont groupés dans le tableau 4. Sur la figure 3b sont représentées les variations de la limite d'élasticité en fonction de la température d'essai.

L'examen des résultats permet de faire les observations suivantes :

1° Si on considère les trois compositions sans addition d'azote et à teneurs en manganèse croissantes, on constate que la limite d'élasticité augmente en même temps que la teneur en manganèse. Cette augmentation, relativement faible à chaud et à température ambiante, est plus sensible à basses températures (graphique— fig. 3b).

La résilience, déterminée sur éprouvettes à entaille en V, a des valeurs semblables à température ambiante. A — 196 °C, en revanche, on constate qu'elle passe par un maximum pour la coulée à 10 % de manganèse.

L'influence du manganèse en l'absence d'azote a été étudiée micrographiquement dans l'acier hypertrempé. Il a été mis en évidence une action alphasgène indiscutable de cet élément, l'acier contenant 20 % de manganèse ayant environ 5 % de ferrite répartie sous forme de petits îlots aux joints des grains austénitiques. Ces résultats sont en accord avec ceux de Franks, Binder et Thompson (11) relatifs à l'étude systématique de la structure d'aciers au chrome, manganèse, nickel, contenant de l'azote.

Afin de connaître la composition chimique de ces îlots de ferrite delta, des dosages ponctuels ont été effectués à la microsonde de Castaing. Il a été trouvé, par rapport à l'austénite, un enrichissement en chrome, et un appauvrissement en nickel et en manganèse, comme le montrent les résultats suivants :

		Austénite	Ferrite
Chrome	%	17,5	25,1
Nickel	%	11,0	6,5
Manganèse	%	21,6	19,2

Ces résultats illustrent l'action très particulière du manganèse qui, tout en étant un élément alphasgène, ne se concentre pas préférentiellement dans la phase ferritique. Cette action se distingue de celle des éléments alphasgènes comme le chrome, le molybdène, le titane et le niobium par exemple.

C'est cette présence de ferrite delta qui explique probablement une certaine baisse de ductilité à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ de l'acier à 20 % de manganèse, sans azote.

2° Si on examine les coulées ayant respectivement 0,2 %, 0,4 % et 0,6 % d'azote, on constate (fig. 3b) que la limite d'élasticité augmente à toutes les températures d'essai, quand la teneur en azote croît. L'action favorable exercée par l'azote sur la limite d'élasticité se poursuit donc, dans l'ensemble, jusqu'à une teneur de 0,6 %.

La résilience conserve toujours des valeurs très élevées à la température ambiante, mais ces valeurs deviennent nulles à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour la coulée qui contient 0,6 % d'azote.

Si on considère maintenant les courbes qui représentent les variations de la limite d'élasticité en fonction de la teneur en azote pour chaque température (fig. 3a) on peut faire les observations suivantes :

— à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, la pente de la courbe diminue peu quand la teneur en azote augmente ; on atteint pour l'acier à 0,6 % d'azote une valeur très élevée, égale à 120 kg/mm^2 , mais on a vu que la résilience devient alors nulle ;

— à $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, la pente de la courbe diminue assez sensiblement, alors qu'à la température ambiante, il semble que la courbe tende vers une asymptote au delà de 0,4 % d'azote ;

— à $+400\text{ }^{\circ}\text{C}$, on a une droite : la limite d'élasticité est proportionnelle à la teneur en azote.

Ainsi, sauf pour cette dernière température, il n'apparaît pas très avantageux d'ajouter une quantité d'azote supérieure à 0,4 %.

Remarquons d'autre part que la variation de la teneur en manganèse ne modifie pas les résultats des essais de traction avec des teneurs en azote constantes, comprises entre 0,2 et 0,6 % (comparaison entre les aciers E et F). Les valeurs de résilience, à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ par contre, diminuent notablement, passant de $13,5$ à 5 kg/cm^2 , lorsque la teneur en manganèse augmente de 10 à 20 %.

Pour essayer d'expliquer ces différents résultats, des examens micrographiques ont été effectués sur des échantillons de chacun des aciers précédemment cités, à l'état hyperefflué ; une étude au microscope électronique a permis de montrer le mécanisme d'action de l'azote aux plus fortes teneurs, c'est-à-dire 0,6 %.

La stabilisation de la structure austénitique par addition d'azote a été vérifiée ; toutefois, en l'absence de carbone, il faut atteindre des valeurs assez élevées puisque avec 20 % de manganèse et 0,4 % d'azote, une phase ferritique existe encore sous forme de très fins ilots répartis d'une manière assez homogène aux joints des grains d'austénite. La présence de cette phase ferritique intergranulaire est sans doute à l'origine de l'abaissement de la valeur de la résilience pour cet acier aux plus basses températures.

En ce qui concerne les précipités non dissous à $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$, il ne semble pas que l'azote ait une grande influence ; signalons toutefois qu'au-dessous de 0,4 %, et surtout pour une teneur en manganèse égale à 10 %, il semble que la quantité de précipités non dissous soit un peu plus importante, et qu'il y ait donc quelques nitrures non solubles à haute température.

D'autre part, les coulées à 0,6 % d'azote, qui sont très fragiles à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, sont caractérisées par la présence d'une précipitation intergranulaire, même à l'état hyperefflué. L'examen direct des cassures des éprouvettes de résilience à basse température au microscope électronique, grâce à la technique de microfractographie, a permis de montrer que la fragilisation était essentiellement du type intergranulaire, et que le joint semblait être fragilisé de deux manières :

a) par une précipitation relativement fine identifiée par microdiffraction électronique localisée comme des nitrures mixtes de chrome et de manganèse du type (Mn Cr)₃N (voir micrographie n° 4a) ;

b) par une ségrégation d'azote entraînant une modification de la forme des joints de grain, analogue au phénomène constaté par Plateau, Henry, Crussard (12) dans le cas d'un nickel technique ou d'un alliage fer-oxygène. Cette ségrégation entraîne une fragilisation intrinsèque du joint de grain, qui se rompt sans aucune déformation. La micrographie n° 4b montre l'as-

pect de telles zones intergranulaires, les stries visibles sur cette micrographie sont liées à l'adsorption de l'azote suivant certaines directions du joint.

Ainsi, pour des teneurs en azote de 0,6 %, apparaît une fragilisation à basse température ; cette fragilisation de type intergranulaire est liée, d'une part, à une précipitation de nitrures mixtes de chrome et de manganèse, d'autre part, à une ségrégation d'azote aux joints des grains.

Conclusion

L'addition d'environ 0,2 % d'azote dans les aciers inoxydables austénitiques du type 18-10, contenant ou non du molybdène, provoque une amélioration importante de leur limite d'élasticité, dans des proportions d'autant plus grandes que la température est plus basse.

Dans des aciers dérivant du type 18 - 10 au molybdène, contenant de petites quantités de bore, on a mis en évidence l'action efficace de 0,2 % d'azote sur la résistance au fluage à 650 et 700 °C.

Ces résultats, d'un intérêt pratique indéniable, sont obtenus sans modifier aucune des propriétés spécifiques des aciers inoxydables austénitiques :

- la résistance à la corrosion dans les réactifs chimiques typiques n'est pas diminuée ;
- les conditions de mise en œuvre ne présentent pas de difficultés supplémentaires en présence d'azote. Les opérations de soudage, en particulier, s'effectuent de la même manière qu'avec les aciers inoxydables austénitiques ordinaires, qu'il s'agisse de construction pour l'industrie chimique ou pour l'industrie cryogénique.

L'étude, à l'échelle du laboratoire, de l'amélioration des caractéristiques mécaniques, par un nouvel accroissement de la teneur en azote, rendue possible avec l'incorporation de quantités massives de manganèse, permet d'espérer, dans un proche avenir, d'aboutir à un matériau supérieur. Cette étude a montré l'avantage présenté par un acier contenant 0,4 % d'azote. Il sera probablement très difficile d'aller au delà de cette teneur, sans qu'il en résulte une détérioration d'autres propriétés de l'acier.

Il reste d'autres possibilités pour les aciers stabilisés au titane ou au niobium : ce sont celles, décrites par Bungardt et ses collaborateurs, permettant, grâce à l'addition d'azote, d'élever la température de recristallisation et de pouvoir ainsi profiter d'un écrouissage partiel sur des tôles laminées à chaud.

De quelque manière que ce soit, l'azote jouera un rôle vraiment intéressant dans les aciers inoxydables d'aujourd'hui et de demain.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Ets J. Holtzer (intégré depuis lors dans la Compagnie des Ateliers et Forges de la Loire). Dépôt accepté par l'Académie des sciences le lundi 10 novembre 1941 et enregistré sous le n° 11.806.
- (2) L. Colombier, J. Hochmann : Aciers inoxydables - Aciers réfractaires, Dunod Paris - 1^{re} édition 1955 - p. 91. 2^e édition 1965 - pp. 82-84.
- (3) H. Jesper, W. Wessling : Neue nichtrostende Stähle für den chemischen Apparatebau, Werkstoffe und Korrosion Vol. 16 Juin 1965 - pp. 453-64.
- (4) N. Llewellyn, B. Grawshaw : Iron and Steel 1965 Juni S. 330/33.
- (5) J.I. Morley, Mc William : Double strength stainless steel plate - Engineering Materials and Design - Vol. 8 Sept. 1965 pp. 626 - 630.
- (6) J. Bourrat, J. Demestre, A. Mercier, G. Remy : Aciers inoxydables austénitiques à limite élastique améliorée. Communication présentée aux Journées d'automne de la Société française de métallurgie - Paris octobre 1966. A paraître - Revue de Métallurgie - Déc. 1967.
- (7) A. Mercier, R. Lévêque, G. Remy : Influence de l'azote sur les caractéristiques de fluage des aciers dérivant du type 18-8 au molybdène. Communication présentée aux Journées d'automne de la Société française de Métallurgie - Paris octobre 1966 - A paraître - Revue de Métallurgie - Déc. 1967.
- (8) A. Mercier, J. Hochmann : Influence de très faibles teneurs en bore sur la résistance au fluage des aciers dérivant du type 18-8, Revue de Métallurgie, juillet - août 1962, pp. 651-660.
- (9) G. Henry, A. Mercier, J. Plateau, J. Hochmann : Influence de faibles additions de bore sur la résistance au fluage et la structure micrographique d'aciers dérivant du type 18-10. Revue de Métallurgie - décembre 1963 pp. 1221-1232.
- (10) W.O. Binder, C.M. Brown, R. Franks : Résistance to sensitization of austenitic chromium-nickel steels of 0,03 % max. carbon content. Transactions of ASM - Vol. 41 1949 pp. 1301 - 1370.
- (11) R. Franks, W.O. Binder, J. Thompson : Austenitic chromium-manganèse-nickel steels containing nitrogen. Transactions of ASM Vol. 47 (1955) pp. 231-266.
- (12) C. Crussard, J. Plateau, G. Henry : Etude des mécanismes de fragilité intergranulaire - IV^e Colloque de Métallurgie - (Juin 1960) - Centre d'études nucléaires de Saclay pp. 7-21.
- (13) K. Bungardt, G. Lennartz, R. Oppenheim : Einfluß von Stickstoff auf die Eigenschaften austenitischer Chrom-Nickel und Chrom-Nickel-Molybdän (Kupfer) - Stähle pp. 71-90, D.E.W. Technische Berichte, 1967, Heft 2.

Tableau 1

Limite d'élasticité d'aciers du type 18 Cr - 12 Ni, à teneur en carbone inférieure à 0,030 % et à diverses teneurs en azote.

Prélèvement des éprouvettes	Teneur en azote %	Limite d'élasticité — E 0.2 (kg/mm ²) à la température de								
		—196 °C	—150 °C	—100 °C	—50 °C	+ 20 °C	+100 °C	+200 °C	+ 400 °C	+ 600 °C
Tôle e = 19 mm	0,027	24	17	20	22,5	18,5	15	—	10,5	9,5
Tôle e = 30 mm	0,140	62	—	45,5	—	26	—	16	13	10,5
Tôle e = 15 mm	0,150	69	58,5	49	41	30,5	22,5	19	16	12,5
Tôle e = 20 mm	0,200	80	—	57	—	32	—	21,5	—	—

Tableau 2

Limite d'élasticité d'aciers du type **17 Cr - 13 Ni s-Mo**, à teneur en carbone inférieure à 0,030 % et à diverses teneurs en azote.

Prélèvement des éprouvettes	Teneur en azote %	Limite d'élasticité — E 0.2 (kg/mm ²) à la température de						
		- 196 °C	- 150 °C	- 100 °C	+ 20 °C	+ 200 °C	+ 400 °C	+ 600 °C
Tôle e = 20 mm	0,055	58	51	43,5	25	16	13,5	—
Tôle e = 53 mm	0,120	69	58	47	28	18,5	15	13
Tôle e = 36 mm	0,150	72	60	50	29	19,5	15,5	14
Barre \varnothing 25 mm	0,210	81	66,5	51,5	32	20,5	17	15,5

Tableau 3

Composition chimique.

Repère	C	Mn	Cr	Ni	Azote
A	0,024	1,09	18,0	10,7	0,013
B	0,027	9,3	18,2	10,7	0,016
C	0,019	20,2	18,2	10,7	0,016
D	0,024	9,2	17,8	10,6	0,205
E	0,024	9,8	18,2	10,7	0,385
F	0,028	20,2	18,0	10,6	0,410
G	0,016	20,3	18,3	10,7	0,600

Tableau 4

Caractéristiques mécaniques

Re- père	- 196 °C			- 100 °C		+ 20 °C			+ 200 °C		+ 400 °C	
	E 0.2 kg/mm ²	R kg/mm ²	KCV kgm/mm ²	E 0.2 kg/mm ²	R kg/mm ²	E 0.2 kg/mm ²	R kg/mm ²	KCV kgm/km ²	E 0.2 kg/mm ²	R kg/mm ²	E 0.2 kg/mm ²	R kg/mm ²
A	22,4	138	18,2-18,9 17,2	19,6	100,2	17,6	53,5	23,6-25,6 25,9	12,6	40,1	10,1	38,7
B	30,3	104,2	25,2-27,7 25,6	29,2	76,2	18,6	51,9	26,2-26,2 26,2	12,7	40,4	10,9	38,9
C	46,5	108,3	14,1-13,5 13,8	30,5	75,9	21,0	52,5	25,2-24,6 23,6	16,0	44,1	14,6	41,2
D	71,4	132,8	15,8-14,5 14,8	49,3	91,4	30,2	64,2	29,7-32 29,7	18,6	51,0	15,7	49,8
E	88,2	160,4	13,5-13,5 13,8	67,3	104,8	39,3	76,6	34,9-32,9 34,0	24,6	65,5	21,7	58,2
F	—	—	5,5-4,0 5,3	66,2	104,3	40,1	77,0	30,8-31 30,2	22,5	60,4	21,0	57,0
G	121,1	152,4	1,3-0,9 0,9	75,4	116,8	41,9	83,0	32,4-33,4 32,0	28,4	68,6	26,9	63,2

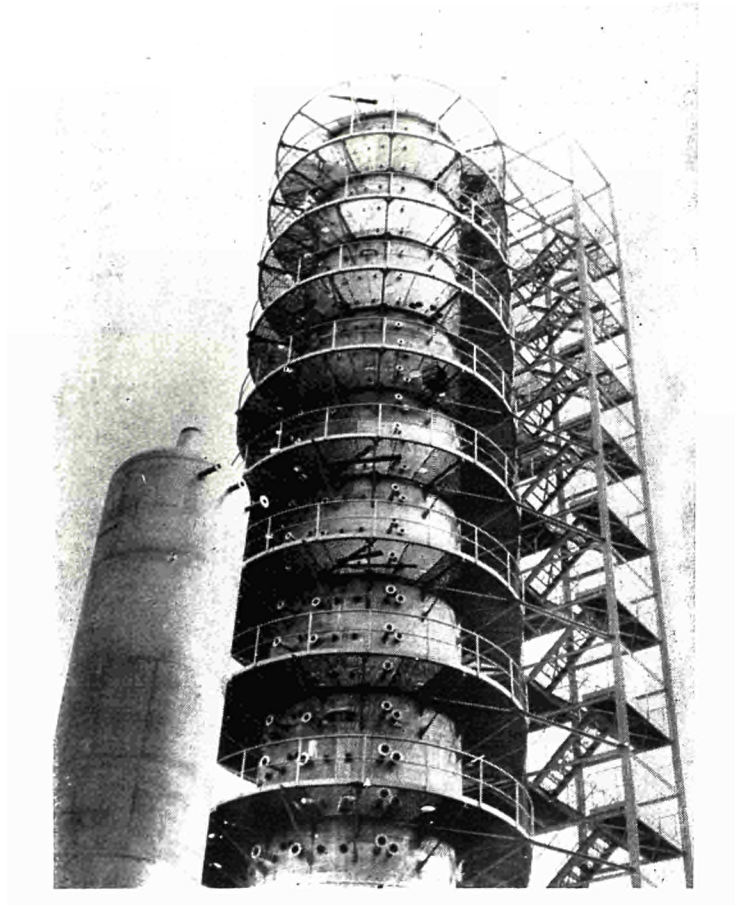


Fig. 1 — Colonne de fabrication d'acide nitrique :

Hauteur : 38 m
Diamètre : 4,6 m
Poids : 125 tonnes
Épaisseur de la tôle : 16 mm

ACIER du Type 18-10 à l'AZOTE

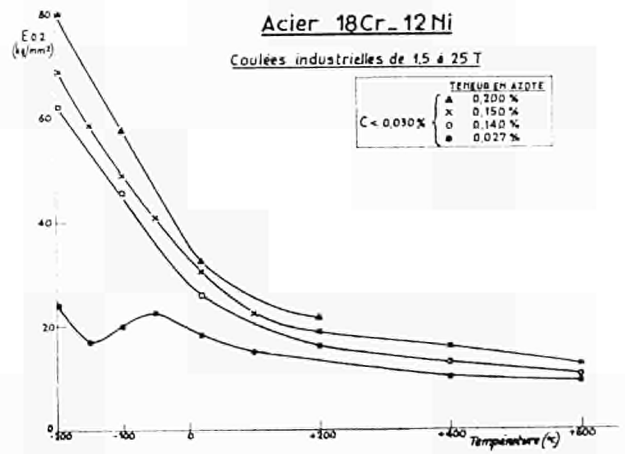


Fig. 2a

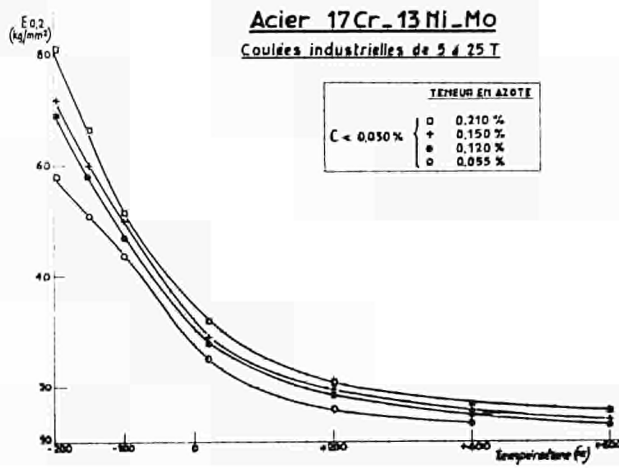


Fig. 2b

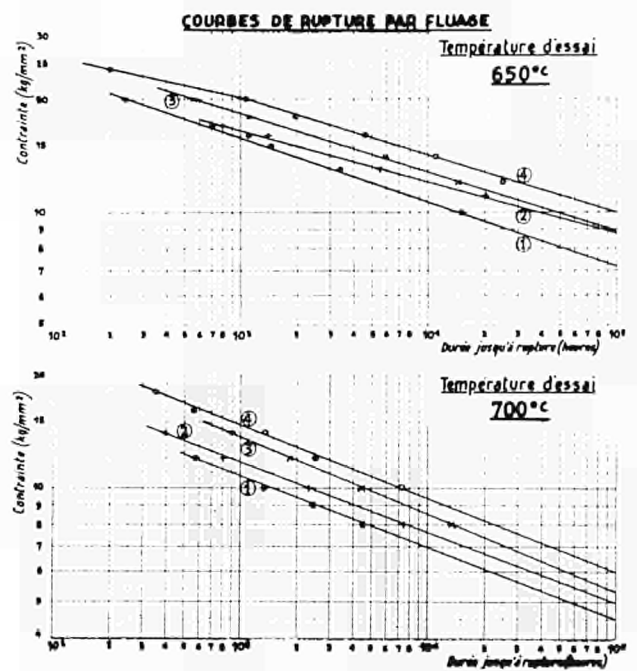


Fig. 2c

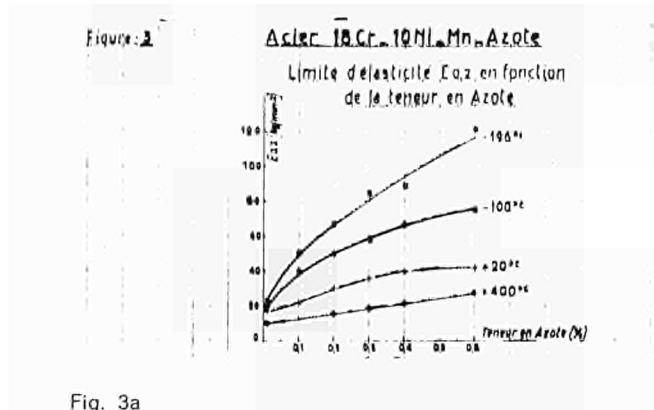


Fig. 3a

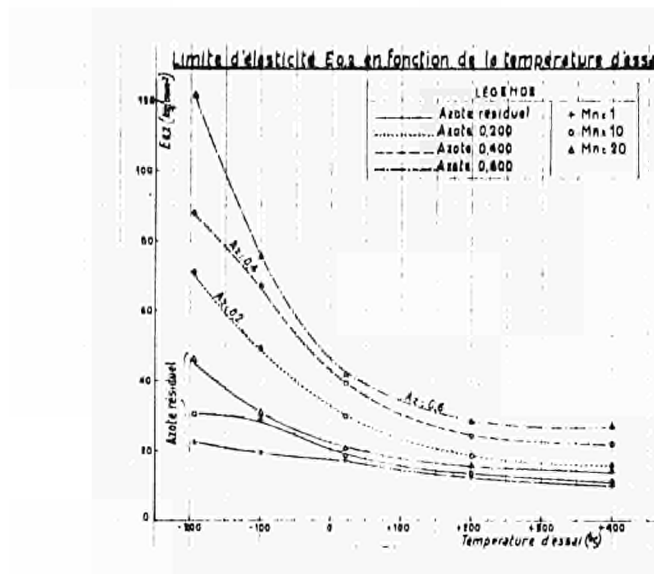
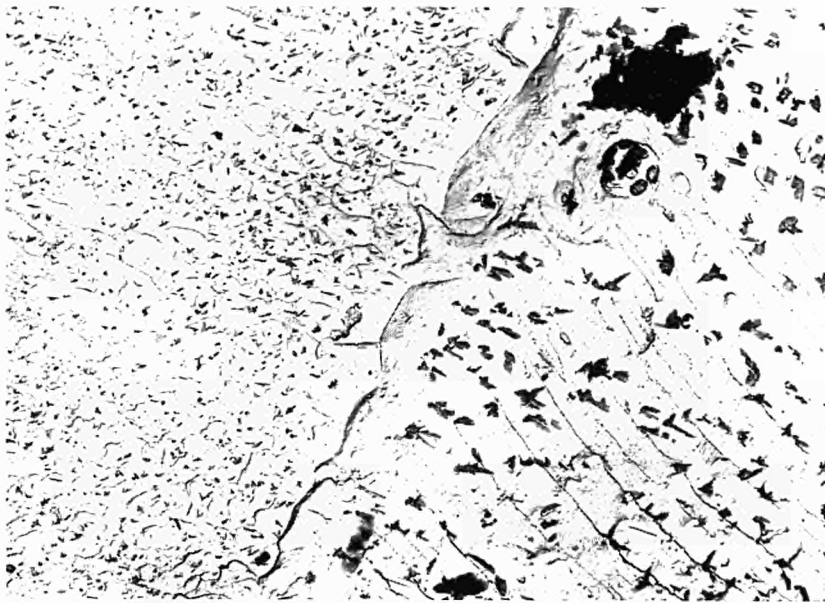


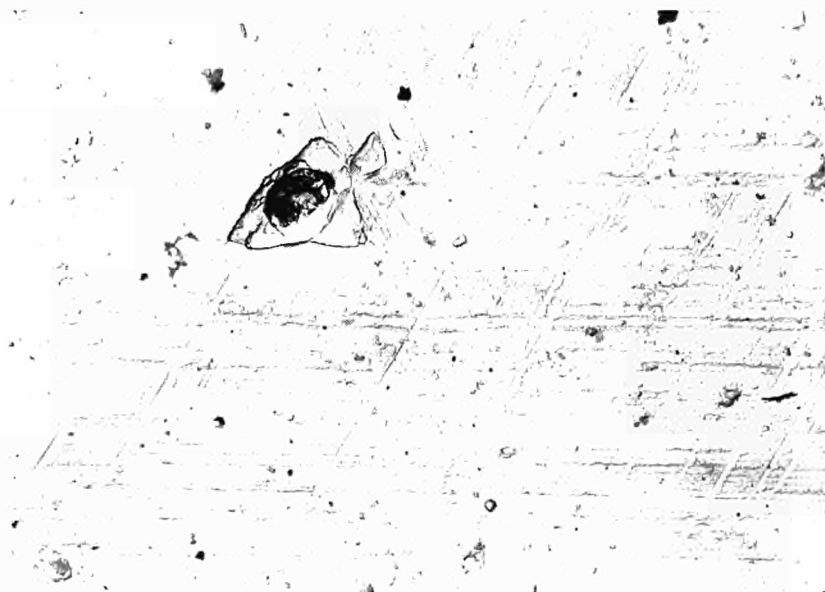
Fig. 3b



× 4 000

Fig. 4a — Mn = 20 % - N₂ = 0,6 % - Rupture à —196 °C - Zone intergranulaire avec précipitation de nitrures du type (Cr - Mn)₃ N

Fig. 4b — Mn = 20 % - N₂ = 0,6 % - Rupture à —196 °C - Zone intergranulaire fragile avec des stries résultant de la ségrégation aux joints de l'azote



× 4 000

Mr W. LUMB
Development Officer
Product Development Division
International Nickel Limited
London (Great Britain)

Mr R. C. GIBSON
Supervisor of the Nickel Alloys
Section at the Paul D. Merica
Research Laboratory
International Nickel Inc.
New York (USA)

Stainless steels with a microduplex structure

Introduction

Isolated examples of "superplasticity" in metals (i.e., the ability of a metal to elongate to an exceptional extent without occurrence of "necking") were reported many years ago, but it was not until about 1962 that metallurgists began to examine the phenomenon in detail. Since then, both academic and industrial organizations have given considerable attention to superplasticity (1-9), mainly with the aim of elucidating its mechanism. Several alloy systems have been studied, including the tin-bismuth, tin-antimony and lead-tin systems, but the 80% - zinc-20% -aluminium alloy has attracted most attention.

As a result of this work, and that conducted by International Nickel, it became apparent that, to obtain superplastic elongations, the structure has to be extremely fine-grain. (1,3-8) This fine-grain structure can, it has been shown, be stabilized at the test temperature by the presence of a second phase (6, 9), and the term "microduplex" has been used to describe the fine-grain two-phase structure resulting from such stabilization.

The influence of a microduplex structure on slow-strain-rate hot-deformability (as revealed by the hot tensile test) has been studied, but no data were available on its effects on other properties. The test programme reported in this paper was undertaken, therefore, to establish data on the hot-workability, tensile, impact and fatigue properties, weldability and corrosion-resistance of the stainless-steel compositions which has been found to be capable of exhibiting superplasticity in previous research. (6)

Preparation of experimental alloys

The steels for study were prepared either from virgin raw materials by vacuum induction melting, or from virgin raw materials and ferro-alloys by air induction melting. The vacuum melts were deoxidized using carbon and aluminium, and the air melts using manganese, silicon, calcium and aluminium. The steels were cast into ingots 14 kg in weight and 100 mm square, 68 kg in weight and 150 mm square, or 360 kg in the as-forged condition. The billets were hammer forged and rolled to 16-mm-thick plate and to strip of various thicknesses.

A two-high reversing mill equipped with 500-mm-diameter flat rolls was used for hot-rolling trials. The mill was powered by a 375-hp motor, and had a maximum separating force of 1,200,000 lb. Load cells attached to the screw-down equipment on each side of the mill enabled the roll-separation force to be recorded. Extrusion experiments were carried out on a 750-ton horizontal press, using 90-mm-diameter billets in the as-forged condition. The billets were extruded to 22 mm diameter, using flat dies and applying glass lubricant to the billet and in front of the die, and extrusion pressures were monitored on a high-speed recorder.

Experimental results

Superplasticity

Research on the phenomenon of high-temperature superplasticity in two-phase nickel-iron-chromium alloys has already been reported. (6) The high-temperature tensile properties of two of the duplex stainless steels included in that research are set out in detail in table 1. Tensile specimens were taken from (1) 16-mm-square bar stock hot worked from 1 200 °C, or (2) 10-mm-square cold-rolled rod from the hot-worked bar stock.

Metallographic examination revealed that the steels were essentially ferritic in the hot-worked condition, and that heating to the tensile-test temperature caused appreciable austenite precipitation. Fig. 1 shows the microstructure after heating to the test temperature. Fig. 1 and the data in table 1 demonstrate that the material cold-worked prior to heating has the finer microstructure, and that the finer structure is associated with greater superplasticity.

The results in table 1 also indicate that the finer structure reduced hot tensile strength. In this context it was found that the finer-grain cold-worked steels, though deformed at a higher strain rate (which would be expected to increase their tensile strength), exhibited much the same levels of strength as the coarser hot-worked steels. It is reasonable, therefore, to expect that superplastic tendencies (as reflected in high elongations and low strengths) will be enhanced by those processing steps which provide the finest-grain stable duplex microstructures at the test temperature. The desired fine grain stable microstructure has been shown to result from one finely dispersed phase impeding grain growth in the other, and vice versa.

Room temperature strength and toughness

Data illustrating the room-temperature tensile properties and impact strength of a typical stainless steel with a microduplex structure are listed in table 2. The data also show the influence of annealing temperature and microstructure (the grain size was varied by varying the amounts of hot reduction employed in producing the three sizes of plate). Both 0.2 % proof stress and impact strength increased as a result of the greater structural refinement obtained with increase in the amount of hot reduction at 925 °C. The microstructure of the 8-mm plate annealed at 925 °C (fig. 2A) was considerably finer than that of similarly annealed 16-mm plate (see fig. 2B), the average austenite separation (mean free path) being equal to the austenite spacing. A similar variation in structural size was also observed in material annealed at 815 °C, and it is noteworthy that the strengths of 815 °C annealed specimens was higher than that of specimens annealed at 925 °C. As shown in the comparison in table 2, both the 0.2 % proof stress and ultimate strength of the experimental microduplex stainless steel are superior to those of standard grades of ferritic and austenitic stainless steel.

In addition to austenite spacing and ferrite grain-size, austenite morphology and volume fraction have a substantial influence on mechanical properties. In fig. 3 the 0.2 % proof stress and impact strength of a steel containing carbon 0.05, chromium 25, titanium 0.6, per cent, are plotted as a function of nickel content. As would be expected from known phase-equilibrium data, the volume fraction of austenite, and the chromium and nickel contents of the ferrite and austenite phases, increase with increase in the nickel content of the steel. Consequently the 0.2 % proof stress decreases, and impact strength increases, with rise in nickel content, as is shown in fig. 3. The decrease in strength associated with increase in the proportion of austenite present is also illustrated in fig. 4, which relates the 0.2 % proof stress of a series of vacuum-melted steels containing chromium 25-26, nickel 6-7, carbon 0.02-0.45, titanium 0.15-0.6 per cent, to the volume per cent of austenite phase present after annealing at 925 °C. It can be seen that strength is optimum when both phases are present as a microduplex structure. Failure to dissolve all the austenite during the hot-working operation has (as can also be seen in fig. 4) an

adverse effect on the proof stress of one heat. In the alloys to which fig. 4 relates, titanium and carbon were varied within the limits dictated by satisfactory hot-workability (hot-workability is discussed below), and titanium has, as expected from its ferrite-stabilizing characteristics, the effect of increasing strength and reducing toughness.

The results referred to above show that the fraction and morphology of the dispersed austenite phase in the microduplex structure influence the properties of the experimental stainless steels substantially. Fig. 5 demonstrates that the stability of the austenite phase is also important. The data were derived from tests on a series of alloys with nickel and chromium contents adjusted to ensure that they were centrally located in the two-phase region on annealing at 925 °C. Magnetic measurements revealed that, at low alloy-element levels, much of the austenite transformed to martensite, in annealed as well as in cold-worked material. At alloy levels higher than 23 % chromium and 5.2 % nickel, however, austenite/martensite transformation occurred during cold working, but not after annealing, even when the specimen was subsequently cooled to the temperature of liquid nitrogen (—196 °C). Fig. 5 also shows that the impact strength of annealed stock increases substantially at alloying contents greater than 23 % chromium and 5.2 % nickel, probably due to the presence of austenite and the beneficial effect to nickel on the toughness of the ferrite matrix. The decrease in toughness at still higher alloying contents may be attributable to the decrease in ferrite toughness as a result of precipitation. (10) Despite the variation of toughness with composition, the hardness of the alloys showed no particular trend, and fell between 200 and 214 BMN.

These studies of the effect of composition on mechanical properties suggested that, for optimum results, the steel should contain about 26 % chromium and 6.5 % nickel. (Two-phase steels containing about 26 per cent chromium and 6 per cent nickel are already commercially available, but none of these is characterized by a microduplex structure.) Tests to develop fatigue and corrosion data were therefore conducted on steels of this composition.

The work-hardening response of the microduplex structure is generally greater than that of a single-phase ferritic structure of the same overall alloying content. Fig. 6 illustrates (1) the effect of cold reduction on 0.2 % proof stress, and (2) the lower strengths obtained by cold working the same steel in the 1 200 °C annealed fully-ferritic condition. Behaviour during wire drawing was similar and alloys with microduplex structure were readily drawn to a 97.5 % reduction-in area without intermediate annealing, and wire so produced has an ultimate strength of 185 kg/mm²—(fully-ferritic material exhibited a strength of only 100 kg/mm²).

Fatigue strength

Fatigue tests established that the endurance limit of 26 % chromium - 6.5 % nickel composition in the microduplex condition was higher than that of coarse-grain fully-ferritic steel of the same composition. The endurance limit was clearly defined, and followed the behaviour of ferritic rather than austenitic steels. In table 3, which sets out comparative fatigue data for the microduplex stainless steel and typical standard ferritic and austenitic grades of stainless steel, the superiority of the microduplex stainless steel is evident, both in terms of absolute endurance limit and of endurance-limit/ultimate-strength ratio.

Welding

The microduplex stainless steel appears to possess satisfactory weldability. Welds made in annealed plate and strip have exhibited mechanical properties exceeding those of the parent metal, and the steel has been welded by the T.I.G., M.I.G. short-arc and coated-electrode processes, using either matching filler wire or commercial rods such as ER 312 and ER 349.

As would be anticipated, the heat-affected zone was fully ferritic, but could be made two-phase (though not microduplex) by post-weld annealing.

Corrosion resistance

Panel specimens of microduplex 26 % chromium-6.5% nickel stainless steel have been exposed to a marine atmosphere on a test lot from the ocean at Kure Beach, North Carolina. After 9 months' exposure the appearance of the steel was at least as good as that of standard grades of austenitic stainless steel exposed to the same environment, and welded panels showed no evidence of heat-affected-zone attack. A length of seven-strand cable made from 0.020-in.-diameter (0.5-mm-diameter) cold-rolled wire produced from different vacuum-melted heats has shown excellent resistance to crevice corrosion in sea-water, and 6 months' immersion in low-velocity sea-water produced no corrosive attack.

In stress-corrosion-cracking tests in which U-bend specimens of annealed 26 % chromium-6.5 % nickel steel, 17 % chromium stainless steel and Type 304 (18-10) chromium-nickel stainless steel were exposed to 3 % or 28 % NaCl solutions at 95 °C, and also to the vapour above the solution, neither the experimental steel nor the 17 % chromium steel cracked, whereas the Type 304 stainless steel cracked in the vapour above both solutions after 3-6 days' exposure. All the samples of the experimental stainless steel cracked in flowing 42 % MgCl₂ after about the same period of exposure as Type 304 steel.

Hot workability

The technical literature abounds with warnings about the poor hot-working qualities of two-phase stainless steels. Initially it was thought that production of stainless steels having a microduplex structure would pose the same hot-working difficulties. The poor hot-workability of two-phase steels has been attributed to the difference between the mechanical properties of the ferrite and austenite present, (11-12) and many patents and technical papers have been devoted to study of the precise composition and heat-treatment necessary to avoid the formation of austenite in ferritic steels and vice versa. (13-14) Nevertheless, these hot-working problems and the consequent low ingot yield have tended to limit the use of duplex grades of stainless steel mainly to welding electrodes (15), though a number of steels containing molybdenum or molybdenum and copper have been developed principally for their corrosion resistance. (15-18)

The present study has demonstrated that, when carbon is controlled appropriately (using carbide formers such as titanium), hot working microduplex stainless steels to sound plate and bar stock presents no difficulty. Initial hot working (forging or rolling) was begun at either 1 260 °C or 1 200 °C, and subsequent hot working (by rolling or extrusion) was commenced at temperatures ranging from 1 200 °C to 925 °C.

The relationship between carbon content and rolling load and occurrence of cracking during hot rolling of plate in the 25 % chromium-6 % nickel steel is shown in fig. 7. Starting at 1 200 °C, 100-mm-square 14-kg ingots were reduced to 75-mm-square section in four phases, and then rolled to a thickness of 25 mm without reheating. Rolling loads increased with increase in carbon content, because of the greater amounts of austenite present at 925 °C in the higher-carbon heats. Edge cracking was observed at carbon contents down to as low as 0.038 %, and increased in severity with rise in carbon content. The borderline between susceptibility to and freedom from cracking was placed at 0.03 % carbon, but as shown in fig. 8, when titanium was added (in an amount equivalent to 4 (% C - 0.03 %)), no edge cracking occurred during rolling of plate. Fig. 9 illustrates the propagation of edge cracks in the microstructure of the titanium-

free 0.038 % carbon heat. The cellular precipitate at the austenite-ferrite interphase boundaries, through which the cracks are propagated, has been identified by electron diffraction as $Cr_{23}C_6$. (21) When titanium is added, it combines with carbon to form relatively stable randomly-distributed titanium-carbide particles, greatly limiting the amount of brittle $Cr_{23}C_6$ which can form at the ferrite/austenite interphase boundaries, and so enabling hot-deformation of the two-phase structure to proceed without fracture. When the combination of nickel, chromium, carbon and titanium is such as to result in the steel's being completely ferritic at initial hot-working temperatures of 1 200-1 260 °C, hot-working problems of this sort are circumvented by the absence of ferrite/austenite boundaries. Dissolution of the maximum amount of austenite at the initial working temperature results in improved room-temperature mechanical properties.

In tests to gain information on the hot-workability of ingots, 150-and 200-mm-square ingots were easily converted to plate, bar and strip by hammer forging and rolling, provided that carbon contents were controlled, as mentioned previously. The wrought product has the desired microduplex structure. Examination of macroetched sections from intermediate billets produced from the 300-mm-square ingots revealed no pattern of segregation or porosity. A number of insulated-mould castings, produced under conditions simulating the cooling rates of ingots more than 1,100-mm-square, were examined in cross section. The structure was uniform from edge to centre, and theoretical calculations confirmed that an ingot of this size would be essentially homogenized and equilibrated during initial cooling.

Comparison of the hot-working characteristics of the experimental steels with those of existing stainless steels showed that roll forces and extrusion pressures (see fig. 10 and 11) were similar to those for Type 430 (17 % chromium) steel, and considerably less than those for Type 304 (18-10 chromium-nickel) stainless steel. It is significant that the experimental steels, despite their being a mixture of ferrite and austenite phases, possess the good hot-workability of an all-ferritic steel (Type 430). The microduplex steel was extruded at 980 °C with a flow stress equal to that associated with the extrusion of Type 304 steel at 1 200 °C.

Discussion

The fine-grain two-phase microduplex structure which gives rise to superplasticity in stainless steels has been shown also to result in potentially useful mechanical and corrosion-resisting properties. Indeed, their high impact strength and fatigue resistance (and probably their high strength and possibly their good atmospheric resistance and chloride stress-corrosion resistance) appear to be characteristics of the microduplex structure itself. One of their most unusual features is that they combine many of the best attributes of their component phases. The present study had demonstrated that two-phase stainless steels can be readily hot worked provided that carbon is controlled, and research (21) has indicated that the mechanism of this effect involves control of inter-phase precipitation of $Cr_{23}C_6$. Good workability can be developed in ingots ranging in size from 100 × 100 mm to at least 300 × 300 mm, and it is apparent from the data already established that the desirable fine-grain two-phase structure can be obtained without difficulty also in larger ingots.

The laboratory findings relating to workability and properties need to be confirmed on a commercial basis, but it is confidently expected that the required microduplex structure and concomitant properties will be exhibited also by commercial heats. The 26 % chromium-6.5 % nickel stainless steel offers an attractive range of properties, and, though its ability to deform superplastically cannot at present be used to practical advantage, it is suitable for applications requiring both high strength and corrosion resistance. Its good hot-and cold-workability will enable it to be readily produced in all standard forms (including tubing, sheet, strip, plate, rod, wire and extruded sections), and its excellent mechanical properties are achieved without recourse to complicated and expensive heat-treatment cycles. It should prove useful as a structural material for such applications as hopper cars, petroleum tankers, cargo containers, chemical plant, light poles, highway bridges, etc.

Conclusions

1. It has been shown that, when processed to have a microduplex structure, duplex stainless steels offer:
 - a) an attractive combination of mechanical properties and corrosion resistance; and
 - b) the ability to deform superplastically in the temperature range 870-985 °C.
2. Two-phase stainless steels can be readily hot worked provided that carbon is maintained below 0.03 % or titanium is added such that $Ti \geq 4(\%C-0.03)$. Stainless steels of this type can also be readily cold worked by rolling and wire drawing.
3. The microduplex structure has been satisfactorily produced in ingots up to at least 12 in. \times 12 in. (300 mm \times 300 mm) in size, and larger ingots are also expected to be capable of developing this structure.
4. The recommended processing cycles are those that produce the finest microstructure in the finished material. It has been shown that superplastic extension and concomitant properties increase with increase in the fineness of the microduplex structure.

Acknowledgements

The work leading to the development of stainless steels with microduplex structures was carried out in the U.S.A. at the Paul D. Merica Research Laboratory of International Nickel Inc., and the assistance of my colleagues at that Laboratory in providing the data on which this paper is based, is gratefully acknowledged.

Table I

Elevated temperature tensile properties of microduplex stainless steels

Alloy	Prior condition	Test temp., °C	Gauge length	Strain rate mm/mm/min.	UTS kg/mm ²	% Elong.	Mean austenite spacing, microns
1	As hot worked from 1200 °C	870	32 mm	0.160	7.59	304	—
1		925	32 mm	0.160	5.13	304	3.61
2		870	32 mm	0.160	7.38	160	—
2		925	32 mm	0.160	4.85	208	—
1	Hot worked from 1200 °C then cold worked 80 %	870	19 mm	0.266	7.38	433	—
1		925	19 mm	0.266	5.34	600	2.19
1		980	19 mm	0.266	3.80	500	—
2		870	19 mm	0.266	8.30	300	—
2		925	19 mm	0.266	5.90	200	—
2		980	19 mm	0.266	3.66	200	—
Alloy 1 – 25 % Cr – 5.7 % Ni – 0.69 % Ti – 0.1 % Al – 0.02 % C – Bal Fe Alloy 2 – 29,6 % Cr – 6.0 % Ni – 0.70 % Ti – 0.16 % Al – 0.02 % C – Bal Fe							

Table II

Transverse strength and toughness data of plate product of 300 mm square ingot ¹

Material form	Annealed temperature (Air cooled)	Mean austenite spacing microns	Room temperature tensile				Room temperature CVN impact energy kgm
			0.2 % Y.S. kg/mm ²	T.S. kg/mm ²	EI (%)	R.A. (%)	
25 mm Plate	925 °C	9.34	48.0	69.6	30.0	62.0	5.9
16 mm Plate	925 °C	8.04	52.0	70.0	30.0	63.0	9.2
16 mm Plate	815 °C	5.69	53.0	70.6	30.0	63.0	9.0
8 mm Plate	925 °C	6.07	53.0	73.0	35.0	58.0	—
8 mm Plate	815 °C	—	57.5	76.5	33.0	63.0	—
Annealed T 430 ²			31.6	52.7	30.0	60.0	
Annealed T 446 ²			35.2	57.0	23.0	50.0	
Annealed T 304 ²			24.6	59.8	55.0	65.0	
Annealed T 310 ²			28.1	66.8	45.0	65.0	
¹ Chemical analysis : C: .022; Mn: .33; P: .011; S: .012; Si: .58; Cr: .26.9; Ni: 6.1; Ti: .24; Al: .017; O: 198 ppm; H: 4.4 ppm; N: 189 ppm; Fe: Bal. Processing history: 300 × 300 mm ingot hammer forged to 100 × 100 mm square from 1 260 °C. 100 × 100 mm square rolled to 25 mm, 16 mm or 8 mm thick plate from 925 °C. ² ASM Metals Handbook, 8th Edition, Vol. I, 1961, 0. p 414.							

Table III

Fatigue resistance of microduplex stainless steels compared with other stainless steels.

Alloy	Structure	Anneal	10 ⁷ Cycle endurance limit		Mean austenite spacing, microns					
			kg/mm ²	% UTS						
I	Microduplex	1 hr/815 °C	44.1	62.5	5.69					
II	Microduplex	1 hr/925 °C	43.0	60.0	10.34					
III	Ferritic	1/2 hr/1 230 °C	29.9	47.0	65.3 (grain size)					
Type 430 ¹	Ferritic	—	28.0	53.5	—					
Type 304 ¹	Austenitic	—	20.0	33.0	—					
Chemical Compositions										
Alloy	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Ti	Al	Fe
I	.022	.33	.011	.012	.58	26.9	6.1	.24	.017	Bal
II	.022	.48	.014	.003	.65	25.3	6.05	.23	.012	Bal
¹ Data from ASM Metals Handbook, 8th Edition, Vol. I (1961), 414, 418, 419.										

BIBLIOGRAPHY

- (1) W. Schulze, F. Sauerwald: "Über den hochduktilen Zustand von Legierungen auf Aluminium-Zink-Basis III", *Z. Metallkunde* 53 (1962), p. 660-669.
- (2) W.A. Backofen, I.R. Turner, D.H. Avery: "Superplasticity in an Al-Zn Alloy", *Trans. Quarterly, ASM* 57 No. 4 (December 1964), p. 980-990.
- (3) D.H. Avery, W.A. Backofen: "A Structural Basis for Superplasticity", *Trans. Quarterly, ASM* 58 (December 1965), p. 551-562.
- (4) D.L. Holt, W.A. Backofen: "Superplasticity in the Al-Cu Eutectic Alloy", *Trans. Quarterly, ASM* 59 (December 1966), p. 755-768.
- (5) T.H. Alden: "Superplastic Behaviour of a Solid Solution Sn-1 Pct Bi Alloy", *Trans. AIME* 236 (November 1966), p. 1633-34.
- (6) H.W. Hayden, R.C. Gibson, H.F. Merrick, J.H. Brophy: "Superplasticity in the NiFeCr System", *Trans. Quarterly ASM*, 60 (March 1967), p. 3-14.
- (7) C.M. Packer, O.D. Sherby: "An Interpretation of the Superplasticity Phenomenon in Two-Phase Alloys", *Trans. Quarterly ASM* 60 (March 1967), p. 21-28.
- (8) T.H. Alden: "Origin of Superplasticity in the Sn 5 % Bi Alloy", *Acta Met*, 15 (March 1957), p. 469.
- (9) H.E. Cline, T.H. Alden: "Rate Sensitive Deform in Tin-Lead Alloys", *Trans. AIME*, 239 (May 1967), p. 710-714.
- (10) R. Lagneborg: "Metallography of the 475 C Embrittlement in an Iron-30 % Chromium Alloy", *Trans. Quart. ASM*, 60 (1967), p. 67-78.
- (11a) J.H.G. Monypenny: *Stainless Iron and Steel*, Vol. 1, Third Edition, (1951), Chapman Hall, Ltd., London, pages 87, 125, 126, and Vol. II, page 224, 252.
- (11b) J.P.M. Camp, C.B. Francis: "The Making Shaping and Treating of Steel", 6th Edition, (1951), U.S. Steel Co., Pittsburgh, p. 1321.
- (12a) H.E. McGannon: *ibid*, 8th Edition, (1964), p. 1118.
- (12b) *Metals Handbook*, 8th Edition, Vol. 1, (1961), Amer. Society for Metals, Metals Park, Ohio, p. 424.
- (13) See for example: H.D. Newell: "Hot Rolled Metal Article and Method of Making Same", U.S. Pat. 2,118,683 (May 24, 1938).
- (14) See for example :
 - a) C.M. Hisiao and E.J. Dulis: "Phase Relationships in Austenitic CrMnCN Stainless Steels", *Trans. ASM*, 50 (1958), p. 773.
 - b) H. Bull: "Some Effect of Welding Heating Cycles on Heat and Corrosion-Resisting Steels", *Metallurgia*, July 1947, p. 137.
 - c) R.J. Brown: "Automobile Exhaust Valve Materials and Lead Attack", *Metallurgia*, July 1947, p. 149.
- (16) J.W. Flowers, F.H. Beck, M.G. Fontana: "Corrosion an 1, 5th Ed., Ed. by A.L. Philips, American Welding Society, New York, (1962), p. 4.84-4.86.
- (16) J.W. Flowers, F.H. Beck, M.G. Fontana, "Corrosion and Age Hardening Studies of Some Cast Stainless Alloys Containing Ferrite", *Corrosion*, Vol. 19, (1963), p. 186t.
- (17a) *Metals Handbook*, ASM, 8th Edition, (1961), Vol. I, p. 409, 418.
- (17b) R.A. Lula, W.G. Renshaw, J.B. Hill: "Low Nickel Type 329 Offers Good Corrosion Resistance", *Iron Age*, 8 September 1955, page 74, and "B and W Croloy 27-4-1 T(type 329) Low Nickel Seamless Stainless Steel Tubing", Alloy Sales, Letter No. 285M, Babcock and Wilcox Co., Beaver Falls, Pennsylvania, 9 May, 1956.
- (17c) I.I. Tingley: "Corrosion Resistance of Type 329 Stainless Steel in Nitric Acid Containing Chloride Ion" *Corrosion*, 19, (1963) p. 408t-413t; and I.I. Tingley: "Corrosion Resistance of Five Stainless Alloys in Nitric Acid Containing Chloride", *Corrosion*, 14, (1958), p. 273t-274t.
- (18) "Corrosion Resistant Alloy Steel", French Patent No. 1,422,764, 15 Nov. 1965, Sandvikens Jernverks Aktiebolag.
- (19) H.F. Merrick and H.W. Hayden: International Nickel Company, Unpublished Data.



PN 50462

750 ×

a) Hot rolled from 1200°C and annealed 925°C - mfp = 3.61 μ

Fig. 1 — Microstructure of 25% Cr, 6% Ni, 0.6% Ti, 0.02% C, bal. Fe microduplex stainless steel, etched electrolytically in 10% HCl

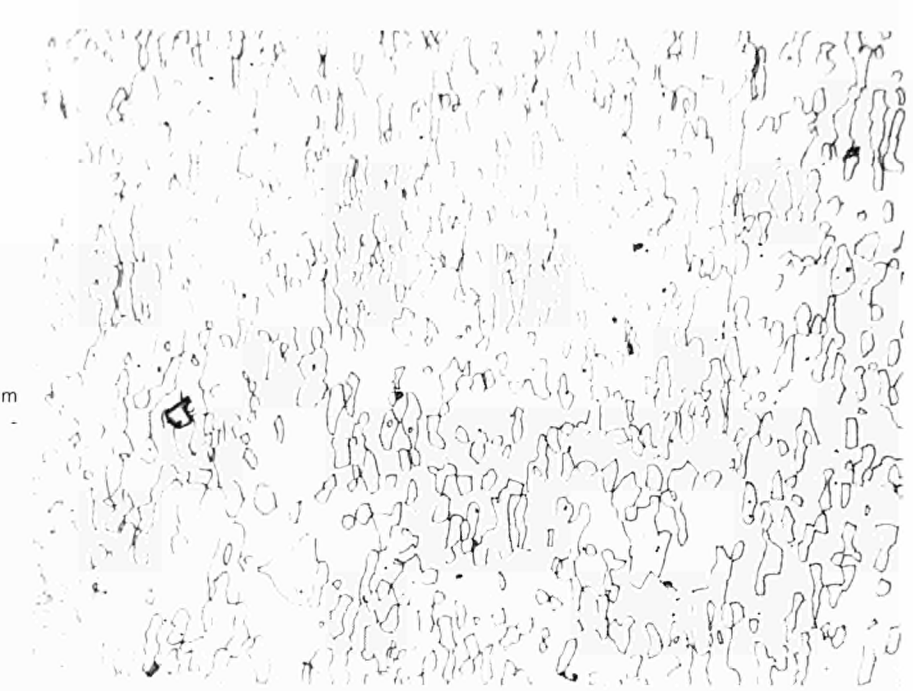


PN 50461

750 ×

b) Hot rolled from 1200°C, cold rolled 80% and annealed 925°C - mfp = 2.19 μ

a) Hot rolled from 100 mm square to 8 mm plate -
mfp = 6.07 μ



PN 54975

750 \times

Fig. 2 — Microstructure of 2.6 % Cr, 6 % Ni, 0.2 % Ti, 0.22 % C, bal. Fe hot rolled at 925 °C, annealed 925 °C, 1 hr. air cooled, etched electrolytically in 10 % HCl

PN 54974

750 \times



b) Hot rolled from 100 mm square to 16 mm plate -
mfp = 8.04 μ

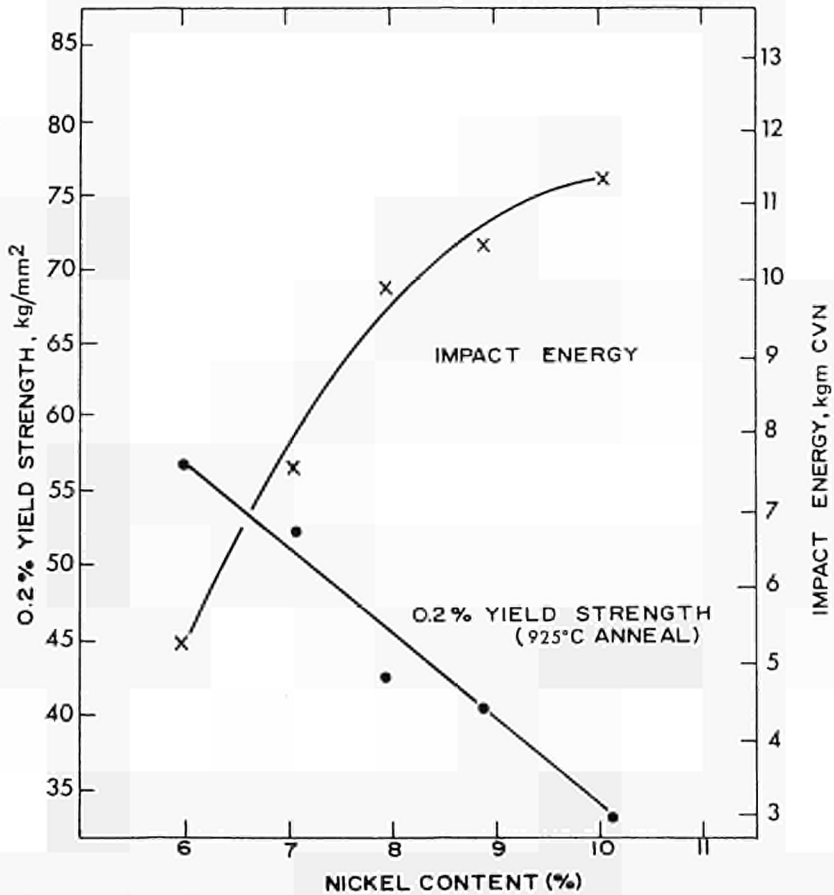
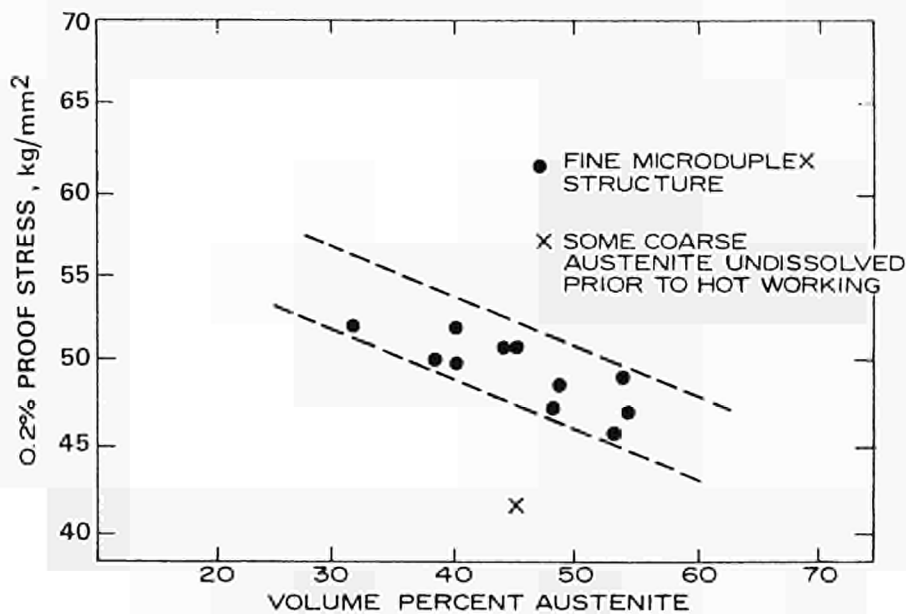


Fig. 3 — The effect of nickel content on yield strength and impact energy of air melted 25 % Cr, 0.05 % C, 0.6 % Ti Steels

Fig. 4 — Relationship of 0.2% proof stress to volume percent austenite phase in vacuum melted 25-26 % Cr, 6-7 % Ni, 0.02-0.045 % C, 0.15-0.6 % Ti steels annealed at 925 °C



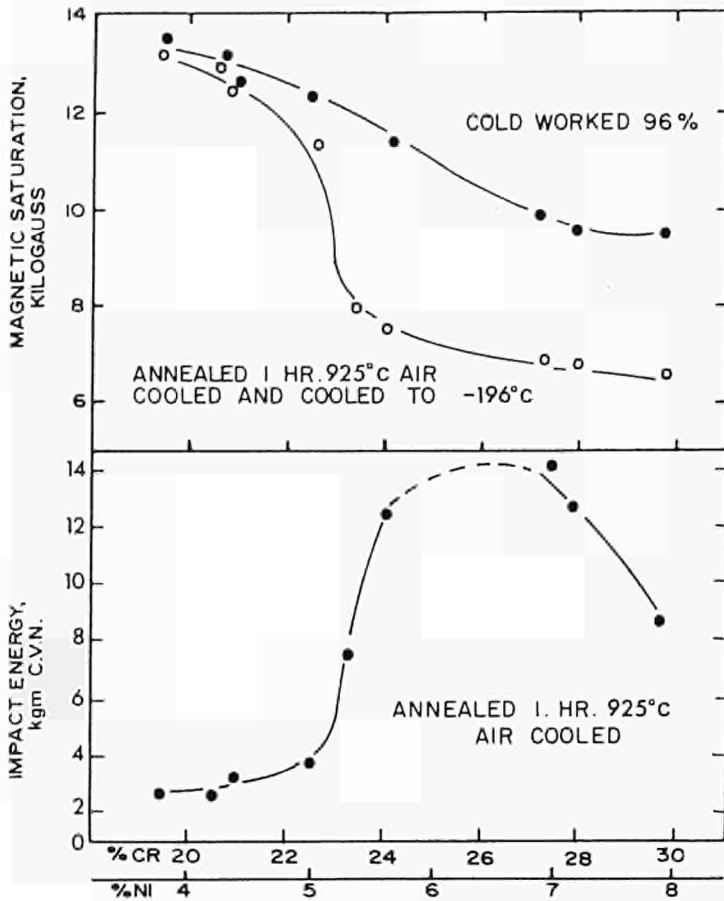


Fig. 5 — The effect of chromium and nickel content on the magnetic saturation and impact energy of vacuum melted stainless steel. All heats contain 0.06 % C and 0.06 % Ti

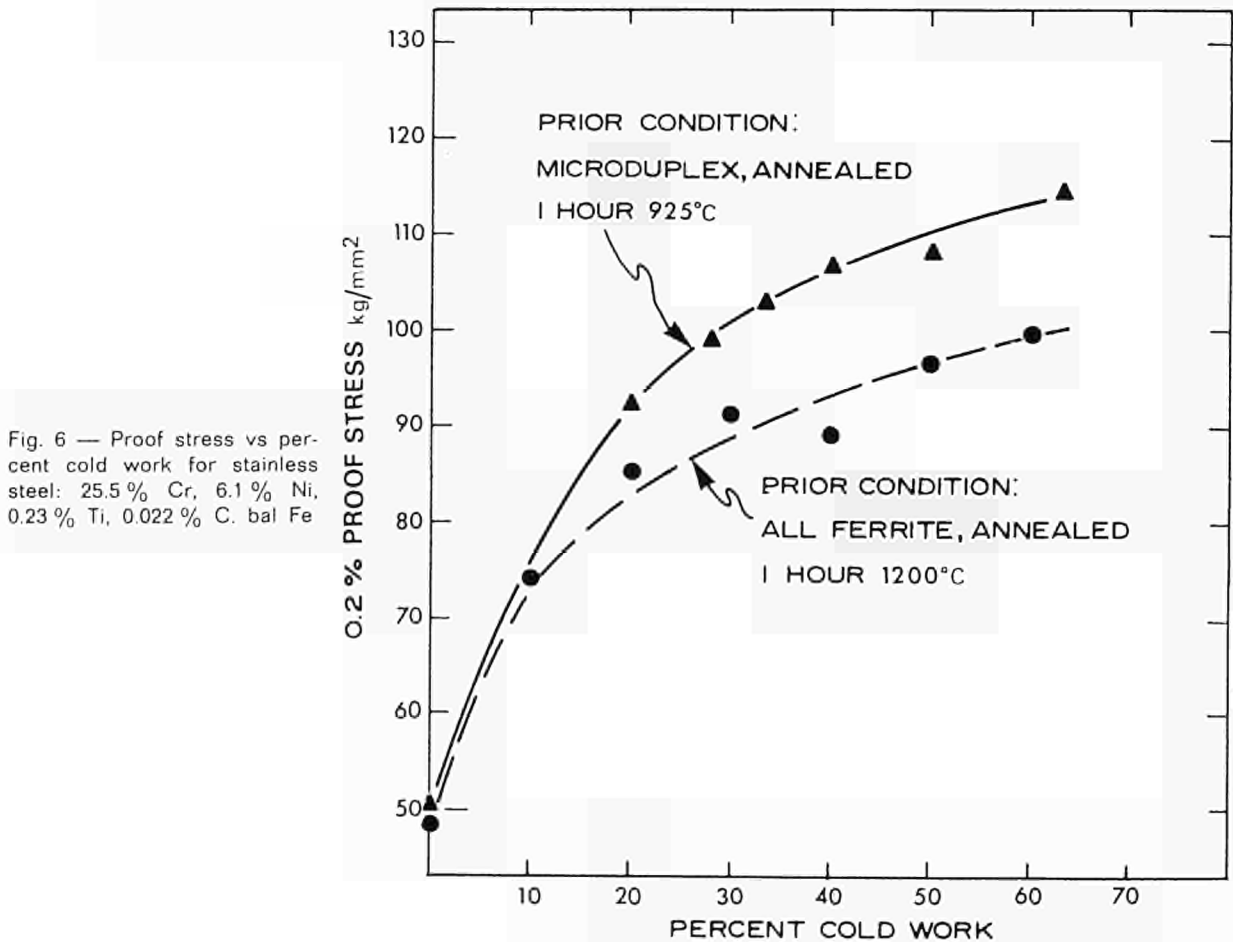


Fig. 6 — Proof stress vs percent cold work for stainless steel: 25.5 % Cr, 6.1 % Ni, 0.23 % Ti, 0.022 % C, bal Fe

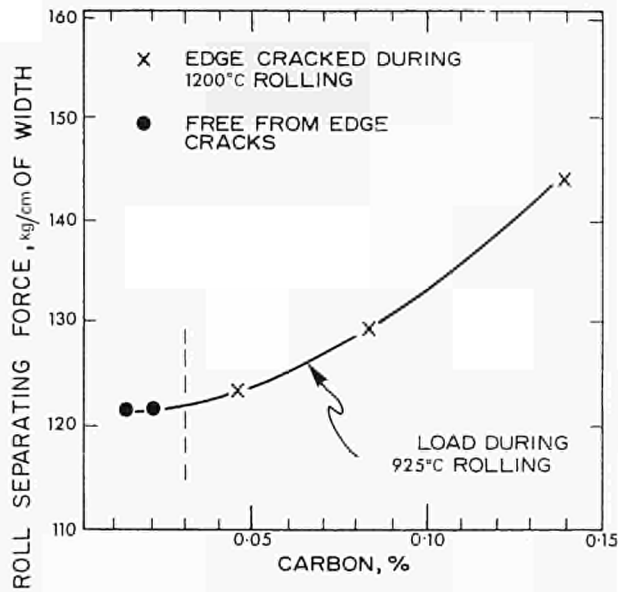
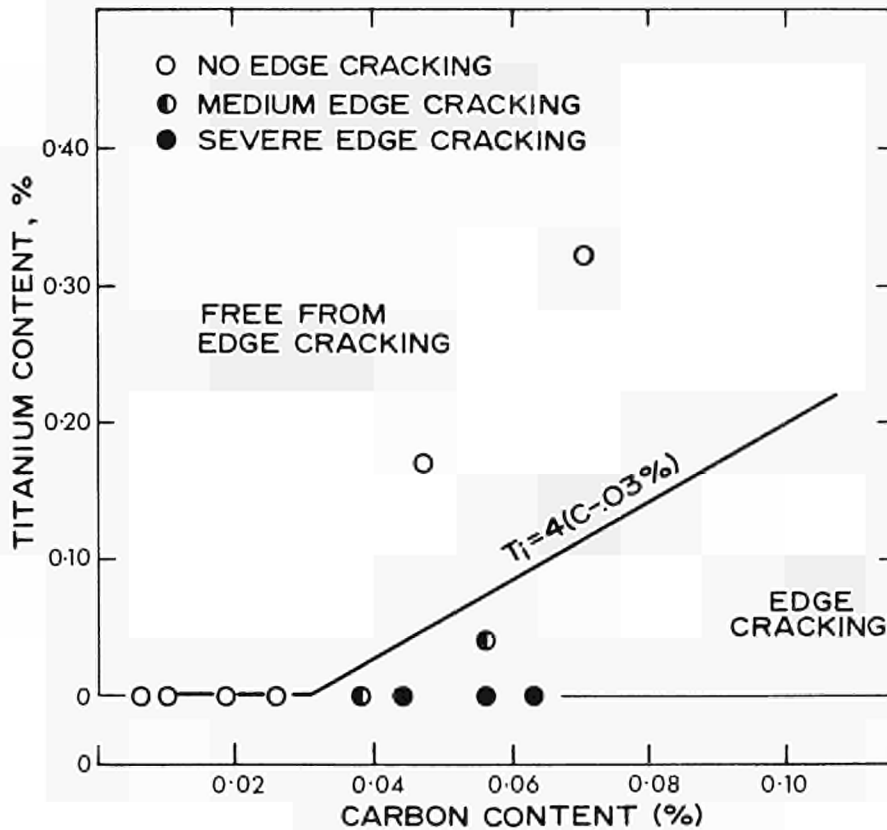
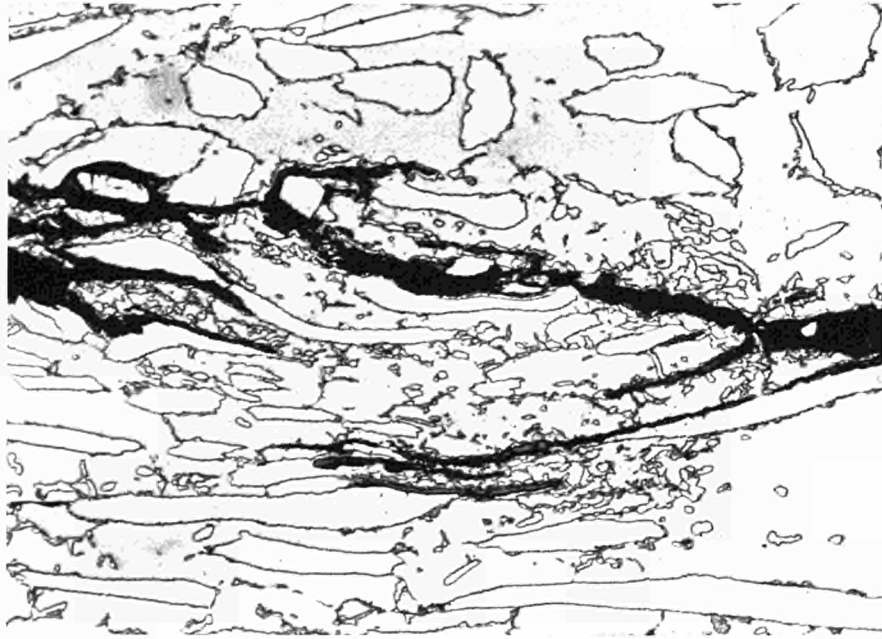


Fig. 7 — The effect of carbon content on edge cracking during 1 200°C rolling and roll separating force for 925°C rolling of a 25% Cr, 6% Ni, bal. Fe alloy in the condition as-rolled from 1 200°C

Fig. 8 — Effect of carbon and titanium on the appearance of edge cracking in steels rolled from 1 200°C





PN 53346

750 ×

Fig. 9 — Propagation of edge cracking in 25 % Cr - 6 % Ni steel containing 0.038 % C without titanium addition

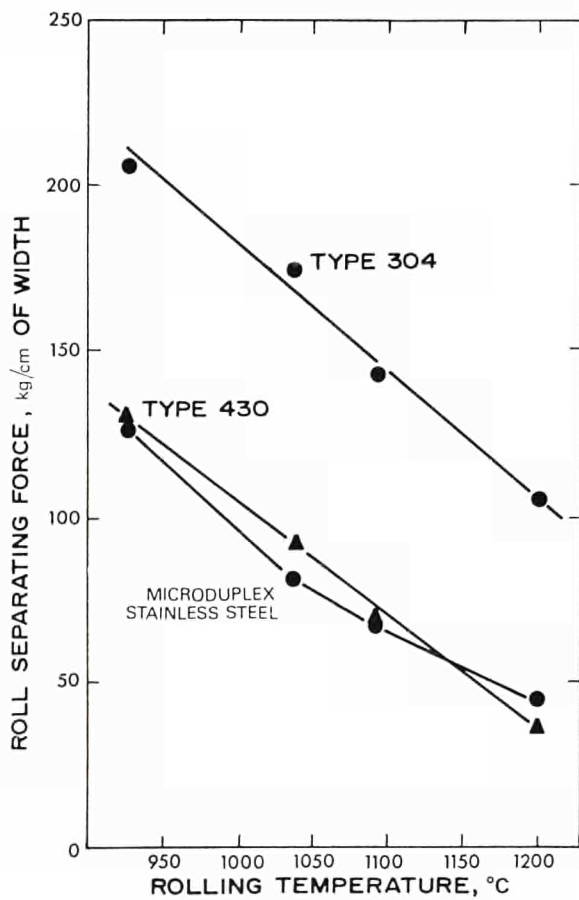
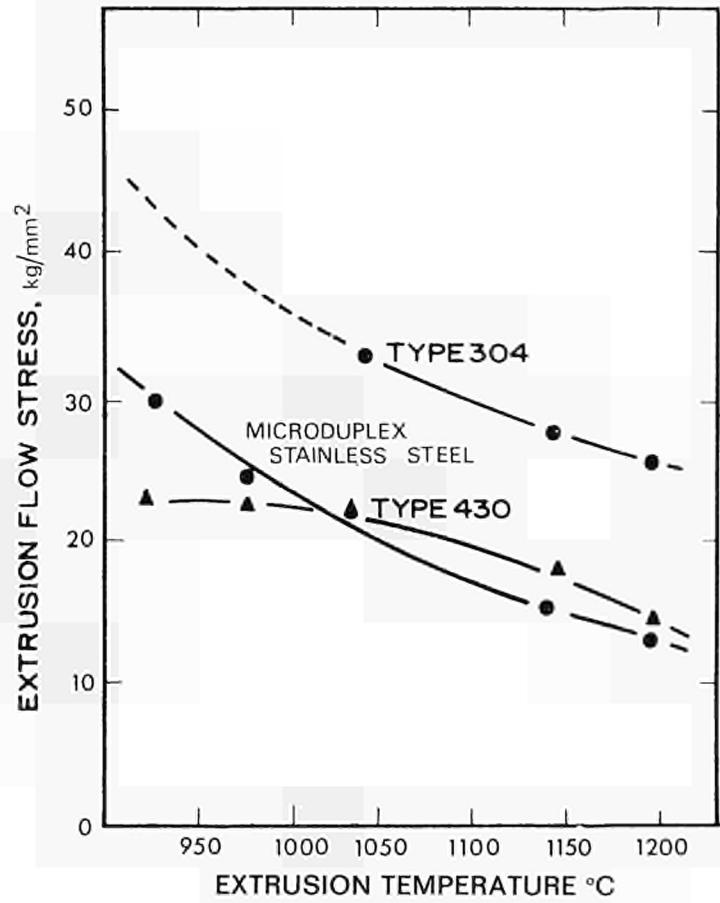


Fig. 10 — Roll separating force for single pass reduction from 25 mm to 12.5 mm plate thickness for several stainless steel including Type 304, Type 430, and Microduplex Stainless Steel (26 % Cr, 6.1 % Ni, 0.12 % Ti, 0.034 % C, bal. Fe — as forged from 1 200 °C)

Fig. 11 — Extrusion flow stress for reduction from 88 mm to 22 mm round for several stainless steels, including Type 304, Type 430 and Microduplex Stainless Steel: (26.4 % Cr, 6.2 % Ni, 0.36 % Ti, 0.035 % C, bal. Fe — as forged from 1 200 °C)



Beiträge und Stellungnahmen der Kongressteilnehmer
Communications et interventions des participants
Comunicazioni e interventi dei partecipanti
Bijdragen en gedachtenwisseling van de congresleden
Delegates' papers and comments

Beitrag von Herrn H. KOHL (1)

Forschungsanstalt der Schoeller-Bleckmann Stahlwerke AG

Ternitz, Österreich

Herr J. Hochmann hat über sehr interessante Laboratoriumsversuche berichtet, bei welchen durch Mangengehalte von 10 bzw. 20 % bei Stählen mit 18 % Chrom und 10 % Nickel, Stickstoffgehalte bis 0,6 % eingebracht werden konnten. Bei Raumtemperatur wurden auf diese Weise 0,2-Dehngrenzen bis zu 40 kp/mm² erreicht.

Höhere Stickstoffgehalte — und damit verbesserte mechanische Eigenschaften — sind aber auch bei Erhöhung des Chromgehalts möglich. Über derartige Untersuchungsergebnisse soll im folgenden berichtet werden.

Abbildung 1 zeigt die bei verschiedenen Chromgehalten zulässigen Stickstoffgehalte. Während bei 18 % Chrom nur etwa 0,24 % Stickstoff zulegiert werden können, sind bei 25 % Chrom etwa 0,50 % Stickstoff zulässig, ohne daß es bei der Erstarrung zu einer Blasenbildung kommt. Die mechanischen Eigenschaften dieser Stähle mit erhöhten Chrom- und Stickstoffgehalten sind in den Abbildungen 2 bis 4 dargestellt. Abbildung 2 zeigt die 0,2-Dehngrenze in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt. Bei Stickstoffgehalten über 0,40 % werden 0,2-Dehngrenzen von 45 bis 50 kp/mm² erhalten. Die Zugfestigkeit wird durch Stickstoffzusatz etwa im gleichen Ausmaß erhöht wie die 0,2-Dehngrenze, wie aus Abbildung 3 hervorgeht. Die Bruchdehnung dieser Stähle fällt mit steigendem Stickstoffgehalt nicht so stark ab, wie dies aufgrund der Literaturangaben zu erwarten wäre (Abb. 4).

Bei den Stählen mit Stickstoffgehalten über 0,20 % wurde ein überraschender Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit von Lösungsglüh-temperatur auf die Form der Spannungs-Dehnungs-Kurve und die Höhe der 0,2- und 0,1-Dehngrenze festgestellt. Abbildung 5 zeigt die mit dem elektronischen Feindehnungsmesser aufgezeichneten Kraft-Verlängerungskurven eines Stahls mit 23,5 % Chrom und 0,36 % Stickstoff nach verschiedener Abkühlungsgeschwindigkeit von 1050 °C. Nach Wasserabkühlung ergibt sich der für Chrom-Nickelstähle bekannte Verlauf mit niederer Proportionalitätsgrenze und einem deutlichen Anstieg im Bereich der 0,2-Dehngrenze. Kühlt man in Öl oder an Luft ab, so werden die Proportionalitätsgrenze, die 0,1- und die 0,2-Dehngrenze deutlich angehoben, während der Anstieg im Bereich der 0,2-Dehngrenze verringert wird.

Abbildung 6 zeigt die 0,2-Dehngrenze der Stähle in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt nach Luftabkühlung. Bei Stickstoffgehalten von 0,40 % und mehr werden 0,2-Dehngrenzen von 50 kp/mm² und darüber erreicht, wobei die Kerbschlagzähigkeit über 20 mkp/cm² und die Bruchdehnung (δ_5) über 45 % liegen.

(1) Kurzauszug eines Vortrags am österreichischen Eisenhüttenstag in Leoben im Mai 1968 (Veröffentlichung in Berg- u. Hüttenm. Mh. demnächst).

Von Interesse ist der Unterschied der 0,2- oder 0,1-Dehngrenze bei Wasser- und Luftabkühlung, wie er in Abbildung 7 für die 0,1-Dehngrenze in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt dargestellt ist. Bei den Stählen ohne Stickstoffzusatz gibt die Wasserabkühlung um 4 bis 5 kp/mm² höhere Werte der 0,1-Dehngrenze als die Luftabkühlung, während bei Stickstoffgehalten über 0,3 % durch Luftabkühlung um 5 kp/mm² höhere Werte erreicht werden.

Ein Vergleich der mechanischen Werte bei Wasser- und Luftabkühlung in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt ist in Abbildung 8 gegeben. Die strichlierten Linien gelten für Wasserabschreckung, die ausgezogenen Linien für Luftabkühlung. Die Zugfestigkeit ist bei Wasser- und Luftabkühlung praktisch gleich groß. Die Linien der 0,2-Dehngrenze für Wasser- und Luftabkühlung überschneiden sich jedoch deutlich. Rechts vom Schnittpunkt, also bei höheren Stickstoffgehalten, gibt die Luftabkühlung, links vom Schnittpunkt gibt die Wasserabkühlung die höheren Werte der 0,2-Dehngrenze. Die entsprechenden Differenzen sind im rechten Teilbild über dem Stickstoffgehalt dargestellt. Bei höheren Stickstoffgehalten wird die 0,2-Dehngrenze durch Luftabkühlung gegenüber der Wasserabschreckung um etwa 3 kp/mm² erhöht. Ein analoges Ergebnis erhält man für die 0,1-Dehngrenze. Bei Stickstoffgehalten über 0,3 % wird in diesem Fall durch Luftabkühlung eine Erhöhung der 0,1-Dehngrenze um 5 kp/mm² erreicht. Diese nicht unwesentliche Erhöhung der 0,2- und 0,1-Dehngrenze wird ohne Einbuße in den Zähigkeitswerten erhalten. Die Kerbschlagzähigkeitswerte der an Luft abgekühlten Proben lagen alle über 20 mkp/cm². Im rechten Teilbild von Abbildung 8 ist der Verlauf der Bruchdehnung dargestellt. Während bei niederen Stickstoffgehalten die Wasserabschreckung etwas günstigere Werte ergibt, liegt bei höheren Stickstoffgehalten die Bruchdehnung bei Luftabkühlung höher als bei Wasserabschreckung. Die Luftabkühlung gibt demnach bei den Stählen mit Stickstoffgehalten über etwa 0,2 % sowohl für die 0,1- und 0,2-Dehngrenze als auch für die Bruchdehnung die günstigeren Werte, während bei Stickstoffgehalten unter 0,2 % die Wasserabschreckung die besseren Werte liefert.

Die Stähle mit erhöhtem Chromgehalt und dadurch möglichem höheren Stickstoffgehalt weisen sehr gute mechanische Werte auf. Es können bei guten Zähigkeitseigenschaften — 0,1- und 0,2-Dehngrenzen von über 50 kp/mm², und zwar im lösungsgeglühten Zustand, erreicht werden, wobei sich der erhöhte Chromgehalt gleichzeitig günstig auf die Korrosionsbeständigkeit auswirkt.

Zwei derartige Stähle sind im normalen Erzeugungsprogramm der Schoeller-Bleckmann Stahlwerke enthalten, und zwar ein Stahl mit 23 % Chrom und 0,27 % Stickstoff mit einem Mindestwert der 0,2-Dehngrenze von 35 kp/mm² und ein weiterer Stahl mit 23 % Chrom und 0,35 % Stickstoff mit einem Mindestwert der 0,2-Dehngrenze von 41 kp/mm². Diese Stähle aus der normalen Produktion wurden bereits im größeren Umfang geliefert und haben sich in der Praxis bewährt.

Abschließend kann festgestellt werden, daß die austenitischen Chrom-Nickelstähle mit erhöhtem Chrom- und Stickstoffgehalt gute mechanische Eigenschaften aufweisen, daß sie mit der normalen Technologie herstellbar und verarbeitbar und gut schweißbar sind und daß sich derartige Stähle bereits in der Praxis bewährt haben.

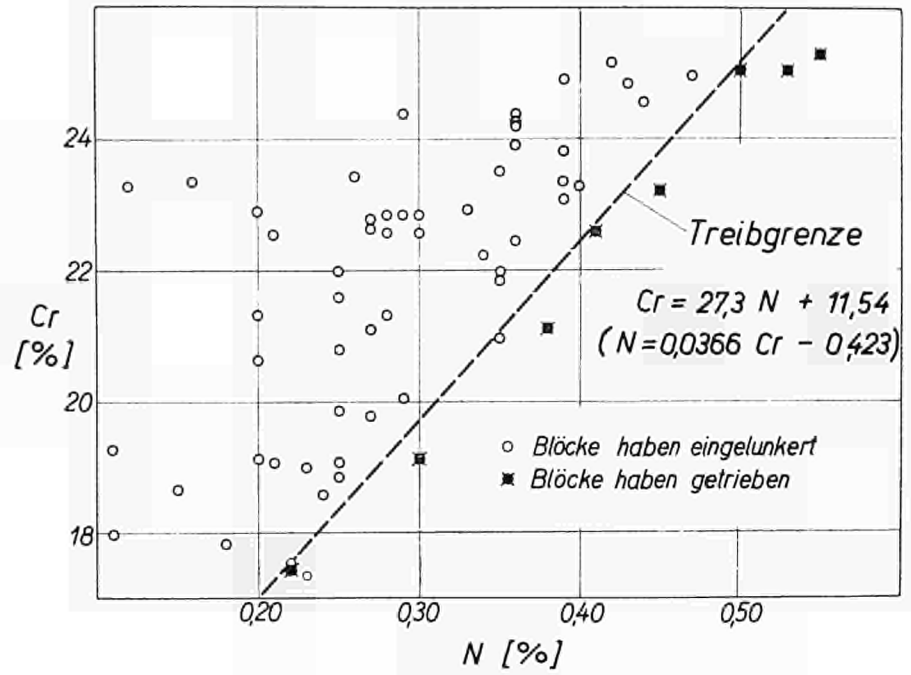
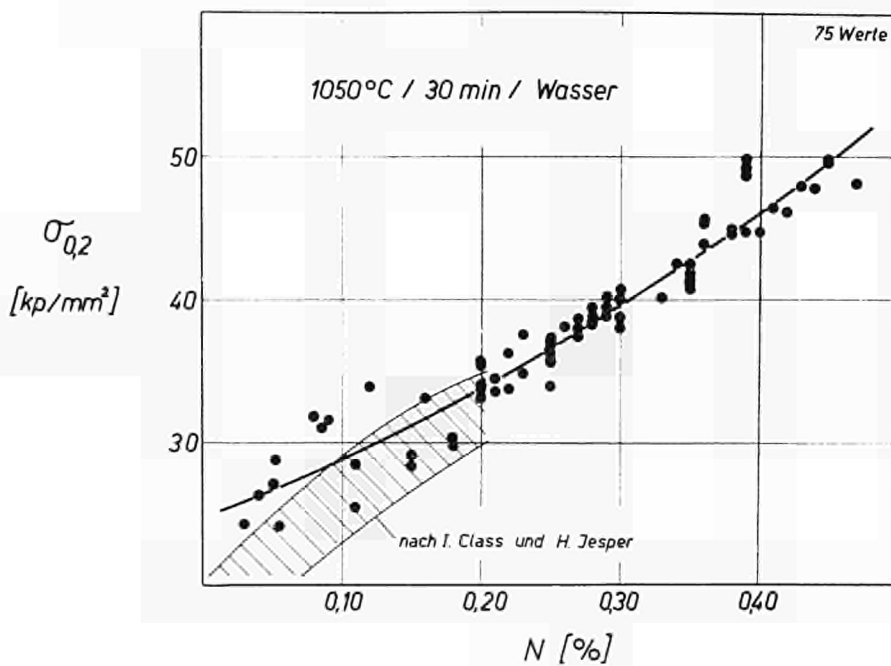


Abb. 1 — Zulässige Stickstoff- und erforderliche Chromgehalte für die blasenfreie Erstarrung von austenitischen Chrom-Nickelstählen

Abb. 2 — 0,2-Dehngrenzen der Stähle mit 18 bis 25% Chrom und 10% Nickel in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt (geschmiedeter Stabstahl, Wasserabschreckung)



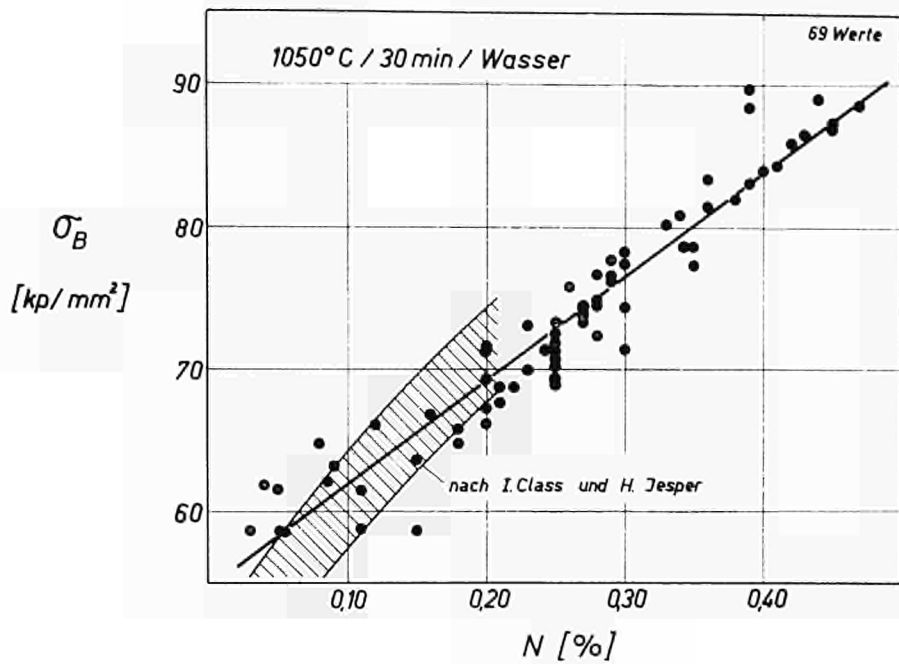
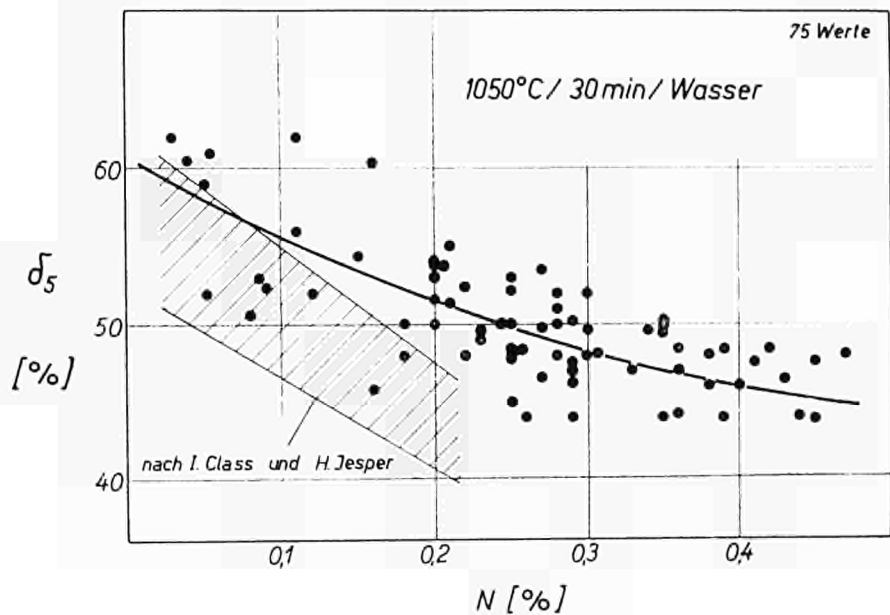


Abb. 3 — Zugfestigkeit der Stähle mit 18 bis 25 % Chrom und 10 % Nickel in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt (geschmiedeter Stabstahl, Wasserabschreckung)

Abb. 4 — Bruchdehnung der Stähle mit 18 bis 25 % Chrom und 10 % Nickel in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt (geschmiedeter Stabstahl, Wasserabschreckung)



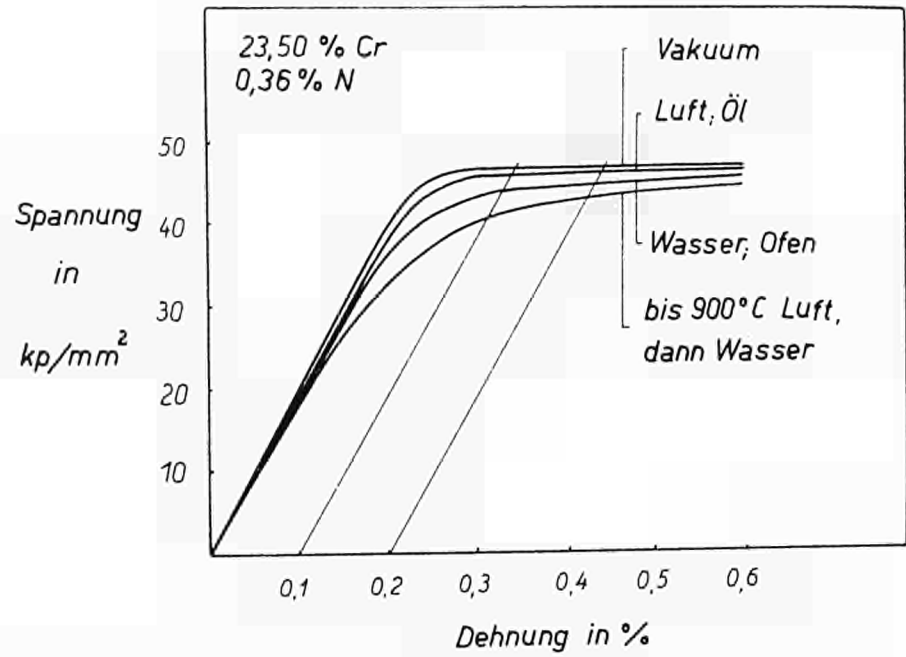
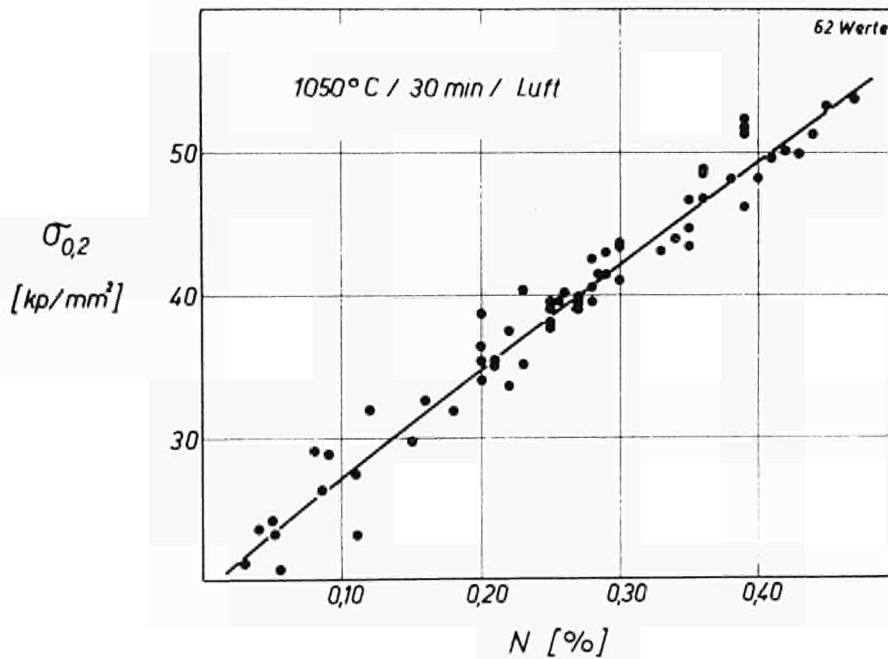


Abb. 5 — Mit dem elektronischen Feindehnungsmesser aufgezeichnete Spannungs-Dehnungskurven eines Stahls mit 23,5 % Chrom, 14 % Nickel und 0,36 % Stickstoff nach verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten

Abb. 6 — 0,2-Dehngrenzen der Stähle mit 18 bis 25 % Chrom und 10 % Nickel in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt (geschmiedeter Stabstahl, Luftabkühlung)



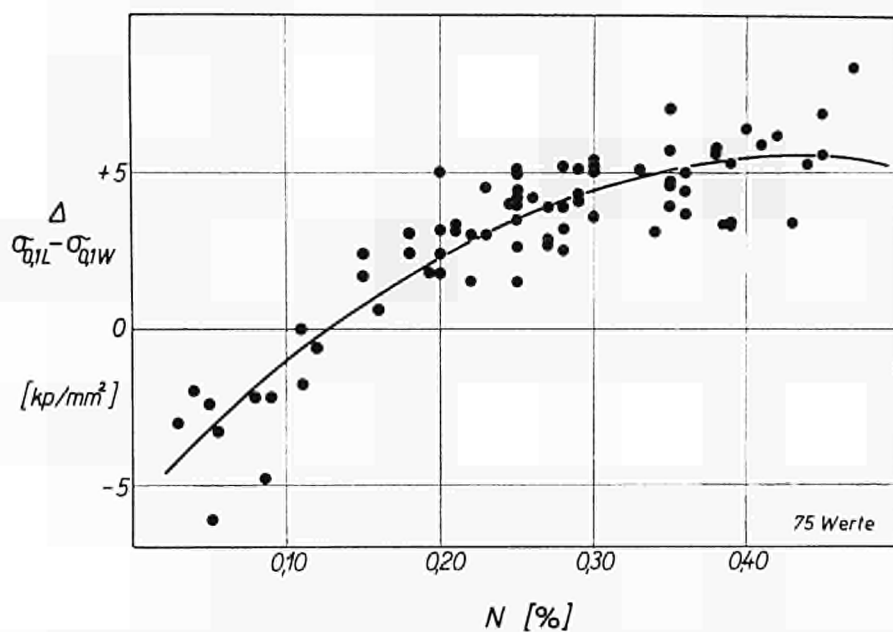
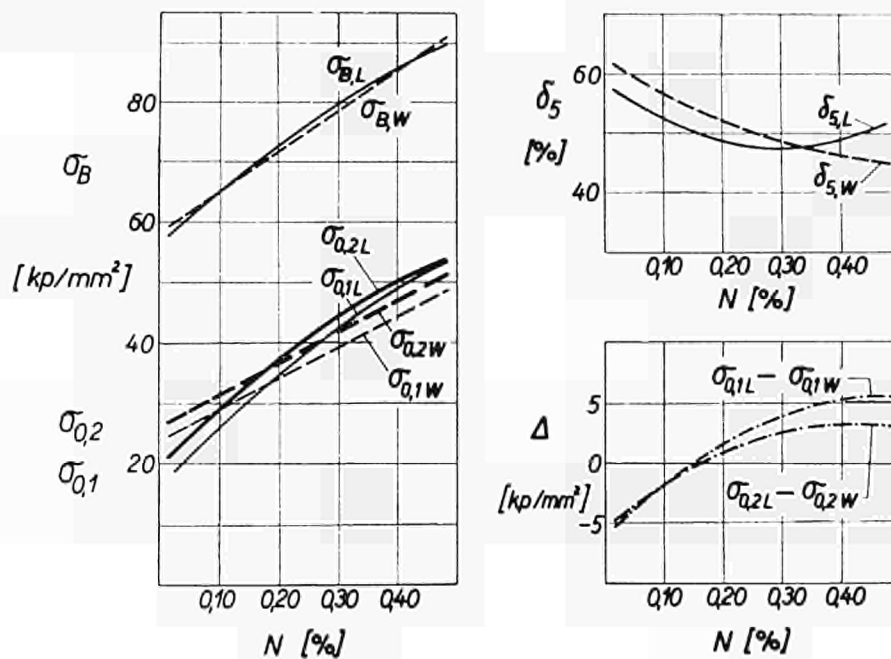


Abb. 7 — Differenz der 0,1-Dehngrenze nach Luft- und Wasserabkühlung für Stähle mit 18 bis 25 % Chrom und 10 % Nickel in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt (geschmiedeter Stabstahl)

Abb. 8 — Vergleich der mechanischen Werte nach Wasser- und Luftabkühlung für stickstofflegierte Stähle mit 0,03 % Kohlenstoff, 0,9 % Mangan, 25 % Chrom und 10 % Nickel



En ce qui concerne la qualité des électrodes il faut distinguer deux cas : le cas de la résistance à la corrosion dans les milieux chimiques humides, par exemple l'acide nitrique, et le cas de l'utilisation aux très basses températures, utilisation cryogénique.

Dans le premier cas, (*milieux humides*) on peut employer des électrodes ordinaires, avec une teneur en azote normale, car les tensions qui règnent dans le cordon soudé sont suffisantes pour augmenter la limite élastique. Ceci est valable lorsqu'on ne fait pas de détentionnement après la soudure, lorsque la construction soudée est employée à l'état brut. Lorsqu'on fait un détentionnement, les tensions dans le métal soudé disparaissent, et il faut alors employer des électrodes contenant également de l'azote.

Dans le deuxième cas, lorsqu'il s'agit de basse température (besoins cryogéniques) nous avons développé une électrode spéciale qui contient 0,15 % de carbone et qui dérive de l'acier 18/10 par adjonction de 4 % de tungstène. L'expérience industrielle que nous avons de cette électrode montre que les caractéristiques mécaniques, et notamment la résilience aux très basses températures sont excellentes. On peut garantir des résiliences supérieures à 7 kgm/cm.

Entgegnung von Dr. R. OPPENHEIM

Herr Hochmann erwähnte die ausgezeichnete Kerbschlagzähigkeit der heute bereits handelsüblichen CrNi- bzw. CrNiMo-Stäh'e mit N-Zusätzen bis etwa 0,2 %. An Versuchsschmelzen mit erhöhten N-Gehalten, ermöglicht durch höhere Mn-Gehalte, wurden bei tiefen Temperaturen jedoch geringere Zähigkeitswerte beobachtet.

Dieser ungünstige Einfluß erhöhter Mn-Gehalte auf die Tieftemperaturzähigkeit zeigt sich auch schon bei den üblichen N-Gehalten insofern, als der Verlust an Kerbschlagzähigkeit zwischen Raumtemperatur und -196°C bei CrNiMnN-Stählen deutlich stärker ist als bei CrNiN-Stählen. Damit ergibt sich für die praktische Stahlauswahl der Hinweis, für Tieftemperaturzwecke Mn-reiche Stähle zu meiden und CrNi- oder besser CrNiN-Stähle anzuwenden.

Diskussionsbeitrag von Dr. G. HERBSLEB

Grundsätzlich können stickstoffhaltige austenitische Chrom-Nickelstähle durch die Ausscheidung von Chromnitrid (Cr_2N) auf den Korngrenzen sensibilisiert werden. Ich stimme mit Herrn Hochmann überein, wenn er sagt, daß bis zu einem Stickstoffgehalt von etwa 0,2 % im Temperaturbereich von 650 bis 700°C nach Glühzeiten bis zu 1 Stunde keine Anfälligkeit aufgrund dieser Chromnitridausscheidungen gegen interkristalline Korrosion beobachtet wurde.

Bei Stickstoffgehalten über etwa 0,2 % werden jedoch die Anlaßzeiten, nach denen in diesem Temperaturbereich eine Sensibilisierung auftritt, mit ansteigendem Stickstoffgehalt erheblich kürzer.

Hier scheint mir eine grundsätzliche Schwierigkeit hinsichtlich des Schweißens dieser Stähle zu liegen. Welche Maßnahmen denkt man zu ergreifen, um die Anfälligkeit gegen interkristalline Korrosion aufgrund von Chromnitridausscheidungen nach einer sensibilisierenden Glühung bei diesen höher stickstoffhaltigen Stählen zu verhindern ?

D'après les quelques essais que nous avons pu faire, et d'après des données de littérature très récentes, (je parle des travaux qui ont été faits dans le cadre de la collaboration franco-soviétique) il résulterait que, jusqu'à une teneur 0,4 % d'azote, la précipitation du nitrure de chrome ne constitue pas un danger. Par contre, au-dessus de cette teneur-là, on peut observer une précipitation très nette et, au-dessus de 0,5 ou 0,55 % d'azote, on observe la présence de nitrure de manganèse, même à l'état hypertrempé. C'est la raison pour laquelle je crois qu'il n'y a aucun espoir de lancer commercialement les aciers à l'azote contenant plus de 0,4 % d'azote ; mais jusqu'à cette teneur-là, je crois que le danger d'une précipitation du nitrure de manganèse sera évité. J'ajouterai aussi que, d'après ces derniers travaux soviétiques, il faut tenir compte de la teneur en carbone de l'acier, lorsqu'il s'agit de l'utilisation cryogénique : aux très basses températures, en présence d'une teneur en carbone de 0,04 ou 0,05 %, à l'état sensibilisé, la résilience devient très faible. Il faut donc utiliser uniquement des aciers à très basse teneur en carbone (nettement inférieure à 0,03 %).

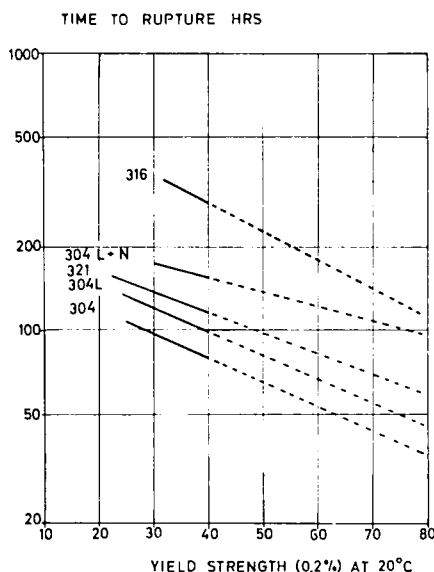
Remarks by Mr Jan JONSON

N-alloyed steels

In Sweden the N-alloyed steels have raised no particular interest, since the coldstretching methods will allow a higher design stress ($\sim 38 \text{ kg/mm}^2$) than can be reached by N-addition. Another disadvantage is that the N-alloyed steels have a more pronounced drop in the elevated temperatures properties below the creep range (i.e. up to 400°C). This is also illustrated in Mr Hochmann's paper fig. 3b, where at 20°C the 0.2 % N-steel has approximately 13 kg/mm^2 higher YS whereas the difference at 400°C is only approx. 6 kg/mm^2 . By coldstretching, the increase gained at RT is held, up to higher temperatures.

There is some drop in stress corrosion resistance after coldstretching. However, at the low degrees of stretching that we are using ($\sim 5\%$) we do not consider the effect to be detrimental. (fig. 1).

The test were performed in 40 % CaCl_2 at 100°C with a stress applied, always proportionate to the YS (i.e. $2/3$ of $\sigma_{0.2}$ at 100°C).



The tests were performed at 100°C with a stress of $2/3$ of the yield strength at that temperature

Intervention de M. J. HOCHMANN

La courbe dont je vous ai parlé dans mon rapport (fig. 2) indique qu'à 400 °C il y a une différence nette entre les aciers sans azote et les aciers avec azote, que l'avantage que possèdent ces aciers à la température ambiante se conserve également à 400 °C.

Remarks by Prof T.P. HOAR

Cambridge

Can Mr Hochmann give us any information on the resistance to stress-corrosion cracking, especially in anions chloride media, of nitrogen-containing steels?

Even if there should not be any improvement under such *equivalent* stress conditions, there may be merit in the use of nitrogen steels for *equal* stress conditions, since they will then be at a lower fraction of the 0,2 % proof stress, and thus less liable to give the localized yielding that is essential for the electrochemical propagation of stress-corrosion cracks.

Réponse de M. J. HOCHMANN

La résistance à la corrosion des aciers austénitiques à l'azote est aussi mauvaise que celle des aciers austénitiques classiques, si l'on adopte le test dans le chlorure de magnésium bouillant. Une limite élastique plus élevée ne constitue pas à cet égard un avantage : la résistance à la corrosion sous tension est mauvaise, même en adoptant *une valeur constante* de la sollicitation mécanique, donc une fraction plus faible de la valeur de la limite élastique à 0,2 %.

Contribution by Mr W. LUMB

I would thank Mr Hochmann for his contribution and can assure him that his kind remarks concerning the value of their work will be passed to my colleagues in our research laboratories. As I stated in my presentation it was by investigation of the attributes other than superplasticity of the microduplex structure that led to the discovery that such a structure had a beneficial effect on workability, mechanical properties and corrosion resistance. The subsequent development of IN-744 gave considerable satisfaction to my research colleagues and we in International Nickel believe that steel of this type will find extensive and useful applications. The applications that we have in mind initially are of a structural nature taking advantage of the high 2 % proof stress (min. 50 kg/mm²) in the annealed condition and good atmospheric corrosion resistance of IN-744. We would expect further applications of this steel

to develop as more information concerning the properties of the steel becomes available, particularly those of commercially produced sections. We prefer to be cautious in making use of data developed on laboratory made alloys and believe that the commercially produced product is that which should be fully evaluated before undertaking promotional activities with the steel-using industries. I would add at this point that the information we have concerning the performance of the product of a 50 ton and 20 ton heat of IN-744 suggests that the mechanical properties of the commercial product will exceed those of laboratory processed material. We have already had considerable encouragement from industry in regard to structural applications and, as result of the encouragement we have received, we shall continue to seek other applications.

Additions of Mo have already been included in our laboratory studies and while the corrosion resistance must be improved there is the possibility that sigma formation might occur during the actual processing of the steel to final product. It should be noted that processing of IN-744 to thin sheets, tubing, wire, etc. has been shown to be possible using processing routes which are standard in practically all steel works in the U.S. and Europe without any evidence of sigma embrittlement. However, if Mo additions are made, it is possible that at some of the temperatures such as those used for heat treatment of IN-744, sigma formation could be a hazard. Nevertheless, if it is found that Mo additions are necessary for certain corrosive environments we are sure that by adopting the principles involved in developing the microduplex structure and noting that Mo raises the temperature at which sigma is likely to be produced, a Mo-bearing steel can be produced having all the advantages of IN-744 and additional corrosion resistance. The tests carried out by International Nickel and data provided from other sources indicates that 27 % chromium steel is not really adequate for best resistance to atmospheric corrosion and that it is necessary to have some molybdenum present in the steel. We feel that the presence of molybdenum in AISI 316 steel gives it a decided advantage over most other commonly available stainless steels for atmospheric corrosion resistance. The 26 % chromium, 6,5 % nickel steels such as IN-744 after 2 years tests at Kure Beach give results equal to or better than 18/8 CrNi grades such as AISI 304, but inferior to the Mo containing AISI 316. However, we consider the performance of IN-744 to be adequate in most atmospheric environments especially when some slight rust staining can be tolerated.

Stress corrosion studies have shown that the resistance to stress corrosion in chloride environments is much better than the austenitic 18/8 types due no doubt to the presence of the ferrite matrix in the steel.

The tests in boiling $MgCl_2$ showed resistance to cracking in most cases, however some cracking has been noted and at this stage we cannot claim complete immunity to cracking in boiling $MgCl_2$.

However, as far as NaCl is concerned, the position is quite different, no cracking has been observed in any of the NaCl solutions used for test.

Intervention de M. J. HOCHMANN

Si l'on ajoute du molybdène dans ces aciers, on ne peut pas produire une structure macro-duplex parce que, dans la zone de température utilisée on va sigmatiser l'acier. Par contre, si l'on se limite à un traitement hypertrempe, on obtient un acier commercialement très valable, mais il n'aura plus l'avantage de la structure très fine.

1. M. Lumb pourrait-il dire quelle est la proportion d'austénite dans l'acier et si c'est bien elle qui se trouve en îlots dans la ferrite, et pas le contraire ?
2. Une certaine expérience des nuances austéno-ferritiques nous a montré que, quand la zone avoisinant le cordon de soudure comporte une partie qui est en ferrite pure, on obtient une grande fragilité dans cette région. M. Lumb dit d'ailleurs qu'il faut un traitement ultérieur. Mais j'ai constaté aussi qu'il doit être possible de minimiser cette fragilité en augmentant la proportion d'austénite. Mais on arrive alors assez vite à une mauvaise transformation à chaud. Des essais ont-ils été faits dans ce sens, ou pensez-vous en faire ?

Reply by Mr W. LUMB

The 26 % chromium, 6.5 % nickel steel studied in our investigations has approximately 40 % austenite in a 60 % ferrite matrix. The austenite is the precipitated phase, and exists in the form of discrete particles.

As far as the welding is concerned, we have found that the heat-affected zone is fully ferritic, and the extent of this zone and the grain coarseness depend very much on the thickness of the material being welded, the heat input, etc. However, this ferrite contains 26 % chromium, 6.5 % nickel and does possess a toughness exceeding that of a plain chromium ferrite.

We have found that the strength retention is very good, and that IN-744 had adequate toughness as a weld material.

It is not considered necessary to carry out post-weld heat-treatment unless some special specification requirement has to be met.

Questions de M. A. RABEY à M. W. Lumb

Dans le tableau n° 1, on constate que la coulée 1 donne aussi bien à l'état laminé ou forgé à 1 200 °C qu'à l'état laminé et travaillé à froid des valeurs d'allongement nettement plus élevées que la coulée n° 2. La différence va parfois du simple au double.

La deuxième question vise la super-plasticité, non seulement à chaud, mais également à froid. Il a été publié, notamment dans la presse technique américaine, quelques indications, très peu précises, concernant cette super-plasticité à froid d'aciers à structure également binaire, mais où l'austénite se transforme, après un taux d'écroissage critique en martensite.

Reply by Mr W. LUMB

To your last point first: I regret that I am not sufficiently well acquainted with the work done by other investigators on superplastic deformation at room temperature. Since our findings were announced we have had communications from many people who have interpreted some of the statements in the technical press, as indicating that superplasticity could occur in NiFeCr alloys at room temperature, and we have had to make it quite clear that superplasticity in such alloys only occurs at high temperatures—approximately 900° - 950°C. Perhaps you could give me some better indication of the work you have referred to, so that I can give you more information. Are you referring to Trip steel? (Transformation Induced Plasticity.) The processing route is extremely involved, complicated and the alloys processed to date do not appear to have significant resistance to corrosion. The differences in the values superplastic elongation shown in table 1, are due to the conditions of test and microstructure as well as the difference in analysis of the two materials. The results show that a combination of low strain rate and very fine structure gives reduced hot tensile strength and increased tensile elongation.

Questions by Mr E.H. PHELPS to Mr W. Lumb

In the atmosphere, 27% chromium steel has truly outstanding corrosion resistance and is certainly equal, if not superior, to a 316 with molybdenum. You have indicated that 26% chromium steel is only equal to the 18-8 steel, not to the 316. I wonder if you have any thoughts as to why the material with 26% chromium would have appreciably less atmospheric corrosion resistance than would be expected with a 27% ferritic steel. The other question refers to stress corrosion, and that is if the matrix is ferrite, I wonder if we would not have expected a better stress corrosion resistance than you seem to indicate for the material, because ferritic steels are generally resistant to at least the chloride type stress corrosion cracking.

Reply by Mr W. LUMB

As far as the comparison with the 27% chromium steel is concerned, we take the view that for the best atmospheric corrosion resistance, it is necessary to have some molybdenum present. We feel that the presence of molybdenum in the 316 steel gives it a decided advantage over most other common available stainless steels for atmospheric corrosion resistance. Certainly the 26% chromium, 6.5% nickel steels as based on the 2 year tests are better than the 18-8 and 304, but the evidence is that they are inferior to the 316, and we can only attribute this to the molybdenum content of the 316 steel. As far as the stress corrosion work done is concerned, it certainly indicated that the stress corrosion resistance could be expectedly better than the austenitic 18-8 types as a result of the ferrite matrix in chloride environments. The testing in magnesium chloride was erratic—some was acceptable, some was not—so we preferred not to go on with that, or not to make claims for it in magnesium chloride environments. However, as far as sodium chloride is concerned, the position is quite different and we have a resistance to sodium chloride, and this is in bearance with the results obtained on 18-8 types of stainless steel.

Ohne Zweifel sind Stähle mit Ferrit-Austenit-Gefüge des untersuchten Typs etwa 26 % Cr, 6 % Ni in korrosionschemischer Hinsicht noch interessanter, wenn sie einen Mo-Zusatz von etwa 1,5 bis 2 % enthalten.

Gegen diesen Mo-Zusatz wurden jedoch aus zwei Gründen Bedenken geäußert :

1. Mo begünstigt die Gefahr der Sigmaversprödung, die bei der Verarbeitung zu Schwierigkeiten führen kann. — Ich halte diese Gefahr für nicht so groß. Mo wird zwar die an sich schon große Neigung zur Sigmabildung verstärken, eine nachträgliche Wärmebehandlung wird — im Gegensatz zu dem Verhalten austenitischer CrNiMo-Stähle — diese Sigmaausscheidung leicht wieder in Ferrit zurückverwandeln.
2. Es wurde vermutet, daß Mo-Zusatz die Möglichkeit der Erzeugung der Mikro-Duplex-Struktur und damit die Eigenschaft der Superplastizität beeinträchtigen könne. Mr. Lumb stellte heraus, daß die Voraussetzung für die Erzeugung der Mikro-Duplex-Struktur die Fähigkeit eines ferritisch-austenitischen Stahls ist, nach Abschrecken von hohen Temperaturen (1200 °C) rein-ferritisches Gefüge zu zeigen. Von den beiden deutschen Stählen X 8 CrNiMo 27 (1.4460) und X 4 CrNiMoNb 25 7 (1.4582) besitzt der letztere die geforderte Voraussetzung, der erstere wegen der höheren Gehalte an C (etwa 0,10) und N (etwa 0,10) jedoch nicht. Es wird erwartet, daß der Stahl 1.4582 auf ein Mikro-Duplex-Gefüge behandelt werden kann und damit auch die Eigenschaft der Superplastizität aufweisen wird.

Reply by Mr W. LUMB

All I can say, is that the metallurgical principles involved and the metallographic studies of IN-744 all suggest without any doubt, that its structure is composed of a ferrite matrix, in which there is a fine dispersion of austenite that has precipitated during hot working and/or heat treatment in the range 890° - 1 000 °C.

M. J. DEFRANOUX
Chef du laboratoire « corrosion »
Société Ugine-Kuhlmann
Paris

Introduction des notions de l'électrochimie moderne dans l'étude des problèmes pratiques de corrosion en milieu aqueux

Introduction

La recherche des rendements horaires élevés, conduisant à l'abaissement du prix de revient, est de nos jours un impératif majeur pour l'industrie chimique. Ceci s'obtient d'une façon générale grâce à l'augmentation des pressions, à l'élévation des températures, etc., ces facteurs accentuant considérablement les sollicitations chimiques auxquelles sont sujets les matériaux constitutifs des appareillages de production. On utilisera donc des matériaux de plus en plus résistants à la corrosion, et de plus en plus coûteux. En conséquence, il apparaît chaque jour plus nécessaire de bien connaître — et donc de comprendre le mieux possible — le comportement à la corrosion de ces matériaux. Or, ce comportement se révèle à l'expérience comme d'une extrême complexité, surtout en ce qui concerne les métaux passivables, et en particulier les aciers inoxydables, sur lesquels sera centré cet exposé. On sait d'autre part que les phénomènes de corrosion en milieu aqueux ou en milieux ionisés, d'une façon plus générale, sont de nature électrochimique. Or, la science « électrochimie » a réalisé ces dernières années des progrès considérables, et l'application de ces progrès à la corrosion permet, par voie de conséquence, de préciser et de systématiser nos connaissances en ce domaine, en sortant ainsi de l'empirisme et en arrivant peu à peu à constituer une véritable science.

D'une façon évidente, la connaissance de cette science augmentera dans une très large mesure l'efficacité des études faites en vue de résoudre au mieux les problèmes pratiques de corrosion. En particulier, le sidérurgiste, désireux de connaître les possibilités de ses aciers ou d'aciers nouveaux, ou bien cherchant à déterminer la qualité d'acier à utiliser dans une application déterminée, aura le plus grand intérêt à « penser ses problèmes » dans le cadre de la science de la corrosion.

Or, il se trouve que cette science fait appel à une caractérisation de nature proprement physicochimique du milieu corrosif, à l'aide de données et de facteurs dont on n'avait pas été amené à voir clairement le mécanisme d'action, au moins jusqu'à une époque récente. Il a donc paru utile de rassembler dans cet exposé quelques exemples illustrant les considérations qui précèdent, en ce qui concerne les aciers inoxydables.

Le mécanisme de la résistance à la corrosion des aciers inoxydables et le milieu corrosif

D'une façon générale, le mécanisme de la résistance à la corrosion des aciers inoxydables repose sur le phénomène de passivité, qui a fait l'objet de très nombreuses études bien connues. L'utilisation normale d'un acier inoxydable correspond à une passivité stable dans le milieu considéré. On obtient cette passivité stable quand la courbe individuelle de réduction cathodique de l'oxydant en solution coupe la courbe de dissolution anodique de dissolution du métal uniquement entre le potentiel de passivation U_F et le potentiel de rupture U_R (fig. 1). Une condition nécessaire pour qu'il en soit ainsi est que le potentiel d'équilibre de la réduction cathodique de l'oxydant U_K soit supérieur à U_F . U_R est appelé le potentiel d'oxydo-réduction

(redox) de la solution. La condition précédente n'est pas suffisante : il faudra de plus que la courbe de réduction cathodique s'écarte assez vite de l'axe des potentiels pour passer au delà du pic de la courbe anodique correspondant au courant maximal à l'état actif. On exprime souvent d'une façon vague et empirique la réunion de ces deux conditions, en disant que le milieu est « suffisamment oxydant ».

La détermination des courbes de réduction cathodique de divers oxydants en solution sulfurique (5 % en poids), et à la surface de l'acier 18-10, a été effectuée par Ishikawa et Okamoto (1). La figure 2 montre que malgré un potentiel d'oxydoréduction extrêmement élevé, de l'ordre de + 2 volts (2), l'ion persulfate $S_2O_8^{2-}$ se réduira sur l'acier inoxydable, vers les potentiels de l'ordre de + 0,25 volt, beaucoup moins énergiquement que l'ion Fe^{3+} dont le potentiel de réduction est de l'ordre de + 0,8 volt dans ces circonstances.

On tire de ce qui précède deux conclusions importantes :

1. Le potentiel d'oxydoréduction ne suffit pas à caractériser le pouvoir oxydant d'une espèce physicochimique ; il convient d'y ajouter une caractérisation cinétique.
2. Cette caractérisation peut être très différente pour une réaction se déroulant à la surface d'une électrode (la corrosion par exemple) et pour une réaction redox en phase homogène.

Ainsi $S_2O_8^{2-}$ est un oxydant peu énergique en ce qui concerne la corrosion, alors qu'il constitue en phase homogène un oxydant des plus puissants (2).

Cas des milieux très fortement oxydants

Si le potentiel redox devient supérieur au potentiel de rupture U_R , et si de plus la surtension de la réaction est suffisamment faible pour que la courbe de polarisation correspondante coupe la courbe anodique au-dessus de U_R , on aura une corrosion notable de l'acier inoxydable sous potentiel noble, à « l'état transpassif ». Ces circonstances ont été analysées il y a déjà de nombreuses années. (3) (4).

Cas des milieux contenant des ions Cl^- , Br^- , I^-

Dans ce cas, on sait que les aciers inoxydables sont sujets à la corrosion par piqûres, au-dessus d'un certain potentiel critique, dit potentiel de piqûres, dépendant des circonstances. Pour qu'il y ait piqûres, il faudra que l'oxydant soit suffisamment énergique pour que la courbe de sa réduction cathodique coupe la courbe anodique de dissolution du métal au-dessus du potentiel de piqûres.

Le milieu corrosif et la courbe de réduction cathodique

On passera en revue dans ce qui suit quelques caractéristiques physicochimiques du milieu corrosif et on examinera leur action sur la courbe de réduction cathodique de l'oxydant contenu dans le milieu.

1. Constitution physicochimique réelle de la solution — Réduction cathodique de l'acide nitrique

La réduction cathodique de l'acide nitrique à l'état d'acide nitreux est une réaction extrêmement importante pour les aciers inoxydables. En particulier, c'est cette réduction qui intervient dans

les procédés de passivation par l'acide nitrique ; à la surface du métal, l'absorption des électrons (courant cathodique) dans la réaction globale :



a pour contrepartie un courant anodique de même débit qui polarise le métal à un potentiel plus élevé, ce qui permet d'obtenir un degré d'oxydation superficielle plus poussé c'est-à-dire un état de passivité en général plus résistant aux facteurs dépassivants.

Le mécanisme de la réaction [1] est extrêmement complexe ; il a été étudié surtout par Vetter (5) et Schmid (6, 7). On n'entrera pas dans le détail de ce mécanisme, dont l'étude dépasserait très largement le cadre de cet exposé.

On dira seulement que le stade électrochimique proprement dit (transfert d'électrons) de cette réaction correspond à une réaction du genre :



Le NO_2 provient lui-même de HNO_2 , produit de réaction, ce qui confère à la réduction cathodique de l'acide nitrique un caractère autocatalytique.

D'autre part, divers auteurs (8,9) ont montré que la cinétique de réduction de l'acide nitrique de concentration supérieure à 3M (17 % HNO_3) est beaucoup plus rapide que la cinétique de réduction des acides moins concentrés, la transition entre ces deux cinétiques se faisant par un saut assez brusque vers la concentration 3M. Ce phénomène a été étudié en détail par Mirolyubov (10), et a pu être précisé à l'aide de courbes de polarisation potentiocinétiques $E = f(\log i)$ (11). Cette différence dans les cinétiques a été attribuée (8, 9) à la présence de molécules HNO_3 non dissociées dans les solutions nitriques de concentration supérieure à 3M, tandis que les solutions plus diluées sont complètement dissociées, suivant la réaction :



On aurait affaire, pour les deux types de solutions, à deux mécanismes différents de production de NO_2 (ou substance analogue) réductible électrochimiquement, à partir de HNO_2 (réaction [2]).

Dans les solutions de concentration inférieure à 3M, l'acide nitrique ne pourrait se réduire sur électrode inerte qu'en présence de HNO_2 ajouté ou présent comme impureté.

Au contraire, dans les solutions de concentration supérieure à 3M, l'acide nitrique pur pourrait se réduire directement.

De fait, une solution nitrique pure diluée ($<3\text{M}$) se comporte vis-à-vis de l'acier inoxydable passif comme un électrolyte indifférent (11) et ne saurait renforcer en aucune manière une couche passive déjà existante.

Par contre, l'acier inoxydable porté au-dessous du potentiel d'activation se corrode et les produits de corrosion oxydables (Cr^{2+} , Fe^{2+}) réduisent l'acide nitrique en acide nitreux (10) ; la réaction 1 peut alors toujours se développer : même les solutions nitriques diluées sont passivantes pour l'acier inoxydable actif, après qu'une certaine corrosion a produit une quantité suffisante d'acide nitreux pour permettre à la réaction 1 de démarrer.

C'est ainsi que le mécanisme autocatalytique de réduction de l'acide nitrique, ainsi que la composition réelle en entités physicochimiques (H^+ , NO_2 , HNO_2), permettent d'expliquer en partie d'anciens résultats de Guitton (12), et d'établir des règles rationnelles pour les traitements de passivation sur les aciers inoxydables :

- a) Un renforcement de la couche de passivité existante d'un acier inoxydable par l'acide nitrique ne pourra être effectif que pour les concentrations supérieures à 3M (17 % HNO_3).
- b) Les solutions nitriques diluées ($<3\text{M}$) n'auront d'action passivante que si l'acier inoxydable a été préalablement activé par une corrosion acide (12). Activation préalable et passivation nitrique doivent se suivre sans délai, pour éviter toute passivation intercurrente par l'air ambiant.

- c) L'activation préalable renforcera également l'action passivante des solutions nitriques d'une concentration supérieure à 3M, du fait de l' HNO_2 produit sur surface activée (caractère autocatalytique général).
- d) Les travaux précédents (12) ont montré que les traitements de passivation nitrique suivant une activation préalable contrôlée sont particulièrement efficaces.

Cas de la décontamination

Dans de nombreux cas, on se propose seulement, sans toucher au film de passivité, de « décontaminer » la surface de l'acier inoxydable, c'est-à-dire de débarrasser cette surface des particules d'acier ordinaire qui pourraient y être fixées, par exemple par un usinage, des poussières d'atelier, etc. Dans ce cas également, la réduction cathodique de l'acide nitrique sur l'acier inoxydable peut intervenir, mais seulement pour les concentrations supérieures à 3M.

On a alors affaire à une véritable corrosion galvanique, les anodes étant constituées par les particules d'acier ordinaire, et la cathode étant formée par la surface de l'acier inoxydable. La surface cathodique étant évidemment beaucoup plus grande que la surface anodique, ce mode d'action est très efficace et les particules ferreuses se dissolvent très vite.

Pour les concentrations inférieures à 3M au contraire, il n'y a pas, en général, de réduction de l'acide nitrique pur sur l'acier inoxydable et l'action du milieu se borne à la seule corrosion de l'acier ordinaire sur un support à considérer comme inerte. L'action décontaminante est alors beaucoup moins efficace, et de telles solutions diluées exigent de longues durées d'immersion, ou bien des températures élevées.

Les considérations qui précèdent ont été vérifiées par la pratique, et conduisent à préconiser des solutions passivantes et décontaminantes de concentrations au moins égales à 3M (17 % HNO_3).

2. Différences de nature dans la cinétique de réduction des oxydants en solution

On a souvent coutume d'évaluer la résistance des aciers inoxydables à la corrosion par piqûres par un essai d'immersion dans une solution de chlorure ferrique, dans lequel l'agent oxydant est l'ion Fe^{3+} . On applique alors les résultats obtenus à la corrosion par les solutions de chlorures en soi non oxydantes, telles que NaCl , CaCl_2 , etc..., mais contenant de l'oxygène atmosphérique dissous (eau de mer, produits de déverglaçage des routes, etc.).

Des travaux de très grande envergure (13, 14, 15) n'ont réussi à mettre en évidence aucune corrélation entre l'essai au FeCl_3 , et la tenue en service des aciers inoxydables placés sur automobiles circulant dans les zones où l'on utilise des sels de déverglaçage.

Par ailleurs, une étude récente (16) a montré que, tandis que l'acier 18/10 Mo Ti se montre inférieur au 18/10 Mo sans Ti lors d'une immersion dans le chlorure ferrique, on observe le contraire vis-à-vis des solutions de NaCl (potentiel de piqûres plus élevé) pour le 18/10 MoTi et également dans les essais d'exposition à la corrosion marine (embruns).

Ceci a pu être attribué à la différence de nature entre les cinétiques respectives de réduction cathodique de l'oxygène et de l'ion Fe^{3+} .

a) La réduction cathodique de l'oxygène sur aciers inoxydables passifs aurait lieu, par un mécanisme indirect, en deux stades (17). Il y aurait d'abord réduction du film de passivité, à l'état solide (18), à l'état d'ions Fe^{2+} ou de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ qui seraient réoxydés chimiquement en solution par l'oxygène, qui se trouve ainsi réduit.

Cette réaction apparaît comme peu sensible à l'état de surface ou à la qualité de l'acier inoxydable (16).

Par contre, la réduction de l'ion ferrique possède un mécanisme simple, en un seul stade :



Les courbes de polarisation cathodique caractérisant cette réaction sur 18-10 Mo ont été représentées sur la figure 3. On constate que la réaction sur 18-10 Mo est pilotée par une polarisation d'activation (droite de Tafel) ; au contraire, sa cinétique sur 18-10 MoTi, représentée par la densité de courant i , à un potentiel donné, est beaucoup plus rapide ; elle est alors gouvernée par une polarisation de diffusion (courant limite).

Le deuxième acier, exposé à des milieux tels que FeCl_3 , aura donc beaucoup plus de chances que l'acier sans titane de se polariser à un potentiel supérieur au potentiel de piqûres, et donc de se corroder, même si son potentiel de piqûres est un peu plus élevé.

Il semble qu'on puisse attribuer cette différence de comportement à la présence d'inclusions de TiC et TiN, électrochimiquement très actives (19), dans les aciers 18-10 MoTi.

Tout ceci montre l'intérêt qu'il convient d'attacher à l'étude électrochimique des essais technologiques accélérés de corrosion, ainsi que des corrosions que l'on peut rencontrer dans une application déterminée : les cinétiques mises en jeu dans les deux cas doivent obligatoirement être de même nature, si l'on veut pouvoir appliquer un essai de corrosion technologique accéléré au problème envisagé.

C'est vraisemblablement pour cette raison que les tests souvent utilisés (Corrodokote, Cass Test, ferricyanure, etc) ont, pour les aciers inoxydables, un degré de corrélation pratiquement nul avec les applications où l'agent oxydant est l'oxygène atmosphérique (13, 14, 15). Ils ont été d'ailleurs mis au point initialement pour juger de la qualité des revêtements métalliques sur acier ordinaire, ce qui est un problème essentiellement différent. On les a utilisés pour les essais sur acier inoxydable, parce qu'ils existaient, sans chercher initialement à déterminer la validité de cette nouvelle application.

En conclusion, il semble nécessaire à l'avenir, de porter l'effort sur la recherche d'essais technologiques adaptés rationnellement aux applications envisagées des aciers inoxydables.

Action des « petites additions » et des impuretés

L'addition à une solution, en faible quantité, d'un autre composé chimique, peut quelquefois modifier du tout au tout les propriétés corrosives de cette solution. Il peut en être ainsi même si le composé étranger se trouve à l'état de traces (impuretés).

1. Additions modifiant le potentiel d'oxydo-réduction du milieu

Les électrolytes indifférents, tels que HCl, H_2SO_4 dilué, sont particulièrement sensibles à cette action. Ils n'ont en effet pas de potentiel redox proprement dit. Ces phénomènes ont été signalés depuis longtemps : la présence ou l'absence d'oxygène atmosphérique dissous peut déjà modifier complètement le comportement des aciers inoxydables dans l'acide sulfurique dilué (20, 21). D'autres impuretés fixent le potentiel redox à des valeurs suffisamment élevées, et peuvent être réduites assez énergiquement, pour passiver l'acier inoxydable qui serait resté actif en leur absence (22). Dans cette étude, l'intérêt s'était porté surtout sur les impuretés nitriques et nitreuses : on montrait ainsi qu'il pouvait exister une grande différence de propriétés passivantes entre l'acide des chambres de plomb qui contient ces impuretés et l'acide de contact qui n'en contient pratiquement pas.

On a constaté depuis des différences de même ordre entre l'acide sulfurique pur pour laboratoire et des acides industriels fabriqués également par le procédé de contact (23). L'étude par courbes de polarisation montre que, dans l'acide pur 0,1 N à 85 °C, la passivité de l'acier 18-10 Mo est métastable, tandis que dans un acide industriel la passivité s'est trouvée être stable (fig. 4 et 5). Cette différence semble pouvoir être attribuée à la présence de sels ferriques passés en solution, à la suite du stockage et du transport de l'acide concentré dans des récipients en acier ordinaire. D'après la corrosion mesurée sur un récipient de stockage, on

arrive en quelques dizaines de jours à une teneur en ions Fe^{3+} de l'ordre de 300 ppm ($0,6 \text{ g.l}^{-1} = 0,01 \text{ M}$ environ). Or Ishikawa et Okamoto (1) ont montré que les sels ferriques à la teneur de 0,001 M suffisaient à passiver à 60 °C l'acier inoxydable 18-10, beaucoup moins facilement passivable que l'acier 18-10 Mo.

On pourrait également étudier l'action d'autres impuretés courantes, telles que $(\text{AsO}_4)^{3-}$.

Des phénomènes du même genre ont été observés dans l'acide chlorhydrique dilué : l'alliage à base de nickel contenant 28 % Mo résiste très bien dans l'acide pur, mais se détruit rapidement en présence d'impuretés oxydantes ; il convient alors d'utiliser l'alliage de nickel contenant 16 % Cr et 16 % Mo.

2. Actions modifiant directement la cinétique de réduction de l'oxydant en solution
Il en est ainsi par exemple lors de la présence d'urée dans l'acide nitrique. On a vu plus haut que la réduction de l'acide nitrique est autocatalytique, le catalyseur étant HNO_2 , produit de la réaction. Or, on sait que l'urée détruit l'acide nitreux ; en présence d'urée donc, la cinétique de réduction sera fortement ralentie et les propriétés passivantes des solutions nitriques seront très réduites (10).

De nombreuses impuretés organiques peuvent jouer le même rôle.

3. Actions par adsorption à la surface du métal

On sait que de nombreuses substances peuvent s'adsorber spécifiquement à la surface du métal immergé dans un milieu corrosif. Elles ne figurent pas dans la réaction brute de corrosion du métal, mais peuvent influencer la cinétique d'un stade intermédiaire de cette réaction suivant diverses modalités. Il en est ainsi des inhibiteurs proprement dits, que l'on distinguera des « passivateurs », qui agissent sur le potentiel redox du milieu. H. Fischer a donné récemment un excellent résumé de cette question (24).

En ce qui concerne les aciers inoxydables, et plus précisément la stabilité de la passivité et la facilité de passivation de ces aciers, peu d'études ont été effectuées jusqu'à ce jour. On a observé toutefois une action nocive de certains agents tensioactifs, dans des conditions déterminées (25). Par ailleurs, il a été montré (26, 27) qu'une addition de n-laurylsulfate de sodium avait, sur le comportement d'un acier inoxydable à 13 % Cr les effets suivants :

- augmentation du courant critique de passivation ;
- diminution de la stabilité de la passivité ;
- en présence d'ion Cl^- , élévation du potentiel de piqûres.

Ainsi, dans les conditions des essais, l'addition de n-laurylsulfate de sodium rend la passivation plus difficile et la passivité moins stable, mais, par contre, favorise la résistance à la corrosion par piqûres.

Conclusions

Bien d'autres exemples que les précédents peuvent être décrits. On espère toutefois que cet exposé aura suffi à montrer l'importance que prennent de plus en plus les conceptions physico-chimiques et électrochimiques pour la compréhension et l'étude rationnelle des problèmes industriels de corrosion, ces conceptions débouchant souvent directement sur des applications pratiques.

Ceci ne veut d'ailleurs pas dire que le point de vue métallurgique et métallographique doit être mis de côté : il constitue l'autre volet, tout aussi essentiel, de l'étude des phénomènes de corrosion.

De nombreux chercheurs ont déjà réalisé l'intérêt de cette double approche des phénomènes

de corrosion, rendue de plus en plus nécessaire avec la fréquence croissante des « sollicitations chimiques extrêmes » se traduisant par des concentrations, des températures et des pressions de plus en plus élevées.

On doit dire que les études électrochimiques sous pression (en autoclave) présentent de grosses difficultés expérimentales, et n'ont été réalisées jusqu'à présent que dans des cas isolés.

De plus, à l'heure actuelle, la chimie-physique des solutions ionisées et l'étude des phénomènes d'électrode sont fondées sur des théories valables pour les solutions diluées, et les notions qu'elles définissent sont souvent sans signification pour les solutions très concentrées.

Il n'est pas impossible que se développe une électrochimie dans les solutions concentrées, à partir de l'électrochimie des « liquides anhydres » (sels fondus), l'eau étant alors considérée comme élément d'addition.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) T. Ishikawa & G. Okamoto : 1st Int. Congr. Metallic Corrosion, Londres (Avril 1961) 104.
- (2) W.M. Latimer : Oxidation Potentials, Prentice-Hall (1952) 78.
- (3) J.M. Defranoux : Sté Française de Métallurgie, Journées d'automne, Paris (Octobre 1951), Rév. Métall., 49 (1952) 670.
- (4) M.M. Kurteпов & G.V. Akimov : Dokl. Akad. Nauk 87 (1952) 93.
- (5) K.J. Vetter : Z. Phys. Chem. 194 (1950) 199 ; Z. Elektroch., 55 (1951) 2, 121.
- (6) G. Schmid : Z. Elektroch., 63 (1959) 1183, 1192 ; 65 (1961) 531 ; 68 (1964) 677
- (7) G. Schmid : Angew. Chem. 77 (1965) 975.
- (9) S. Minc : Bull. Acad. Sci. Pologne, C1. III, 1 (1953) 7.
- (9) St Minc : Bull. Acad. Sci Pologne, C1. III, 1 (1953) 7.
- (10) E.N. Mirolyubov : Dokl. Akad. Nauk, 125 (1959) 1288 ; J. Prikl. Khim 35 (1962) 132.
- (11) J.M. Defranoux : Essais non publiés.
- (12) L. Guitton : Métaux-Corrosion, 22 (1947) 47, 81 ; 23 (1948) 29.
- (13) J.F. Bates & A.W. Loginow : 2nd Intl Congr. Metall. Corrosion, New-York (mars 1963) 471.
- (14) G.F. Bush, W.J. Garwood & B.E. Tiffany : 2nd Intl. Congr. Metall. Corrosion, New York (mars 1963) 471.
- (15) D.R. Zaremski : A.S.M. Tech. Rep., D5-24.2 (1965) 11 pp.
- (16) J.M. Defranoux : CITCE, Colloque "Thermodynamique Electrochimique et Corrosion", Istanbul (septembre 1967) Corrosion Sci., (à paraître).
- (17) G. Bianchi, F. Mazza & T. Mussini : AFOSR 2052 (AD 278.690) (1962) 12 pp.
- (18) J. Brenet : Ind. Chim. Belge, 32 (1967) 523.
- (19) F. Mazza & A. Trassati : J. Electrochem. Soc., 110 (1963) 847.
- (20) I.D.G. Berwick & U.R. Evans : J. Appl. Chem., 2 (1952) 576.
- (21) W.E. Pratt : Trans. Electrochem. Soc., 86 (1944) 203/45.
- (22) J.M. Defranoux : Rev. Métallurgie, 47 (1950) 447.
- (23) J.M. Defranoux : Corrosion & Anticorrosion, 14 (1966) 270.
- (24) H. Fisher : Colloque "Corrosion et Etats de surface" — CEFRACOR-IRSID, Paris (Décembre 1967).
- (25) J.M. Defranoux : CITCE, 8^e Réunion, Madrid (septembre 1956) 294.
- (26) L. Cavallaro, G. TrabANELLI & L. Felloni : 2nd Int. Congr. Metallic Corrosion, New York, (mars 1963) 547.
- (27) L. Cavallaro, G. TrabANELLI, L. Felloni & F. Zucchi : Corrosion Sci., 4 (1964) 81.

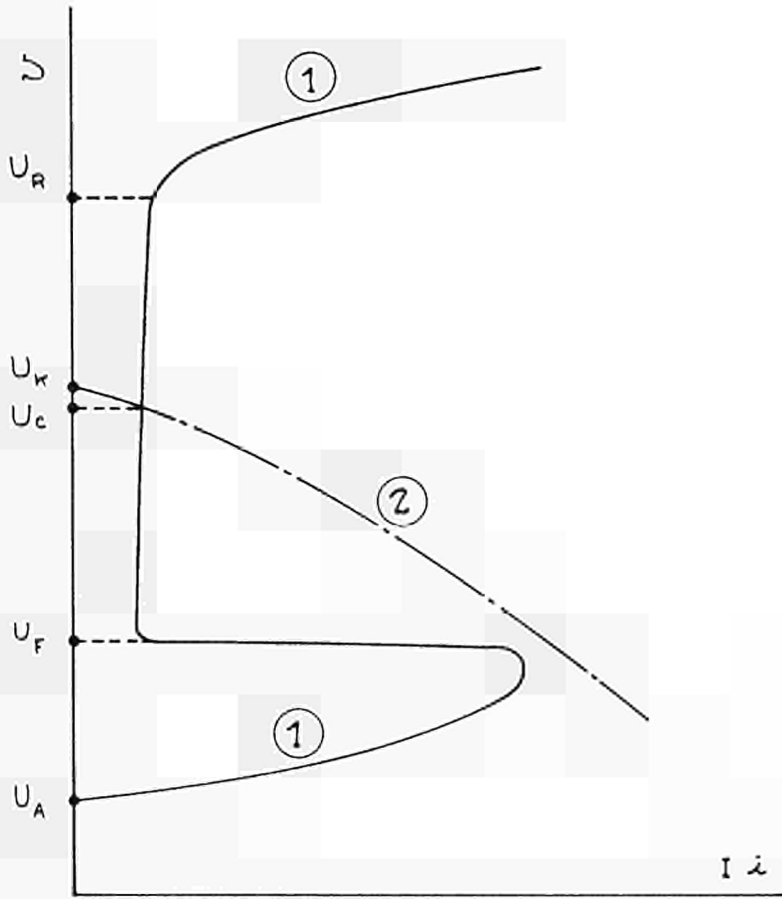
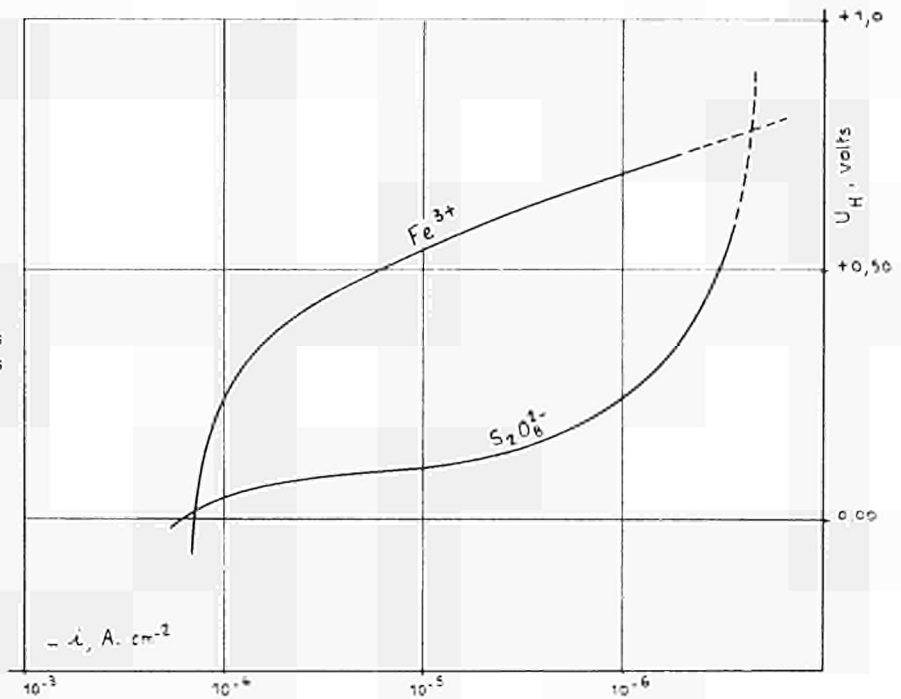


Fig. 1 — Comportement du métal passivable

- 1 Courbe anodique de dissolution du métal
- 2 Courbe cathodique de réduction de l'oxydant

Fig. 2 — Réduction comparée des ions Fe^{3+} et $S_2O_8^{2-}$ (d'après Ishikawa et Okamoto)



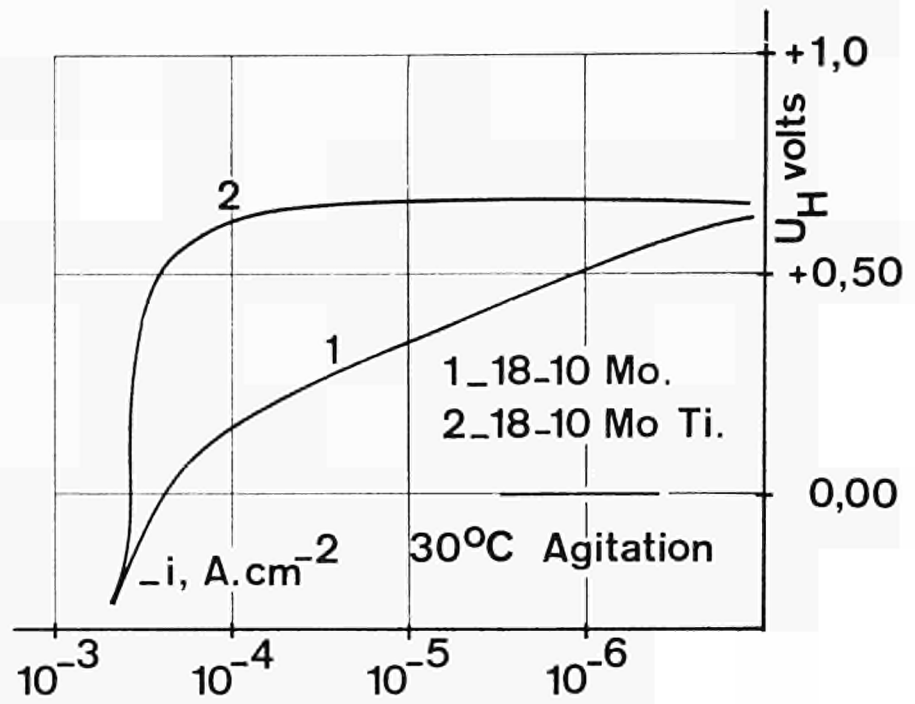


Fig. 3 — Réduction de l'ion Fe^{3+} ($Fe^{3+} = Fe^{2+} = 0,005 M$)

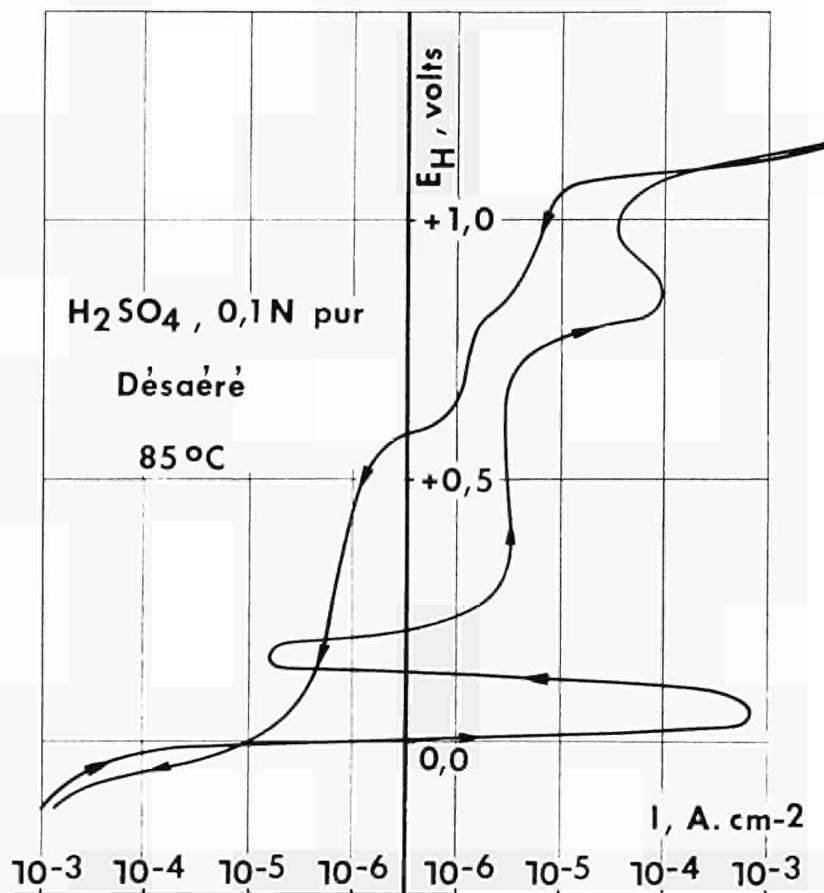
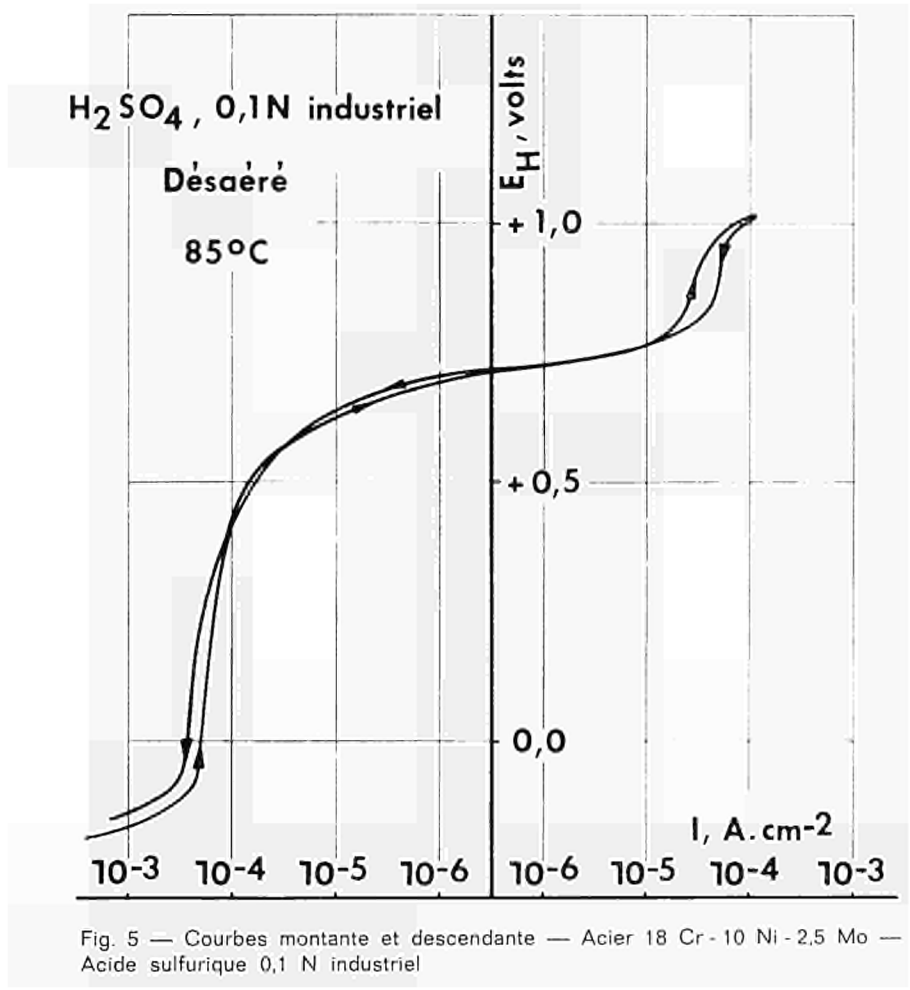


Fig. 4 — Courbes montante et descendante — Acier 18 Cr - 10 Ni - 2,5 Mo — Acide sulfurique 0,1 N, pur



Dr.-Ing. H. KELLER
Leiter der Werkstoffstelle
Farbwerk Hoechst AG
Frankfurt-Hoechst (Deutschland)

Methoden zur Auswahl von Werkstoffen für extreme chemische Beanspruchungen - Kritische Betrachtungen über die Eignung von Laboratoriumsversuchen, Betriebsversuchen, Korrosionstabellen zur Werkstoffauswahl

1. Die Bedeutung der Werkstoffwahl

Die Erfahrung in der Praxis des Chemiebetriebs zeigt immer wieder, daß ein recht großer Teil der an Chemieapparaten auftretenden Schäden auf die Verwendung von Werkstoffen zurückzuführen ist, die unter den herrschenden Bedingungen nicht genügend korrosionsbeständig sind, während Schäden durch rein mechanische Ursachen im allgemeinen sehr viel seltener vorkommen. Dies ist verständlich, denn die Dimensionierung nach den reinen Festigkeitsanforderungen macht normalerweise keine erheblichen Schwierigkeiten. Dagegen kann Korrosionsbeanspruchung sehr komplex und damit schwer überschaubar sein. Hieraus erklären sich die vielfachen Schwierigkeiten bei der Werkstoffwahl, die ja nicht allein das Korrosionsverhalten des Werkstoffs, sondern auch seine Wirtschaftlichkeit, seine Festigkeit, seine Schweißbarkeit usw. berücksichtigen muß. In diesem Referat wird die Werkstoffwahl nur nach der Korrosionsbeständigkeit behandelt. Besonders werden hierbei die praktischen Erfahrungen in der chemischen Industrie berücksichtigt, wo die Korrosionsbeanspruchung oft nahe bei der ertragbaren Grenze liegt.

2. Methoden der Werkstoffwahl

2.1 Korrosionstabellen

Die am wenigsten aufwendige Möglichkeit zur Werkstoffwahl ist die Korrosionstabelle. Solche Tabellen gibt es in großer Zahl und von sehr verschiedenem Umfang und Inhalt. Man findet sie als kurzen Anhang in den Prospekten der Werkstofflieferanten, in den Standardwerken der Korrosionsliteratur und als selbständige umfangreiche Veröffentlichungen, wie z. B. die Dechema-Korrosionstabelle oder den Korrosionsatlas der Shell Development Company. Alle Korrosionstabellen haben eine Reihe von grundsätzlichen Mängeln, die zu einer mehr oder weniger großen Unsicherheit der Aussagen führen. Am größten ist diese Unsicherheit bei den kurzen Tabellen, die fast ausschließlich aufgrund von einfachen Laboratoriumsversuchen mit reinen Medien zusammengestellt sind. In der Praxis des Chemiebetriebs kommen reine Stoffe als Angriffsmittel nur sehr selten vor. Schon aus Preisgründen verwendet man die Rohstoffe nur in der unbedingt erforderlichen Reinheitsstufe. Die Art und Menge der Verunreinigungen kann recht verschieden sein. Dies gilt nicht nur für die anorganischen Grundchemikalien wie Schwefelsäure, Chlor, Natronlauge usw., die je nach Ausgangsprodukt und Herstellungsprozeß sehr unterschiedliche angreifende Eigenschaften haben können, sondern für alle Rohstoffe der chemischen Technik. Die Wirkung solcher Verunreinigungen ist durchaus nicht immer schädlich. Vielfach greifen reine Chemikalien stärker an als verunreinigte, dann nämlich, wenn die Verunreinigungen auf dem Werkstoff Deckschichten oder Passivschichten bilden oder bereits vorhandene Passivschichten stabilisieren. Alle diese wechselnden Einflüsse lassen sich in einer kurzen Korrosionstabelle nicht, aber auch in einer umfangreicheren nicht völlig erfassen. Die Problematik wird noch ganz erheblich dadurch vergrößert, daß man es nur in wenigen

Fällen mit einem einzigen Stoff zu tun hat. Normalerweise nehmen an den Reaktionen sehr viel mehr Partner teil, nämlich Ausgangsprodukte, deren Konzentration abnimmt, Endprodukte, deren Konzentration zunimmt; es bilden sich Zwischenstadien der Reaktion und Nebenprodukte, deren Eigenschaften nicht immer bekannt sind. Es leuchtet ein, daß das Korrosionsverhalten der Apparatewerkstoffe bei so vielfältigen Vorgängen, deren Ablauf noch durch die äußeren Bedingungen, Druck und Temperatur, variiert wird, auch nicht annähernd tabellarisch erfaßt werden kann, selbst in sehr umfangreichen Tabellen. Es ist daher weder verwunderlich, daß beim Vergleich verschiedener Tabellen oft widersprüchliche Angaben gemacht werden, noch daß bei ausschließlicher Benutzung von Korrosionstabellen für die Werkstoffwahl häufig Korrosionsschäden eintreten.

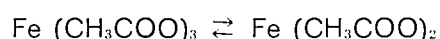
2.2 Laboratoriumsversuch

Die oben aufgeführten Gründe machen es fast immer erforderlich, ergänzende Untersuchungen vorzunehmen. Am häufigsten wird hierfür der Laboratoriumsversuch herangezogen. Dessen Ergebnisse sind um so aussagekräftiger, je besser die Versuchsbedingungen denen der Praxis angepaßt werden können, eine Forderung, deren Erfüllung wesentlich davon abhängt, wie genau der Ablauf der Reaktion bekannt ist und ob sie im Laboratorium nachgeahmt werden kann. Welche scheinbaren Kleinigkeiten das Versuchsergebnis, besonders in Grenzfällen, grundlegend beeinflussen können, sollen zwei Beispiele zeigen:

Nach einer bekannten Korrosionstabelle war für Rein-Titan in 30 % Salpetersäure bei 200 °C eine lineare Korrosionsgeschwindigkeit v_1 , von weniger als 0,5 mm/Jahr angegeben. Ähnliche Werte findet man in den Prospekten der Hersteller. Bei einem Produktionsverfahren, das in einem Titanapparat durchgeführt wird, wurde aber unter den gleichen Bedingungen eine Abtragung von etwa 3 mm/Jahr gemessen. Laboratoriumsversuche in Einschmelzrohren aus Glas bestätigten den in der Korrosionstabelle angegebenen Wert. Die Ursache des beunruhigend großen Unterschieds wurde durch eine Reihe von Versuchen aufgeklärt. Nachdem die Einschmelzrohre aus Glas durch Versuchsgefäße aus Titan ersetzt worden waren, fand man die hohen Abtragungen auch beim Laboratoriumsversuch. Aus den Glasgefäßen lösen sich siliziumhaltige Stoffe, unter deren Einwirkung auf dem Titan eine Deckschicht entsteht, die den Metallangriff stark herabsetzt. Diese Beobachtung ist noch insofern interessant, als es gelang, daraus eine praktisch mit sehr gutem Erfolg angewandte Möglichkeit der Inhibierung zu entwickeln.

Ein weiteres Beispiel soll zeigen, wie sich beim Erreichen bestimmter Zustände eines Mediums die Korrosionseigenschaften sprunghaft ändern können. Es ist bekannt, daß für Essigsäure über einen weiten Temperatur- und Konzentrationsbereich die molybdänhaltigen austenitischen Chrom-Nickelstähle als Apparatewerkstoff sehr gut verwendbar sind. Einige Fälle von unerwarteter Korrosion an Essigsäureanlagen gaben den Anlaß, das Korrosionsverhalten des dort verwendeten 18 10 2 Chrom-Nickel-Molybdänstahls, Wst.-Nr. 4571, in Säure von 99,9 % und der gleichen Säure mit einem Zusatz von 5 % Essigsäureanhydrid zu untersuchen. Durch das Essigsäureanhydrid wird der letzte Wasserrest der Säure beseitigt und es entsteht 100 % Essigsäure. Da die Versuch als Vergleichsversuche durchgeführt wurden, genügte eine Dauer von 24 Stunden in siedender Säure. In steigender Konzentration wurde der Säure gleichzeitig Eisen(III)azetat zugesetzt, das als Oxydationsmittel wirkt.

Das Redoxsystem:



wurde durch während des Versuchs eingeleitete Luft auf der Seite des Eisen(III)azetats gehalten, so daß stets ein hohes Oxydationspotential vorlag. Die Ergebnisse der Versuchsreihe sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

Korrosionsgeschwindigkeit v_I , von Stahl 4571 in siedender, belüfteter Essigsäure mit Zusätzen

Zusatz von Fe (CH ₃ COO) ₂ mg/l	Korrosionsgeschwindigkeit v_I , (mm/Jahr) bei	
	Essigsäure 99,9 %	Essigsäure 99,9 % + 5 % Essigsäureanhydrid
0	0,01	0,05
12	0,01	0,25
40	0,01	1,0
300	0,01	7,5
1800	0,01	7,5
3000	0,01	7,7

Ein Gegenversuch, bei dem der Luftsauerstoff durch Stickstoff verdrängt und bei dem kein Eisenazetat zugesetzt wurde, ergab bei der 99,9 % Essigsäure eine Abtragung von < 0,01 mm/Jahr, bei der wasserfreien von 0,01 mm/Jahr. Diese Werte blieben auch nach 96 Stunden Versuchsdauer konstant.

Aus diesen Ergebnissen kann zunächst abgeleitet werden, daß die Korrosion in wasserfreier Essigsäure anders verläuft als in wasserhaltiger. Offenbar kann der Stahl nur dann passiv werden bzw. bleiben, wenn noch Spuren von Wasser vorhanden sind. In wasserfreier Säure wird er aktiv und in diesem Zustand wird der Angriff durch Oxydationsmittel, in diesem Fall Eisen(III)azetat, stark beschleunigt. Auch andere, passivierbare Werkstoffe, z. B. Titan, verhielten sich ähnlich.

Diese Beispiele, ausgewählt aus einer großen Anzahl ähnlicher Beobachtungen, machen die Unsicherheiten klar, mit denen die Ergebnisse von Korrosionsversuchen im Laboratorium behaftet sein können, wenn kritische Bedingungen nicht genügend berücksichtigt werden. Nun ist aber nicht immer, besonders z. B. bei neuen Verfahren, sofort zu erkennen, welche Einflüsse wichtig sind. So bleibt zunächst nur, alle Bedingungen zu variieren. Der Aufwand für eine solche Arbeit ist meist sehr hoch und oft schon aus Zeitgründen nicht tragbar.

Günstiger ist die Situation, wenn Werkstoffe, die sich im Betrieb nicht bewährt haben, durch bessere ersetzt werden sollen. Hier ist zunächst die Ursache des Schadens möglichst umfassend aufzuklären. Aus dem Ergebnis dieser Arbeit können im allgemeinen wertvolle Schlüsse für die Versuche zur Auffindung eines besseren Werkstoffs gezogen werden.

2.3 Betriebsversuche

Ein Teil der beim Laboratoriumsversuch auftretenden Schwierigkeiten kann vermieden werden, wenn die Möglichkeit für einen Betriebsversuch besteht. Dieser kann entweder in einer bereits betriebenen Produktionsapparatur oder noch besser in einer Versuchsanlage (pilot plant) ausgeführt werden. Bei Produktionsanlagen wird man im allgemeinen, um die Arbeit nicht zu stören, nur Proben in die jeweils interessierenden Bereiche einhängen. Neben den üblichen Plättchen- oder Streifenproben können auch mit einer entsprechenden Armatur stab- oder drahtförmige Proben eingebaut werden, deren Korrosionsverhalten durch laufende oder gelegentliche Messung des elektrischen Widerstands kontrolliert wird. Die Versuchsanlagen bieten darüber hinaus die Möglichkeit, Bauteile aus Werkstoffen, deren wahrscheinliche Eignung auf anderem Weg (Korrosionstabelle, Laborversuch oder Erfahrung) ermittelt wurde, unter wirklichen Betriebsbedingungen nachzuprüfen. So können von vornherein Leitungsteile, Pumpen, Armaturen usw. aus den in Betracht kommenden Werkstoffen bereitgestellt und nacheinander eingebaut werden. Diese Arbeitsweise erfordert zwar einen relativ hohen Kostenaufwand, vermittelt aber dafür sehr umfassende Kenntnisse und erhöht die Sicherheit der zu errichtenden Großanlagen außerordentlich. Auf jeden Fall ist der Aufwand gering im Vergleich zu den Kosten, die bei falscher Werkstoffwahl durch frühe, umfangreiche Reparaturen und Betriebsausfälle entstehen.

Ein weiterer Vorteil des zuletzt beschriebenen Korrosionsversuchs an Bauteilen der Versuchsanlage wird oft zu wenig beachtet. Erfahrungsgemäß wird das Korrosionsverhalten nicht allein vom Werkstoff, sondern auch von der konstruktiven Gestaltung der Apparate und Bauteile bestimmt. Als Beispiel sei hier nur angeführt, daß die Entstehung örtlicher mechanischer Spannungen, die zur Spannungsrißkorrosion führen können, nicht selten durch ungünstige Formgebung oder falsche Anordnung von Schweißnähten sehr gefördert wird. Auch die Schwingungsrißkorrosion hängt in starkem Maß von der Form der Bauteile ab, die im ungünstigen Fall zu hohen Spannungsspitzen und rascher Rißbildung führt. All diese Gründe erhöhen die Aussagekraft des Betriebsversuchs, besonders aber der Prüfung in Versuchsanlagen, gegenüber dem üblichen Laboratoriumsversuch erheblich.

Eine vereinfachte Methode, die man vielleicht als „Technikumsversuch“ bezeichnen könnte, ist die Korrosionsuntersuchung an einer abgetrennten Funktionseinheit oder dem Modell einer solchen. Derartige Versuch bewähren sich besonders, z.B. zur Untersuchung des Einflusses der Strömungsgeschwindigkeit des Mediums.

2.4 Elektrochemische Laboratoriums-Meßmethoden

Die Korrosionsvorgänge bei metallischen Werkstoffen in Elektrolyten beruhen immer auf elektrochemischen Austauschvorgängen zwischen der Metalloberfläche und dem Medium. Es ist daher möglich, sie mit geeigneten Meßmethoden zu verfolgen und aus den Ergebnissen Schlüsse auf das Korrosionsverhalten der Werkstoffe zu ziehen. Die bei solchen Untersuchungen am meisten verwendete Methode ist die Aufzeichnung der Stromdichte-Potentialkurve, wie man sie mit Hilfe einer potentiostatischen oder potentiodynamischen Meßeinrichtung erhält.

Die Prinzipschaltung einer solchen Meßeinrichtung zeigt Abbildung 1. In den Elektrolyten, das jeweilige Medium, taucht eine Elektrode aus dem zu prüfenden Metall, eine unangreifbare Gegenelektrode, meist Platin, und eine Meßsonde ein, die mit einer Normalelektrode in elektrolytisch leitender Verbindung steht. An die Prüfelektrode und die Gegenelektrode wird eine Spannung gelegt, so daß durch den Elektrolyten ein Strom fließt. Die Prüfelektrode nimmt ein Potential an, das über die Sonde und die Normalelektrode gemessen wird. Gegenelektrode, Prüfelektrode und Normalelektrode sind an einen Potentiostaten angeschlossen, einen elektronischen Regler, dem eine gewünschte Spannung eingegeben wird und der dieses Potential an der Prüfelektrode konstant hält. Auf diese Weise wird das Potential als unabhängige Variable der Prüfelektrode aufgegeben und der zwischen ihr und der Gegenelektrode fließende Strom nach Erreichung eines konstanten Werts als abhängige Variable gemessen. Aus diesen Wertepaaren, die man für eine genügende Anzahl von verschiedenen Potentialen mißt, ergibt sich die potentiostatische Stromdichte-Potentialkurve. Gibt man die Sollspannung, wie es in Abbildung 1 dargestellt ist, über ein zeitabhängig angetriebenes Präzisionspotentiometer in den Potentiostaten ein, erhält man die potentiodynamische Stromdichte-Potentialkurve, die meist schneller aufzunehmen ist, aber manchmal einen von der potentiostatischen etwas verschiedenen Verlauf zeigt. Für die praktische Korrosionsvorhersage reicht sie indessen im allgemeinen immer dann aus, wenn die zeitliche Potentialveränderung nicht zu rasch eingestellt wird. Eine weitere Erleichterung, vor allem wenn man das Verfahren für praktische Zwecke anwendet, gibt die Möglichkeit, Potential und Strom nicht einzeln abzulesen, sondern in einem Zweikoordinatenschreiber sofort die Strompotentialkurve zu schreiben.

Dieses Prüfverfahren hat sich in der Praxis besonders bewährt, um das Korrosionsverhalten von passivierbaren Metallen und Legierungen zu untersuchen. Die wichtigsten Werkstoffe dieser Gruppe sind die rost- und säurebeständigen Chrom-Nickel- und Chrom-Nickel-Molybdänstähle sowie ihre Varianten. Darüber hinaus können natürlich alle Werkstoffe untersucht werden, die unter bestimmten Bedingungen in der Lage sind, Passivschichten oder andersartige schützende Deckschichten zu bilden. Zwei Beispiele aus der Praxis sollen die Anwendbarkeit der elektrochemischen Prüfung zeigen, ohne daß die Möglichkeiten des Verfahrens damit annähernd umrissen werden könnten.

In einem Versuchsbetrieb war ein 18 10 2 Chrom-Nickel-Molybdänstahl, Wst.-Nr. 4571, durch eine ammoniakalische Salzlösung angegriffen worden. Da außerdem noch das Produkt nicht durch Metallionen verunreinigt werden durfte, mußte ein anderer, besser geeigneter Werkstoff gefunden werden. Bei Tauchversuchen im Laboratorium unter möglichst der Praxis entsprechenden Bedingungen erfüllte jedoch außer Titan gerade nur der im Betrieb korrodierte Stahl 4571 die Anforderungen. Aus diesem Widerspruch mußte geschlossen werden, daß der Stahl in der ammoniakalischen Salzlösung instabil passiv war. Er wurde daher elektrochemisch polarisiert und die Stromdichte-Potentialkurve aufgenommen (Abb. 2). Die Potentiale sind auf die Normal-Wasserstoffelektrode bezogen. Vom Ruhepotential R_1 , das sich beim Eintauchen einstellte, ausgehend, wurde das Potential mit konstanter Geschwindigkeit nach tieferen Werten verschoben, wobei nur ein negativer Strom infolge der Wasserzerersetzung floß. Dann wurde umpolarisiert, und jetzt floß ein positiver Gesamtstrom, der auch nach dem Durchschreiten eines Maximums nicht auf Null zurückging.

Bei dem früheren Ruhepotential R_1 wurde die Polarisierung unterbrochen und die Stahlelektrode sich selbst überlassen. Jetzt stellte sich das Korrosionspotential U_K im aktiven Bereich der Kurve ein. Die Passivschicht war also instabil und damit der Grund gefunden, warum der Stahl für den vorgesehenen Zweck nicht verwendbar war. Der gleiche Versuch bei Rein-Titan, ebenfalls in Abbildung 2 dargestellt (untere Kurve), zeigte trotz der um eine Zehnerpotenz empfindlicher eingestellten Strommessung keinen Stromfluß, und das Ruhepotential R_2 liegt nahe beim ursprünglichen Ruhepotential R_1 . Das Titan war also stabil passiv und konnte empfohlen werden. Das zweite Beispiel bezieht sich nicht auf die Auswahl eines Werkstoffs, sondern auf die Prüfung der inhibierenden Wirkung von Zusätzen zu einem angreifenden Medium, um dessen Korrosion auf einen festgelegten Werkstoff zu verhüten. Es handelt sich dabei um die Ermittlung der Schutzwirkung von Inhibitoren, die leichtem Heizöl zugesetzt werden, um die Tankinnenwände vor Lochfraßkorrosion zu schützen. Diese Heizöltanks werden aus unlegiertem Stahl hergestellt. Da die Heizöle immer Wasser und zuweilen Chlorionen enthalten und sich zusätzlich durch Kondensation aus der Atmosphäre Wasser niederschlägt, ist bevorzugt der Tankboden durch Lochfraßkorrosion gefährdet. Diese Korrosion kann durch geeignete Inhibitoren — in diesem Fall Passivatoren — verhindert werden, wenn der Schutzstoff in genügend hoher Dosierung zugesetzt wird. Zur Ermittlung der erforderlichen Mindestzusätze erschien das elektrochemische Prüfverfahren gut geeignet. In Abbildung 3 sind die Stromdichte-Potentialkurven der wäßrigen 0,5 % Lösungen von reinem NaCl (Kurve O) sowie der Ausschüttelungen von drei gleichen Heizölen mit ebenfalls 0,5 % wäßriger NaCl-Lösung aufgetragen. Die Heizöle enthielten in steigender Dosierung C_1 , C_2 und C_3 , den zu prüfenden Inhibitor. Als Prüfelektrode wurde in allen Fällen unlegierter Stahl verwendet. Die Kurve O, reine NaCl-Lösung ohne Zusatz, zeigt den für einen korrodierenden Stahl typischen Verlauf. Bei den Kurven 1, 2 und 3 tritt der Korrosion anzeigende positive Stromanstieg erst im Bereich positiver Potentiale auf. Man könnte also vermuten, daß bei diesen drei Dosierungen bereits ein Korrosionsschutz vorhanden sei. Dies stimmt jedoch nur insofern, als keine gleichförmig abtragende Korrosion mehr auftritt. Ein Schutz gegen Lochfraß wird aber erst bei der Dosierung C_3 erreicht, während die Proben der Kurven 1 und 2 starken Lochfraß erleiden. Erst die Dosierung C_3 bewirkt eine ausreichende Passivierung der Stahloberfläche auch gegen Lochfraßkorrosion. Die Ruhepotentiale der drei Proben, E_1 , E_2 und E_3 , liegen dabei recht nahe beieinander. Diese interessanten Ergebnisse der elektrochemischen Messung wurden vollkommen bestätigt durch Langzeitversuche (Dauer 3 bis 5 Monate) an kleinen Modelltanks, die mit gleichartig inhibierten Ölproben gefüllt und mit einem Sumpf von 0,5 % wäßriger NaCl-Lösung versehen waren.

3. Kritischer Vergleich

Vergleicht man die Methoden zur Auswahl korrosionsbeständiger Werkstoffe auf ihre praktische Anwendbarkeit, so muß man zunächst feststellen, daß keine davon überflüssig ist. Eine gute Korrosionstabelle wird dem Erfahrenen stets für eine erste Übersicht willkommen sein. Er weiß

aber auch um die Problematik der Korrosionstabellen, die sogar bei sehr großem Umfang niemals alle Bedingungen eines gegebenen praktischen Falles berücksichtigen können. Dies trifft besonders bei den Beanspruchungen zu, wie sie in der chemischen Technik und den ihr verwandten Industrien auftreten und die meist in irgendeiner Bedingung als extrem angesehen werden müssen. Die Grenzen zwischen den Prädikaten „beständig“ oder „nicht beständig“ hängen hier oft von scheinbaren Kleinigkeiten ab, deren Berücksichtigung in Korrosionstabellen einfach unmöglich ist. Stets wird also ein Korrosionsversuch entscheiden müssen. Ob hierbei ein Laboratoriumversuch genügt oder ob die letzte Sicherheit der Werkstoffwahl einen Betriebsversuch notwendig macht, muß von Fall zu Fall festgelegt werden. Viele Erfahrungen haben aber gezeigt, daß bei passivierenden und deckschichtbildenden Werkstoffen elektrochemische Messungen mit geringerem Zeitaufwand und größerer Sicherheit zu richtigen Entscheidungen verhelfen. Die Möglichkeit, nicht nur das stabile Ruhepotential in dem gegebenen Medium zu ermitteln, sondern darüber hinaus auch einfach durch positive oder negative Polarisation das Verhalten des Werkstoffs in der Umgebung des Ruhepotentials untersuchen zu können, läßt leicht erkennen, ob der Werkstoff durch Veränderungen der Betriebsbedingungen gefährdet wird oder nicht. Die elektrochemischen Verfahren der Korrosionsprüfung sind also alles in allem eine sehr wertvolle Ergänzung der schon länger üblichen Methoden. Hierfür spricht auch ihre stetig wachsende Anwendung bei praktischen Korrosionsversuchen.

4. Ausblick und Anregungen

Untersucht man die für die praktische Werkstoffwahl angewandten Korrosionsprüfverfahren auf ihre künftigen Entwicklungsmöglichkeiten, so dürften die elektrochemischen Verfahren besonders geeignet sein, die Sicherheit der Werkstoffwahl zu verbessern. In der gesamten einschlägigen Literatur erscheinen in steigendem Umfang Arbeiten, bei denen elektrochemische Meßverfahren zur Lösung praktischer Korrosionsprobleme mit Vorteil angewandt werden. Durch Variation der Methode lassen sich wahrscheinlich auch metallische Werkstoffe in elektrolytisch nicht leitenden Medien untersuchen. Die Durchforschung der elektrochemischen Verfahren zur Korrosionsprüfung ist noch längst nicht abgeschlossen und sollte in den nächsten Jahren weiter vorangetrieben werden, um den Schwerpunkt von den überwiegend phänomenologischen Verfahren der Korrosionstabelle und des Tauchversuchs auf eine physikalisch-chemisch fundierte Aussage zu verlagern. Bei den Betreibern von Chemieapparaten werden sie die Sicherheit der Betriebsführung verbessern helfen, bei den Werkstoffherzeugern aber auch mit erheblichem Vorteil bei der Entwicklung oder Verbesserung korrosionsbeständiger Legierungen angewandt werden. Auch bei der Verwendung von Inhibitoren in der Praxis, mit deren Hilfe oft kritische Korrosionsprobleme lösbar sind, sind sie eine sichere und schnelle Prüfmethode, um die Art und Dosierung der Schutzstoffe festzulegen.

Bei aller zunehmenden Bedeutung der elektrochemischen Verfahren behalten die anderen Laboratoriums- und die Betriebsprüfungen ihre Bedeutung. Auch bei ihnen dürften weitere Verfeinerungen, besonders durch bessere Anpassung an die praktischen Bedingungen, möglich sein. Insbesondere sollten auch hier die Einflüsse von Strömungsgeschwindigkeit, Belüftung usw. intensiver untersucht werden.

Der Wert der Korrosionstabellen kann ebenfalls noch gesteigert werden. Allerdings wird diese angestrebte Wertsteigerung eine relativ häufige Neubearbeitung notwendig machen. Unbedingt sollte dabei auch schon begonnen werden, die bereits vorliegenden Ergebnisse der elektrochemischen Prüfungen einzuarbeiten.

5. Übersicht über die Literatur

Abschließend soll noch ein kurzer Überblick über Literaturquellen gegeben werden, in denen besonders die Prüfverfahren behandelt werden. Zunächst seien einige größere Werke genannt, die ausführliche Kapitel über die Korrosionsprüfung enthalten :

F. Tödt : Korrosion und Korrosionsschutz, 2. Auflage, Berlin 1961.
U.R. Evans : Corrosion and Oxidation of Metals, London 1960.
L.L. Shreir : Corrosion, 2 Bände, London 1963.

Ausschließlich die Korrosionsprüfverfahren behandelt das Buch :

F.A. Champion : Corrosion Testing Procedures, 2. Auflage, London 1964.

Ein zusammenfassendes Buch über die elektrochemische Korrosionsprüfung existiert noch nicht.
Sehr viele Anregungen gibt :

H. Kaesche : Die Korrosion der Metalle, Berlin, Heidelberg, New York 1966.

Bei der intensiveren Beschäftigung mit der elektrochemischen Korrosionsprüfung ist das Studium der allgemeinen Elektrochemie erforderlich, z.B. :

K.J. Vetter : Elektrochemische Kinetik, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1961.

G. Kortüm : Lehrbuch der Elektrochemie, 4. Auflage, Weinheim/Bergstraße 1966.

Von den Korrosionstabellen seien an dieser Stelle nur zwei genannt, die sich im praktischen Gebrauch gut bewährt haben :

Dechema-Werkstofftabelle, herausgegeben im Auftrag der Dechema von E. Rabald und D. Behrens, Frankfurt/Main.

Corrosion Data Survey, Compiled by G.A. Nelson, Emeryville, California, USA, Shell Development Company.

Die Dechema-Tabelle ist eine Sammlung von losen Blättern und die z.Z. wohl größte und inhaltsreichste Korrosionstabelle. Die Shell-Tabelle gibt in Form von kleinen Diagrammen Kurzauskunft über eine große Zahl von angreifenden Mitteln und die am meisten gebrauchten Werkstoffe. Beide Tabellenwerke können sich sehr gut ergänzen.

Über diese beiden Tabellen hinaus gibt es zahllose Zusammenstellungen, die aber oft recht kritiklos zusammengestellt und daher von geringem Wert sind.

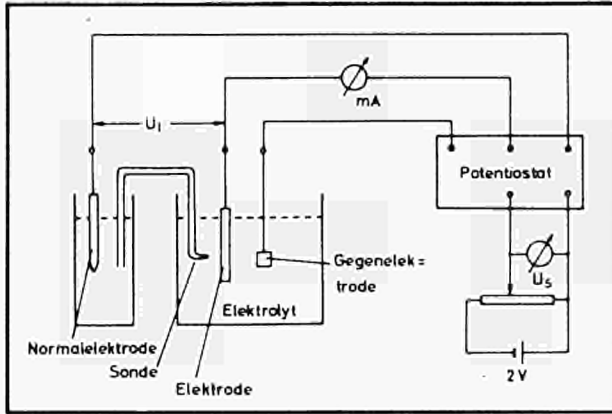


Abb. 1 — Schematische Meßanordnung zur Aufnahme einer Stromdichte-Potentialkurve

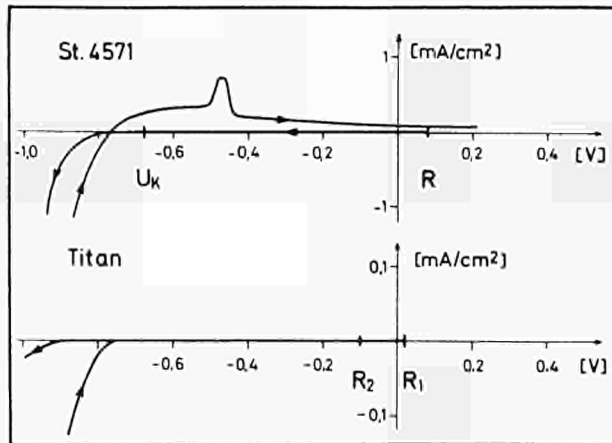


Abb. 2 — Stromdichte-Potentialkurven von Stahl Wst. - Nr. 4571 und Rein-Titan in einer ammoniakalischen Salzlösung

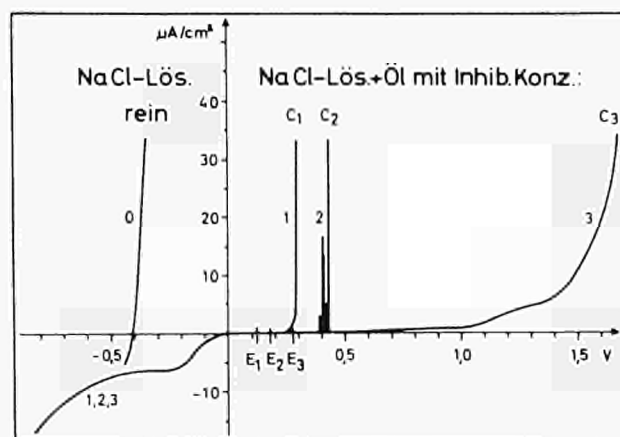


Abb. 3 — Stromdichte-Potentialkurven von Stahl St 37 in verschieden behandelten 0,5 % NaCl-Lösungen bei 20 °C

Beiträge und Stellungnahmen der Kongressteilnehmer
Communications et interventions des participants
Comunicazioni e interventi dei partecipanti
Bijdragen en gedachtenwisseling van de congresleden
Delegates' papers and comments

Ergänzungsbeitrag von Dr.-Ing. Hans KELLER

Über die Wichtigkeit der Auswahl des richtigen Werkstoffs für Chemieapparate viele Worte zu machen, erscheint mir nicht mehr notwendig. Die praktische Bedeutung dieser Frage wird wohl von niemandem bezweifelt. Wichtiger ist dagegen die Frage, nach welchen Verfahren die Werkstoffwahl am *sichersten* vorzunehmen ist. Ich habe in meinem Referat die wichtigsten Methoden geschildert und versucht, anhand von Beispielen aus der Praxis ihre Vorteile, aber auch die Gefahren ihrer unkritischen Anwendung aufzuzeigen. Wenn dabei besonders die Korrosionstabellen eine herbe Kritik erfahren mußten, so geschah dies ebenfalls als Ergebnis jahrelanger praktischer Erfahrungen.

Ich hoffe, daß der Text meines Referats klar und eindeutig ist und eine Wiederholung in abgekürzter Form sich erübrigt. Lieber möchte ich die mir zur Verfügung stehende Zeit benutzen, um auf ein Dilemma hinzuweisen, das die Anwendung der Ergebnisse der Grundlagenforschung bei der Behandlung von praktischen Korrosionsproblemen ganz erheblich erschwert. Wenn man die Zahl der rein wissenschaftlichen Veröffentlichungen, z.B. auf dem Gebiet der elektrochemischen Korrosionsforschung mit der Zahl der Fälle vergleicht, in denen die Ergebnisse dieser Forschung zur Lösung von *praktischen* Werkstoff-Fragen benutzt werden, dann kommt man zu einem wenig befriedigenden Schluß. Offenbar haben es die Grundlagenforscher auf dem gesamten Korrosionsgebiet bisher nur unzureichend verstanden, ihre Untersuchungen auch auf Probleme auszudehnen, die dem Praktiker naheliegen, wahrscheinlich, weil ihnen die dringenden praktischen Korrosionsfragen nicht genügend bekannt sind. Dies kann nur den Grund haben, daß die Kontakte zwischen der Forschung und der Praxis unzulänglich sind. Ich halte es für unbedingt erforderlich, diese Kontakte, die im Interesse einer wirtschaftlichen Arbeit, besonders im Hinblick auf die immer extremer werdenden Beanspruchungen in der chemischen Industrie mehr und mehr an Bedeutung gewinnen, wesentlich zu verbessern. Der Kreis, der hier versammelt ist dürfte besonders geeignet sein, das Niemandsland zwischen der Grundlagenforschung und der praktischen Anwendung ihrer Ergebnisse beseitigen zu helfen.

Intervention de M. M. POURBAIX

Me référant à la figure n° 4 du rapport de M. Defranoux, j'aimerais lui demander quelle est la signification qu'il donne à la branche négative qu'il a trouvée à tension d'électrode croissante pour des potentiels compris entre + 0,15 et + 0,20 volt ; je suis étonné

de ce que la courbe à tension d'électrode décroissante ne présente pas de branche positive entre + 0,10 et 0,0 volt : il me semble aussi que la branche inférieure de la courbe à tension croissante devrait couper l'axe d'ordonnées en dessous de 0,0 volt.

A ce sujet, je signale un très bon rapport établi par le secteur « polarisation anodique » du groupe G.I. « Corrosion » de l'ASTM américaine et rédigé par Mrs S.J. Ketcham (Naval Air Development Center, Philadelphie) qui vient d'être présenté à Bruxelles lors de la « semaine de la Corrosion » qu'a mentionnée M. Defranoux et qui traite de la reproductibilité de courbes de polarisation en présence de structures de H_2SO_4 à 25 °C. A l'occasion de la présentation de ce rapport, nous avons émis le vœu que, pour faciliter l'interprétation de courbes de polarisation, l'on indique explicitement, sur l'axe d'ordonnées, les potentiels d'équilibre de l'hydrogène (A) et de l'oxygène (B) sous poussées atmosphériques. Dans plusieurs milieux intéressés par la lutte contre la corrosion, subsiste encore une prévention contre l'utilisation de potentiels, dont l'utilité principale, selon certains, aurait été « de permettre d'écrire des mémoires ». Ceci est dû essentiellement à une science parfois insuffisante dans les techniques expérimentales utilisées et dans l'interprétation des résultats obtenus : il est indispensable que, étant donné l'importance considérable des résultats auxquels ont déjà conduit les techniques électrochimiques, et étant donné surtout l'importance des résultats qui demeurent à obtenir, ces techniques doivent être appliquées avec une pleine connaissance de leur signification et de leurs possibilités.

Réponse de M. J.M. DEFRANOUX

En ce qui concerne la figure 4 de notre exposé :

1°) La boucle négative n'est pas due à l'oxygène résiduel (le courant limite cathodique sur électrode de platine, dans la même solution, est nettement inférieur à 10^{-7} A. cm^{-2}) ; il semble s'agir de la réduction de l'ion SO_4^{2-} sur la surface de l'acier inoxydable (J.M. Defranoux, Bull. Soc. Fse Electr., 8^e série, 1 (1960) 672) ; on n'observe d'ailleurs ce phénomène qu'aux températures relativement élevées, et non pas à l'ambiante.

2°) Le fait que la branche inférieure de la courbe à tension croissante coupe l'axe des ordonnées légèrement au-dessus de 0,0 volt est à rapporter sans nul doute à la non-stationnarité de cette courbe potentiocinétique (0,6 V/h).

Des mesures précises ont montré que dans des conditions analogues, le potentiel de corrosion à l'état actif des aciers 18-10 Mo se situait entre — 0,005 et — 0,030 volts. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de Brauns et al. (Stahl u. Eisen, 84 (1964) 790). Ils montrent que la réaction cathodique de dégagement d'hydrogène est très peu polarisée dans ce cas.

3°) L'absence de la branche positive sur la branche descendante est due également à la non-stationnarité de la courbe : Dugdaie (J. Appl. Chem., 13 (1963) 41) a obtenu des effets analogues avec le titane.

On peut alors se demander quelle est la valeur de telles courbes, non stationnaires. Dans ce cas précis, la comparaison des figures 4 et 5 de notre rapport a permis de répondre à une question bien précise posée par un industriel : peut-il exister, par rapport à une solution d'acide sulfurique pur de même concentration, une différence dans l'action de cette solution sulfurique industrielle sur l'acier 18-10 Mo ? La réponse a pu être donnée, sans ambiguïté, et du jour au lendemain, par le tracé de deux courbes de polarisation. Ces essais, par contre, n'ont nullement la prétention de décrire exactement le comportement de l'acier 18-10 Mo dans une solution sulfurique pure ; ceci nécessite en effet un travail beaucoup plus approfondi (cf. W. Schwenk, Werkst. u. Korr. 14 (1963) 646).

Ceci constitue d'ailleurs un exemple à l'appui de l'opinion de M. Pourbaix, exprimée dans son

intervention : l'utilisation des techniques électrochimiques nécessite une parfaite compréhension des essais effectués, de leur signification et de leurs possibilités d'application valable. On ajoutera que cette compréhension ne peut découler que d'une connaissance approfondie des phénomènes électrochimiques de base, ainsi que d'une familiarisation suffisamment poussée avec la pratique de ces techniques.

Diskussionsbeitrag von Dr. G. HERBSLEB

Die primäre Frage, die bei Korrosionsuntersuchungen gestellt wird, ist die Frage nach dem Korrosionsverhalten eines Werkstoffs bei einem gegebenen Elektrodenpotential unter gegebenen Angriffsbedingungen, also bei einem bestimmten pH-Wert und bei einem bestimmten Angriffsmittel.

Diese primäre Frage darf man angesichts der eleganten Meßmethoden, die durch die Entwicklung elektronischer Potentiostaten und durch die Möglichkeit gegeben sind, das Elektrodenpotential mit einer solchen elektronischen Anlage automatisch zu verschieben, nicht vergessen. Auf diese Weise stellt man die Stromspannungskurve in den Vordergrund und nicht das Korrosionsverhalten des Werkstoffs. Man sieht die Kurve und nicht den Werkstoff. Nach meiner Ansicht ist die geeignete Meßmethode zur Beantwortung dieser Grundfrage, die an den Korrosionschemiker gestellt wird, der potentiostatische Halteversuch über längere Zeit mit anschließender sorgfältiger Untersuchung, ob unter den Versuchsbedingungen, unter denen der Versuch durchgeführt worden ist, nicht etwa Lokalkorrosionsangriffe an dem Werkstoff aufgetreten sind. Die potentiokinetische Meßmethode gibt zwar eine gewisse Vorstellung von dem, was passiert, aber sie gibt keine klare Antwort auf den Einfluß des Faktors Zeit. Bei dieser Meßmethode übersieht man sehr häufig jede Art von möglicherweise auftretenden Lokalkorrosionserscheinungen.

Intervention de M. J. DEFRANOUX

Je suis entièrement d'accord avec ce qu'a dit le D^r Bäuml : cette courbe a été tracée vite, pour avoir rapidement un résultat. Le résultat est de montrer la différence qu'il y a entre l'acide désaéré pur de la figure 4, et l'acide industriel de la figure 5. C'est un exemple de la résolution rapide d'un problème puisque, en quelques heures, on a vu la différence entre les deux acides. Mais il n'était pas question, dans ce chapitre particulier, d'étudier un problème pratique : est-ce que l'acier inoxydable 18/10/2,5 résiste à H₂SO₄ 0,1 N pur, mais simplement de répondre à la question : « Y a-t-il une différence avec l'acide industriel de la figure 5 ? » C'est ainsi, d'une façon générale, qu'on peut économiser les moyens pour répondre à un problème déterminé. Mais il est évident que la courbe de la figure 4 ne serait pas suffisante pour donner l'état exact des phénomènes qui se passeront dans la pratique. Il faudrait faire des courbes potentio-statiques et suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps, mais ceci demanderait beaucoup plus de temps, justement, et la résolution du problème posé dans ce cas précis a pu être faite grâce à des courbes tracées rapidement. Mais je suis entièrement d'accord avec la méthodologie donnée par le D^r Bäuml et le D^r Herbsleb aussi.

Question by Mr S. HENRIKSON to Mr J. Defranoux
Avesta/Sweden

What will happen if you immerse a stainless steel in a chloride solution which forms deposits, supposed that the pitting potential is higher than the redox potential of the solution. Will there be pitting, starting as crevice attack under the deposits ?

Réponse de M. J. DEFRANOUX

Sous les dépôts solides, il peut en effet se déclencher le mécanisme complexe de la corrosion cavernreuse, tel qu'il a été décrit notamment pour les aciers inoxydables par Rosenfeld et Marshakov (Usp. Khim., 33 (1964) 500) et surtout par Uianovskii (J. Prikl. Khim., 39 (1966) 814) :

1. Dans la caverne, baisse de la teneur en oxygène (consommation d'oxygène pour un renforcement initial de la passivité (toujours constaté) et mauvais renouvellement de ce gaz).
2. L'intérieur de la caverne devient donc anodique par rapport à la surface libre, mais la corrosion engendrée par ce couple « d'aération différentielle » reste insignifiante ; par suite toutefois du transport électrolytique, accumulation progressive d'anions Cl^- dans la caverne.
3. Le potentiel de piqûres s'abaisse donc peu à peu et finit par rejoindre le potentiel métal-solution. Il y a alors piqûres dans la caverne et production d'une quantité appréciable de produits de corrosion.
4. Hydrolyse de ces produits de corrosion et acidification progressive du liquide contenu à l'intérieur de la caverne.
5. Pour une valeur critique du pH, dépassivation de l'intérieur de la caverne et démarrage de la corrosion cavernreuse proprement dite, sous l'influence du couple électrochimique métal passif (surface libre) — métal actif (intérieur de la caverne).

On remarque dans ce mécanisme le passage obligatoire par un stade de piqûres, mais à une concentration en ions Cl^- supérieure à la concentration initiale du milieu corrosif.

On peut donc penser qu'il n'y aura pas corrosion cavernreuse si le potentiel de piqûres reste supérieur au potentiel redox du milieu *quelle que soit la concentration en chlorures*. Il en serait ainsi, par exemple, pour certains alliages à base de nickel. Cette assertion serait à vérifier expérimentalement.

Intervention by Mr S. HENRIKSON

That means that the measured pitting potential is of very little practical interest for instance in sea-water containing solid particles sedimenting on the steel surface.

Pour de nombreuses applications mettant en jeu l'eau de mer (désalinisation, échangeurs, condenseurs, etc...), un fonctionnement correct exige précisément la prévention des dépôts solides (tartre) : il s'agit en effet d'obtenir un bon échange thermique et d'éviter les pertes de charge provoquées par ces dépôts.

Cette prévention s'obtient soit par un traitement préalable de l'eau de mer (polyphosphates, acide sulfurique, etc.) soit, pour les échangeurs, par un nettoyage mécanique pouvant être permanent (procédés Taprogge, Amertap, etc.).

L'expérience a montré que, dans ces conditions, les aciers 18-10 Mo (316 par exemple) ont donné de très bons résultats. En fait, leur utilisation tend à se développer dans ces domaines.

Par ailleurs, le dégazage préalable de l'eau de mer, effectué très souvent pour la désalinisation, est un facteur favorable. Le mécanisme de la corrosion cavernueuse dans l'eau de mer, exige en effet pour s'amorcer (stade 1), la présence d'oxygène.

Ich wollte zu der Frage Lochfraß in Seewasser unter gleichzeitiger Ablagerung etwas sagen. Aus amerikanischen Auslagerungsversuchen geht hervor, daß man auch unter Bedingungen, z.B. in ruhendem Seewasser, unter denen sich an nichtrostenden Stählen Ablagerungen bilden, an Stähle mit mehr als 3 % Molybdän keinen, an Stähle mit 2 % Molybdän dagegen Lochfraß bekommt. Wenn man die Durchbruchspotentiale in belüftetem Seewasser mißt, dann ist es so, daß der 2 % molybdänhaltige austenitische Chrom-Nickelstahl ein Durchbruchpotential hat, das gerade etwas über dem Redoxpotential liegt. Die Stähle mit 3 % Molybdän und mehr haben aber Durchbruchspotentiale, die um mehrere hundert Millivolt über dem Redoxpotential liegen und damit ist eine größere Sicherheit gegenüber Lochfraß gegeben.

Prof. Dr. techn. H. GRUBITSCH
 Vorstand des Instituts für anorganisch-chemische
 Technologie und analytische Chemie der Technischen
 Hochschule in Graz
 Graz (Österreich)

**Eisenkorrosion durch salzsäurehaltige Rauchgase
 (Modellversuche bei der Müllverbrennung)**

Der in immer größerem Maße anfallende Hausratsmüll hat den Bau von Müllverbrennungsanlagen notwendig gemacht. Der Wärmeinhalt der heißen Verbrennungsgase, die über von Wasser durchströmte Wärmeaustauscherröhre streichen, wird in kalorischen Kraftwerken ausgenützt. Wegen der in letzter Zeit stark ansteigenden Produktion von chlorhaltigen Kunststoffen (PVC), muß in diesen Anlagen mit einer vermehrten Bildung von Chlorwasserstoff während der Verbrennung gerechnet werden. In welchem Maße freier Chlorwasserstoff bei der Verbrennung gebildet wird, hängt nicht nur vom Chlorgehalt des Brennstoffs, sondern auch von der Bilanz sämtlicher stark alkalischer und stark saurer Bestandteile ab, die während der Verbrennung entstehen und miteinander reagieren können. Man konnte durch Beobachtungen feststellen, daß durch den verhältnismäßig hohen Wasserdampfgehalt der Rauchgase die Bildung von Salzen aus Säuren und Basen bei hohen Temperaturen stark gehemmt ist. Außerdem findet in der Flamme neben der thermischen Dissoziation teilweise auch Hydrolyse der Salze statt. Die Asche wird dabei stark alkalisch, das Rauchgas sauer. Bei hohen Wassergehalten ist selbst bei einem hohen Überschuß an alkalischen Bestandteilen der Asche mit einem angehobenen Chlorwasserstoffpartialdruck zu rechnen. Dieser freie Chlorwasserstoff kann mit den Oberflächenoxiden und Metallen der Wärmeaustauscherröhre reagieren, weil hier die Hydrolyse wegen der niedrigeren Rohwandtemperatur gegenüber der Rauchgastemperatur zurückgedrängt wird. Nach Arbeiten von Huch (1) und Angenend (2) bildet sich bei der Korrosion von Fe und HCl in oxydierender Atmosphäre $FeCl_3$, das bei $317^\circ C$ siedet. Verschiedene Bildungs- und Zerfallsgleichungen werden angeführt. Daß sich trotz der Zersetzung des anfänglich gebildeten $FeCl_3$ durch Wasserdampf unter oxydischen Schichten ein $FeCl_3$ -Belag ausbildet, wird nach Schäfer (3) mit Transportreaktionen erklärt.

Über den genauen Reaktionsmechanismus ist noch wenig bekannt, zumal bei der $FeCl_3$ -Bildung neben dem Angriff von freiem Chlorwasserstoff auch andere Erscheinungen, z.B. Zunderung und Korrosion durch Wasserdampf ablaufen, also Vorgänge, die sich nicht voneinander trennen lassen.

Aufgabe der folgenden Korrosionsversuche war es, den Korrosionsangriff eines salzsäurehaltigen Modell-Abgases auf Stahl in Abhängigkeit von der Temperatur zu untersuchen. Durch Testversuche bei 800 und $1000^\circ C$ konnte festgestellt werden, daß das im PVC vorhandene Chlor fast ausschließlich als HCl abgespalten wird.

Zur Berechnung der durchschnittlichen Müllzusammensetzung wurden die mittleren Müllzusammensetzungen (Jahresdurchschnitt Winter und Sommer) verschiedener Städte (4) (5) nochmals gemittelt. Aus den Mittelwerten ergab sich folgende Zusammensetzung :

Wasser	34 %	
Unverbrennliches	35 %	
Organische Substanz .	28,5 %	{ 14,25 % C 1,75 % H 12,55 % O
PVC	2,5 %	{ 0,96 % C 0,12 % H 1,42 % Cl

Nach Berechnung des Sauerstoffbedarfs (Basis obiger Zusammensetzung kg/kg, Umrechnung in Nm³/kg) bei der Verbrennung mit 100 % Luftüberschuß, ergab sich folgende Zusammensetzung des synthetischen feuchten Abgases (Vol %):

H ₂ O (d)	18,24
CO ₂	8,24
N ₂	64,70
O ₂	8,60
HCl	0,25

Die Berechnung des Taupunkts bei einem Wasserdampfgehalt von 18,24 Vol % entspricht einem Wasserdampfpartialdruck von 135 Torr und ergab eine Taupunkttemperatur von 58 °C.

Das synthetische Müllverbrennungsabgas (Abb. 1) wurde durch Mischen der reinen Komponenten hergestellt. N₂ und O₂ wurden mit je einer Gasuhr G, CO₂ mit einem Rotameter R gemessen, einer Mischdüse M zugeführt und in drei Frittenwaschflaschen F (je 500 ml Inhalt) mit Wasserdampf gesättigt. Die Frittenwaschflaschen befanden sich in einem Thermostaten T, der auf einer Temperatur von 58 °C ± 0,1 °C gehalten wurde. Das Chlorwasserstoffgas wurde in einem Gasentwicklungsapparat nach Kipp (NH₄Cl + H₂SO₄) hergestellt, durch eine Dosiereinrichtung (Hahn und Blasenähler) geleitet und über einen Dreiweghahn dem Gasstrom zugeführt. Um eine Kondensation der mit Wasserdampf bei 58 °C (Taupunkt) gesättigten Gase zu vermeiden, wurden die Gasleitung zwischen der letzten thermostatisierten Frittenwaschflasche und dem Quarzrohr mit einer elektrischen Widerstandsheizung versehen. Das synthetische Abgas wurde im ersten Drittel des Quarzrohrs, welches mit Quarzgrieß und Quarzwoll gefüllt war, noch einmal intensiv gemischt und zugleich vorgewärmt, strich dann über den Probekörper P und verließ über die Waschflaschen W die Apparatur. Die erste Waschflasche war mit destilliertem Wasser gefüllt, welches die Aufgabe hatte, eventuell flüchtige Korrosionsprodukte aufzufangen. Die beiden folgenden (mit NaOH gefüllt) dienen zur Entfernung des restlichen Chlorwasserstoffgases. Die Beheizung des Quarzrohrs erfolgte durch einen Widerstandsofen. Zur Temperaturmessung diente ein Pt-Pt/Rh-Thermoelement.

Mit dem synthetischen feuchten Abgas wurden Korrosionsversuche mit Proben (60 x 14 x 5 mm) des zu untersuchenden Werkstoffs (DIN 35,8) der chemischen Zusammensetzung (%):

C	max. 0,17
Si	max. 0,35
Mn	mind. 0,40
P	max. 0,05
S	max. 0,05

bei verschiedenen Temperaturen (200 bis 800 °C, Temperaturintervall je Versuch 100 °C) einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 cm/sec und einer Versuchsdauer von 10 Stunden durchgeführt. Werkstoff und Abgas befanden sich auf der selben Temperatur.

Zum Vergleich wurden zwei weitere Versuchsreihen unter denselben Bedingungen mit folgender synthetischer Abgaszusammensetzung durchgeführt:

a) ohne Chlorwasserstoffgas

N ₂	64,95 Vol %
O ₂	8,60 Vol %
CO ₂	8,24 Vol %
H ₂ O(d)	18,24 Vol %

b) ohne Chlorwasserstoffgas und ohne Wasserdampf

N ₂	83,16 Vol %
O ₂	8,60 Vol %
CO ₂	8,24 Vol % (die fehlenden Gasmengen wurden durch N ₂ ersetzt).

Die Versuchsergebnisse sind im Diagramm 1, Abbildung 2 wiedergegeben.

Wenn man die Versuchsergebnisse dieser drei Versuchsreihen miteinander vergleicht (Abb. 2) so kann man sehen, daß der Angriff der synthetischen Müllverbrennungsabgase bis etwa 400 °C relativ gering, bei 500 °C für die chlorwasserstofffreien Abgase noch erträglich ist, während die chlorwasserstoffhaltigen Abgase, trotz ihres geringen Gehalts an HCl, beträchtliche Zunderung bewirken. Bei weiterer Steigerung der Temperatur nimmt der Korrosionsangriff ständig zu, wobei die größten Gewichtsverluste mit dem chlorwasserstoffhaltigen Abgas zu verzeichnen sind. Die Deckschichten, die sich im salzsäurehaltigen Abgas bildeten, sind im Vergleich mit den anderen Versuchen spröder, viel schlechter haftend und splintern zum größten Teil beim Erkalten von selbst ab.

In den wäßrigen Auszügen der Deckschichten, die sich bei den Versuchen mit chlorwasserstoffhaltigem, synthetischem Abgas gebildet hatten, konnte *kein lösliches FeCl₃* festgestellt werden. Bei niederen Temperaturen (Versuche bei 200, 300 und 400 °C) wurden Spuren von Fe⁺⁺ und Cl⁻ nachgewiesen.

Um den tatsächlichen Bedingungen, die in Müllverbrennungsanlagen herrschen, etwas näher zu kommen, wurden bezüglich der Versuchsdurchführung einige Änderungen vorgenommen.

Als Probekörper wurden wieder Wärmeaustauscherrohre (DIN 35,8) dem synthetischen feuchten Abgas ausgesetzt. Um ein Temperaturgefälle an der Rohrwand zu erzielen, wurde gleichzeitig Kühlluft durch die Rohrproben geblasen. Das Temperaturgefälle sollte die Bedingungen für Transportreaktionen, etwa analog den Bedingungen an Kesselrohren, nachahmen.

Um diese Versuche durchführen zu können, wurden einige Änderungen an der bestehenden Apparatur vorgenommen (Abb. 3). Der Ofen wurde in eine senkrechte Lage gebracht, das früher verwendete Quarzrohr durch ein 60 cm langes, oben und unten mit einem Schliff (NS 24) versehenes Porzellanrohr ersetzt. Auf das Porzellanrohr wurde ein Schliffstück aus Pyrexglas aufgesetzt, in das die Abgaszuleitung mündet, gleichzeitig aber auch dazu Verwendung fand, um die Thermolemente aufzunehmen, die zur Ermittlung der Gasraum- und Probekörpertemperatur (an der Außenseite) während der Versuche dienen.

Das untere Schliffstück (NS 24) hat drei Öffnungen; an dem dem Schliff entgegengesetzten Ende ist über eine Gummidichtung ein 50 cm langes Quarzrohr eingeführt, das einerseits der Kühlluftzufuhr andererseits zur Aufhängung des Probekörpers dient. Weiter ist an diesem Schliffstück ein kleiner Hahn angebracht, um das bei niedrigen Versuchstemperaturen gebildete Kondenswasser ablassen zu können. Die dritte Öffnung ermöglicht den Austritt des Abgases und die Einführung des Thermodrahts, mit dem die Temperatur im Innern des Probekörpers gemessen wird.

Der verwendete Probekörper besteht aus einem Kesselrohr von 140 mm Länge, 18 mm Außendurchmesser und einer Wandstärke von 2 mm. Um die Temperaturdifferenz zwischen der Außen- und Innenwand messen zu können, wurde der Probekörper als Eisen-Constantan-Thermolement gebaut. Zu diesem Zweck wurde außen je ein Thermodraht aus Eisen und aus Constantan, innen einer aus Constantan aufgeschweißt. Dadurch können die Temperaturdifferenzen zwischen Außen- und Innenwand, die durch das Einblasen von Kühlluft während der Korrosionsversuche entstehen, gemessen werden. Die größte Temperaturdifferenz ergab sich bei einer Kühlluftmenge von 4 l/min. Die Proben wurden bei steigender Temperatur (200 bis 850 °C, Temperaturintervall je Versuch 50 °C) dem synthetischen feuchten Abgas ausgesetzt.

1. Versuchsreihe mit normaler synthetischer Abgaszusammensetzung (Vol %):

(H₂O(d) 18,24; CO₂ 8,24; N₂ 64,70; O₂ 8,60; HCl 0,25)

2. Versuchsreihe: gleich wie 1. Versuchsreihe, nur mit doppelter HCl-Menge (0,50 Vol %)

Versuchsdauer je Versuch : 10 Stunden. Die Kühlluftmenge betrug bei beiden Versuchsreihen 4 l/min.

Bei den einzelnen Versuchen ergaben sich folgende Temperaturunterschiede zwischen Außen- und Innenwand des Probekörpers :

Vers. - Temp. °C	Versuchsreihe 1	Versuchsreihe 2
	HCl 0,25 Vol % im synth. Abgas t°C	HCl 0,50 Vol % im synth. Abgas t°C
250	11 ± 1	10 ± 1
300	11 ± 1	11 ± 1
350	11 ± 1	12 ± 1
400	13 ± 1	12 ± 1
450	15 ± 1	14 ± 1
500	16 ± 1	14 ± 2
550	16 ± 1	15 ± 1
600	17 ± 1	17 ± 1
650	18 ± 1	18 ± 1
750	20 ± 2	20 ± 1
850	21 ± 2	21 ± 1

Auch bei diesen Korrosionsversuchen konnte, offenbar infolge zu geringen Temperaturgefälles, keine FeCl₃-Schicht unter den Zunderschichten der Probekörper festgestellt werden. Die Analyse der Korrosionsprodukte und der auftretende Gewichtsverlust sind in den Diagrammen der Abbildungen 4 und 5 wiedergegeben.

Korrosion tritt zunächst in geringem Maße erst bei 300 °C auf. Dann nimmt die Korrosion, ermittelt durch den Gewichtsverlust des Probekörpers, bis zu einer Versuchstemperatur von 850 °C, zu. Bei hohen Temperaturen bewirkt hauptsächlich die Zunderung die hohe Korrosionsgeschwindigkeit. Im Temperaturbereich zwischen 350 und 450 °C, wo die Zunderung noch sehr gering ist, verursacht das Chlorwasserstoffgas durch die Bildung von FeCl₃ den Angriff an der Rohroberfläche. Schon bei 300 °C kann lösliches Fe³⁺ im Korrosionsprodukt nachgewiesen werden und ab 350 °C, dem ersten Temperaturintervall, das über dem Siedepunkt des FeCl₃ bei 317 °C liegt, wurde Fe³⁺ in der Vorlage nachgewiesen. Die Bildung von FeCl₃ hat bei 400 °C ihr Optimum (Abb. 5).

Dagegen steigt die nachweisbare Menge an löslichem Fe³⁺ mit höherer Temperatur noch weiter an, um bei 600 °C das Optimum zu erreichen. Bei dieser Temperatur ist lösliches Fe³⁺ im Korrosionsprodukt nicht mehr nachzuweisen.

Die zweite Versuchsreihe, die mit doppelter HCl-Konzentration (0,50 Vol %) durchgeführt wurde, zeigt, daß eine Steigerung der HCl-Konzentration in diesem Bereich keinen stärkeren Angriff verursacht.

Weitere Versuche mit wassergekühlten Rohren sind in Vorbereitung, um die Verhältnisse an Kesselrohren möglichst getreu nachzuahmen.

LITERATUR

- (1) R. Huch : „Chlorwasserstoffkorrosion in Müllverbrennungsanlagen“
Brennstoff-Wärme-Kraft 18, Nr. 2, S. 76-79 (1966).
- (2) F.J. Angenend : „Das Verhalten von Kesselrohrwerkstoffen in HCl-haltigen Abgasen“
Brennstoff-Wärme-Kraft 18, Nr. 2, S. 79-81 (1966).
- (3) H. Schäfer : „Chemische Transportreaktionen“
Verlag Chemie Weinheim, S. 47 (1962).
- (4) H.J. Müller : „Die Müllverbrennung nach dem System Volund“
Brennstoff-Wärme-Kraft 5, Nr. 5, S. 219-23 (1963).
- (5) Kumpf, Maas und Straub : „Müll- und Abfallbeseitigung“
Verlag Erich Schmidt (1964).

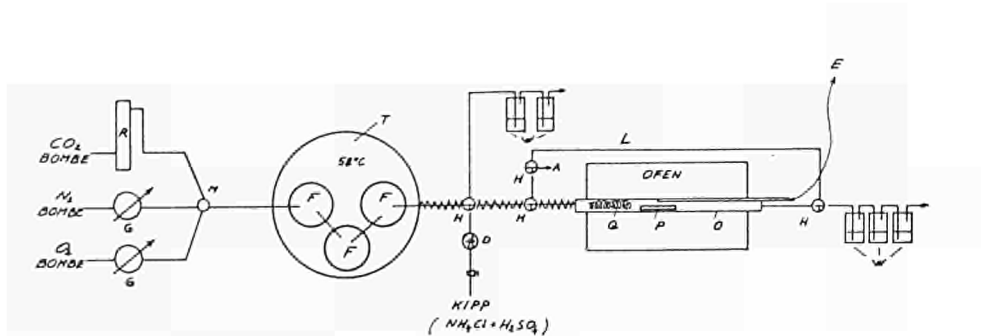


Abb. 1 — Apparaturskizze

- | | |
|--------------------------|--|
| R = Rotameter | A = Gasabnahme für Kontrollanalysen |
| G = Gasuhr | L = Ringleitung |
| M = Mischdüse | ~ = Auf 58 °C geheizter Widerstandsdraht |
| T = Thermostat | Q = Quarzwolle und Quarzgrieß |
| H = 3-Weghahn | P = Probekörper |
| F = Frittenwaschflasche | O = Quarzrohr |
| W = Normale Waschflasche | E = Thermoelement |
| D = Dosiereinrichtung | |

Abb. 2 — Korrosionsversuche mit synthetischem Abgas

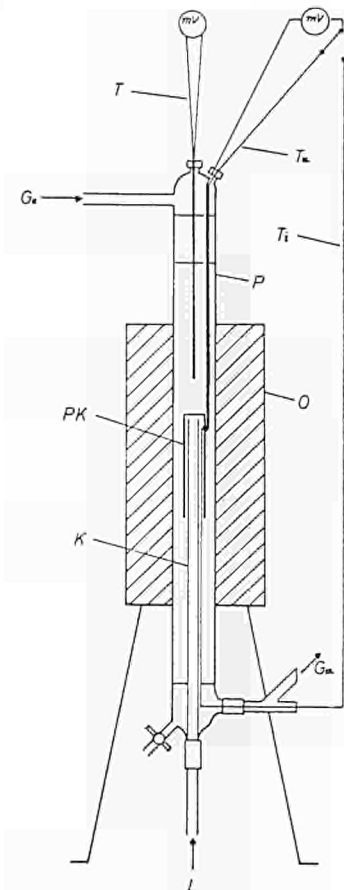
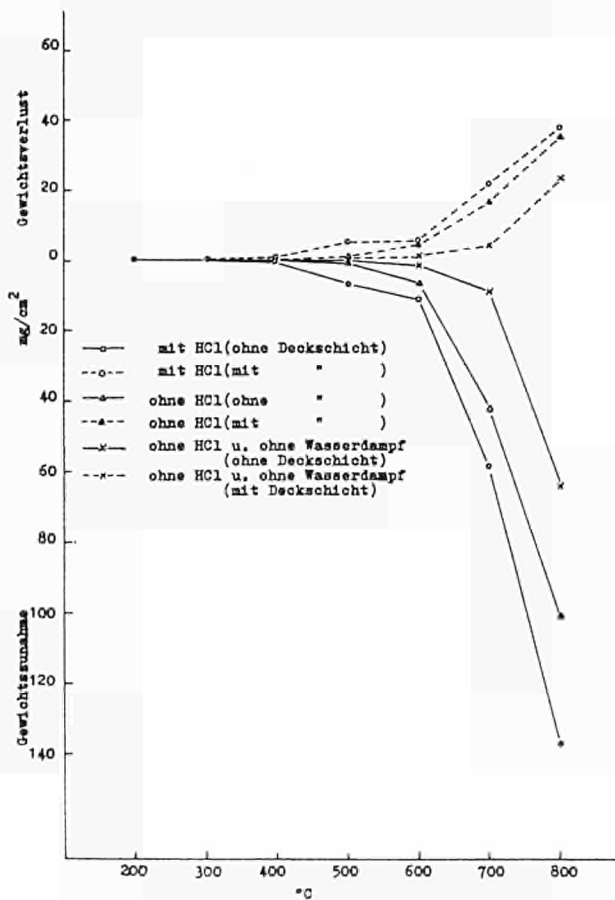


Abb. 3
 PK = Probekörper
 T = Pt-Pt-Rh Thermoelement
 Ta = Fe-Const. PK außen
 Ti = Constantan PK innen
 O = Ofen
 P = Porzellanrohr
 K = Kühlrohr
 L = Kühlluftzufuhr
 Ge = Gaseintritt
 Ga = Gasaustritt

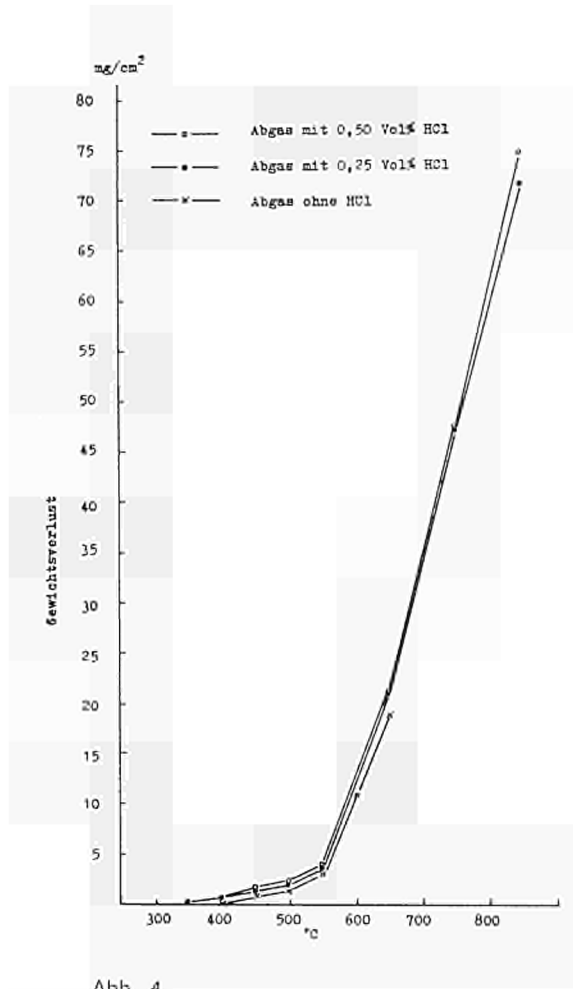
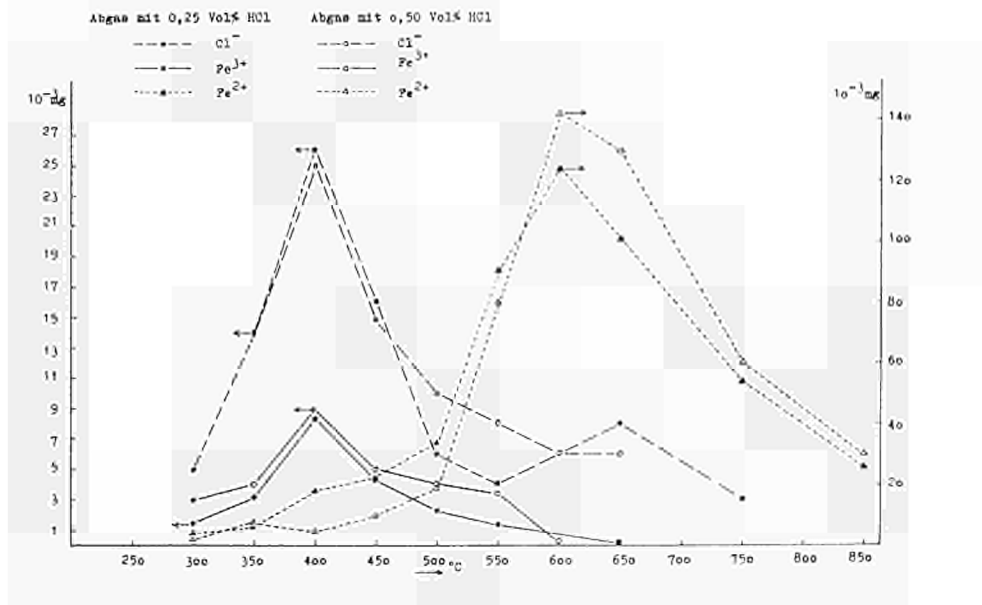


Abb. 4

Abb. 5 — Wasserlösliche Korrosionsprodukte in den Deckschichten



3 *Zusammenfassung der Kongressarbeiten und Schlussansprachen*

*Conclusions des travaux du congrès et discours
de clôture*

*Conclusioni dei lavori del congresso e discorsi
di chiusura*

*Conclusies van de werkzaamheden van het congres
en slottoespraken*

*Conclusions from the congress proceedings and
closing addresses*

Sollicitations par de hautes tensions polyaxiales

Onze communications ont été présentées dans le cadre de la Commission I. Il faut reconnaître que plusieurs d'entre elles s'écartaient en partie du sujet choisi comme thème de cette Commission, à savoir sollicitations par de hautes tensions polyaxiales.

Nous classerons dans un premier groupe deux communications qui sont les seules à concerner le problème des aciers destinés aux équipements travaillant dans l'industrie chimique à de très hautes pressions allant de 2 000 à 3 000 atmosphères.

Il s'agit du remarquable et très complet rapport du Dr Spähn et du Dr Class qui aborde tous les aspects de la question, à savoir les méthodes de calcul de ces équipements, les caractéristiques des aciers convenant à cet usage, leur fabrication et leur mise en œuvre. A ce groupe, on peut rattacher le rapport de MM. Deffet et Gouzou qui, sous un angle plus restreint, celui de la déformation et de la rupture des cylindres épais travaillant sous de très hautes pressions, montre par des essais s'il y a lieu, dans le calcul de la distribution des contraintes, de tenir compte de la microdéformation des aciers utilisés. A ce premier groupe, on peut rattacher également la courte note de M. de Leiris sur une méthode d'expression de la triaxialité des tensions dans le régime élastique sous la forme de la proportion de l'énergie élastique potentielle qui correspond à l'accroissement élastique en volume.

Dans un deuxième groupe, nous classons quatre communications qui ont trait aux réservoirs à pression travaillant dans l'industrie chimique et pétrochimique à des pressions entre 100 et 250 atmosphères.

Il y a tout d'abord le rapport de MM. Lancaster et Nichols, qui traite d'une façon très complète des critères de sélection des aciers convenant pour ces équipements, notamment au point de vue de la soudabilité et de la rupture fragile, ainsi que des méthodes de fabrication et de contrôle de ces constructions lourdes.

Le rapport de MM. Montechiaro et Somigli décrit les résultats d'une recherche ayant pour but de comparer, par des essais sur réservoirs prototypes, les aciers trempés et revenus avec les aciers simplement normalisés, tout ceci en vue du choix des critères techniques et économiques à prendre en considération dans le calcul des réservoirs à pression.

Le rapport de M. de Cadenet a trait uniquement aux aciers inoxydables austénitiques. L'auteur démontre, sur la base du comportement de ces aciers à la traction, que le choix de la limite d'élasticité à 0,2 % pour le calcul du taux de travail des réservoirs à pression en cette matière n'est pas adéquat et qu'il vaudrait mieux tenir compte dans le calcul des contraintes correspondant à la déformation maximale admissible qui, pour ces aciers, peut atteindre 2 à 3 % avec une large marge de sécurité avant la rupture.

Enfin, pièce maîtresse de ce groupe, le rapport du professeur Schaar cherche, par une comparaison des codes de calcul existant en Europe pour les réservoirs à pression, à dégager la signification réelle du coefficient de sécurité. Il montre le long chemin à parcourir pour une meilleure connaissance des facteurs d'endommagement en vue d'une révision et d'une unification des codes actuels notamment dans le cas des réservoirs et équipements travaillant sous de hautes contraintes.

Nous placerons dans un troisième groupe deux communications bien différentes mais ayant comme caractéristique commune d'avoir trait soit à une application particulière, soit à un procédé spécial de fabrication des réservoirs à pression.

La première, celle de M. Inagaki, décrit dans les moindres détails la fabrication de réservoirs

sphériques de stockage de gaz travaillant à de relativement basses pressions (5 à 25 atmosphères) et à des températures atmosphériques de service allant jusqu'à — 30°. Ces réservoirs utilisent des aciers trempés et revenus ayant une limite d'élasticité de 80 et de 100 kg par mm², en épaisseurs de 19 à 36 mm. De plus, sont décrits les résultats d'essais jusqu'à la rupture des réservoirs sphériques prototypes. Ces essais montrent que l'aspect de rupture est toujours complètement ductile et que la tension de rupture est supérieure à 100 kg/mm².

Le rapport de M. Noël est tout entier consacré au calcul et à la fabrication des réservoirs à pression du type multicouche. Les avantages de ce procédé sont indiqués pour les réservoirs à haute pression épais et d'un diamètre intérieur supérieur à 1 m. Le choix des matériaux à mettre en œuvre dans les différentes couches ainsi que le mode de fabrication et les méthodes de contrôle sont discutés.

Enfin, le quatrième groupe comprend les deux communications qui décrivent les principaux types d'aciers à haute limite d'élasticité avec leurs caractéristiques chimiques, mécaniques et structurales.

Le rapport du Dr Brühl concerne essentiellement les aciers à haute limite d'élasticité jusqu'à 70 kg/mm². Il justifie d'une façon claire les raisons du choix des éléments d'alliage et des traitements thermiques en vue de répondre aux exigences particulières des réservoirs à pression destinés à l'industrie chimique et pétrochimique. Une tentative de standardisation de ces aciers est présentée.

Dans le rapport de MM. les professeurs Verbraak, Van Elst et Schinkel, tous les aciers à haute limite d'élasticité jusqu'aux aciers Maraging à 180-200 kg/mm² de limite d'élasticité, sont pris en considération, même s'ils ne sont pas utilisés dans les réservoirs à pression, les mécanismes renforceurs de la résistance de tous ces aciers sont décrits et leurs caractéristiques mécaniques habituelles données. Il est intéressant de noter que des résultats d'essais de fatigue à 50 000 cycles montrent qu'avec l'augmentation de la limite élastique, la tension admissible pour le calcul se rapproche dangereusement de la limite de la fatigue. Par contre, du point de vue du mécanisme de la fracture, le danger de rupture instable est moindre avec ces aciers même si la réserve de plasticité apparaît généralement faible. Le problème de la soudabilité et de la tenue sous irradiation neutronique de ces divers aciers est également évoqué.

Dans le but d'orienter les discussions, le rapporteur a présenté à la Commission I une synthèse critique de tous ces intéressants travaux suivant les trois points de vue que voici :

tout d'abord, conception et calcul,
deuxièmement, caractéristiques et choix des aciers,
troisièmement, méthodes de mise en œuvre.

Chacun de ces points de vue a donné lieu à des discussions fructueuses et parfois animées.

Il faut retenir comme sujets méritant une attention particulière et susceptible de travaux communautaires dans l'avenir les points suivants qui sont fort importants pour la construction des appareils à pression destinés à l'industrie chimique :

1. La fatigue à faible ou grand nombre de cycles suivant les conditions de fonctionnement des appareils. Cette fatigue est souvent combinée avec les phénomènes de corrosion qui, eux aussi, dépendent des conditions de fonctionnement. Comparaison, à ce point de vue, des aciers à haute limite d'élasticité avec les aciers traditionnels ;

2. Choix adéquat des nuances d'aciers à haute limite d'élasticité, des aciers austénitiques, notamment au point de vue du dimensionnement, de la mise en œuvre, du contrôle et, point le plus important dans le cas de l'industrie chimique, le comportement en service en tenant compte de tous les facteurs d'environnement ;

3. Traitement de relaxation des tensions ou mieux, traitement thermique après soudage. Son but pratique est à considérer dans chaque cas en tenant compte des facteurs suivants : ductilité des joints soudés et du métal de base, réduction des tensions résiduelles de traction pour la résistance à la corrosion et enfin le cas particulier des réservoirs « claddés » et des réservoirs multicouches dont les tensions résiduelles de fabrication sont de compression à la paroi interne ;

4. Signification de l'épreuve finale sous pression, notamment les nouveaux concepts relatifs à l'emploi de cette épreuve comme dernier stade de la fabrication afin de réduire les pointes de tension ou d'améliorer les propriétés des aciers notamment dans le cas des aciers austénitiques. Cette récente évolution de l'épreuve de surpression est dans la même ligne de pensée que le procédé de l'autofrettage, depuis longtemps connu et éprouvé.

En conclusion de toutes ces discussions, il apparaît qu'un certain fossé existe entre les progrès dans l'étude et la mise en œuvre de nouvelles nuances d'acier et l'intérêt de leur emploi par les utilisateurs suivant les codes actuels et les expériences pratiques avec les aciers traditionnels. Cela est dû en ordre principal, comme l'a indiqué le professeur Schaar, à la complexité des phénomènes, au manque de données expérimentales, mais aussi au manque d'analyses et de synthèses des travaux déjà effectués. De plus, l'adaptation des codes à l'emploi des aciers mis au point par les sidérurgistes devrait être envisagée du point de vue de la conception, de la fabrication et du contrôle.

Pour y arriver d'une façon pratique, nous proposons comme résolution de notre Commission : « Intérêt et nécessité de la création de Groupes de travail spécialisés qui, sur le plan de la Communauté, effectueraient ces analyses et synthèses critiques, établiraient et coordonneraient logiquement les programmes de recherches qui en découlent ».

Ces groupes de travail devraient réunir toutes les parties intéressées, c'est-à-dire le fabricant d'acier, le constructeur, l'organisme de contrôle et surtout l'utilisateur.

Le concours des centres de recherche et des grands bureaux d'études spécialisés apparaît également nécessaire. Il faudrait établir, suivant les indications des utilisateurs, la classification des appareils à pression en catégories suivant les conditions de fonctionnement d'une part et les facteurs d'endommagement d'autre part.

Les Groupes de travail étudieraient d'une façon approfondie ces facteurs spécifiques d'endommagement pour ces différentes catégories. Par un travail en profondeur allant jusqu'à des recherches communautaires, il serait possible d'éviter, pour chaque application, de faire l'estimation individuelle de tous ces facteurs. Il y aurait dès lors une base solide pour un perfectionnement des codes sur le plan de la Communauté. C'est dans ce but qu'a d'ailleurs été créé aux Etats-Unis il y a plus de 10 ans le « Pressure Vessel Research Committee ». Cet organisme indépendant patronne sur un plan coopératif des programmes de recherches en vue d'améliorer la conception, la fabrication et les matériaux utilisés dans les réservoirs à pression. Il travaille en liaison avec l'« American Society of Mechanical Engineers Special Committee » chargé de la révision des codes.

Rappelons enfin l'initiative toute récente du ministère britannique de la technologie qui envisage de fournir une aide financière destinée à encourager l'introduction de matériaux et de techniques nouvelles de soudure dans la construction de réservoirs à pression pour les usines chimiques et industries apparentées.

Je pense donc, en tant que rapporteur de la Commission I, et avec l'approbation du président et des personnes présentes à cette Commission, que la création de tels Groupes de travail répond bien au but poursuivi par ce Congrès qui, comme les précédents et bien que plus spécialisé, doit promouvoir le développement harmonieux de deux secteurs importants de l'activité industrielle.

Beanspruchung durch hohe und tiefe Temperaturen

Jeder von Ihnen, der an großen Tagungen wie dem diesjährigen Stahlkongreß teilgenommen hat, kennt eine Erscheinung, die sich gegen Ende eines derartigen Kongresses mit geradezu erstaunlicher Präzision und Pünktlichkeit einzustellen pflegt. Ich möchte diese Erscheinung als Kongreßmüdigkeit bezeichnen. Da wir alle an zahlreichen, zum Teil recht anstrengenden Sitzungen teilgenommen haben, glaube ich, daß dies durchaus verständlich ist. Damit aber diejenigen von Ihnen, die sich auch an der heutigen Schlußsitzung in zäher Ausdauer beteiligen, nicht allzu abgekämpft zum Schlußempfang in Mondorf-les-Bains kommen werden, werde ich mich bemühen, den Richtlinien der Veranstalter folgend einen kurzen, nur auf das Wesentliche eingehenden Bericht zu geben.

Ich werde meinen Bericht in zwei Teile gliedern. Zunächst werde ich über die Arbeit der Fachgruppe II berichten, um dann anschließend — ähnlich wie dies soeben Herr Herbiet getan hat — eine kritische Bilanz zu ziehen und einige Anregungen für künftige Arbeiten zu geben :

Die Fachgruppe II hatte sich entsprechend der vorliegenden Tagesordnung mit einer großen Anzahl sehr verschiedenartiger Stähle zu befassen, die für Beanspruchungen bei sehr tiefen bis zu hohen Temperaturen geeignet sind. Um die Diskussionen möglichst interessant und ergiebig zu gestalten, haben wir die zu behandelnden Fragen in die folgenden vier Gruppen unterteilt :

1. Kaltzähe Stähle für tiefe Temperaturen
2. Warmfeste niedriglegierte Stähle
3. Warmfeste Stähle mit 12 % Chrom sowie Sonderstähle
4. Theoretische Betrachtungen über das Kriechverhalten von Stählen und Legierungen.

1. In den Berichten und Erörterungen wurden kaltzähe Stähle behandelt, die bis zur Temperatur des flüssigen Heliums, nämlich -269°C , eingesetzt werden. Die Arbeiten der Herren Barth und Derungs befaßten sich sehr eingehend mit der Frage, welche Stähle unter Berücksichtigung der möglichen Beanspruchungen für die verschiedenen Temperaturbereiche eingesetzt werden können und sollen. Des weiteren wurden eingehende Überlegungen darüber angestellt, welche Erprobung bei den einzelnen Stählen nunmehr erfolgen sollte und welche Bewertung der Stähle aufgrund der Erprobungsergebnisse sinnvoll sei. Wir haben in der Diskussion über die verschiedenen Temperaturbereiche zweckmäßig einzusetzenden Stähle eine sehr gute Übereinstimmung erzielt. Hingegen sind bei der Frage der Erprobung und Bewertung der kaltzähen Stähle unterschiedliche Meinungen geäußert worden, und es ist in der ausführlichen Diskussion zu diesem Thema nicht gelungen, eine einheitliche Auffassung zu erarbeiten. Es besteht Übereinstimmung darüber, daß bei Prüfungen grundsätzlich unterschieden werden muß, ob ein neuer Stahl beurteilt werden soll oder ob ein bereits erprobter und bewährter Stahl lediglich auf seine Liefergüte hin geprüft werden soll. Für Grundsatzuntersuchungen können Sonderprüfungen wie der wide plate test zweifellos sehr aufschlußreiche Ergebnisse vermitteln. Schwieriger ist jedoch die Routineerprobung der Stähle zu beurteilen, da hierfür teilweise recht unterschiedliche Probenformen Verwendung finden und sich die Probenform bei der Ermittlung der Kerbschlagzähigkeit zweifellos sehr stark auswirkt. Während für die Routineerprobung teilweise Charpy-Spitz- und Rundkerben in Vorschlag gebracht werden, wird andererseits darauf hingewiesen, daß in praxi bewährte Stähle durch Charpy-Spitzkerbproben abqualifiziert werden

können. Eine internationale Vereinbarung über die Erprobung kaltzäher Stähle scheint daher dringend erforderlich zu sein.

Bereits in der Aussprache über die kaltzähen Stähle zeigte sich, daß wir uns in Zukunft sehr eingehend mit der sogenannten Bruchmechanik (fracture mechanics) werden beschäftigen müssen. Dies gilt nicht nur für die Stähle höchster Festigkeit, sondern auch für die Stähle dieser Gruppe, und es wird notwendig sein, zunächst einmal Erfahrungswerte durch Untersuchungen zu sammeln, um die Grundlagen für eine Beurteilung zu schaffen. Gerade dieses neue und wichtige Gebiet scheint mir für Erprobung kaltzäher Stähle daher dringend erforderlich zu sein. Es wurde auf die austenitischen, stickstofflegierten Stähle hingewiesen, da die Auffassung besteht, daß diese Stähle höherer Festigkeit in naher Zukunft an Bedeutung gewinnen werden. Es ist sehr zu hoffen, daß es durch internationale Zusammenarbeit gelingen wird, schon bald einige wenige stickstofflegierte austenitische Stähle zu normen, um der Entwicklung einer Vielzahl von Stählen, die sich nur geringfügig unterscheiden, vorzubeugen.

Bei austenitischen Stählen besteht bekanntlich die interessante Möglichkeit, durch Kaltrecken ganzer Behälter die Festigkeitseigenschaften zu steigern. Bedauerlicherweise besteht über die Anwendungsmöglichkeiten dieses Verfahrens keine Übereinstimmung. Es war sehr interessant, in der Diskussion festzustellen, daß dieses Verfahren beispielsweise in Schweden seit über 10 Jahren mit bestem Erfolg Verwendung findet. In verschiedenen anderen Ländern, z.B. in Deutschland, ist es hingegen wegen nach wie vor bestehender Vorbehalte nicht zu einer Anwendung gekommen. Ich bin der Meinung, daß es sehr wünschenswert wäre, auf diesem Gebiete die vorliegenden positiven Erfahrungen der Praxis etwas stärker zu berücksichtigen.

Von den ferritischen Stählen kommen für einen Einsatz im Tieftemperaturbereich bekanntlich nur die Stähle mit 9 % Nickel in Frage. Leider kann die hohe Streckgrenze dieser Stähle bis heute bei Schweißverbindungen nur in geringem Maße ausgenützt werden. Wir haben in der Diskussion zu diesem Thema sehr hoffnungsvolle Äußerungen gehört, allerdings muß die Feststellung gemacht werden, daß die obengenannten Einschränkungen bei nochmaliger Vergütung nach dem Schweißen nach wie vor Gültigkeit haben.

Die Herren Caillaud und Waché berichteten über die sehr gute Eignung des Invar-Stahls mit 36 % Nickel für den Einsatz im Flüssiggasbehälterbau. Hervorzuheben sind der günstige niedrige Ausdehnungskoeffizient sowie die ausgezeichneten Zähigkeitseigenschaften, die bis zu -196°C erhalten bleiben. Die großtechnische Herstellung dieses Stahls auch bei Vergießen in große Brammen- oder Blockformate kann als gelöst angesehen werden. Auch die Schweißbarkeit wurde bei Beachtung bestimmter Vorsichtsmaßnahmen als befriedigend bezeichnet. Ich glaube allerdings, daß die in der Diskussion erfolgten Hinweise auf die Möglichkeit des Auftretens von Spannungsrißkorrosion sorgfältig beachtet werden sollten.

Die Herren Cattro und Cesti berichteten über den Einfluß der Stahlherstellung auf die Zähigkeitseigenschaften bei tiefen Temperaturen bis zu -180°C . Dabei wurde insbesondere der Einfluß einer Vakuumbehandlung auf die Eigenschaften von Stählen, die nicht als charakteristische Tieftemperaturwerkstoffe hergestellt werden, untersucht. Es wurde festgestellt, daß eine Vakuumbehandlung zu einer Verschiebung des Steilabfalles der Kerbschlagzähigkeitstemperaturkurve zu tieferen Temperaturen führen kann. Diese Zähigkeitssteigerung bei tiefen Temperaturen wurde von den Autoren mit einer Verbesserung des oxydischen Reinheitsgrades durch die Vakuumbehandlung erklärt.

2. Die Herren Felix und Geiger haben interessante Ergebnisse über den Einfluß der chemischen Zusammensetzung und des Gefügestandes auf die Zeitstandfestigkeit und die Versprödungsneigung von CrMoV-legiertem Stahlguß vorgelegt. Die Versuche wurden mit Schmelzen durchgeführt, die, amerikanischen bzw. englischen Spezifikationen folgend, C-Gehalte von max. 0,15 % aufwiesen. In Langzeitversuchen, die bei 550°C bis zu 100 000 Stunden geführt wurden, ergaben sich an kleinen Proben nach Ölabschreckung von 970°C sehr gute Eigenschaften. Offen ist allerdings die Frage, ob bei größeren Abmessungen im Kern ähnlich gute Eigenschaften erreichbar sind. Bekanntlich werden in einigen Ländern, z.B. in Deutschland, bei dieser Legierungsgruppe höhere Kohlenstoffgehalte und auch höhere Legierungsanteile an Chrom und Molybdän als vorteilhaft angesehen, wobei sich diese Auffassung auf zahlreiche Lang-

zeitergebnisse stützen kann. Um so interessanter ist die Feststellung der Herren Felix und Geiger, wonach auch bei niedrigeren Kohlenstoffgehalten und geringeren Legierungsanteilen sehr günstige Werte erreichbar sind, wenn auch, wie oben erwähnt, noch einige Fragen bezüglich des Verhaltens bei dickeren Abmessungen offen sind.

Auch in diesen Untersuchungen wurde der ungünstige Einfluß höherer Austenitisierungstemperaturen auf die Zähigkeitseigenschaften bestätigt.

Die Herren Rinaldi und Biraghi berichteten über den Einfluß der Wärmenachbehandlung von geschweißten dickwandigen Rohren auf die Eigenschaften der Verbindung. Die Untersuchungen wurden an dem leichtlegierten CrMoV-Stahl 14 MoV 6 3 durchgeführt, der in Form von Rohren mit 460 mm \varnothing und Wanddicken bis zu 60 mm zur Verfügung stand. Das Schweißen erfolgte nach zwei Verfahren :

a) Handlichtbogen mit umhüllter Elektrode und

b) automatisches Unterpulverschweißen.

Bei den Untersuchungen wurde eine deutliche Versprödung festgestellt, wenn nach dem Unterpulververfahren geschweißt wurde und vor dem Anlassen ein Normalglühen erfolgte.

Die Versprödung wurde auf eine zwischen Schweiß- und Grundwerkstoff erfolgte Kohlenstoffentmischung zurückgeführt, die zu Kohlenstoffanreicherungen und Härtesteigerungen führte. Begünstigt wird die Versprödung durch das beim Unterpulverschweißen erhöhte Wärmeeinbringen. Herr Wagener gab uns einen Überblick über warmfeste ferritische Schmiedestähle und Stahlgußsorten, die für Betriebstemperaturen bis zu 580 °C eingesetzt werden können. Je nach Beanspruchung und Temperatur wurden verschiedene geeignete Stähle unter Nennung ihrer Vor- und Nachteile herausgestellt. Es erfolgten Hinweise auf Erschmelzung und Weiterverarbeitung und besonders auf die Notwendigkeit einer optimalen Wärmebehandlung.

Herr Yukawa befaßte sich eingehend mit den Einflußgrößen, die für die Auswahl von Stählen für ruhende und wechselnde Beanspruchung bei Temperaturen bis zu etwa 550 °C bestimmend sind. Dabei wurden neben den niedriglegierten warmfesten Stählen auch Stähle mit 12 % Chrom behandelt. Unter Berücksichtigung der auftretenden mechanischen Beanspruchungen wurden folgende Werkstoffeigenschaften als besonders wichtig herausgestellt :

a) das Hochtemperaturverhalten, bei dem besonders die Zeitstand- und Dauerfestigkeit, die Zeitstandbruchdehnung, das Relaxationsverhalten und die Kerbversprödung von Bedeutung sind,

b) die Eigenschaften bei niedrigen Temperaturen, bei denen ausreichende Streckgrenze und Bruchzähigkeit im Vordergrund stehen, und

c) die Schwingfestigkeit, wobei die Schwingungsbeanspruchungen sowohl im Dauerbereich als auch im teilplastischen Kurzzeitfestigkeitsgebiet liegen können.

Zur Deutung der im Werkstoff im Verlaufe der Beanspruchung ablaufenden Veränderungen ist den Karbidreaktionen sowie den Reaktionen anderer Phasen großes Augenmerk zu widmen.

Auch bei diesen Stahlsorten erfolgten wiederum nachdrückliche Hinweise auf die Notwendigkeit, die Erkenntnisse der Bruchmechanik zur Deutung von Werkstoffehlern und zur Weiterentwicklung der Werkstoffe einzusetzen. Interessant waren ferner die Hinweise des Herrn Yukawa, das Materialverhalten und die fortschreitende Schädigung unter ruhender oder wechselnder Beanspruchung durch Sonderuntersuchungsmethoden zu erforschen. In diesem Zusammenhang wurden Dichtemessungen und Kurzzeitwechselversuche beschrieben.

3. Herr Caubo berichtete über umfangreiche Untersuchungen an einem modifizierten 12 % CrMoVNb-Stahl, der als Werkstoff für den Turbinenbau bis zu Betriebstemperaturen von etwa 600 °C in Frage kommt. Wenn sich auch der Stahl B 2 von einigen gängigen Stählen dieser Gruppe in der chemischen Zusammensetzung nur geringfügig unterscheidet, so wird doch die Einhaltung bestimmter Analysenspannen bei einzelnen Elementen als wesentlich herausgestellt.

Beispielsweise hat Herr Caubo festgestellt, daß Mo-Gehalte über 0,5 % auch bei Abwesenheit von Deltaferrit zu einem Abfall der Zähigkeitseigenschaften führen können. In der Diskussion wurde allerdings von deutscher Seite die Auffassung vertreten, daß gerade über die Gruppe der Stähle mit 12 % Chrom eine Vielzahl von Untersuchungsergebnissen vorliegt, die die guten Eigenschaften der vorhandenen Stähle unter Beweis stellen, wodurch die Entwicklung geringfügig abgeänderter neuer Stähle überflüssig werde. Es wurde auch die Auffassung vertreten, daß der von Herrn Caubo entwickelte Stahl gegenüber den vorhandenen gängigen Stählen keine Vorteile erkennen lasse. Über die Schweißbarkeit dieser Stähle wurde ausführlich diskutiert. Auch hierzu wurde von deutscher Seite die Auffassung vertreten, daß bei Einhaltung entsprechender Vorsichtsmaßnahmen keine grundsätzlichen Schwierigkeiten mehr bestünden. Es scheint allerdings fraglich zu sein, ob die von deutscher Seite dargelegte Auffassung über die Stähle mit 12 % Chrom von den Vertretern anderer Länder ohne Einschränkungen geteilt wird. Dies gilt sowohl hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung, die dem Stahl B 2 bei dicken Abmessungen bezüglich der Deltaferritfreiheit im Kern zu Vorteilen verhelfen könnte, als auch bezüglich der Schweißbarkeit.

Die Herren Dulis und Habraken legten sehr umfangreiche Untersuchungsergebnisse über den Co-haltigen martensitischen rostfreien Stahl AFC-77 vor, der durch Aushärtung auf sehr hohe Festigkeiten gebracht werden kann. Während an Stabstahl Zugfestigkeiten bis zu 200 kp/mm² gemessen wurden, konnten an Draht im gezogenen und anschließend ausgehärteten Zustand Werte um 350 kp/mm² nachgewiesen werden. Über die Eigenschaften und die Anwendungsmöglichkeiten dieser neuen Stähle wurde sehr ausführlich diskutiert, und es besteht die Auffassung, daß eine technische Anwendung bis zu etwa 590 °C möglich erscheint. Zur Zeit ist jedoch noch nicht abzusehen, welche Standardzusammensetzungen dieser Stahlgruppe sich durchsetzen werden und auf welchen Gebieten nunmehr tatsächlich günstige Anwendungsmöglichkeiten bestehen. Es muß auch betont werden, daß Langzeitwerte über diese Stähle noch ausstehen. Hervorzuheben ist noch die offensichtlich sehr gute Schweißbarkeit dieser Stähle. Die Korrosionsbeständigkeit ist vergleichbar mit den konventionellen 12 % Chromstählen.

Herr Edeleanu hat in seiner Arbeit den derzeitigen Stand der Verwendung von austenitischem hitzebeständigem Stahlguß für die Chemie kritisch beleuchtet. Der Schwerpunkt der Arbeit lag auf der Verwendung dieser Stähle für Schleudergußrohre. Es wurde herausgestellt, daß sich derartige Rohre in der erdölverarbeitenden Industrie, z.B. zur Herstellung von Stadtgas, Ammoniak, Äthylen usw., bestens bewährt haben. Durch die Möglichkeit, im Vergleich mit warmverformtem Stahl höhere Kohlenstoffgehalte anzuwenden, können beachtliche Verbesserungen der Warmfestigkeit erreicht werden, wodurch sich nicht nur günstigere Kosten, sondern auch höhere Zeitstandeigenschaften erreichen lassen. Herr Edeleanu hält einen Kohlenstoffgehalt von 0,4 % als günstig und glaubt nicht, dadurch größere Einbußen an Duktilität in Kauf nehmen zu müssen. Über diesen Punkt wurde allerdings in der Diskussion keine Einigkeit erzielt. Feststeht jedenfalls, daß sich die Rohre im Einsatz bewährt haben, während bei Formguß dieser Stahlgruppe offensichtlich noch Schwierigkeiten bestehen. Es kann jedoch unterstrichen werden, daß diese Schleudergußrohre mit etwa 18 bis 25 % Chrom und 20 bis 40 % Nickel zweifellos gute Zukunftsaussichten haben.

4. Die Herren Henderson und Siegfried legten Betrachtungen und Versuchsergebnisse vor, die dazu beitragen sollen, das Kriechverhalten von Stählen und Legierungen physikalisch und mathematisch deuten zu können. Sowohl die Verfasser der Berichte als auch die zahlreichen Diskussionsredner waren sich darüber einig, daß diese wichtigen Arbeiten weitergeführt werden müssen. Andererseits muß gesagt werden, daß trotz der sehr hoffnungsvollen Ansätze und einiger sehr positiver Teilergebnisse zur Zeit noch viele Fragen offen sind.

Nach diesem kurzen Überblick über die fachliche Arbeit muß ich darauf hinweisen, daß es in der Gruppe II aufgrund des zu behandelnden sehr umfangreichen Stoffes nicht möglich war, alle anstehenden Fragen ausdiskutieren. Ich muß auch offen sagen, daß zahlreiche Wortmeldungen aus Zeitmangel überhaupt nicht berücksichtigt werden konnten. Es wäre daher zu begrüßen, wenn diese Herren ihre Beiträge nachträglich schriftlich einreichen würden, und ich möchte auch anregen, daß seitens der Verfasser versucht wird, zu diesen nachträglich

eingereichten schriftlichen Beiträgen Stellung zu nehmen.

Gestatten Sie mir nun noch einige Worte zur Kritik. Aus dem soeben erstatteten Bericht von Herrn Herbiet habe ich festgestellt, daß wir offensichtlich in der Beurteilung der geleisteten Kongreßarbeit zu ähnlichen Schlußfolgerungen gekommen sind. Zunächst einmal möchte ich in Übereinstimmung mit den meisten Teilnehmern, mit denen ich gesprochen habe, feststellen, daß die Entscheidung der Veranstalter, das Schwergewicht der Kongreßarbeit auf die Diskussion und Aussprache zu legen, zweifellos ein voller Erfolg gewesen ist. Hierzu ist allerdings sofort eine Einschränkung notwendig. In der Fachgruppe II waren, wie Sie wissen, 13 Berichte zu erörtern. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß es zahlreichen Kongreßteilnehmern offensichtlich aus Zeitgründen nicht mehr möglich war, die Berichte vor der Tagung sorgfältig durchzuarbeiten. Dies alles hatte zur Folge, daß der zu behandelnde Stoff in der Diskussion nicht verkraftet werden konnte, so daß manche Diskussion vorzeitig abgebrochen werden mußte. Die Folgerungen, die aus dieser Feststellung abzuleiten sind, möchte ich ähnlich, wie dies eben Herr Herbiet getan hat, formulieren. Ich glaube, daß der Weg, der mit dem diesjährigen Stahlkongreß begonnen wurde, richtig ist und daß er konsequent fortgesetzt werden sollte. Es wäre aber sehr erwünscht und ohne Zweifel der fachlichen Aussprache dienlich, wenn kleine Arbeitsgruppen gebildet würden, die zur Diskussion sehr eng begrenzter Themenbereiche zusammenkommen müßten. In diesen Aussprachen sollten höchstens ein bis zwei Übersichtsberichte erstattet werden, um das zu erörternde Thema abzugrenzen, so daß für die Aussprache ausreichend Zeit verfügbar wäre.

Ich persönlich bin davon überzeugt, daß es außerordentlich wichtig ist, möglichst kurzfristig zu international übereinstimmenden Auffassungen in der Bewertung und Anwendung der Stähle zu kommen. Sie werden hierzu vielleicht sagen, daß derartige internationale Gremien bereits im Rahmen der Normung von ISO und EURO bestehen. Ich bin allerdings der Auffassung, daß uns diese Gremien bei der Lösung zahlreicher Fragen nicht weiterbringen können. Wenn sich erst einmal in den einzelnen Ländern unterschiedliche Auffassungen, z.B. hinsichtlich der Bewertung und Einsatzmöglichkeiten bestimmter Stähle herausgebildet haben, dann ist es außerordentlich schwierig, anlässlich einer Aussprache über Normen wiederum zu einer einheitlichen Auffassung zu gelangen. Daraus sollte man meines Erachtens die Schlußfolgerung ableiten, daß man zur Besprechung zahlreicher Fragen nicht früh genug zusammenkommen kann, und ich bin sicher, daß die Aussprache derartiger international besetzter Gremien sehr fruchtbringend sein kann. Dabei müßte allerdings sichergestellt werden, daß diese Ausschüsse wirklich unter Berücksichtigung der zu behandelnden Themen richtig zusammengesetzt sind. Ich könnte mir vorstellen, daß es sehr interessant wäre, wenn die Ergebnisse der Arbeit verschiedener kleiner Ausschüsse von Zeit zu Zeit einem größeren Gremium vorgetragen würde.

Meine Damen und Herren, ich möchte nicht schließen, ohne den Veranstaltern für die vorzügliche Organisation und die geleistete Arbeit bestens zu danken. Ich danke ferner allen Diskussionsrednern, die diese Tagung zu einem Erfolg gemacht haben. Last not least möchte ich Herrn Heurtey, dem Präsidenten der Fachgruppe II, für die vorbildliche und faire Leitung der Fachgruppensitzungen danken.

Sollecitazioni da aggressioni chimiche - Studi teorici

Permettetemi, anzitutto, di ringraziare gli organizzatori di questo convegno per avermi voluto affidare il lusinghiero, anche se impegnativo, incarico di fungere da relatore di sintesi della terza Commissione.

Scopo dei lavori della terza Commissione è stato l'esame degli aspetti teorici del comportamento degli acciai di fronte agli agenti chimici. Per quanti si occupino di teoria dei fenomeni corrosivi, il veder riconosciuta la potenziale utilità di un progresso, anche sul piano teorico, in questo campo, è di grande incoraggiamento a proseguire lungo un cammino finora irto di difficoltà e delusioni. I frutti dei lavori della nostra Commissione sono senz'altro di notevole rilievo e dobbiamo essere molto grati agli eminenti specialisti dei vari rami, che hanno recato il loro prezioso contributo di idee e di notizie: copiose, aggiornate e documentate, e di suggerimenti, che potranno grandemente aiutare il tecnologo a risolvere i suoi problemi. Gli undici studi presentati, che hanno formato oggetto di vivaci ed esaurienti discussioni, hanno riguardato molti dei tipi di corrosione dei materiali ferrosi di maggiore interesse pratico e la cui interpretazione è tuttora più aperta, o addirittura controversa. Ritengo superfluo, in questa sede, esaminare in dettaglio questi contributi, che molti tra i presenti hanno personalmente potuto apprezzare dalla viva voce degli AA., e mi limiterò quindi a darne un sommario cenno.

Gli aspetti generali del comportamento degli acciai non o debolmente legati ed utilizzati in forma di strutture immerse nel calcestruzzo, o nel suolo, o per impieghi architettonici nelle varietà patinabili, o negli impianti di riscaldamento; lo studio generale degli acciai passivabili; la corrosione integranulare, la corrosione sotto sforzo; quella localizzata; gli inibitori; l'influenza del moto relativo del fluido, i metodi di controllo, il comportamento ad alte temperature: in acqua, vapore ed all'atmosfera, figurano tra i temi trattati e bastano a fornire un'idea dell'ampiezza di questo, pur breve, giro di orizzonte.

Una valutazione dell'importanza, attuale e futura, di quest'apporto può essere effettuata ora solo in via preliminare; ma ritengo, tuttavia, già possibile analizzare le principali lacune affiorate e proporre qualche direttiva per tentare di migliorare la situazione. L'attuale sviluppo degli studi dei fenomeni di corrosione è, in generale, quello che può dirsi della « tecnologia razionale », intendendosi con questo significare che non si tratta affatto di mero empirismo, o di una raccolta di regole pratiche. Il corrosionista, quale medico chiamato a prevenire, o curare una delle più insidiose delle malattie del mondo metallico, si preoccupa soprattutto:

1. di correlare le caratteristiche di composizione, struttura, stato di superficie dei materiali metallici con il loro comportamento;
2. di stabilire i campi di compatibilità, prevedendo l'insorgere dei fenomeni corrosivi, il loro probabile tipo (natura e distribuzione), il loro decorso temporale;
3. di diagnosticare le cause dei fenomeni occorsi;
4. di suggerire gli accorgimenti atti a prevenirli o a limitarli.

In un quadro di attività industriali, il cui ritmo conferisce alle interruzioni di esercizio, oltre ai rischi, un peso economico eccezionale, egli deve imporsi soprattutto di evitare le forme catastrofiche, con cui può presentarsi il fenomeno corrosivo. Il corrosionista deve quindi saper mettere i suoi materiali in condizioni di decadimento trascurabile, o graduale, in modo da consentire di prevenirne la vita in condizioni di sicurezza di esercizio con adeguata esattezza.

Per far fronte a questo, quanto mai impegnativo, fardello di compiti e di doveri, ecco che il corrosionista non esita a chiedere aiuto: alla termodinamica, per conoscere in anticipo le condizioni di possibile insorgenza dei paventati fenomeni; all'indagine strutturale (interna e di superficie) non più limitata alla metallografia, od ai raggi X; ma sfruttandone tutte le più moderne risorse (microsonda elettronica, effetto Mössbauer, diffrazione neutronica, elettroni lenti), e mobilita le più complesse apparecchiature di indagine elettrochimica di tipo cinetico. Con l'ausilio di tutti questi mezzi (naturalmente quando effettivamente disponibili), ecco il corrosionista pazientemente costruirsi il suo atlante di « anatomia patologica » dei materiali metallici, esposti ai più svariati ambienti aggressivi; edificare il « corpus » della sua diagnostica; sviluppare una sempre più efficace farmacologia-anticorrosionistica.

Non siamo certo più al livello medicina empirica, ma bensì a quello della medicina razionale. Manca però quello che, nel campo delle scienze biologiche, rappresenta oggi la biologia molecolare. Se questa opinione è esatta; dove può rivolgersi il corrosionista per trovare quelle basi: solide e insieme generali, che gli potrebbero consentire di inquadrare il suo scibile in forma di vera scienza? A prima vista, la risposta è ovvia: dato che i fenomeni corrosivi sono essenzialmente di natura elettrochimica; la luce, di cui siamo alla ricerca, non può provenire che da questa direzione. Non esiste dunque, o non potrebbe essere sviluppata quella elettrochimica, alla scala atomica e molecolare, che possa rappresentare, per il nostro campo, quello che oggi appare essere la biologia molecolare per la scienze del mondo animato? Ed ecco che, a questo punto, il nostro quadro si fa oscuro e sembra giustificare un pessimismo, che riterrei inopportuno nascondere in sede così qualificata. Un'elettrochimica a livello atomico e molecolare è certo proclamata esistere, ma in realtà essa ha finora condotto solo a sterili formalismi ed a più o meno eleganti modelli. Non dobbiamo quindi stupirci se il tecnologo dei metalli, non solo corrosionista, ma anche, ad esempio, galvanotecnico, trovandosi a fronteggiare ben concreti problemi e compiti, ha finora rinunciato, a priori, a servirsi di queste basi, di cui egli immediatamente rileva l'insicurezza e la vacuità.

Non dobbiamo neppure stupirci del discredito, derivatone in generale per tutta la ricerca di base in questo settore e della diffusa convinzione che gli sforzi finanziari ed umani, eventualmente indirizzati in questa direzione, siano gettati al vento.

A mio modesto avviso, l'elettrochimica alla scala molecolare, anziché costituire, come attualmente un punto di partenza, il quale non può che basarsi su innumerevoli ipotesi, raramente enunciate e generalmente non suscettibili di controllo; deve costituire una meta, alla quale dobbiamo tendere con una paziente e sistematica opera di successive approssimazioni, spogliando gradualmente e con metodo i fenomeni di tutti i loro aspetti accessori o contingenti. Si tratta certo di una meta assai lontana e non possiamo stupircene, se consideriamo la lentezza di sviluppo di tutte le scienze chimico-fisiche, nelle quali i fenomeni alle superfici interfase assumono importanza essenziale.

Non solo per gli uomini politici, i confini sono fonte inesauribile di preoccupazione. Se la meta è abbastanza ben delineata, le difficoltà disseminate sul cammino che il teorico è chiamato a percorrere, sono numerose. Basta pensare alla confusione, che tuttora sussiste, anche sul piano termodinamico, a proposito dell'eventuale influenza dell'orientamento cristallografico sulle tensioni relative di elettrodi di equilibrio; oppure all'incertezza sulle cause e sulle leggi di ripartizione dell'attacco in condizioni di apparente uniformità delle fasi a contatto; al fatto che non siamo ancora in grado di adeguatamente valutare, in termini di potenziali chimici, l'influenza esercitata sugli atomi metallici, che saranno i protagonisti del fenomeno corrosivo, dalla loro condizione di appartenenza alle superfici di confine tra grani cristallini a diverso orientamento, ed alle superfici interfase, o dagli stati di deformazione del materiale metallico, nei vari campi del loro comportamento elasto-plastico.

Basta ancora rilevare quante discoste siano le fasi effettive dei prodotti delle reazioni corrosive, rispetto alle fasi idealizzate, alle quali i dati termodinamici attualmente disponibili, si riferiscono. Per poter sperare di realizzare effettivi progressi in queste direzioni è, a mio avviso, anzitutto indispensabile proporci alcune norme generali di metodologia.

Un primo indispensabile, stadio di sviluppo della teoria elettrochimica dovrà avere carattere

essenzialmente operativo, cioè fondarsi su concetti e metodi che trovino immediato e diretto riscontro sperimentale. Una teoria dei fenomeni corrosivi deve in ogni caso basarsi su concetti e leggi: termodinamici da un lato, e cinetici, dall'altro. Nell'elenco dei fattori delle due classi, accanto a quelli ambientali, adeguato posto deve essere riservato a quelli di struttura, intesa nella sua più vasta accezione, comprensiva cioè di proprietà, che vanno da quelle geometriche macroscopiche dei sistemi in studio, alle leggi di ripartizione delle fasi costituenti, alla natura e distribuzione dei difetti reticolari, alle caratteristiche microstrutturali dei contorni dei grani, allo stato di superficie ed alle conseguenze degli stati di sollecitazione meccanica, o termo-meccanica. È facile prevedere che a questo già lungo elenco, in un futuro abbastanza prossimo, dovremo aggiungere, ad esempio, gli stati di magnetizzazione od altri.

In elettrochimica sono assai più numerosi i tentativi teorici che non le esperienze attendibili e gran parte tra queste riguardano od il mercurio o il platino policristallino. Non dobbiamo quindi stupirci se, per esemplificare le leggi cinetiche dei processi elettronici, anche recentissime opere sulla corrosione ricorrono alle amalgame di cadmio. Per superare questo, che, a mio avviso, è attualmente il principale ostacolo per un ordinato ed effettivo sviluppo dell'elettrochimica dei metalli solidi; dobbiamo quindi, anzitutto, proporci la sistematica raccolta di dati e leggi fenomenologiche sul comportamento elettrodico di metalli di purezza estrema in condizioni strutturali e superficiali il più possibile controllate.

Dovrà quindi trattarsi di mono-cristalli orientati, il meglio possibile controllati nei loro difetti e stati di superficie di cui si dovranno studiare tutti gli aspetti di comportamento elettrochimico: scambi degli ioni propri, o di idrogeno, o di ossigeno; fenomeni di passivazione, con i loro aspetti di labilità, od auto-cicatrizzazione. Appare così possibile affrontare i problemi, tuttora insoluti, delle condizioni di insorgenza dei fenomeni di passivazione, dell'influenza del metallo base sulle proprietà strutturali degli strati ricoprenti, delle sedi di innesco dei processi corrosivi localizzati; dell'elettrochimica delle fasi metalliche miste, del comportamento dei materiali metallici di fronte a correnti alternate, od in ambienti di sali fusi e molti altri aspetti essenziali per la teoria e per la pratica, il cui studio su materiali policristallini è troppo spesso ingannevole.

In questo studio l'elettrochimico dovrà strettamente cooperare con gli specialisti di scienza dei metalli, di fisica dello stato solido, di chimico-fisica degli ambienti aggressivi. Il primo potrà recargli i frutti dei progressi da lui compiuti nello studio teorico e sperimentale delle strutture metalliche, ideali e reali, e potrà aiutarlo a risolvere i quesiti dell'influenza degli stati di deformazione, delle azioni di radiazioni e di innumerevoli altre. Dal secondo, l'elettrochimico dei solidi potrà ricavare suggerimenti, preziosi per lo studio degli strati ricoprenti, dalla cui composizione, relazione epissatica con il metallo base, struttura, ripartizione così spesso dipende il comportamento corrosivistico dei materiali metallici. Come lo stato reticolare (difetti, tracce di altri costituenti) esercita un'influenza essenziale sul comportamento di ossidi e fasi analoghe quali semi-conduttori; è ben probabile che queste stesse proprietà ne influenzino il comportamento elettrochimico. Lo studio dell'influenza dell'anione, che i lavori della nostra Commissione hanno ben confermato essere uno dei primi attori sull'a scena dei fenomeni corrosivi, è ancora da sviscerare nei suoi aspetti riguardanti la cinetica degli scambi ionici di vario tipo, l'adsorbimento competitivo, i rapporti chimico-colloidali con i prodotti di corrosione e così via. Anche in questo campo, l'applicazione degli indicatori radioattivi, e la cooperazione dello specialista di chimica colloidale, potranno grandemente coadiuvare. Seguendo queste direttive, l'elettrochimico potrà aspirare a migliorare anche la conoscenza del significato e del campo di validità dei metodi di diagnosi e di controllo, che ormai stanno entrando anche nella pratica industriale, ed i cui risultati sono spesso di non facile interpretazione. È abbastanza lontano il tempo in cui il corrosionista poteva pressochè esclusivamente contare sulle indagini statistiche, sui risultati di numerosissime prove. Anche a questo proposito, non è forse fuori luogo un rilievo.

Il metodo statistico è certo indispensabile ausilio in tutti i campi in cui la carenza di dati sulle condizioni iniziali, la complessità dei fenomeni, per l'elevato numero dei fattori in gioco ed il carattere contingente e fluttuante di molti fra essi, impediscono di formulare leggi e previ-

sioni. Sotto questo riguardo : la situazione del corrosionista, il quale possa disporre di numerosissimi risultati, può, a prima vista, apparire analoga a quella del fisico, che applichi i suoi metodi statistici per prevedere, od interpretare, il comportamento macroscopico dei suoi sistemi. In realtà, la situazione del corrosionista è ben diversa ed è semmai più analoga a quella di chi applichi le metodologie statistiche allo studio dei fenomeni biologici.

La fisica atomica e molecolare forniscono al fisico una esauriente conoscenza dei fenomeni elementari. Ed il comportamento medio in fisica non è altro che quello macroscopico, a noi offerto dall'osservazione quotidiana. Viceversa, per il corrosionista, il ricorso a metodologie statistiche, quando sia suggerito da insufficiente conoscenza delle condizioni reali di partenza, raramente può fornire più che una indicazione di comportamento medio, nelle condizioni delle prove le quali sono troppo spesso discoste da quelle che effettivamente i materiali dovranno affrontare. L'attuale tendenza a ricorrere ai metodi elettrochimici di laboratorio è quindi ben giustificata ; ma l'interpretazione dei risultati, la loro generalizzazione, od estrapolazione a condizioni diverse di lavoro, è sempre ostacolata, od addirittura impedita, dall'inadeguata conoscenza dei fenomeni elementari. È ancora una volta a questi, che noi dobbiamo rivolgerci ; ma, ripeto, non come punto di partenza aprioristico.

Ritengo lecito asserire che ai fini della soluzione di tutti i principali problemi che condizionano i progressi e lo stesso futuro dell'umanità : fonti di energia, acqua, conquista dello spazio e magari delle profondità marine, il problema dei materiali è tra i più essenziali e difficili, poichè ai materiali stessi sono richieste prestazioni sempre più varie ed impegnative. In un convegno, dedicato all'impiego dell'acciaio a scopi chimici, è certo superfluo ricordare come la storia, remota e recente della tecnologia chimica, dimostri quanta parte la disponibilità di materiali idonei abbia avuto, abbia e probabilmente sempre più avrà, nel decidere delle sorti industriali dei procedimenti chimici. In tutti questi essenziali compiti, in cui il corrosionista è spesso chiamato a prevedere l'imprevedibile, sempre più serrata è la competizione tra i vari materiali, che aspirano ad assumersi compiti nuovi, ed a spostare i concorrenti dai campi loro tradizionali.

Ovviamente, le ricerche di base, di cui mi son permesso di auspicare la promozione, non sono certo destinate ad accrescere a breve scadenza il fatturato dei produttori di acciaio ; nè, d'altra parte, essi potranno temere che un'eccessiva efficacia dei rimedi anticorrosionistici possa portare a deprimere il fatturato stesso.

Mi sembra invece lecito prevedere che una più approfondita conoscenza del comportamento, anche elettrochimico e quindi corrosionistico, sempre più necessaria a progettisti ed utilizzatori, porterà certo ad una ordinata, razionale e sicura dilatazione delle applicazioni. Mi rimane ora da toccare brevemente l'argomento forse più delicato. In quali sedi dovrebbe svolgersi questa assai impegnativa fatica, di messa a punto di metodi di indagine, di raccolta di dati fenomenologici veramente attendibili ; della loro interpretazione e del loro inquadramento a formare le basi di una moderna teoria del comportamento elettrochimico dei metalli ?

A mio avviso, occorrerebbe anzitutto pensare ai centri di ricerca universitari, sia quale naturale sede della ricerca di base e dell'indispensabile opera preliminare di revisione dei concetti generali e dei metodi, sia perchè la ricerca stessa ivi specialmente assolve l'insostituibile ed essenziale compito della formazione dei futuri docenti e ricercatori ; sia, infine, perchè essa è la sede meglio sottratta ad interessi di parte.

Accanto a questa attività, che potrebbe coordinarsi, affidando ai singoli centri tutta una serie di temi specifici ; sarebbe certo auspicabile un lavoro cooperativo di più immediata aderenza al problema a carattere più applicativo che dovrebbe svolgersi su scala nazionale, la più ampia possibile. In sostanza, queste giornate sono pienamente valse a dimostrare (e non unicamente grazie all'ammirabile efficienza dei servizi di traduzione) ; che, su temi di comune interesse, è facile intendersi e cooperare anche tra persone dei paesi più lontani : per geografia, tradizioni e mentalità.

Il corrosionista, il quale, nella sua quotidiana fatica è costretto a riconoscere la labilità dei fenomeni elettrodici di inerzia e di passività, la facilità con cui le barriere o le inibizioni vengono superate, non dovrebbe indietreggiare di fronte a preclusioni aprioristiche sulle possibilità di cooperazione. Prima di chiudere permettetemi di auspicare che il tema di questo con-

vegno, che la brevità del tempo disponibile non ha permesso di adeguatamente sviluppare, venga ripreso in un prossimo futuro anche per consentirne un riesame aggiornato.

Scusandomi con tutti voi per la prolissità di questa che avrebbe dovuto essere una sintesi, rinnovo il ringraziamento, oltre che mio personale, di tutti quanti hanno partecipato ai lavori della nostra Commissione, alla Presidenza del Convegno, per averci dato la possibilità di soffermarci su temi così attuali ed importanti.

R. CASTRO

Rapporteur de la Commission IV

Sollicitations par les agressions chimiques - Études pratiques

Les travaux de la Commission IV qui avait à examiner des études pratiques relatives à des agressions chimiques ont tout d'abord conduit, malgré les caractères extrêmement variés et différents que présentaient ces études, à tenter de définir dans le domaine général de la résistance à la corrosion des matériaux ferreux la notion de sollicitation extrême. Il est apparu évident que cette notion n'avait jamais une signification absolue mais qu'elle était toute relative, car dans les environnements corrosifs on recherche toujours la solution qui représentera un compromis acceptable entre la nécessité d'emploi et la facilité de maintenance d'une part, le prix de revient et l'amortissement des installations d'autre part. Donc, dès qu'il y a un danger manifeste de corrosion dans une application industrielle donnée, en particulier dans les industries chimiques et parachimiques, on est amené à rechercher le matériau le plus économique dont la résistance à la corrosion, tout en représentant pour lui-même un extremum, reste satisfaisante dans l'éventail aléatoire des variations de l'environnement. Le choix porte aussi, comme nous le verrons, non seulement sur le matériau lui-même, mais sur une modification ou une mise sous contrôle du milieu agressif qui l'entoure ou bien, enfin, sur l'emploi de revêtements protecteurs.

Notons en passant que dans certains cas particuliers cette limite extrême pour le matériau peut être volontairement dépassée. Il peut être en effet préférable d'utiliser un matériau relativement bon marché, consommable par corrosion, mais dont la vitesse et l'uniformité de la corrosion peuvent être contrôlées et que l'on remplacera à des intervalles de temps prévus à l'avance, plutôt qu'un matériau plus résistant et plus cher, mais pouvant présenter des dangers de corrosion plus insidieux, plus difficilement contrôlables et conduisant à des mises hors service imprévisibles.

Les phénomènes de corrosion étudiés par les membres de la Commission IV ont été très divers, puisqu'ils vont de la corrosion en milieu aqueux à la corrosion sèche, de la température ambiante aux températures élevées, en passant par la corrosion en milieu igné et en allant jusqu'au phénomène de corrosion par abrasion et érosion. Mais ces diverses catégories ne constituent pas des ensembles entièrement distincts les uns des autres. Si de nombreux cas de corrosion aqueuse évoqués appartiennent à la grande famille des réactions électrochimiques en milieu dilué, la corrosion par des liquides saturés dérivant de l'altération par l'humidité de solides hygroscopiques s'apparente déjà davantage à l'action des milieux fondus ou ignés. De même, la corrosion sèche soit à l'ambiance comme la corrosion atmosphérique, soit à température élevée comme l'action de la vapeur d'eau ou des gaz de combustion est considérablement compliquée et aggravée lorsqu'elle s'accompagne de condensation liquide ou de la formation de phase fondue ou enfin d'une érosion modifiant continûment les conditions d'évolution chimique des surfaces de séparation métal/milieu. Au vu de tous ces cas pratiques, on conçoit combien il peut être difficile de prévoir le comportement des matériaux métalliques d'après une expérience acquise à l'avance sur un certain nombre de cas simples. De l'ensemble des cas étudiés par la Commission, il se confirme que la lutte contre la corrosion des matériaux ferreux peut s'entreprendre :

— premièrement, en agissant sur la composition du métal en élément de base et aussi en impuretés, intentionnelles ou non, ainsi que sur sa géométrie, son état de surface, la nature des métaux auxquels il est associé dans les milieux corrosifs, les relations électriques avec ces mêmes milieux ;

— deuxièmement, en agissant sur le milieu agressif toutes les fois que cela est possible, ceci en modifiant sa température, sa concentration ou son agitation, ou bien en lui ajoutant des impuretés ou corps ralentissant la corrosion, ou bien enfin en évitant la présence d'autres impuretés accélératrices de ces processus ;

— troisième méthode : en interposant entre le métal et le milieu une protection permanente ou temporaire empêchant ou retardant leur réaction réciproque.

Bien entendu, deux ou trois de ces facteurs de défense peuvent être réalisés ensemble, tel que, par exemple, le cas des revêtements appliqués sur un métal par ailleurs relativement résistant à la corrosion, ou celui d'un revêtement organique, lequel contiendra un inhibiteur de corrosion. C'est donc toujours à l'une ou plusieurs de ces trois techniques que l'on s'adresse pour essayer de résoudre les problèmes pratiques de corrosion et ce sont celles qui nous permettront ci-après de jalonner l'exposé de synthèse des travaux de notre Commission.

Tout d'abord, le métal.

Pour ce qui concerne la composition du métal de base, il y a lieu de faire la distinction entre les cas où, pour des raisons économiques, ce métal doit être non allié ou peu allié, et les cas où ces mêmes raisons, ainsi que des raisons techniques évidentes, permettent ou obligent l'emploi de matériaux fortement alliés. Dans le premier cas, métaux non alliés ou peu alliés, les travaux de la Commission ont confirmé que, par exemple, pour la corrosion atmosphérique, de faibles teneurs en certains éléments pouvaient diminuer la cinétique de corrosion et, en association avec des protections superficielles, augmenter la pérennité des constructions métalliques soumises à des agressions atmosphériques industrielles.

De faibles teneurs en de tels éléments ou en d'autres éléments d'accompagnement usuels du fer peuvent aussi modifier, dans un sens parfois favorable, mais le plus souvent défavorable, les cinétiques d'oxydation du fer aux températures élevées en perturbant les phénomènes de diffusion et d'adhérence à l'interface métal/oxyde et influent ainsi sur la perte au feu globale subie par l'acier entre le lingot et le produit fini au cours des différentes opérations de chauffage précédant la transformation plastique du métal.

Dans le cas de matériaux très alliés destinés à résister à des environnements très agressifs, les deux tendances suivantes ont été soulignées dans le choix de leur composition chimique : dans la première, les modifications tendent, tout en conservant ou même en améliorant les qualités de résistance à la corrosion des aciers inoxydables, à en élever les caractéristiques mécaniques et en particulier la limite élastique, ce qui devrait permettre de les utiliser de façon plus économique. Dans les exemples exposés, ceci a été obtenu soit en élevant sensiblement les teneurs en azote des aciers austénitiques des familles classiques, soit en développant des conditions d'obtention, de transformation et de traitement des aciers à structure mixte austénitique-ferritique de manière à leur assurer des propriétés de résistance, d'élasticité et de ductilité améliorées. Toutefois, dans certains cas, l'association à la résistance à la corrosion d'une autre propriété d'emploi telle que la résistance au fluage à chaud ne pourra résulter que d'un certain compromis. L'addition de certains éléments tels que molybdène et vanadium élève bien la rigidité à chaud des aciers mais abaisse, par formation de phases oxydées fusible et non protectrice, la résistance à l'attaque du métal par les gaz chauds contenant de l'oxygène en excès.

Toujours dans le cas des métaux très alliés, une autre technique consiste à mettre sous contrôle certaines impuretés soit non intentionnelles et nocives (le cuivre, le silicium, le manganèse), soit intentionnelles et favorables (métaux des terres rares, zirconium, thorium, lithium, etc.) dont l'influence sur certains facteurs de la corrosion sèche tel que le grossissement du grain et l'adhérence des couches auto-protectrices d'oxydes commencent à être bien connus. La géométrie, que ce soit la macrogéométrie ou dessin général des installations ou appareillages métalliques, ou bien la microgéométrie du métal en relation avec son état de surface, apparaît de plus en plus jouer dans les cas de corrosion pratiques un rôle que laisse rarement prévoir l'expérimentation en laboratoire.

Le facteur macrogéométrie est essentiellement en relation avec les phénomènes de corrosion par aération différentielle, par pile de concentration, de corrosion des interstices qui sont parmi

les plus dangereux parce que peu visibles, insidieux et localisés. Il intervient également quand, par suite d'un dessin inadéquat, des phénomènes d'abrasion ou d'érosion compromettent l'auto-protection du métal dans le milieu ou bien quand des condensations viennent aggraver la célérité d'une corrosion sèche. Ceci souligne l'impérieuse nécessité de la coopération de l'ingénieur et du spécialiste de la corrosion lors du dessin et de la réalisation des appareillages de l'industrie chimique, toute particularité géométrique inadéquate pouvant conduire en cours de fonctionnement en milieu liquide à une hétérogénéisation de la concentration en oxygène ou autres ions dissous, à la localisation de boues ou de dépôts ou au contraire à des turbulences et, en milieu gazeux, à des gradients de température favorisant des condensations.

Quant à la microgéométrie associée à l'effet des traitements superficiels comme les passivations, plusieurs exemples ont été discutés en commission qui montrent l'influence qu'ont dans le déclenchement de la corrosion par piqûre ou de la corrosion sous tension, les irrégularités superficielles ou « stress raisers ». Ici également, aussi bien le producteur que l'utilisateur d'acier en milieu corrosif doivent se persuader de l'importance de l'état de surface à la livraison, et aussi de la conservation d'un bon état de surface pendant le temps de stockage et au cours de la mise en œuvre finale, que cette dernière soit faite par conformation plastique ou par soudure. L'association de matériaux métalliques différents au sein d'un même milieu conducteur peut conduire à des phénomènes galvaniques dans lesquels le métal en position d'anode est corrodé. Des exemples ont été apportés par la Commission dans le cas de soudures hétérogènes et d'assemblages utilisés dans l'exploitation des mines. Dans l'association de matériaux métalliques différents, la surface relative des anodes et des cathodes joue toutefois un grand rôle et nous retrouvons également ici un cas où la collaboration entre le projecteur et le métallurgiste est indispensable pour éviter les mécomptes et les désillusions. Plusieurs exemples ont été décrits dans lesquels la subsistance de tensions dans des assemblages faits par soudure où tout autre procédé était, en présence de certains milieux, génératrice de fissurations très dangereuses, une opération de détensionnement ou le choix de matériaux spéciaux pouvant minimiser ce danger.

Après les matériaux métalliques, voyons maintenant les milieux réactionnels. Dans quelle mesure l'exploitant d'une installation peut-il modifier les milieux réactionnels auxquels il a affaire afin de minimiser les phénomènes de corrosion ? Dans certains cas, et en particulier en milieu aqueux, il peut avoir recours à l'addition de substances modifiant la nature ou la cinétique des réactions anodiques et cathodiques au niveau des interfaces métal/milieu. C'est le cas bien connu des inhibiteurs dont le choix et l'emploi largement répandus ont résulté plus souvent de l'empirisme que d'études électrochimiques préalables. C'est en effet l'électrochimie moderne qui a permis d'en comprendre le mécanisme et de les rechercher rationnellement. On a souligné dans le même ordre d'idées comment les études électrochimiques peuvent montrer l'influence soit favorable, soit défavorable de faibles teneurs en certaines impuretés contenues dans l'acide sulfurique, impuretés qui peuvent, ou bien garantir la tenue des récipients en acier inoxydable dans lesquels cet acide est stocké, ou bien au contraire déclencher inopinément des corrosions graves et rapides, ce qui a permis d'éclaircir certains accidents jusqu'ici inexplicables et, par voie de conséquence, de les prévenir.

Ces notions du rôle des impuretés du milieu réactionnel ont pu être étendues à des milieux non aqueux. Des exemples ont été donnés en commission du rôle défavorable des traces d'acide dans les gaz de combustion, d'impuretés sulfurées salines ou métalliques dans les fuels abaissant le point de fusion de leurs cendres, de celles dans les eaux d'alimentation d'échangeurs conduisant à des dépôts nocifs ou enfin de traces d'oxygène dans les métaux alcalins fondus. Elles font ainsi toucher du doigt l'utilité des efforts destinés cette fois à purifier ces milieux. Mais outre l'action des impuretés en général, l'ingénieur peut avoir également prise sur des facteurs thermiques et mécaniques intéressant le milieu réactionnel. Les élévations locales de température ou les gradients thermiques importants des tourbillons liquides ou gazeux, les condensations salines ou acides sont presque toujours défavorables et s'ils peuvent être corrigés par une modification du dessin ou des conditions d'isolement thermique et de refroidissement, on pourra supprimer ou prévenir ces accidents.

Le troisième moyen de lutte contre la corrosion consistant à interposer une protection peu réactive entre le métal et le milieu reste un des plus économiques et doit toujours être pris en considération quand une corrosivité modérée de l'environnement est associée à une très grande surface à protéger. Les travaux de la Commission ne l'ont pas conduite à examiner d'une façon exhaustive toutes les techniques de protection, mais plusieurs exemples ont été discutés allant de la protection par les graisses visqueuses, éventuellement additionnées d'inhibiteurs, jusqu'aux revêtements métalliques, en passant par les peintures ou revêtements céramiques et aussi des protections particulières dans le cas où les dangers de corrosion se doublent des dangers d'abrasion et d'érosion.

L'examen illustré par la pratique des critères de choix d'un acier pour un emploi donné, ainsi que l'analyse des causes qui ont pu faire que, malgré un choix supposé bon a priori, des difficultés et des accidents étaient constatés, montre que l'utilisation exclusive de tableaux permettant de sélectionner tel métal pour tel milieu agressif se montre inadéquate si l'on veut utiliser de tels tableaux comme seuls guides dans le problème complexe de la réalisation d'une installation dans laquelle des phénomènes de corrosion sont impliqués.

Des essais de laboratoire, puis des essais à l'échelle pilote ou atelier sont en réalité indispensables toutes les fois que des conditions limites ou extrêmes d'utilisation sont envisagées. Dans ces essais, on s'efforcera de tenir compte de tous les paramètres mentionnés dans cet exposé de synthèse et qui sont, comme on l'a vu, des caractères non seulement chimiques, mais aussi physiques et physico-chimiques. Sous ce dernier aspect, les progrès rapides et spectaculaires des applications des méthodes électrochimiques doivent être considérés avec une très grande attention car ils ont permis de sortir l'étude et l'interprétation des phénomènes de corrosion, notamment aqueuse, de leur empirisme et permettent aujourd'hui non seulement de les expliquer, mais de guider et de prévoir, et tendent à remplacer de nombreux tests de qualité empiriques en démontrant le danger de leur emploi dans d'autres conditions que celles pour lesquelles ils avaient initialement été prévus.

L'emploi des méthodes électrochimiques illustre ainsi, en un remarquable exemple, le secours que peuvent apporter les études à base scientifique fondamentale à la technique, à la technologie, donc à l'économie. La Commission formule dans cet esprit le vœu que puisse être promue, sur une base internationale, une collaboration entre la recherche fondamentale, la recherche appliquée et l'industrie dans le domaine de la lutte contre la corrosion.

PIETRO CAMPILLI
Presidente del Congresso

Discorso di chiusura

Siamo così giunti al termine di questo quarto Congresso dell'Acciaio. Il ruolo di Presidente mi impone anzitutto il gradito compito di ringraziare tutti coloro, scienziati e tecnici, che hanno contribuito al successo di questa manifestazione, impegnandosi per il raggiungimento delle sue finalità che consistono nell'approfondimento dei problemi, nelle comunicazioni delle esperienze particolari, nei dibattiti seri ed impegnati. Il mio ringraziamento va perciò in modo speciale ai miei colleghi Presidenti delle Commissioni, sui quali direttamente è ricaduto l'onere maggiore nella conduzione dei lavori del Congresso. Ad essi voglio associare, nel mio ringraziamento, i Relatori che hanno portato il contributo delle loro esperienze e conoscenze assumendo, in tal modo, una precisa posizione di orientatori e di stimolatori dei dibattiti. Il mio ringraziamento va poi nuovamente alla Commissione delle Comunità europee, in particolare al Presidente Rey e all'Ambasciatore Colonna di Paliano, per aver voluto continuare questa preziosa iniziativa della CEECA che ad ogni sua nuova edizione mostra intatta, anzi rafforzata, la sua iniziale validità. Di ciò va dato merito anche ai servizi della Commissione ed in modo speciale al Direttore generale dott. Franco Peco che, con la sua solerte attività, è stato l'animatore di questo, come dei precedenti Congressi.

Non si può poi parlare a conclusione di un Congresso dell'Acciaio senza rammentare che esso risulterebbe ormai difficilmente concepibile al di fuori della premurosa ed efficiente ospitalità di cui si può disporre qui, nel Granducato del Lussemburgo. È con profonda sincerità e vivo piacere che io desidero rinnovare il mio ringraziamento alle Loro Altezze Reali il Granduca e la Granduchessa di Lussemburgo che, con la loro presenza alla seduta di apertura, hanno voluto dare lustro ed onore al nostro Congresso; ringrazio anche il Presidente del Consiglio Werner e tutte le altre autorità del Granducato che con tanto interessamento hanno seguito i lavori congressuali. Desidero dire loro come tutti i congressisti abbiano goduto di un'ospitalità squisita ed amabile che ha trovato un momento particolarmente suggestivo nel ricevimento offerto all'Abbazia di Echternach.

Un Presidente di Congresso, assolti questi doverosi compiti di gratitudine, dovrebbe ora formulare un bilancio dei lavori. Io mi ritengo legittimamente esentato, anzitutto perché ciò è già stato egregiamente ed autorevolmente fatto dai Relatori delle quattro Commissioni specializzate, ed anche, ovviamente, perché la natura eminentemente tecnica dei dibattiti congressuali sfugge completamente alle mie competenze.

Desidero tuttavia fare qualche brevissima considerazione di carattere generale, quale si addice al Presidente in una manifestazione come questa, traendone lo spunto dalla illustrazione dei lavori e dei risultati a cui sono pervenute le diverse Commissioni. Anzitutto sembra a me che questo Congresso abbia decisamente confermato la tendenza e l'esigenza delle scienze e delle tecniche al superamento delle rigide specializzazioni per progredire verso una visione più sostanzialmente unitaria del progresso della civiltà umana. Già nel mio intervento di apertura avevo rilevato una siffatta tendenza. Ora a me pare che uno dei risultati più rilevanti di questo IV Congresso possa essere ritrovato nella necessità che è emersa, per quanto riguarda l'industria siderurgica, di avviarsi ad un superamento delle rigide separazioni fino ad ora esistenti. Il convincimento che il progresso nella siderurgia, più in generale il progresso in tutte le tecnologie, comporti un nuovo modo di procedere in comune nelle ricerche e nelle esperienze, nelle progettazioni e nelle realizzazioni, tra industrie produttrici d'acciaio ed industrie utilizzatrici, è, mi pare, una delle risultanze più caratterizzanti dello svolgimento di questo IV Congresso. In parti-

colare è emersa l'esigenza di una integrazione più stretta, di un operare in comune tra la siderurgia e la chimica perché solo in tal modo quest'ultimo settore dell'attività produttiva potrà completamente realizzare quelle potenzialità espansive ed innovative che lo caratterizzano e portare un contributo determinante al soddisfacimento dei bisogni di una sempre crescente popolazione mondiale. Il grande dinamismo dell'industria chimica e petrolchimica si potrà ripercuotere anche sull'industria siderurgica stimolandola ad importanti e significative innovazioni nelle tecnologie di produzione e nei prodotti.

L'esigenza e la spinta all'integrazione delle esperienze e al lavoro comune è emersa dal Congresso non solo nei suoi aspetti intersettoriali, ma anche come necessità di un più deciso superamento delle barriere geografiche, politiche e amministrative che ancora si ergono ad ostacolare una più libera circolazione dei risultati della ricerca ed impediscono pertanto il pieno raggiungimento di quei ritmi di espansione che sono possibili e necessari per risolvere i tanti e gravi problemi che ancora sussistono nella Comunità mondiale. Iniziative come queste dei Congressi dell'Acciaio assumono certamente un ruolo molto meritorio in tal senso. Esse però ci mostrano quanta sia ancora la strada da percorrere in tale direzione. Si manifesta l'urgenza di rendere pienamente possibile l'utilizzazione dei talenti scientifici e delle capacità di ricerca ovunque esse si trovino. Lo sviluppo tecnologico del mondo non dovrà realizzarsi attraverso forme di subordinazione della attività di ricerca di alcuni paesi rispetto ad altri; così come non è concepibile il perpetuarsi di situazioni di strutturale inferiorità o di « drenaggio » dei cervelli. Certo l'attività di ricerca comporta sempre momenti di specializzazione, attraverso i quali sia possibile perseguire la valorizzazione delle più autentiche vocazioni delle società e degli individui. Ma tale processo di specializzazione richiede, per la stessa logica di sviluppo della scienza moderna, di trovare la sua compensazione in un momento di apertura e di collaborazione. In tal modo scorgiamo con evidenza il grande ruolo che è proprio dell'azione comunitaria la quale, se trova la sua origine nell'iniziativa dei sei paesi membri, deve essere orientata a sempre maggiori aperture, sul piano europeo innanzitutto e nei confronti dell'Inghilterra, in particolare, così ricca di patrimonio e di tradizioni scientifiche e tecniche, ed essere elemento non di divisione e di chiusura del mondo, ma di unione e di apertura, occasione di collaborazione con tutti, sia verso occidente sia verso oriente. La logica dello sviluppo tecnologico e l'esigenza di una razionale utilizzazione delle capacità di ricerca disponibili nei diversi paesi, forniscono uno stimolo, che non deve essere contrastato ma assecondato, ad una più stretta integrazione delle economie mondiali ed a più intensi vincoli di solidarietà tra tutti i popoli. Questa spinta a perseguire una maggiore collaborazione tra i diversi settori della ricerca, a valorizzare i suoi momenti unificanti oltre a quelli specializzati, è stata attentamente analizzata durante i lavori congressuali portando, come già ho osservato, a risultati significativi che si prestano a considerazioni di carattere generale. A me pare che, su questa linea, ci si debba soffermare su altri due problemi di grande interesse, dalla soluzione dei quali l'attività di ricerca scientifica e tecnologica risulterà strettamente condizionata nelle sue possibilità di raggiungere e di determinare sempre maggiori progressi non solo nel campo suo proprio ma, più in generale, nello sviluppo economico e sociale di tutto il mondo.

Lo spirito di collaborazione, metodo incontestabile della scienza moderna, non deve limitarsi soltanto ad ispirare rapporti tra i diversi settori della ricerca o a stimolare il diffondersi delle conoscenze e dei risultati ottenuti nei vari paesi. Esso implica anche un nuovo modo di concepire certe tradizionali strutture delle nostre società. In particolare desidero qui menzionare la necessità di una stretta e proficua collaborazione, nella promozione e nella conduzione delle ricerche, tra gli Stati ed il settore privato della attività economica. Non è questo un problema che si risolve esclusivamente sul piano dei finanziamenti pubblici, pur molto importanti, come ci dimostra l'esperienza, nello sviluppo dell'attività di ricerca di tutti i paesi. Esso comporta qualcosa di più: la valorizzazione dell'azione di coordinamento da parte dello Stato affinché la destinazione delle risorse pubbliche avvenga secondo criteri e giudizi di valore che siano correttamente correlati alle più profonde esigenze di sviluppo della società e dei suoi cittadini. Questo ulteriore rafforzarsi della funzione degli Stati nel promuovere e coordinare l'attività di ricerca necessita poi, per le stesse argomentazioni precedentemente esposte, che i singoli Stati si mani-

festino disponibili per armonizzare a livelli internazionali e sovranazionali le proprie politiche di ricerca. Questo è un settore in cui l'azione delle Comunità potrà proficuamente impegnarsi di guisa che, facendo tesoro delle esperienze compiute nel passato, non sempre positive ma certo preziose, sia possibile, anche sul piano della ricerca, muoversi verso la realizzazione di quelle politiche comuni che dovranno essere, al di là della raggiunta unione doganale, il vero connotato di un insieme di paesi che gradatamente marcia verso la realizzazione di una vera comunità economica ed anche politica.

L'altro importante aspetto che può essere qui ricordato a conclusione del Congresso, e che nel corso dei dibattiti ha trovato larga eco, è quello relativo all'urgenza di creare nuovi e più efficienti collegamenti tra l'attività della ricerca e il mondo della produzione. In particolare è diffusa la consapevolezza di quanto debbano essere più intensi i rapporti tra l'università e l'industria. A questo proposito desidero chiarire brevemente il mio pensiero, proprio in considerazione dell'importanza che l'organizzazione del mondo universitario è venuta assumendo, negli ultimi tempi in tutti i paesi. Quando parlo dell'esigenza di una maggiore collaborazione tra l'università e l'industria non intendo affatto sostenere un'asservimento della prima alla seconda, perché certamente solo nella difesa di un'autentica libertà della cultura e dell'autonomia delle università come istituzioni culturali si potrà sperare di trovare una soluzione agli attuali travagli. Quello che io intendo è che l'università per essere vitale deve avere la possibilità di un continuo contatto con i reali problemi del mondo contemporaneo e deve impegnare le sue energie affinché il patrimonio culturale ed i valori spirituali che le sono propri possano assumere una funzione di guida nello sviluppo dell'umanità. Ora dobbiamo onestamente riconoscere che, al di là delle frange estremiste, validi motivi hanno originato le tensioni e le esplosioni nel mondo studentesco. Le università non hanno sempre saputo tenere il passo dello sviluppo storico, si sono trovate sovente esse stesse prigioniere di istituzioni arcaiche ed anacronistiche. Parlare perciò dell'esigenza di più stretti rapporti tra l'università e l'industria non significa soltanto dare un senso, pur necessario, alla funzione di formazione professionale degli studi superiori, ma significa anche fornire una concreta possibilità affinché la cultura e la ricerca possano trasformarsi in concreti atti di progresso.

A conclusione dei nostri lavori una considerazione di ordine generale mi sembra particolarmente importante. La scienza e la tecnica si sono ormai impossessate di tutti gli aspetti della vita dell'uomo e procedono con le loro capacità innovatrici a ritmi sempre più sostenuti. Si potrebbe forse osservare che lo stesso concetto di tempo si è radicalmente modificato in questa civiltà tecnologica, in quanto nel breve volgere di un anno si hanno ora molte più modificazioni di quanto se ne avessero in un decennio fino a non molto tempo fa. Questo incessante progredire coinvolge costumi e tradizioni, molte volte li trascina, altre li travolge. La scienza e la tecnica hanno ormai approdato ad un'era interdisciplinare, vedono nella collaborazione la possibilità ultima di una loro ulteriore espansione. Questo offre anche all'organizzazione politica delle nostre società un'occasione, un'opportunità che non può essere lasciata cadere. Mentre la scienza e la tecnica sono spinte a cercare sempre maggiori integrazioni e nuove forme di collaborazione, l'organizzazione politica degli uomini deve avanzare verso comunità sempre più vaste e sempre più solidali, sia al loro interno, sia al loro esterno, con il resto del mondo.

Questo Congresso dell'Acciaio già prefigura, nella sua impostazione e nelle sue esperienze, questi orientamenti per il futuro. Esso è stato organizzato dalla Comunità economica europea, ma è divenuto occasione d'incontro, di ricchi dibattiti e di proficuo scambio di esperienze per ricercatori di tanti paesi, anche estranei all'organizzazione comunitaria.

A conclusione del Congresso desidero perciò formulare l'augurio più fervido affinché la Comunità europea, rafforzandosi nelle strutture e nelle politiche, sappia sempre più essere orientata all'apertura verso altri paesi e sappia essere ispiratrice di collaborazione preziosa ed autentica con tutti i popoli.

Allocuzione

La tradizione dei Congressi indetti dalla Comunità Carbone-Acciaio vuole che un Membro dell'Alta Autorità — oggi della Commissione — prenda brevemente la parola dopo la chiusura dei lavori.

Questo Congresso, che è già contraddistinto dall'altissimo livello di competenza dei relatori, degli autori delle comunicazioni presentate nei dibattiti e di tutti i partecipanti, oltre che dall'esperienza e dalla grande autorità del Presidente e dei Vicepresidenti, ha ancora una sua caratteristica particolare nel fatto che tutti i congressisti sono stati invitati a non limitarsi ad ascoltare una serie di relazioni, ma a recare nei dibattiti il contributo delle loro conoscenze e delle loro personali esperienze.

L'animazione dei dibattiti che si sono svolti nell'ambito delle commissioni e il tenore dei discorsi pronunciati dal Presidente e dai relatori dimostrano che i congressisti hanno fattivamente risposto all'appello. Il Congresso non è pertanto stato soltanto un'occasione per uno scambio di informazioni ad altissimo livello, ma rimarrà come un ideale punto di partenza per il germogliare di nuove idee e per il fervere di nuovi studi che renderanno ancora più vasto il dominio dell'uomo sulla materia e lo porteranno a servirsene in maniera ancor più efficace per il soddisfacimento dei bisogni propri del nostro tempo.

Tutti noi, io penso, abbiamo ascoltato con uguale emozione i discorsi pronunciati nella seduta di apertura dal Presidente Campilli e dal prof. von Weiszäcker. Entrambi gli oratori, parlando ad una così eccezionale assemblea di uomini di scienza e di tecnica, hanno definito preminenti i problemi delle relazioni che devono intercorrere fra la ricerca e l'industria, e, parallelamente ad essi, la considerazione della dignità umana — due categorie di pensiero che sole giustificano le azioni degli uomini — scienziati, ricercatori, capitani di industria o politici.

Il Prof. von Weiszäcker ha concluso il suo dire proponendo agli scienziati e ai ricercatori un giuramento di fedeltà al genere umano, sul modello di quello proposto da Ippocrate ai medici, primi scienziati della storia.

Io penso che un giuramento analogo dovrebbe essere imposto ad ogni uomo politico consapevole delle responsabilità che assume nel cercare di far prendere ad un popolo un orientamento piuttosto che un altro. Se è vero che nel nostro tempo scienziati e ricercatori devono avere la mente rivolta ai rischi che il progresso tecnico e scientifico può far correre all'umanità, è infatti compito dell'uomo politico adoperarsi per l'avvento di una società in grado di godere i vantaggi di quest'epoca meravigliosa che è la seconda rivoluzione industriale, senza dovere per questo affrontare nuovi pericoli.

Credo di poter affermare che per parte nostra noi Membri della Commissione europea abbiamo implicitamente già prestato un giuramento siffatto. La nostra attività è volta esclusivamente al bene pubblico, al bene dei popoli della Comunità. Tutto ciò che si fa in sede comunitaria sotto la diretta responsabilità della Commissione o in virtù delle stimolazioni che da essa partono — in campi come quelli della ricerca, degli scambi, dell'economia generale — mira ad obiettivi economici e sociali che sono comuni a sei nazioni, e che non possono essere se non quelli di una prosperità durevole nella giustizia, nell'uguaglianza, nella libertà e nella pace.

Sappiamo tutti che il mercato della maggior parte dei prodotti dei paesi fortemente industrializzati, quali sono i paesi della Comunità, si identifica ormai con il mondo intero.

Ebbene, che cosa troviamo sul mercato mondiale, nel quale noi vogliamo essere presenti in un contesto di sempre più completa libertà della concorrenza ?

Troviamo anzitutto imprese che, avendo assunto dimensioni nazionali e poi continentali, si trovano nelle condizioni ideali per poter trarre pienamente profitto dal ritmo odierno del processo di innovazione — un ritmo che ha così fortemente ridotto l'intervallo fra le scoperte scientifiche e la loro applicazione industriale e commerciale, non meno che l'intervallo fra le scoperte successive. La presenza nel mondo di imprese dotate di siffatta capacità costituisce per noi comunitari un grave problema, giacché a causa di essa quelle fra le nostre imprese che non si trovano in condizioni equivalenti sono sotto la minaccia dell'erosione della loro competitività e, cosa ancor più grave, sussiste il pericolo di un declino della competitività globale dei nostri paesi e delle loro possibilità di ascesa economica.

Soltanto le imprese in grado di funzionare secondo una prospettiva continentale, desiderose e capaci di affrontare la concorrenza del mercato mondiale, possono contare di orientare realmente il mercato verso i prodotti nuovi. Si dice — e la cosa mi appare fortemente improbabile — che di qui a pochi anni l'industria americana offrirà prodotti il 50 % dei quali oggi non esiste ancora.

E da dove usciranno questi prodotti? Nasceranno dai laboratori di ricerca, ma anche dal gusto del rischio proprio degli imprenditori americani, insomma degli imprenditori di un paese dove i poteri pubblici fanno attenzione a che la libertà di decisione degli operatori economici e la loro responsabilità non siano limitati più del necessario.

Che cosa troviamo ancora sul mercato mondiale? Vi troviamo tutta una schiera di popoli nuovi, che nel loro cammino verso un avvenire accettabile partono da un livello spesso prossimo a zero. Quale coscienza politica o umana può ammettere come un fenomeno naturale che una parte sempre più grande dell'umanità soffra a tempo indeterminato la fame?

Per poter sostenere i paesi nuovi sul cammino del progresso, per poter offrire loro tutto ciò di cui essi hanno bisogno, è tuttavia indispensabile che i paesi industrializzati, obbedendo agli imperativi che loro incombono e che sono dettati dalla loro coscienza sociale, lavorino duro. E lavorare in modo da recar vantaggio a noi stessi e al tempo stesso a coloro che noi vogliamo aiutare significa per i sei paesi della Comunità divenire ricettivi all'innovazione, o in altri termini rinunciare ad ogni manifestazione di conservativismo nella gestione dei nostri affari — problema questo di atteggiamento mentale — e porre nel contempo tutte le premesse atte a favorire l'innovazione — problema a sua volta essenzialmente politico, che riguarda in misura preponderante i pubblici poteri.

Indipendenza nell'azione per il conseguimento dei nostri legittimi obiettivi di sviluppo economico, parità con le altre grandi regioni progredite del mondo, dedizione alla causa della conquista al benessere dei popoli sottosviluppati: queste appaiono a me le idee direttrici che dovrebbero informare la ricerca della loro dimensione morale ed umana.

Se mi si chiedesse di definire il significato di questo quarto Congresso CECA nel quadro della politica europea, direi anzitutto che esso è una prova della volontà della Commissione di attribuire tutto il suo valore al carattere mondiale della scienza.

E aggiungerei che, completata ormai l'unione doganale, occorre attuare quella economica, che rappresenta la condizione imprescindibile per trasformare lo spazio europeo in società organizzata, con una politica economica strutturata secondo le dimensioni del continente.

Per giungere all'unione economica, si dovrà cercare di progredire rapidamente su vari fronti, come quello delle politiche fiscali — oggi troppo difformi per non alterare le condizioni della concorrenza — o quello di una cooperazione monetaria che rispecchi concretamente l'accettazione senza limiti di tempo, da parte dei sei paesi, di obiettivi economici e sociali comuni. Nel contempo dovremo però realizzare progressi decisivi anche nel campo della ricerca e della tecnologia, così da portare l'Europa all'altezza degli altri grandi sistemi economici del mondo. In questo senso, la Commissione attribuisce anzi alla ricerca e al rinnovamento industriale una funzione propulsiva nel processo dell'edificazione europea, e nutre quindi la certezza di poter senz'altro giungere alla realizzazione di quella comune struttura giuridica, fiscale, finanziaria e istituzionale, che è indispensabile se si vuole che i risultati della ricerca possano prontamente essere fatti propri dall'industria.

I mezzi di cui la Commissione dispone in proprio per poter concretamente avviare un pro-

gramma europeo di ricerca sono limitati, ma in ciò noi non vediamo né un ostacolo insormontabile; e nemmeno un motivo di scoraggiamento; giacché ai fini del progresso tecnico sono determinanti gli orientamenti degli imprenditori e la convergenza fra le loro iniziative e quelle degli Stati, mentre le istanze comunitarie possono avere solo eccezionalmente vocazione all'azione diretta.

Il Congresso che ha oggi chiuso i suoi lavori ha espresso orientamenti e indicazioni non solo nei confronti delle autorità pubbliche, ma — in misura forse ancora maggiore — anche delle istanze responsabili della ricerca e dell'industria.

Per di più, essendosi deliberatamente posto nella prospettiva del progresso — come indica il fatto che esso insiste sulla necessità di armonizzare le precizioni tecniche e traccia le direttive per nuovi lavori di ricerca — questo Congresso reca un contributo particolarmente positivo in tal senso. Ed è importante rilevare che il contributo di esso è il risultato di una cooperazione che allea le discipline scientifiche, i paesi ed i continenti.

Le proposte che da esso usciranno dovranno concretarsi in misure precise, concernenti sia la ricerca che le strutture industriali.

La Commissione delle Comunità europee, erede dell'Alta Autorità, è fiera di aver potuto portare a termine l'organizzazione del Congresso, che dall'iniziativa dell'Alta Autorità era stato a suo tempo promosso.

A nome della Commissione desidero anch'io ringraziare ancora una volta, dopo che l'ha fatto il Presidente Rey, tutti coloro che hanno operato ed operano per l'organizzazione e per il successo del Congresso, ed un ringraziamento particolare voglio esprimere ai servizi della Commissione e alla città di Lussemburgo, che ha dato prova una volta di più della sua vocazione di capitale europea, adornandola di una cortesia e di una cordialità che rimarranno a lungo nel ricordo dei partecipanti.

Desidero ancora aggiungere che la Commissione promuoverà e manterrà essa stessa tutti i contatti necessari in primo luogo per giungere ad una armonizzazione delle infrastrutture economiche e giuridiche, così da favorire il dinamismo della ricerca, e nel contempo per rendere le strutture industriali più ricettive nei confronti del progresso scientifico e tecnico e più pronte ad assimilarne le acquisizioni nei loro processi. Essa prende atto dei suggerimenti che sono stati avanzati dai vari relatori, ed anche delle loro critiche.

Nella convinzione che le manifestazioni del tipo di questo Congresso, se effettuate al necessario livello di competenza e dirette verso obiettivi precisi e scelti con avvedutezza, si inquadrano a tutti gli effetti nell'obiettivo finale di noi comunitari, che è quello di sostituire al vecchio errore storico delle contese nazionali una fattiva cooperazione mondiale, io penso per parte mia che non solo a questo IV Congresso dell'Acciaio si dovrà dare un seguito concreto, ma che esso non dovrà rimanere l'ultimo.

FB 1.250

AMT FÜR AMTLICHE VERÖFFENTLICHUNGEN DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN
OFFICE DES PUBLICATIONS OFFICIELLES DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES
UFFICIO DELLE PUBBLICAZIONI UFFICIALI DELLE COMUNITÀ EUROPEE
BUREAU VOOR OFFICIËLE PUBLICATIES DER EUROPESE GEMEENSCHAPPEN
OFFICE FOR OFFICIAL PUBLICATIONS OF THE EUROPEAN COMMUNITEE

Case postale 1003 — Luxembourg 1

5125