



Onderbouwing Schade-onderzoek

Technieken voor schade-analyse en fractografie

Rapport van deelproject V, fase IV

Breukvlakken en Breukmechanismen van metalen

contactgroep Fractografie

september 1994

TNO-rapport
94M/09767/SCE/SCE

29 september 1994

**ONDERBOUWING SCHADEONDERZOEK;
Technieken voor schadeanalyse en fractografie
Deelproject V: literatuurstudie fase IV**

Interim rapport

Opdrachtgever

Projectgroep onderbouwing schade onderzoek,
deelproject V, "Breukvlakken en breukmechanismen
van metalen".

Samengesteld door

ing E.W. Schuring

Alle rechten voorbehouden
Niets uit deze uitgave mag worden
vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt
door middel van druk, fotokopie, microfilm
of op welke ander wijze dan ook zonder
voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd
uitgebracht, wordt voor de rechten en
verplichtingen van opdrachtgever en
opdrachtnemer verwezen naar de
'Algemene Voorwaarden voor Onderzoeks-
opdrachten aan TNO', dan wel de
betreffende terzake tussen partijen
gesloten overeenkomst.
Het ter inzage geven van het TNO-rapport
aan direct belanghebbende is toegestaan.

© TNO

Opdrachtnummer : 36.3.8052-MET
Uw referentienummer :
Oplage : 25



INHOUD

1	INLEIDING	1
2	BREUKVLAK-KENMERKEN VAN SPANNINGSCORROSIE	3
3	BREUKVLAK-KENMERKEN VAN WATERSTOFSCHADE	6
4	MECHANISMEN VAN SPANNINGSCORROSIE EN WATERSTOFSCHADE	10
4.1	Spanningscorrosie	10
4.2	SCC onder invloed van selectief (anodisch) oplossen	11
4.2.1	Interkristallijne SCC van austenitische Cr-Ni staalsoorten	12
4.2.2	Transkristallijne SCC van fcc-metalen	13
4.3	Cl-SCC in de passieve en actieve toestand	16
4.4	Waterstofschaade	17
4.5	Waterstofverbrossing en SCC onder inwerking van waterstof	18
4.6	Invloed van Nikkel	20
4.7	Waterstof geïnduceerde breuk (HIC/SO-HIC)	21
4.8	Mechanisme van Nelson-waterstof	22
5	SPANNINGSCORROSIE EN BREUKVLAK-KENMERKEN VAN VERSCHILLENDE LEGERINGEN	23
5.1	Staalsoorten	23
5.1.1	Austenitisch RVS	24
5.1.2	Constructie-staalsoorten	24
5.1.3	Duplexstaal	25
5.1.4	SCC in austenitische lasmetalen en oplassing	28
5.2	Aluminiumbasislegeringen	28
5.3	Koper-basislegeringen	30
5.4	Nikkel-basislegeringen	31
5.5	Titaan-basislegeringen	31
6	WATERSTOFSCHADE EN BREUKVLAK-KENMERKEN VAN VERSCHILLENDE LEGERINGEN	32
6.1	Waterstofschaade in staalsoorten	32
6.1.1	Waterstof-geïnduceerde scheurvorming (HIC, SO-HIC)	32
6.1.2	Waterstofverbrossing (HE)	32
6.1.3	Invloed microstructuur en chemische samenstelling	35
6.1.4	Breukvlak-kenmerken van enkele staalsoorten	39
6.2	Waterstofschaade in aluminiumlegeringen	43
6.3	Waterstofschaade in nikkelbasislegeringen	44
6.4	Waterstofschaade in Titaan-, Zirconium- en Magnesiumlegeringen	45
	TREFWOORDEN	46
	LITERATUUR	51

1 INLEIDING

De contactgroep fractografie heeft het initiatief genomen voor een meerjarig collectief onderzoeksproject op het gebied van het schadeonderzoek; "Onderbouwing Schadeonderzoek; Technieken voor schadeanalyse en Fractografie".

Binnen dit project is een zestal deelprojecten gedefinieerd t.w.:

- I : Breukvlakonderzoek en breukmechanismen van kunststoffen
- II : Kwantitatieve metallografie
- III : Metallografische technieken voor metalen
- IV : Procedures schadeanalyse
- V : Breukvlakken en breukmechanismen van metalen.
- VI : Spanningscorrosie en waterstofverbrossing.

Het is de ervaring van alle leden van de projectgroep Fractografie, dat in het algemeen minder problemen voorkomen bij het maken van fractografische opnamen met de lichtmicroscop of de SEM dan bij de interpretatie van de verkregen beelden. Daarom is het werkprogramma "Interpretatie van fractografische opnamen" gedefinieerd. Hiervoor zijn de deelprojecten I en V uitgekozen.

Binnen dit werkprogramma zal grote aandacht worden besteed aan de punten met betrekking tot:

- a: de herkenning van breukvlak-kenmerken,
- b: de relatie met de breukprocessen
- c: de herkenning van beschadigingen van de breukvlakken,
- d: de herkenning van neerslagen, oxydatie- en corrosieproducten
- e: de reinigingstechnieken

Literatuuronderzoek zal een essentieel deel van dit onderwerp zijn.

Dit interim-rapport geeft de resultaten van de vierde fase van een literatuuronderzoek in het kader van deelproject V en VI. Het literatuuronderzoek van deelproject V is opgesplitst in 4 fasen waarvan de 4^e fase als inleiding voor deelproject VI wordt gebruikt. De vier fasen van deelproject V zijn:

- 1 : Indeling van breuktypen in een schema
- 2a: Herkenning van breuktypen, macroscopisch en microscopisch
- 2b: Herkenning van : Typen van mechanische belasting
welke vorm van corrosie
welke thermische belasting
welke tribologische belasting
of gecombineerde effecten een rol hebben gespeeld in het ontstaan van de breuk of schade.
- 3 : Herkenning van de initiatiepunten van de breuk.
- 4 : Breukvlak-kenmerken van spanningscorrosie- en waterstofbreuken.

In de fasen I en II van dit literatuuronderzoek zijn respectievelijk de typen breukmechanismen en de algemene breukvlak-kenmerken behandeld.

In fase III wordt ingegaan op de bepaling van het initiatiepunt en gedeeltelijk de herkenning van het type van mechanische belasting aan de hand van breukvlak-kenmerken. De bepaling van het initiatiepunt maakt een essentieel onderdeel uit van het schadeonderzoek omdat bij het initiatiepunt meestal de oorzaak van de breuk kan worden bepaald. Dit gebeurt dan aan de hand van de micro-fractografische breukvlak-kenmerken zoals deze in fase II zijn besproken. Uiteraard geeft daarnaast de rest van het breukvlak vitale informatie over het breukverloop.

Tevens wordt ingegaan op breukvlak-kenmerken van vermoeiingsbreukvlakken, anders dan de bekende striaties en/of "beach marks" (groeilijnen), omdat deze klassieke vermoeiingskenmerken niet altijd voorkomen.

De besproken kenmerken zijn algemeen van toepassing. Voor zover van toepassing zal dieper worden ingegaan op de volgende materialen:

- staalsoorten: - veredelstaal
 - Cr en Cr/Ni (RVS)
 - HSLA
 - maragingstaal
 - gietstaal
- gietijzer: - perlitische; perlitisch-ferritische; ferritische matrix
 - met nodulair of lamellair grafiet
- aluminium: - niet hardbare legeringen (kneedlegeringen)
 - hardbare legeringen (precipitatie hardende legeringen)
 - gietlegeringen.

Over het algemeen hebben staal en aluminium dezelfde breukvlak-kenmerken.

In fase IV wordt nader ingegaan op spanningscorrosie- en waterstof geïnduceerde breuken. Deze breuken zijn reeds kort behandeld in fase II van dit literatuuronderzoek. Er zullen een aantal in de literatuur besproken mechanismen kort worden behandeld en er zal nader worden ingegaan op de breukvlak-kenmerken in zowel SEM- als lichtmicroscopisch-onderzoek. Van een aantal materialen zullen specifieke kenmerken in bepaalde milieus worden behandeld.

Deze materiaalsoorten zijn:

- staal; C-staal, Cr-staalsoorten, Cr-Ni-staalsoorten, maragingstaal, duplex
- aluminium
- koper
- titaan
- nikkel

Voor fractografische opnamen van de verschillende breukvlak-kenmerken die in dit literatuuronderzoek worden genoemd, wordt verwezen naar de bijbehorende literatuur.

2 BREUKVLAK-KENMERKEN VAN SPANNINGSCORROSIE

De meeste metaallegeringen zijn in meer of mindere mate gevoelig voor *spanningscorrosie*, (SCC: Stress Corrosion Cracking). De pure metalen zijn ongevoelig voor SCC. Geringe verontreinigingen kunnen echter de gevoeligheid voor SCC snel doen toenemen. *Voorwaarden* voor het optreden van SCC zijn:

- bepaald corrosief milieu, chemische samenstelling van het materiaal, eventueel opgelegde mechanische spanningen en de potentiaal
- aanwezigheid van trekspanningen, hoewel een enkele keer SCC onder drukspanning is gerapporteerd in de aluminiumlegering AA7075-T6 en AISI 304 [7]. De benodigde trekspanningen zijn zeer laag. Restspanningen als gevolg van bewerkingen kunnen al voldoende zijn.
- eventueel bepaalde toestand van het materiaal, warmtebehandeling (b.v. aluminium en gesensitiseerd AISI 304), koudvervorming (korreloriëntatie en glijlijnen).
- temperatuur.

Het milieu en de trekspanningen kunnen lokaal beïnvloed worden door spleten. In spleten treedt een verzuring van het milieu en indikken van corrosieve elementen op. Hierdoor kan pitting of interkristallijne corrosie ontstaan. De putten en de scheuren als gevolg van deze vormen van corrosie dienen als spanningsconcentraties, zodat in condities waarbij normaal gesproken geen SCC optreedt, toch falen als gevolg van SCC kan optreden. Een initiatie mechanisme voor SCC is het doorbreken van de passieve huid onder invloed van het milieu met als gevolg pitting of interkristallijne corrosie.

Een ander mechanisme voor het groeien van spanningscorrosie scheuren is het doorbreken van de passieve huid of corrosielaag. Het metaal direct onder de scheur zal opnieuw een huid of corrosielaag vormen. Onder invloed van de mechanische belasting zal deze opnieuw scheuren.

Een breuk kan volledig het gevolg zijn van SCC, maar een SCC geïnduceerde scheur kan ook verder scheuren onder de invloed van andere mechanismen, zoals bijvoorbeeld vermoeiing. De verschillende *breukvlak-kenmerken* van SCC scheuren/breuken, die overigens niet allemaal tegelijkertijd voor hoeven te komen, zijn [7,25,27,28,29,33]:

- A- *Inter- of transkristallijn* scheurverloop. Dit is afhankelijk van het milieu, de spanningstoestand, de potentiaal, het materiaal en de materiaaltoestand.
- B- Nauwelijks of geen corrosieproducten op het oppervlak. Het oppervlak kan aangetast zijn, pitting. Eventueel is m.b.v. Röntgen-microanalyse (RMA) aan de hand van restanten corrosieproduct nog de aanwezigheid van het corrosieve medium op het breukvlak aan te tonen.
- C- De breuk is nagenoeg of geheel vervormingsloos.
- D- Het breukvlak is macroscopisch vlak.
- E- Scheurgroei kan discontinu (te herkennen aan *groeilijnen* (eng. arrest marks)) of continu zijn.
- F- Het breukvlak van transkristallijne SCC (T-SCC) heeft een splijt-achtig uiterlijk, d.w.z. het bestaat uit vlakke facetten gescheiden door kristallografisch bepaalde splijt-stappen. Een structuurbestanddeel is bijvoorbeeld een *veerachtig patroon* (zie fase II).
- G- De splijtstappen vormen rivierpatronen die vergelijkbaar zijn met die van de breukvlakken van brosse materialen. Echter de scheurgroei-richting is vaak stroomafwaarts (zie 4.3 en ad.A).
- H- Tegenover elkaar liggende breukvlakken passen normaal gesproken perfect op elkaar. (E,F,G,H zijn aanwijzingen voor micro-splijtbreuk [27])
- I- Op het breukoppervlak worden vaak micro-poriën/dimples aangetroffen welke wijzen op een ductiele breuk.

- K- Lokaal kunnen grote plastische rekken samengaan met de scheurgroei, afhankelijk van het milieu, samen met afschuiven over bepaalde kristallografische vlakken ($\{111\}$). (I,K zijn aanwijzingen voor *waterstof* geïnduceerde scheurvorming [27]).
- L- SCC van *austenitisch RVS* in de *passieve* toestand (beschermende corrosiefilm nog aanwezig) wordt gekarakteriseerd door lokale aantasting en SCC, en treedt normaal gesproken op in Cl-houdende milieus bij temperaturen boven 50°C.
- M- SCC van *austenitisch RVS* in de *actieve* toestand (beschermende corrosiefilm is afwezig) wordt gekarakteriseerd door algemene aantasting en SCC, in zure milieus met Cl.

Een aantal van deze kenmerken lijken in tegenspraak met elkaar en kan niet vanuit één mechanisme verklaard worden. Vandaar dat er verschillende mechanismen voor SCC in de verschillende materialen zijn beschreven. In de volgende hoofdstukken zullen een aantal van deze mechanismen worden besproken. Maar eerst nog enkele meer gedetailleerde kenmerken van SCC-scheuren.

ad A:

Zoals al beschreven volgen de scheuren bij *transkristallijne (T-)SCC* bepaalde kristallografische vlakken. Het breukoppervlak van T-SCC vertoont *rivierpatronen*. Kaufman e.a. [27] laten zien dat binnen één kristal bij T-SCC in *CuZn30* de scheurgroeirichting stroomopwaarts verloopt, in plaats van stroomafwaarts zoals bij de 'gewone' slijtbreuk. Het initiatiegebied, binnen een korrel, kan dus gevonden worden door de rivierpatronen stroomopwaarts te volgen.

Voor T-SCC zullen twee mechanismen worden besproken. Één waarbij waterstof een rol speelt en één waarbij dislocatiebewegingen en het selectief oplossen een rol spelen. (Hoofdstuk 4)

Bij chloride T-SCC in *Cu-Au* [25,26] en *Cu-Zn* [27] zijn bij hogere vergrotingen (250-1700x) blokkige structuren zichtbaar (Flanagan noemt ze *straatstenenstructuur*). Deze structuren vallen samen met bepaalde kristallografische richtingen waarin blijkbaar micro-scheurvorming of micro-splijten heeft plaatsgevonden.

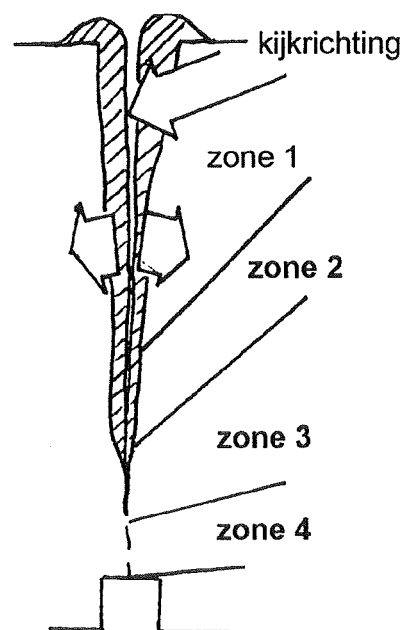
Bij *interkristallijne SCC (I-SCC)* zijn korrelgrenzen duidelijk waarneembaar. Deze korrelgrenzen hoeven niet bedekt te zijn met carbiden of andere uitscheidingen. Het mechanisme voor I-SCC wordt verderop in hoofdstuk 4 besproken.

ad B:

Engelmann e.a. [33] beschrijven het scheuoppervlak van opengebroken SCC scheuren ontstaan in *X6CrNiTi1810* in een Cl-houdend milieu bij 150-250°C. Zij verdelen het scheuoppervlak, gerekend vanaf de initiatie in 4 zones, *figuur 1*:

zone 1: Scheuoppervlak met veel corrosieproducten en een 'knollen'-uiterlijk.

zone 2: Scheuoppervlak met open gebroken corrosie-producten, transkristallijne structuur.



Figuur 1: Schematische weergave van de zone op het breukvlak van een open gebroken scheur [33].

zone 3: Scheurtip;

- vrij van corrosie-produkten
- afschuiving langs glijlijnen, waarbij de afschuifmogelijkheden belemmerd zijn en scheuren langs deze banden heeft plaatsgevonden
- lokaal begin van de vorming van corrosieproducten

zone 4: Ontstaan bij het openbreken van de scheur (gewelddreuk)

- ductiele breuk (dimples)
- poriën, uitgaande van uitscheidingen, zoals typisch voor met waterstof beladen proefstukken.

Ten gevolge van SCC kan het breuk/scheur verloop (plaatselijk) veranderen. Doorgaans blijft deze verandering beperkt tot het gebied van de SCC. Het breukverloop verandert van dimple-structuur in interkristallijne *decohesie* of transkristallijn *splijten*. Ook *quasi-splijten* is waargenomen.

SCC breukvlakken vertonen over het algemeen sterke overeenkomsten met breukvlakken als gevolg van *waterstofverbrossing*. SCC breukvlakken onderscheiden zich door meer secundaire scheurvorming, pitting en corrosieproducten.

Lichtmicroscopisch onderzoek is vaak een waardevolle zo niet onmisbare aanvulling op het breukvlakonderzoek. Vaak kan uit het lichtmicroscopisch onderzoek al één en ander worden afgeleid, zoals soort SCC (b.v. CI-SCC in austenitische RVS) en scheurgroeirichting. Secundaire scheuren geven waardevolle informatie over het scheurverloop, inter- en/of transkristallijn.

3 BREUKVLAK-KENMERKEN VAN WATERSTOFSCHADE

Evenals bij spanningscorrosie-scheuren zal bij het onderzoek naar *waterstofschaade*, lichtmicroscopisch onderzoek aan doorsneden veel toevoegen aan het SEM onderzoek. Lichtmicroscopisch zijn secundaire inter- en/of transkristallijn lopende scheuren eenvoudig te herkennen. Ook porie- en microscheurvorming rond insluitsels is vaak lichtmicroscopisch vast te stellen. Eventueel kan de SEM hier een aanvulling geven vanwege de hogere vergroting die mogelijk is.

De fractografische kenmerken van breuken als gevolg van waterstofschaade zijn:

- scheurverloop kan inter- en/of *transkristallijn* zijn. *Interkristallijn* scheurverloop ontstaat voornamelijk als gevolg van waterstofbelading van buitenaf. Korrelgrenzen vormen een makkelijk diffusiepad voor waterstof. Transkristallijn scheurverloop treedt op als de waterstof afkomstig is uit metallurgische processen bij te hoge afkoelnelheden [16]. De waterstof kan niet weg-diffunderen en is dus al in het materiaal aanwezig. Volgens Maurer [60] is deze onderverdeling (in staal) onjuist of moet in elk geval aangepast worden.
- trans- en interkristallijn scheurverloop kunnen op hetzelfde breukvlak voorkomen.
- bij *martensitisch staal* kan scheurverloop inter- en transkristallijn zijn ten opzichte van de voormalige austenietkorrelgrenzen. Het transkristallijne scheurverloop kan dan in twee vormen voorkomen:
 - langs martensietnaalden
 - dwars door martensietnaalden
- transkristallijne breuk;
 - *visogen*, met slinkholten of niet-metallische insluitsels als kern, *foto 1*
 - *quasi-splijtbreuk*, *foto 2a*; beïnvloedde dimples (groter en ondieper, zie fase II), tot splijtbreuk
 - *microporiën*
- interkristallijne breuk;
 - interkristallijne secundaire (openstaande) scheuren
 - *ductiele haarlijnen (kraaijepoten)*. Kleine gebieden met plastische deformatie, *figuur 2*
 - microporiën, *figuur 2*

Het ontbreken van één van deze of bijna alle kenmerken sluit een rol van waterstof niet geheel uit!

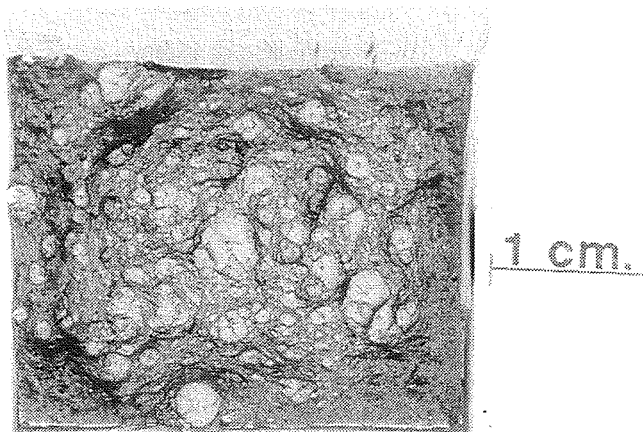


Foto 1: Visogen op het breukvlak van een trekstaaf van gietstaal.