

620.194
В 19

И. И. ВАСИЛЕНКО, Р. К. МЕЛЕХОВ
КОРРОЗИОННОЕ
РАСТРЕСКИВАНИЕ
СТАЛЕЙ

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

И. И. Василенко, Р. К. Мелехов

КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ СТАЛЕЙ

КИЕВ «НАУКОВА ДУМКА» 1977

УДК 620.194

Коррозионное растрескивание сталей. Василенко И. И., Мелехов Р. К. К., «Наук. думка», 1977. 265 с.

В монографии освещены вопросы коррозионного растрескивания сталей в воде, в растворах кислот, хлоридов, нитратов, щелочей, в сероводородосодержащих средах и в некоторых других промышленных средах, а также возможности повышения коррозионно-механической прочности сталей легированием, термической и механической обработками и защиты сталей от коррозии под напряжением ингибированием, поляризацией и т. д.

Рассчитана на научных и инженерно-технических работников, занимающихся вопросами длительной прочности конструкций и защиты их от коррозии.

Ил. 145. Табл. 46. Список лит.: с. 243—262 (459 назв.).

Рецензенты *О. Н. Романив, Н. Н. Ткаченко*

X

Редакция технической литературы

ВВЕДЕНИЕ

Коррозионное растрескивание сталей является одним из опаснейших видов повреждений оборудования в химической, газо-, нефтедобывающей и перерабатывающей, металлургической, теплоэнергетической, судостроительной и других отраслях промышленности.

Коррозионное растрескивание — весьма специфическая форма повреждения металлов, зависящая от механических характеристик и структуры металла, свойств среды, наличия в ней некоторых примесей, ее параметров и др. Коррозионное растрескивание сталей может происходить в растворах, содержащих сероводород, аммиак, цианистый водород и двуокись углерода, в щелочных, нитратных и хлоридных растворах, в растворах кислот, в аммиаке с примесью окиси и двуокиси углерода, в загрязненной окиси углерода, в растворах хлорного железа, в газообразном водороде и некоторых других средах [9, 12, 102, 145, 331].

Коррозионное растрескивание характеризуется почти полным отсутствием пластической деформации макрообъемов металла (рис. 1). Данный вид разрушения может быть причиной аварий и значительного материального ущерба. Особая опасность существует при эксплуатации оборудования, работающего под высокими давлениями (например, теплоэнергетического, газоперерабатывающего) или в условиях повышенных температур и использовании опасных химических веществ (кислот, щелочи, отравляющих соединений). Вполне понятно, к каким последствиям может привести коррозионное растрескивание напряженной арматуры при строительстве промышленных и гражданских объектов. Например, коррозионное растрескивание в условиях влажной атмосферы было причиной разрушения «Серебряного» моста через реку Огайо в США 15 декабря 1967 г. после 40 лет эксплуатации. Результат — гибель сорока шести человек и крупный экономический ущерб для государства [278].

Следует также особо выделить опасность повреждения деталей транспортных средств (морских судов, самолетов). Например, из-за обнаруженного коррозионного растрескивания деталей был

отложен запуск американской космической лаборатории «Скайлэб 3», намечавшийся на 10—16 ноября 1973 г. [278].

В газодобывающей промышленности при разведке и эксплуатации месторождений газа с повышенным содержанием сероводорода приходится сталкиваться с сульфидным растрескиванием сталей. Обычно считается, что растрескивание в сероводородных средах поражает стали с $\sigma_s \geq 56 \text{ кг/мм}^2$, однако зафиксировано уже два случая коррозионного растрескивания подземных трубопроводов из стали с $\sigma_s \approx 35 \text{ кг/мм}^2$

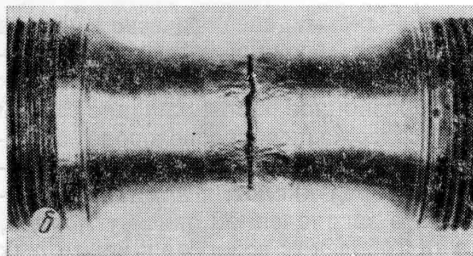
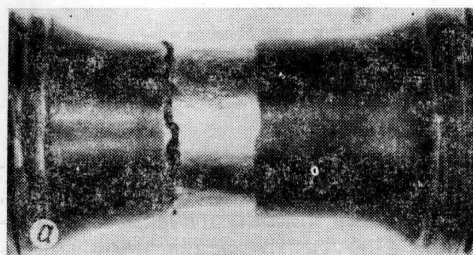


Рис. 1. Образцы, сваренные высоколегированным электродом, после испытаний на коррозионное растрескивание (а) и после разрыва в воздухе (б).

после 17 лет эксплуатации [446]. Даже катодная защита и внешнее неметаллическое покрытие подземных трубопроводов не всегда гарантируют их стойкость против коррозионного растрескивания. Например, в результате проникновения водорода из слоя между защитным покрытием и металлом трубопровода, катодно поляризованного, в 1965 г. произошло хрупкое разрушение магистрального газового трубопровода [446].

Наибольшее количество случаев коррозионного растрескивания сталей отмечено в теплоэнергетике. И, несмотря на обширные исследования в этой области, в настоящее время значительное количество ядерных установок приходится переводить на более низкий режим эксплуатации или останавливать на ремонт из-за коррозионного растрескивания деталей из аустенитных сталей [278]. Кроме этого отмечаются случаи разрушений, вероятность которых не была установлена при профилактических обследованиях. Например, после четырех лет эксплуатации 19 сентября 1969 г. разрушилась паровая турбина «Хинклэй поинт А № 5». Причиной аварии послужило коррозионное растрескивание металла в конденсате пара [307].

Исследование причин коррозионного растрескивания было начато в начале XX ст. Сообщения о щелочном растрескивании теплоэнергетического оборудования известны в технической литературе с 1879 г. В дальнейшем по мере промышленного развития коррозионное растрескивание все чаще вызывает разрушение оборудования не только из углеродистых, но и из высоколегированных сталей. В 30-х годах было обнаружено коррозионное растрескива-

ние магниевых сплавов, в 40-х — аустенитных нержавеющей сталей, а в 50-х годах — титановых сплавов, весьма перспективного конструкционного материала. Актуальность проблемы метко отмечена в работе [110]: «Повреждения аустенитных нержавеющей сталей были отмечены на самых различных изделиях — от кофейников до оборудования тяжелой индустрии».

В связи с тенденцией к повышению прочностных характеристик сталей и ужесточению рабочих параметров оборудования опасность коррозионного растрескивания металлов еще больше возрастает. Поэтому ознакомление с основами коррозионно-механических повреждений металлов и методами их защиты необходимо для ряда специалистов, прежде всего конструкторов, металлургов, сварщиков, специалистов-металловедов и коррозионистов. Для наглядности можно сослаться на один из печальных случаев — железнодорожную катастрофу в США, происшедшую в результате коррозионного растрескивания литой рамы вагона [396]. Разрушение рамы произошло вследствие попадания на нее солевого раствора. Результат — крушение железнодорожного состава из 23 изотермических вагонов и убытки в сто тысяч долларов. Этого легко можно было избежать изменением конструкции таким образом, чтобы предотвратить попадание солевого раствора на раму. Уже хрестоматийными, но весьма поучительными являются случаи аварий в результате коррозионного растрескивания 25 котлов с паровыми рубашками в течение 1—9 лет [380].

Коррозионное растрескивание, например, занимает, по данным двухгодичных обследований причин поломок оборудования «Дюпонт компани», 21,6% в общем количестве зарегистрированных случаев коррозионных повреждений [307]. В силу приведенных выше причин доля коррозионного растрескивания в таких повреждениях возрастет, если выбор материалов и конструирование оборудования, работающего под воздействием агрессивных сред, не будут проводиться на соответствующем научно-техническом уровне.

Предлагаемая монография позволяет широкому кругу специалистов ознакомиться с причинами коррозионного растрескивания сталей, некоторыми методами защиты их от повреждений и методами оценки долговременной стойкости металла в конкретных производственных условиях. Такое ознакомление должно повысить интерес специалистов, связанных с проектированием, изготовлением и эксплуатацией оборудования, в котором потенциально возможны коррозионно-механические повреждения, к проблеме его защиты. Например, только за счет правильного использования известных методов защиты металлов от коррозионных потерь (в том числе и от коррозионно-механических повреждений) имеется возможность получить в год по промышленности Великобритании 310 млн. фунтов стерлингов экономии [332] при размере общих годовых потерь в промышленности Великобритании в 1365 млн. фунтов стерлингов.

В нашей стране убытки от коррозии металлов по не полным данным достигают 5—6 млрд. рублей в год. По оценке американских

специалистов убытки от коррозии в США превышают 10 млрд. долларов в год, в том числе для ВВС страны — 70—85 млн. долларов [342].

В монографии обобщены результаты исследований по проблеме коррозионного растрескивания сталей, проводившихся в Физико-механическом институте АН УССР, а также литературные данные, опубликованные в отечественной и зарубежной печати. Авторы не приводят данных по защите сталей от коррозионного растрескивания ингибиторами в щелочных, хлоридных растворах и высокотемпературной воде, так как эти вопросы подробно изложены в ряде монографий. Довольно широко анализируется проблема ингибиторной защиты оборудования от сульфидного растрескивания, над решением которой работают сотрудники ряда институтов, в том числе и ФМИ АН УССР. Частично затронуты вопросы ингибиторной защиты сталей в других коррозионных средах.

МЕТОДЫ И УСТАНОВКИ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СКЛОННОСТИ
СТАЛЕЙ К КОРРОЗИОННОМУ
РАСТРЕСКИВАНИЮ

1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ДОЛГОВРЕМЕННОЙ ПРОЧНОСТИ СТАЛЕЙ
ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ РАСТЯГИВАЮЩИХ
НАПРЯЖЕНИЙ И СРЕД

В данной главе сокращенно освещаются традиционные методы испытаний сталей на склонность к коррозионному растрескиванию и приводится описание наиболее удачных конструкций экспериментальных установок. Особое внимание уделено новым прогрессивным методам, использование которых помогает объяснить механизмы растрескивания сталей. Некоторые методы исследований (электронной микроскопии, рентгеноспектрального анализа и др.), широко описанные в специальной литературе, изложены весьма кратко. Указывается только на наиболее целесообразное применение этих методов для изучения коррозионно-механических процессов и даются ссылки на литературные источники по данным вопросам.

Критерием склонности металла к коррозионному растрескиванию чаще всего считается время до разрушения образцов при определенных пороговых напряжениях, т. е. напряжениях, ниже которых не происходит растрескивания образцов при сколь угодно продолжительных испытаниях. Обычно период испытаний ограничивается количеством часов (база испытаний). База в зависимости от специфики опытов может колебаться от нескольких часов до нескольких тысяч часов, уникальные опыты проводятся иногда годами [134, 191].

Традиционными методами обработки экспериментальных данных стало построение диаграмм $\sigma - \lg \tau$ (напряжение — время испытания) или оформление данных в виде таблиц. Первый способ дает наглядное представление о поведении металла при различных уровнях напряжений и позволяет с некоторым приближением интерполировать кривую $\sigma - \lg \tau$ на более низкие напряжения (рис. 2). Поэтому правильный выбор базы испытаний является весьма ответственным моментом в опытах на коррозионное растрескивание. Значение напряжения, ниже которого не происходит коррозионного растрескивания образцов при выбранной базе испытаний, называется условным пределом длительной коррозионной прочности или условным пороговым напряжением σ_n .

Вид испытаний определяется поставленной целью [191]:

1) изучением механизма коррозионного растрескивания;

- 2) выбором материала для конкретных рабочих условий;
- 3) установлением границ применимости металла;
- 4) изучением влияния металлургических и технологических факторов на стойкость стали против коррозионного растрескивания;
- 5) исследованием методов защиты металла от коррозионного растрескивания путем воздействия на рабочий раствор или материал (ингибиторами, защитными покрытиями и др.);
- 6) контролем качества продукции.

Для создания напряжений в образце используется два метода: приложение к образцу постоянной нагрузки и создание в образце

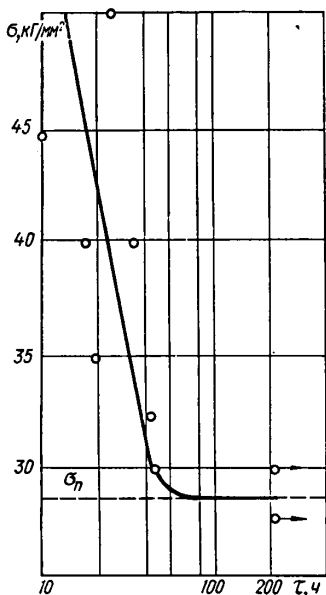


Рис. 2. Кривая коррозионного растрескивания стали 16ГНМА электрошлакового переплава в кипящем растворе нитратов.

постоянной деформации. В последнее время начинает применяться метод ускоренных испытаний образцов на относительную чувствительность к коррозионному растрескиванию с медленным непрерывным возрастанием нагрузки [143, 340], использованный еще

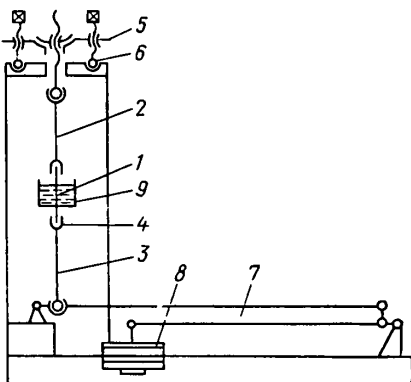


Рис. 3. Кинематическая схема установки ДП-40:

1 — образец; 2—3 — тяги; 4 — захваты с шаровыми соединениями; 5 — подъемная плита; 6 — натяжные винты; 7 — рычаги; 8 — грузы; 9 — ванна.

в 1955 г. при исследовании стойкости стали в сероводородсодержащей среде [164]. Особо следует выделить испытания сварных образцов-пластин, обечаек или образцов другой формы, в которых растрескивание металла вызывается остаточными сварочными напряжениями.

При испытании образцов по первому методу одноосное растяжение образцов производится преимущественно на установках рычажного типа (рис. 3). Независимо от конструкции установки и формы образца рабочее напряжение легко установить, исходя из поперечного сечения образца и эффективного усилия (усилие непосредственно на захватах установки, определенное по тарировочному гра-

фику, построенному с помощью образцового динамометра). В процессе эксперимента напряжения в образце возрастают в результате уменьшения рабочего сечения образца из-за развития трещин и общей коррозии металла.

Конструкция ванны для рабочего раствора выбирается в зависимости от вида среды и ее состояния. Для опытов при комнатных температурах широко используются ванны из пластмасс и стекла

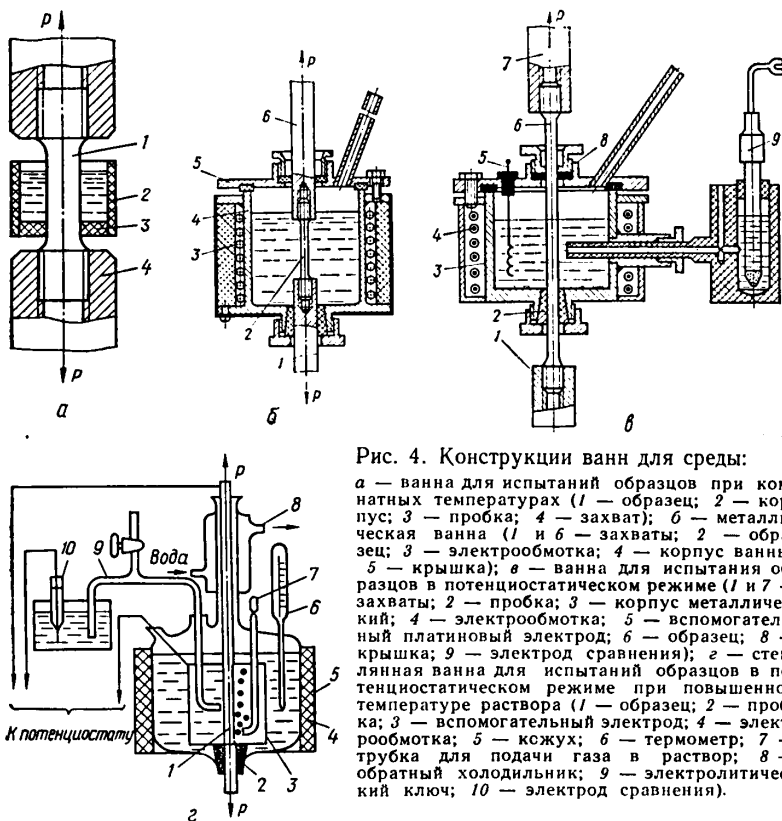


Рис. 4. Конструкции ванн для среды:

а — ванна для испытаний образцов при комнатных температурах (1 — образец; 2 — корпус; 3 — пробка; 4 — захват); *б* — металлическая ванна (1 и 6 — захваты; 2 — образец; 3 — электрообмотка; 4 — корпус ванны; 5 — крышка); *в* — ванна для испытания образцов в потенциостатическом режиме (1 и 7 — захваты; 2 — пробка; 3 — корпус металлический; 4 — электрообмотка; 5 — вспомогательный платиновый электрод; 6 — образец; 8 — крышка; 9 — электрод сравнения); *г* — стеклянная ванна для испытаний образцов в потенциостатическом режиме при повышенной температуре раствора (1 — образец; 2 — пробка; 3 — вспомогательный электрод; 4 — электрообмотка; 5 — кожух; 6 — термометр; 7 — трубка для подачи газа в раствор; 8 — обратный холодильник; 9 — электролитический ключ; 10 — электрод сравнения).

(рис. 4, *а*), для экспериментов при повышенных температурах, но не превышающих температуру кипения раствора, применяются металлические, стеклянные, иногда фторопластовые или металлические, футерованные фторопластом, ванны (рис. 4, *б*, *в*, *г*) [143, 164, 340]. В последнем случае обязательно используются обратные холодильники, обеспечивающие постоянство концентрации раствора.

Эксперименты при повышенных температурах и давлениях выполняются на трубчатых образцах, в которых электролит находится во внутренней полости [130, 228] или воздействует на внешнюю поверхность образца, помещенного в автоклав [66, 176, 192, 209, 410] (рис. 5). Давление паров раствора контролируется температу-

рой либо создается от баллона со сжатым газом [66, 410]. В работе [14] растягивающие напряжения в трубчатом образце создавали за счет давления паров среды, значение напряжений в средней части образца подсчитывали по формуле

$$\sigma = \frac{p}{230} \left(\frac{d_{в}}{S} + 1 \right), \quad (1)$$

где p — давление паров в образце, $\kappa\Gamma/\text{см}^2$; S — толщина стенки образца, мм ; $d_{в}$ — внутренний диаметр образца, мм .

Герметизация образцов осуществляется путем приварки пробок или с помощью резьбовых заглушек и медных прокладок. Некоторые виды образцов для испытаний с постоянной нагрузкой показаны на рис. 6.

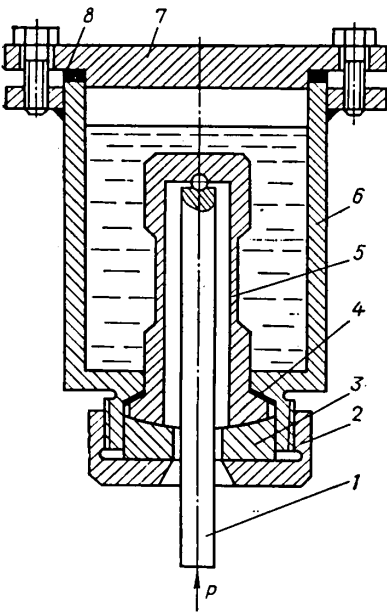


Рис. 5. Схема испытания трубчатых образцов в автоклаве при одноосном растяжении:

1 — шток; 2 — гайка; 3 — прижимная втулка; 4 — уплотнительная прокладка; 5 — образец; 6 — корпус автоклава; 7 — крышка; 8 — прокладка.

В опытах с постоянной деформацией происходит уменьшение фактических напряжений в образце по мере уменьшения его рабочего сечения. Данный вид испытаний отличается простотой и не требует специальных установок. Наиболее распространенные схемы нагружения по указанному принципу приведены на рис. 7, 8. Образцы погружаются в ванны с рабочим раствором и периодически проверяются на наличие коррозионных трещин. Стойкость образцов при нагружении по данным схемам оценивается по времени до разрушения и проценту растрескавшихся образцов от общего числа испытанных [191].

Для определения усилия при испытании образцов с постоянной стрелой прогиба разработаны специальные приспособления, снабженные динамометрами [134]. Для регистрации нагрузки применяются динамометр с датчиками сопротивления и самопишущий электронный потенциометр; снабженный специальной приставкой [67]. Это позволяет записывать кривую изменения усилия нагружения при одновременных экспериментах. Размеры плоских образцов, используемых для опытов при постоянной деформации, обычно не превышают $120 \times 25 \times 5 \text{ мм}$ и имеют минимальный размер $40 \times 8 \times 1 \text{ мм}$. Иногда в качестве образцов используются отрезки калиброванной проволоки диаметром 1—3 мм (см. рис. 8).

Для испытания сварных образцов предложен ряд схем нанесе-

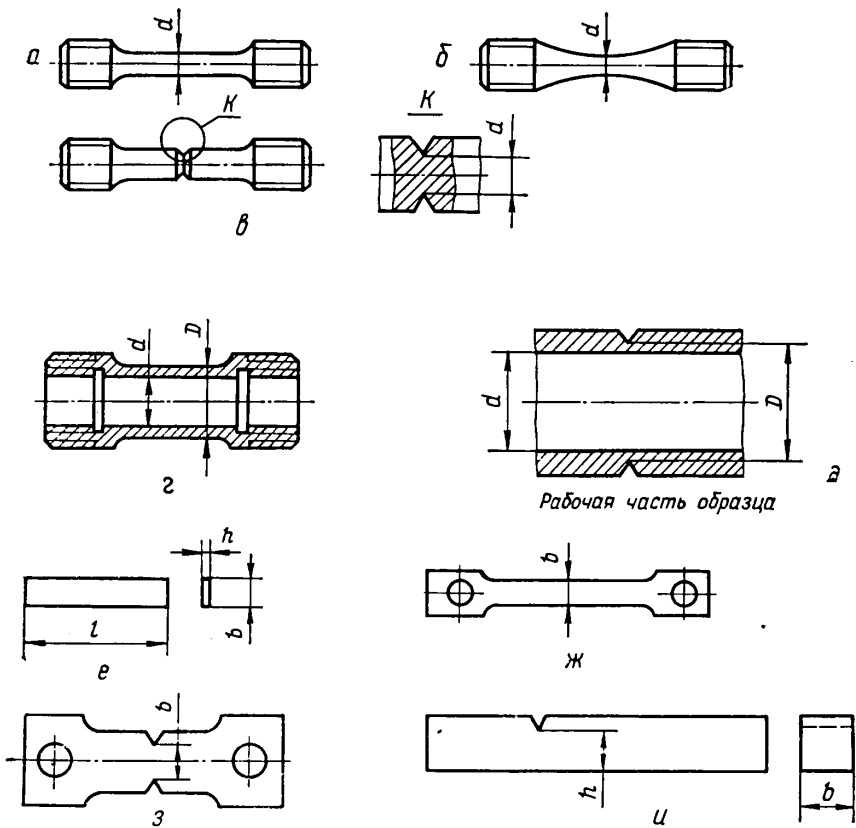


Рис. 6. Виды образцов, используемые для испытаний на коррозионное растрескивание при постоянной нагрузке:
 а — цилиндрический гладкий; б — цилиндрический с нулевой длиной рабочей части; в — цилиндрический с концентратором; г — трубчатый гладкий; д — трубчатый с концентратором; е — плоский; ж — плоский для одноосного растяжения; з — плоский с концентраторами; и — призматический с концентратором.

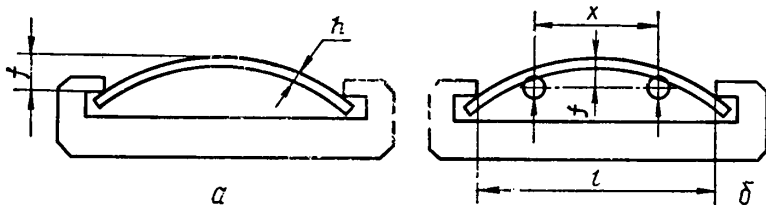


Рис. 7. Схемы трехточечного (а) и четырехточечного (б) нагружения образцов (h — толщина образца; x — область постоянных напряжений; t — стрела прогиба).

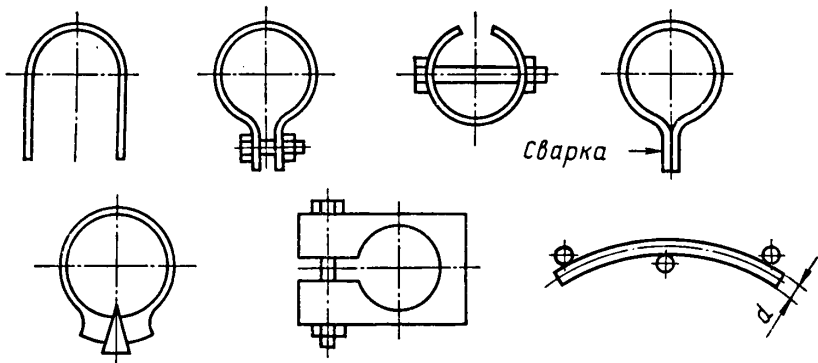


Рис. 8. Схемы нагружения образцов деформацией при испытании на коррозионное растрескивание.

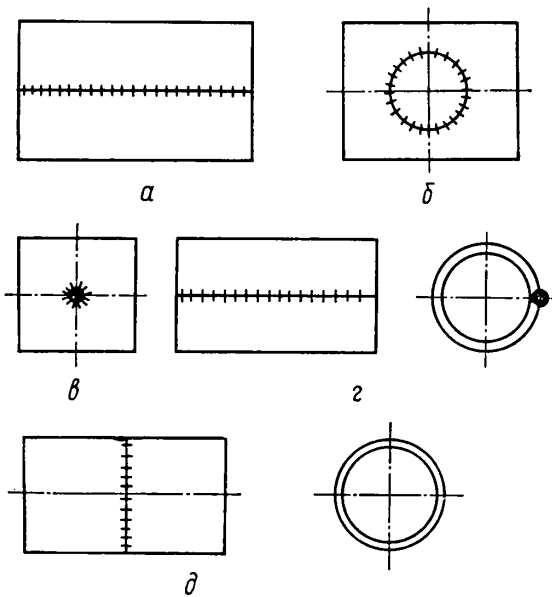


Рис. 9. Схемы нанесения сварных швов и виды образцов для испытаний сварных соединений на коррозионное растрескивание:

а — пластина, шов прямой;
б — пластина с кольцевым швом;
в — пластина с точечным прижогом;
г — цилиндрический образец с продольным швом;
д — то же, с кольцевым швом.

ния сварочных швов на плоские и цилиндрические образцы, некоторые из них показаны на рис. 9. В настоящее время в ряде отраслей промышленности подготавливаются ведомственные нормы для проведения испытаний сварных соединений на склонность к коррозионному растрескиванию. Поперечные и продольные напряжения в сварных образцах наиболее доступно измерять механическим деформометром конструкции МВТУ им. Баумана (с базой от 10 до 100 мм) [52, 53].

Подготовленные образцы загружают в ванну с электролитом, который периодически меняют. Контроль образцов на наличие трещин проводят с помощью оптического микроскопа с 10—50-кратным

увеличением. Иногда электролит наливают непосредственно в образец, выполненный в виде емкости (рис. 10).

Рычажные установки для создания одноосного статического растяжения в образцах изготавливаются на эффективное усилие от нескольких десятков ньютонов до нескольких десятков килоньютонов [176, 228]. Для установок усилием выше 4000 кН целесообразно применять гидропривод с автоматическим поддержанием нагрузки [228].

В ряде отраслей промышленности (теплоэнергетика, нефтехимия и др.) металл оборудования работает при периодическом изменении рабочих условий (например, при запуске и остановке оборудования, при тепловых колебаниях в процессе работы и т. п.). При этом возникают условия для изменения характера электрохимических процессов на поверхности металла, локального разрушения поверхностной пленки, т. е. способствующие развитию коррозионно-механических трещин. С целью частичной имитации рабочих условий указанного оборудования создаются установки с программируемым изменением рабочих параметров [20, 228]. В работе [228] приводятся первые результаты подобных экспериментов и даются рекомендации по усовершенствованию методического подхода к их проведению. На рис. 11 б, в показана схема и общий вид установки УИП-6 с максимальным усилием 600 кН [228].

Используются трубчатые образцы с внутренним диаметром рабочей части 10—20 мм и толщиной стенки 1—3 мм. Образец 2 (рис. 11, а, б) закреплен в самоцентрирующихся захватах 1 и 10. Давление в рабочем объеме создается либо нагревом образца (для этого служит печь 9), либо сжатым газом, поступающим из баллона. Образец герметизируется медными прокладками 8 и штуцерами 7. Растяжение образца происходит от электродвигателя 4 через редукторы 3, сменные зубчатые колеса 5, редуктор 6 с нагружающим винтом. Нагрузка поддерживается на нижнем и верхнем пределах (40—600 кН) потенциометром ЭПП-09, оборудованным приставкой для работы с датчиками сопротивления [67]. Для регулирования температуры используется потенциометр ПСР-1-03 и регулятор напряжения РНО-250-2. Циклическое синхронное изменение рабочих параметров осуществляется с помощью программирующего блока. Кулачок, задающий программу, делает один оборот за 36 ч, что определяет максимальную продолжительность цикла. Один цикл охватывает подъем рабочих параметров до максимального значения, выдержку в данных условиях, снижение параметров до минимума, выдержку при этих уровнях, после чего цикл повторяется. Скорость увеличения и

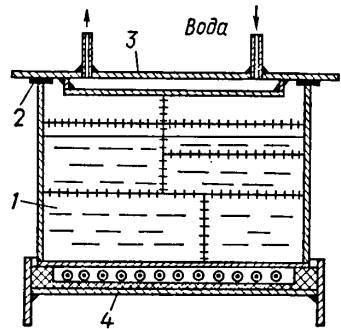


Рис. 10. Образец-ванна:

1 — образец; 2 — уплотнительная прокладка; 3 — крышка с холодной водой; 4 — подогреватель.

уменьшения растягивающего усилия составляет 115 кг/мин , скорость повышения температуры — 3 град/мин , снижения — $3—4 \text{ град/мин}$.

Экспресс-эксперименты на относительную чувствительность сталей к коррозионному растрескиванию с малой скоростью растяжения образцов проводят на установках, аналогичных УИП-6, записывая диаграмму растяжения. Скорость растяжения в зависимости от среды и испытываемой стали изменяется от $2—5 \text{ мм/мин}$ для обычных разрывных машин до 10^{-4} мм/мин для специальных установок [143, 340]. Например, углеродистые стали в растворе, насыщенном сероводородом, испытывали при

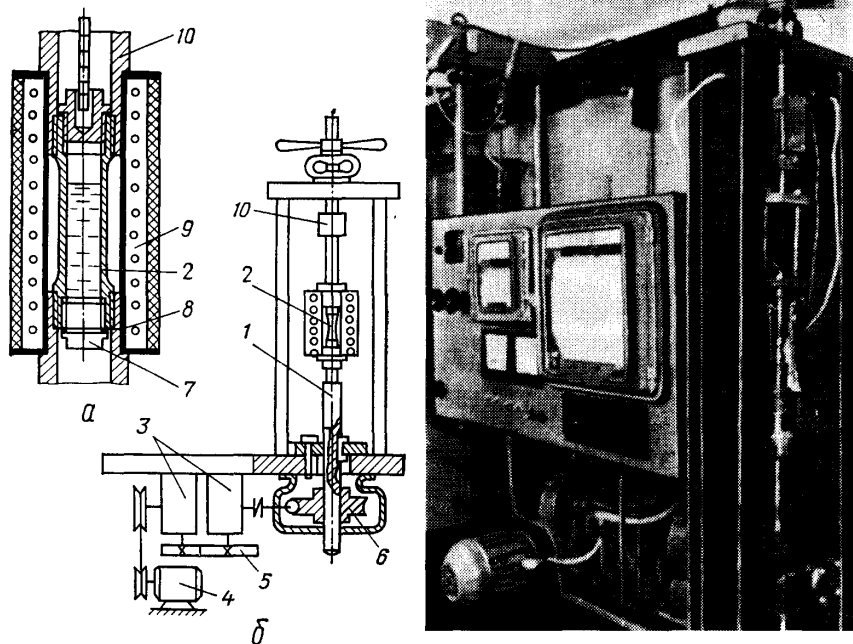


Рис. 11. Схема крепления образца (а), кинематическая схема (б) и общий вид установки УИП-6 (в).

высоких значениях скоростей растяжения [164], низколегированные стали в кипящих растворах щелочей и нитратов — при скорости растяжения $2 \cdot 10^{-3} \text{ мм/мин}$ [143]. В приведенных случаях наблюдается хорошая корреляция полученных результатов с данными долговременных опытов. Экспресс-исследования выгодно применять при определении влияния легирования, поляризации и других факторов на относительную чувствительность сталей к коррозионному растрескиванию.

Об относительной склонности стали к коррозионному растрескиванию судят по изменению ее пластичности (относительного суже-

ния ψ , %, и относительного удлинения δ , %), по разнице времени до разрушения образца под воздействием среды сравнительно с испытаниями в воздушной среде, а также по результатам металлографических исследований разрушенных образцов. Основным критерием служит снижение пластичности стали при испытаниях в электролите по сравнению с испытаниями в воздухе, выражаемое коэффициентом влияния среды

$$\beta = \frac{\psi_{\text{возд}} - \psi_{\text{раств}}}{\psi_{\text{возд}}} 100 \%, \quad (2)$$

где $\psi_{\text{возд}}$ и $\psi_{\text{раств}}$ — относительное сужение образца соответственно в воздухе и в растворе.

Разновидность ускоренных испытаний сталей на склонность к распространению трещин — эксперименты с увеличивающейся нагрузкой образцов с предварительно созданной усталостной трещиной, имитирующей остроконечный дефект в металле или зародившуюся коррозионную трещину [430].

Более сложными, но точными являются методы автоклавных испытаний круглых или плоских образцов, нагружаемых одноосным растяжением [255, 281]. Нагрузка создается при помощи пружины, расположенной непосредственно в автоклаве или вынесенной из рабочей зоны автоклава. В последнем случае можно проводить одновременные испытания нескольких образцов в автоклаве; стойкость пружинных элементов увеличивается, так как они находятся в нейтральной атмосфере аргона, следовательно, увеличивается надежность получаемых результатов. При использовании первой схемы нагружения существует опасность разрушения пружинных элементов в результате коррозионного растрескивания, даже если для их изготовления применяются высоколегированные сплавы типа инконеля. В обоих случаях значительную сложность представляет тарирование пружинных элементов, так как приходится учитывать давление, возникающее в автоклаве.

Данные методы испытаний применяются в опытах с использованием воды высокой очистки, и лабораторные установки комплектуются фильтрами очистки воды, вакуумными насосами, источниками газов, влияние которых на процесс растрескивания сталей изучается.

2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИНЦИПОВ МЕХАНИКИ ХРУПКОГО РАЗРУШЕНИЯ

Получение данных по склонности сталей к коррозионному растрескиванию традиционными методами лабораторных испытаний в пределах приемлемого периода времени требует использования при нагружении образцов высоких напряжений, существенно отличающихся от служебных. Поэтому прирост трещины до разрушения образцов получается очень малым, и большая часть поверхности разрушения — следствие механического долома. Следовательно, стабильность результатов существенно зависит от статистических

характеристик распределения поверхностных дефектов металлургического и технологического характера.

В последнее время для изучения скорости развития зародившейся коррозионной трещины и определения критических условий, при которых рост трещины не происходит, т. е. для установления трещиностойкости металла применяется методичный подход, основанный на принципах линейной механики разрушения [236, 277, 349, 365]. Суть данного метода заключается в испытании образцов с предварительно созданными искусственными трещинами в рабочей среде с целью определения диаграммы $K_I - l$ (K_I — коэффициент интенсивности напряжений в вершине трещины по типу раскрытия

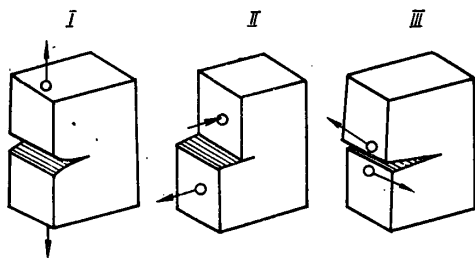


Рис. 12. Схемы раскрытия трещин отрывом (I), продольным сдвигом (II), поперечным сдвигом (III).

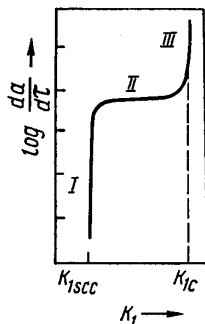


Рис. 13. Схематичное изображение зависимости $\log \frac{da}{dt} - K_I$.

l (рис. 12); l — скорость распространения трещины) и установления порогового коэффициента интенсивности напряжений K_{Isc} (scc — stress corrosion cracking — коррозионное растрескивание), ниже которого рост трещины не происходит. Последний критерий определяется построением диаграммы $K_{Ii} - \tau$ (K_{Ii} — коэффициент интенсивности напряжений в начале испытания, обусловленный нагрузкой и глубиной усталостной трещины; τ — продолжительность испытаний). Для отбора материала и при конструкторских разработках лучшим критерием считается уровень¹ K_{Isc} / K_{Ic} , характеризующий чувствительность материала к коррозионному растрескиванию при испытаниях по данному методу [450].

Другой подход к определению чувствительности металла к развитию трещины заключается в измерении скорости роста трещины da/dt как функции интенсивности напряжений K_I при контролируемых условиях испытаний. В общем случае скорость роста трещины может быть представлена как функция ряда факторов: K_I , K_{Ii} , T° , свойства материала, среды и других условий эксперимента [450].

Процесс развития трещины при коэффициенте напряжений, значительно превышающем K_{Isc} , можно разделить на три участка

¹ K_{Ic} — критический коэффициент интенсивности напряжений, при котором трещина развивается спонтанно в воздухе.

(рис. 13): на участке *I* скорость развития трещины в сильной степени зависит от K_1 и может увеличиваться при определенных видах испытаний; на участке *II* скорость роста трещины почти не зависит от K_1 ; на участке *III* условия роста трещины приближаются к условиям неустойчивого роста, и, если реализуется плоскодеформированное состояние, $K_1 = K_{1c}$.

Особое значение имеет правильный выбор базы испытаний, так как в зависимости от условий испытаний, в особенности свойств металла, K_{1sc} может существенно изменяться с увеличением про-

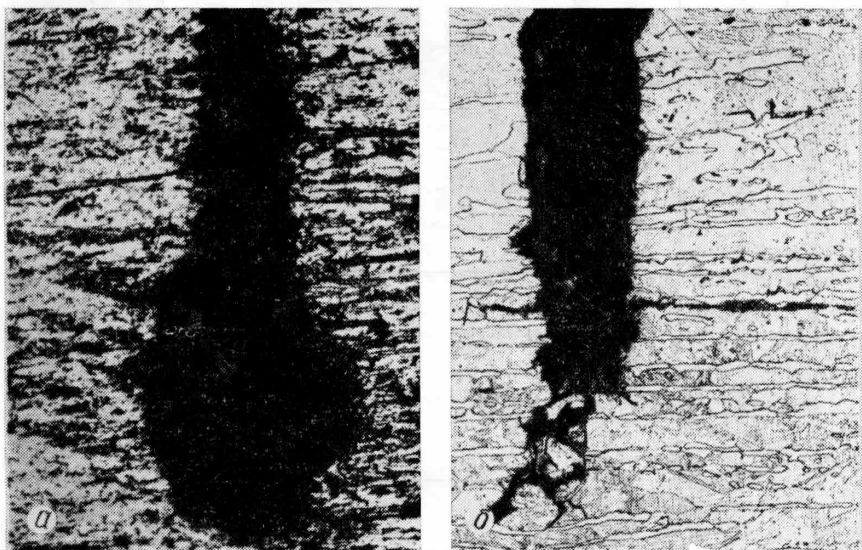


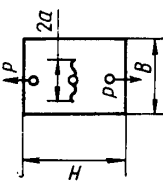
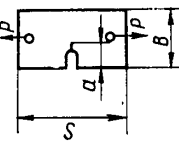
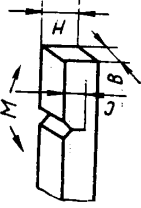
Рис. 14. Вершины наведенных трещин после испытаний образцов в коррозионной среде:

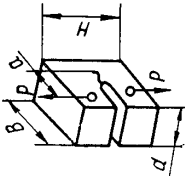
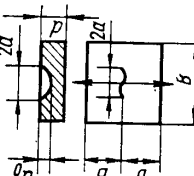
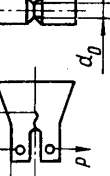
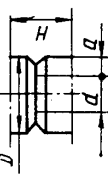
a — притупившаяся; *б* — с зародившейся коррозионной трещиной.

должительности опыта. Например, значение K_{1sc} для высокопрочной стали после 10 000 ч испытаний снизилось по сравнению с определенным после 100 ч почти в семь раз [450]. Поэтому необходимо обязательно проводить металлографические исследования трещины, в результате которых можно сделать вывод о том, прекратился или продолжается рост трещины при данном уровне K_1 (рис. 14, *a, б*). В случае непрерывного увеличения длины трещины продолжительность опытов необходимо увеличивать до достижения значения K_{1sc} . Если же это невозможно осуществить, следует ограничиться приемлемой базой испытаний, но при условии, что график $K_{1i} - \tau$ дает возможность с достаточной степенью достоверности судить о развитии трещины в металле.

Методы нагружения образцов при испытаниях можно разделить на три группы:

Типы образцов для определения докритического роста трещины в условиях статической нагрузки

Тип образца	Характеристика образца	Схема нагружения	Рекомендуемое соотношение размеров	Формула для определения K_1	Рекомендуемое значение при испытании на коррозионное растрескивание
1	Плоский с центральной трещиной для испытания растяжением		$2a = B/6$; $d = \frac{B}{4} - \frac{10}{10}$; $H_{\min} = 4B$ (d — толщина образца)	$K_1 = \frac{YP}{dB^{1/2}};$ $Y = 1,77 \left(\frac{a}{B}\right)^{1/2} + 0,45 \times \left(\frac{a}{B}\right)^{3/2} - 2,04 \left(\frac{a}{B}\right)^{5/2} + 21,6 \left(\frac{a}{B}\right)^{7/2}$ $K_1 = \frac{YPa^{1/2}}{Bd};$ $Y = 1,99 - 0,41 \left(\frac{a}{B}\right) + 18,7 \left(\frac{a}{B}\right)^2 - 38,48 \left(\frac{a}{B}\right)^3 + 53,85 \left(\frac{a}{B}\right)^4$	Измерение скорости роста трещины
2	Плоский с боковой трещиной для испытания растяжением		$S \geq 3B$	$K_1 = \frac{YPa^{1/2}}{Bd};$ $Y = 1,99 - 0,41 \left(\frac{a}{B}\right) + 18,7 \left(\frac{a}{B}\right)^2 - 38,48 \left(\frac{a}{B}\right)^3 + 53,85 \left(\frac{a}{B}\right)^4$	Измерение скорости роста трещины и определение времени до разрушения
3	Прямоугольный с односторонней трещиной для испытания консольным изгибом		Для высокопрочной стали $B \times H = 10 \times 10$ м.м.; в работах авторов $[141] B \times H = 20 \times 16,5$ м.м.	$K_1 = \frac{4,12M \sqrt{\alpha^{-3} - \alpha^3}}{BH^{7/2}},$ $\alpha = 1 - \frac{c}{H}$	Определение времени до разрушения

2	Прямоугольный с одной-сторонней трещиной для испытания растяжением		$B = 2,55 d$ $H = 2,48 d$	$K_1 = \frac{Y P}{d B^{1/2}}$ $Y = 39,7 \left(\frac{a}{B}\right)^{1/2} - 294,2 \times$ $\times \left(\frac{a}{B}\right)^{3/2} + 1118 \left(\frac{a}{B}\right)^{5/2} -$ $- 1842 \left(\frac{a}{B}\right)^{7/2} + 1159 \left(\frac{a}{B}\right)^{9/2}$	Измерение скорости роста трещины
5	Плоский с поверхностной трещиной для испытания растяжением		$B, d \geq 6$ $a_0 < d/2$ $2 a \leq B/3$	$K_1 = \frac{1,2 P^2}{B^2 d^2} \times$ $\times \left[\frac{1}{\Phi^2 - 0,2 \left(\frac{P^2}{B^2 d^2 \sigma_{ys}^2} \right)} \right] ;$ $\Phi = \int_0^{B/2} \sqrt{1 - \frac{a^2 - a_0^2}{a^2}} \times \sin^2 \theta d\theta$	Определение времени до разрушения
6	Конический плоский с продольными канавками и односторонней трещиной для испытания растяжением*		$K_1 = \frac{2P [3(a + a_0)^2 + H^2]^{1/2}}{\sqrt{d_0} d h^{3/2} (1 - \nu^2)^{1/2}}$, a_0 — эмпирическая поправка на вращение; ν — коэффициент Пуассона $H \geq 4 D$		Измерение скорости роста трещины и определение времени до разрушения
7	Цилиндрический с кольцевой трещиной для испытания растяжением		$H \geq 4 D$	$K_1 = \frac{Y P}{D^{3/2}}$ $Y = -1,27 + 1,72 \frac{D}{d}$	Определение времени до разрушения

* Образец выполняется так, чтобы он имел постоянную податливость, т. е. чтобы коэффициент интенсивности напряжений в нем был пропорционален приложенной нагрузке.

1) постоянной нагрузкой. При этом с увеличением длины трещины повышается значение K_1 (образцы с консольным или одноосным нагружением);

2) постоянным раскрытием устья трещины. При этом виде нагружения значение K_1 уменьшается по мере развития трещины (например, образцы типа 4 (табл. 1), нагружаемые с помощью болта);

3) постоянной нагрузкой, но конструкция образца позволяет поддерживать постоянным значение K_1 в течение развития трещины (табл. 1, тип. 6).

Наиболее распространенные типы образцов, схемы нагружения и формулы для подсчета коэффициента интенсивности напряжений в вершине трещины раскрытия приведены в табл. 1. Коэффициент Y является характеристикой податливости образца и определяется с учетом формы образца, соотношения длины усталостной трещины и ширины образца [25].

Данный метод преимущественно используется для испытаний высокопрочных сталей и сварных соединений на стойкость против коррозионного растрескивания, поскольку только для этих материалов в случае практически приемлемых размеров образцов реализуется плоскодеформированное состояние у вершины трещины, и развитие коррозионной трещины происходит по типу I (см. рис. 12). Экспериментально установлено, что для распространения трещины необходимо реализовать условие $a \geq 2,5 (K_{Ic}/\sigma_{0,2})^2$. Следовательно, чем выше прочность стали, тем при меньшей глубине трещины произойдет коррозионное растрескивание металла. Для материалов, у которых при приемлемых размерах образцов плоскодеформированное состояние реализуется лишь приближенно, рекомендуется производить на боковых поверхностях надрезы (концентраторы), как, например, на образцах типа 6 (см. табл. 1). В результате предотвращается образование среза путем развития состояния трехосного напряжения в вершине усталостной трещины, и разрушение происходит с малой деформацией. Результаты экспериментов в данном случае предпочтительней сравнивать на основании номинального напряжения разрушения σ_N .

Выбор типа образца для лабораторных испытаний определяется прежде всего целевым назначением испытываемого металла, наличием соответствующего оборудования и интересующей характеристикой (скоростью развития трещины, предельной стойкостью металла). Например, разрушение тонкостенных оболочек сосудов воспроизводится испытаниями образцов с центральной или поверхностной трещиной (см. табл. 1, образцы типа 1 и 5). Однако данные образцы используются редко, так как для их испытаний необходимы большие нагрузки, и, кроме того, трудно выполнить симметрично расположенную усталостную трещину.

В значительной степени моделирование разрушения стенок емкостей давления воспроизводится на образцах с двухосным нагружением (тип 4), которые лишены перечисленных недостатков. Несмот-

ря на двухосное нагружение, в образцах этой формы возникает трехосное напряженное состояние, что соответствует условиям работы металла с дефектом в сосудах (рис. 15) [25]. Данный тип образца рекомендуется также использовать для имитации разрушения массивных деталей конструкций.

Цилиндрические образцы (тип 7) могут использоваться, например, для воспроизведения рабочих условий арматурных упрочненных сталей в строительных конструкциях и других аналогичных деталей. Образцы типа 2 и 3 находят все более широкое применение для изучения трещиностойкости новых марок сталей, изучения влияния металлургических и технологических факторов, а также влияния характера и состояния рабочей среды (присутствия ингибиторов или других примесей, поляризации, температуры, давления и т. п.). В зависимости от характеристики материала определяются минимальные размеры образцов (по соотношению $(K_{Ic}/\sigma_{0,2})^2$) с учетом условия воспроизведения плоскодеформированного состояния металла у вершины трещины [25, 235].

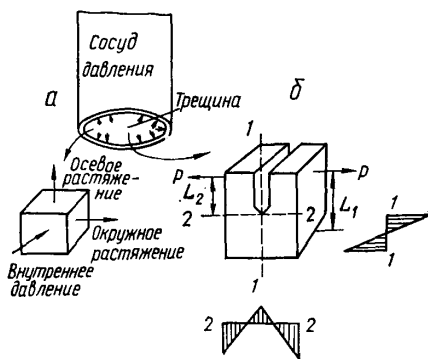


Рис. 15. Моделирование разрушения сосудов давления на образцах с двухосным нагружением:

а — напряженное состояние элементов сосуда; б — схема нагружения и номинальное распределение напряжений в образце.

[281]. На образцах небольшой толщины из высокопрочных сталей ($\sigma_{0,2} > 200 \text{ кг/мм}^2$) трещины можно создавать статическим нагружением, применяя дополнительно наводороживание вершины концентратора в растворе серной кислоты при катодной поляризации.

Таблица 2

Зависимость толщины образца и длины трещины от характеристик материала

$\sigma_s (\sigma_{0,2})/E$	$d_{\min}; a_{\min}, \text{ мм}$
0,0050—0,0057	75
0,0057—0,0062	63
0,0062—0,0065	59
0,0065—0,0068	44
0,0068—0,0071	38
0,0071—0,0075	32
0,0075—0,0080	25
0,0085—0,0100	12,5
0,0100 и более	6,5

Во избежание предварительного определения критического коэффициента интенсивности напряжений K_{Ic} минимальную толщину образца d и длину усталостной трещины a оценивают по отношению $\sigma_s \times (\sigma_{0,2})/E$ (табл. 2) [25].

Для создания усталостных трещин в образцах используются машины, в которых нагрузку создают за счет инерции вращающихся неуравновешенных масс [186] жестким приводом, с применением эксцентриксов [25], либо используют для этой цели пульсаторы

Машина, описанная в работе [186], обладает рядом преимуществ по сравнению с другими аналогичными установками и позволяет создавать трещины в образцах при стабильной амплитуде нагрузки и наличии предварительного контролируемого натяга образца.

Испытания образцов проводят на тех же установках, что и эксперименты на коррозионное растрескивание, только при определении скорости развития трещины дополнительно применяют оптические приборы (катетометры, длиннофокусные микроскопы). Прямоуголь-

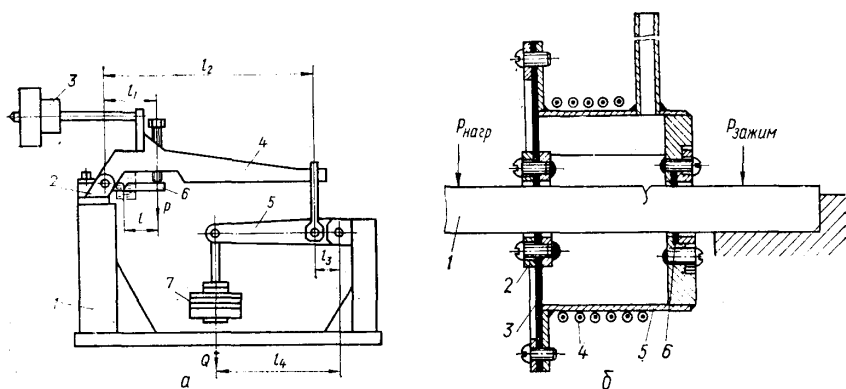


Рис. 16. Схемы установки ДПИ-1 для испытания образцов на трещиностойкость в растворах (а) (1 — станина; 2 — опора; 3 — противовес; 4 и 5 — рычаги; 6 — образец; 7 — груз) и ванны для испытания образцов при повышенных температурах раствора (б) (1 — образец, 2 — прижим; 3 — диафрагма; 4 — электроспираль; 5 — корпус ванны; 6 — манжета).

ные образцы нагружают консольным изгибом на специальных установках [228], схема одной из которых приведена на рис. 16, а. Образец типа *и* (см. рис. б) нагружается с помощью системы рычагов 4, 5 и груза 7. Для экспериментов при повышенной температуре раствора используется ванна с подогревом, устанавливаемая на образце 1 посредством резиновой манжеты 6 и диафрагмы 3 (рис. 16, б).

Для исследований второй стадии коррозионного растрескивания (развития трещины) высокопрочных (кваси хрупких) материалов часто используется методика, разработанная В. В. Панасюком и С. Е. Ковчином [111, 173], заключающаяся в следующем. В хрупкой пластине (например, из стали У8, закаленной до твердости $HRC = 63 \div 65$) бесконечной ширины L , ослабленной сквозной изолированной трещиной длины l , находящейся в равновесии под воздействием растягивающей силы P , с ростом этой силы и достижением некоторого критического значения P_k трещина начинает распрост-

раняться по сечению (рис. 17). Критическая сила [172]

$$P_k = h \sqrt{\frac{\pi E \gamma}{1 - \nu^2}} \sqrt{l_k}, \quad (3)$$

откуда

$$\gamma = \frac{1 - \nu^2}{\pi E h^2} \cdot \frac{P_k^2}{l_k}, \quad (4)$$

где γ — энергия разрушения (эффективная поверхностная энергия квазихрупкого материала); E — модуль Юнга; h — толщина пластины; l_k — критическая длина трещины.

Энергия разрушения $\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$ (где γ_1 — истинная поверхностная энергия; γ_2 — энергия, поглощенная, в основном, пластической деформации).

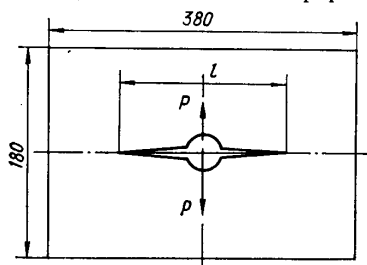
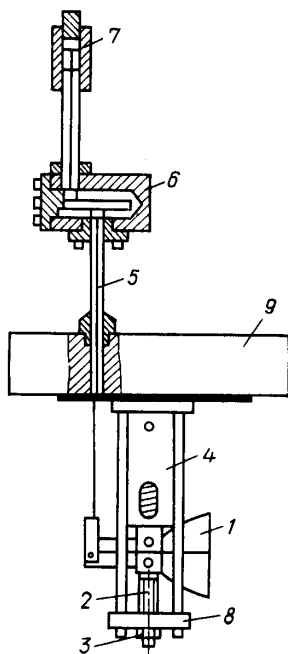


Рис. 17. Схема нагружения пластины.

Рис. 18. Приспособление для исследования кинетики развития трещин в образцах при повышенных параметрах среды:

1 — образец типа 6 (см. табл. 1); 2 — шток; 3 — гайка; 4 — тарированная пружина с кожухом; 5 — тяга; 6 — пантограф; 7 — датчик; 8 — опорная плита; 9 — крышка автоклава.



ей). Для хрупких материалов эти два слагаемых сопоставимы, тогда как для пластичных второй член на порядок больше первого. Энергия разрушения зависит от адсорбционной активности жидких или газообразных сред, которые подводятся к вершинам трещины. Эта активность может быть определена исследованием изменения P_k^2/l_k , так как в формуле, определяющей γ , первый множитель $\frac{1 - \nu^2}{\pi E h^2}$ является постоянным для данного эксперимента.

Для проведения опытов можно рекомендовать конструкцию специальной установки, описанной в работе [215], позволяющей определять энергию разрушения на пластинах из квазихрупкого материала в вакууме, газовых и жидких средах.

Значительную сложность представляют эксперименты, проводимые на образцах с предварительно созданными трещинами при

высоких температурах и давлениях. В качестве примера удачного конструктивного решения методических трудностей при испытании таких образцов можно привести конструкцию приспособления, помещаемого в автоклав (рис. 18) [281]. Образец 1 нагружается при помощи штока 2, гайки 3 и тарированной пружины 4 до требуемого значения коэффициента интенсивности напряженности в вершине трещины. Величина раскрытия фиксируется посредством штока 5, пантографа 6, датчика 7 и регистрирующего прибора.

3. МЕТОДЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Потенциостатические исследования. Поверхность металла в электролите приобретает электрический заряд, противоположный по знаку заряду слоя раствора, прилегающего к металлу, в результате чего образуется двойной электрический слой, в котором возникает скачок потенциала $\epsilon_{д.с}$ (рис. 19) [16, 71, 106, 198, 222]. В большинстве случаев $\epsilon_{д.с}$ не является просто межфазной разностью

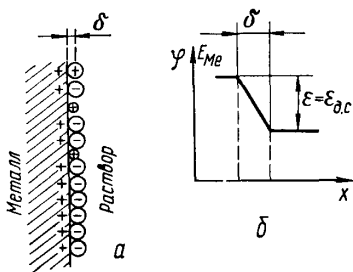


Рис. 19. Схема строения двойного электрического слоя (а) и распределение потенциала в нем (б).

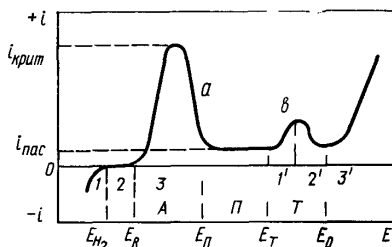


Рис. 20. Схематическое изображение потенциостатической кривой.

потенциалов, так как на поверхности металла образуются фазовые пленки, обладающие зачастую свойствами полупроводников, а также в силу других факторов. Например, причиной сложного строения двойного слоя может быть тепловое движение либо специфическая адсорбция поверхностно-активных ионов. В первом случае ионы в растворе распределяются относительно поверхности металла диффузно — с убывающей при удалении от поверхности металла объемной плотностью заряда. Во втором случае слой состоит из трех частей: специфически адсорбированных ионов, слоя катионов и размытой диффузной части жидкостной обкладки. Поэтому в экспериментальной практике измеряют разность потенциалов E между исследуемым электродом (исследуемый металл) и электродом сравнения: $E = \epsilon_{д.с} - \epsilon_{д.с} + \text{const}$ (где $\epsilon_{д.с}$ — скачок потенциала в двойном слое на электроде сравнения, а const включает неизвестные разности потенциалов в измерительной цепи).

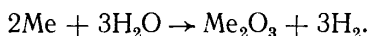
Измерение величины электродного потенциала металла в конкретных условиях и изучение электродных процессов в широком интер-

вале потенциалов позволяет определить его поведение в рабочем электролите и вероятность протекания электрохимических процессов при изменении условий эксплуатации.

Предметом особого внимания является установление границ устойчивого пассивного состояния металла. В этом отношении ценную информацию дает потенциостатический метод снятия поляризационных кривых [166, 221]. Сущность данного метода состоит в измерении плотности тока в зависимости от определенного значения потенциала. Измеряемая при каждом потенциале плотность тока представляет собой алгебраическую сумму скоростей всех протекающих в данных условиях анодных и катодных реакций.

В общем случае потенциостатическая кривая разделяется на три области (рис. 20): A — активная область, P — область пассивации, T — область транспассивации. На активной части кривой выделяют участки выделения водорода (I), невосприимчивости (2) и коррозии в активном состоянии (3). Область транспассивности разделяется на участки коррозии (I'), вторичной пассивности ($2'$) и выделения кислорода ($3'$). Выделение водорода на металле происходит при потенциалах, более отрицательных E_{H_2} , смещение потенциала положительнее E_R вызывает анодное растворение металла вплоть до потенциала E_P , характеризующегося критической плотностью тока пассивации. В интервале потенциалов E_{H_2} и E_R находится участок невосприимчивости, ширина которого очень важна при коррозии металла в активной области. При значительном удалении E_{H_2} и E_R процесс водородной деполяризации будет происходить при столь отрицательных потенциалах, что анодное растворение металла будет ограничено. Такой процесс характерен, например, для сталей с повышенным содержанием никеля. Значение E_{H_2} определяется перенапряжением водорода на металле, которое в сильной степени зависит от примесей в металле и растворе, а также от других факторов. Если участок невосприимчивости отсутствует или мал, как, например, для хромистых или хромомарганцовистых сталей, металл не обладает хорошей коррозионной стойкостью в активной области. Особо важными при характеристике электрохимического поведения металла являются область пассивации (E_P — E_T) и величина критической пассивационной плотности тока. Чем отрицательнее потенциал пассивации, тем более благоприятные условия создаются для защиты металла от коррозии, так как его пассивация может происходить в средах с относительно низким редокс-потенциалом. Широкая область пассивации в большей степени гарантирует сохранение пассивности в изменяющихся условиях. Кроме того, состояние пассивности тем более стабильно, чем ниже значение тока коррозии в состоянии пассивности. Измерение значения этого тока затруднено из-за достижения им низких значений и медленной его стабилизации. Практически состояние пассивности в значительной степени определяется наличием окислителя (например, растворенного кислорода). В ряде случаев (например, железо в растворах кислот) пассивация металла не происходит из-за высокой критиче-

ской плотности тока пассивации. Если же металл (например, стали, содержащие выше 25% хрома) имеет достаточно низкий ток пассивации, то его пассивация возможна даже в воде, которая сама будет являться окислителем:



Транспассивная область обычно исследуется в меньшей степени, так как в практике сталь очень редко находится при столь высоких положительных потенциалах. Участок вторичной пассивности 2 обуславливается адсорбцией кислорода, а начало его выделения в газообразной форме наблюдается на участке 3. В данных состояниях сталь может находиться только под воздействием внешней поляризации. Определение характера кривой $i - E$, измерение потенциала коррозии стали в кинетике и установление интервала электродных потенциалов, в котором сталь подвержена коррозионному растрескиванию в конкретных условиях эксплуатации, дает возможность предупреждать его соответствующими мерами. Особое значение уделяется определению участков неустойчивого активно-пассивного состояния, так как в ряде электролитов процесс коррозионного растрескивания связан с избирательным анодным растворением напряженного металла при образовании пассивных слоев на подавляющей части поверхности (например, участок a при работе углеродистых сталей в щелочных средах и b — при эксплуатации нержавеющей хромоникелевых мартенситных сталей в хлоридных средах) (см. рис. 20).

Для проведения потенциостатических и гальваностатических исследований используются электронные потенциостаты, позволяющие поддерживать постоянным потенциал (ток). При этом ток (потенциал) будет являться функцией потенциала (тока). Можно также изменять по линейному закону один из параметров, проводя запись функциональной зависимости $E = f(i)$ или $i = f(E)$ (метод сканирования). Потенциостаты используются также для проведения испытаний металлов на склонность к коррозионному растрескиванию при определенных значениях электродных потенциалов. В схему поляризационных измерений (см. рис. 4, θ) входит рабочий электрод (исследуемый металл), вспомогательный электрод, в качестве которого рекомендуется использовать платину, и электрод сравнения, тип которого выбирается в зависимости от вида электролита.

Отечественной промышленностью выпускаются два вида электронных потенциостатов: П-5827 (П-5827М) и П-5848, укомплектованных электронным потенциометром КСП-4 или двухкоординатным самописцем ПДС-021. В качестве приборов для измерения поляризующего тока используются попарно миллиамперметры М-82 и М-104 или М-82 и М-95. В качестве самописцев или миллиамперметров можно применить другие аналогичные приборы.

Полученные зависимости $E - i$ строят в полулогарифмических координатах $E - \lg i$, поскольку изменение значений тока проис-

ходит на несколько порядков. Для автоматической записи данных в таких координатах рекомендуется применять логарифматор (ЛЭ-1 или ЛПВ) в комплекте с обычным автоматическим потенциометром. Однако следует учитывать, что в данном случае точность записи значений тока будет значительно ниже, чем при использовании стрелочных приборов. Электрохимические ячейки типа ЯСЭ-1 входят как комплектующие потенциостатов.

В качестве электродов сравнения в зависимости от характера электролита используются следующие электроды: для нейтральных сред и растворов с ионами хлора — каломельный (система $\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$) и хлорсеребряный ($\text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag}$), для кислых сред — ртутно-сульфатный ($\text{SO}_4^{2-} | \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}$), для щелочных — ртутно-окисный ($\text{OH}^- | \text{HgO}, \text{Hg}$). Это все электроды второго рода — полые элементы из металла, покрытого слоем труднорастворимого соединения этого металла, погруженного в раствор, содержащий тот же анион, что и труднорастворимое соединение электродного металла [16]. В зависимости от характера среды и специфики эксперимента могут использоваться и другие типы электродов сравнения. Все электроды сравнения обладают практически постоянным значением $E_{\text{д.с.}}$, величина которого определена по отношению к нормальному водородному электроду. Эти же типы электродов сравнения применяются при измерениях потенциалов коррозии металлов. В качестве регистрирующих приборов используются самопишущие милливольтметры (Н-373 или другой модели), либо измерение осуществляется компенсационным методом с помощью потенциометров типа Р-307 или другого типа.

Оригинальный метод лабораторных испытаний высоколегированных сталей в хлоридных растворах предложен в [439]. Метод основан на разделении анода (находящегося под напряжением образца с ограниченной зоной соприкосновения с рабочим раствором) от ненапряженного катода, изготовленного из того же материала, что и образец. Таким образом, удается частично воспроизвести, правда, в макрообъеме состоянии локального анодного участка поверхности стали, подвергающейся коррозионному растрескиванию в хлоридном растворе. По данному методу можно определять изменение во времени электродного потенциала, проводить испытания в потенциостатических условиях в широком диапазоне потенциалов, так как небольшая площадь анода позволяет использовать серийные потенциостаты без опасности их перегрузки, а также снимать

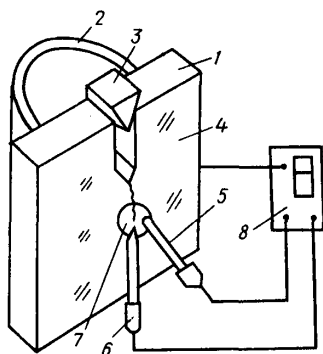


Рис. 21. Схема измерений pH в вершине развивающейся трещины:

1 — образец; 2 — ванна с электролитом; 3 — клин; 4 — водонепроницаемая пленка; 5 — стеклянный электрод; 6 — электрод сравнения; 7 — линза; 8 — pH-метр или потенциостат.

Оригинальный метод лабораторных испытаний высоколегированных сталей в хлоридных растворах предложен в [439]. Метод основан на разделении анода (находящегося под напряжением образца с ограниченной зоной соприкосновения с рабочим раствором) от ненапряженного катода, изготовленного из того же материала, что и образец. Таким образом, удается частично воспроизвести, правда, в макрообъеме состоянии локального анодного участка поверхности стали, подвергающейся коррозионному растрескиванию в хлоридном растворе. По данному методу можно определять изменение во времени электродного потенциала, проводить испытания в потенциостатических условиях в широком диапазоне потенциалов, так как небольшая площадь анода позволяет использовать серийные потенциостаты без опасности их перегрузки, а также снимать

потенциостатические кривые образцов при любом уровне растягивающих напряжений. Такой метод может использоваться и при исследованиях других систем металл — раствор.

Исследование электрохимических условий в вершине коррозионной трещины. Первые исследования рН раствора в вершине коррозионной трещины [274] позволили осветить электрохимические условия, благоприятствующие развитию коррозионных трещин, когда глубина их развития превышает критическую, т. е. когда процесс в вершине трещины почти не контролируется условиями, при которых находится поверхность металла. В данной работе предложен простой метод: в пластину с надрезом впрессовывается клин, что создаст напряжения в металле, достаточные для инициирования трещины при ее погружении в рабочий раствор. После подрастания коррозионной трещины пластина замораживается в жидком азоте и раскалывается. Анализ химического состава раствора и определение рН производится на берегах трещины по всей ее длине.

В более совершенном виде (рис. 21) метод может применяться для изучения электрохимических процессов, происходящих при развитии трещин в металлах, погруженных в жидкие среды, а также для изучения влияния на рН в вершине трещины ряда факторов: внешней поляризации, ингибиторов и стимуляторов коррозионного растрескивания, элементов, входящих в состав сплава, и др. [420].

4. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПРОНИКНОВЕНИЯ ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ МЕТАЛЛ

При коррозионно-механических исследованиях часто необходимо определять диффузию водорода в металлах [28, 107, 154, 350]. В этом отношении наиболее простым и удобным является электрохимический метод измерения интенсивности проникновения водорода через металлические мембраны. Интенсивность проницаемости водорода фиксируется по скорости изменения электродного потенциала или тока запассивированной стороны металлической мембраны (толщиной 0,5—3 мм) при диффузии через нее водорода со стороны коррозионной ячейки. В качестве пассивирующего раствора используются, например, для углеродистых и низколегированных сталей растворы следующих составов: насыщенный раствор $K_2Cr_2O_7$ [154]; электролит, состоящий из 80 мл 1%-ного раствора $NaNO_2$ и 50 мл насыщенного раствора $K_2Cr_2O_7$ при работе аппаратуры по схеме рис. 22, а [28] либо 1-н. $NaOH$ при работе по схеме рис. 22, б [350]. В зависимости от испытуемого сплава и других условий эксперимента состав пассивирующего раствора может изменяться. Пассивация производится до полной стабилизации электродного потенциала, которая наступает через несколько десятков часов. Принципиально схема аппаратуры состоит из рабочего образца, пассивационной ячейки, электрода сравнения (вспомогательного электрода и электрода сравнения при работе по схеме рис. 22, б) и регистрирующего прибора. Авторы данной монографии при определении интенсивности

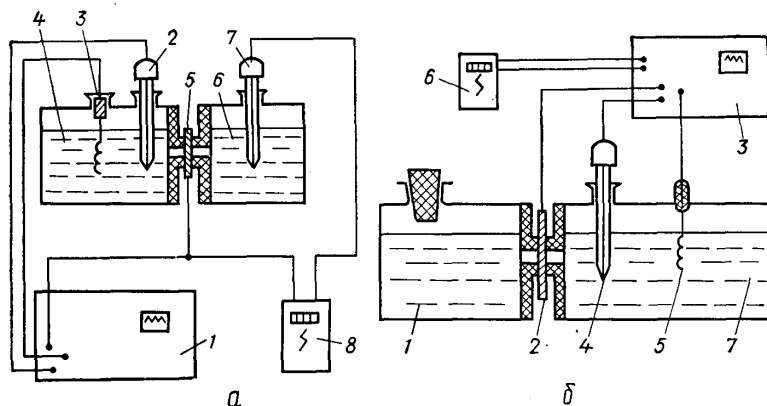


Рис. 22. Схемы для испытания на проникновение водорода через металлические мембраны:

а) 1 — электронный потенциостат; 2 — окисно-ртутный электрод сравнения; 3 — вспомогательный платиновый электрод; 4 — коррозионная ячейка; 5 — образец (рабочий электрод); 6 — пассивационная ячейка; 7 — каломельный электрод; 8 — самопишущий милливольтметр; б) 1 — коррозионная ячейка; 2 — образец; 3 — электронный потенциостат; 4 — электрод сравнения; 5 — вспомогательный электрод; 6 — самопишущий электронный микроамперметр; 7 — пассивационная ячейка.

проникновения водорода через мембрану, выделяющегося в результате воздействия щелочного раствора на ее рабочую поверхность, применяли схему рис. 22, а. Ячейки термостатировали при 100°C в водяной бане специальной конструкции [28]. В работах [155, 196] термостатирование производится воздушным термостатом. В работе [196] электрохимический метод определения проникновения водорода используется для исследований образцов, находящихся под действием статического растяжения. Образец в виде плоской пластинки устанавливается в захватах рычажной установки и нагружается одноосным статическим растягивающим усилием, а электрохимические ячейки укрепляются с двух сторон образца. Данная система может быть использована с незначительными изменениями для изучения интенсивности проникновения водорода из коррозионной среды в цилиндрический образец.

Интенсивность проникновения водорода определяется по данному методу как количество водорода, окисленного на единичной поверхности образца в единицу времени. Коэффициент диффузии D подсчитывается, исходя из толщины образца L , мм, и времени «затержки»

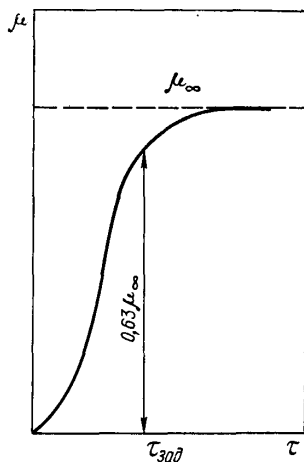


Рис. 23. Кривая проницаемости водорода через металлическую мембрану.

τ , сек, определяемого из графика зависимости μ , a/cm^2 — τ , сек, или E , мв — τ , сек, запись которых производится автоматически самописцем (рис. 23): $D = \frac{L^2}{6\tau_{зад}}$. В качестве времени задержки принят период времени, необходимый для достижения $0,63 \mu_{\infty}$ [295, 350].

Описанный метод позволяет проводить испытания при температурах, не превышающих температуру кипения электролита в рабочей ячейке. Метод широко используется при испытаниях в кислых, щелочных средах и в растворах, насыщаемых сероводородом. К существенным недостаткам метода можно отнести то, что его нельзя использовать при повышенных температурах, а сравнение диффузионного проникновения различных металлов затруднительно в результате различной интенсивности выделения водорода на коррозионной стороне мембраны, что обуславливает и различие в интенсивности его проникновения.

В некоторых случаях целесообразнее использовать системы, в которых интенсивность проницаемости водорода фиксируется по изменению давления в вакуумной системе в результате прохождения водорода через металлический образец со стороны рабочей ячейки.

5. МЕТОДЫ ФИЗИЧЕСКОГО АНАЛИЗА В ИЗУЧЕНИИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МЕТАЛЛА

Краткие сведения о методах физического анализа. В настоящее время для исследования поверхностных слоев металлов, в особенности пленок, образующихся на поверхности под воздействием различных сред, и распределения элементов в матрице металла широко применяются современные способы физического анализа [22, 27, 73, 83, 113, 233, 251, 314]: автордиография, Оже-спектроскопия, ионное зондирование, дифракция медленных электронов, рентгено-спектральный локальный анализ элементного состава по первичным рентгеновским спектрам, метод измерения контактной разности потенциалов и др. В последние годы интенсивно начали развиваться методы локального анализа, связанные с использованием принципов масс-спектроскопии, т. е. основанные на изучении спектра масс атомов элементов, «выбитых» из микроскопического объема образца. Очень перспективно использование метода электронной спектроскопии высокого разрешения — метода ЭСХА [83], обладающего хорошей локальностью по глубине 20—40 Å, но невысокой поверхностной локальностью (около 1000—5000 мкм).

Локальный рентгеноспектральный анализ элементного состава в микрообъемах вещества проводится микроанализаторами, в которых возбуждение рентгеновских спектров осуществляется острофокусированным электронным пучком — электронным зондом. Анализ можно проводить на все элементы периодической системы, начиная с лития. Объемная локальность метода 0,3—0,1 мкм³, локальная чувствительность 10^{-12} — 10^{-16} г.

Высокой локальностью по глубине (30—50 Å) и по площади

(1—2 *мкм*) обладает метод эмиссии вторичных ионов. Недавно созданы промышленные установки для анализа поверхностного слоя толщиной 5 Å методом рассеяния первичных ионов.

На описании некоторых методов (Оже-электронной спектроскопии, автордиографии, измерения контактной разности потенциалов), не нашедших достаточного развития при коррозионных исследованиях, авторы считают целесообразным остановиться более подробно.

Автордиография. Метод меченых атомов, включая автордиографию, можно считать одним из первых физических методов локального анализа. Он может в некоторых случаях обеспечить довольно высокую чувствительность. Например, в работе [251] сообщается о результатах анализа бора в железе при исследовании двух микрометровых участков для концентраций $10^{-4}\%$. Даже при очень малом содержании элемента в сплаве на пленке получается весьма заметная область почернения из-за рассеивания излучения во всех направлениях от места локализации радиоактивного вещества. Например, при определении радиоактивных элементов в железе зона расположения первых будет уже примерно на длину пробега лучей (около 10^{-3} *мкм*). В качестве экспонируемого материала используется ядерная пленка, контактирующая с образцом. Время экспозиции выбирается в зависимости от исследуемого объекта. Например, при исследовании распределения углерода в стали путем введения радиоактивного изотопа углерода C^{14} выдержка составляла 5—25 дней [96]. Для увеличения автордиограмм применяются микроскопы проходящего света.

Оже-электронная спектроскопия. Оже-спектроскопия — один из прогрессивных методов исследования поверхности слоев твердых материалов толщиной до нескольких тысяч ангстрем (около 2500 Å) без разрушения образцов. Метод основан на облучении исследуемого объекта электронным лучом низкой энергии (обычно от 1 до 3 *кэв*) и анализе энергоспектра вторичных электронов $N(E)$, излученных в результате эффекта Оже и обладающих энергией, характерной только для атомов данного элемента. Типичная схема Оже-процесса, который имеет место, когда поверхностный атом ионизируется с характерным излучением при создании вакансии в *K*-уровне, показана на рис. 24. Этот метод анализа наиболее чувствителен при определении легких элементов, когда выход характеристического рентгеновского излучения очень мал, а следовательно, и чувствительность рентгеновского анализа низкая. Использование Оже-электронной спектроскопии может в значительной степени осветить процессы адсорбции на твердой поверхности, образование фазовых поверхностных пленок под воздействием сред и т. д. По мнению авторов данной

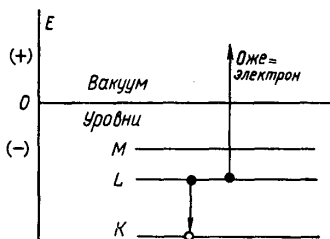


Рис. 24. Диаграмма энергоспектров, описывающая *KLL* Оже-переход.

монографии, этот метод в сочетании с электрохимическими традиционными опытами на коррозионное растрескивание и фраттографическими исследованиями на сканирующем микроскопе помогут изучить ряд аспектов механизма коррозионного растрескивания, до настоящего времени недоступных для изучения.

Контактная разность потенциалов (определение работы выхода). Данный метод в течение нескольких десятков лет используется физиками для изучения электронного строения металлов и особо широкое применение нашел в электровакуумной промышленности для

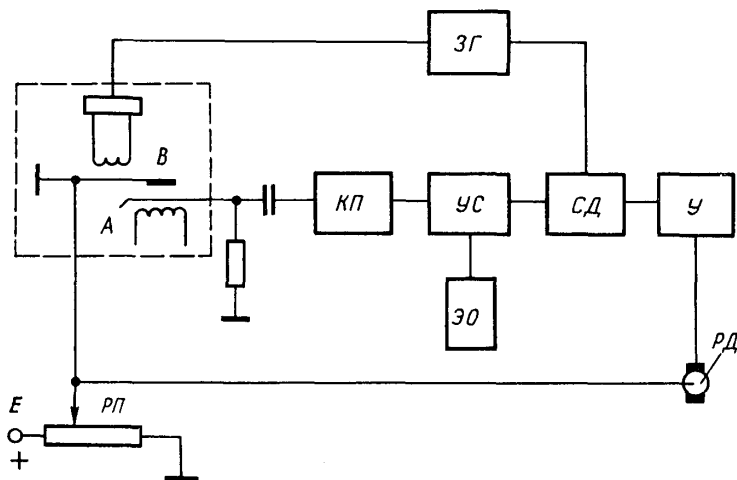


Рис. 25. Функциональная схема установки для измерения КРП: А — исследуемый проводник; В — динамический конденсатор (золотая пластинка-образец); КР — катодный повторитель; ЗГ — звуковой генератор; УС — селективный усилитель; СД — синхронный детектор; У — усилитель электронного потенциометра; ЭО — электроннолучевой осциллограф; РД — реверсивный электродвигатель электронного потенциометра (РД-0,9); РП — реохорд потенциометра.

разработки долговечных и эффективно работающих катодов. В последнее время возросло количество исследований, в которых работа выхода используется для изучения поверхности твердого тела, так как она очень чувствительна к условиям на поверхности. Например, при адсорбции разница значений работы выхода до и после адсорбции, называемая поверхностным потенциалом, непосредственно связана с дипольным моментом адсорбции [174]. Аналогично изменяется эмиссия электронов в случае образования фазовых пленок на поверхности, изменения ее структурного и напряженного состояния, диффузионных процессов в металле.

Контактная разность потенциалов (КРП) между проводниками А и В равна: $V_{AB} = \phi_B - \phi_A$, где ϕ_A и ϕ_B — истинные значения работы выхода проводников А и В, находящихся в электрическом контакте при одинаковых температурах.

Наиболее рациональным при исследованиях поверхностных явлений на проводниках в лабораториях коррозионистов авторы дан-

ной книги считают метод Кельвина (метод динамического конденсатора) [113, 174, 233]. Обычно используют плоский конденсатор из исследуемого проводника A и эталонной пластинки B , покрытой золотом (рис. 25). Последняя периодически колеблется относительно другой, в результате чего происходит изменение емкости C . Заряд конденсатора между пластинами при отсутствии внешнего напряжения в результате КРП: $Q = C\bar{V}_{AB}$. Путем подбора компенсирующего напряжения V_E можно добиться нулевого показания измерительного прибора и таким образом определить КРП проводников A и B : $\bar{V}_{AB} = -V_E$. Данный метод после ряда усовершенствований стал надежным и точным при определении КРП на весьма ограниченных поверхностях, хотя дает осредненные по всей поверхности значения работы выхода. Одна из возможных блок-схем установки КРП приведена на рис. 25 [113]. Полезный сигнал с динамического конденсатора, снимаемый с образца A , подается через катодный повторитель на вход селективного усилителя и после усиления поступает на синхронный детектор и электроннолучевой осциллограф. Последний предназначен для визуального контроля автокомпенсации полезного сигнала и контроля работы системы динамический конденсатор — селективный усилитель. При совпадении частот полезного и опорного сигналов на выходе синхронного детектора появляется постоянная составляющая, пропорциональная величине полезного сигнала. Самописец регистрирует не истинную величину КРП, а пропорциональную. Компенсирующее напряжение, снимаемое с реохорда самописца, по цепи обратной связи подается на вибрационную пластину динамического конденсатора для компенсации полезного сигнала КРП.

В более простых вариантах схем не используются синхронный детектор и самопишущий прибор, а измерения производятся только с помощью электроннолучевого осциллографа.

6. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НА СКЛОННОСТЬ СТАЛЕЙ К КОРРОЗИОННОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ

Коррозионное растрескивание сталей связано с гетерогенностью микро- и субструктуры — наличием границ зерен, дислокаций, инородных включений и атомов внедрения и т. д. Простые эксперименты, проведенные на монокристаллах железа (усах), подтвердили, что, например, в нитратных растворах только поликристаллические образцы склонны к коррозионному растрескиванию [304]. В большинстве коррозионных сред коррозионные трещины развиваются межкристаллитно, и только в некоторых случаях — транскристаллитно (например, при коррозионном растрескивании аустенитных нержавеющей сталей в хлоридных растворах). В сталях мартенситных структур распространение коррозионных трещин идет главным образом по границам бывших зерен аустенита. Следовательно, необходимо тщательное изучение процессов, про-

исходящих на границах кристаллитов при различных обработках металлов — плавке, технологических нагревах и холодной обработке, сварке. Часто даже незначительные загрязнения границ зерен, скопление атомов внедрения, повышенное скопление дислокаций или другие явления делают сталь чувствительной к коррозионному растрескиванию. Поликристаллическое строение металла происходит в результате первичной кристаллизации, начинающейся с образования многочисленных кристаллических зародышей. Правильная кристаллическая форма кристаллов нарушается при их столкновении в процессе кристаллизации слитка, что приводит к образованию различных по форме, размеру и ориентации зерен сплава, которые часто отличаются и по химическому составу. Поскольку кристаллографическая ориентация соседних зерен различная, переходная зона между ними отличается повышенной энергией по сравнению с матрицей зерна. Поэтому и энергия активации различных физико-химических процессов на границах зерен может быть меньше, чем в матрице. По межграницным областям легче происходят диффузия, выделение вторичных фаз, электрохимическая коррозия и другие процессы, способствующие зарождению и распространению трещин при коррозионном растрескивании. Границы зерен являются препятствиями для движущихся дислокаций, что вызывает их скопление в приповерхностном слое кристаллитов. Во всех случаях перечисленные факторы обуславливают наличие в пограничных слоях остаточных напряжений, весьма отличающихся по величине и знаку для различных зерен.

При термической обработке или сварке сталей склонность их к коррозионному растрескиванию зависит от фазовых и структурных превращений, происходящих в системе Fe — С. Например, как будет показано дальше более детально, на чувствительность сталей к коррозионному растрескиванию, особенно в наводороживающих средах, сильное влияние оказывают превращения, происходящие при отпуске закаленных изделий. В частности, отпуск при температурах 150—400° С (в зависимости от химического состава стали), обуславливающий образование отпущенного мартенсита — пересыщенного углеродом α -железа с включениями ϵ -карбида, вызывает резкое снижение длительной коррозионной прочности углеродистых и легированных сталей в растворах кислот, щелочи, сероводорода. А отпуск при более низких и более высоких температурах увеличивает их стойкость.

Сложные структурные и фазовые превращения, происходящие при сварке сталей, даже иммунитетных к коррозионному растрескиванию, часто вызывают разрушение сварных конструкций. Особую опасность представляет сварка высокопрочных сталей. Поэтому исследование стойкости сварных соединений, работающих в агрессивных средах, является важной задачей.

По мнению авторов монографии, в исследованиях, посвященных коррозионному растрескиванию, пока недостаточно уделяется внимание изучению роли других фаз в данном процессе, в частности

роли неметаллических включений. Образование неметаллических включений происходит в процессе кристаллизации стали, когда непрерывно выделяются соединения кислорода, азота и серы с различными компонентами сплава — раскислителями, легирующими элементами, α -железом. Основные типы неметаллических включений в сталях — сульфиды, оксиды и нитриды (примерно по снижению удельного содержания их в мартееновской и электростали). В большинстве случаев они находятся в виде сложных соединений — оксисульфидов, шпинелей и т. д. Тугоплавкие кристаллические взвеси оксидов алюминия, титана и в меньшей степени кремния, образующиеся на ранней стадии кристаллизации, являются центрами кристаллизации (модифицирование II рода) и обеспечивают получение кристаллитов меньших размеров. По мере дальнейшего остывания расплава проявляется воздействие пленочных оксидов и нитридов, которые, располагаясь по границам кристаллитов, препятствуют их росту (модифицирование I рода) [146]. Следует отметить, что скорость зарождения неметаллических включений значительно выше в малоуглеродистых сталях, чем в сталях с большим содержанием углерода [55]. Хотя объемное содержание неметаллических включений в стали обычно не превышает 0,1%, поверхность контакта их с металлом значительная. Например, в случае тонких пленочных включений она может достигать 10 мм^2 в 1 мм^3 металла [51]. По данным [253], на тонну стали приходится около 2 м^2 поверхности контакта металл — включение. Влияние неметаллических включений на свойства стали зависит от их формы, размера, физических и химических свойств, распределения и ориентации по отношению к приложенному напряжению, изменения свойств металла вокруг включения, природы и величины приложенных и остаточных напряжений. В пластичных сталях величина растягивающих напряжений, возникающих в окрестностях включений, достигает $35\text{—}50 \text{ кг/мм}^2$, с повышением прочности стали их значения возрастают. Помимо роли как концентраторов напряжений, включения могут влиять на коррозионно-механические свойства стали посредством других факторов. Во-первых, в коррозионно-активной среде они обуславливают протекание локальной электрохимической коррозии, при этом включения являются микроатомами, а металл в их окрестности подвергается анодному растравливанию. Вблизи неметаллических включений образуются питтинги, около которых в ряде случаев инициируются коррозионные трещины [104, 145, 418]. Во-вторых, неметаллические включения при работе металла в наводороживающих средах являются коллекторами водорода и местами интенсивного проникновения водорода в металл, а сульфидные и оксидные включения склонны к охрупчиванию и разрушению при продолжительном воздействии на них водорода [145, 272, 300]. Эванс и другие исследователи [272, 300] экспериментально показали, что основная роль неметаллических включений (SiO_2 , Al_2O_3 , MnS) сводится только к образованию пустот на границе раздела матрица — включение, которые являются коллекторами молизуемого водо-

рода. В данном случае важное значение имеет природа включения — хрупкие силикаты и глинозем разрушаются в процессе термомеханической обработки, увеличивая количество «ловушек», тогда как пластичные сульфиды способны деформироваться без нарушения поверхности раздела. В-третьих, такие элементы, как S, As, Sb и другие, выделяясь из твердого раствора на границах включений и по границам зерен, стимулируют наводороживание металла [156, 200]. Включения могут быть также источниками комплексных ионов-ядов (например, металлогалоидных), сорбирующихся на ступеньках скольжения, что изменяет характер растворения металла из общего на локальный с образованием питтингов [145]. Действие ядов проявляется достаточно сильно даже при концентрациях порядка 10^{-6} . Наличие в стали пластичных, хорошо деформируемых при прокатке неметаллических включений (в первую очередь, $\text{FeS} \cdot \text{MnS}$ и MnS) обуславливает получение строчечной структуры, характеризующейся сильно выраженной анизотропией коррозионно-механических свойств. Форму включений почти не удается изменить последующей термической обработкой. В [386] и в более ранних работах было установлено, что некоторые сульфидные включения в низколегированной стали действуют как инициаторы образования коррозионных трещин, тогда как другие включения не влияют на этот процесс. Однако автор [386] показал, что возникновение трещин связано в основном с расположением определенных неметаллических включений, а по мере роста трещины становятся межкристаллитными.

АДСОРБЦИОННОЕ СНИЖЕНИЕ ПРОЧНОСТИ

1. ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Адсорбция на поверхности твердых тел поверхностно-активных веществ из окружающей среды (жидкой, газообразной) вызывает понижение их поверхностной энергии и облегчает их деформацию и разрушение в процессе нагружения (эффект Ребиндера) [131, 133, 187]. Различают внешний и внутренний адсорбционные эффекты [237]. Первый вызывается адсорбцией поверхностно-активных веществ на внешних поверхностях деформируемого тела и обуславливает (рис. 26) его пластифицирование (понижение предела текучести p_0 и коэффициента упрочнения $\lambda = dp/d\varepsilon$, где p — напряжение; ε — деформация). Механизм явления заключается в облегчении выхода дислокаций на поверхность деформируемого тела вследствие понижения его поверхностной энергии при адсорбции поверхностно-активных веществ.

Внутренний адсорбционный эффект вызывается адсорбцией поверхностно-активных веществ на внутренних поверхностях (например, зародившихся микротрещинах), проникновение к которым происходит путем поверхностной диффузии по границам зерен и другим дефектам структуры. Значительное ослабление межатомных связей в вершине трещины деформируемого материала может облегчить их разрыв, т. е. способствовать охрупчиванию материала и облегчению развития трещины.

Охрупчивание обычно вызывается сильными адсорбционно-активными средами, например расплавленными легкоплавкими металлами. Так, расплавленное олово сильно охрупчивает цинк и кадмий, углеродистые стали, ртуть — цинк и олово, галлий — цинк, кадмий и олово. Относительно слабые поверхностно-активные вещества (например, различные спирты) облегчают разрушение главным образом хрупких материалов, например закаленных высокоуглеродистых сталей. Адсорбция этих веществ на поверхностях высокопластичных материалов обуславливает их пластифицирование.

Наиболее глубоко адсорбционное понижение прочности различных металлов исследовано в работах П. А. Ребиндера, Г. В. Карпенко, Е. Д. Шукина и В. И. Никитина. Ими убедительно показано, что облегчение деформации и разрушения твердых тел при адсорбции

поверхностно-активных веществ вызывается снижением поверхностной энергии (ослаблением атомных связей твердого тела).

Необходимо отметить попытки объяснения эффекта Ребиндера другими причинами. Иногда облегчение деформации металлов под воздействием органических поверхностно-активных веществ обуславливается проникновением молекул поверхностно-активных веществ через окисную пленку, разрыхлением ее, а также уменьшением сцепления с поверхностью металла. Однако указанная гипотеза противоречит экспериментальным данным. Так, понижение прочности под воздействием поверхностно-активных веществ наблюдалось

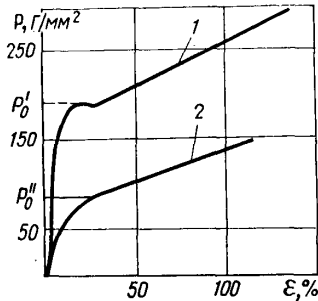


Рис. 26. Зависимость напряжения p от деформации ϵ монокристаллов олова в чистом вазелиновом масле (1), в 0,2%-ном растворе олеиновой кислоты и вазелиновом масле (2) (p_0 — предел текучести).

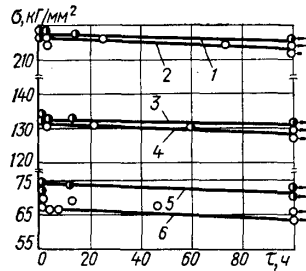


Рис. 27. Длительная статическая прочность гладких образцов (1, 2), с концентраторами напряжений (3, 4) и с кольцевыми трещинами (5, 6) из закаленной стали 40X при испытании в воздухе (1, 3, 5) и в обезвоженном бутиловом спирте (2, 4, 6).

на металлах и после удаления поверхностных окисных пленок [28], а также на поликристаллах золота [390], на поверхности которого фазовые окисные пленки отсутствуют. Наблюдавшееся облегчение развития трещины под воздействием спиртов [28] вызывалось взаимодействием их с ювенильной поверхностью металла, образующейся при непрерывном развитии трещины. При наличии же в вершине трещины окисной пленки эффект понижения прочности под воздействием спиртов уменьшался.

Крамер [351] объясняет снижение прочности металла под воздействием поверхностно-активных веществ растворением наиболее активированных участков поверхности металла (например, в местах скопления дислокаций) с образованием металлических мыл, а Никольс и Ростокер — адсорбционным [381] или химическим [183] воздействием растворенной в поверхностно-активных веществах влаги.

Для проверки указанных гипотез, а также для выявления основных закономерностей адсорбционного снижения прочности сталей под воздействием органических поверхностно-активных веществ ав-

торами [28] исследованы кратковременная и длительная прочности образцов (с трещинами и без них) из сталей У8А и 40Х, термообработанных на различную прочность в различных поверхностно-активных средах.

До последнего времени не уделялось достаточного внимания исследованию эффекта Ребиндера при статическом нагружении сталей в слабых поверхностно-активных веществах органического происхождения. В работе [99] показано, что при комнатных темпе-

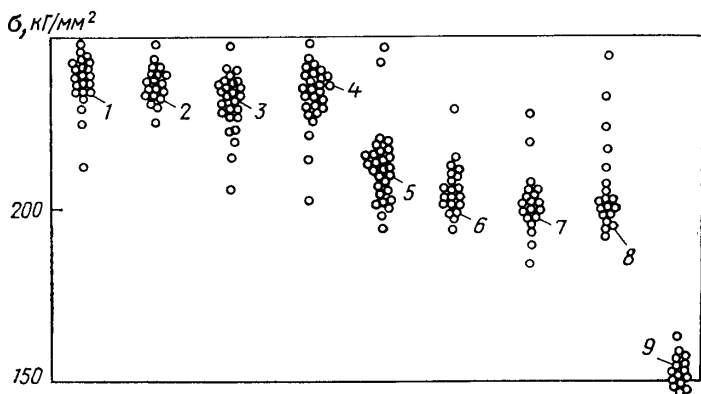


Рис. 28. Влияние среды на предел прочности при изгибе закаленных образцов из стали У8А:

1 — воздух; 2 — масло и масло + окисленный петролатум; 3 — бензол + цетиловый спирт; 4 — бензол + олеиновая кислота; 5 — бутиловый спирт; 6 — дистиллированная вода; 7 — морская вода; 8 — дистиллированная вода + цетилпиридинийхлорид; 9 — 3%-ный раствор серной кислоты.

ратурах под воздействием таких веществ не обнаруживается эффект Ребиндера при статическом нагружении как пластичных, так и хрупких сталей.

Проведенные [28] длительные статические испытания закаленных образцов из стали 40Х в обезвоженных спиртах также не выявили заметного снижения прочности по сравнению с испытанием в сухом воздухе (рис. 27, кривые 1 и 2). Для выяснения вопроса, происходит ли вообще снижение кратковременной статической прочности металла под воздействием поверхностно-активных веществ, были проведены дополнительные эксперименты на закаленной и более хрупкой стали У8А (с повышением хрупкости материала эффект от воздействия поверхностно-активных веществ возрастает). Исследовали возможность проявления эффекта Ребиндера в органических поверхностно-активных и для сравнения в коррозионных средах при кратковременном статическом изгибе стальных пластинок из закаленной от 820° С и отпущенной при 200° С стали У8А ($HRC = 60 \div 63$) при полном их погружении в среду (рис. 28).

Кратковременная прочность на изгиб хрупкой стали снижается как в химически неактивных поверхностно-активных веществах,

так и в коррозионно-активных средах, причем это снижение усиливается от первых ко вторым. Аналогичными экспериментами, проведенными на таких же образцах, но отпущенных при более высоких температурах ($HRC = 50$), не обнаружено снижения их прочности под воздействием органических поверхностно-активных веществ. Следовательно, эффект Ребиндера зависит от хрупкости стали и, возможно, вида деформации и, в частности, может проявляться при изгибе в слабых поверхностно-активных веществах поликристаллических образцов из закаленных хрупких сталей.

Различие в воздействии поверхностно-активных веществ и коррозионных сред на прочность стали отчетливо обнаруживается при

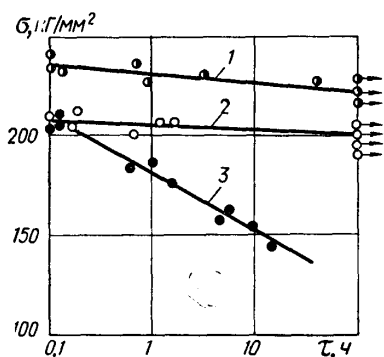


Рис. 29. Длительная прочность (на изгиб) закаленной стали У8А в воздухе (1), в изобутиловом спирте (2), в 42%-ном кипящем растворе $MgCl_2$ (3).

длительном статическом нагружении изгибом образцов из закаленной стали У8А в химически неактивном изобутиловом спирте и в очень активном 42%-ном растворе $MgCl_2$ (рис. 29). В первый момент, когда главным образом проявляется только эффект Ребиндера, снижение прочности в обеих средах примерно одинаково; с увеличением длительности испытания картина изменяется — в спирте снижение прочности невелико, в агрессивной среде с увеличением продолжительности испытаний прочность значительно понижается.

Наиболее отчетливо адсорбционное снижение прочности металла под воздействием сред обнаруживается при наличии в металле дефектов типа трещин [133]. В связи с этим исследован эффект Ребиндера в слабых поверхностно-активных средах и в электролитах по новой методике, разработанной в Физико-механическом институте АН УССР [173]. По этой методике авторами данной монографии исследовано проявление эффекта Ребиндера при развитии трещины в образцах из стали У8А с твердостью соответственно 63—65 и 28—30 в очищенном вазелиновом масле, бензине, ацетоне, спиртах, а также в воде, растворах солей и кислот, расплаве эвтектики Pb — Sn (при $320^\circ C$) и в среде молекулярного водорода. Результаты сравнивались с полученными при исследовании развития трещины в металле в сухом воздухе и вакууме (рис. 30). Как видно из рис. 30, а, слабые, химически неактивные поверхностно-активные вещества вызвали несколько меньшее проявление эффекта Ребиндера, чем дистиллированная вода или вода с ингибиторами (рис. 30, в).

Слабые поверхностно-активные вещества (малохимически активные углеводороды с большими молекулами) вызвали незначительное облегчение развития трещины (рис. 30, б). Те же опыты, но проведенные на мягкой стали У8А, отпущенной после закалки до

$HRC = 28 \div 30$, показали резкое возрастание усилия P_k , при котором трещина начинает расти (испытания в воздухе), и отсутствие влияния большинства сред на рост трещины, т. е. отсутствие проявления эффекта Ребиндера.

Установлено, что инактивное очищенное вазелиновое масло не повлияло на величины критической силы P_k и энергии разрушения по сравнению с испытанием в воздухе или вакууме. Поверхностно-активный этиловый и изобутиловый спирты при температуре $20^\circ C$ снизили энергию разрушения на 15—17%, дистиллированная

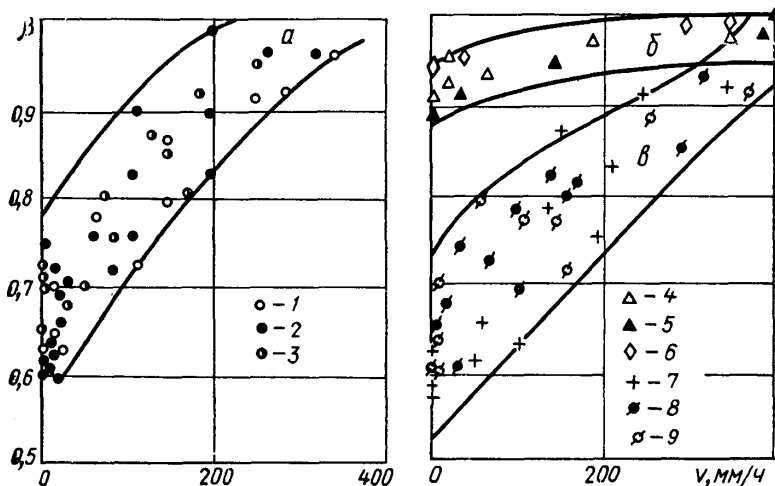


Рис. 30. Изменение коэффициента влияния среды $\beta = P_k^c / P_k^B$ (P_k^B и P_k^c — критическая сила при проведении опыта в воздухе и среде) в зависимости от скорости роста трещины в химически неактивных поверхностно-активных веществах (а), в слабохимически активных углеводородах (б) и в коррозионно-агрессивных средах с ингибиторами (в):

1 — этиловый спирт; 2 — изобутиловый спирт; 3 — гексильовый спирт; 4 — масло МС + окисленный петролатум; 5 — бензол + оленовая кислота; 6 — бензол + масляная кислота; 7 — вода; 8 — вода + сульфано́л; 9 — вода + цетилпиридинийхлорид.

вода — на 25%, а эвтектика Pb — Sn при $320^\circ C$ — на 37% (по отношению к воздуху при той же температуре).

Результаты проведенных опытов подтвердили адсорбционный характер эффекта Ребиндера в слабых поверхностно-активных веществах и показали, что облегчение разрушения (развития трещины) при этом эффекте может наблюдаться на хрупких сталях (вернее, при хрупком разрушении), имеющих высокий предел текучести. Облегчение разрушения пластичных сталей при статическом нагружении их в органических поверхностно-активных веществах и электролитах экспериментально не обнаружено.

В описанных экспериментах применялись обезвоженные спирты, однако в процессе испытаний они контактировали с воздухом лабораторного помещения, и, следовательно, не исключалась

возможность поглощения ими атмосферной влаги. Согласно [381], попадающая в спирты при соприкосновении с воздухом влага вызывает адсорбционное снижение усталостной прочности, а спирты, не контактировавшие с атмосферой, не вызывали снижения прочности сталей.

С учетом сказанного авторами данной монографии проведена дополненная серия экспериментов по выяснению воздействия обезвоженных спиртов на длительную прочность сталей, а также на кинетику развития трещины в условиях отсутствия контакта обезвоженных спиртов в процессе испытаний с атмосферной влагой.

Время до разрушения образцов при длительных испытаниях зависит от продолжительности инкубационного периода зарождения трещины и скорости ее развития до критического размера, после достижения которого происходит конечное разрушение. Для выяснения влияния спиртов на отдельные стадии разрушения, т. е. на зарождение и развитие трещины, испытания проводили на цилиндрических образцах из закаленной стали 40X, гладких, с концентраторами типа V-образной круговой канавки глубиной 1,5 мм и радиусом закругления 0,1 мм, а также с круговой V-образной канавкой и выведенной усталостной трещиной глубиной 0,25 мм. После обезжиривания и обезвоживания (нагрев в вакууме при 200° С, 2 ч) образцов на их рабочую поверхность надевали металлические сильфоны. Герметизация полости — ванночки между поверхностью образца и внутренней поверхностью сильфона — достигалась фторопластовыми или резиновыми уплотнениями. Пость (ванночка) вакуумировалась и заполнялась обезвоженным спиртом.

Обезвоженный изобутиловый спирт практически не снижает длительной прочности гладких образцов и образцов с V-образным концентратором (см. рис. 27, кривые 1, 2 и 3, 4) по сравнению с испытанием в сухом воздухе, т. е. спирты практически не оказывают влияния на прочность образцов без трещин. Некоторое понижение прочности образцов из закаленной и низкоотпущенной стали У8А под воздействием спиртов (см. рис. 28) можно объяснить значительно большей хрупкостью стали У8А (а значит, и большей чувствительностью к воздействию среды) по сравнению со сталью 40X.

Длительная прочность образцов с трещинами под воздействием обезвоженных спиртов снижается на 12—15% по сравнению с испытанием в воздухе (см. рис. 27, кривые 5 и 6). Из рис. 27 видно, что снижение прочности под воздействием спиртов имело место в первые часы испытания.

Для исследования кинетики развития трещины при статическом нагружении пластину из стали У8А с искусственно созданной трещиной помещали в вакуумную камеру разрывной машины и после достижения вакуума $(1-5) \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. фиксировали усилие P_k^s , при котором трещина длиной l_k начинает расти. Начало развития трещины определяли наблюдением за вершиной трещины через вмонтированное в стенку камеры прозрачное оргстекло с

помощью бинокулярного микроскопа. Затем пластинку разгружали и в устье трещины подвели обезвоженный изобутиловый спирт из стеклянного сосуда, размещенного на верхней крышке вакуумной камеры. При последующем нагружении пластины фиксировали усилие P_k^c , вызывающее развитие трещины при одновременном воздействии спирта (рис. 31). В этом случае, как видно из рис. 31, развитие трещины начиналось при значительно меньшем усилии. Примерно одинаковое снижение критического усилия имело место под воздействием спирта, обезвоженного порошком CuSO_4 или CaO . Проведенные опыты показали, что облегчение развития трещины в хрупкой стали вызывается также

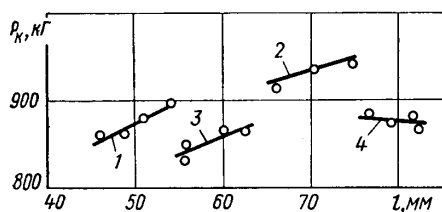


Рис. 31. Зависимость критической силы от длины трещины при испытании пластины в обезвоженном бутиловом спирте:

1, 2 — воздух; 3, 4 — спирт.

очищенными спиртами. При длительных испытаниях развитие трещины при наличии в ее вершине спирта практически прекращалось

при уменьшении нагрузки на 30—35% ($P_k^c = 0,65 \div 0,70 P_k^b$) (рис. 32).

Обезвоженные спирты не вызывают коррозионного растворения ненапряженного металла. Химическая (коррозионная) активность этих спиртов по отношению к стали была проверена при комнатной и повышенной температурах (60° С). Образцы из стали У8А размером $15 \times 15 \times 2$ мм полировали (до блеска) и помещали в стеклянные стаканы со спиртом. Для обезвоживания спиртов их длительное время (150—200 ч) настаивали с безводным порошком сернокислой меди. За время испытания (при 20° С, 6000 ч) не было обнаружено каких-либо следов коррозии или потускнения поверхности стали, что подтверждает инертность спиртов. Однако металл в вершине трещины сильно активизируется приложенными напряжениями, что может вызвать растворение напряженного металла и облегчение развития трещины.

Для выяснения вопроса, вызывается ли облегчение развития трещины под воздействием спиртов растворением активированного напряжениями металла в вершине трещины, как это обычно наблюдается при коррозионном растрескивании, или облегчением

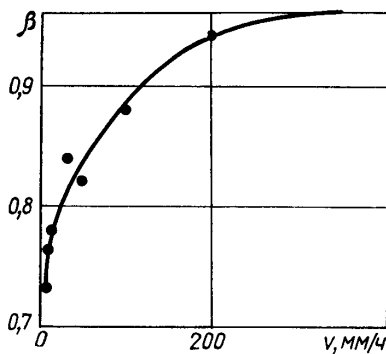


Рис. 32. Кинетика развития трещины в закаленной стали У8А при испытании в обезвоженном бутиловом

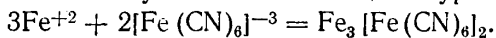
спирте ($\beta = \frac{P_k^c}{P_k^b}$, где P_k^c и P_k^b — критические усилия для развития трещины при испытании в спирте и в воздухе).

элементарных актов разрыва атомных связей под воздействием молекул поверхностно-активных веществ, адсорбирующихся в вершине трещины и частично экранирующих (ослабляющих) атомные взаимодействия в металле, проведены следующие эксперименты.

1. На пластине с искусственно созданной трещиной длиной 50 мм на расстоянии 1—2 мм от вершины трещины дисковой фрезой вырезали сквозной паз шириной 2,5 мм и длиной 50 мм в направлении предполагаемого развития трещины. Затем аргонодуговой сваркой паз заваривали углеродистой проволокой с 0,9% С с примесью радиоактивного изотопа C^{14} . В процессе сварки пластину подогревали до 500° С. Потом специально заточенной фрезой в наплавленном металле вырезали канавку глубиной 0,3 мм для того, чтобы развитие трещины проходило по наплавленному металлу с радиоактивным углеродом. После закалки и отпуска при 200° С поверхность пластины полировали при обильном смачивании. Пластины помещали в герметичную камеру, заполненную очищенным газообразным азотом, и в устье трещины вводили очищенный изобутиловый спирт. Затем пластину нагружали до начала развития трещины и выдерживали в течение времени, за которое трещина прошла по наплавленному металлу (6 мин). При разгрузке пластины и смыкании кромок трещины спирт с вершины и устья трещины выдавливался. С помощью датчика β -излучения определялась радиоактивность спирта. Практически никакого излучения не было зафиксировано.

Аналогичные эксперименты были проведены в кипящем 50%-ном растворе NH_4NO_3 . Выдавленный из вершины трещины раствор обладал значительной радиоактивностью.

2. Если предположить, что спирты химически взаимодействуют с железом, то в растворе должны присутствовать ионы двухвалентного железа Fe^{+2} . Для обнаружения этих ионов применяется обычно железосинеродистый калий $K_3 [Fe (CN)_6]$, который, несмотря на содержание в нем железа, является чувствительным реактивом на ионы Fe^{+2} . При взаимодействии $K_3 [Fe (CN)_6]$ с раствором двухвалентного железа получается синий осадок турбулевой сини:



В этих опытах в один стакан с бутиловым спиртом помещали образцы из стали У8А, отполированные до блеска, и выдерживали в течение 250—350 ч без нагружения. В другом стакане собирали использованный в процессе испытания пластин спирт (выдавленный из вершины развивающейся трещины). Затем в стаканы добавляли некоторое количество железосинеродистого калия. Ни в одном стакане не было обнаружено турбулевой сини, что указывает на отсутствие в спирте растворенного железа, а следовательно, и на химическую инертность спиртов по отношению к стали. В то же время в приготовленном «контрольном» растворе с концентрацией ионов железа и атомов углерода соответственно $9 \cdot 10^{19}$ и $7,2 \cdot 10^{17}$ на 1 л (с учетом геометрических параметров трещины и допущения, что

облегчение развития трещины в присутствии поверхностно-активных веществ вызывается переходом в раствор атомов только одной атомной плоскости) зафиксировано 90 β -распадов в минуту из поверхности 1 см^2 (фон — 27 распадов) и выпадение осадка турбулентной сини.

Следует отметить, что спирты являются очень гидрофильными веществами и хорошо растворяют влагу, поэтому облегчение распространения трещины могло произойти вследствие адсорбции влаги в ее вершине. В связи с этим в бутиловый спирт добавляли нитрит натрия (NaNO_2) от 2 г/л до насыщения раствора. Механизм действия NaNO_2 состоит в торможении анодного процесса, и поэтому он является эффективным ингибитором коррозии в нейтральных средах [188, 190]. Добавление нитрита натрия в изобутиловый спирт не привело к торможению скорости распространения трещины по сравнению с чистым спиртом. В обоих случаях при $P_k^c = (0,85 \div \div 0,95) P_k^p$ скорость развития трещины была равной 200—300 мм/ч.

Результаты проведенных экспериментов показали, что значительное ускорение развития трещины под воздействием спиртов вызывается адсорбционным облегчением разрыва атомных связей в вершине трещины.

2. ВЛИЯНИЕ ГАЗООБРАЗНОГО ВОДОРОДА И СЕРОВОДОРОДА

Адсорбционная гипотеза водородной хрупкости металлов [181, 182, 389] является одной из многих, предложенных для объяснения снижения прочности и пластичности стали в процессе ее наводороживания [100]. Согласно адсорбционной гипотезе, уменьшение прочности стали вызывается снижением уровня поверхностной энергии металла при адсорбции водорода в вершине развивающейся трещины. Несмотря на многочисленные исследования механизма охрупчивания металла водородом, адсорбционная гипотеза водородной хрупкости не нашла надежного экспериментального подтверждения.

При комнатной температуре на поверхности металла имеет место весьма незначительная диссоциация молекул водорода на атомы и вместе с молекулярной адсорбцией наблюдается атомарная. В связи с этим возможно растворение водорода в объеме металла и его охрупчивание. Количество абсорбированного водорода зависит от давления газообразного водорода, а также от температуры и времени наводороживания. При атмосферном давлении и комнатной температуре насыщение металла водородом должны быть незначительным. Однако полного исключения наводороживания металла впереди вершины трещины можно достичь лишь при больших скоростях ее развития. В таких условиях водород взаимодействует только с поверхностью металла, а снижение прочности (если оно имеет место) вызывается взаимодействием водорода с атомами металла в вершине трещины.

На плоских образцах размером $300 \times 180 \times 2 \text{ мм}$ из закаленной стали У8А создавали трещины длиной 50 мм. После этого

пластину помещали в герметичную камеру из прозрачного оргстекла и устанавливали на разрывную машину. Сначала определяли минимальную нагрузку, при которой трещина данной длины развивается при испытании в воздухе, $P_k^b = P_1$ (рис. 33, 1). Затем пластину разгружали и камеру продували в течение нескольких минут газообразным водородом (сероводородом). Водород перед подачей в рабочую камеру очищали от кислорода и влаги, пропуская его через фильтр, заполненный титановой губкой и нагретый до 850°C , а сероводород тщательно обезвоживали. После продувки и наполнения камеры чистым водородом пластину нагружали и определяли

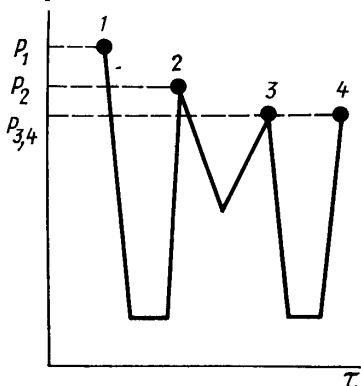


Рис. 33. Схема нагружения (во времени) образца при определении критического усилия.

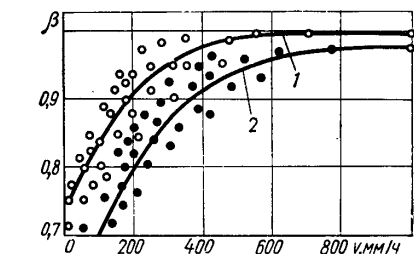


Рис. 34. Зависимость скорости развития трещины v от коэффициента влияния среды β в атмосфере газообразного водорода (1) и сероводорода (2).

нагрузку, при которой начиналось развитие трещины в среде газообразного водорода, $P_k^{\text{вод}} = P_2$ (рис. 33, 2). Несмотря на наличие в вершине трещины окисной пленки, возникшей при предварительной выдержке пластины в воздухе, развитие трещины в среде газообразного водорода начиналось все же при несколько меньшей нагрузке (на 15—20%), чем при испытании в воздухе. Объясняется это тем, что при нагружении пластины окисные пленки в вершине трещины разрушаются в результате пластической деформации металла. Возможно также, что окисная пленка частично проникаема для водорода.

После увеличения трещины на несколько миллиметров пластину разгружали до остановки роста трещины, затем сразу же нагружали повторно. В этом случае окисная пленка в вершине трещины отсутствовала, и трещина начинала развиваться при меньшей нагрузке P_3 (рис. 33, 3). Окисная пленка, по-видимому, не возникала и при значительно больших выдержках разгруженной пластины в водороде. После двухчасовой выдержки разгруженной пластины в водороде, как и без выдержки, развитие трещины при повторном нагружении начиналось при одинаковой нагрузке: $P_3 = P_4$ (рис. 33, 4).

Зависимость скорости развития трещины в среде газообразного водорода и сероводорода от коэффициента влияния среды $\beta = P_k^c/P_k^B$ представлена на рис. 34 [216]. При нагрузках $P_k^{\text{вод}} = (0,90 \div 0,95\%) P_k^B$ скорость роста трещины составляет около 300 мм/ч. Распространение трещины при испытании в водороде прекращается при $\beta = 0,75$, а в сероводороде — при $\beta = 0,70$. Следует отметить, что при $P_k^{\text{вод}} \rightarrow P_k^B$ величина v достигала 700—1000 мм/ч. При такой скорости не могло произойти сколько-нибудь заметного насыщения

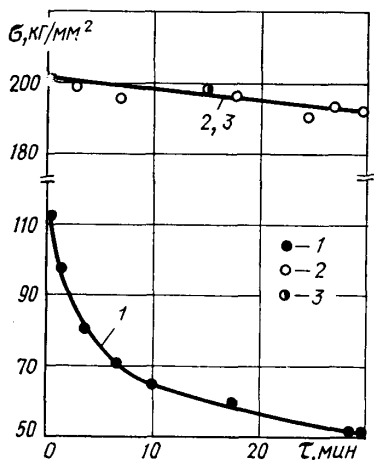


Рис. 35. Временная зависимость прочности цилиндрических образцов:

1 — в воздухе после электролитического наводороживания; 2 — в газообразном водороде; 3 — в воздухе.

газообразного водорода и сероводорода, которое наблюдалось в экспериментах (особенно при высоких напряжениях), вызывалось адсорбционным воздействием водорода на металл в вершине развивающейся трещины. Облегчение развития трещины под воздействием газообразного водорода отмечено также в [456].

Чтобы выяснить, охрупчивался ли металл в результате адсорбции водорода, отдельные пластины с удаленной окисной пленкой (защитка наждачной бумагой в атмосфере водорода или сероводорода) дополнительно выдерживали в этих газах в течение 2 ч, после чего немедленно нагружали в воздухе. На этих пластинах облегчения развития трещины не наблюдалось, т. е. насыщение металла водородом не происходило.

При одноосном растяжении закаленных на высокую прочность ($HRC = 61 \div 62$) цилиндрических образцов из стали У8А (без трещин) в среде газообразного водорода не наблюдалось сколько-нибудь заметного снижения прочности по сравнению с испытаниями в воздухе (рис. 35, кривые 2 и 3). В то же время прочность электроли-

водородом металла перед вершиной развивающейся трещины. Поэтому следует считать, что облегчение развития трещины под воздействием

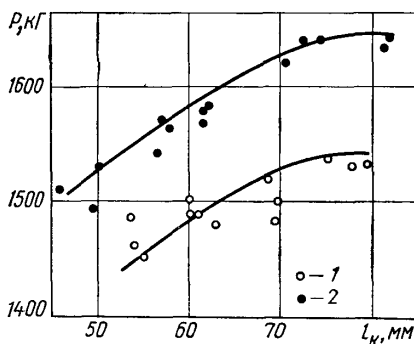


Рис. 36. Изменение критического усилия P_k в зависимости от длины трещины l_k при испытании в вакууме (1) и в газообразном водороде (2).

тически наводороженных образцов (после наводороживания в 20%-ной серной кислоте в течение 20 мин при плотности катодного тока $5 \cdot 10^{-4}$ а/мм² образцы электролитически покрывали цинком во избежание десорбции водорода) оказалась в несколько раз меньше (рис. 35, кривая 1). Проведенные эксперименты показали, что газообразный водород практически не снижает прочность образцов без трещин, т. е. не оказывает значительного влияния на зарождение трещины. В то же время газообразный водород значительно снижает прочность образцов с предварительно созданными трещинами

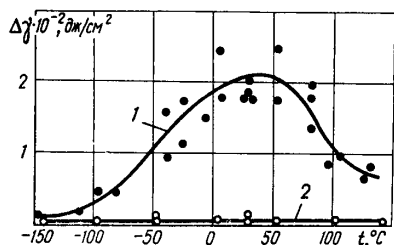


Рис. 37. Уменьшение эффективной поверхностной энергии закаленной стали У8А в среде газообразного водорода в зависимости от температуры при давлении 10 мм рт. ст.

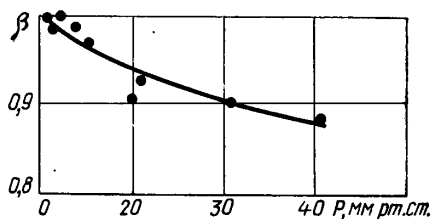


Рис. 38. Зависимость облегчения развития трещины в закаленной стали У8А от давления газообразного водорода.

(облегчает развитие трещины), т. е. наблюдается такая же картина, как и при воздействии на хрупкую сталь органических поверхностно-активных веществ (спиртов).

Значительный интерес для уточнения механизма адсорбционно-го понижения прочности под воздействием водорода представляет температурная зависимость понижения прочности. Авторы данной монографии исследовали кинетику развития трещины в диапазоне температур от -150 до $+150^\circ\text{C}$ и давлении от 0,1 до 760 мм рт. ст. на специальной вакуумной установке [215] в спектрально чистом газообразном водороде, гелии и вакууме. Гелий по величине теплоты физической адсорбции на железе близок к водороду (рис. 36—38).

Уменьшение эффективной поверхностной энергии под воздействием водорода $\Delta\gamma$ находили вычитанием величины γ_1 , определенной в газе, из величины γ_2 , определенной в вакууме.

Максимальное уменьшение эффективной поверхностной энергии, соответствующее наибольшему понижению прочности стали в водороде, наблюдается при температурах, близких к комнатной (рис. 37, кривая 1). Эффект понижения прочности в среде водорода существенно зависит от давления газа. С повышением давления от 0,1 до 40 мм рт. ст. эффект (при постоянной температуре) возрастает (рис. 38), что объясняется более быстрым и полным заполнением адсорбированным водородом поверхности металла в вершине трещины. Дальнейшее увеличение давления водорода до 760 мм рт. ст. практически не оказывает влияния на эффект.

Установленная закономерность снижения прочности стали под воздействием водорода от температуры и давления, очевидно, связана со спецификой его адсорбции. В интервале температур, в котором наблюдается понижение γ (-100°C и выше), по данным [57, 92], имеет место активированная адсорбция водорода на поверхности металла, а при температурах ниже -100°C , где не обнаружено понижения γ , — чисто физическая адсорбция. Согласно этому, а также учитывая отсутствие понижения γ в гелии, который в исследованном интервале температур не адсорбируется по механизму активированной адсорбции, можно считать, что ответственной за снижение прочности металла в газообразном водороде является активированная адсорбция (хемсорбция) газа на поверхности.

Представляется возможным перенести выводы настоящей работы о воздействии активированного адсорбированного водорода, приводящем к уменьшению прочности стали, и на некоторые случаи электролитического наводороживания пластичной стали, например, в растворе H_2SO_4 при наличии концентраторов типа трещин (субмикротрещин). В пользу этого говорит эксперимент, проведенный с пластичными сталями 20 и 08кп. Образцы предварительно пластически деформировались на определенную величину в процессе наводороживания, а затем разрывались в жидком азоте (рис. 39). В тех случаях, когда предварительная деформация способствовала возникновению в металле субмикротрещин, происходило резкое снижение пластичности стали. Вполне реально, что активированная адсорбция водорода на поверхностях субмикротрещин облегчает их развитие, что и приводит к снижению пластичности стали.

Установленная температурная зависимость снижения прочности стали при взаимодействии газообразного водорода с поверхностью металла в вершине трещины хорошо коррелирует с полученной К. В. Поповым [180] температурной зависимостью степени водородного охрупчивания электролитически наводороженной стали.

Проведенными экспериментами подтверждается адсорбционная гипотеза водородной хрупкости. Уточнено, что снижение прочности сталей вызывается активированной адсорбцией водорода на металле.

При электролитическом (или другом) наводороживании стали водород проникает в металл и вызывает его охрупчивание как в результате снижения поверхностной энергии, так и по другим механизмам, например в результате создания высокого внутреннего давления в замкнутых коллекторах типа микротрещин, включений и т. п. Результаты испытаний в газообразном водороде ненаводо-

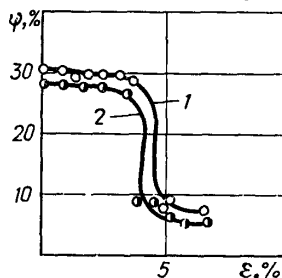


Рис. 39. Зависимость изменения пластичности сталей 08кп (кривая 1) и 20 (кривая 2) при растяжении образцов в жидком азоте от степени их предварительной деформации в процессе электролитического наводороживания в 3%-ном растворе H_2SO_4 ($i_{\text{к}} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ а/мм}^2$).

рожденной стали сравнивали с результатами, полученными при деформации в воздухе предварительно наводороженных в 20%-ном растворе H_2SO_4 ($i_k = 8 \cdot 10^{-4} \text{ а/мм}^2$) пластин из такой же стали (рис. 40). Из рисунка видно, что для наводороженного металла величина P_k сильно уменьшается (кривая 2), а последующее его старение не восстанавливает прочности до исходной (кривая 3). Неполное восстановление прочности наводороженных образцов при старении вызвано необратимыми изменениями структурного состояния

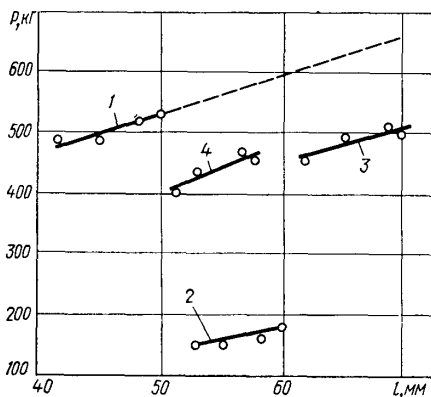


Рис. 40. Зависимость критической силы от длины трещины в пластине из закаленной стали У8А ненаводороженной (1), наводороженной (2), наводороженной и состаренной (3) и ненаводороженной в газообразном водороде (4) при испытании в воздухе.

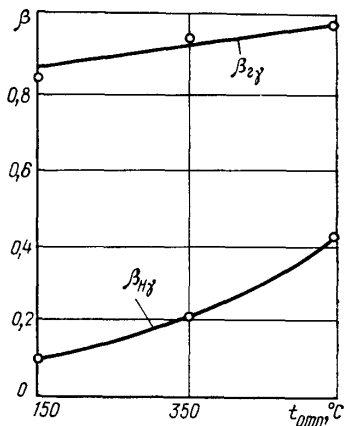


Рис. 41. Зависимость значения коэффициента β от температуры отпуска закаленной стали У8А в случае предварительного наводороживания образцов β_{H_2} и воздействия газообразного водорода β_H .

металла. К таким изменениям можно отнести водородные пузыри, трещины и др. Снижение величины P_k под воздействием газообразного водорода значительно меньше (кривая 4).

Влияние газообразного водорода и предварительного наводороживания проявляется по-разному на сталях с высоким и низким отпуском. Если при испытании в газообразном водороде низкоотпущенной стали ($HRC = 63 \div 65$) прочность по сравнению с испытаниями на воздухе понижается на 20%, то на высокоотпущенной стали ($HRC = 35$) снижения прочности экспериментально не обнаружено. Более пластичная сталь меньше охрупчивается в результате предварительного наводороживания, а также в большей степени восстанавливает прочность в результате старения.

На рис. 41 показано изменение эффективной поверхностной энергии в результате предварительного наводороживания или воздействия газообразного водорода, выраженное соответственно коэффициентами $\beta_{H_2} = \gamma_H/\gamma_B$; $\beta_H = \gamma_r/\gamma_B$, где γ_B — эффективная поверхностная энергия при испытании на воздухе ненаводоро-

женной стали; γ_{Γ} — эффективная поверхностная энергия при испытании в газообразном водороде; γ_{H} — эффективная поверхностная энергия предварительно наводороженной стали при испытании в воздухе. Изменение коэффициентов β_{Hy} и $\beta_{\Gamma y}$ при повышении температуры отпуска свидетельствует о том, что с увеличением пластичности влияние газообразного водорода или предварительного наводороживания на изменение эффективной поверхностной энергии уменьшается. При всех температурах отпуска влияние предварительного наводороживания больше, чем влияние газообразного водорода. Полученные данные хорошо согласуются с предложенной Г. В. Карпенко теорией водородной хрупкости [100], дополненной новыми представлениями о механизме адсорбционного понижения прочности [147]. Охрупчивающее действие водорода заметно проявляется на более поздних стадиях пластической деформации, когда водород, молизируясь в возникающих дефектах, затрудняет пластическую деформацию. При зарождении микротрещины хемосорбция водорода на развивающихся поверхностях понижает их энергию и облегчает развитие трещины. Кроме того, хемосорбированный на образовавшихся поверхностях неустойчивых микротрещин (трещин Френкеля) водород препятствует их смыканию, которое могло бы наступить при снижении напряжений (например, вследствие образования других трещин). Поэтому количество трещин в наводороженном металле будет намного больше, чем в ненаводороженном, вследствие чего облегчается развитие основной трещины (слиянием микротрещин), приводящей к макроскопическому разделению поверхностей.

В силу сказанного водород не должен существенно понижать часть эффективной поверхностной энергии, обусловленную ранней стадией пластической деформации, при которой микротрещины еще не зарождаются. Так как в мягкой стали эта часть пластической деформации больше, чем в твердой, то снижение эффективной поверхностной энергии под действием водорода у более пластичной стали должно быть меньше. И действительно, в отпущенной при 550°C стали в результате наводороживания энергия разрушения уменьшается от 10,8 до $4,5 \text{ дж/см}^2$, т. е. примерно в два раза, а в отпущенной при 150°C она изменяется от $6 \cdot 10^{-2}$ до $0,45 \cdot 10^{-2} \text{ дж/см}^2$, т. е. примерно в 13 раз. Необходимо отметить, что даже после наводороживания хрупкой стали ее разрушение сопровождается заметной пластической деформацией, поскольку эффективная поверхностная энергия составляет $0,45 \cdot 10^{-2} \text{ дж/см}^2$, что значительно больше истинной поверхностной энергии ($2 \cdot 10^{-4} \text{ дж/см}^2$).

3. ВЛИЯНИЕ СПИРТОВ, ВОДОРОДА И ВЛАГИ НА ПРЕДЕЛ ПРОЧНОСТИ И ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМОВЫХ И СТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ-ПРОВОЛОК

Изменение поверхностной энергии твердых тел на границе с окружающей средой влияет на процессы их деформирования и разрушения [132, 133]. Поэтому исследования изменения поверхностной энергии под воздействием поверхностно-активных сред могут дать дополнительную информацию о механизме разрушения деформированного материала, а также позволят сделать необходимые физические предположения для прогнозирования его физико-механических свойств [98].

На связь между изменением механических свойств конструкционных материалов и физико-химической природой активных сред указывается во многих работах, однако вопрос этот исследован далеко не полностью [84, 102]. Кроме того, в ряде случаев не обнаружено изменения прочности макрообразцов в некоторых средах (водород, спирты и др.) в присутствии воздуха [381] вследствие более значительного влияния атмосферной влаги.

Оригинальную методику оценки измерения поверхностной энергии твердых тел при взаимодействии со средой предложил С. И. Микитишин [32]. Им принято известное выражение Гилмана [32] для определения поверхностной энергии материала $\gamma = \left(\frac{\sigma}{\epsilon} d_0\right) (a/\pi)^2$, где $(\sigma/\epsilon) = E$ — модуль Юнга; σ — приложенное напряжение; ϵ — упругая деформация; a — максимальное отклонение атома от положения равновесия, на котором еще проявляются силы атомного взаимодействия; d_0 — межатомное расстояние. Допустим, что γ изменяется в цилиндрическом образце в зависимости от расстояния r от оси $\gamma_r = \gamma_0 - \Delta\gamma_c \exp\left(-\frac{R-r}{b}\right)$, где γ_0 — поверхностная энергия материала в вакууме; $\Delta\gamma = \gamma_0 - \gamma_c$ — изменение поверхностной энергии материала на границе со средой; R — радиус образца; b — постоянная при воздействии среды на материал. Среднее значение поверхностной энергии материала

$$\gamma_{\text{ср}} = \frac{2\pi_0 \int^R \gamma(r) r dr}{\pi R^2}.$$

Изменение поверхностной энергии материала на границе со средой

$$\Delta\gamma_c \approx (\gamma_0 - \gamma_{\text{ср}}) \frac{R^2}{2b(R-b)}. \quad (5)$$

Для определения постоянной b необходимо иметь данные о величине $\gamma_{\text{ср}}$ для образцов различных диаметров. Для оценки $\Delta\gamma_c$ в высоком вакууме измеряют степень удлинения проволочек двух разных диаметров под воздействием приложенного напряжения и устанавливают значение γ_0 , затем регистрируют степень удлинения нагруженных проволок после впуска и адсорбции исследуемой сре-

ды, измеряют $\gamma_{\text{ср}}$ и по уравнению (5) для двух проволочек разных диаметров определяют величины b и $\Delta\gamma_{\text{с}}$. Чем тоньше исследуемые проволоки, тем значительнее степень их удлинения под воздействием среды и больше точность определения снижения поверхностной энергии.

Одним из авторов данной монографии исследовано влияние водорода, кислорода, гелия, гексана, этилового спирта, дистиллированной воды и атмосферы воздуха на предел прочности и электро-

Т а б л и ц а 3

Влияние среды на прочность проволочных образцов

Среда	$\sigma_{\text{в}}, \text{ кг/мм}^2$	
	Вольфрамовая проволока	Стальная проволока
Вакуум 10^{-6} мм рт. ст.	420	129
Гелий	415	128
Гексан	415	128
Водород	370	117
Этиловый спирт (обезвоженный)	345	113,5
Этиловый спирт (контактирующий с воздухом)	336	109,5
Воздух	331	111
Дистиллированная вода	290	98

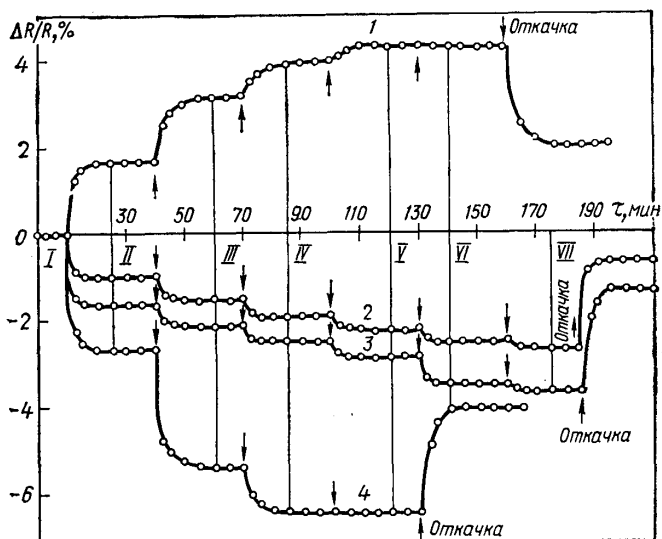
сопротивление стальных диаметром 100 мкм (сталь 65 Г) и вольфрамовых диаметром 8 мкм образцов-проволок длиной 400 мм [32]. Электросопротивление измеряли при температуре 20° С на одинарном мосте постоянного тока МОД-61 нулевым методом с точностью $\pm 0,005 \text{ ом}$. Перед измерениями поверхность вольфрамовых образцов тщательно очищали, обезжиривали, затем прогревали в атмосфере водорода (с дальнейшей высокотемпературной откачкой водорода в течение около 5 мин). Исследуемая газообразная среда поступала в рабочую камеру сразу же после прекращения откачки водорода. Газы перед впуском в ячейку тщательно очищали от влаги. Результаты испытаний проволок на разрыв представлены в табл. 3, из которой видно, что предел прочности более чувствительный к воздействию среды у проволок меньшего диаметра. Здесь, как и в случае электросопротивления, на эффекте влияния среды сказывается соотношение между поверхностью проволоки и поперечным ее сечением. Вакуум 10^{-6} мм рт. ст., инертный газ гелий и неполярный гексан практически не влияют на предел прочности вольфрама и стали, т. е. слабая физическая адсорбция не вызывает понижения прочности проволок. Молекулярный водород, этиловый спирт, воздух и вода существенно понижают прочность проволок, при этом воздух сильнее, чем обезвоженный водород и спирт. Кроме того, обнаружено, что обезвоженный спирт (не контактирующий с воздухом) приводит к значительно меньшему снижению прочности, чем

спирт, не очищенный от влаги. Из исследуемых сред доминирующее влияние на прочность проволок оказывает вода.

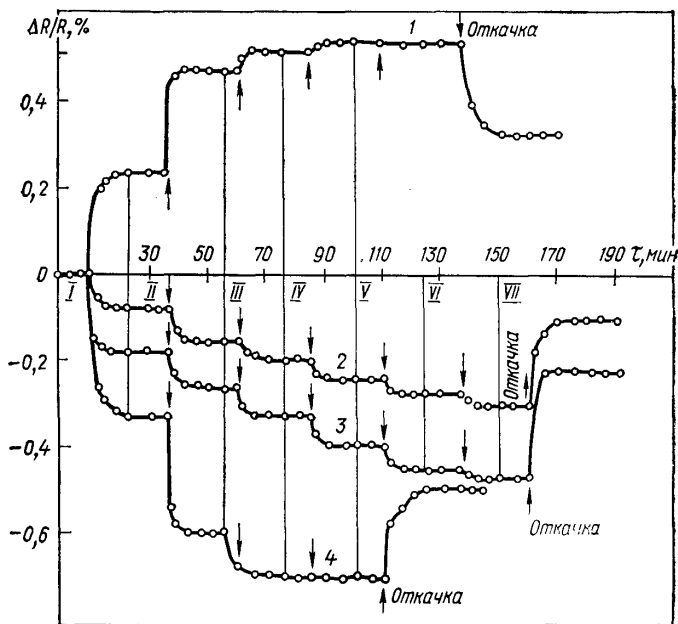
Для объяснения наблюдавшихся эффектов необходимо было исследовать природу связи адсорбированных атомов и молекул с поверхностью проволок. Одним из довольно простых методов, позволяющих выяснить природу этих связей, является измерение электросопротивления металла непосредственно в ходе адсорбции [212]. Зависимость электросопротивления вольфрамовых и стальных проволок от количества впускаемого в рабочую камеру адсорбата приведена на рис. 42. Эти данные свидетельствуют о том, что как для вольфрамовых (рис. 42, а), так и для стальных (рис. 42, б) образцов полученная зависимость имеет однотипный характер. При впуске в рабочую камеру кислорода электросопротивление вольфрамовой и стальной проволок сначала резко возрастает уже при давлении 10^{-5} мм рт. ст., достигая максимума при 10^{-3} мм рт. ст., а по мере дальнейшего повышения давления остается приблизительно постоянным. Можно допустить, что в этом случае дополнительно адсорбированный кислород химически не взаимодействует с поверхностью исследуемых проволок. При впуске паров воды, этилового спирта и газообразного водорода электросопротивление уменьшается, причем для паров воды минимум электросопротивления достигается при давлении порядка 10^{-4} мм рт. ст., тогда как в случае этилового спирта и газообразного водорода — при давлении около 10^{-1} мм рт. ст. Пары гексана и газообразного гелия, очищенные от влаги, не вызывают изменения электросопротивления исследуемых образцов, что можно объяснить малой поляризующей способностью вольфрама и стали по отношению к данным средам. Из полученных данных следует, что пары воды, этилового спирта и газообразный водород по отношению к поверхности вольфрамовых и стальных проволок являются донорами электронов.

Изучение характера взаимодействия молекул воды с поверхностью вольфрамовых проволок дало возможность сделать вывод, что атом кислорода молекулы воды притягивается к металлу, в то время как атомы водорода располагаются снаружи. Можно допустить, что при адсорбции молекул воды на проводящих ток поверхностях металлов неспаренные электроны атома кислорода могут стать частью электронного газа поверхности и снизить тем самым электросопротивление исследуемых образцов.

Спирт, подобно воде, обладая π -связью, также передает электроны металлам, вследствие чего понижает их электросопротивление. Кроме того, кислород, являясь акцептором, оттягивает электроны проводимости с поверхности металла, в результате чего электросопротивление вольфрамовых и стальных проволок увеличивается. Изменение электросопротивления при адсорбции водорода можно объяснить способностью атома водорода передавать электрон проводимости их поверхности. Из полученных экспериментальных данных следует, что все исследованные среды, кроме гелия и гексана,



а



б

Рис. 42. Кинетика изменения электросопротивления вольфрамовых (а) и стальных (б) проволок при адсорбции и десорбции сред:

I — кислород; 2 — водород; 3 — этиловый спирт; 4 — дистиллированная вода; I — $p = 1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.; II — $p = 8 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.; III — $p = 1 \times 10^{-3}$ мм рт. ст.; IV — $p = 5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.; V — $p = 3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.; VI — $p = 1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.; VII — $p = 1 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст.

взаимодействуют с поверхностью вольфрамовых и стальных проволок и приводят к изменению их электросопротивления.

Откачка среды из рабочей камеры приводит к неполному восстановлению исходных (до адсорбции) значений электросопротивления, т. е. лишь к частичной десорбции молекул. Даже многочасовая откачка до 10^{-6} мм рт. ст. при комнатной температуре не обеспечивает полного восстановления электросопротивления. Для всех изученных проволок доля необратимого значения электросопротивления при действии используемых адсорбатов изменяется на 30—72% своего максимального значения (возрастает при переходе от водорода к воде).

Кинетические кривые изменения электросопротивления свидетельствуют об обратимой и необратимой адсорбции исследуемых сред на поверхности проволок. Обратимую часть изменения электросопротивления, по-видимому, можно связать с дефектами решетки или с полимолекулярной адсорбцией [158], в то время как необратимую часть изменения электросопротивления можно объяснить химической адсорбцией молекул среды [232].

Измерение электросопротивления металлов при различном давлении атмосферной среды в рабочей камере проводили в следующем порядке: при непрерывной откачке до 10^{-6} мм рт. ст., при впуске воздуха в камеру, при атмосферном давлении и затем снова повторяли весь цикл. Подача атмосферной среды в рабочую камеру ведет к непрерывному уменьшению электросопротивления исследуемых материалов. Первая откачка после впуска атмосферного воздуха не полностью восстанавливает значение электросопротивления до исходного, оно соответствует новому равновесному состоянию. Последующая откачка воздуха восстанавливает значение электросопротивления до первоначального. Уменьшение электросопротивления проволок при подаче атмосферного воздуха связано, по-видимому, с адсорбцией молекул воды.

Данные табл. 3 и рис. 42 указывают на полную корреляцию между изменением предела прочности и электросопротивления железа и вольфрама при адсорбции на их поверхности сред. Гексан и гелий адсорбируются на поверхности вольфрама и железа благодаря слабым дисперсионным силам взаимодействия, которые мало влияют как на предел прочности, так и на электросопротивление металла (в электронной структуре поверхности не происходит изменений).

Вода, воздух, спирты и водород, адсорбируясь на поверхности металла, изменяют ее электронную структуру, что в первую очередь сказывается на электросопротивлении материала. Коллективизация или передача электронов проводимости свидетельствует о сильной связи адсорбированных атомов и молекул среды с атомами металла — связи типа химической.

4. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Проявление эффекта Ребиндера в электролитах исследовано недостаточно. Это объясняется тем, что прямые измерения вклада адсорбционного фактора в облегчение разрушения стали затрудняются в результате одновременного протекания процесса коррозии. Поэтому авторами данной книги исследовалось проявление действия адсорбционного фактора в экстремальных условиях малых скоростей коррозии и наводороживания, но при высокой поверхностной активности компонентов коррозионной среды, способных проникать к вершине трещины, или другого дефекта без стерических затруднений.

Снижение длительной прочности сталей под воздействием электролитов может вызываться тремя процессами: локальным электрохимическим растворением более анодных участков, охрупчиванием металла водородом и понижением уровня свободной поверхностной энергии. Точная количественная оценка каждого из них в отдельности экспериментально затруднена, так как все три процесса протекают одновременно. Однако, если поставить опыты таким образом, чтобы резко ограничить возможность протекания одних процессов, можно дать [163] приближенную количественную оценку другим. Например, устраняя растворение металла и его наводороживание, можно выявить роль адсорбционного воздействия на процесс разрушения, устраняя наводороживание — роль адсорбционного и коррозионного факторов. Роль адсорбционного, коррозионного и водородного факторов в протекании отдельных стадий разрушения (зарождения и развития трещины) различна. Для выяснения влияния каждого из них на первые две стадии¹ разрушения проводили испытания на образцах с контролируемой длиной трещины и без нее. Основные эксперименты проведены на закаленных и низкоотпущенных сталях У8А и 40Х, высокочувствительных к водородной хрупкости, электрохимическому и адсорбционному воздействию среды. Для сравнения испытывали также высокоотпущенные стали. Коррозионная среда — дистиллированная вода (рН 7). Уменьшение или увеличение рН (для регулирования интенсивности наводороживания) достигалось добавкой соответственно H_2SO_4 или NaOH. Поскольку в дистиллированной воде при температурах, близких к комнатной, коррозия железа протекает с кислородной деполаризацией, при удалении кислорода коррозионный процесс значительно приостанавливается.

Испытание на длительную прочность проводили при одноосном растяжении цилиндрических образцов диаметром 10 мм из закаленной стали 40Х в дистиллированной воде при свободном доступе кислорода (рис. 43). Под ее воздействием длительная прочность стали снижается (кривая 4).

¹ Третий период разрушения — спонтанное развитие трещины — происходит практически мгновенно, поэтому среда не успевает оказать заметного влияния на его протекание.

Металлографическим исследованием образцов, выдержанных под нагрузкой несколько меньшее время, чем время до разрушения, коррозионных трещин не обнаружено. На разрушенных образцах, кроме трещин разрушения, других трещин не выявлено. Следовательно, время до разрушения определяется главным образом длительностью инкубационного периода зарождения трещины.

Обескислороженная дистиллированная вода вызывает незначительное снижение длительной прочности гладких образцов по сравнению с испытанием в воздухе (см. рис. 43, кривые 1 и 2). Обескислороживание воды значительно тормозит коррозионный процесс, а следовательно, и наводороживание металла. В этом случае снижение прочности будет вызываться главным образом адсорбционным воздействием воды. Как и в спиртах, снижение прочности весьма незначительное. Таким образом, роль адсорбционного фактора в процессе коррозионного растрескивания образцов без трещин в дистиллированной воде незначительна. Остается выяснить роль электрохимического растворения и охрупчивания металла водородом. С этой целью партию из 30 образцов выдерживали 200 ч под напряжением 90 кг/мм^2 в дистиллированной (при свободном доступе кислорода) воде, после чего определяли кратковременную прочность сразу же после удаления электролита. Часть образцов перед испытанием на кратковременную прочность нагревали при 100°C в течение 2 ч для десорбции водорода. Результаты этих экспериментов не обнаружили какой-нибудь разницы в механических свойствах образцов обеих партий.

Таким образом, можно сделать вывод, что снижение длительной прочности высокопрочной стали под воздействием дистиллированной воды вызывается локальным анодным растворением металла.

Подкисление дистиллированной воды добавкой $120 \text{ г/л H}_2\text{SO}_4$ резко ускоряет растрескивание (см. рис. 43, кривая 5), которое вызывается уже главным образом охрупчиванием металла водородом. Это наглядно показано испытанием предварительно выдержанных в течение 4 ч в электролите под нагрузкой 35 кг/мм^2 образцов на кратковременную прочность непосредственно после выдержки в электролите и такой же выдержки с дополнительным старением для десорбции водорода. В результате выдержки в электролите кратковременная прочность снизилась с 210 до 140 кг/мм^2 . После десорбции водорода кратковременная прочность была такой же, как и у исходных образцов.

Частичное моделирование анодных либо катодных процессов достигается наложением поляризации. Анодная поляризация увеличивает время до растрескивания за счет уменьшения наводороживания, катодная — уменьшает за счет интенсификации наводороживания. Следовательно, при подкислении дистиллированной воды растрескивание вызывается водородным охрупчиванием металла.

Подщелачивание электролита добавкой 60 г/л NaOH практически полностью тормозит коррозионное растрескивание вследствие

образования на поверхности металла защитных пленок. Анодная поляризация не влияет на долговечность, а при катодной — время до растрескивания резко уменьшается с увеличением плотности тока вследствие разрушения защитных пленок и наводороживания металла.

Опыты на образцах-пластинах с выведенными трещинами показали, что развитие трещины при испытании в дистиллированной воде прекращалось при напряжении ниже $0,5P_k^0$. Обескислороживание воды, вызвавшее резкое увеличение длительной прочности образцов без трещин, не повлияло на кинетику развития трещины (рис. 44, кривые 2 и 3). Таким образом, коррозионный фактор не выполняет ведущей роли в облегчении развития трещины. Охрупчивание металла водородом в этой среде, как было показано, также не обнаруживается экспериментально. Следовательно, облегчение развития трещины в закаленной хрупкой стали вызывается главным образом адсорбционным воздействием воды.

Ускорение развития трещины в высокопрочных сталях под воздействием обескислороженной воды все же объясняется охрупчиванием металла водородом [323]. Однако при таких больших скоростях (5—6 мм/мин) развития трещины, если бы даже выделялось некоторое количество на поверхности металла водорода, он не успевал бы проникать в объем металла впереди вершины трещины. Водород, выделяющийся в самой вершине трещины, при высоких скоростях ее развития может вызвать снижение прочности главным образом вследствие адсорбции на поверхности металла. Адсорбционное облегчение развития трещины под воздействием газообразного водорода в условиях, когда проникновение водорода в металл затруднено, составляет, как было показано, всего 10—20%, в то время как под воздействием воды оно в несколько раз больше. Подкисление дистиллированной воды добавкой H_2SO_4 , в сотни раз увеличивающее интенсивность наводороживания металла, практически не ускоряет развития коррозионной трещины (см. рис. 44, кривые 1—3). Практически одинаковая скорость развития трещины в дистиллированной воде с доступом кислорода и без него, а также подкисленной кислотой, говорит о том, что в

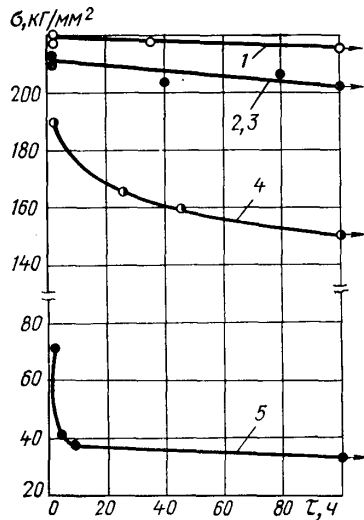


Рис. 43. Длительная прочность образцов из закаленной стали 40X при испытании на воздухе (1), в обескислороженной дистиллированной воде (2), в дистиллированной воде + 60 г/л NaOH (3), в дистиллированной воде (при свободном доступе воздуха) (4), в дистиллированной воде + 120 г/л H_2SO_4 (5).

описанных экспериментах развитие трещины облегчалось в основном адсорбционным воздействием электролитов.

Подщелачивание электролита вызывает быстрое образование на поверхности металла защитных пленок и может приостановить коррозионный процесс, а также адсорбционное снижение прочности.

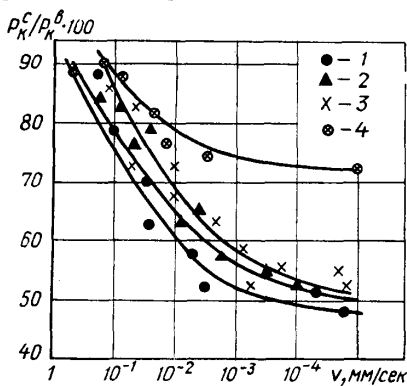


Рис. 44. Кинетика развития трещины в закаленной стали У8А при испытании в дистиллированной воде + 120 г/л H₂SO₄ (1), в насыщенной кислородом дистиллированной воде (2), в обескислороженной дистиллированной воде (3), в дистиллированной воде + 60 г/л NaOH (4).

В таких случаях развитие трещины возможно, если скорость ее роста больше скорости образования в вершине трещины защитных пленок. Это наглядно было продемонстрировано авторами данной монографии при исследовании роста трещины в закаленной стали У8А, погруженной в 6%-ный раствор NaOH при комнатной температуре. При нагружении пластины с выведенной трещиной в указанном электролите до напряжений 0,95—0,98 P_к^в (P_к^в — усилие, при котором трещина данной длины подвижна в воздухе) скорость развития трещины достигает 0,09—0,11 мм/сек. При постепенном уменьшении нагрузки скорость роста трещины замедляется, и при напряжени-

ях 0,75—0,80 P_к^в, вследствие возникновения в вершине трещины защитной пленки, развитие трещины полностью прекращается. Если после этого постепенно увеличивать нагрузку, рост трещины в большинстве случаев начинается лишь при напряжениях 0,90—0,95 P_к^в, т. е. при напряжениях, вызывающих пластическую деформацию металла в вершине трещины и достаточных для разрушения защитных пленок и обнажения ювенильной поверхности металла. Развитие трещины при уменьшении нагрузки снова прекращается при напряжениях 0,75—0,80 P_к^в.

5. АДсорбЦИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ГИПОТЕЗА КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ МЕТАЛЛОВ

В большинстве случаев снижение прочности металла при взаимодействии с коррозионными средами вызывается его электрохимическим растворением. Снижение свободной поверхностной энергии металла облегчает развитие трещины также по адсорбционному механизму. Однако, вследствие одновременности протекания обоих процессов, выявить роль адсорбционного фактора при коррозионном растрескивании металлов чрезвычайно трудно. Тем не менее ряд

исследователей [214, 237, 442] пытаются объяснить коррозионное растрескивание адсорбционным снижением прочности. В пользу такой точки зрения приводятся следующие аргументы.

1. Существует аналогия между растрескиванием в электролитах и металлических расплавах, т. е. в обоих случаях сплавы более склонны к растрескиванию, чем чистые металлы, наблюдается одинаковая зависимость скорости разрушения от величины зерен, существует порог напряжений и т. д.

2. Увеличение скорости коррозионного растрескивания с повышением температуры электролита не подчиняется закону Аррениуса.

3. Из множества коррозионных сред только отдельные вызывают растрескивание и т. д.

Приводимые доказательства, однако, довольно неубедительны. Так, металлические расплавы могут вызывать снижение прочности металлов не только по адсорбционному механизму, но и вследствие их растворения. Кроме того, расплавы вызывают обычно более значительное снижение поверхностной энергии металла, чем электролиты. Не вдаваясь в детальный анализ, отметим, что и с позиций электрохимической теории коррозионного растрескивания (без учета адсорбционного облегчения разрушения) хорошо объясняются перечисленные особенности растрескивания. И наоборот, объяснение коррозионного растрескивания высокопластичных металлов адсорбционным снижением их прочности [214, 237, 442] весьма неубедительно, так как энергия разрушения таких материалов под воздействием электролитов практически не уменьшается.

Проведенными авторами экспериментами установлено, что различные среды (органические поверхностно-активные вещества, обескислороженная дистиллированная вода, газообразный водород) вызывают значительное облегчение разрушения хрупких сталей при наличии в них трещин и не оказывают заметного адсорбционного воздействия на прочность образцов без трещин. Эффект уменьшается при понижении прочности и повышении пластичности сталей. Даже при наличии в образцах из отожженных (пластичных) сталей трещин исследованные среды не вызывают заметного адсорбционного снижения прочности.

Для объяснения установленных закономерностей адсорбционного понижения прочности металлов рассмотрим сначала процесс разрушения в отсутствие воздействия среды. Известно, что реальная прочность материалов на 1—3 порядка ниже теоретической. Такое различие при хрупком разрушении удовлетворительно объясняется наличием в материале трещин. По Гриффитсу напряжение отрыва

$$\sigma_k = \mu \sqrt{\frac{E\gamma_1}{l}}, \quad (6)$$

где E — модуль Юнга; γ_1 — поверхностная энергия; l — длина трещины.

В процессе пластичного разрушения определенная экспериментально величина разрушающего напряжения значительно превышает расчетную. Это несоответствие в значительной степени устраняется [172], если в выражении (6) поверхностную энергию γ_1 заменить эффективной поверхностной энергией γ ($\gamma = \gamma_1 + \gamma_2$). Тогда

$$\sigma_k = \mu \sqrt{\frac{E(\gamma_1 + \gamma_2)}{l}}. \quad (7)$$

Из уравнений (6) и (7) следует, что, чем больше данная среда понижает свободную поверхностную энергию материала, тем значительнее уменьшение его прочности; при одинаковом понижении поверхностной энергии материала под воздействием среды степень понижения его прочности возрастает с уменьшением величины γ_2 , т. е. с повышением хрупкости материала.

Эти выводы качественно хорошо согласуются с полученными экспериментально значениями энергии разрушения образцов закаленной ($HRC = 62 \div 65$) «хрупкой» и отожженной ($HRC = 30$) «пластичной» стали У8А.

В первом случае энергия разрушения составляет $6 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/см}^2$ и понижается соответственно на 10—15% под воздействием поверхностно-активных веществ и электролитов. Указанные среды, вызвавшие такое же понижение γ_1 , не повлияли на энергию разрушения отожженной стали γ , которая возросла вследствие повышения пластичности металла (главным образом, за счет увеличения γ_2). Во втором случае, т. е. в случае значительно большего понижения свободной поверхностной энергии металла (например, под воздействием металлических расплавов) наблюдается заметное снижение прочности и пластичных металлов. Так, под воздействием расплава эвтектики Pb — Sn энергия разрушения отожженной стали У8А понизилась на 12—15%, несмотря на то что составляющая γ_2 на несколько порядков больше γ_1 . Это объясняется тем, что сильное понижение γ_1 вызывает также значительное уменьшение γ_2 [133].

Наряду с энергетической возможна и силовая трактовка наблюдаемых закономерностей воздействия сред на деформируемый металл. Необходимо отметить, что в зависимости от степени снижения свободной поверхностной энергии металла под воздействием среды возможно: а) его пластифицирование в результате облегчения выхода дислокаций на поверхность [133], приводящее к уменьшению величины локальных напряжений и затрудняющее зарождение и развитие трещины; б) облегчение разрыва атомных связей, способствующее зарождению трещины и их росту.

Превалирование того или иного фактора приведет либо к пластифицированию (экспериментально отчетливо обнаруживается под воздействием поверхностно-активных веществ только на монокристаллах), либо к охрупчиванию (выявляется только при деформации хрупких материалов). Степень воздействия этих «конкурирующих» факторов, фиксируемая обычно по изменению механических свойств материала, зависит от величины снижения уровня свобод-

ной энергии под воздействием среды, механических свойств материала, его структуры и др.

Рассмотрим идентичные образцы с трещинами из хрупкого и пластичного материала (например, из закаленной и отожженной стали У8А). При нагружении образцов до $\sigma \leq 3\sigma_s$ пластической деформации металла в вершине трещины, по данным Орована, не происходит и конфигурация вершины трещины не изменяется. В образце из отожженной стали ($\sigma_s \approx 30 \text{ кг/мм}^2$) при таких нагрузках в вершине трещины напряжения достигают примерно 90 кг/мм^2

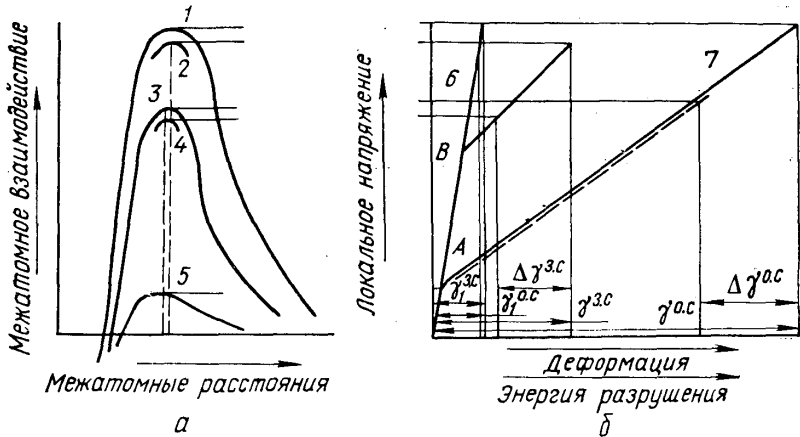


Рис. 45. Зависимости для отожженной и закаленной стали:

a — между межатомным взаимодействием и межатомным расстоянием (1 и 2 — соответственно для закаленной и отожженной сталей в воздухе; 3, 4 — то же в присутствии слабой поверхностно-активной среды; 5 — то же в присутствии сильной поверхностно-активной среды); *б* — между деформацией, энергией разрушения и локальными напряжениями для «хрупкой» (6) и «пластичной» (7) сталей ($\gamma_1^{з.с}$ и $\gamma_1^{о.с}$, $\gamma^{з.с}$ и $\gamma^{о.с}$ — соответственно поверхностная энергия и энергия разрушения закаленной и отожженной сталей; $\Delta\gamma^{з.с}$ и $\Delta\gamma^{о.с}$ — снижение энергии разрушения соответственно закаленной и отожженной стали под воздействием среды).

(рис. 45, б, точка А), а в закаленной ($\sigma_{0,2} \approx 200 \text{ кг/мм}^2$) — приблизительно 600 кг/мм^2 (точка В), т. е. почти на порядок выше. Так как в присутствии среды для одного и того же материала степень ослабления межатомных связей (понижения поверхностной энергии) примерно одинакова, то, естественно, что в хрупком материале вероятность адсорбционного облегчения разрыва связей при тех же внешних нагрузках, приложенных к образцу, значительно больше, чем в пластичном. Кроме того, в закаленной углеродистой стали имеется пересыщенный твердый раствор углерода в α -железе. Растворенный углерод, по данным Курдюмова, ослабляет межатомные связи железа и должен понижать его свободную поверхностную энергию (теоретическую прочность).

По мере возрастания приложенной к образцу из пластичной стали нагрузки и при достижении в вершине трещины напряжений, больше уровня напряжений в точке А (см. рис. 45, б), начинается локальная пластическая деформация металла. Снижение поверхнос-

тной энергии под воздействием поверхностно-активных веществ еще недостаточно для разрыва связей, но облегчает протекание пластической деформации (выход дислокаций на поверхность), что может привести к уменьшению величины локальных напряжений (см. рис. 45, б, штриховая кривая), и вершина трещины будет притупляться (даже больше, чем при испытании в отсутствие воздействия среды). Это приводит к уменьшению концентрации напряжений и увеличению разрушающей нагрузки. В результате упрочнения ме-

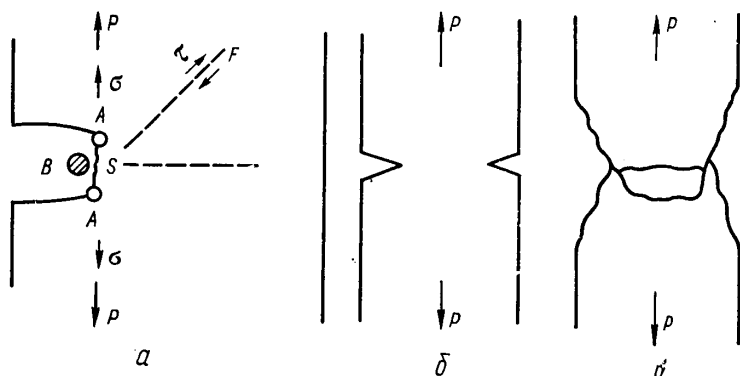


Рис. 46. Схема равновесной трещины в твердом теле, на которое действует возрастающая сила P (а), а также образца с трещиной до нагружения (б) и после него (в).

талла локальные напряжения на определенной стадии деформации достигнут значений, когда возможно адсорбционное облегчение разрыва межатомных связей и снижение энергии разрушения (см. рис. 45, б, $\Delta\gamma^{0,c}$). Однако оно наступит после значительных пластических деформаций, и применяемыми в настоящее время механическими методами исследований не всегда обнаруживается.

Отсутствие заметного влияния поверхностно-активных веществ на развитие трещины в пластичных материалах также хорошо объясняется схемой Келли [237]. При $\sigma/\tau \leq 5$ развитие трещины будет происходить главным образом путем разрыва атомных связей в вершине трещины.

В закаленной углеродистой стали значение τ существенно возрастает, а величины σ (за счет экранирующего воздействия растворенного углерода) и σ/τ уменьшаются. В этом случае даже незначительное ослабление атомных связей в вершине трещины под воздействием среды приводит к облегчению развития трещины. В отожженной стали концентрация углерода в α -решетке уменьшается, что вызывает значительное уменьшение τ и некоторое увеличение σ ; отношение σ/τ возрастает. При $\sigma/\tau > 5$ преобладает медленный рост трещины в результате сдвигов в наиболее благоприятно ориентированных плоскостях скольжения (рис. 46, а). Такая картина имеет место при развитии трещины в пластичных материалах. В результате скопления дислокаций перед препятствиями возникают значительные скальвающие напряжения, приводящие к резкой кон-

центрации нормальных напряжений, вызывающих появление микро-трещин впереди вершины магистральной трещины. Экспериментально такая картина разрушения наблюдалась в работе [437]. Анализ фрактотграмм поверхностной разрушения показал, что при «вязком» разрушении магистральная трещина развивается путем слияния микропустот. На поверхности разрушения наблюдаются типичные впадины (димплы). При переходе к хрупкому разрушению их количество резко уменьшается. Так как влияние среды убывает с расстоянием от поверхности, то она оказывает сравнительно малое влияние на их зарождение. Продвижение магистральной трещины на некоторое расстояние происходит в результате разрыва перемычки между вершиной магистральной и зародившейся микротрещины. Молекулы поверхностно-активных веществ и электролитов (кроме атомов водорода и металлического расплава) не могут проникнуть к вершине этих микротрещин (пустот) и облегчить их продвижение навстречу магистральной трещине. Здесь, по-видимому, можно провести аналогию между разрушением цилиндрических образцов с образованием шейки и разрушением металла в вершине трещины, развивающейся в пластичном металле. Известно, что трещина разрушения зарождается в центре шейки и сначала распространяется перпендикулярно к оси растяжения, образуя дно чашечки (рис. 46, в). Последняя стадия разрушения вдоль конической поверхности идет путем интенсивного сдвига. Если его подавить деформированием образца в машине с жесткой рамой, можно полностью устранить коническую часть излома, т. е. дно чашечки будет распространяться до поверхности излома [112]. Очевидно, что незначительное снижение уровня свободной поверхностной энергии под воздействием органических поверхностно-активных веществ и электролитов не должно скольконибудь повлиять на развитие и тем более на зарождение трещины в пластичных сталях. Поверхностно-активные среды не оказывают значительного влияния на зарождение трещин даже в хрупких сталях. Под их воздействием статическая прочность гладких образцов (без трещин) снижается на 1—4% по сравнению с испытанием в сухом воздухе.

Под воздействием растягивающих напряжений и коррозионной среды в результате локального растворения металла на анодных участках (границы зерен, концентраторы напряжений и т. п.) или в результате охрупчивания металла водородом на поверхности металла зарождаются трещины. При высоких уровнях растягивающих напряжений развитие трещины в хрупких телах вызывается главным образом разрывом атомных связей в результате их ослабления под воздействием электролита. При уменьшении растягивающих напряжений роль адсорбционного фактора уменьшается и начинает превалировать растворение металла, а в кислых электролитах также охрупчивание водородом. С повышением пластичности стали роль адсорбционного фактора уменьшается, и в высокопластичных (отожженных сталях) он не играет заметной роли в процессе коррозионного растрескивания.

РАСТРЕСКИВАНИЕ СТАЛЕЙ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ

1. ВЛИЯНИЕ АНОДНЫХ И КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

В неокисляющих кислотах коррозионное растворение металла на анодных участках и его наводороживание на катодных происходит одновременно. Каждый из этих процессов в отдельности может вызвать растрескивание стали при воздействии растягивающих напряжений. В связи с этим коррозионное растрескивание в таких средах одни исследователи объясняют растворением металла, другие — охрупчиванием водородом.

Ряд доводов в пользу электрохимической трактовки механизма коррозионного растрескивания сталей в кислых средах приведен в [1—8]. Показано, что склонность к коррозионному растрескиванию высокопрочных сталей в растворах соляной или серной кислот с добавками хлоридов больше, чем в растворах такой же концентрации чистой серной кислоты. В то же время интенсивность наводороживания стали в растворах серной кислоты значительно выше, чем в первых двух электролитах.

Повышение чувствительности стали к коррозионному растрескиванию в растворах кислот при наличии ионов хлора объясняется [3] меньшей адсорбцией ионов Cl^- в местах концентрации растягивающих напряжений, чем на остальной поверхности, что приводит к увеличению разницы в скоростях коррозии в местах концентрации напряжений (v_1) и на остальной поверхности (v_2), в результате чего склонность стали к коррозионному растрескиванию возрастает. Эти данные свидетельствуют о заметной роли анодного растворения в процессе коррозионного растрескивания сталей в кислых средах, но не позволяют выявить основной фактор, вызывающий разрушение.

Выяснение роли анодных и катодных процессов при коррозии сталей под напряжением имеет важное значение как для уточнения механизма растрескивания, так и для разработки эффективных методов защиты. Для решения этого вопроса авторами данной монографии исследовано коррозионное растрескивание и интенсивность наводороживания образцов из закаленной и отпущенной при $200^\circ C$ в течение 2 ч стали У8А ($HRC = 60$) в растворах (0,1—15-н.) соля-

ной и (0,1—15-н.) серной кислот, а также в 0,1—15-н. растворах $H_2SO_4 + 30 \text{ г/л NaCl}$. Склонность к растрескиванию определяли на плоских шлифованных образцах $75 \times 10 \times 2 \text{ мм}$ при нагружении их деформацией изгибом. Интенсивность наводороживания стали фиксировали по скорости депассивации предварительно запассивированной поверхности стального диска толщиной 0,5 мм при воздействии на рабочую поверхность диска электролита.

Результаты испытаний на коррозионное растрескивание хорошо согласуются (рис. 47) с данными [1—5]. Склонность стали к корро-

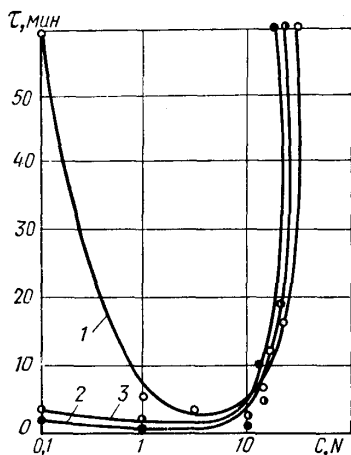


Рис. 47. Влияние концентрации электролитов на время до разрушения образцов из закаленной стали У8А:

1 — H_2SO_4 ; 2 — HCl ; 3 — $H_2SO_4 + 30 \text{ г/л NaCl}$.

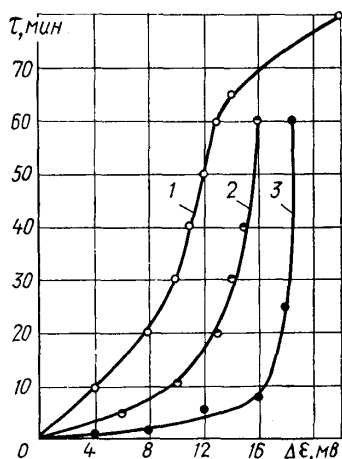


Рис. 48. Интенсивность наводороживания (степень депассивации диффузионной стороны мембраны $\Delta \epsilon$) железа при травлении в 7-н. растворах:

1 — H_2SO_4 ; 2 — $H_2SO_4 + 30 \text{ г/л NaCl}$; 3 — HCl .

зионному растрескиванию в соляной и серной кислотах с добавками хлористого натрия несколько выше, чем в серной. Скорость коррозии, наоборот, заметно больше в серной кислоте. В этом электролите относительная скорость растворения более анодных участков лишь немного превышает среднюю скорость растворения остальной поверхности металла. Поэтому разность скоростей коррозии на отдельных участках, а следовательно, и склонность стали к коррозионному растрескиванию в серной кислоте несколько меньше, чем в соляной или серной с добавкой $NaCl$.

Главной причиной растрескивания стали в указанных кислотах является охрупчивание металла водородом, что подтверждается следующими данными.

1. Исследования интенсивности наводороживания (по степени депассивации диффузионной стороны мембраны) показали (рис. 48), что интенсивность проникновения водорода в металл в процессе коррозии в растворах соляной кислоты, а также серной с добавкой

30 г/л NaCl в первые десятки минут воздействия электролита, когда происходило растрескивание образцов (см. рис. 47), заметно больше, чем в серной. Только при увеличении выдержки до 60—70 мин интенсивность проникновения водорода в металл в указанных электролитах выравнивается, и лишь при более продолжительном воздействии электролита интенсивность наводороживания в серной кислоте заметно больше, чем в первых двух электролитах.

2. Испытания на растрескивание при поляризации (в потенциостатическом режиме) показали (рис. 49), что смещение потенциала в катодную сторону ускоряет растрескивание, а в анодную — увеличивает время до разрушения вплоть

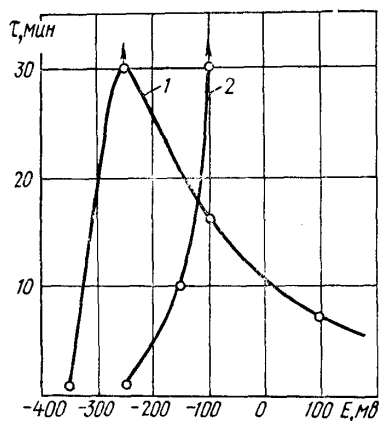


Рис. 49. Зависимость времени до разрушения от наложенного потенциала при испытании в 7-н. растворах HCl (1) и H₂SO₄ (2).

до потенциалов соответственно —250 и —100 мв. Смещение потенциала в положительную сторону вызывает заметное уменьшение наводороживания (рис. 50).

Эти данные подтверждают, что растрескивание сталей без наложения поляризации в исследуемых электролитах вызывается главным образом наводороживанием. Перегиб на кривой при —250 мв (см. рис. 49, кривая 1), т. е. уменьшение времени до разрушения при более положительных потенциалах, свидетельствует также о некоторой роли локального анодного растворения на растрескивание стали в соляной кислоте. Пик на кривой (см. рис. 49) соответствует наименьшему отрицательному потенциалу, при котором еще имеет место некоторое наводороживание металла (см. рис. 50, кривая 2) и его охрупчивание. Поэтому смещение потенциала в положительную сторону вплоть до этой величины, приводящее еще к уменьшению интенсивности наводороживания, увеличивает время до растрескивания. При потенциалах, более положительных, начинают превалировать анодные процессы, в результате чего время до растрескивания несколько уменьшается. В серной кислоте такого пика не обнаружено (см. рис. 49, кривая 2).

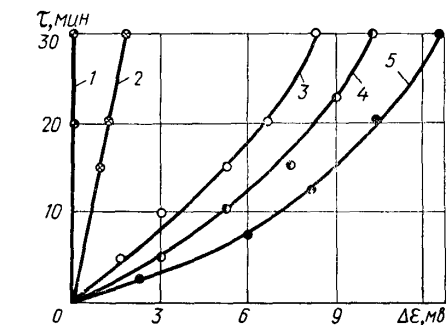


Рис. 50. Интенсивность наводороживания железа (степень депассивации диффузионной стороны мембраны Δ) в зависимости от наложенного потенциала в 7-н. растворах:

1 — H₂SO₄ (—100 мв); 2 — HCl (—250 мв); 3 — H₂SO₄ (—250 мв); 4 — H₂SO₄ (—350 мв); 5 — HCl (—350 мв).

3. Определяли время до растрескивания образцов при напряжении 35 кГ/мм^2 в 7-н. HCl , H_2SO_4 с добавкой 30 г/л NaCl и чистой кислоте, а также в кипящем 50%-ном растворе NH_4NO_3 при напряжении 45 кГ/мм^2 . Среднее время до разрушения составляло 7, 10, 17 и 28 мин. Другие образцы при том же напряжении выдерживали в электролитах соответственно 4, 7, 14 и 21 мин, после чего их промывали в дистиллированной воде и поверхность образцов зачищали (не снимая нагрузки) наждачной шкуркой для удаления зародышей коррозионных трещин и снова погружали в электролиты. Продолжительность промывки и зачистки не превышала 5 мин (для уменьшения десорбции водорода). Образцы при повторном погружении разрушались в кислых электролитах приблизительно за 3—5 мин. Зачисткой наждачной шкуркой достигалась микрогеометрия поверхности такая же, как и до погружения в электролиты. Таким образом, уменьшение времени до разрушения при последующем нагружении связано не с зарождением при первой выдержке в электролите концентраторов напряжения (трещин), а с наводороживанием металла. Промежуточные зачистки поверхности образцов при испытании в нитратах увеличивали суммарное время до разрушения в десятки раз.

Партию образцов после коррозии под напряжением в электролитах продолжительностью 4, 7, 14 и 21 мин промывали и нагревали в течение 1 ч при 100°C для десорбции водорода. Микрогеометрия поверхности в результате нагрева не изменилась, но вследствие обезводороживания металла время до растрескивания при последующем нагружении в кислых средах было примерно таким же, как и у исходных образцов (соответственно 7, 10 и 17 мин). Если после десорбции водорода образцы погружать в электролиты, не доводя до разрушения (соответственно 4, 7, 14 мин), то промежуточное старение в десятки (иногда сотни) раз увеличивает суммарное время до растрескивания. Противоположный результат получился при испытании в растворе NH_4NO_3 : все образцы (10 шт.) разрушились в среднем через 10 мин при второй выдержке в электролите. Их суммарное время до разрушения почти такое же, как и при непрерывном испытании в указанном электролите. Таким образом, промежуточные старения образцов для десорбции водорода многократно увеличивали суммарное время до разрушения в кислых электролитах и практически не влияли на время до разрушения в растворе нитрата, не вызывающего наводороживания стали.

4. Сравнивали время до разрушения образцов из закаленной стали 40X при испытании в 20%-ном растворе H_2SO_4 и в насыщенных водных растворах CuSO_4 и Na_2SO_4 . В насыщенном растворе медного купороса, вследствие контактного выделения на поверхности стали меди (дополнительный эффективный катод), имеет место интенсивное растворение поверхности (в первые минуты растворение даже больше, чем в 20%-ном растворе H_2SO_4). В растворе Na_2SO_4 для интенсификации растворения металла опыты на растрескивание проводили при анодной поляризации с плотностью тока $i = 4 \cdot 10^{-4} \text{ а/мм}^2$. Если

растрескивание стали в водных растворах H_2SO_4 вызывалось бы главным образом анодными процессами (и специфичностью аниона SO_4^{2-}), то замена гидроксония каким-либо другим катионом не должна существенно повлиять на скорость коррозионного растрескивания, если скорость и характер коррозии при этом существенно не изменяются.

Экспериментами установлено, что в растворах $CuSO_4$ и Na_2SO_4 (при анодной поляризации) порог напряжений (база испытания 5 мин) всего на 8 $кГ/мм^2$ ниже, чем при испытании в воздухе. В 20%-ном растворе H_2SO_4 порог напряжения на 70 $кГ/мм^2$ ниже, чем в растворах $CuSO_4$ или Na_2SO_4 .

Таблица 4

Влияние ингибирования на растрескивание закаленной стали У8А в азотной кислоте

Напряжение, $кГ/мм^2$	Время до разрушения, мин	
	0,5% HNO_3	0,5% HNO_3 + + 1,5 $кг/м^3$ тиомочевины
212	13	0,5
198	55	1,5
170	80	2,5
142	300 *	8
113	300 *	12
99	300 *	27,5
85	300 *	160

* Образцы не разрушились.

вследствие уменьшения наводороживания, время до разрушения увеличилось примерно в 2 раза (41 сек).

5. Исследованием коррозионного растрескивания образцов из закаленной на мартенсит стали У8А в 0,5%-ном водном растворе HNO_3 и в том же электролите с добавкой ингибитора кислотной коррозии тиомочевины (1,5 $кГ/м^3$) установлено, что в неингибированной кислоте разрушение напряженного металла вызывается только анодными процессами, так как наводороживание металла не происходит. Ингибирование раствора тиомочевинной резко замедляет скорость коррозии металла, но значительно увеличивает его наводороживание [18]. Результаты испытаний на коррозионное растрескивание в чистом и ингибированном растворе азотной кислоты приведены в табл. 4.

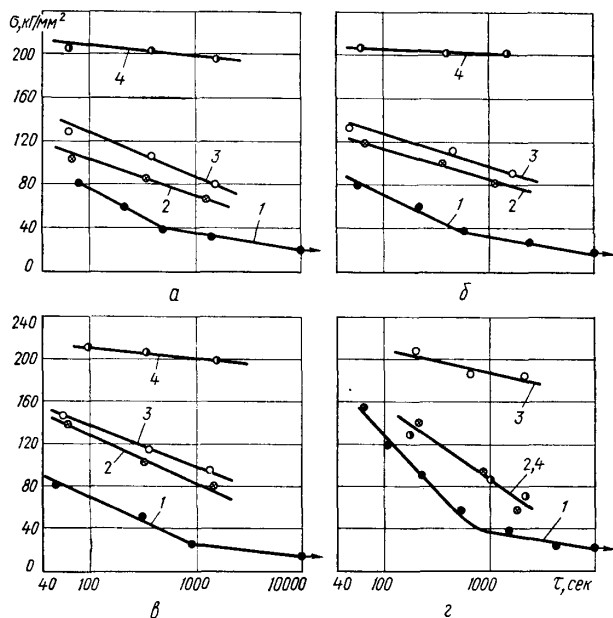
При высоких напряжениях долговечность образцов в ингибированном растворе значительно меньшая. Заметно понижается также порог напряжений. Поверхность образцов после испытания в ингибированном растворе HNO_3 практически сохраняет исходное состояние, т. е. не было обнаружено каких-либо следов локального растворения металла, которое могло бы вызвать зарождение коррозионной трещины по электрохимическому механизму.

6. Определяли время до растрескивания, а также кратковременную прочность закаленных образцов из стали У8А после их предва-

рительного травления в электролитах (кислых — 20%-ном растворе H_2SO_4 , HCl и 20%-ном растворе $H_2SO_4 + 30 \text{ г/л NaCl}$, нейтральном кипящем 50%-ном растворе NH_4NO_3) в нагруженном и ненагруженном состояниях с последующим высушиванием или нагревом для десорбции водорода. При анализе экспериментальных данных исходили из следующих допущений.

1. Если растрескивание стали в данном электролите вызывается зарождением и развитием трещины вследствие локального растворения наиболее активированных приложенными напряжениями

Рис. 51. Изменение прочности образцов из закаленной стали У8А под воздействием 20%-ных растворов HCl (а), H_2SO_4 (б) и $H_2SO_4 + 30 \text{ г/л NaCl}$ (в), кипящего 50%-ного раствора NH_4NO_3 (г) при испытании в электролите (1), на воздухе после предварительной выдержки в электролите в нагруженном (2) и ненагруженном (3) состояниях, на воздухе после старения предварительно выдержанных в электролите в нагруженном состоянии (4).



участков металла на всевозможных концентраторах напряжений или анодных составляющих (электрохимическая теория), то предварительная выдержка в электролите нагруженных образцов в результате углубления (увеличения остроты имевшихся до погружения) концентраторов, трещин, или возникновения новых, должна существенно понижать прочность стали при последующем нагружении в воздухе. Предварительная выдержка в электролите ненагруженных образцов не должна вызывать снижения их прочности (если коррозия равномерная, отсутствует наводороживание, а уменьшением поперечного сечения образца из-за его малости можно пренебречь).

2. Если растрескивание сталей вызывается главным образом охрупчиванием водородом, то примерно одинаковое снижение прочности должно наблюдаться как после выдержки в электролите ненагруженных, так и нагруженных образцов при условии, что напряжение не вызывает существенного изменения интенсивности наводоро-

живания и распределения водорода в металле и не приводит за время испытания к возникновению трещин. Последующий нагрев образцов, достаточный для десорбции водорода, должен восстановить прочность стали до исходной.

Исследование показало, что кривые коррозионного растрескивания (рис. 51, кривые 1) образцов из закаленной и низкоотпущенной стали при испытании в растворах HCl (рис. 51, а), H₂SO₄ (рис. 51, б), H₂SO₄ + NaCl (рис. 51, в) и в кипящем растворе NH₄NO₃ (рис. 51, г) располагаются примерно на одном уровне.

Предварительная выдержка в кислых электролитах образцов как с приложением, так и без приложения внешней нагрузки вызывает резкое снижение их кратковременной прочности¹ (см. рис. 51, кривые 2 и 3). С увеличением продолжительности выдержки в указанных средах наблюдается дальнейшее снижение прочности образцов.

Как показал металлографический анализ, на поверхности образцов, выдержанных в кислых электролитах, коррозионные трещины отсутствовали, а нагрев (старение) образцов для десорбции водорода в течение 2 ч при 100° С полностью восстанавливал их кратковременную прочность (см. рис. 51, кривые 4).

Предварительная выдержка в растворе NH₄NO₃ (см. рис. 51, г, кривая 3), не вызывающем наводороживания металла ненагруженных образцов, практически не приводила к уменьшению их кратковременной прочности, в то время как после выдержки нагруженных образцов их прочность уменьшилась вдвое (кривая 2). С увеличением продолжительности выдержки снижение кратковременной прочности, как и в кислых электролитах, возрастало.

Если в кислых средах это снижение вызывалось увеличением наводороживания, то в азотнокислом аммонии — зарождением на поверхности образцов коррозионных трещин. Поэтому в последнем случае кратковременная прочность не восстанавливается до исходной в результате двухчасового старения при 100° С (см. рис. 51, г, кривая 4).

Аналогичные закономерности наблюдали также при испытании без приложения внешней нагрузки закаленных образцов, в приповерхностных слоях которых имелись остаточные растягивающие напряжения (45—70 кг/мм²).

Описанные опыты, а также данные работ [33, 36—45, 224—226] показали, что растрескивание закаленных сталей в кислых электролитах вызывается преимущественно наводороживанием металла, а в нейтральных — электрохимическим растворением анодных участков поверхности. Большую чувствительность стали к растрескиванию в соляной и серной кислотах с добавкой хлоридов, по сравнению с испытанием в чистой серной кислоте, можно объяснить более интенсивным наводороживанием металла при непродолжительных выдержках в первых двух электролитах и специфическим воздействием аниона Cl⁻ [3].

¹ Кратковременная прочность образцов без предварительной выдержки в среде составляла 210 кг/мм².

2. ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НАВОДОРОЖИВАНИЯ

Существование катализаторов наводороживания стали в серной кислоте впервые было установлено М. Н. Полукаровым [177, 178]. К ним относят гидриды фосфора, серы, мышьяка, селена, теллура, сурьмы, бора, висмута [200], хлор, бром, иод [268], ионы CN^- , олово, ртуть [200] и германий [21]. Эффективность действия катализаторов наводороживания изучали разными методами в основном на промышленных сталях, содержащих примеси S, P, As и т. п. Очевидно, поэтому получены различные результаты: а) при определении количества диффундирующего в металл водорода — $Se > As > Te > Sb > S > P$ [28]; б) при катодной поляризации (фиксировали удлинения железной спирали) — $P > S > As > Sb > Se > Te > Bi$ [421]; в) при изучении диффузии водорода методом измерения удельного сопротивления $As > Se > Te$. Аналогичные результаты были получены при измерении диффузии водорода через стальную мембрану. Указывается на сравнительно незначительное увеличение диффузии в присутствии сероводорода [421]. При определении количества оккисленного водорода в высокопрочную сталь REX539 в зависимости от рН среды, концентрации и природы катализатора установлена следующая закономерность независимо от рН и концентрации катализатора: $S > P > Se > Te > As$ [98].

Влияние катализаторов наводороживания на растрескивание углеродистых сталей не изучалось, хотя практически они всегда присутствуют в среде при коррозии сталей в кислотах. Предложен ряд гипотез для объяснения механизма действия катализаторов наводороживания [200, 313]. Экспериментально установлено, что одной из главных причин увеличения наводороживания стали в присутствии катализаторов является торможение стадии рекомбинации водородных атомов [200]. Если катализаторы ускоряют наводороживание сталей торможением стадии рекомбинации, то логично предположить, что элементы, ускоряющие рекомбинацию атомов водорода, должны уменьшить ее наводороживание. Установлено, что чем меньше перенапряжение водорода на металле, тем больше его каталитическая способность по отношению к реакции рекомбинации водородных атомов [16]. Поэтому введением в сталь металлов группы платины уменьшают ее наводороживание [15]. С экономической точки зрения более рационально применение редкоземельных металлов (РЗМ), обладающих сравнительно низким значением перенапряжения. РЗМ цериевой подгруппы рафинируют сталь также от примесей металлоидов (кислорода, водорода), вызывающих ее хрупкость, образуют тугоплавкие соединения с вредными примесями и устраняют легкоплавкие эвтектические включения, вызывающие красноломкость (сера, фосфор, мышьяк), повышают пластичность и вязкость стали без снижения прочности, модифицируют структуру [56, 184]. Поэтому повышается стойкость стали против растрескивания и расслоения вследствие наводороживания [60].

Таким образом, наличие элементов, изменяющих перенапряжение водорода, должно существенным образом сказываться на его проникновении в металл и, следовательно, на растрескивании сталей. Этот вопрос исследован авторами работы [108], которые изучали влияние соединений серы, фосфора и мышьяка, а также легирования лантаном, диспрозием, эрбием и иттербием на растрескивание, углеродистых сталей в растворах серной кислоты (а также на перенапряжение и диффузию водорода). Опыты проводили на образцах из промышленной стали У7А и лабораторных плавках, выплавленных на основе процемментированного карбонильного железа в электродуговой печи на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере очищенного гелия. Количество углерода в лабораторных плавках составляло 0,7%, серы или мышьяка около 0,03%.

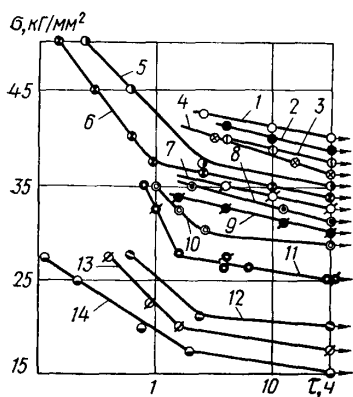


Рис. 52. Кривые длительной коррозионной прочности при испытании в 7-н. растворе H_2SO_4 стали У7А (кривая 11) и сталей, выплавленных на основе процемментированного карбонильного железа (кривая 5) и легированных Yb (1), Dy (2), Er (3), La (4), Yb + S (6), As (10), S (11), а также при введении в раствор $2 \cdot 10^{-4}$ г-ам/л $NaAsO_2$ (7), Ca_3P_2 (8), Na_2S (9) и 0,1 г/л $NaAsO_2$ (12), Ca_3P_2 (13), Na_2S (14).

При изучении влияния РЗМ на свойства сталей их обычно вводят в виде суммы металлов («мишметалла») или их окислов [56, 253]. Влияние отдельных РЗМ не исследовано. Поэтому выплавливались лабораторные плавки, легированные лантаном, диспрозием, эрбием и иттербием (0,09% каждого в отдельности), а также с иттербием (0,09%) и серой (0,03%). После выплавки и гомогенизации слитки проковывали. Из поковок изготовляли для испытаний на растрескивание и перенапряжение водорода плоские ($3 \times 5 \times 100$ мм), для измерения диффузии водорода — дискообразные (диаметр $21 \times 1,5$) образцы. Их калили с температуры $820^\circ C$ в масле и отпускали при $300^\circ C$ в течение 2 ч, шлифовали и обезжировали спиртом. Напряжения создавали деформацией изгибом.

Испытания на растрескивание и диффузию водорода проводили в 7-н., а перенапряжение водорода — в 2-н. растворе H_2SO_4 . Катализаторы наводороживания вводили в среду в виде Na_2S , Ca_3P_2 и $NaAsO_2$. Константу в уравнении Таффеля определяли графически.

Испытания на растрескивание показали, что порог напряжений (рис. 52, кривая 5) для стали, выплавленной на основе процемментированного карбонильного железа, выше, чем для стали У7А и плавков, содержащих примеси катализаторов наводороживания. При введении в плавку серы наблюдается такое же понижение прочности, как и для стали У7А (см. рис. 52, кривая 11). Эффективность действия катализаторов на растрескивание при введении их в ме-

талл: $S > P > As$. Однако при введении S, P и As в сталь они понижают ее прочность как неметаллические включения, а при коррозии в кислых средах — как катализаторы наводороживания. Поэтому вводили в раствор $2 \cdot 10^{-4}$ г-ам/л отдельно каждого из катализаторов, т. е. приблизительно то минимальное количество, которое уже вызывает заметное наводороживание стали. Порог напряжений в этом случае выше (см. рис. 52, кривые 7—9), чем при введении в сталь катализаторов, хотя закономерность действия такая же. При увеличении концентрации катализаторов в растворе (0,01M) понижение прочности значительно больше, чем при введении их в сталь (кривые 12—14).

При введении в сталь, практически не содержащую примесей, РЗМ порог напряжений увеличивается (кривые 1—3), чего нельзя объяснить исходя из известного влияния РЗМ на свойства стали.

Наблюдается тенденция к увеличению стойкости стали против растрескивания при легировании металлом с большим атомным номером ($La < Dy < Er < Yb$). При совместном присутствии в стали Yb и S порог напряжений повышается в большей степени, чем при введении иттербия в плавку без примесей (кривая 6).

Измерением перенапряжения водорода установлено, что в присутствии фосфора и мышьяка константа a уравнения Таффеля увеличивается по сравнению со сталью без примесей (табл. 5), т. е. водородное перенапряжение возрастает, а стойкость к растрескиванию понижается (см. рис. 52, кривые 10, 11). При введении в металл серы или в рабочий раствор сероводорода водородное перенапряжение понижается, причем с увеличением концентрации ионов сероводорода понижение перенапряжения возрастает (см. табл. 5), как и в предыдущем случае, хотя стойкость к растрескиванию понижается (см. рис. 52, кривые 11, 14), а диффузия водорода возрастает. Понижение перенапряжения наблюдается также и при введении в сталь РЗМ, причем наибольшее понижение наблюдается для плавки, легированной Yb (см. табл. 5), хотя диффузия водорода снижается, а стойкость к растрескиванию возрастает.

Согласно [16], на водородное перенапряжение влияет стадия разряда (для кислых растворов $H_3O^+ + e \rightarrow H_{адс} + H_2O$), а для металлов, обладающих высокой адсорбционной способностью по отношению к атомам водорода, каталитической рекомбинации

Таблица 5

Изменение константы a уравнения Таффеля в зависимости от материала катода и природы катализатора при введении его в раствор

Материал катода	a	Концентрация катализатора в растворе
Fe — C	0,71	—
Fe — C — As	0,73	—
Fe — C — P	0,74	—
Fe — C — S	0,69	—
Fe — C — La	0,69	—
Fe — C — Yb	0,60	—
Fe — C	0,52	0,01 M Na ₂ S
Fe — C	0,50	6,1 M Na ₂ S
Fe — C	0,79	0,01 M Ca ₃ P ₂
Fe — C	0,76	0,1 M NaAsO ₂

($H_{адс} + H_{адс} \rightarrow H_2$). Другие стадии несущественно влияют на водородное перенапряжение.

При ускорении стадии разряда водородное перенапряжение понижается, а количество адсорбированных атомов водорода на поверхности стали возрастает по сравнению с равновесным, и, следовательно, вероятность проникновения водорода в металл также возрастает. При ускорении стадии рекомбинации водородное перенапряжение и наводороживание снижаются, а при замедлении повышаются вследствие появления избыточного (по сравнению с равновесным) количества адсорбированных атомов водорода, не успевающих молизоваться и проникающих в глубину металла.

Из сказанного следует, что причиной увеличения наводороживания и, следовательно, понижения стойкости углеродистых сталей в кислых средах к коррозионному растрескиванию в присутствии ионов сероводорода является ускорение разрядные реакции гидроксония, что, очевидно, объясняется адсорбцией поверхностно-активных анионов сульфида на поверхности стали, вследствие чего увеличивается ее отрицательный заряд и усиливается адсорбция положительно заряженных ионов водорода [121]. Фосфор и мышьяк понижают стойкость сталей к растрескиванию торможением стадии рекомбинации атомов водорода, а одной из причин повышения стойкости сталей к растрескиванию в присутствии РЗМ является ускорение ими стадии рекомбинации атомов водорода.

3. ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ

Влияние температуры отпуска. Прочностные свойства углеродистых сталей существенно повышаются в результате закалки и последующего низкотемпературного отпуска. Однако такая термическая обработка часто неприменима для повышения долговечности стальных изделий, работающих в коррозионно-агрессивных средах, особенно при одновременном воздействии на них длительных нагрузок. Закалка, упрочняя металл, переводит его в термодинамически неравновесное состояние, которое обуславливает низкую стойкость металла против коррозионного растрескивания.

При отпуске закаленных углеродистых сталей содержание углерода в мартенсите понижается. Выделение углерода из мартенсита приводит к уменьшению его напряженности и повышению стойкости стали против коррозионного растрескивания. Однако отпущенные при определенных температурах некоторые углеродистые стали имеют меньшую стойкость против коррозионного растрескивания, чем низкоотпущенные [9, 181]. В зависимости от химического состава стали это понижение наблюдается в интервале температур отпуска 250—500° С. Так, у сталей 30ХГСА, 30ХГСНА и 25Х2ГНТА увеличение склонности к коррозионному растрескиванию проявлялось после отпуска при температуре 250° С, у стали ЭМ643 — при 400° С. Характерно, что аналогичное явление наблюдается при ста-

тической водородной усталости [181], а также при испытании на растрескивание в средах, вызывающих интенсивное наводороживание (20% H_2SO_4 + 30 г/л NaCl [2] и 0,1N раствор HCl [98]), но не обнаруживается при испытаниях в нейтральной среде (3%-ном растворе NaCl [102]).

Рост склонности сталей к коррозионному растрескиванию после отпуска при определенных температурах одни исследователи объясняют увеличением внутренних напряжений растяжения по границам бывших зерен аустенита в результате преимущественного распада мартенсита, приводящего к интенсификации межкристаллитной коррозии [9], другие [329] — повышением чувствительности сталей к водородной хрупкости. Для выяснения этого вопроса исследовано влияние температуры отпуска на чувствительность сталей к коррозионному растрескиванию при интенсивном электролитическом наводороживании и в отсутствие наводороживания металла.

Влияние температуры отпуска на коррозионное растрескивание изучали на закаленной стали 40X. Обезжиренные образцы испытывали на коррозионное растрескивание в 20%-ном растворе H_2SO_4 . Проведенные эксперименты показали, что сопротивление закаленной стали 40X коррозионному растрескиванию в значительной мере зависит от температуры отпуска, а следовательно, от структурного состояния (рис. 53—55). Наибольшая склонность к коррозионному растрескиванию наблюдается у неотпущенной стали и

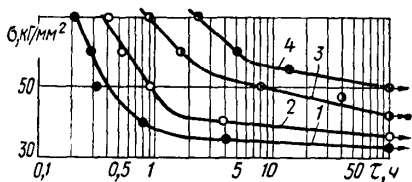


Рис. 54. Кривые коррозионного растрескивания в кипящем 50%-ном растворе NH_4NO_3 стали 40X после закалки и отпуска при температурах 180° С (1), 250° С (2), 300° С (3) и 380° С (4).

после низкотемпературного отпуска (180° С). Отпуск при температуре 250° С приводит к некоторому повышению стойкости к растрескиванию, а затем наблюдается ее уменьшение (при 300° С). В случае дальнейшего повышения температуры отпуска стойкость против растрескивания увеличивается, повышается также порог напряжений, достигающий максимума (103 кг/мм²) после отпуска в интервале температур 430—450° С. При отпуске выше 450° С вслед-

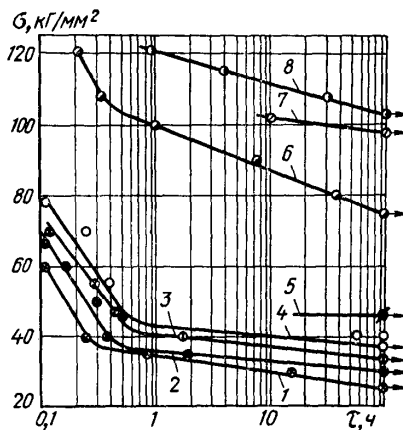


Рис. 53. Кривые коррозионного растрескивания в 20%-ном растворе H_2SO_4 стали 40X после закалки и отпуска при температуре 300° С (1), 180° С (2), 250° С (3), 350° С (4), 400° С (6), 550° С (7), 430 и 450° С (8), а также после отжига (5).

ствие увеличения пластичности сопротивление стали растрескиванию возрастает, но из-за уменьшения значений пределов текучести и прочности порог напряжений по абсолютной величине понижается, и после отпуска при температуре 550°C и выше сталь 40X не склонна к коррозионному растрескиванию даже при напряжениях, близких или равных пределу текучести. Только при напряжениях, несколько превышающих предел текучести, т. е. в случае пластической деформации металла, проявляются склонность к коррозионному растрескиванию (см. рис. 53, кривая 7).

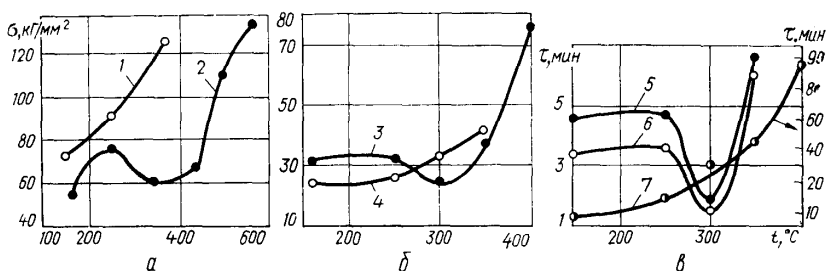


Рис. 55. Влияние температуры отпуска на пороговое напряжение (а, б) и время до растрескивания (г) закаленных сталей У8А (1 — нейтральный раствор; 2 — 20%-ный раствор H_2SO_4) и 40X (3 — 20%-ный раствор H_2SO_4 ; 4 — 50%-ный раствор NH_4NO_3 ; 5, 6 — 20%-ный раствор H_2SO_4 , катодная поляризация $i_k = \pm 5 \text{ a/dm}^2$, $\sigma_{\text{нагр}}$ равна 15 и 20 кг/мм², соответственно; 7 — 50%-ный раствор NH_4NO_3 , $\sigma_{\text{нагр}} = 15 \text{ кг/мм}^2$).

По данным [99, 226], растрескивание высокопрочных сталей в кислых средах обуславливается в основном охрупчивающим воздействием водорода. Поэтому логично предположить, что повышенная чувствительность закаленной стали к коррозионному растрескиванию в наводороживающей коррозионной среде после отпуска при определенной температуре происходит в результате увеличения чувствительности стали к водородной хрупкости.

Для проверки сказанного проведены дополнительные испытания на растрескивание в 20%-ном растворе серной кислоты при катодной поляризации ($i = 5 \cdot 10^{-4} \text{ a/mm}^2$), т. е. в условиях, когда растрескивание вызывается охрупчиванием металла водородом и, для сравнения, в кипящем 50%-ном растворе азотнокислого аммония [144], в котором наводороживание стали не происходит, а ее растрескивание вызывается анодными процессами. Результаты испытаний на коррозионное растрескивание в растворе серной кислоты без и при катодной поляризации показали, что долговечность закаленных и отпущенных при температуре 300°C образцов значительно меньше, чем образцов, отпущенных при других температурах (рис. 55). В кипящем растворе азотнокислого аммония сопротивление стали растрескиванию непрерывно повышается с увеличением температуры отпуска.

Таким образом, полученные зависимости сопротивления стали растрескиванию от температуры отпуска в кислой и нейтральной средах существенно отличаются (см. рис. 55). Минимум на кривых наблюдается только в тех случаях, когда сталь интенсивно наводороживается, и отсутствует, если разрушение происходит в результате растрескивания анодных участков поверхности. Отсюда следует, что понижение сопротивления коррозионному растрескиванию закаленной и отпущенной при температуре 300°C стали в 20%-ном растворе серной кислоты и при отсутствии катодной поляризации (см. рис. 55, б, кривая 3) вызывается повышением чувствительности стали данной структуры к разрушению в результате наводороживания.

Поверхностный отпуск. Влияние поверхностного отпуска закаленных углеродистых сталей на их стойкость против коррозионного растрескивания не исследовано. В опытах авторов данной монографии снижение твердости поверхностных слоев закаленной стали 40X было достигнуто путем отпуска индукционным высокочастотным нагревом цилиндрических образцов ($d_p = 20\text{ мм}$). В результате отпуска на поверхности образцов образовывался пластичный слой толщиной около 0,3 мм, обладающий более низкой твердостью по сравнению с исходной. Были исследованы образцы трех партий, подвергнутых поверхностному отпуску соответственно на твердость, равную 37—39, 32—34 и 28—30. Твердость поверхностного слоя регулировалась изменением температуры нагрева стали. Результаты испытаний показали, что при всех режимах поверхностного отпуска происходит повышение сопротивления стали коррозионному растрескиванию (рис. 56). Однако в зависимости от твердости отпущенного слоя, а следовательно, и его структурного состояния это повышение различно. При твердости отпущенного слоя $HRC = 37 \div 39$ наблюдается большой разброс экспериментальных данных и незначительное повышение стойкости против растрескивания. Уменьшение твердости поверхностного слоя ($HRC = 32 \div 34$) вызывает повышение порога напряжений до 75 кг/мм^2 (для обычно закаленной и низкоотпущенной стали этот порог равен 30 кг/мм^2), а при твердости отпущенного слоя $HRC = 28 \div 30$ порог напряжений достигает 110 кг/мм^2 .

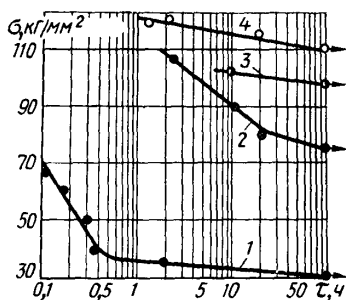


Рис. 56. Кривые коррозионного растрескивания стали 40X в 20%-ном растворе H_2SO_4 :
 1 — объемный отпуск при 180°C ($HRC = 48 \div 52$); 2 — поверхностный отпуск ($HRC = 32 \div 34$); 3 — объемный отпуск при 350°C ($HRC = 28 \div 31$); 4 — поверхностный отпуск ($HRC = 28 \div 30$).

Из приведенных данных следует, что отпуск поверхностного слоя объемно закаленной стали на твердость $HRC = 32 \div 34$ не является целесообразным, так как порог напряжений таких образцов ниже, чем у термообработанных на сорбитную структуру (см.

рис. 56, кривые 2 и 3). Наибольшая стойкость стали против коррозионного растрескивания достигается после закалки и поверхностного отпуска, обеспечивающего твердость отпущенного слоя $HRC = 28 \div 30$.

Металлографический анализ показал, что отпущенный поверхностный слой образцов с твердостью $HRC = 28 \div 30$ имеет сорбитную структуру, а с твердостью $HRC = 32 \div 34$ состоит из сорбита с трооститом. Сердцевина образцов второй и третьей партий (с твердостью отпущенного поверхностного слоя, равной соответственно 32—34 и 28—30) имеет трооститную структуру, и только сердцевина образцов первой партии (с твердостью поверхностного слоя $HRC = 37 \div 39$) сохранила исходную структуру закалки.

В поверхностном слое с твердостью $HRC = 28 \div 30$ были обнаружены остаточные напряжения сжатия, распространяющиеся на значительную глубину. В слое с твердостью $HRC = 32 \div 34$ также были обнаружены сжимающие напряжения, но по величине почти в 2 раза меньше, а их переход в растягивающие наблюдается на небольшой глубине. В отпущенном слое с твердостью $HRC = 37 \div 39$ возникают растягивающие остаточные напряжения. Высокая стойкость к растрескиванию закаленной стали с отпущенным поверхностным слоем на твердость $HRC = 28 \div 30$ является следствием образования в отпущенном слое структуры (сорбита), малочувствительной к коррозионному растрескиванию. И, наоборот, когда отпущенный слой (твердость равна 32—34 и 37—39) имел трооститную структуру, склонную к водородному охрупчиванию, сопротивление такой стали против растрескивания было низким.

При коррозионном растрескивании образцов с отпущенным поверхностным слоем поверхность излома расположена перпендикулярно к направлению растягивающих напряжений. Разрушение носит хрупкий характер, и только отпущенный слой разрушается вязко, что особенно отчетливо проявляется при большой глубине отпущенного слоя. По характеру излома образцов видно, что зарождение трещины разрушения начинается изнутри — на границе перехода отпущенного слоя к закаленной сердцевине. Зарождение трещины и последующее разрушение образца вызывается водородным охрупчиванием сердцевины.

Поверхностная закалка. Повышение стойкости углеродистых сталей против коррозионного растрескивания поверхностной закалкой ТВЧ зависит от глубины закаленного слоя, а также структуры и механических свойств исходного металла.

Образцы из стали 40X ($d_p = 20$ мм) перед поверхностной закалкой имели различную структуру: перлитоферритную (после отжига), мартенситную, трооститную и сорбитную (после закалки с 850°C и отпуска в течение 2 ч соответственно при 180, 350 и 550°C). Глубина закаленного слоя стали перлитоферритной структуры составляла 0,8; 1,8 и 2,5 мм, мартенситной — 0,6 и 1,8 мм, трооститной — 1,2 и 1,8 мм, сорбитной — 1,4 и 1,8 мм. Твердость закаленного слоя $HRC = 55 \div 57$.

Анализ результатов испытаний на коррозионное растрескивание образцов из стали перлитоферритной структуры с поверхностным закаленным слоем показывает, что поверхностная закалка, по сравнению с обычной, существенно повышает сопротивление образцов коррозионному растрескиванию (рис. 57, кривые 1, 4—6). Изменение глубины закаленного слоя от 0,8 до 2,5 мм приводит к незначительному изменению порога напряжений. Оптимальная толщина закаленного слоя для образцов перлитоферритной структуры равна 1,8 мм.

Более значительное повышение порога напряжений достигается поверхностной закалкой образцов с упрочненной (по сравнению с перлитоферритной) сердцевиной. Так, после закалки ТВЧ образцов мартенситной, трооститной и сорбитной структур порог напряжений повысился в 2,5—2,8 раза (см. рис. 57). Оптимальными глубинами закалки образцов этих структур оказались соответственно 0,6; 1,2 и 1,4 мм.

Хотя сопротивление стали коррозионному растрескиванию после поверхностной закалки становится выше, чем после обычной, однако при оптимальной температуре отпуска (550° С) объемно-закаленной стали сопротивление растрескиванию последней значительно выше (см. рис. 57). Поэтому поверхностную закалку ТВЧ можно рекомендовать как метод повышения сопротивления коррозионному растрескиванию для тех деталей, которые по условиям эксплуатации должны обладать высокой поверхностной твердостью.

Из приведенных результатов видно, что как при постоянной для всех структур глубине закаленного поверхностного слоя (см. рис. 57), так и при различной, но оптимальной глубине для каждой структуры, максимальное повышение порога напряжений после закалки ТВЧ наблюдается у стали трооститной структуры, минимальное — у перлитоферритной.

Различная стойкость против коррозионного растрескивания стали, прошедшей поверхностную закалку (по сравнению с обычной), обуславливается возникновением в поверхностных слоях разных по величине остаточных напряжений сжатия и различной структурой металла [219, 227]. По сравнению с обычной закалкой скоростной нагрев ТВЧ при поверхностной закалке стали с различной исходной

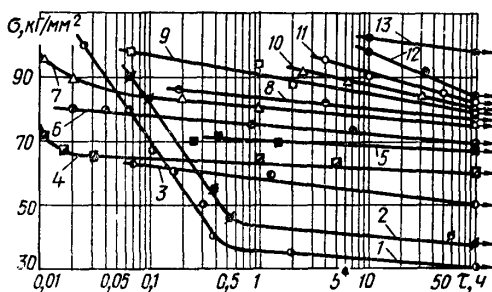


Рис. 57. Кривые коррозионного растрескивания образцов:

1, 2, 13 — закалка и отпуск, соответственно при 180, 350 и 550° С; 3 — закалка ТВЧ на глубину 0,8 мм, перлитоферритная структура, на поверхности образца одна трещина; 4 — то же, на поверхности образца несколько трещин; 5, 6 — закалка ТВЧ соответственно на глубину 2,5 и 1,8 мм, перлитоферритная структура; 7, 10 — закалка ТВЧ соответственно на глубину 1,8 и 0,6 мм, сорбитная структура; 8, 11 — закалка ТВЧ соответственно на глубину 1,8 и 0,6 мм, мартенситная структура; 9, 12 — закалка ТВЧ соответственно на глубину 1,8 и 1,2 мм, трооститная структура.

структурой во всех случаях приводит к измельчению структуры и повышению микротвердости металла. В связи с этим во всех исследуемых случаях в поверхностном слое образцов возникают остаточные напряжения сжатия, глубина и характер распределения которых зависят от глубины поверхностной закалки, теплопроводности металла, скорости нагрева и охлаждения, изменения удельных объемов и других факторов.

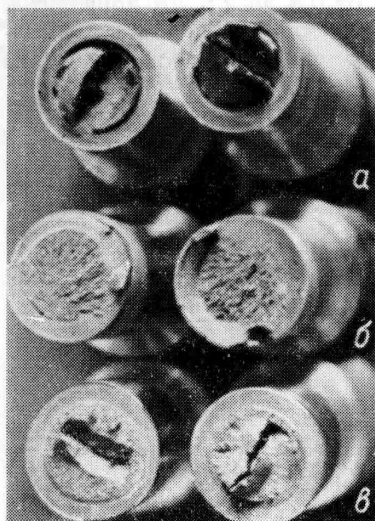


Рис. 58. Изломы образцов после поверхностной закалки стали сорбитной (а), мартенситной (б) и трооститной (в) структур.

высоте образца, и поэтому поверхность излома получалась ступенчатой. После закалки ТВЧ стали сорбитной (см. рис. 58, а), трооститной (см. рис. 58, в) и мартенситной (см. рис. 58, б) структур разрушение наступало по первой же зародившейся трещине.

На поверхности образцов из стали перлитоферритной структуры с закаленной ТВЧ поверхностью при испытании на коррозионное растрескивание, как правило, зарождалось множество трещин, расположенных близко друг к другу, которые вследствие саморазгружающего эффекта нескольких концентраторов [249] меньше влияли на снижение порога напряжений, чем одна трещина¹ (см. рис. 57, кривые 3, 4). Поверхность излома этих образцов отчетливо разделяется на зону распространения трещин по закаленному слою и зону окончательного разрушения по сердцевине (рис. 58). В отдельных случаях хрупкое разрушение возникало в результате одновременного развития нескольких трещин, расположенных неодинаково по

4. ВЛИЯНИЕ ЧИСТОТЫ СТАЛИ

Авторами [42] исследована стойкость против коррозионного растрескивания стали 30ХГСНА электродуговой выплавки (исходной) и вакуумно-дугового переплава. В результате переплава содержание серы, фосфора и водорода в стали уменьшилось незначительно, кислорода и азота — на 50%, общая загрязненность неметаллическими включениями снизилась на 35%, стандартные механические характеристики прочности и пластичности не изменились, ударная вязкость несколько увеличилась. Опыты проведены на образ-

¹ Рабочую часть образца покрывали бакелитовым лаком и лезвием наносили кольцеобразный надрез, где и происходило зарождение одной трещины при испытании.

цах, вырезанных вдоль направления прокатки и подвергшихся закалке от 890°C в масле и двухчасовому отпуску при температурах 150, 250, 350, 450, 550 и 650°C .

Как видно из рис. 59, a , порог напряжений значительно увеличивается с повышением температуры отпуска, хотя прочность стали, напротив, уменьшается.

Такая зависимость, наблюдавшаяся и ранее [9], объясняется повышенной склонностью мартенситной и трооститной структур к коррозионному растрескиванию. Следует отметить, что различие в величинах порогов напряжений двух сталей (чистой и загрязненной) максимально при низких температурах отпуска и уменьшается по мере повышения температуры. Это можно объяснить тем, что металл низкоотпущенных мелкозернистых структур имеет повышенную чувствительность к концентрации напряжений и, следовательно, к наличию неметаллических включений.

Понятно, что характерное для более чистой вакуумной стали уменьшение количества и размеров этих включений приводит к снижению локальной концентрации напряжений, а также уменьшению разности потенциалов в коррозионной среде и, как следствие, к увеличению на 35—38% прочности стали при ее коррозии под напряжением. Повышение температуры отпуска снижает чувствительность стали к концентрации напряжений и, таким образом, к загрязненности неметаллическими включениями. Это находит отражение в нивелировании результатов испытаний двух различных по уровню загрязненности сталей, закаленных и отпущенных при температурах $550\text{--}650^{\circ}\text{C}$.

По-иному выглядят результаты эксперимента в области ограниченной выносливости, т. е. в том случае, когда приложенные напряжения достаточны, чтобы вызвать коррозионное разрушение образцов всех исследуемых структур. В этом случае (см. рис. 59, b) нивелирование наблюдается у низкоотпущенных структур, а максимальные различия — у высокоотпущенных.

При повышенной чувствительности стали к хрупкому разрушению скорость распространения трещин очень велика, и поэтому первые коррозионные повреждения поверхности сразу приводят к резкому возрастанию напряжений (вследствие их концентрации) и разрушению образцов. Различие в загрязненности стали в этом случае, по-видимому, просто не успевает проявляться.

Повышение температуры отпуска уменьшает склонность стали к хрупкому разрушению вообще, а особенно в коррозионной среде, и значительно снижает скорость распространения трещин. В этом случае в металле с меньшим количеством несплошностей в металли-

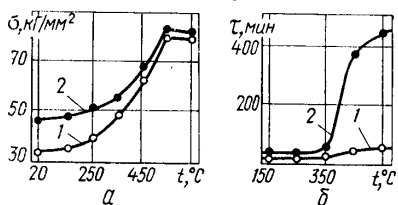


Рис. 59. Влияние температуры отпуска образцов из стали 30ХГСА на порог напряжений (a) и вакуумнодугового переплава (1) и электродугового переплава (2) на время до разрушения при напряжении $90\text{ кг/м}^2\text{м}$ (b).

ческой матрице, т. е. в вакуумной стали, скорость распространения трещины значительно меньше, чем в металле, загрязненном неметаллическими включениями. Кроме того, у чистой стали меньшей будет и электрохимическая гетерогенность. Поэтому у более чистой стали при коррозионном растрескивании время до разрушения закаленных образцов, отпущенных при температурах 450—550° С, оказалось в 7—9 раз больше.

Таким образом, повышение температуры отпуска закаленной конструкционной стали 30ХГСНА приводит к увеличению порога напряжений. Применение более чистой вакуумной стали 30ХГСНА для деталей, которые длительное время работают в средах, вызывающих коррозионное растрескивание, целесообразно после закалки и отпуска до температуры 350° С.

5. РАСТРЕСКИВАНИЕ ПЛАСТИЧНЫХ СТАЛЕЙ

Разрушение наводороженных отожженных сталей при статической водородной усталости, а также их коррозионное растрескивание в растворах кислот обычно не наблюдается. Только при добавке в раствор кислоты стимулятора наводороживания или при испытаниях в водных растворах сероводорода иногда происходит расслоение пластичных сталей вследствие более интенсивного наводоро-

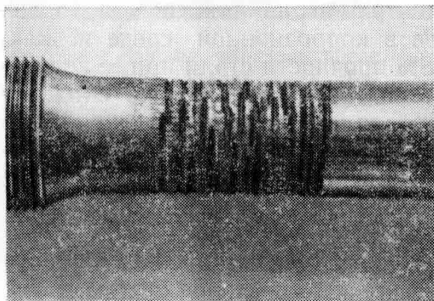


Рис. 60. Образец с поверхностными трещинами из нормализованной стали 40X после испытания на коррозионное растрескивание при напряжениях выше предела текучести в 20%-ном растворе H_2SO_4 . Трещины растравлены.

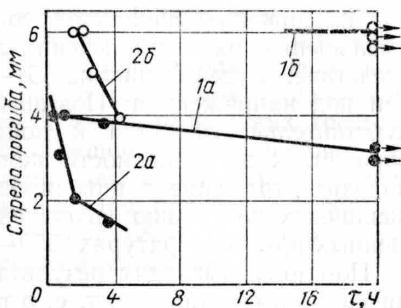


Рис. 61. Кривые коррозионного растрескивания закаленных и отпущенных при 400° С (а) и 500° С (б) образцов в 20%-ном растворе HCl (1) и 50%-ном растворе NH_4NO_3 (2).

живания металла и достижения во внутренних полостях значительного давления молизированного водорода. Высокоотпущенные или отожженные углеродистые стали, даже при наличии на их поверхности глубоких трещин, в кислых средах малочувствительны к коррозионному растрескиванию. Это подтверждается опытами, проведенными на цилиндрических образцах диаметром 20 мм из нормализованной стали 40X, имевших на рабочей поверхности кольцевые

трещины глубиной 0,7 мм. В 20%-ном растворе H_2SO_4 образцы как без трещины, так и с поверхностными трещинами не разрушались в течение 140 ч испытания при $\sigma = 50 \text{ кг/мм}^2$ (рис. 60), а в азотно-кислом аммонии (нейтральная среда) такие же образцы без трещин разрушались за 74, а с трещинами — за 18 ч.

Испытанием на коррозионное растрескивание закаленных и отпущенных при различных температурах (400 и 500° С) плоских образцов из стали У8А в растворах NH_4NO_3 и HCl установлено, что кривые коррозионного растрескивания в нейтральном электролите расположены ниже, чем в кислом. Если отпущенные при 400° С образцы в NH_4NO_3 растрескиваются при деформации, в два раза меньшей, чем в растворе HCl (рис. 61, кривые 1а и 2а), то образцы, отпущенные при 500° С, в растворе HCl за время эксперимента (20 ч) вообще не растрескивались (кривая 1б), в то время как в NH_4NO_3 они склонны к растрескиванию даже при значительно меньших деформациях (кривая 2б).

Высокое сопротивление коррозионному растрескиванию высокоотпущенных и отожженных сталей в кислых электролитах обусловлено в основном незначительной их чувствительностью к разрушению при статической водородной усталости. Это объясняется тем, что возникновение водородной хрупкости в таких сталях тесно связано с возникновением и развитием дефектов в процессе деформации сталей выше предела текучести. Для выявления особенностей проявления водородной хрупкости пластичных сталей с целью объяснения их нечувствительности к коррозионному растрескиванию в растворах кислот проведены кратковременные и длительные статические испытания на растяжение предварительно наводороженных образцов и образцов, наводороживаемых в процессе деформации.

Водород является одним из элементов, обладающих большой скоростью диффузии и большой активностью в кристаллической решетке металла. Взаимодействуя с ее дефектами, водород оказывает значительное влияние на механические и физические свойства металлов.

Приведенные на рис. 62 диаграммы растяжения десятикратных образцов из армо-железа диаметром 5 мм показывают, что электролитическое наводороживание в растворе H_2SO_4 сильно влияет на ход кривой усилие — деформация в начале пластического течения (зуб и площадка текучести) и в конце — перед разрушением.

Роджерс [147] предлагает два механизма объяснения исчезновения площадки текучести. Первый механизм заключается в том, что

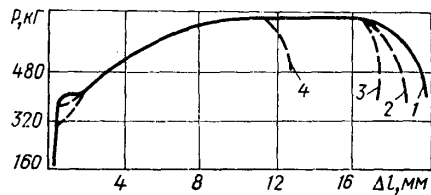


Рис. 62. Диаграммы растяжения образцов из отожженного армо-железа:

1 — ненаводороженные образцы; 2, 3, 4 — образцы после наводороживания при $t_k = 10^{-3} \text{ а/мм}^2$ и продолжительности соответственно 15, 120 и 240 мин.

водород имеет большую энергию связи с дислокацией, чем азот и углерод, в силу чего замещает атомы последних. Смысл второго состоит в том, что водород заменяет место углерода либо азота на дислокациях в результате флуктуационного освобождения петли. Трудно отдать предпочтение одному из предложенных механизмов, но то, что дислокации при наводороживании освобождаются от облаков атомов азота или углерода, подтверждают результаты опытов по определению внутреннего трения и измерению электросопротивления [57, 101, 147]. На участке равномерной деформации характер кривой наводороженных и ненаводороженных образцов практически не изменяется (см. рис. 62). Это свидетельствует о том, что водород практически не влияет на процесс упрочнения при равномерной деформации образца. Сильное снижение пластичности наводороженного металла при конечных стадиях деформации связано с образованием трещин и дальнейшим облегчением их развития под воздействием водорода.

Рассматривая процесс образования трещин, К. Зинер указал, что релаксация напряжений внутри полосы скольжения приводит к появлению у острия полосы напряжений, достигающих теоретической прочности. Стро [133], развивая теорию Зинера, построил дислокационную модель образования трещин у препятствия. В дальнейшем эту модель подтвердил Петч [133], установив зависимость между хрупкой прочностью и размером зерна. Я. И. Френкель показал, что в зависимости от длины трещины могут быть устойчивыми или неустойчивыми. Адсорбированный на зародившихся микротрещинах водород переводит их в разряд устойчивых, а также облегчает их развитие.

В поликристаллических телах (например, в сталях) для развития хрупкого разрушения по границам зерен при комнатной температуре достаточно 0,0001% водорода. Я. М. Потак [182], а также Петч и Стойблс [102, 133] объясняют это явление адсорбцией водорода на возникших поверхностях разрушения, уменьшающей поверхностную энергию.

Таким образом, растворенный в металле водород не вызывает снижения пластичности отожженных сталей на ранних стадиях деформации и значительно охрупчивает их при дальнейшей деформации.

Отожженные углеродистые стали ($\sigma_s \approx 20 \div 35 \text{ кг/мм}^2$) при напряжениях даже несколько выше их σ_s за 150-часовое испытание в 3%-ном растворе H_2SO_4 и при катодной поляризации ($i_k = 1 \times 10^{-4} \text{ а/мм}^2$) в том же растворе не растрескивались. Указанные стали устойчивы к растрескиванию и после их значительного упрочнения пластической деформацией. При напряжениях, несколько ниже σ_s , эти стали за 100-часовое испытание не растрескивались как при испытании без поляризации, так и при катодной поляризации.

Для выявления момента зарождения трещин в пластичных сталях при их электролитическом наводороживании и выяснения влияния степени деформации на зарождение трещин в наводороживае-

мом металле проведены электронномикроскопические исследования поверхности наводороживаемых образцов.

Если в наводороженном металле зародились трещины, то имеет место так называемая необратимая водородная хрупкость [100, 101], которая обычно обнаруживается сравнением пластичности наводороженных образцов и таких же образцов после их наводороживания и последующего старения для десорбции растворенного водорода. Необратимую водородную хрупкость можно обнаружить по изменению пластичности наводороженных образцов деформацией их при низких температурах, т. е. в условиях, когда большинство металлов заметно охрупчивается, а следовательно, увеличивается их чувствительность к концентраторам напряжений, которыми являются микротрещины.

Растворенный в решетке металла водород вследствие малой скорости его диффузии при низких температурах не оказывает влияния на пластичность сталей. Поэтому параллельно с электронномикроскопическими исследованиями поверхности наводороженных образцов определяли также изменение в результате наводороживания пластичности сталей при последующей низкотемпературной деформации образцов.

В первой серии опытов исследовали влияние продолжительности электролитического наводороживания отожженных сталей в ненапряженном состоянии и нагруженных несколько ниже σ_s (рис. 63). Из рис. 63 видно, что даже при довольно значительной продолжительности наводороживания пластичность отожженных сталей при низкотемпературной деформации не уменьшается (по сравнению с пластичностью ненаводороженных образцов), т. е. электролитическое наводороживание не вызывало нарушения сплошности металла (появления микротрещин). При электронномикроскопическом исследовании поверхности наводороженных образцов трещины не обнаружены. При аналогичном испытании стали 35ХА после закалки и отпуска 450° С обнаружено, что наводороживание продолжительностью около 60 мин вызывает резкое уменьшение пластичности стали при низкотемпературной деформации. Электронномикроскопическое исследование поверхности показало, что при такой продолжительности наводороживания на поверхности металла возникают микротрещины. Следовательно, резкое уменьшение пластичности стали в этих опытах вызвано зарождением микротрещин.

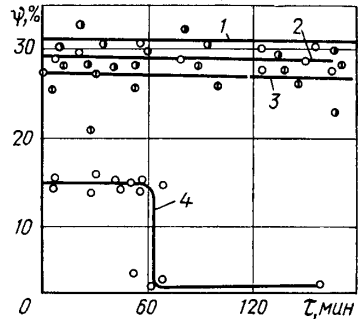


Рис. 63. Влияние продолжительности предварительного наводороживания в 3%-ном растворе H_2SO_4 ($i_k = 1 \cdot 10^{-4}$ а/мм²) отожженных сталей 08кп, 20, 35Х (кривые 1, 2, 3), закаленной и отпущенной при 450° С стали 35Х (кривая 4) на изменение пластичности при растяжении образцов в жидком азоте.

Во второй серии опытов устанавливали начало зарождения трещин в образцах при их деформации в процессе наводороживания выше σ_s . Отожженные образцы растягивались в процессе наводороживания (в 3%-ном растворе H_2SO_4 при $i_k = 3 \cdot 10^{-4} \text{ а/мм}^2$) до определенного значения деформации (условное относительное удлинение ϵ составляло соответственно 0,25; 0,5; 0,75% и т. д.). Поскольку время наводороживания в процессе растяжения образцов во всех опытах было одинаково (15 мин), скорость деформации соответственно изменялась. Затем электролит сливали, ванночку наполняли жидким азотом и после 5-минутной выдержки, с целью стабилизации температуры, образцы деформировали до разрушения. Результаты исследований приведены на рис. 39, из которого видно, что после предварительного наводороживания пластичность образцов при испытании в жидком азоте не только не понизилась по сравнению с ненаводороженными образцами, испытанными при той же температуре, но даже имелась некоторая тенденция к ее увеличению. Образцы, наводороживаемые в процессе пластической деформации до относительного удлинения $\epsilon \approx 2,5 \div 3\%$ при их дальнейшем испытании в жидком азоте имели примерно такую же пластичность, как и ненаводороженные. Однако если деформация при наводороживании превышала 3,5—4%, то последующее растяжение в жидком азоте вызывало катастрофическое охрупчивание (см. рис. 39). Поскольку диффузия растворенного в решетке металла водорода при температуре жидкого азота ничтожно мала и растворенный водород не может вызвать охрупчивания стали, наблюдаемое резкое уменьшение пластичности обусловлено появлением в структуре металла микротрещин.

В сталях 08кп и 20 первые микротрещины обнаружены при достижении деформации 3—4%, в то время как резкий спад пластичности наступает после деформации 4—5%, т. е. обнаруживаемое при низкотемпературной деформации уменьшение пластичности наступает, как правило, или с момента зарождения микротрещин, или даже при несколько большей величине предварительной деформации в процессе наводороживания. В исследованных сталях резкому снижению пластичности при растяжении образцов в жидком азоте всегда предшествовало зарождение трещин при электролитическом наводороживании в процессе предварительной деформации. Первые микротрещины при деформации ненаводороженных металлов обнаружены при несколько большей степени пластической деформации (7 и 8% соответственно для сталей 08кп и 20).

Из результатов проведенного исследования видно, что зарождение микротрещин в наводороженных пластичных сталях наступает после достижения определенной степени пластической деформации. Однако первые трещины при деформации наводороженных сталей обнаруживаются при меньшей степени деформации, чем в ненаводороженных сталях. По-видимому, это обусловлено в первую очередь тем, что адсорбция водорода на поверхности возникающих при деформации наводороженного металла субмикротрещин, ослаб-

ляя связи между атомами, будет облегчать их рост. Облегчение развития таких микротрещин может вызываться также давлением молекулярного водорода [101]. Вследствие этого развитие зародившихся микротрещин значительно ускоряется, и они обнаруживаются, естественно, несколько раньше, чем при деформации ненаводороженного металла.

При испытаниях на растрескивание в наводороживающей коррозионной среде, когда деформация близка или незначительно превышает предел текучести, т. е. когда дислокационные трещины не зарождаются, растрескивание пластичных сталей в результате электролитического наводороживания затруднено.

Возможность коррозионного растрескивания отожженных углеродистых сталей в результате локальной электрохимической коррозии в растворах кислот рассмотрена в работах [34, 102]. Оценивалось соотношение скоростей коррозии гладкой поверхности v_2 нагруженного образца с трещиной и металла в вершине трещины v_1 в 20%-ном растворе $H_2SO_4 + 30 \text{ г/л NaCl}$ при комнатной температуре (напряжение в вершине трещины составляло $50\text{--}60 \text{ кг/мм}^2$). Соотношение $v_1/v_2 \approx 5,3$, т. е. скорость растворения металла в вершине трещины примерно в 5,3 раза больше, чем на остальной поверхности, что хорошо согласуется с экспериментальными данными работы [4].

Испытание на коррозионное растрескивание образцов с усталостной трещиной глубиной 1 мм при нагружении изгибом до σ_s и выше показало, что образцы не растрескиваются, а, наоборот, происходит растравливание вершины трещины и уменьшение концентрации напряжений. И действительно, при $v_1/v_2 \approx 5$, глубине трещины $l = 1 \text{ мм}$ и радиусе закругления $\rho \approx 0,01 \text{ мм}$ концентрация напряжений в вершине трещины $K = \sqrt{l/\rho} \approx 10$, а после 10-часового испытания $K = \sqrt{l/\rho} \approx 3$, т. е. концентрация напряжений вследствие увеличения радиуса закругления вершины трещины уменьшается, и растрескивание не происходит.

Аналогичные эксперименты проведены на образцах с концентраторами напряжений и с усталостными трещинами из отожженных сталей У8А и 40Х. При напряжениях, равных или несколько превышающих предел текучести, зарождение или развитие трещин не происходит. Наоборот, имеет место закругление (растравливание) вершины трещины.

По-видимому, коррозионное растрескивание металла будет иметь место только тогда, когда напряжения возле вершины концентратора будут настолько ускорять локальное растворение металла, что оно приведет к увеличению концентрации напряжений. Это наглядно видно из предельной Хиллигом [183] схемы изменения формы трещины при растворении стекла (рис. 64). Если в результате коррозии под напряжением происходит заострение вершины концентратора напряжений, приводящее к росту локальных напряжений (рис. 64, а), металл растрескивается. При $dl/d\rho = 0$ (рис. 64, б) рост трещины уравнивается округлением ее вершины, напря-

жения в вершине остаются постоянными. Этот случай отвечает порогу напряжений. При $dl/dr < 0$ вершина трещины притупляется (рис. 64, а), величина напряжений уменьшается (эффект Иоффе).

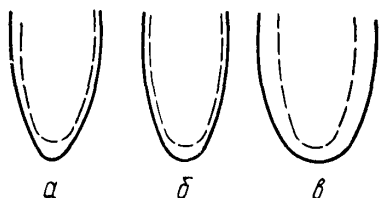


Рис. 64. Схематическое изображение изменений формы вершины трещины при коррозии или растворении.

Условие $dl/dr > 0$ для приведенных выше исходных данных ($l = 1$ мм, $\rho = 0,01$ мм) будет соблюдаться при $v_1/v_2 > 100$. Очевидно, такая картина может иметь место при испытаниях в растворах H_2SO_4 высокопрочных сталей, в которых локальные напряжения в вершине трещины во много раз превышают средние. Это условие может соблюдаться и при испытании высокопластичных сталей в

электролитах, вызывающих пассивацию поверхности и значительное увеличение отношения v_1/v_2 в результате локального разрушения защитных пленок или других факторов.

6. ЗАЩИТА ОТ НАВОДОРОЖИВАНИЯ И КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ ИНГИБИРОВАНИЕМ

Защита от наводороживания. В ряде случаев для защиты сталей от коррозионных повреждений очень эффективно применение замедлителей (ингибиторов) коррозии, т. е. веществ, тормозящих или предотвращающих разрушение металлов в агрессивных средах [26, 185]. Механизм защитного действия различных ингибиторов, их строение и практическое использование детально освещены в [26, 118, 121, 122, 185, 188]. Менее изучены возможности применения ингибиторов для защиты металлов от водородного охрупчивания и коррозионного растрескивания.

При кислотной коррозии напряженного металла наряду с анодными процессами существенную роль выполняет охрупчивание металла водородом [100, 101]. Защитный эффект ингибиторов коррозии, проявляющийся в повышении долговечности изделий, определяется суммарным эффектом торможения обоих процессов. Влияние ингибиторов кислотной коррозии на проникновение водорода в сталь оценивали по времени до разрушения закаленных нагруженных образцов из стали У8А с обезуглероженными поверхностными слоями при выдержке их под нагрузкой в электролитах. Разрушение таких образцов в кислых средах вызывается продиффундировавшим сквозь обезуглероженный слой водородом. При одинаковой толщине обезуглероженного слоя, идентичной структуре закаленной сердцевины и одинаковой нагрузке время до разрушения зависит главным образом от интенсивности наводороживания стали в электролите. Данные, приведенные в табл. 6, качественно хорошо

согласуются с результатами изменения электродного потенциала запассивированной стальной мембраны [103, 290] при диффузии через нее водорода [154]. Наиболее эффективно предотвращают наводороживание стали при электролитическом травлении в серной кислоте ингибиторы АГМИБ, КПИ-1, АПБ. Тиомочевина, наоборот, усиливает наводороживание. Исследована эффективность защиты стали ингибиторами от водородного охрупчивания после предварительного травления и при травлении в процессе деформации [220].

Снижение пластичности под воздействием предварительной выдержки в электролите может вызываться как охрупчиванием металла водородом, так и изменением микрогеометрии поверхности образцов в результате анодных процессов. Для разделения этих двух факторов пластичность стали определяли сразу же после выдержки и с последующим старением (150° С, 2 ч), при котором почти полностью устранялось охрупчивание стали растворенным в ней водородом (обратимая водородная хрупкость [100, 101]). Как показали испытания на перегиб, травление в электролитах с добавками ингибиторов АГМИБ, АПБ и катапина не вызывает заметного охрупчивания стали. Пластичность стали непосредственно после травления в электролитах и после травления с последующим старением примерно одинакова. Другие ингибиторы защищают сталь от охрупчивания водородом незначительно, а тиомочевина и СВ-102 даже в некоторой степени уменьшают пластичность стали (по сравнению с пластичностью в 20%-ном растворе H₂SO₄).

Защита от коррозионного растрескивания. Сопротивление стали коррозионному растрескиванию, а также повышение стойкости при ингибировании электролита в значительной степени зависит от структурного состояния стали (табл. 7). Опыты проведены на цилиндрических образцах ($d = 3$ мм) из стали У8А, закаленных при 830° С в масле и отпущенных при 200° С (мартенситная структура, $HRC = 57$, $\sigma_b = 230 \div 240$ кг/мм²), а также на образцах из пружинной проволоки ($d = 1$ мм) той же стали в состоянии поставки. Структурное состояние проволоки — высокоуглеродистая смесь раздробленных в процессе вытяжки зерен цементита и феррита [201]. Сталь такой структуры обладает высокой прочностью ($\sigma_b =$

Таблица 6

Долговечность образцов из закаленной и отпущенной при 200° С стали У8А с обезуглероженным (глубина 0,2 мм) поверхностным слоем при напряжении 200 кг/мм² в 20%-ном растворе H₂SO₄ с добавками 1,5 кг/м³ ингибиторов

Ингибитор	Время * до разрушения, мм
Тиомочевина	11,0
Желатин	20
КПИ-2	58
ЧМ (р)	140
N-децилпиридинийхлорид	141
КПИ-1	200
АПБ	240
АГМИБ	320
Без ингибитора	12,0

* Среднее по данным испытания трех образцов.

= 220 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$) при достаточно высокой пластичности. Время до разрушения закаленных и отпущенных при 200° С образцов в растворе кислоты составляет примерно 20 сек, в присутствии ингибиторов долговечность увеличивается весьма незначительно (табл. 7). Наибольший защитный эффект в этом случае наблюдается при добавке в электролит ингибиторов АГМИБ, АПБ и КПИ-1. Остальные исследованные ингибиторы практически не оказали влияния на

Т а б л и ц а 7

Эффективность защиты стали У8А от растрескивания в 20%-ном растворе H_2SO_4 ингибированием

Добавка 3 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$ ингибитора	Время до разрушения, сек	
	Закалка, отпуск 2 ч, 200° С при $\sigma =$ $= 110 \kappa\Gamma/\text{мм}^2$	Состояние поставки при $\sigma =$ $= 20 \kappa\Gamma/\text{мм}^2$
Тиомочевина	35	$21,6 \cdot 10^3$
КПИ-2	62	$14,4 \cdot 10^4$
КПИ-1	240	$61,2 \cdot 10^4$
АГМИБ	383	$27 \cdot 10^6$ *
АПБ	260	$18 \cdot 10^5$
ПБ-8	48	$97,2 \cdot 10^3$
Катапин А	65	$16,2 \cdot 10^4$
N-децилпириди- нийхлорид	50	$54 \cdot 10^3$
СВ-102	41	$72 \cdot 10^3$
Без добавок	20	$36 \cdot 10^2$

Примечание. Во второй графе приведено время, среднее из испытания пяти образцов, в третьей графе — двух образцов, звездочкой отмечено время, при котором образцы не разрушались

время до разрушения закаленных образцов.

При испытании проволочных образцов (из более пластичной стали) картина существенно меняется. Во-первых, эти образцы даже при значительно более высоком уровне напряжений (200 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$) разрушались в 20%-ном растворе H_2SO_4 в среднем за 60 мин, т. е. долговечность их оказалась примерно в 180 раз больше, чем закаленных образцов, испытанных при значительно меньших напряжениях (110 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$). Во-вторых, добавка в электролит различных ингибиторов в десятки и сотни раз увеличивает долговечность этих образцов. Так, ингибитор АГМИБ практически полностью защищает сталь в таком структурном состоянии от растрескивания (время до разрушения увеличивается более чем в 750 раз). Хорошо защищают сталь от растрескивания ингибиторы АПБ и КПИ-1.

Как и в растворах чистых кислот, коррозионное растрескивание высокопрочных сталей в ингибированной кислоте вызывается в основном наводороживанием металла, что подтверждается опытами при поляризации от внешнего источника тока. Исследованием влияния плотности тока катодной и анодной поляризации на долговечность закаленных и отпущенных образцов при напряжении 110 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$ обнаружено, что при плотностях тока $(0,1-5) \cdot 10^{-4} \text{ а}/\text{мм}^2$ катодная поляризация уменьшает время до разрушения в результате наводороживания и тем больше, чем выше плотность катодного тока. Анодная поляризация не оказала существенного влияния на коррозионное растрескивание.

Исследование влияния термообработки на коррозионное растрескивание стали проводили при одноосном растяжении цилиндрических образцов ($d = 20 \text{ мм}$) из стали 40Х, закаленных с 850° С в масле и отпущенных при температурах 90, 350 и 550° С в 20%-ном

растворе чистой H_2SO_4 и с добавками $1,5 \text{ кг/м}^3$ ингибиторов АГМИБ, АПБ и КПИ-1. Сопротивление стали коррозионному растрескиванию в ингибированном и неингибированном электролитах возрастает с повышением температуры отпуска (рис. 65). Максимальная стойкость в обоих случаях наблюдается после отпуска при 430°C . Порог напряжений достигает 103 кг/мм^2 в кислоте без добавки и 127 кг/мм^2 в ингибированной кислоте. При температуре отпуска выше 430°C вследствие увеличения пластичности стали ее сопротивление коррозионному растрескиванию возрастает, но из-за уменьшения значений σ_s и σ_a порог напряжений понижается и после отпуска при 550°C как в чистом, так и ингибированном электролите не превышает 101 кг/мм^2 , т. е. защитный эффект исследованных

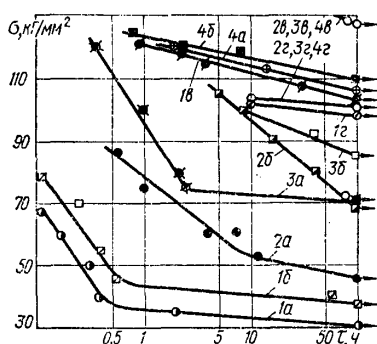


Рис. 65. Кривые коррозионного растрескивания шлифованных образцов из закаленной и отпущенной при 180°C (а), 350°C (б), 430°C (в) и 550°C (г) стали 40X в кислоте без добавок (1) и с добавками КПИ-1 (2), АПБ (3) и АГМИБ (4).

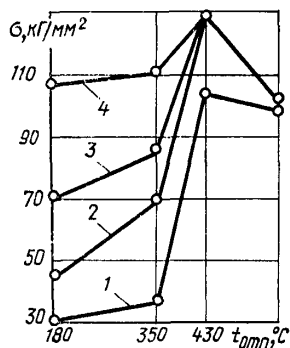


Рис. 66. Зависимость порогового напряжения шлифованных образцов от температуры отпуска при испытании в кислоте без добавок (1) и с добавками КПИ-1 (2), АПБ (3), АГМИБ (4).

ингибиторов с увеличением температуры отпуска стали при принятой базе испытаний резко уменьшается. Это объясняется тем, что после высокого отпуска (550°C) сталь 40X практически не склонна к коррозионному растрескиванию в растворах H_2SO_4 даже при напряжениях, близких или равных σ_s стали. Из рис. 65 видно, что ингибирование электролита добавками КПИ-1 и АПБ вызывает смещение кривых коррозионного растрескивания закаленных и отпущенных при 180°C образцов заметно вправо по сравнению с кривыми, полученными при испытаниях в кислоте без добавок (см. рис. 65, кривые 1а, 2а, 3а). Однако кривые расположены заметно ниже кривой 1в, отражающей результаты испытаний в неингибированном электролите образцов после отпуска при 430°C . Только при добавке наиболее эффективного ингибитора АГМИБ порог напряжений образцов, отпущенных при 180°C , достигает 106 кг/мм^2 , т. е. практически совпадает с порогом напряжений образцов, отпущенных по оптимальному режиму в неингибированном электролите (см. рис. 65, кривые 2а, 4а).

Для определения несущей способности стали в ингибированном растворе необходимо при различных нагрузках установить пороговые напряжения. Например, при напряжении 50 кг/мм^2 время до разрушения в чистом электролите отпущенных при 180°C образцов составляет в среднем 15 мин (кривая *1a*), тогда как в ингибированном КПИ-1 — 22 ч (кривая *2a*), т. е. долговечность образцов в результате ингибирования (при данном уровне напряжений) увеличилась в 88 раз. В то же время порог напряжений на принятой базе испытаний в результате ингибирования повышается с 30 до 45 кг/мм^2 , т. е. в 1,5 раза. Судя по наклону кривых с увеличением базы испытаний это различие может уменьшиться.

Ингибирование электролита вызывает значительное повышение порога напряжений только у низкоотпущенной стали (рис. 66). В этом случае также наблюдается существенное различие в эффективности отдельных ингибиторов. Если при добавке КПИ-1 порог напряжений возрастает в 1,5 раза, то при добавке АГМИБ — более чем в 3 раза. При повышении температуры отпуска до 430°C все исследованные ингибиторы в одинаковой степени увеличивают сопротивление коррозионному растрескиванию, однако относительное повышение порога напряжений невелико — всего в 1,2 раза, хотя по абсолютной величине его значение после отпуска при этой температуре максимально. Следовательно, конструкции, предназначенные для работы под нагрузкой в агрессивных коррозионных средах, нужно изготовлять из сталей, поддающихся закалке и высокому отпуску. Поскольку исследуемые ингибиторы в одинаковой степени повышают сопротивление таких сталей коррозионному растрескиванию, выбор того или иного ингибитора должен определяться его стоимостью, эффективностью защиты от общей коррозии и другими факторами.

Торможение зарождения и развития трещины. Время до разрушения образцов при коррозионном растрескивании зависит от длительности инкубационного периода зарождения коррозионной трещины и от скорости ее роста. Кривые коррозионного растрескивания дают достаточную информацию о суммарном времени до разрушения при различных напряжениях, но почти ничего не говорят о влиянии ингибирования на протекание отдельных стадий.

Исследование влияния ряда ингибиторов на кинетику развития коррозионной трещины в высокопрочных сталях проведено М. Г. Хитаришвили и одним из авторов [28, 44]. На цилиндрических образцах стали 40X ($d = 20 \text{ мм}$) предварительно создавали по одной кольцевой трещине глубиной $0,4 \text{ мм}$. Ингибирование электролита значительно увеличивает долговечность образцов без трещин и незначительно — с трещинами. Так, стойкость образцов с трещинами и без трещин составила в 20%-ном растворе H_2SO_4 2 и 10 мин, а с добавками $1,5 \text{ кг/м}^3$ ингибиторов КПИ-1, АПБ и АГМИБ — 5 и 240, 12 и 3600, 17 и 3600 мин соответственно. При этом образцы без трещин не разрушались после добавки в раствор ингибиторов АПБ и АГМИБ. Таким образом, вследствие ингибирования увеличивается

продолжительность инкубационного периода зарождения трещины.

Кинетику развития коррозионной трещины исследовали на закаленных образцах-пластинах ($300 \times 180 \times 2$ мм) из листовой стали У8А. Фиксировалось значение внешней нагрузки P_k , по достижении которой трещина заданной длины начинает развиваться. Скорость развития трещины (рис. 67) при испытании как в чистой, так и в ингибированной кислоте примерно одинакова. При нагрузке $P_k^c = 0,9 P_k^n$ она достигает 200—400 мм/ч и не меняется при добавке ингибиторов. Развитие трещины за время эксперимента как в чистом, так и ингибированном электролите прекращается примерно при одинаковом уровне нагрузки $P_k^c = (0,50 \div 0,65) P_k^n$.

Защитное действие органических ингибиторов коррозии сводится в основном к торможению анодной реакции [185, 190] экранированием анодных участков от воздействия коррозионно-активных ионов SO_4^{2-} и полярных молекул воды. Замедляющее действие ингибитора на анодный процесс возможно только в том случае, если скорость адсорбции ингибитора больше, чем скорость ухода молекулы ингибиторов в раствор вместе с ионизирующимися атомами металла, приводящего к очищению поверхности от адсорбционного слоя [89].

Вследствие высоких скоростей развития коррозионной трещины в высокопрочной стали (200—400 мм/ч) растворяющиеся анодные участки обновляются настолько интенсивно, что скорость адсорбции ингибитора оказывается недостаточной для заметного торможения анодных процессов. Поэтому, в частности, развитие коррозионной трещины не замедляется ингибированием электролита.

Определенную роль в ослаблении коррозионного растрескивания стали выполняет также торможение катодных процессов, обусловленное адсорбцией молекул ингибитора на этих участках. Когда эффективным анодом является вершина трещины, а стенки трещины и наружная поверхность образца — катодом (площадь катода на несколько порядков больше, чем анода), торможение ингибированием катодных реакций не должно сколько-нибудь заметно повлиять на развитие трещины.

Причиной отсутствия защитного действия ингибитора может быть также затрудненная его адсорбция в вершине трещины вследствие проявления стерического фактора [132, 133]. В пользу этого свидетельствует тот факт, что даже при увеличении концентрации ингибитора (АПБ) до 200 мг/м³ не наблюдается заметного торможения развития коррозионной трещины.

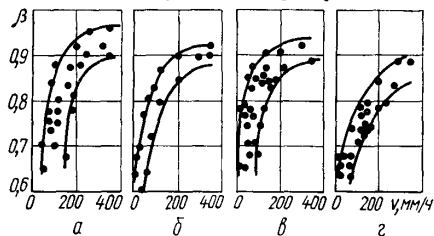


Рис. 67. Зависимость $\beta - v$ в кислоте без добавок (а) и с добавками 1,5 кг/м³ ингибиторов КПИ-1 (б), АПБ (в), АГМИБ (г).

РАСТРЕСКИВАНИЕ СТАЛЕЙ В СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

1. РАЗРУШЕНИЕ ОБОРУДОВАНИЯ

Результаты сульфидного растрескивания сталей — обрывы обсадных колонн, что зачастую приводит к невозможности эксплуатировать скважины, на бурение которых затрачены миллионы рублей, разрушение газопроводов, газоконденсатного оборудования и ряд других повреждений, не менее опасных и приносящих экономический ущерб [74, 125—127, 241, 245, 254, 260, 311, 312, 319, 338, 378, 379, 444, 445]. Борьба с сероводородным растрескиванием затруднена, так как в присутствии воды коррозионное растрескивание сталей вызывается даже при весьма низких его концентрациях (несколько десятитысячных процента [435]).

В настоящее время проблема сульфидного растрескивания остро стоит в газодобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. Открытие обширных газоконденсатных месторождений Оренбуржья и Средней Азии в значительной степени увеличили энергетический потенциал страны. Но эксплуатация этих месторождений вследствие повышенного содержания сероводорода затруднена, а в ряде случаев пока невозможна без создания недорогих сталей, стойких против сульфидного растрескивания. Необходимо отметить, что одна треть из вновь открытых месторождений содержит сероводород. В связи со спецификой большинства указанных месторождений (большое содержание жидкости — углеводородного и водного конденсата, значительные глубины залегания — 2—3 тыс. м, высокие давления газа — 200—600 атм, повышенные температуры — до +120° С, содержание H₂S до 3,5—5,5 об.%) нагрузки при работе газоконденсатного оборудования весьма высокие, что предопределяет применение сталей повышенной прочности. Однако последние весьма чувствительны к сероводородному растрескиванию.

Разрушение оборудования происходит чрезвычайно быстро. Например, в 1951 г. во Франции при освоении нового месторождения природного газа (15% H₂S, 6% CO₂, остальное углеводороды) уже после 48-часовой эксплуатации скважины произошло разрушение труб. Аналогичные повреждения на месторождениях газа в Канаде имели место через 6 дней эксплуатации скважин [444, 445].

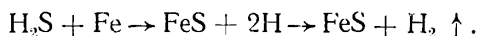
В результате, кроме значительных экономических потерь, возможны несчастные случаи [312]. При удалении из среды скважины сероводорода (все остальные компоненты остаются без изменения) растрескивания стали не наблюдается [368].

Углеродистые и низколегированные стали весьма чувствительны к сульфидному растрескиванию, в особенности после сварки. В то же время промышленность требует недорогих сталей с повышенными прочностными характеристиками ($\sigma_{0,2} \geq 75$ кг/мм² и выше).

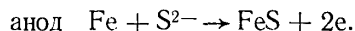
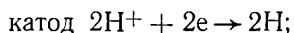
Интерес к сульфидному растрескиванию сталей возрос в значительной степени в последние 10—15 лет в результате, как было сказано выше, открытия месторождений газа с повышенным содержанием сероводорода.

2. ВЛИЯНИЕ АНОДНЫХ И КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

Сероводород взаимодействует с железом с выделением водорода:



Ионы сероводорода участвуют в окислительно-восстановительных реакциях, происходящих на поверхности стали:



В зависимости от концентрации сероводорода в растворе на поверхности железа (армко) образуются пленки различного состава [408]. При парциальном давлении $6,5 \cdot 10^{-4}$ атм пленка состоит из троилита (FeS), пиррита или марказита (FeS_2) и очень малого количества канзита (Fe_9S_8). При парциальном давлении от $3,7 \cdot 10^{-3}$ до $2,2 \cdot 10^{-1}$ атм в состав пленки входят троилит, пиррит или марказит и преимущественное количество канзита. Все компоненты пленок (FeS_2 , FeS и Fe_9S_8) образуются одновременно, но окончательный состав формируется в зависимости от скорости роста кристаллитов определенного химического состава. Дискретные кристаллиты образуются как результат миграции ионов железа к ионам сульфида, адсорбированных на поверхности металла. При низких концентрациях H_2S механизм реакции в системе $\text{H}_2\text{S} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ контролируется преимущественно диффузионным фактором. Во всем диапазоне исследованных концентраций равновесное состояние достигается в течение 5—15 ч. Наименьшими защитными свойствами (по общей коррозии в растворе $\text{H}_2\text{S} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$) обладает пленка, состоящая из канзита, тогда как с повышением содержания пиррита и троилита защитные свойства пленки возрастают (структуру пленок определяли методом электронной дифракции) [409]. Кристаллические решетки FeS_2 и FeS имеют относительно небольшое количество дефектов, поэтому диф-

фузия через пленку протекает с минимальной скоростью. Кристаллическая решетка канзита несовершенна, и поэтому скорость коррозии в данном случае возрастает.

Состав пленки зависит от рН раствора: в интервале от 6,5 до 8,8 рН наблюдается наибольшая скорость коррозии, когда в составе пленки превалирует канзит. Поэтому для борьбы с коррозионными потерями в сероводородсодержащих средах рекомендуется применять меры, устраняющие образование на поверхности стали канзита [375]. Однако при разработке защитных мероприятий необходимо в обязательном порядке проводить определение склонности сталей к сульфидному растрескиванию, которая в значительной степени изменяется в зависимости от состава и плотности поверхностных пленок.

В присутствии сероводорода даже в кислых наводороживающих средах интенсивность наводороживания стали увеличивается. Например, в кислых растворах максимальное количество проникающего в сталь водорода составляет 4% общего количества, восстановленного в процессе коррозии. В растворе, который содержит сероводород (рН 4), доля проникающего в углеродистую сталь водорода достигает 40%.

Поскольку в сероводородных средах происходит интенсивное наводороживание металла, вызывающее образование в пластичных сталях пузырей [396] и даже расслаивание (преимущественно по строчечным сульфидным включениям), большинство исследователей считают причиной сульфидного растрескивания сталей водородное охрупчивание [58, 125, 241, 260, 396, 444]. Анализ газа в пузырях показал, что он состоит на 99,5% из водорода [260].

Образование водородных пузырей в пластичных сталях может происходить даже при достаточно низкой концентрации сероводорода в растворе ($6 \cdot 10^{-4}$ г/см³) [319]. В хрупких сталях наводороживание в сероводородсодержащей среде приводит к образованию трещин [396].

Интенсивное наводороживание стали в сероводородной среде вызывается ускорением разряда ионов гидроксония из-за адсорбции поверхностно-активных анионов сульфида на стали, приводящей к увеличению ее отрицательного заряда, способствующего, в свою очередь, усилению адсорбции положительно заряженных ионов водорода [121].

Однако на механизм сульфидного растрескивания, в особенности пластичных сталей, нет единой точки зрения. Не перечисляя и не анализируя работы 10—15-летней давности, отметим только существующую точку зрения, что в сероводородной воде может происходить чисто коррозионное растрескивание, растрескивание под воздействием адсорбированного водорода и разрушение при комбинации двух предыдущих факторов.

Авторами [310] предложен комбинированный механизм коррозионного растрескивания, согласно которому зарождение трещин происходит в результате локального анодного растворения, а раз-

вите трещины обусловлено дополнительными напряжениями, вызванными наводороживанием металла в вершине трещины.

Основная роль водородного фактора в процессе сульфидного растрескивания углеродистой стали повышенной прочности ($\sigma_B = 210 \div 220 \text{ кг/мм}^2$) доказана в работах [28, 108, 109] на основании простых и надежных экспериментов — определения кратковременной прочности образцов после предварительной выдержки

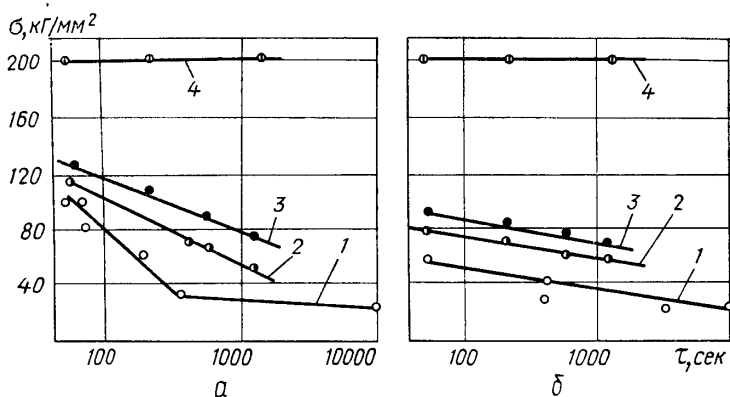


Рис. 68. Прочность образцов в дистиллированной воде (а) и водноуглеводородной смеси (б), насыщенных сероводородом:

1 — в растворе; 2 — в воздухе после выдержки в растворе в нагруженном состоянии; 3 — то же в ненагруженном состоянии; 4 — в воздухе после старения выдержанных в электролите в нагруженном состоянии.

в дистиллированной воде и водноуглеводородной среде (1 часть 3% NaCl к 1 части керосина), насыщенных сероводородом (рис. 68, а, б).

Снижение кратковременной прочности прямо пропорционально продолжительности выдержки образцов в ненапряженном либо в напряженном состоянии в сероводородной среде. Почти полное отсутствие неблагоприятного влияния наводороживания ликвидируется десорбцией образцов при нагреве 100°C (2 ч). Металлографическими исследованиями не установлено возникновения коррозионно-механических трещин в образцах, тогда как в проведенных параллельно экспериментах в азотнокислом растворе, где растрескивание происходит по электрохимическому механизму, наблюдалось зарождение поверхностных трещин. В этом случае нагрев не восстанавливает кратковременной прочности образцов.

Растрескивание высокопрочных сталей в сероводородсодержащих средах происходит при весьма низких напряжениях. Например, высокопрочная сталь 1075 ($\sigma_B = 171 \text{ кг/мм}^2$, $\sigma_{0,2} = 149 \text{ кг/мм}^2$) подвержена растрескиванию в сероводородсодержащем растворе с добавкой 3% NaCl и 0,5% уксусной кислоты при напряжениях 0,15 σ_B [435]. База испытаний в данных опытах со-

ставляла 20 ч. Склонность к коррозионному растрескиванию образцов (проволока диаметром 2,03 мм) увеличивалась при смещении электродного потенциала в катодную сторону и уменьшалась при анодной поляризации (рис. 69, а), что, однако, еще недостаточно для суждения о преимущественной роли одного из перечисленных механизмов коррозионного растрескивания. Установленные в работе [435] зависимости стойкость — температура раствора и внутреннее

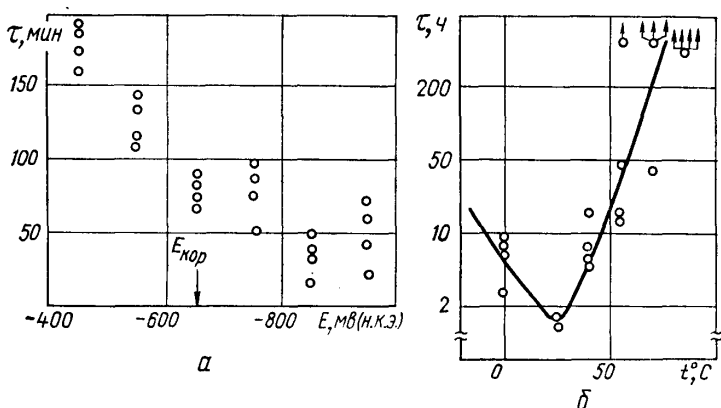


Рис. 69. Зависимость времени до разрушения образцов от величины приложенного потенциала в растворе, насыщенном H_2S при $25^\circ C$ (а), и температуры раствора (потенциал коррозии) (б).

давление водорода, проникающего в цилиндр, — температура трудно объяснить, исходя из гипотезы молекулярного давления водорода, который скапливается в микроструктурах металла (рис. 69, б и 70).

Аналогичные температурные зависимости стойкости против коррозионного растрескивания и инкубационного периода развития трещин в сталях с более низкими прочностными свойствами (табл. 8) получены в работе Мукаи и Хэмми [157]. Максимальное воздействие сероводорода наблюдается при $30\text{--}40^\circ C$. В описанной серии экспериментов наибольшее количество трещин возникало на образцах, закаленных на высокую твердость. В то же время в таком металле обнаружено меньшее количество пор, чем в металле с низкой твердостью; максимальное количество пор отмечается при температуре $30^\circ C$. В работе [296] приводятся результаты испытаний на трубной стали Р-110 при 24 и $149^\circ C$ (табл. 9). Как видно, увеличение температуры с 24 до $149^\circ C$ вызывает повышение в два раза значения критического номинального напряжения, необходимого для коррозионного растрескивания образцов.

Повышение температуры раствора вызывает более интенсивное взаимодействие сероводорода с железом, что может уменьшать локализацию коррозионных процессов, необходимую на стадии зарождения трещины. Кроме того, резко уменьшается растворимость

сероводорода в воде. Эти факторы могут содействовать усилению стойкости образцов при температурах выше 30°C . Однако следует иметь в виду, что с повышением температуры наблюдается тенденция к усилению диффузии водорода в сталь и его абсорбции сталью И, несмотря на это, в работе [296] отмечено увеличение инкубационного периода при более высоких температурах. Проведя расчет энергии активации растрескивания для разных температур испытаний, авторы этой работы с достаточной степенью достоверности утверждают, что при низких температурах основной фактор растрескивания — водород. Они не считают справедливым такое утверждение при объяснении поведения сталей в температурном интервале выше 40°C .

Авторы [296] провели также серию опытов на цилиндрических образцах, внешняя поверхность которых корродировала в насыщенном сероводородом растворе. Давление определяли манометром, анализ состава проникшего в цилиндр газа проводили масс-спектрометрическим методом (в составе установлено содержание 99% молекулярного водорода).

Воздействие сероводорода на стойкость стали проявляется также через адсорбционный фактор, что обнаруживается экспериментально только на высокопрочных сталях при развитии коррозионных трещин, т. е. на второй стадии коррозионного растрескивания. Подтверждение этого было получено в нескольких сериях экспериментов.

Для определения факторов, влияющих на развитие коррозионной трещины в высокопрочных сталях, сравнивали кинетику развития трещины в чистой дистиллированной воде и воде, насыщенной сероводородом. Опыты проводили на пластинах из закаленной и низкоотпущенной стали У8А размером $360 \times 180 \times 2$ мм с центральной трещиной [41, 173]. Пластины с трещиной помещали в герметичную камеру, заполненную раствором. Скорость развития трещины определялась при различных уровнях напряжений, создаваемых растягивающей нагрузкой, приложенной к краям трещины [173]. При высоких уровнях напряжений ($0,7-0,95 P_{\text{к}}^{\text{в}}$) скорость развития трещин как в дистиллированной воде, так и в воде, насыщенной сероводородом (температура комнатная), примерно одинаковая (рис. 71). Следовательно, в водном растворе серово-

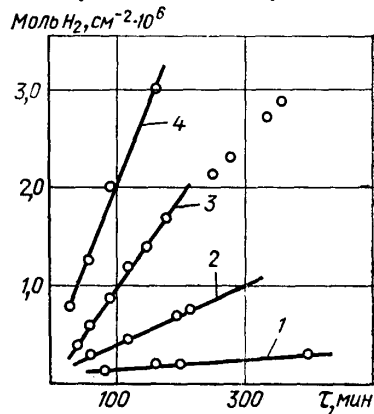


Рис. 70. Зависимость внутреннего давления молекулярного водорода в цилиндре, внешняя поверхность которого свободно корродирует в растворе, насыщенном H_2SO_4 , от времени:

1 — $t = 4^{\circ}\text{C}$; 2 — $t = 25^{\circ}\text{C}$; 3 — $t = 54^{\circ}\text{C}$; 4 — $t = 82^{\circ}\text{C}$.

Марка стали	Содержание						
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni
HT-80A	0,14	0,26	0,83	0,012	0,008	0,26	1,06
HT-80B	0,16	0,24	0,86	0,019	0,006	0,30	—
HT-100	0,16	0,27	0,78	0,015	0,010	0,25	1,22

дорода при высоких уровнях напряжений, когда скорость развития трещины большая, заметного наводороживания металла впереди растущей трещины не происходит и облегчения развитию трещины не наблюдается. Рост трещины вызывается в основном адсорбционным и электрохимическим воздействием электролита [41, 98]. При низких уровнях напряжений, когда в дистиллированной воде развитие трещины полностью прекращается, в водном растворе сероводорода трещина еще развивается. В последнем случае развитие облегчается охрупчиванием водородом металла впереди вершины трещины, а также со стороны наружных поверхностей пластины.

Таблица 9

Влияние температуры на величину $\sigma_{ном}$ и K при испытании стали Р-110 в сероводородсодержащем растворе (рН 3, образцы нагружены растяжением)

Температура, °С	Концентрация H_2S , мл/л	$\sigma_{ном}$, % $\sigma_{0,2}$	K , кг/мм ^{3/2}
24	2800	50	38
149	2800	105	80
24	150	70	62
149	150	>115	>84

Аналогичные закономерности установлены при испытании плоских образцов размером $200 \times 70 \times 1$ мм, на которых предварительно создавали двухсторонние трещины глубиной 4—5 мм в центральной части образца. Результаты испытаний, приведенные в табл. 10, показали, что при высоких уровнях напряжений долговременная прочность образцов как в дистиллированной воде, так и в присутствии сероводорода приблизительно одинаковая, однако пороговые напряжения в насыщенном водном растворе сероводорода ниже, чем в дистиллированной воде.

На основании результатов проведенных опытов можно сделать вывод, что сильное влияние на процесс развития коррозионных трещин высокопрочных сталей оказывает адсорбционное снижение прочности.

Несмотря на отсутствие убедительных экспериментальных данных, имеются предположения, что адсорбционный фактор не проявляется при воздействии на сталь сухого или растворенного, но недиссоциированного сероводорода, так как в таких условиях не было отмечено случаев разрушения стали. С целью проверки возможности адсорбционного воздействия сероводорода в упомянутых усло-

Таблица 8

элементов, %					$\sigma_{\text{н}}$ кг/мм ²	$\sigma_{0,2}$ кг/мм ²	δ , %
Cr	Mo	V	Al	B			
0,61	0,45	0,05	0,01	—	80,0	86,0	22,0
0,99	0,50	—	—	0,001	80,3	87,1	23,7
0,62	0,56	0,05	—	—	98,4	100,8	20,6

виях определены кратковременная и длительная прочности закаленной и низкоотпущенной стали У8А в атмосфере сероводорода и в вакууме на специальной установке, позволяющей испытывать образцы-пластины с центральной трещиной [102]. Установлено, что сухой сероводород на 30—50% снижает критическое усилие P_k , необходимое для развития трещины. В то же время двухчасовая выдержка в камере, заполненной сероводородом, не изменяет уровня P_k , замеряемого после откачки газа и достижения вакуума 10^{-5} мм рт. ст. Рост трещины происходит сразу же после впуска сероводорода в рабочую камеру.

Определение влияния сухого сероводорода на длительную прочность выполнено на образцах четырех типов: без концентраторов, с V-образным концентратором и электрополировкой, без нее и с усталостной трещиной, созданной в основании концентрации (табл. 11). Поскольку сухой сероводород диссоциирует при комнатной температуре, хотя и в очень малой степени, однако образующегося при этом водорода достаточно для создания хемосорбированного слоя, снижающего энергию разрушения металла. Опыты были выполнены в очищенном и осушенном водороде. Образцы без концентраторов напряжений не подвержены разрушению в испытываемых средах. Максимальное снижение прочности образцов с концентраторами отмечено в сероводороде — снижение энергии разрушения по сравнению с γ , определенной в вакууме, составляет 75%, тогда как в водороде — 50%. Длительная выдержка (100 ч) образцов в указанных средах не привела к заметному изменению γ по сравнению со значением, полученным непосредственно после впуска газа в рабочую камеру (см. табл. 11). Снижение энергии разрушения наиболее резко проявляется на образцах с трещиноподобным дефектом. При этом также наблюдается адсорбционное влияние сероводорода. Характер адсорбции

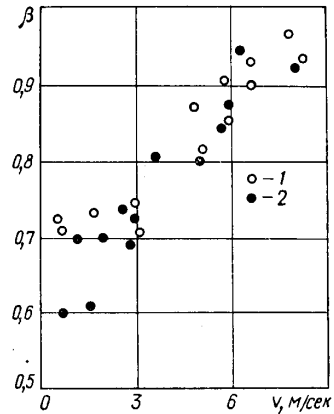


Рис. 71. Зависимость β — v при испытании в дистиллированной воде (1) и в дистиллированной воде, насыщенной сероводородом (2).

Таблица 10

Долговечность образцов при испытании в сероводороде, его растворе в воде и в воде

Воздух		Дистиллированная вода		Сухой H ₂ S		Дистиллированная вода, насыщенная H ₂ S	
$\sigma_{\text{нагр.}}$ кг/мм ²	$\tau, \text{ч}$	$\sigma_{\text{нагр.}}$ кг/мм ²	$\tau, \text{ч}$	$\sigma_{\text{нагр.}}$ кг/мм ²	$\tau, \text{ч}$	$\sigma_{\text{нагр.}}$ кг/мм ²	$\tau, \text{ч}$
80	48 *	75	48 *	80	48 *	55	48 *
83	21	75	48 *	83	21	55	48 *
85	19	78	11	90	0,5	60	10
87,8	9	78	9	—	—	58,5	12
90	0,5	80	11,3	—	—	60	14
—	—	80,1	12	—	—	—	—

* Образцы не разрушались.

онного процесса связан либо с молекулярной хемосорбцией сероводорода (водорода), либо с хемосорбционным воздействием водорода, полученного при диссоциации сухого сероводорода, совместно с некоторым наводороживанием за счет каталитического действия H₂S. В данном случае проявляется стимулирующее действие серы (S или S⁻²) даже при небольших количествах

Таблица 11

Влияние водорода и сероводорода на понижение прочности образцов из закаленной стали У8А

Тип образца	$\gamma, \%$		
	Вакуум	Водород	Сероводород
Без концентратора, электрополировка	100	100	100
С концентратором	100	50	25
С концентратором, электрополировка	100	71	42
С концентратором и усталостной трещиной	100	42	23

ионов водорода, поскольку сера снижает перенапряжение водорода [152], т. е. облегчает процесс разряда $\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \text{H}$ и одновременно замедляет процесс рекомбинации атомов водорода в молекулы $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$. Тем самым на поверхности металла создается определенная концентрация атомов водорода, которой вполне достаточно, для того чтобы они диффундировали в металл.

Наблюдаемое мгновенное воздействие сероводорода на развитие трещины, отсутствие снижения уровня γ при длительной выдержке в среде сухого H₂S, а также резкая зависимость снижения γ под

воздействием H_2S (по сравнению со значениями γ для вакуума) от наличия остроконечных дефектов на поверхности стали дают основания сделать заключение об адсорбционном снижении сероводородом атомных связей металла.

3. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СРЕДЫ

Наряду с механическими свойствами, химическим составом и структурным состоянием сталей важное значение в обеспечении долговременной прочности изделий имеют характеристики рабочей среды — концентрация сероводорода, температура и давление, рН среды, наличие минеральных солей и другие факторы. В зависимости от глубины скважины и месторождения эти факторы, по

Т а б л и ц а 12

Основные параметры скважин и состав газа на некоторых газоконденсатных месторождениях СССР

Месторождение	Физические параметры скважины			Состав газа, об. %		
	Глубина, м	Пластовое давление, атм	Температура, °С	H_2S	CO_2	CH_4
Оренбургское	До 2000	До 200	20—30	До 4,5	До 1,5	85
Кандым (Средняя Азия)	3000	600	120	До 3,5	До 4,0	85
Урта-Булак (Средняя Азия)	2900	До 300	До 110	5,5	5,0	85

данным Н. Е. Легезина, изменяются в широких пределах (табл. 12). Поэтому одни и те же стали могут проявлять склонность к коррозионному растрескиванию либо быть иммунитетными в зависимости от эксплуатационных условий.

Чувствительность к растрескиванию возрастает с повышением концентрации сероводорода при одинаковых других параметрах среды и достигает максимального значения при насыщении [296, 368, 436]. Концентрация сероводорода главным образом влияет на время до растрескивания сталей и в меньшей степени на пороговое напряжение. Разрушение стали происходит даже при незначительных концентрациях сероводорода — меньше 1 мг/л . Например, сталь твердостью $HRC = 34$ растрескивается в растворе, содержащем всего $0,1 \text{ мг/л}$ сероводорода [339]. Вообще, сульфидное растрескивание начинается даже при очень низких концентрациях H_2S и зависит от прочностных свойств сталей. Например, сталь N-80 начинает растрескиваться при парциальном давлении сероводорода около $0,14 \cdot 10^{-5} \text{ атм}$, и при дальнейшем его повышении склонность стали к растрескиванию усиливается. В общем случае, чем выше прочность стали, тем при меньших концентрациях сероводорода и уровне напряжений она начинает растрескиваться.

Влияние концентрации H_2S на стойкость сталей обуславливается ее влиянием на интенсивность наводороживания металла. Поэтому факторы, изменяющие концентрацию сероводорода в растворе — температура и давление — оказывают влияние на склонность металла к сульфидному растрескиванию помимо прямого влияния посредством концентрационного эффекта. Температурная зависимость стойкости сталей в сероводородсодержащей среде сложная: с повышением температуры насыщенного водного раствора сероводорода до $60-70^\circ C$ склонность стали 65Г (закалка, отпуск при 250, 300, 350 и $400^\circ C$) к сульфидному растрескиванию возрастает, что связано, вероятно, с интенсификацией наводороживания образцов в результате усиления коррозии, а при температурах, которые выше $70^\circ C$, она уменьшается вследствие понижения растворимости сероводорода в воде и снижения интенсивности наводороживания [108].

В тщательно поставленных экспериментах [157, 435] минимальная стойкость сталей наблюдалась в температурном интервале $30-40^\circ C$, что обусловлено максимальным наводороживанием металла в этих условиях. Такой вывод, по нашему мнению, вполне справедлив, если учитывать специфический характер температурной зависимости водородной хрупкости углеродистых и низколегированных сталей в широком диапазоне прочностных характеристик. На кривых изменения пластичности насыщенных и ненасыщенных водородом пластичных (сталь с 0,2% C и 0,7% Mn), а также высокоуглеродистых инструментальных сталей ($HRC \approx 50 \div 60$) отмечены критические температуры, при которых пластичность наводороженных образцов минимальна [156]. В зависимости от химического состава стали критическая температура различна, но для малоуглеродистой и низколегированной сталей она близка к $20^\circ C$. Диффузионная подвижность водорода в сталях также претерпевает изменения в температурной области, весьма близкой к комнатным температурам, однако общий характер зависимости сохраняется [148]. Аналогичные изменения температурных зависимостей установлены в ряде работ при исследовании эффективной поверхностной энергии [215], адсорбции и других свойств сталей в наводороживающих средах [149]. В газообразном водороде (760 мм рт. ст.) снижение эффективной поверхностной энергии инструментальной стали при $20-40^\circ C$ весьма существенно — примерно в два раза по сравнению с уровнями γ , установленными при $-50^\circ C$ и $+100^\circ C$ [215]. Объяснение этого явления (гипотетическое) дается в работе [149]. Повышение прочностных свойств сталей при понижении температуры раствора связано с уменьшением диффузионной подвижности водорода. Ослабление водородной хрупкости при повышении температуры обусловлено прекращением сегрегации водорода, а также увеличением устойчивости твердого раствора водорода в кристаллической решетке металла [156]. Кроме того, повышение температуры вызывает снижение концентрации сероводорода в насыщенных растворах, что в свою очередь снижает интенсивность наводороживания сталей. Следовательно, тем-

пературные зависимости длительной прочности сталей в растворах сероводорода наиболее правильно объяснять с позиций водородной теории коррозионного растрескивания сталей.

Максимальная склонность углеродистых и низколегированных сталей к растрескиванию в интервале температур 20—40° С усложняет проблему эксплуатации трубопроводов и других конструкций при обычных температурах.

Растворы, в которых эксплуатируются конструкции газоконденсатных месторождений, отличаются по значению рН, составу и концентрации ионов, изменяющих коррозионную активность среды и ее способность к наводороживанию металла (табл. 13).

Некоторое расхождение результатов исследований по влиянию рН на стойкость сталей против сульфидного растрескивания объясняется тем, что для достижения одного и того же изменения рН используются разные добавки. А, как было установлено в [312], при том же уменьшении рН раствора добавкой уксусной кислоты склонность сталей к растрескиванию больше, чем при использовании соляной кислоты. Это объясняется тремя причинами: 1) уксусная кислота менее ионизирована и при ее добавке рН раствора в процессе коррозии изменяется меньше, чем при добавке соляной кислоты; 2) различием свойств поверхностных пленок — в растворе с добавкой соляной кислоты пленки легко удаляются с поверхности стали; 3) различием стимулирования процесса наводороживания ионами ацетата и хлора.

И. С. Шпарбер и А. В. Шрейдер, исследуя влияние рН дренажных вод на коррозию и наводороживание сталей, установили, что в присутствии H₂S диффузия водорода через углеродистые стали наблюдается во всех исследованных диапазонах рН (1,5 ÷ 11,5) с максимумом при рН4 [243]. В растворе с наиболее высокой кислотностью (рН1,6) интенсивность проникновения водорода уменьшается вследствие пониженной растворимости сульфидной пленки. При рН > 4 уменьшается количество ионов HS⁻ и S⁻², стимулирующих наводороживание металла, вследствие чего снижается интенсивность наводороживания стали. В работе [436] отмечено, что увеличение значений рН выше 4 влечет за собой резкое улучшение стойкости стали Р-110 (0,43% С, 1,19% Мп, 0,26% Si, 0,09% Мо, 0,012% Р, 0,019% S), используемой для производства обсадных труб. Дворачек на этой же стали установил зависимости стойкости

Таблица 13

Примерный состав среды газоконденсатного месторождения Урта-Булак

Компоненты	Количество, мг/л
Na+ + K+	2000
Ca ⁺²	1500
Mg ⁺²	500
Cl ⁻	2500
SO ₄ ⁻²	500
H ₂ S	2500
CO ₂	1500

от трех факторов: рН, концентрации H_2S и $NaCl$ в растворе (табл. 14) [296].

Эксперименты проведены при одноосном растяжении цилиндрических образцов и консольном изгибе образцов прямоугольного сечения с предварительно созданными усталостными трещинами. В качестве критерия стойкости принят критический коэффициент интенсивности напряжений и критическое номинальное напряжение при испытании в среде. Такой методический подход вполне оправдан, так как при сульфидном растрескивании сталей с учетом водородного охрупчивания металла условия плоскодеформированного состояния можно считать почти реализованными, несмотря на недостаточную толщину образцов. Увеличение рН раствора вызывает повышение стойкости образцов, особенно при одновременном снижении концентрации сероводорода (рис. 72). Содержание хлоридов в исследованных пределах не влияет на чувствительность стали к сульфидному растрескиванию (см. табл. 14). Сильный эффект наблюдается при изменении рН, концентрации сероводорода, температуры и при наличии наклепа, вызываемого холодной обработкой металла. Последний фактор в значительной степени снижает стойкость обсадных труб и других деталей, если они после обработки давлением не подвергаются термообработке; снятие остаточных напряжений не производится другими методами; не принимаются меры по защите поверхностей покрытиями, ингибиторами и др. Например,

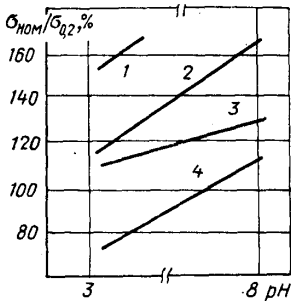


Рис. 72. Влияние концентрации H_2S и рН раствора на склонность стали F-10 к сульфидному растрескиванию при $24^{\circ}C$ (закалка и отпуск, $\sigma_{0,2} = 91 \text{ кг/мм}^2$):
1 — 25 мл/л H_2S ; 2 — 150 мл/л H_2S ; 3 — 300 мл/л H_2S ; 4 — 2800 мл/л H_2S .

при наличии наклепа, вызываемого холодной обработкой металла. Последний фактор в значительной степени снижает стойкость обсадных труб и других деталей, если они после обработки давлением не подвергаются термообработке; снятие остаточных напряжений не производится другими методами; не принимаются меры по защите поверхностей покрытиями, ингибиторами и др. Например,

Таблица 14

Влияние рН, концентрации H_2S и $NaCl$ на чувствительность стали P-110 к сульфидному растрескиванию ($24^{\circ}C$)

$\sigma_{0,2}$, кг/мм ²	рН раствора	Концентрация		$\sigma_{ном}$, % $\sigma_{0,2}$	K , кг/мм ^{3/2}
		H_2S , мг/л	$NaCl$, вес. %		
77	3	25	0	211	248
	3	25	1	212	248
	6	25	0	211	248
	6	25	1	219	273
92	3	2800	0	71	102
	3	2800	3	69	94
	3	2800	10	77	105

в опытах на секциях обсадных труб из стали Р-110 (закалка и отпуск) с концентраторами напряжений на внутренней поверхности установлено, что после холодной обработки металла коррозионное растрескивание происходит при напряжениях, составляющих 60% напряжений разрушения исходного металла. Условия эксперимента: концентрация сероводорода в воде 2800 мг/л; рН3; 24° С.

4. ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

Потребность нефтегазодобывающей и перерабатывающей промышленности в недорогих марках свариваемых сталей определила в основном направление работ исследователей — преимущественная разработка низколегированных сталей с повышенными прочностными свойствами, стойких против сульфидного растрескивания [24, 58, 105, 241, 421].

В настоящее время сталь с пределом текучести до 70 кг/мм² уже не удовлетворяет требованиям указанных отраслей промышленности, что обуславливает необходимость применения термоупрочнения проката. Однако использование термообработки стали часто связано с технологическими трудностями, например отсутствием печей необходимых габаритов, нарушением полученной после термообработки структуры при сварке трубопроводов и других элементов конструкций. Кроме того, повышение прочности термообработкой в большинстве случаев ведет к уменьшению стойкости металла против коррозионного растрескивания. В связи с перечисленными обстоятельствами выход из положения может быть найден за счет рационального легирования сталей.

Некоторые авторы считают, что структура стали оказывает большее влияние на стойкость против сульфидного растрескивания, чем ее состав [273, 422]. Высокочувствительными к сульфидному растрескиванию являются стали мартенситной и ферритной структур в условиях высоких напряжений и достаточно высоком содержании водорода, тогда как в данном случае стали аустенитной структуры стойки против коррозионного растрескивания [411]. Интересные данные получены в работе [421]. Сталь, содержащая 90% аустенита, абсорбировала в десять раз больше водорода, но не подвергалась коррозионному растрескиванию в воде, насыщенной сероводородом, тогда как уменьшение количества аустенита увеличивает склонность стали к коррозионному растрескиванию: пороговые напряжения при отсутствии аустенита составляют 28 кг/мм², при 30% — 49 кг/мм². Расположение трещин в хромоникелевой стали с содержанием 50% аустенита ограничено только областями мартенситной структуры. Стали, содержащие аустенит, кроме нержавеющей аустенитных сталей, предпочтительнее для эксплуатации в условиях сероводородной коррозии и наличия на-

пряжений, чем стали с объемноцентрированными кубическими структурами. В этом отношении благоприятным является увеличение в составе стали элементов, понижающих температуру M_s и стабилизирующих гранцентрированную решетку, т. е. Ni и Mn. Поскольку на величину чувствительности к сероводородному растрескиванию низколегированных сталей главное влияние оказывает характер микроструктуры, роль легирующих элементов в большинстве работ исследуется с точки зрения их влияния на процесс формирования микроструктуры. В связи с этим необходимо одновременно изучать влияние на формирование структуры легирующих элементов и термической обработки.

Одним из основных элементов, определяющих служебные свойства конструкционной стали, является углерод. Увеличение содержания углерода в стали повышает ее чувствительность к сульфидному растрескиванию [328, 421, 444].

Содержание углерода в сталях, исследуемых в приведенных работах, составляет 0,04—0,65%. В [309] на основании статистической обработки данных по 104 сплавам сделан противоположный вывод — увеличение содержания углерода благоприятно сказывается на стойкости сталей данного класса против сероводородного растрескивания. Столь разноречивые выводы обусловлены, вероятно, различием в микроструктурах исследованных сталей, в их технологической обработке и условиями проведения экспериментов. Поэтому при создании одинаковых структур путем закалки и высокотемпературных отпусков стойкость против сульфидного растрескивания сталей с содержанием углерода в пределах 0,08—0,20% примерно одинаковая.

По последним данным наиболее обширное исследование влияния легирующих элементов на стойкость низколегированных сталей против сульфидного растрескивания провел Снейп [422]. Для экспериментов были использованы стали с содержанием углерода от 0,35 до 0,45%, а на основе простой углеродистой стали выплавлены стали, легированные никелем, марганцем, молибденом и хромом (табл. 15). На базе промышленной стали 4135 выплавлены стали, легированные кремнием и никелем (от 1 до 3%), а на основе стали 4140 — легированные никелем, марганцем, молибденом, хромом, кремнием, и две плавки выполнены с повышенным содержанием серы и фосфора. Наряду с этими сталями использованы три марки сталей промышленных плавов: N-80, 4340, 4140. Эксперименты проведены на образцах с постоянной степенью деформации в 5%-ном растворе NaCl с 1,2% уксусной кислоты, барботированном в течение 1 ч азотом. Концентрация сероводорода поддерживалась примерно на уровне 3000 мл/л путем пропускания газа через раствор. База экспериментов составляла 21—49 суток. В зависимости от вида термообработки достигалась различная прочность образцов: закалкой и отпуском — $\sigma_{0,2} = 44 \div 118$ кг/мм², $\sigma_b = 62 \div 214$ кг/мм²; нормализацией и отпуском — $\sigma_{0,2} = 35 \div 45$ кг/мм², $\sigma_b = 59 \div 94$ кг/мм²; изотермической обработкой —

Химический состав сталей лабораторных плавок

Сталь	Легирующий элемент, %	Содержание элементов, %							
		C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	S	P
Углеродистая	—	0,40	0,88	0,05	0,05	0,03	0,2	0,004	0,006
	2Ni	0,37	0,76	0,13	1,98	0,03	0,2	0,003	0,006
	2,5Ni	0,39	0,63	0,14	2,46	0,03	0,2	0,003	0,002
	2,5Mn	0,41	2,50	0,18	0,08	0,03	0,2	0,003	0,007
	0,2Mo	0,39	1,07	0,14	0,50	0,50	0,22	0,003	0,007
	1Cr	0,40	1,04	0,16	0,20	1,03	0,1	0,002	0,004
4135	—	0,35	0,86	0,10	0,50	1,02	0,21	0,002	0,011
	2Si	0,37	1,02	1,93	0,50	1,00	0,23	0,003	0,004
	1Ni	0,36	0,86	0,10	1,50	1,01	0,20	0,002	0,004
	2Ni	0,34	1,01	0,09	2,10	0,99	0,23	0,002	0,005
	2,4 Ni	0,36	0,81	0,10	2,38	0,98	0,20	0,002	0,007
	3Ni	0,34	0,99	0,03	3,00	0,98	0,22	0,003	0,005
4140	—	0,39	1,02	0,11	0,50	1,00	0,23	0,002	0,005
	0,2Mn	0,40	0,22	0,14	0,20	1,02	0,23	0,002	0,004
	3,7Mn	0,40	3,70	0,23	0,20	0,98	0,22	0,002	0,009
	3Si	0,42	1,06	2,90	0,50	0,97	0,24	0,002	0,008
	0,4Mo	0,38	0,96	0,14	0,20	1,18	0,42	0,003	0,006
	2Mo	0,39	1,00	0,21	0,50	0,94	1,85	0,003	0,005
	0,4Mo	0,39	0,90	0,14	2,94	1,11	0,40	0,003	0,007
	3Ni	—	—	—	—	—	—	—	—
	2Cr	0,40	1,04	0,15	0,50	1,92	0,23	0,002	0,005
	5Cr	0,37	0,97	0,15	0,5	5,25	0,21	0,003	0,004
	0,35 S	0,37	0,98	0,11	0,5	1,00	0,22	0,350	0,005
0,6 P	0,39	0,97	0,12	20,5	0,98	0,22	0,003	0,590	
N-80 *	—	0,45	1,52	0,29	—	0,075	0,19	0,024	0,007
4340 *	—	0,42	0,77	0,29	1,92	0,84	0,28	0,009	0,011
4140 *	—	0,38	0,80	0,28	—	1,00	0,19	0,007	0,009

Примечание. Звездочкой отмечены марки сталей промышленных плавок.

$\sigma_{0,2} = 24,5 \div 94,5 \text{ кг/мм}^2$; $\sigma_B = 44,5 \div 140,5 \text{ кг/мм}^2$. В результате использованных термообработок получены:

- 1) структура с относительно мелкозернистыми сферическими карбидами; однородно-распределенными в феррите;
- 2) структура, содержащая неотпущенный мартенсит;
- 3) структура, содержащая грубые глобулярные карбиды и (или) ламели карбида.

Несмотря на разное содержание легирующих элементов в сталях различных плавок, экспериментально не обнаружено разницы в уровнях пороговых напряжений у сталей с идентичной микроструктурой и одинаковыми прочностными свойствами (рис. 73). Например, стали лабораторных плавок со структурой типа 1 на

основе простой углеродистой стали с 1 % Сг или 2 % Ni и на основе стали 4140 со, 4% Мо и 3% Ni имеют пороговое напряжение выше σ_s . С увеличением прочности сталей величина порогового напряжения уменьшается, а наиболее подвержены коррозионному растрескиванию мартенситные стали, отпущенные при низких температурах.

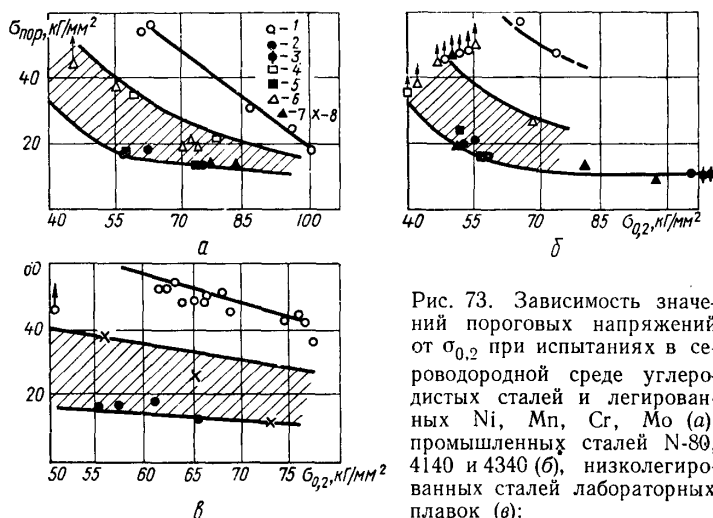


Рис. 73. Зависимость значений пороговых напряжений от $\sigma_{0,2}$ при испытаниях в сероводородной среде углеродистых сталей и легированных Ni, Mn, Cr, Mo (а), промышленных сталей N-80, 4140 и 4340 (б), низколегированных сталей лабораторных плавок (в):

1 — закаленная и отпущенная сталь; 2 — то же, содержащая неотпущенный мартенсит; 3 — полностью мартенситная сталь; 4 — нормализованная и отпущенная сталь; 5 — то же, содержащая неотпущенный мартенсит; 6 — изотермически отпущенная сталь; 7 — то же, содержащая неотпущенный мартенсит; 8 — закаленные и отпущенные стали с высоким содержанием S, P или Сг.

Наивысшей стойкостью на всех уровнях напряжений обладают стали со структурой типа 1, типичной для мартенситных сталей после высокотемпературного отпуска. Исключение составляет металл плавок, содержащих повышенное количество серы (0,35%), фосфора (0,6%) или хрома (5%). Пороговое напряжение, например, для стали 4140 с 0,35% S составляет только $0,5\sigma_{\text{порог}}$ для обычной стали 4140.

Стали с чисто мартенситной структурой имеют весьма низкий уровень пороговых напряжений, величина которого не зависит от состава исследованных сплавов. Поэтому в сталях, предназначенных для эксплуатации в сероводородсодержащих средах, весьма опасно наличие в структуре неотпущенного мартенсита, возникновение которого возможно при изотермических выдержках. Структура, содержащая грубые глобулярные карбиды и (или) ламели карбидов, получается при медленном охлаждении, нормализации и отпуске или изотермической модификации. По стойкости против сульфидного растрескивания данный вид структуры занимает промежуточное положение между структурами закаленной и полностью

отпущенной стали и структурой, содержащей неотпущенный мартенсит. С целью устранения остаточного мартенсита в низколегированных сталях Снейп рекомендует проводить двойной отпуск либо понижать содержание углерода, что позволяет уменьшить температуру отпуска для достижения требуемого уровня прочности.

Основной метод, гарантирующий повышение стойкости против сульфидного растрескивания почти всех низколегированных и углеродистых сталей,— высокотемпературный отпуск [19, 421]. Полигонизация и получение мелкозернистой структуры также благоприятно сказываются на увеличении стойкости сталей к сульфидному растрескиванию.

Несмотря на то что в отношении влияния отдельных легирующих элементов на склонность низколегированных сталей к сульфидному растрескиванию зачастую выводы исследователей расходятся, о роли некоторых элементов можно сделать вполне однозначные заключения.

Никель. Увеличение в низколегированной стали содержания никеля может уменьшать ее сопротивление растрескиванию в растворах, содержащих сероводород [108, 309, 311, 436, 447], хотя, как было показано выше, при одинаковых микроструктурах сталей его влияние не проявляется по сравнению с другими элементами. Повышенное содержание никеля опасно из-за возможности образования мартенситной фазы. Поэтому его концентрация в стали даже при твердости $HRC = 22$ не должна превышать 1% [404]. Особенно сильно сказывается роль никеля в изменении стойкости стали против коррозионного растрескивания при его концентрациях менее 1%, дальнейшее увеличение концентрации практически не влияет на длительную прочность стали в сероводородсодержащей среде. Большую склонность к растрескиванию сталей, содержащих никель, объясняют его существенным влиянием на протекание катодного процесса [48]. На сталях, содержащих никель, наблюдается самое низкое катодное перенапряжение. В результате усиливается окклюзия стали водородом, что приводит к повышению склонности металла к коррозионному растрескиванию.

Результаты опытов показали, что наличие никеля в углеродистой стали вызывает увеличение времени проникновения водорода через мембрану (табл. 16, 17), т. е. диффузионная подвижность водорода в таком сплаве снижена из-за большей абсорбции его сплавом. Торможение проникновения водорода наиболее существенно при небольших (до 0,5%) количествах никеля в стали, а дальнейшее повышение его содержания практически не оказывает влияния на водородопроницаемость стали и на время до разрушения (см. табл. 16, 17). Коррозия стали, легированной никелем в пределах 1—6%, значительно снижается по сравнению с нелегированной сталью 20 (см. табл. 16). Следует заметить, что высокое содержание никеля в стали (30% Ni) делает ее иммунитетной к сульфидному растрескиванию, даже если структура стали полностью

Таблица 16

Влияние легирующих элементов на склонность к коррозионному растрескиванию в 1%-ном растворе HCl, насыщенном H₂S, стали 20 лабораторных плавок в вакуумной печи *

Легирующий элемент	Режим термообработки	Время до разрушения, ч	Характер керродированной поверхности
Нелегированная сталь	Закалка, отпуск 300° С Нормализация	70 100 **	Интенсивная общая коррозия
1—3% Cu	Закалка, отпуск 300° С Нормализация	< 24 < 24	Коррозия равномерная
0,05—0,15% Dy	Закалка, отпуск 300° С Нормализация	100 ** 100 **	Интенсивная питтинговая коррозия
1—6% Co	Закалка, отпуск 300° С Нормализация	100 ** 100 **	Питтинги глубокие Количество питтингов незначительное
1—3% Si	Закалка, отпуск 300° С Нормализация	100 ** 100 **	Избирательная коррозия, количество питтингов незначительное
1—6% Ni	Закалка, отпуск 300° С Нормализация	4 72	Коррозия незначительная
1—6% V	Закалка, отпуск 300° С Нормализация	100 ** 100 **	Большое количество мелких питтингов
1—6% Cr	Закалка, отпуск 300° С Нормализация	4 4	Интенсивная коррозия
0,5—2,5% Mo	Закалка, отпуск 300° С Нормализация	1—7 100 **	
0,5—2,5% W	Закалка, отпуск 300° С	0,5—3	
0,5—1,5% W	Закалка, отпуск 650° С	100 **	
2,5% W	Нормализация	50	
0,5—1,5% Ti	Закалка, отпуск 300° С Закалка, отпуск 650° С	10—50 100 **	
0,1—0,5% Al	Закалка, отпуск 300° С	3	
0,1—0,2% Al	Нормализация	100 **	
0,5% Al	То же	70	

*Для нейтрализации кислоты и увеличения концентрации сероводорода в раствор добавляли 10 г/л сульфида железа.

** Образцы не разрушались.

мартенситная. В этом случае наводороживание стали вследствие низкой скорости коррозии незначительно. Усиливая наводороживание данной стали катодной поляризацией, можно вызвать ее растрескивание.

Другие легирующие элементы (Cr, Mo, Mn, Ti, Co, V, Al, Si, Cu, PЗМ). В отношении влияния хрома на стойкость низколегиро-

Таблица 17

Химический состав сталей лабораторных плавок в электродуговой печи
(атмосфера гелия)

Содержание элементов, %						Время до разрушения, ч	Время проникновения водорода через мембрану, мин
C	Ni	Cr	Mn	Mo	HRC		
0,25					25	100 *	12
0,40	—	—	—	—	25	45	—
0,60					26	32	15
0,25	0,5				24	48	17
	1,0	—	—	—	26	50	
	3,0				26	50	
0,25	—	0,5			27	100	12
		3,0	—	—	28		—
0,25	—	—	0,3		25	100	—
			3,0		25		
0,25	—	—	—	0,5	27	100	10
				3,0	27		8

* Образцы не разрушались.

ванных сталей против сульфидного растрескивания отсутствуют однозначные результаты в литературных источниках. Бастьен [19] установил, что содержание хрома от 0,5 до 13% вполне приемлемо для сталей, эксплуатирующихся в сероводородсодержащих растворах, поскольку позволяет получить вполне стабильную структуру после термообработки [108]. Однако различия в стойкости испытанных сталей независимо от количества хрома не отмечено. Благоприятное влияние высокого содержания хрома отмечают авторы работы [447], считая, что наличие хрома облегчает пассивацию стали. Данный эффект наблюдается, согласно исследований [307], только при концентрации хрома выше 11%, так как в сталях с более низким содержанием хрома ускоряется общее растворение металла и, следовательно, повышается интенсивность наводороживания сплава. Аналогичные результаты получены на сталях лабораторных плавок при легировании хромом в пределах 1—6% (см. табл. 16). Даже повышение содержания хрома до 5% ухудшает длительную прочность низколегированной стали по сравнению с аналогичным металлом, содержащим 1—2% Cr [421]. Хром оказывает тормозящее действие на интенсивность проникновения водорода через малоуглеродистую сталь (0,25% C), если его содержание повысить с 0,5 до 3%, но не изменяет стойкости данной стали (см. табл. 17). Резче выраженное влияние на водородопроницаемость низколегированной

стали оказывает присутствие молибдена — время проникновения водорода уменьшается в 1,5 раза. О влиянии молибдена на стойкость сталей против сульфидного растрескивания литературные данные разноречивы и количество их весьма ограничено. В работе [28] не обнаружено влияния легирования стали молибденом до 3% на ее несущую способность в сероводородсодержащей среде. Аналогично влияние титана на стойкость против коррозионного растрескивания низколегированных сталей. Поскольку титан и ванадий дают мелкодисперсные стабильные карбиды, автор работы [58] считает их полезными при легировании углеродистых сталей. Снейп [421] установил, хотя и незначительное, но улучшающее действие титана (добавка 0,09% Ti) на стойкость стали с низким содержанием углерода (0,04%) в сероводородной среде. Электронная фрактография позволила обнаружить в данном металле наличие осаднения по границам зерен, которые обусловили хрупкий, интеркристаллитный характер разрушения образцов, тогда как в образцах из исходной стали осаднений по границам не выявлено. Поэтому улучшение свойств малоуглеродистой стали, обнаруженное в этих экспериментах, нельзя считать фактором, гарантирующим благотворное воздействие титана на несущую способность углеродистых сталей в сероводородсодержащих средах. С точки зрения «углеводородной» теории водород оказывает влияние на хрупкость стали, взаимодействуя с углеродом, растворенным в α -твердом растворе [150]. Поэтому легирование стали карбидообразующими элементами, уменьшающими содержание углерода в α -твердом растворе, должно повышать их стойкость против растрескивания в сероводородсодержащих средах. Подтверждение этому получено также в опытах на стали 20 лабораторных плавок, легированной ванадием в пределах 1—6% (табл. 16). На поверхности образцов отмечалось только большое количество мелких питтингов. Увеличение содержания марганца в низколегированных сталях уменьшает их сопротивление сульфидному растрескиванию [309, 436].

Изучение роли марганца в процессе сульфидного растрескивания весьма важно, так как в промышленности, в частности, для изготовления насосно-компрессорных и обсадных труб применяется сталь 36Г2С с повышенным содержанием марганца. Малые количества марганца, используемые при раскислении сталей, должны играть положительную роль, так как уменьшают загрязненность стали серой, переводя ее в сульфидные включения, а также в результате образования хорошо раскисленной структуры. В случае легирования стали медью все образцы лабораторных плавок разрушались в сероводородной среде, независимо от процентного содержания меди и вида термообработки (см. табл. 16). Общая коррозия стали с медью равномерная и незначительная, что может быть учтено при разработке сталей коррозионностойких в сероводородсодержащих средах, но не подвергающихся опасности коррозионного растрескивания.

Высокой стойкостью против сульфидного растрескивания обла-

дают также стали, легированные кобальтом, кремнием (1—6%), а также диспрозием (в пределах 0,05—0,15%) (см. табл. 16).

Сера и фосфор. Во многих публикациях отмечается вредное влияние серы на стойкость сталей против коррозионного растрескивания [28, 108, 422]. Наличие значительных количеств соединений серы в прокате в виде неметаллических строчных включений в сильной степени обуславливает анизотропию проката [157]. Склонность высокопрочной стали к сульфидному растрескиванию по толщине

Таблица 18.

Химический состав сталей лабораторных плавок

Номер плавки	Содержание элементов, %									σ_s , кг/мм ²
	C	Mn	Si	Cr	V	Mo	S	P	Al	
1	0,13	0,60	1,00	0,92	—	—	0,027	0,017	—	60,0
2	0,14	0,44	0,97	3,04	—	—	0,024	0,022	—	80,0
3	0,25	0,78	1,10	3,85	0,06	0,24	0,029	0,017	—	90,5
4	0,12	2,56	1,00	1,00	—	—	0,025	0,014	—	80,5
5	0,17	0,48	1,20	1,90	0,062	0,30	0,027	0,020	0,30	50,0

листа выражена значительно сильнее, чем в направлении прокатки. Выше приведены результаты экспериментов, выполненных на сталях лабораторных плавок с повышенным содержанием серы (до 0,35%) и фосфора (до 0,6%) (см. табл. 15 и рис. 73) [422].

Резкое ухудшение стойкости стали с повышенным содержанием серы объясняется в основном тем, что сульфидные включения служат местами аккумуляирования водорода, что приводит к возникновению дефектной структуры металла. Пластичные стали подвержены расслаиванию преимущественно в направлении, совпадающем с ориентацией вытянутых сульфидов. Сера является также promotором абсорбции водорода.

Фосфор, помимо образования легкоплавких эвтектических включений, вызывающих красноломкость и снижение характеристик пластичности стали, тормозит стадию рекомбинации атомов водорода ($N_{адс} + N_{адс} \rightarrow N_2 \uparrow$), вследствие чего увеличивается интенсивность наводороживания металла, что снижает его стойкость в кислых сероводородсодержащих средах. Поэтому снижение количества, диспергирование и глобулизация неметаллических включений, и прежде всего сульфидов, повышает стойкость сталей, особенно сталей повышенной прочности в средах, вызывающих наводороживание металла. В этом отношении хорошие результаты дает рафинирование металла, особо ощутимое повышение сопротивления сульфидному растрескиванию достигается электрошлаковым переплавом (ЭШП) [97].

Одним из авторов данной монографии выполнены опыты на трубчатых образцах из малоуглеродистых сталей, легированных марганцем, кремнием, хромом, ванадием, молибденом или алюминием,

выплавленных в дуговых электропечах, закаленных и отпущенных при 400—500° С (табл. 18) (см. рис. 74). Стали плавки 1—4 подвергали ЭШП и нормализации, а сталь плавки 5', кроме того, калили в масле с температуры 1050° С и отпускали при 250° С в течение 2 ч.

По имеющимся данным [108, 296], нормализованные малоуглеродистые стали более склонны к сульфидному растрескиванию, чем после закалки и высокого отпуска. Однако в экспериментах

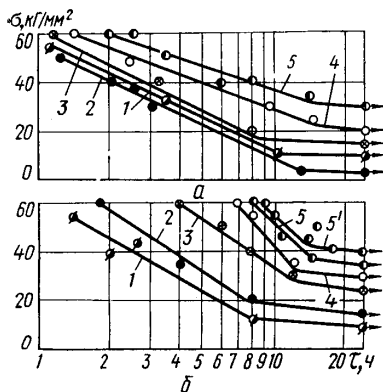


Рис. 74. Влияние ЭШП на длительную прочность сталей лабораторных плавки. Номера плавки, указанные около кривых, соответствуют номерам плавки табл. 18:

а — стали электроплавки; б — стали электрошлаковой переплавки.

обычной электродуговой плавки, термообработанных на более высокую прочность, существенной разницы по стойкости не обнаружено (см. рис. 74, кривая 4). Кроме того, стали ЭШП плавки 2, 3, 5 подвергались полунатурным испытаниям в насыщенной сероводородом воде с повышенным содержанием солей при давлении 40 атм. В течение 500-часовых испытаний не обнаружено разрушения сталей при напряжениях, равных пределу текучести. Весьма обнадеживающим является использование в качестве дополнительных раскислителей и легирующих элементов, вызывающих рафинирование сталей, редкоземельных элементов. Эти элементы рафинируют сталь от металлоидов (кислорода, водорода), связывают серу, фосфор и мышьяк в тугоплавкие соединения [56] и, кроме того, снижают перенапряжение водорода в металле, что существенным образом сказывается на степени проникновения водорода в металл при его наводороживании в кислых средах, в том числе содержащих сероводород [15, 110].

В ряде работ [104, 115] показано, что комбинированное сочетание легирующих элементов при одинаковом характере микрострук-

после ЭШП нормализованные стали не разрушались в насыщенной сероводородом дистиллированной воде с повышенным содержанием солей ($\text{Na}^+ + \text{K}^+ - 2000 \text{ мг/л}$; $\text{Cl}^- - 1500 \text{ мг/л}$; $\text{SO}_4^{2-} - 500 \text{ мг/л}$), даже при нагружении выше σ_s . Поэтому условия опытов были ужесточены: трубчатые образцы заполнялись 20%-ным раствором серной кислоты с добавкой сульфида железа, после чего герметизировались. Через 1,5—2 ч давление в образце повышалось приблизительно до 70 атм в результате образования сероводорода. После этого образцы испытывали при одноосном растяжении (рис. 74).

Электрошлаковый переплав во всех случаях повышает пороговые напряжения на 10—15 кг/мм², однако между сталями ЭШП и

туры может значительно повысить стойкость стали. На основании комплексного изучения влияния элементов на поведение сталей в растворах сероводорода предложен и запатентован ряд низколегированных сталей [115]. Например, стали APS10M4 (0,12% C, 0,5% Mn, 0,3% Si, 0,35% Mo, 2,1% Cr, 0,35% Al, 0,08% V); MOVP (0,13% C, 0,15% Mn, 0,3% Si, 2,2% Cr, 0,8% Mo, 0,4% V); 2,2 FOV (0,17% C, 0,50% Mn, 0,3% Si, 2,2% Cr, 0,8% Mo, 0,25% V); 0,8FOV (0,22% C, 1% Cr, 0,3% Mo, 0,1% V). Сталь APS10M4 принята для промышленного оборудования на газовом месторождении Лак во Франции. Эта сталь стойкая против сульфидного растрескивания после закалки и отпуска при температурах 600—650° С. После такой термообработки ее предел текучести не превышает 56 кг/мм². Попытки использовать эту сталь с более высокими прочностными характеристиками не привели к желаемому результату — сталь становилась склонной к растрескиванию.

Японскими исследователями запатентована сталь, легированная редкоземельными элементами следующего состава: 0,06—0,08% C, 0,2—0,8% Mn, 0,5—3% Cr, 0,3—1,0% Si, 1% Al, V < 0,2%, 0,01—0,25% Ti, Nb, Ta (каждого из них или в сумме) и незначительных добавок Pd, Pt, Rh, Os, Ir, Re. Предел текучести данной стали после закалки от 930—1080° С и отпуска при температурах 625—650° С достигает 75 кг/мм².

Для некоторых конструктивных элементов оборудования, эксплуатирующегося при низких уровнях напряжений в сероводородсодержащих средах, возможно применение серийных марок сталей. Так, например, с целью промышленного использования выпускающихся конструкционных низколегированных и углеродистых сталей для насосно-компрессорных и шлейфовых труб сравнительно невысоких прочностных свойств (в первом случае $\sigma_s \leq 55$ кг/мм², во втором $\sigma_s \leq 25$ кг/мм²) авторы работ [17, 125] провели обширное исследование отечественных марок сталей различной термообработки на стойкость против коррозионного растрескивания. Количество углерода изменялось в пределах от 0,1 до 0,43%. Исследованные стали были разделены на три группы в зависимости от содержания углерода: 1) 0,12—0,15% C — сталь 10, 12Х1МФ, 12Х2МФСР, 12Х2МФЮ; 2) 0,20—0,27% C — сталь 20, 20ХГМФ, 25Х2, 25Х2М; 3) 0,40—0,43% C — сталь 40, 36Г2С, 40ХГМ.

Основные режимы термообработки: закалка и отпуск (200, 550 и 620, 720° С), нормализация и нормализация с высоким отпуском. Все легированные стали не проявляли склонности к сульфидному растрескиванию после высокого отпуска, отпуск при 200° С устранял склонность стали 20 к коррозионному растрескиванию, сталь 10 стойкая при всех режимах термообработки. Для устранения склонности к коррозионному растрескиванию стали 45 потребовался отпуск при 500° С. Поэтому авторы [17, 125] рекомендовали для промышленной эксплуатации в качестве конструкционного материала насосно-компрессорных труб сталь 18Х1ГФ, а шлейфовых труб — сталь марки 12Х1МФ и сталь 20.

В аналогичном плане национальной ассоциацией инженеров-коррозионистов США проведена большая работа, на основании которой составлено несколько отчетов, где даются рекомендации по использованию серийных промышленных материалов для конструкций, эксплуатирующихся в сероводородсодержащих средах [404]. Например, отчет 1973 г. [404] посвящен проблеме использования промышленных сталей для изготовления запорной арматуры в оборудовании и на трубопроводах, подвергающихся воздействию сероводорода. И хотя в отношении других условий эксплуатации не дается гарантий по стойкости данных материалов, эти рекомендации могут служить надежным отправным пунктом при выборе конструкционных материалов, стойких против сульфидного растрескивания. В частности, сообщается, что углеродистые стали весьма успешно работают при уровне твердости $HRC \leq 22$, а в случае холодной обработки или использования холоднокатаного полуфабриката необходимо проводить их отпуск при температуре $t \geq 620^\circ \text{C}$ (твердость $HRC \leq 22$). В отношении низко- и среднелегированных сталей, подвергаемых сварке или литью, рекомендуется отжиг или закалка либо нормализация с последующим высокотемпературным отпуском ($t \geq 620^\circ \text{C}$) для обеспечения твердости стали не более 22. Высокий отпуск также необходимо проводить после холодной деформации этих сталей. Особо отмечается влияние никеля: при содержании в стали никеля более 1% низко- и среднелегированные стали чувствительны к сульфидному растрескиванию даже при твердости ниже 22. В отношении конструктивных элементов типа болтов, штифтов, деталей запорной арматуры и других изделий, изготовляемых из углеродистых и низколегированных сталей без использования сварки, следует добиваться твердости $HRC \leq 22$ при $\sigma_{0.2} \leq 63 \text{ кг/мм}^2$ [404]. Нержавеющие аустенитные хромоникелевые стали типа 304 и 316, а также ферритные хромистые стали типа 405 и 430 в виде литья или сварных конструкций необходимо отжигать, отжиг также производится после холодной обработки изделий (максимальный уровень твердости $HRC = 22$). Более сложная термообработка используется для создания иммунитета к сульфидному растрескиванию мартенситных нержавеющих сталей типа 410 — закалка и двойной отпуск при $t \geq 620^\circ \text{C}$ ($HRC \leq 22$).

В сероводородсодержащих средах удовлетворительную стойкость имеет ряд высоколегированных сплавов: Ni — Al-сплавы (К-500) после горячей прокатки и старения при твердости $HRC \leq 35$; Ni — Cu (ASTM B-127 и B-164), Ni — Cr — Fe-сплавы типа инконель 600 и 604 после отжига или холодной обработки; Ni — Cr — Fe-сплавы типа инконель X-750 при уровне твердости $HRC \leq 35$; Ni — Mo- и Ni — Mo — Cr-сплавы (Хастеллой В и Хастеллой С), Co — Cr — W- и Ni — В-сплавы, а также некоторые другие.

После сварки во всех случаях рекомендуется производить отпуск при температуре не менее 620°C с целью получения однородной структуры и уменьшения внутренних напряжений, при этом твердость металла не должна превышать $HRC = 22$. Аналогичная

термообработка должна выполняться после любого вида холодной деформации сплавов: прокатки, вальцовки, штамповки и других операций.

5. ЗАЩИТА ОТ РАСТРЕСКИВАНИЯ ИНГИБИРОВАНИЕМ

Поиски решения проблемы защиты оборудования трубопроводов и арматуры газовых скважин с повышенным содержанием сероводорода проводятся по ряду направлений: создание сталей и методов их термической обработки, обеспечивающих иммунитет металла против коррозионного растрескивания, плакирование рабочих поверхностей, нанесение на них неметаллических покрытий, создания электрохимической защиты и т. д. Один из наиболее дешевых и эффективных способов защиты стали от сульфидного растрескивания — применение ингибиторов [86—89, 136, 185]. Действие ингибиторов сводится к адсорбции их на металлической поверхности и образованию мономолекулярной пленки [105]. Образованный слой из молекул ингибитора тормозит протекание реакций коррозии и препятствует диффузии водорода в сталь за счет торможения стадии разряда протонов и облегчения стадии молизации атомов. Ряд ингибиторов оказывает довольно длительное защитное действие, что позволяет производить их подачу на рабочую поверхность через определенные промежутки времени. Наряду с защитой сталей от сульфидного растрескивания, используемые и вновь разработанные ингибиторы защищают сталь от общей коррозии. В некоторых работах приводятся рекомендации по использованию ингибиторов для защиты от коррозии металла, подвергающегося действию газовой среды с примесью сероводорода [47, 102, 105, 118, 122, 161]. Это — формальдегид с некоторыми другими соединениями, соединения типа аминов и меркаптанов и т. д. В большинстве случаев защиту стали от коррозии и коррозионного растрескивания в водных и водноуглеродородных электролитических сероводородных средах осуществляют с помощью ингибиторов: катапина А, И-1-В и ПБ-8/2 [161], причем наиболее эффективный из них катапин А.

Хорошую эффективность показали ингибиторы И-1-А и АНПО, применяемые для защиты газоконденсатных скважин от сероводородной коррозии на промыслах Оренбурга и Средней Азии [128]. В [47] показано, что эти ингибиторы более эффективно защищают стали от наводороживания, чем ингибиторы голландской фирмы «Серво» и японской «Виско-974», хотя они весьма эффективны как в сероводородной, так и в углекислотной средах. Хорошими защитными свойствами обладает ингибитор КПИ-1, испытанный в 3%-ном растворе NaCl в нефти (соотношение 1 : 1), насыщенном сероводородом [137]. В работе [189] показана эффективность для данных целей бутиламинов.

А. К. Миндюком, В. П. Коваль и другими авторами проведены обширные исследования по изучению возможности применения известных ингибиторов и разработаны новые ингибиторы для защиты сталей от коррозионно-механического и наводороживающего влияния агрессивных сероводородных сред [152, 153]. Влияние азотсодержащих ингибиторов на сульфидное растрескивание

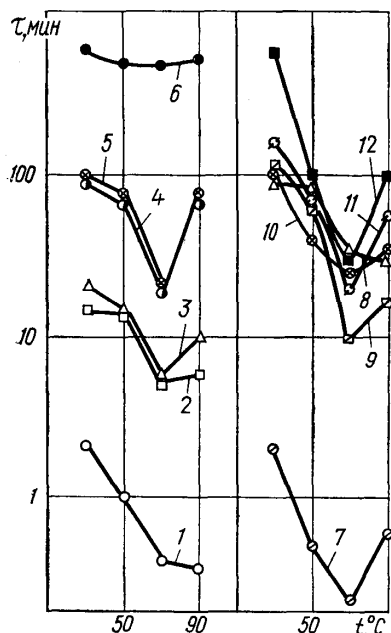


Рис. 75. Зависимость времени до разрушения τ при коррозионном растрескивании закаленной стали 65Г (отпуск 200° С) от температуры насыщенной сероводородом дистиллированной воды (1), а также с добавками (1,5 г/л) ингибиторов катапина К (2), катапина А (3), АГМИБ (4), КПИ-1 (5), ЧМ (р) (6), тиомочевины (7), ПБ-5 (8), АПБ (9), БА-6 (10), ПБ-8/2 (11), И-1-А (12).

исследуемые ингибиторы, за исключением тиомочевины, эффективно защищают закаленную и отпущенную при температурах 200—350° С углеродистую сталь при изменении температуры среды от 30 до 90° С. Наибольшим защитным действием при коррозионном растрескивании при всех уровнях нагрузок в сероводородных средах обладает ингибитор ЧМ (р) (рис. 75, 76, табл. 19). Сравнительно высокоэффективным является также ингибитор И-1-А. Малую эффективность показали ингибиторы КПИ-1, катапин А, катапин К и др. Защитная эффективность всех исследованных ингибиторов более

стали изучено при температурах 30, 50, 70 и 90° С. Испытания выполнены на закаленных с 850° С в масле и отпущенных образцах из сталей 65Г и 40Х. Параллельно определялось влияние ингибиторов на интенсивность наводороживания образцов из стали Ст.3 (в состоянии поставки) — по времени проникновения водорода через мембрану толщиной 1 мм — и охрупчивающее воздействие среды в присутствии ингибиторов на образцы из стали Ст. 3. Средами служили дистиллированная вода, 3%-ный раствор NaCl и 3%-ный NaCl + смесь бензина (40%) с керосином (60%) при объемном соотношении обеих фаз 1 : 1.

Для улучшения растворения ингибиторов и гомогенизации сред в них вводили диметилформамид (ДМФ) из расчета 1,5 г/л ингибитора и 3 г/л ДМФ. Для сравнения проводили опыты в средах без ингибиторов, но с добавкой 1,5 г/л ДМФ. Растворы насыщали при атмосферном давлении и температуре опытов и ингибировали добавками 1,5 г/л катапина А, катапина К, АГМИБ, КПИ-1, ЧМ (р), тиомочевины, ПБ-5, АПБ, БА-6, ПБ-8/2, И-1-А. Установлено, что

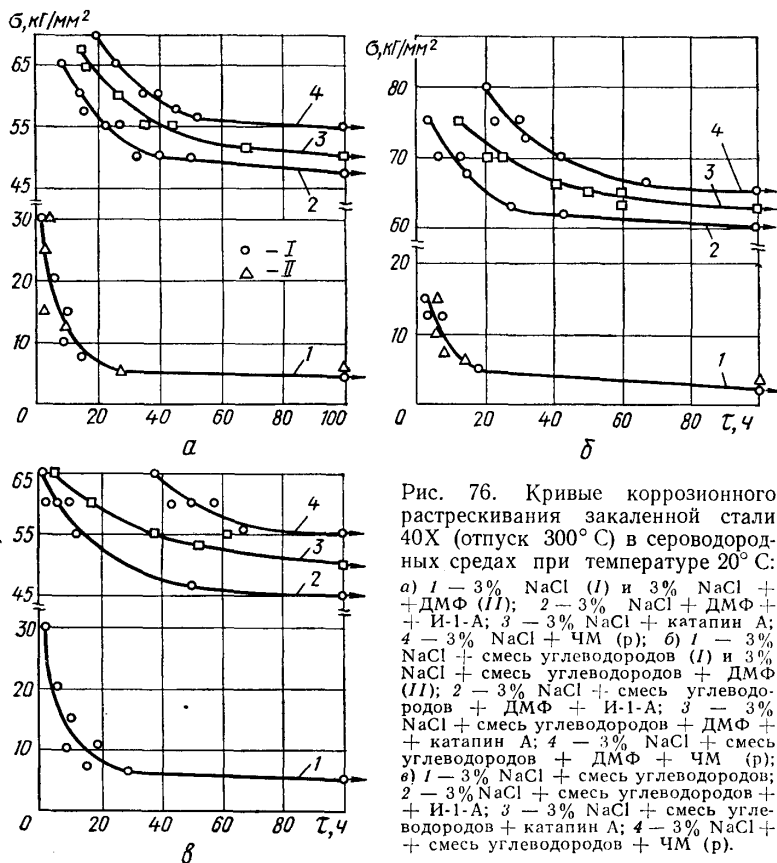


Рис. 76. Кривые коррозионного растрескивания закаленной стали 40X (отпуск 300° С) в сероводородных средах при температуре 20° С: а) 1 — 3% NaCl (I) и 3% NaCl + ДМФ (II); 2 — 3% NaCl + ДМФ + И-1-А; 3 — 3% NaCl + катапин А; 4 — 3% NaCl + ЧМ (р); б) 1 — 3% NaCl + смесь углеводородов (I) и 3% NaCl + смесь углеводородов + ДМФ (II); 2 — 3% NaCl + смесь углеводородов + ДМФ + катапин А; 4 — 3% NaCl + смесь углеводородов + ДМФ + ЧМ (р); в) 1 — 3% NaCl + смесь углеводородов; 2 — 3% NaCl + смесь углеводородов + И-1-А; 3 — 3% NaCl + смесь углеводородов + катапин А; 4 — 3% NaCl + смесь углеводородов + ЧМ (р).

высокая в водной среде, чем в водноуглеводородной. Диметилформамид в обеих средах не оказывает существенного влияния на коррозионную прочность стали при наличии его в рабочем электролите совместно с ингибиторами или в отдельности. При защите сталей от коррозионного растрескивания в насыщенной сероводородом дистиллированной воде и водноуглеводородном растворе хорошие результаты достигаются при использовании веществ ароматического азотзамещенного типа (например, ЧМ (р)) [152]. Малоэффективные алифатические или N-замещенные ароматические амины (ПБ-5, БА-6, катапин А, катапин К, КПИ-1 и др.). Весьма важно, что защитные свойства ингибитора ЧМ (р) почти не зависят от температуры сероводородной среды, тогда как в случае использования других ингибиторов наблюдается снижение их защитного воздействия при температуре около 70° С.

Защитное действие ингибитора ЧМ (р) при сероводородном растрескивании сравнивалось также с эффективностью ряда ингибиторов

Таблица 19

Ингибирование наводороживания и водородного охрупчивания стали Ст.3 в сероводородной среде при 20° С

Среда	Время проникновения водорода через мембрану, мин	Время до разрушения при скручивании стали, мин
Воздух	—	46
3% NaCl, насыщенный H ₂ S	7	20
3% NaCl + 0,2 г/л ЧМ (р)	75	45
3% NaCl + 0,2 г/л катапина А	23	29
3% NaCl + 0,2 г/л И-1-В	25	27
3% NaCl + 0,2 г/л К-И-1	25	28
3% NaCl + 0,2 г/л КПИ-1	9	23

при двух концентрациях — 1,5 и 3 г/л 3%-ного раствора NaCl, насыщенного сероводородом: ТПО (КХО), КПИ-1, И-1-В, катапином БПВ, катапином А [153]. Эксперименты выполнены на образцах из стали 40Х, закаленной и отпущенной на высокую прочность, нагружаемых одноосным растяжением до напряжения 100 кг/мм². Наряду с высокими защитными свойствами ингибитора ЧМ (р) хорошие результаты показал ингибитор ТПО (табл. 20). Время до разрушения образцов при концентрации 1,5 г/л увеличивается в 10—18 раз, а при концентрации 3 г/л ингибитора ТПО — в 250 раз по сравнению с неингибированным раствором. Наиболее низкие защитные свойства в данных условиях наблюдаются при ингибировании среды ингибитором КПИ-1.

Высокая эффективность ингибиторов ТПО и ЧМ (р) в сероводородных средах связана с наименьшей степенью азотзамещения. Химическое взаимодействие ингибиторов ТПО и ЧМ (р) с анионом серы, хемосорбированной поверхностью стали, наибольшее, и, следовательно, наибольшее их нейтрализующее действие на анионы серы, в результате чего повышается перенапряжение стадии раз-

Таблица 20

Стойкость образцов в сероводородных средах при концентрации ингибиторов 1,5 г/л

Среда	Время до разрушения образцов, мин. при температуре, °С	
	25	18
3% NaCl, насыщенный H ₂ S	5	—
3% NaCl + КПИ-1	8	12
3% NaCl + И-1-В	20	—
3% NaCl + катапин БПВ	30	—
3% NaCl + катапин А	32	48
3% NaCl + ЧМ (р)	48	—
3% NaCl + ТПО	48	218

ряда водорода. В конечном итоге уменьшается интенсивность наводороживания стали. Существенное преимущество ингибитора ТПО (КХО) по сравнению с другими перечисленными ингибиторами заключается в его низкой вязкости и невысокой стоимости.

6. КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ

С проблемой использования нержавеющей сталей в сероводородсодержащих средах сталкиваются при эксплуатации в первую очередь нефтеперерабатывающего оборудования [169]. Однако вопрос стойкости нержавеющей сталей в условиях действия сероводородных сред и воздействия других факторов изучен весьма ограниченно по сравнению с аналогичными исследованиями низколегированных и углеродистых сталей.

Таблица 21

Химический состав аустенитных сталей

Класс нержавеющей сталей	Марка	Содержание элементов, %							
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
Аустенитные	304	0,06	0,9	1,1	0,03	0,01	8,6	18,5	—
	304L	0,02	0,7	1,1	0,03	0,01	10,7	18,1	—
	316	0,04	0,6	1,0	0,03	0,01	13,2	18,6	2,2
	321	0,04	0,6	1,2	0,02	0,01	9,5	17,6	—
Ферритные	430	0,06	0,6	0,5	0,02	0,01	—	16,4	—
	434	0,08	0,5	0,5	0,02	0,01	—	16,2	1,0
	434-Мод	0,01	0,5	0,5	0,02	0,01	—	16,6	1,0

Примечание. Аустенитная нержавеющая сталь 321 кроме основных элементов содержит еще 0,3% Ti, а сталь 434-Мод — 0,3% Nb и 0,2% Ti.

По данным лабораторных исследований, аустенитная нержавеющая сталь X18H10T растрескивается в зависимости от уровня напряжений за 100—150 ч. Коррозионное растрескивание аустенитных нержавеющей сталей (табл. 21) происходит в течение 5—15 дней, если рН раствора, насыщенного сероводородом, близок к 3 (температура 80° С) [169]. В данной работе условия лабораторных испытаний приближенно имитировали рабочие условия ректификационных колонн с постоянным давлением и другого оборудования, работающего в среде, содержащей водяные пары и сернистый водород.

Повышение концентрации ионов хлора вызывает коррозионное растрескивание испытанных сталей при более высоких значениях рН. Например, при добавлении к раствору только 1% NaCl коррозионные трещины в сталях возникают при рН 4. По этой же причине присутствие соляной кислоты в рабочей среде ускоряет процесс коррозионного растрескивания аустенитных нержавеющей сталей. Возникающие в металле трещины транскристаллитного характера,

если стали находятся в несенсибилизированном состоянии, после сенсибилизации — интеркристаллитные. В практике эксплуатации ректификационных колонн из стали 304 возникающие в ее верхней части коррозионные трещины транскристаллитные и, как установлено, вызваны сероводородным растрескиванием, хотя раньше причиной разрушения считалось воздействие хлоридов. Правда, для транскристаллитного растрескивания аустенитных сталей в сероводородной среде необходимо наличие ионов хлора или водорода.

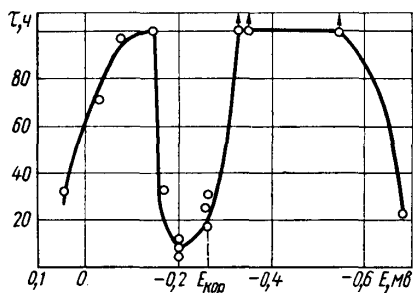


Рис. 77. Стойкость мартенситной стали в сероводородном растворе при различных потенциалах.

В отожженных ферритных нержавеющей сталей коррозионных трещин не обнаружено, однако после термической обработки при высокой температуре (1220° С, 3 мин, охлаждение на воздухе) в них образуются интеркристаллитные трещины. Поэтому испытанные стали ферритного класса не могут считаться стойкими и в сероводородном растворе. Кроме того, отожженные ферритные стали весьма склонны к питтингообразованию.

Авторы [169], варьируя химический состав, получили вполне приемлемую по составу ферритную нержавеющую сталь, обладающую иммунитетом к сероводородной коррозии и коррозионному растрескиванию (см. табл. 21, сталь 434-Мод). Отличительная особенность этой стали — очень низкое содержание углерода и наличие в составе ниобия (0,3%) и титана (0,2%). Следует подчеркнуть высокую стойкость данной стали по сравнению со сталями 430 и 434 против сероводородного растрескивания в сварных конструкциях.

В работе [90] приводится состав запатентованной высоколегированной стали Argco 22-13-5 (0,04% С, 5,0% Мп, 22,0% Сг, 12,5 Ni, 2,25% Мо, 0,30% N, 0,20% Nb, 0,20% V), стойкой против коррозионного растрескивания в буровых водах, содержащих сероводород. Проверка стойкости против сульфидного растрескивания стали лабораторной плавки с аналогичным химическим составом при напряжениях $\sigma_s = 46 \text{ кг/мм}^2$ не подтвердила ее стойкости. Поэтому В. П. Коваль с сотрудниками предпринята попытка разработать аустенитную нержавеющую сталь, несклонную к сульфидному растрескиванию при напряжениях, достигающих σ_s . Была получена сталь следующего химического состава: 0,03—0,05% С, 4,5—6% Мп, 20—22% Сг, 11—14,5% Ni, 3—4% Мо, 0,27—0,30% N, 0,15—0,25% Nb, 0,15—0,25% V, 1,5—2% Cu, 0,18% РЗМ. В данной стали повышено содержание молибдена, что увеличивает ее пассивационную способность. Добавка меди способствует, очевидно, образованию на поверхности стали нерастворимых сульфидов, а положительное влияние редкоземельных металлов проявляется как модификаторов

Таблица 22

Механические свойства сталей

Марка стали	$\sigma_{н}$, кг/мм ²	$\sigma_{0,2}$, кг/мм ²	δ , %	ψ , %	$a_{н}$, дж/см ²
2Х13	100	85,2	17,3	65,2	59
1Х12Н2ВМФ	97	86	18	59	90
1Х12Н2МВФБА	110	97	17	59	70
15Х16Н2М	99	81	16	44	73
1Х20Н2МФКБ	116	92	18	54	70

Таблица 23

Стойкость нержавеющей стали против коррозионного растрескивания и коррозии

Марка стали	σ порог в 3%-ном растворе NaCl, насыщенном сероводородом (база 500 ч), кг/мм ²	Испытание в парах 3%-ного раствора NaCl при 50° С (30 суток)		
		Потеря массы, г/м ²	Количество коррозионных точек на 1 см ² поверхности	Глубина точечного поражения, мм
2Х13	35	20,3	235	0,25
1Х12Н2ВМФ	40	7,9	123	0,15
1Х12Н2МВФБА	45	7,0	117	0,15
15Х16Н2М	50	1,8	36	0,15
1Х20Н2МФКБ	35	—	—	—

структуры. Образцы из стали данного химического состава не растрескивались в течение 500-часовых испытаний при 40 кг/мм² (т. е. при σ_c).

Мартенситные нержавеющие стали пока не применяются для оборудования нефтегазовой промышленности, но, поскольку они обладают высокими механическими свойствами и коррозионной стойкостью, перспективность использования их в данной области обнадеживающая. С этой целью проведено исследование склонности к сульфидному растрескиванию мартенситных нержавеющих сталей пяти марок: 2Х13, 1Х12Н2ВМФ, 1Х12Н2МВФБА, 15Х16Н2М и 1Х20Н2МФКБ (табл. 22). Стали подвергали закалке и высокому отпуску. В качестве рабочих сред использовали дистиллированную воду и 3%-ный раствор NaCl, насыщаемые сероводородом при комнатной температуре. Напряжения в образцах диаметром 3,5 мм создавали одноосным статическим растяжением. При испытании в дистиллированной воде, насыщенной сероводородом, растрескивание

сталей после 200-часовых испытаний при напряжениях, достигающих $\sigma_{0,2}$, не происходило.

В 3%-ном растворе NaCl, насыщенном сероводородом, все исследованные стали подвергались коррозионному растрескиванию и питтинговой коррозии (табл. 23). Стали разрушались вследствие развития коррозионных трещин по границам бывших аустенитных зерен. Наблюдалась хорошая корреляция склонности сталей к коррозионному растрескиванию, общей коррозии и склонности к питтингообразованию. Отмечена интересная зависимость стойкости мартенситной стали против сульфидного растрескивания от значений электродных потенциалов, отличающаяся по характеру от таких же зависимостей, полученных на низколегированных и углеродистых сталях (рис. 77). В данном случае незначительное смещение электродного потенциала в анодную сторону вызывает уменьшение времени до разрушения образцов примерно в два раза, тогда как катодная поляризация первоначально оказывает защитное действие.

Установленный характер кривой определяется условиями, благоприятствующими или тормозящими образование питтингов на поверхности сталей, которые в дальнейшем становятся местами иницирования коррозионных трещин.

КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ СТАЛЕЙ В ВОДЕ И ПАРЕ

1. РАСТРЕСКИВАНИЕ НЕРЖАВЕЮЩИХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ

Во многих системах тепловых и атомных электростанций наблюдаются случаи коррозионного растрескивания элементов, изготовленных из аустенитных нержавеющей сталей после 5—7 лет эксплуатации [330, 454], особенно в воде с высоким содержанием кислорода и при сенсбилизации сталей во время термических обработок оборудования [401]. Общими чертами этих повреждений было развитие межкристаллитных трещин в сенсбилизированной микроструктуре материала при наличии высоких растягивающих напряжений и содержании в воде более 0,2 мл/л растворенного кислорода.

Наибольшая опасность коррозионного растрескивания аустенитных нержавеющей сталей возникает, как было подтверждено лабораторными исследованиями и обследованием случаев промышленного повреждения конструкций водоохлаждаемых реакторов, в двухфазной среде — испаряющейся воде, кипящей воде, конденсирующемся паре, влажном доупаривающемся паре и т. д. [175, 279, 285]. В ряде работ показано, что коррозионное растрескивание может происходить и в однофазной паровой среде (сухом перегретом паре или насыщенном паре без возможности конденсации), но более часто оно проявляется при наличии в воде примесей хлоридов, хотя бы незначительной концентрации, и создании условий для их концентрирования на поверхностях сталей. Несмотря на тщательную очистку, в воде реакторов всегда присутствуют примеси кислорода, получающегося при разложении воды под воздействием облучения, ионов хлора — остаточных примесей после очистки, ионов Fe, Cr, Cu, попадающих в воду при растворении нержавеющей стали, или материалов, в которых содержится медь, а также ионы гидроксила, попадающие от добавок в воду, которые вводятся для поддержания необходимого значения pH. Наибольшее значение имеет содержание кислорода и примесей хлора.

Зарегистрированные случаи коррозионного растрескивания деталей из инколлоя 800, эксплуатировавшихся в воде реактора, и инконеля 600 [175] (вода при 223°С) свидетельствуют о том, что увеличение содержания никеля в сплаве не решает проблемы обеспечения стойкости конструкционных материалов ядерных тепловых

установок, хотя такое увеличение содержания никеля весьма повышает стойкость сплавов против хлоридного растрескивания.

Достаточно обширный анализ факторов, влияющих на коррозионное растрескивание аустенитных нержавеющей сталей в воде, водяном паре и в двухфазных системах (пар — вода) дан в монографии [175]. В чистой воде при высоких температурах или в паре коррозионное растрескивание можно ожидать только на sensibilizированных сталях, т. е. после нагрева или замедленного охлаждения аустенитной нержавеющей стали в температурном интервале 450—850° С. Такое состояние данные стали получают после сварки или последующей термической обработки. В чистом перегретом паре с высокой степенью перегрева (600—650° С, 105 атм) коррозионного растрескивания стали 18—10 не происходит, тогда как присутствие примесей хлоридов вызывает растрескивание металла. В данных условиях сказывается sensibilizация сплава при рабочих температурах оборудования. В sensibilizированном состоянии склонность к коррозионному растрескиванию в высокотемпературной чистой воде при 288° С (содержание хлоридов меньше 0,1 мг/л) проявляют стали 18-10 (304), 316 (16 Cr — 14Ni — 3Mo) и некоторые другие аустенитные сплавы [255, 281, 448, 454].

Большинство экспериментов выполняется при эксплуатационной температуре 288° С с использованием чистой воды с различным содержанием кислорода. Последнее обстоятельство интересно тем, что концентрация кислорода — один из важных факторов, определяющих долговременную прочность нержавеющей сталей аустенитного класса. Наряду с этим для определения эксплуатационной надежности сплава необходимо исследовать влияние на величину порогового напряжения состава сплава, степени его sensibilizации, чистоты поверхности, термической и механической обработки, загрязнений воды.

Обширное исследование по влиянию концентрации кислорода в воде высокой чистоты (около $1,4 \cdot 10^{-5}$ г/см³) при 288° С выполнено Кларке и Гордоном на стали типа 304, ряд сравнительных опытов проведен на низкоуглеродистой, стабилизированных нержавеющей аустенитных сталях серий 300 и 329, инконеле 600, аустенитно-ферритной стали и некоторых других сплавах [281]. Большинство результатов получено на плоских образцах, нагружаемых одноосным растяжением в автоклаве специальной конструкции; опыты по развиту трещин проведены на образцах типа 6 (см. табл. 1) в автоклаве с использованием приспособления, представленного на рис. 18. Применялись также плоские образцы, нагружаемые изгибом, и трубчатые, в которых давление создавалось внутри образца. При исходном значении рН7 вода после опытов подкисляется (рН 5 ÷ ÷ 5,5 в зависимости от концентрации кислорода). Содержание кислорода в воде изменяли путем соответствующего подбора состава газа, пропускаемого через воду: 1) кислород с азотом или аргоном ($O_2 < 8$ мл/л); 2) воздух ($O_2 \approx 8$ мл/л); 3) кислород при 1 атм ($O_2 \approx \approx 36$ мл/л); 4) кислород при $p > 1$ атм ($O_2 > 36$ мл/л).

Практически в воде ядерных реакторов содержание кислорода колеблется в пределах 0,1—0,2 мг/кг. Авторы работы [281] обнаружили уменьшение стойкости стали по времени на 1,5—2 порядка при изменении концентрации кислорода от 0,2 до 5 мл/л; в области повышенных концентраций (от 5 до 100 мл/л) время до растрескивания уменьшается незначительно (рис. 78). Подобное ускорение коррозионного растрескивания в зависимости от концентрации кислорода было также установлено на сенсibilизированных аустенитных нержавеющей сталях 316 и 309 в работе [282] и на высоконикелевых аустенитных сплавах [12]. Такая зависимость не наблюдается на ферритных и аустенитно-ферритных

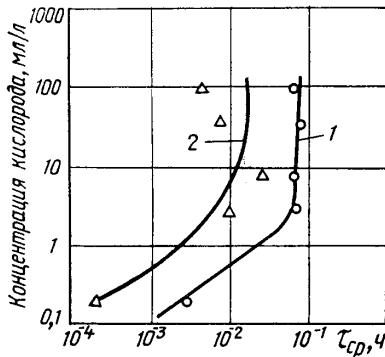


Рис. 78. Зависимость времени до разрушения сенсibilизированной стали 304 от концентрации кислорода в воде при 288° С:
1 — $\sigma = 33,6 \text{ кг/мм}^2$; 2 — $\sigma = 24,5 \text{ кг/мм}^2$.

сплава х. Хотя стойкость образцов изменяется при различных уровнях напряжений и концентрации кислорода, при напряжениях ниже или около предела текучести кривая стойкости асимптотически приближается к значению σ_s (рис. 79). Это свидетельствует о том, что для протекания коррозионного растрескивания необходима пластическая деформация металла. Подтверждением этого служат также результаты почти десятилетних испытаний в реакторе многочисленных деталей из сталей 304 и 304 L. Имеющиеся случаи повреждений деталей тепловых агрегатов обычно связаны с превышением σ_s стали или неправильной холодной механической обработкой металла.

Поскольку механизм ускоряющего воздействия кислорода на процесс коррозионного растрескивания аустенитной нержавеющей стали еще недостаточно изучен, установленные в настоящее время зависимости можно отнести за счет следующих факторов: 1) ограничения подвода кислорода к поверхности образца из-за уменьшения диффузии, при этом зависимость от концентрации прямая; 2) увеличения электрохимического потенциала вследствие окисления

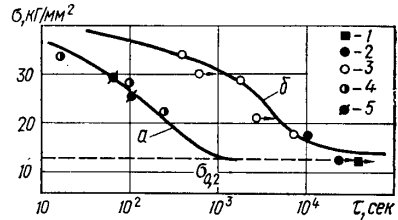


Рис. 79. Зависимость времени до разрушения от концентрации кислорода в воде (288° С) для сталей 304 (1—4) и 304L (5) (а — содержание кислорода 100 мл/л; б — содержание кислорода 0,2 мл/л):

1 — плоские образцы, нагрузка изгибом; 2 — трубчатые образцы, одноосное растяжение; 3 — внецентренное нагружение образцов; 4, 5 — одноосное растяжение, цилиндрические образцы.

кислородом хрома, содержащегося в поверхностной пленке до Cr^{+6} (вероятно, через образование ионов CrO_4^{-2}); 3) усиления э. д. с. микрогальванопар в результате повышения разницы потенциалов между поверхностью металла и вершиной трещины, где раствор обеднен на кислород; 4) усиления анодного растворения на первой фазе коррозионного растрескивания из-за незначительного понижения рН, вызванного добавкой большого количества кислорода. Воздействие кислорода связано прежде всего с окислительными процессами на поверхности металла, но обширных исследований по этому вопросу пока не имеется. Фазовая пленка, образующаяся в воде (8 мг/л O_2) на стали 18-8 при 300°C , идентифицируется как $(\text{Cr}, \text{Fe})\text{O}_3$ -кристаллы типа корунда или как состоящая из $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Такой состав выдерживается на ранних стадиях испытаний продолжительностью до 1 ч. После 24 ч пленка состоит преимущественно из кристаллов типа шпинели, содержащих никель $\text{NiO}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ или NiFe_2O_4 .

2. ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

Склонность нержавеющей стали аустенитного класса к коррозионному растрескиванию в воде определяется состоянием и составом стали — степенью сенсibilизации, наклепом при технологических обработках, наличием легирующих элементов и количеством углерода. Влияние последних сказывается, в первую очередь, на наличии и состоянии карбидов на границах зерен.

Степень пластической деформации проката при коррозионном растрескивании аустенитных нержавеющей сталей — один из главных технологических факторов, определяющих конструктивную надежность изделий, учитывать который необходимо при изготовлении теплосиловых агрегатов. В табл. 24 приведены результаты исследований Кларка и Гордона [281]. Высокая степень пластической деформации (выше 20% в данной серии опытов) вызывает предрасположение к коррозионному раст-

Т а б л и ц а 24

Влияние однородной холодной обработки на склонность к коррозионному растрескиванию стали 304, испытанной в высококислотной воде при 288°C (100 мл/л O_2) и нагрузке 1,05 σ_s .

Состояние стали	Степень холодной деформации, %	Продолжительность испытаний, ч
Несенсибилизированная	0	>1000*
	5	950*
	10	950*
	20	950*
	30	188***
Сенсибилизированная	0	>800*
	5	17**
	10	31**
	20	300*
	30	300*

* Повреждений от коррозионного растрескивания не наблюдалось.

** Повреждения имели место.

*** Наблюдалось транскристаллитное повреждение.

рестриванию даже несенсибилизированной стали, что послужило причиной невозможности использования такой технологической обработки полуфабрикатов для изготовления деталей ядерных реакторов, работающих в высокотемпературной воде.

В сенсибилизированной стали высокая чувствительность к коррозионному растрескиванию проявляется при низких степенях пластической деформации — от 5 до 20%. Образующиеся пластинки мартенсита, а также плоскости скольжения служат местами осаждения карбидов, что вызывает увеличение количества частиц

Таблица 25

Химический состав аустенитной нержавеющей стали 304 различных плавов

Плав-ка	Содержание элементов, %								
	C	Cr	Ni	Mn	Cu	Mo	S	P	Si
A	0,060	18,42	8,56	1,82	0,26	0,37	0,029	0,030	0,40
B	0,079	18,20	12,00	1,85	0,15	0,15	0,010	0,030	0,65
C	0,050	18,14	9,16	1,02	0,25	0,41	0,024	0,021	0,56
D	0,050	18,82	9,10	1,59	0,23	0,43	0,016	0,031	0,44
E	0,048	18,53	9,00	1,52	0,13	0,22	0,032	0,032	0,34
F	0,050	18,50	8,51	1,56	0,23	0,33	0,032	0,035	0,38
G	0,071	19,20	9,05	1,56	0,19	0,24	0,044	0,046	0,37
H	0,063	18,46	9,37	1,29	0,48	0,32	0,022	0,024	0,61
J	0,053	18,37	8,24	1,48	0,23	0,21	0,041	0,041	0,64
K	0,069	18,93	9,35	0,86	0,25	0,42	0,032	0,030	0,33

карбидов по границам аустенитных зерен и соответствующее обеднение хромом близлежащих областей, создавая предпосылки для локального межкристаллитного растворения. Напряженно-деформационное состояние аустенитной нержавеющей стали с нестабильным аустенитом и ее электрохимическая гетерогенность в сильной степени изменяются в зависимости от количества и распределения образующейся при пластической деформации α -фазы мартенситного типа.

Влияние холодной обработки аустенитных нержавеющей сталей на стойкость металла также сказывается на изменении формы и расположений неметаллических включений в матрице. Как было показано электронно-микроскопическими исследованиями образцов из стали 304, подвергавшихся испытаниям в высокотемпературной чистой воде, зарождение межкристаллитных трещин происходит около неметаллических включений — силикатов, сульфидов и т. д. [281]. В связи с тем что холодная деформация вызывает ориентацию большинства неметаллических включений в направлении прокатки в виде вытянутых зачастую строчечных включений, ориентация растягивающих рабочих напряжений при испытаниях (по отношению

направления прокатки полуфабриката) выполняет значительную роль в определении стойкости стали к коррозионному растрескиванию. В работе [323] указывается, что время до разрушения образцов из стали 304 увеличивается в 15—20 раз при ориентации растягивающих напряжений вдоль направления прокатки металла по сравнению с ориентацией поперек. В аустенитных нержавеющих сталях неметаллические включения являются, вероятно, основными местами зарождения межкристаллитных трещин из-за создающейся электрохимической гетерогенности металла, а также из-за их роли как концентраторов напряжений.

Изменение чувствительности аустенитных нержавеющих сталей к коррозионному растрескиванию происходит даже при незначительных отличиях в химическом составе металла, но при одинаковых условиях выплавки, механической и термической обработки. Например, время до разрушения образцов из стали 304 различных плавов изменяется от 1—5 до 500 ч и более (табл. 25, рис. 80) [281]. При этом почти невозможно установить связь между составом металла и его стойкостью.

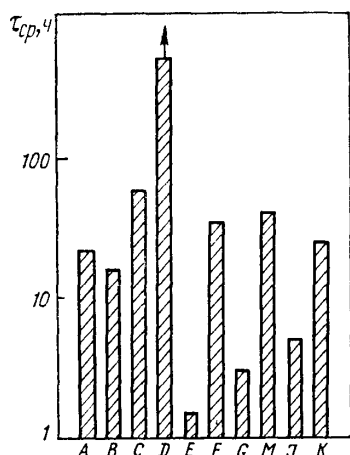


Рис. 80. Относительная стойкость против коррозионного растрескивания в воде (288° С) стали 304 разных плавов (табл. 25).

Главная причина различной стойкости стали 304 разных плавов в степени осаждения карбидов по границам зерен. В стали плавки D, образцы из которой не разрушались при выбранной базе испытаний, почти не обнаруживаются осаждения карбидов по границам зерен после термообработки, тогда как в металле других плавов количество карбидов на границах зерен весьма высокое. Повышенное содержание серы всегда вредно отражается на стойкости аустенитных нержавеющих сталей в коррозионных средах вследствие повышения количества и размеров сульфидных включений и непосредственно неблагоприятного влияния серы как яда при электрохимических процессах на ювенильных микроучастках. Сера, находящаяся либо в сплаве, либо непосредственно в растворе, снижает скорость репассивации после разрыва окисной пленки на поверхности стали [286], что способствует развитию локальных анодных процессов.

3. РАСТРЕСКИВАНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ

Коррозионному растрескиванию высокопрочных сталей в воде и паре не уделялось до последнего времени достаточного внимания, хотя прогресс авиастроительной и ракетной промышленности вызвал необходимость их широкого применения [458]. Эти стали обычно

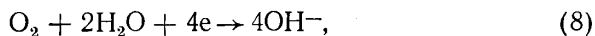
имеют $\sigma_{0,2} \geq 140$ кг/мм² и содержат до 2% кремния. Однако использование высокопрочных и сравнительно недорогих (без высокого содержания легирующих элементов) сталей требует особой осторожности и тщательного исследования возможного влияния коррозионно-механических факторов на их несущую способность. В авиастроении с данным явлением столкнулись при эксплуатации болтов из мартенситной стали SAE-4340, которые хрупко разрушались во влажной атмосфере [278]. Лабораторными испытаниями данной стали на склонность к коррозионному растрескиванию в недеаэрированной воде с использованием поляризации установлено, что катодная

Т а б л и ц а 26

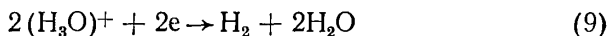
Химический состав и механические свойства сталей HS2X и HS1X

Марка стали	Содержание элементов, %											H _ц	
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	σ_B , кг/мм ²	$\sigma_{0,2}$, кг/мм ²		%,
HS2X	0,40	1,52	0,78	0,013	0,011	0,82	1,70	0,47	0,09	140,0	126,0	4,4	608
HS1X	0,26	1,60	1,30	0,013	0,015	0,36	1,72	0,44	—	110,5	87,5	4,8	472
PD250	0,75	0,15	0,40	0,030	0,030	—	—	—	—	116,5	147,0	2,8	500

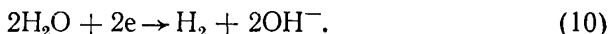
поляризация снижает стойкость образцов, тогда как при анодной поляризации такой тенденции не обнаружено. Но, поскольку в нейтральном растворе при коррозии железа доминируют кислородная деполяризация, Вейбл решил, что сомнительно объяснять процесс разрушения мартенситной стали в воде как проявление водородного охрупчивания. Ответ на этот вопрос не был получен ни в работе Дэвиса [290], ни в более поздних исследованиях [264]. Дэвис проводил опыты на сталях 4330M и 4340 в основном с целью выяснения влияния металлургических факторов на склонность сталей к коррозионному растрескиванию. Основываясь на результатах фрактургических исследований, он предположил, что механизм коррозионного растрескивания данных металлов может быть связан с процессом водородного охрупчивания. Развитие исследований в данном направлении проведено авторами работы [458] на двух марках высокопрочных низколегированных сталей HS2X и HS1X и на углеродистой стали PD250 с высокими прочностными характеристиками (табл. 26). Химический состав сталей определен перед вакуумным переплавом. После переплава содержание элементов не изменяется, кроме содержания марганца, количество которого уменьшается на 30% в результате улетучивания. Вода подвергалась очистке в ионно-обменной колонне и содержала менее 1 мг/кг примесей, температура испытаний — комнатная. Хотя в нейтральной среде превалирует кислородная деполяризация



теоретически в условиях свободной коррозии могут протекать следующие катодные реакции:



или



Сравнение подсчитанного значения равновесного потенциала водородного электрода (по формуле $E_{\text{H}_2} = 0,059 \text{ рН} - 0,0295 \lg p_{\text{H}_2}$) и измеренного потенциала коррозии в условиях эксперимента пока-

Таблица 27

Влияние поляризации на растрескивание и коррозию стали

Условия испытания	Время до разрушения образца, ч	Уменьшение поперечного сечения образца, %
Потенциал коррозии, деаэрация воды азотом	15—56	—
Катодная поляризация		
200 мка/см ²	9—56	—
740 мка/см ²	0,2—16	—
1,7 ма/см ²	0,04—0,11	—
Анодная поляризация		
185 мка/см ²	2,4—2,6	< 1—2
680 мка/см ²	0,55—0,72	< 1
1,5 ма/см ²	0,68—1,2	< 2

зало, что наряду с кислородной депольаризацией на поверхности металла могут проходить катодные реакции по формуле (9) или (10). Это правомерно даже тогда, когда значение электродного потенциала сдвигается от -275 мв (н. в. э.) (непосредственно после погружения в воду) до $415 \pm 15 \text{ мв}$ после выдержки под напряжением в течение 1—2 дней.

Катодная поляризация уменьшает стойкость образцов из стали, нагруженных растягивающей нагрузкой до $0,93 \sigma_v$ (табл. 27), а поверхность разрушения имеет хрупкий характер. Трещины развиваются по границам бывших аустенитных зерен, т. е. так же, как и в мартенситных сталях под воздействием серной кислоты, щелочи и некоторых других сред.

В области анодной поляризации наблюдается усиление общей коррозии, и за счет уменьшения сечения происходит разрушение образцов, характер поверхности разрушения которых не соответствует получаемому при коррозионном растрескивании в условиях катодной поляризации и свободной коррозии. Авторы предполагают, что полученные данные могут служить основанием для утверждения, что коррозионное растрескивание в воде при потенциале коррозии связано с водородным охрупчиванием металла. Более того, в работе [384] масс-спектроскопическими измерениями обнаружено,

что водород (и дейтерий) проникает через углеродистую сталь во время коррозии в H_2O (и D_2O) при комнатной температуре. Абсорбирование водорода углеродистой сталью в нейтральном растворе при $20^\circ C$ установлено также в [264]. Тем не менее прямой связи между чувствительностью сталей к коррозионному растрескиванию и количеством абсорбированного сталью водорода в нейтральной среде не установлено.

По мнению авторов данной монографии, на мартенситных высокопрочных низколегированных и углеродистых сталях действие

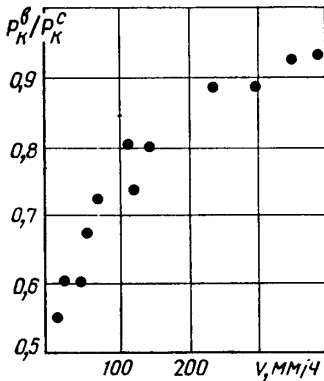


Рис. 81. Кинетика развития трещины в дистиллированной воде.

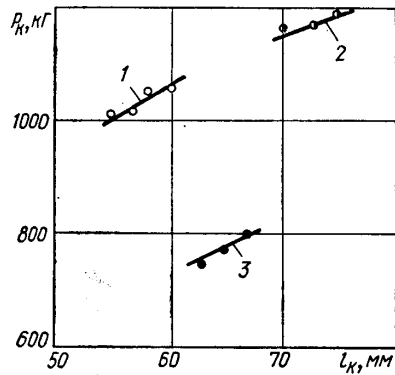


Рис. 82. Зависимость критической силы P_K от длины трещины при испытании пластин в вакууме (1, 2) и дистиллированной воде (3).

влаги и водорода (в том числе и газообразного) проявляется преимущественно через механизм адсорбционного воздействия. Это положение относится только ко второму этапу коррозионного растрескивания — развитию трещины. Для изучения кинетики развития трещины в дистиллированной воде при статическом нагружении В. И. Лобойко провел исследования на образцах-пластинах размером $380 \times 160 \times 2 \text{ мм}$ из закаленной и отпущенной при $200^\circ C$ стали У8А ($HRC = 62 \div 63$) с искусственно созданной трещиной [171] на установке УИПМГ [215]. Пластины помещали в рабочую камеру и замеряли критическую нагрузку, при которой трещина развивалась в вакууме ($10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$) (P_K^B), после чего ванночку заполняли дистиллированной недеаэрированной водой ($20^\circ C$) и измеряли скорость роста трещины при различных уровнях напряжений (ниже усилия P_K^B). Как видно из данных, приведенных на рис. 81, под воздействием дистиллированной воды наблюдается резкое уменьшение критической нагрузки. Развитие трещины в последнем случае прекращается только при снижении P_K на 44—45% по сравнению с величиной P_K^B . Для определения влияния дистиллированной воды на снижение эффективной поверхностной энергии разрушения пластины

проведены следующие эксперименты. После создания в камере вакуума фиксировали усилие P_k^B пяти-шести точек. Затем пластину разгружали и в устье трещины подводили воду. При последующем нагружении пластины фиксировали усилие P_k^C , вызывающее развитие трещины под воздействием воды (рис. 82), значение которого в данном случае всегда ниже, чем для развития трещины в вакууме. Расчет эффективной поверхностной энергии разрушения пластины

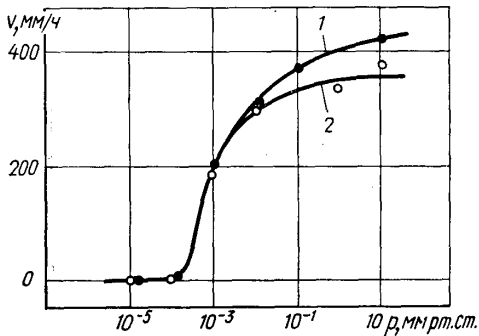


Рис. 83. Зависимость скорости развития трещины в пластинах из стали У8А от давления паров воды: 1 — $t = 150^\circ \text{C}$; 2 — $t = 20^\circ \text{C}$.

производили по формуле (4). Уменьшение эффективной поверхностной энергии под воздействием воды составляло по сравнению с экспериментами в вакууме 40—45%.

Аналогичные эксперименты по изучению кинетики развития трещины были проведены в парах воды при температурах 20 и 150°C . Зависимости скорости роста трещины от давления паров воды приведены на рис. 83, где

по оси абсцисс отложены значения давления газа. Характер зависимости имеет S-образную форму с выраженным плато низкого и высокого давления, т. е. существуют интервалы давлений, при которых скорость роста трещины изменяется незначительно. Резкое увеличение скорости роста трещины в интервале давлений от 10^{-4} до 10^{-2} мм рт. ст. вызвано адсорбционным снижением энергии разрушения молекулами воды. Повышение температуры от 20 до 150°C не вносит изменения в характер исследованных зависимостей, за исключением увеличения скорости развития трещины в области давлений $p > 10^{-2}$ мм рт. ст. Электронно-фрактографические исследования поверхности излома показали, что разрушение в вакууме характеризуется чередованием таких элементов микроструктуры излома, как квазискол, ямочное строение и отдельные области межзеренного разрушения (рис. 84). Доминирующее место при разрушении в вакууме занимает квазискольный (полухрупкий) механизм распространения трещины (квазискол составляет 70%, межзеренное разрушение 20%, ямочное строение 10%). В присутствии воды распространение трещин происходит преимущественно по границам зерен, при этом возрастает размер межзеренных фасеток (рис. 84, б). Квазискол в данном случае составляет всего 20%, тогда как на межзеренное разрушение приходится 70%, а на ямочное строение — 10%. Поверхность фасеток изломов более гладкая, чем на изломах образцов при испытании в вакууме и без ярко выраженной субструктуры. Увеличение размера элементарных фасеток меж-

зеренного разрушения при воздействии воды обусловлено раскалыванием отдельных зерен по телу. Следовательно, под воздействием воды полухрупкий (квазискольный) характер развития трещины в вакууме сменяется преимущественно хрупким межзеренным разрушением.

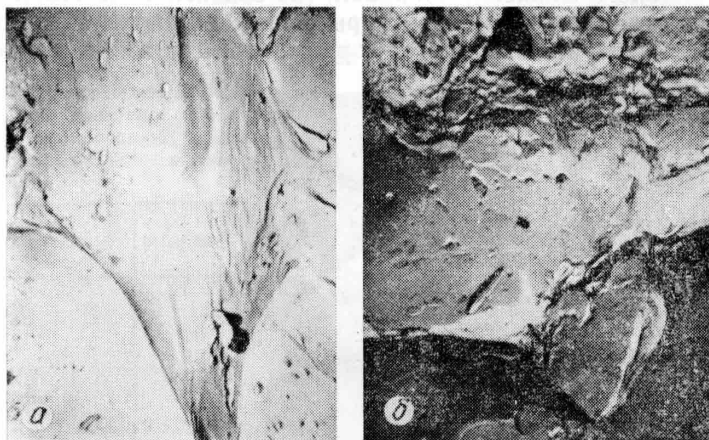


Рис. 84. Электронно-микроскопическая фрактография поверхностей изломов образцов после испытаний в вакууме (а) и дистиллированной воде (б) ($\times 3000$).

В парах воды даже высоколегированные высокопрочные стали проявляют склонность к коррозионному растрескиванию. Примером могут быть результаты автоклавных испытаний, выполненных авторами монографии на хромоникелевых мартенситных сталях 1X17H2 и 07X16H4Б и мартенситостареющей стали 02H12X5M3.

Испытания проведены в воде высокой чистоты (содержание $Cl^- \approx 0,05$ мг/кг, O_2 — следы) при $350^\circ C$ на плоских образцах ($2 \times 10 \times 70$ мм) с постоянной деформацией, заданной изгибом при напряжениях $\sigma \geq \sigma_{0,2}$. Стали 1X17H2 и 07X16H4Б в высокоотпущенном состоянии, а также перестаренная сталь 02H12X5M3 не проявляют склонности к коррозионному растрескиванию. Закалка и низкий отпуск ($300^\circ C$) не обеспечивают гарантированной стойкости мартенситных сталей против коррозионного растрескивания. В паре дистиллята при $350^\circ C$ низкоотпущенные стали 1X17H2 и 07X16H4Б растрескивались уже за 20—24 ч испытаний, тогда как в воде коррозионные трещины появлялись не раньше 2000—2500-часовых испытаний или вообще коррозионное растрескивание не наблюдалось. Повышение pH воды до 10, а также добавка борной кислоты (12 г/кг) оказывали ингибирующее действие, но не устраняли коррозионного растрескивания низкоотпущенных образцов в паре. Как и в случае высококонцентрированных хлоридных растворов, развитие трещин в данных сталях проходит по границам исходного

аустенитного зерна, а в стали 1X17H2, содержащей δ -феррит, и по поверхности раздела δ -феррит — мартенсит (рис. 85). Следовательно, стойкость против коррозионного растрескивания сталей, содержащих в структуре δ -феррит, определяется также его формой и расположением. В случае округлой формы ферритной фазы можно ожидать некоторого снижения стойкости (по сравнению со стойкостью стали чисто мартенситной структуры) вследствие появления дополнительных избирательных путей коррозии по межфазным границам.



Рис. 85. Коррозионная трещина в стали 1X17H2 (закалка, отпуск 300°С), возникающая при испытании в высокотемпературной воде (350°С) ($\times 1000$).

Это вероятно, должно уменьшать продолжительность первой фазы коррозионного растрескивания — зарождения трещины. На второй фазе — развития трещины, как было указано, значительную роль играет форма и расположение ферритной составляющей. Поэтому важное значение приобретает направление рабочей нагрузки — если оно перпендикулярно к вытянутым участкам феррита, то стойкость таких деталей против коррозионного растрескивания будет существенно ниже, что следует учитывать при использовании деформированных полуфабрикатов (лист, сорт) из мартенситоферритных сталей.

4. СВЯЗЬ МКК И КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВОДЕ

Большинство хромоникелевых аустенитных сплавов проявляют склонность к межкристаллитной коррозии (МКК) в сенсibilизированном состоянии при испытаниях в дистиллированной недеаэрированной воде высоких параметров [175].

На основании имеющихся литературных данных пока невозможно сделать заключение о влиянии легирующих элементов и примесей на склонность к МКК аустенитных хромоникелевых сплавов в высокотемпературной воде. Склонность их к МКК определяется в основном содержанием карбидов по границам зерен, а следовательно, и влияние легирующих элементов

Таблица 28

Влияние растягивающих напряжений на глубину развития трещины в сенсibilизированных аустенитных нержавеющих сталях в воде при 360° С и 200 атм

Марка стали	σ , кг/мм ²	Глубина развития трещины, мм
X18H9T	0	5
	20	15
	35	40
0X16H15M3Б	0	5
	20	0
	35	40—100
0X14H19B3Б	0	0
	20	7—20
	40	50—140

сказывается прежде всего на процессе осаждения карбидов на межзеренных границах, т. е. на процессе сенсibilизации сплавов. Наблюдающаяся кажущаяся связь между склонностью этих сплавов к МКК и к коррозионному растрескиванию обнаруживается по ускорению распространения коррозионных трещин в глубину при испытаниях образцов в условиях статического растяжения.

Заслуживают внимания эксперименты, проведенные в недеаэрированной воде околокритических параметров [195] (табл. 28 и 29). Результаты, представленные в табл. 28, получены после 500-часовых испытаний на образцах с постоянной степенью деформации. Резкое повышение скорости проникновения межкристаллитных трещин наблюдается при величине растягивающих напряжений, превышающих $\sigma_{0,2}$, когда в растянутых волокнах деформация достигает примерно 2,5%. Хотя характер разрушения в основном — межкристаллитный, а характер коррозионного растрескивания аустенитных

Таблица 29

Влияние растягивающих напряжений на глубину трещин в сенсibilизированных аустенитных нержавеющих сталях и сплавах в недеаэрированной нейтральной дистиллированной воде при 370° С и 200 атм (рН6÷7)

Марка сплава	Глубина трещин после 10)-часовых испытаний, мм	
	без напряжений	при напряжениях

Стали 18-10

0X18H10T	10	70
00X18H10	5	70—100
X18H10Б	5	70—100
X18H10Б	0	0

Сталь с 15—20% Ni

00X15H15	20	80—150
00X15H15P	150	40
00X15H15M3	10	35—70
00X15H15M3Б	10	70
0X14H19B3Б	5	50—140

Стали, легированные кремнием

X20H14C3	250	600
X20H14C3Б	20	35
3X25H20C3	80	100
X20H38B3TБЮ	—	270

Примечание. В сплавах X15H38B3T, X15H36B3Б, X20H75TЮ, X20H75TЮ и X28H70Ю3 трещины не развивались.

нержавеющих сталей главным образом транскристаллитный, не следует отрицать, что коррозионное растрескивание этих сталей в высокотемпературной воде не может происходить.

Отличительной особенностью МКК является то, что разрушение границ зерен происходит и на сжатых поверхностях образцов. Ускорение МКК отмечается и при испытании образцов из некоторых промышленных хромоникелевых сталей, если напряжения превышают $\sigma_{0,2}$ (см. табл. 29). Как оказалось, наиболее восприимчивыми к поражениям в воде околокритических параметров были нестабилизированные стали, легированные 2—3% Si. Даже на стабилизированной ниобием стали X20H14C3B обнаружены трещины МКК. В практике наблюдался случай разрушения от межкристаллитного растрескивания несенсибилизированной стали 304, из которой были изготовлены тонкостенные оболочки твэлов [175], а также случай межкристаллитного разрушения в воде с температурой 350°С и давлением 170 атм нестабилизированной стали 18-10 (содержащей 0,065% С), подвергнутой закалке [393]. Наблюдавшиеся случаи повреждений авторы работы [175] считают более правильным квалифицировать как проявление коррозионного растрескивания.

П. А. Акользин и В. Н. Гуляев утверждают, что подверженность стали МКК способствует в ряде случаев появлению и ускорению процесса коррозионного растрескивания. Поэтому отсутствие склонности аустенитной нержавеющей стали к МКК необходимо считать обязательным требованием к материалу деталей энергетических установок, работающих в контакте с агрессивной водной средой [12].

РАСТРЕСКИВАНИЕ СТАЛЕЙ В РАСТВОРАХ НИТРАТОВ

1. МЕХАНИЗМ РАСТРЕСКИВАНИЯ

Коррозионное растрескивание сталей под воздействием нитратных растворов в меньшей степени привлекает внимание ученых по сравнению с проблемой разрушения в растворах хлоридов или щелочей. Причины этого заключаются в более ограниченных масштабах воздействия нитратных сред на промышленное оборудование. Это преимущественно химическая аппаратура для производства удобрений или нитрата натрия [117, 118, 238, 336, 414], работающая при повышенных температурах. По крайней мере, зафиксирован только один случай нитратного растрескивания при атмосферной температуре — повреждение троса подвесного моста в результате повышения концентрации ионов NO_3^- в дождевой воде, аккумулировавшейся в полостях [366]. Широкое использование кипящих растворов нитратов (смеси $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и NH_4NO_3 или только концентрированного азотнокислого аммония) в лабораторных исследованиях связано главным образом с тем, что такие испытания проводятся для ускорения опытов по определению чувствительности углеродистых сталей и сварных соединений к щелочному растрескиванию. При этом считается, что механизмы щелочного и нитратного растрескивания идентичны. Однако такие эксперименты не всегда дают правильные результаты, и в последнее время не рекомендуется проводить их [302, 327, 359].

Наиболее опасными являются растворы солей $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и NH_4NO_3 , хотя отмечены случаи коррозионного растрескивания малоуглеродистых сталей в растворах KNO_3 и NaNO_3 [327].

В отношении механизма нитратного растрескивания существует много неясных положений. Характерно, что распространение трещин при данном виде коррозионно-механических повреждений межкристаллитное и что малоуглеродистые стали подвержены этому виду повреждений только при содержании углерода ниже 0,25% и более 0,001%, а закаленные — как углеродистые, так и низколегированные стали весьма чувствительны к растрескиванию [72, 199, 302, 303].

Резко выраженная взаимосвязь стойкости сталей против коррозионного растрескивания в нитратных растворах от содержания

углерода послужила предметом многочисленных исследований и отправной точкой в гипотезах, выдвинутых для объяснения данного явления. Максимальная чувствительность к коррозионному растрескиванию наблюдается у сталей с количеством углерода от 0,009 до 0,05% [302], с уменьшением [358, 387, 388, 442] и увеличением [377, 387, 388, 399] его содержания стойкость их повышается, и стали с 0,25% считаются высокостойкими [387, 399], а чистое железо, по данным [358, 387, 388, 442], вообще обладает иммунитетом против коррозионного растрескивания. Однако выводы авторов [358, 387, 388, 442] справедливы только для условий их экспериментов (раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, опыты при постоянном напряжении) и не могут быть общепризнанными, так как в более агрессивном растворе NH_4NO_3 при постоянной нагрузке [388, 417] или в условиях постоянной скорости возрастания напряжения [304] коррозионное растрескивание наблюдается и на чистом железе.

Вредное воздействие углерода обусловлено его сегрегированием по границам зерен преимущественно в форме осажденного цемента [377, 387] и (или) атомов углерода [358, 359, 442]. Механизм его действия объясняется искажением кристаллической решетки феррита, соседствующего с цементитом по границам зерен, содействием ускорению деполяризации и сдвигом электродного потенциала поверхности в активную область.

Азот оказывает аналогичное воздействие на склонность сталей к коррозионному растрескиванию в нитратных растворах [442], и поэтому в большинстве исследований рассматривается суммарное влияние углерода и азота на поведение сталей.

Наиболее полные исследования зависимости склонности сталей к коррозионному растрескиванию в нитратных растворах от количества и распределения углерода в сталях приведены в работах [96, 302, 321]. В [96] исследован широкий круг материалов: промышленная сталь с 0,35% С и 0,12% С, техническое железо обыкновенной и электроннолучевой плавки с 0,04% С, обезуглероженное техническое железо и карбонильное железо, выплавленное в электродуговой печи. С целью фиксации распределения и состояния углерода проводили соответствующую термообработку части образцов с 0,04% и 0,12% С: закалку в соленую воду с температуры 730°C (для предотвращения фазовых превращений) и охлаждение при отпуске в воду. Кроме того, исследовали зависимости стойкости металла от температуры отпуска после закалки с 950° С. Во всех случаях выполнен автордиографический анализ распределения углерода в образцах, для чего перед плавками в металл вводили радиоактивный изотоп углерода C^{14} . На рис. 86, 87 представлены кривые растрескивания закаленных образцов в зависимости от температуры отпуска. В зависимости от содержания углерода в образцах их долговременная стойкость в кипящем растворе нитратов (57% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + 6% NH_4NO_3 + 37% H_2O) при различных температурах отпуска либо повышается, либо понижается. Из полученных кривых видно, что чувствительность материала к коррозионному растрескиванию обуславливается рас-

пределением и состоянием углерода в металле, и прежде всего состоянием его на границах зерен. После закалки образцов, когда углерод находится в твердом растворе, о чем свидетельствует равномерное потемнение автордиограммы (рис. 88), железо и сталь наиболее чувствительны к растрескиванию. При отпуске железа в интервале

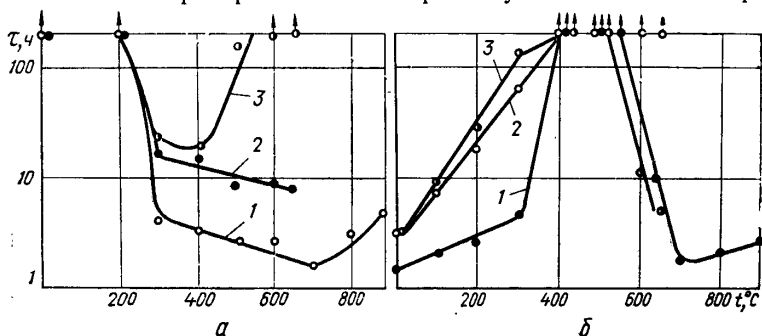


Рис. 86. Влияние температуры отпуска на долговечность в нитратном растворе обезуглероженного железа (а) и железа с 0,04% С (б): закалка от 730° С и охлаждение при отпуске с печью (2) и в воду (3).

температур 400—500° С углерод сконцентрирован в основном по границам зерен в виде карбидов, и в этом случае железо несклонно к растрескиванию независимо от скорости охлаждения и температуры отпуска (см. рис. 86, б). Быстрое охлаждение железа с температуры 600° С уменьшает количество карбидов по границам зерен, и металл приобретает чувствительность к растрескиванию (см. рис. 86, б, кривая 3), при медленном охлаждении образцов углерод остается в виде карбидов на границах зерен и растрескивание образцов не наблюдается (см. рис. 86, б, кривая 2). Аналогичная картина имеет место при испытании стали с 0,12% С.

Увеличение стойкости сталей с содержанием углерода выше 0,1% объясняется уменьшением осажде- ний цементита вдоль границ зерен [377], низкой сегрегацией атомов углерода [442], а также интенсивным образованием защитного слоя магнетита на корродируемой поверхности [303, 305].

Общей чертой ранних гипотез для объяснения механизма коррозионного растрескивания сталей в нитратных растворах является предположение о том, что склонность сталей к растрескиванию прямо пропорциональна интенсивности

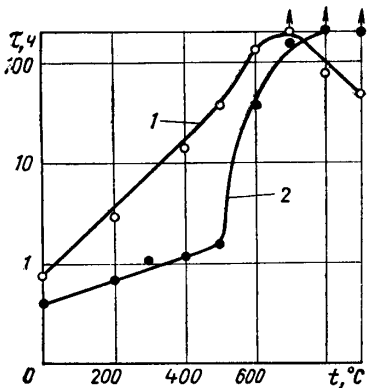


Рис. 87. Влияние температуры отпуска на долговечность в нитратном растворе образцов из стали с 0,35% С (1) и 0,12% С (2), закаленных от 950° С.

аккумулированного границами зерен углерода. В работе [305] показано, что углерод в значительной степени благоприятствует процессу формирования окисных слоев магнетита на поверхности металла и обуславливает его защитные свойства.

Проявление межкристаллитной коррозии на ненапряженном декарборизированном железе в NH_4NO_3 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [302], а также при анодной поляризации или при воздействии на образцы механических напряжений [297] свидетельствует, вероятно, о том, что она предшествует коррозионному растрескиванию сталей в нитратных

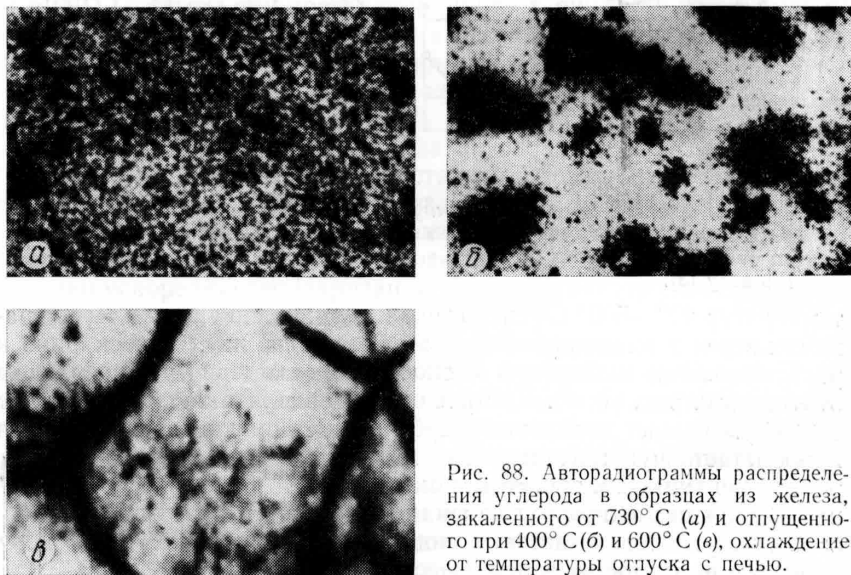


Рис. 88. Авторадиограммы распределения углерода в образцах из железа, закаленного от 730°C (а) и отпущенного при 400°C (б) и 600°C (в), охлаждение от температуры отпуска с печи.

растворах. Межкристаллитная коррозия и коррозионное растрескивание могут происходить при потенциалах в активной области [303, 341, 431], но эти явления намного резче выражены при потенциалах, находящихся в пассивной области [263, 270, 297, 341, 356, 431]. В последнем случае зарождение межкристаллитного поражения связано исключительно с низкой склонностью к пассивации границ, тогда как в активной области растворение межзеренного металла вызывается гальваноэффектом между границей и телом зерна [303].

В отличие от поведения углеродистых сталей под напряжением в щелочных растворах, в которых коррозионное растрескивание наблюдается только в определенном интервале потенциалов, в растворах нитратов растрескивание происходит выше критического потенциала, хотя Хамфриес и Паркинс предполагают, что и в нитратах должен быть интервал потенциалов, в котором наблюдается коррозионное растрескивание, но он намного шире, чем для щелочных растворов. Эти же авторы [341] сообщают, что дальнейшая

анодная поляризация стали при потенциалах выше 1,34 в вызывает повышение стойкости с минимумом при 0,94 в. Значения критического потенциала изменяются в зависимости от температуры, состава рабочего раствора и испытуемого материала. С повышением температуры наблюдается его облагораживание, с понижением содержания углерода в стали поведение потенциала аналогично (рис. 89). Следовательно, одним из условий, необходимых для развития коррозионного растрескивания стали в нитратном растворе, является сдвиг стационарного электродного потенциала поверхности металла в анодном направлении по отношению к значению критического потенциала в данных условиях. В связи с этим важно знать характер изменения потенциала коррозии во времени, что позволит прогнозировать вероятность его попадания в критическую область. Обычно характерно непрерывное изменение потенциала коррозии углеродистой стали под напряжением и без него к более благородным значениям. Только в первом случае непосредственно в период разрушения образцов происходит резкий скачок потенциала к отрицательным значениям. Непрерывное облагораживание потенциала коррозии связано с образованием на поверхности металла пленки Fe_3O_4 [366], а также осаждением на поверхности нитридов [297]. Повышение температуры раствора в меньшей степени сказывается на изменении потенциала коррозии стали, чем на изменении критического потенциала, что обуславливает меньшее отличие в значениях этих потенциалов при повышенных температурах. Образование окисной пленки в нитратном растворе происходит в широком интервале потенциалов согласно реакции

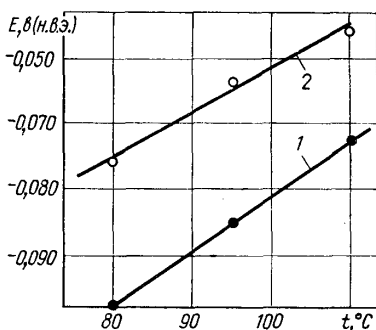
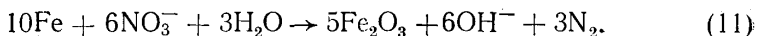


Рис. 89. Влияние температуры на критические потенциалы сталей с 0,24% С (1) и 0,09% С (2) в растворе 60% $Ca(NO_3)_2 + 3\% NH_4NO_3$.



В результате создаются предпосылки для возникновения активно-пассивного состояния поверхности металла также при большой разнице электродных потенциалов. При этом границы зерен должны служить активными анодами, и по мере углубления дефектов на них происходит подкисление раствора в вершинах последних [283]. В упомянутой работе подтверждением такому явлению считается наблюдавшееся незначительное количество (но предельное) водорода, проникавшего через стенку трубчатого образца с горячим нитратным раствором. Аналогичное предположение сделано в работе [388], авторы которой считают, что коррозионное растрескивание мягких сталей в горячем нитратном растворе включает подкисление корродента в вершине трещины. Большинство теорий по механизму

коррозионного растрескивания в нитратном растворе объясняют только процесс распространения трещин в металле, не уделяя внимания процессу их зарождения. Тем не менее чувствительность материала к повреждениям этого рода в значительной степени определяется последним процессом. Внутрикристаллитные проникновения, наблюдаемые металлографически на ранних стадиях процесса, не вызывают во всех случаях дальнейшего межкристаллитного разрушения [359]. Поэтому на основании чисто электрохимического механизма трудно объяснить причины, в результате которых незначительные различия в условиях создают полный иммунитет стали к

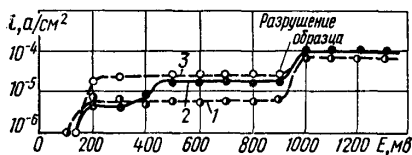


Рис. 90. Анодная поляризационная кривая ненагруженного (1) и нагруженного при $\sigma = 0,2\sigma_v$ (2) и $\sigma = 0,4\sigma_v$ (3) образцов из нелегированной стали в кипящем растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

коррозионному растрескиванию либо вызывают разрушение металла. Главным аргументом против чисто электрохимического механизма является высокая скорость распространения трещины (в том числе и в других системах) [359]. Бесспорным является факт, что в первоначальной стадии электрохимическая коррозия по границам зерен — необходимая предпосылка для последующего зарождения межкристаллитных трещин. В последнее время развито представление о потенциале пробоя пассивного слоя на границах зерен, значение которого под действием растягивающих напряжений смещается к менее благоприятным значениям, а также в направлении стационарного потенциала [316]. В этом случае коррозионное растрескивание без внешней анодной поляризации должно происходить при наличии напряжения предельного уровня, при котором потенциал пробоя достигает величины стационарного потенциала металла. Существование потенциала пробоя выявляется на ненапряженных образцах при их анодной поляризации — при потенциале $+900\text{ мВ}$ плотность тока возрастает более чем на порядок (рис. 90, кривая 1). Под действием растягивающих напряжений потенциал, отвечающий резкому повышению плотности тока, смещается в отрицательную сторону и при уровне, равном приблизительно $0,4\sigma_v$, становится отрицательнее стационарного потенциала образца (рис. 90, кривая 2). Следовательно, при этом уровне напряжений растрескивание образцов становится возможным даже без анодной поляризации. Во время наложения напряжения в металле должно происходить движение дислокаций к границам зерен, где они тормозятся атомами внедрения (в данном случае основную роль играет расположение и форма существования углерода), что способствует образованию микротрещины и ее хрупкому развитию. Скачкообразное продвижение трещины вызывается в результате хемосорбции анионов на образовавшихся поверхностях дефекта, что уменьшает энергию атомной связи, т. е. уменьшает энергию, необходимую для развития трещины. На данной стадии реализуется сорбционный механизм, предло-

женный Улигом и Савой [442]. Если упругая энергия, реализованная продвигающейся трещиной, превышает энергию, необходимую для образования новых поверхностей, трещина будет самораспространяться. Концепция адсорбционного воздействия среды как доминирующего фактора в коррозионном растрескивании поддерживается в работах [283, 359]. С таким мнением трудно согласиться, так как адсорбционный фактор не оказывает существенного влияния при растрескивании пластичных сталей (см. гл. II). Авторы работы [359] предполагают, что повреждение сплавов в горячих нитратных растворах включает три основные стадии: 1) электрохимическую коррозию на границах зерен, в результате которой среда проникает в микротрещины; 2) адсорбцию ионов со среды на поверхности микротрещины; 3) хрупкое разрушение вследствие хемосорбционного уменьшения энергии атомных связей металла в вершине микротрещины.

Первая стадия процесса, по крайней мере частично, может совершаться и при отсутствии напряжений в металле, что подтверждено рядом экспериментов [72, 359]. Напряжение должно вызывать движение дислокаций к границам зерен, что является необходимой предпосылкой образования поверхностей для адсорбирования специфических ионов и дальнейшей реализации скачкообразного продвижения трещины по межзеренным границам. Движение дислокаций (и атомов внедрения) к границам зерен может происходить во время термообработки сплава, во время наложения напряжений на образец еще до нагрева раствора и, возможно, в период инициирования микродефекта при местном коррозионном повреждении поверхностных участков металла.

Результаты исследования процесса коррозионного растрескивания сталей в условиях стационарного электродного потенциала в горячих растворах нитратов [72] позволили прийти к выводу, что растрескивание стали имеет место при достижении по границам зерен оптимальной концентрации углерода или азота, которые находятся в виде твердого раствора, и не связано с сегрегацией атомов замещения, а также с выделением карбидов (нитридов) по границам зерен. Термообработка, вызывающая выпадение карбидов (нитридов) по границам зерен, повышает стойкость стали против растрескивания. Углерод, находящийся по границам зерен в виде твердого раствора, способствует пассивации поверхности металла. При этом пассивная пленка по границам зерен обладает меньшими защитными свойствами, чем окисная пленка на теле зерна. Роль напряжений сводится не только к инициированию движения дислокаций в вершине трещины на второй стадии коррозионного растрескивания, но и к первоначальному разрыву окисной пленки по границам зерен, что интенсифицирует локальное растворение металла и более быстрое зарождение микродефекта по сравнению с ненапряженным металлом.

2. ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

Легирование и термообработка. Стойкость малоуглеродистых сталей и железа против коррозионного растрескивания в нитратных растворах, как было указано, зависит от состояния углерода в металле, что в значительной степени связано с наличием и количеством легирующих элементов, а также способностью их к карбидообразованию или графитизации. Последнее обстоятельство имеет доминирующее значение при перераспределении углерода в процессе термообработки. Во многих работах [72, 359] показано, что легирование железа и малоуглеродистых сталей карбидообразующими

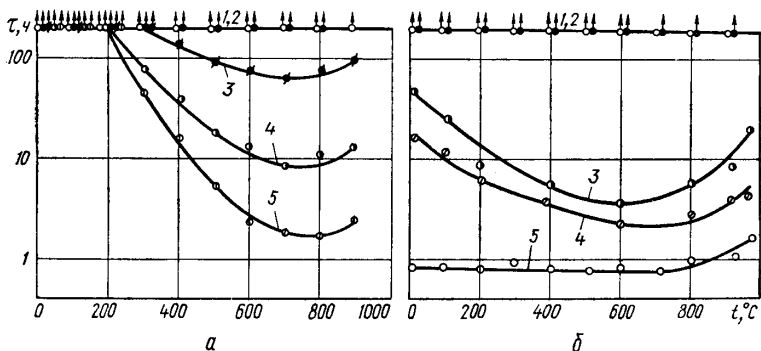
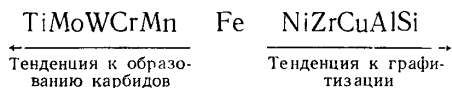


Рис. 91. Влияние температуры отпуска на долговечность в нитратном растворе обезуглероженного (а) и технического (б) железа, закаленного от 950° С при легировании хромом (1), титаном (2), алюминием (3), марганцем (4) и никелем (5).

элементами повышает их стойкость против коррозионного растрескивания в нитратах даже после закалки либо делает металл иммунитетным к повреждениям. Поэтому роль легирующих элементов в процессе коррозионного растрескивания металлов необходимо определять прежде всего с точки зрения их склонности к карбидообразованию. Наиболее часто встречающиеся в низколегированных сталях элементы по тенденции к образованию карбидов можно расположить в следующий ряд:



Роль Ti, Cr, Mn, Ni и Al (содержание при легировании 1%) исследована в [96] при использовании сплавов на основе технического (C = 0,04%) и обезуглероженного железа. Рабочий раствор — кипящая смесь 57% Ca(NO₃)₂ и 6% NH₄NO₃. Изучалось влияние легирующих элементов на перераспределение углерода, вызванное термообработкой. В данных опытах применялся метод автордиографии. Как и следовало ожидать, железо, легированное карбидооб-

разующими элементами, не склонно к коррозионному растрескиванию как непосредственно после закалки, так и после закалки с отпуском, независимо от содержания углерода в сплаве (рис. 91, кривые 1, 2). Аналогичные результаты получены в работе Лонга и Локингтона, экспериментировавших на сплавах на основе чистого железа, легированных 1% Cr и 0,5% Ti [359] (рис. 92). Благоприятное влияние титана, ниобия и хрома на стойкость железа и стали с содержанием углерода меньше 0,02% в условиях возможного выделения цементита отмечено в [316]. Однако автор [316] считает, что хром, наряду с образованием карбидов в металле, может повышать его склонность к пассивированию.

Восприимчивость к коррозионному растрескиванию железа, легированного никелем, в значительной мере зависит [72] от термообработки и концентрации в нем углерода (см. рис. 91, кривая 5). Добавка никеля к обезуглероженному железу не изменяет характера зависимости время до разрушения — температура отпуска по сравнению с нелегированным металлом (см. рис. 91). Увеличение времени выдержки при температуре отпуска нелегированного и легированного никелем железа повышает склонность металла к коррозионному растрескиванию [72].

Авторадиограммы термообработанного железа, легированного никелем, имеют однородное потемнение, что указывает на равномерное распределение углерода в металле [72]. Несмотря на одинаковую картину распределения углерода в макрообъемах сплавов, легированных хромом и никелем, при низких температурах отпуска их чувствительность к коррозионному растрескиванию различна, что, вероятно, вызывается неодинаковым распределением карбидов в микрообъемах металла. Это подтверждается также электронно-микроскопическими исследованиями. Отпуск железа, легированного никелем, приводит к выпадению карбидов, которые распределены равномерно в макрообъеме металла. При нагреве под закалку железа, легированного хромом, происходит обогащение границ зерен хромом [170, 252], что из-за высокого сродства углерода к хрому вызывает повышение концентрации первого на границах в виде мелкодисперсных карбидов [65]. Металлографический анализ показывает, что коррозионное растрескивание сплава с 1% Ni происходит путем образования множества межкристаллитных трещин, тогда как в нелегированном чистом железе образуется одна главная тре-

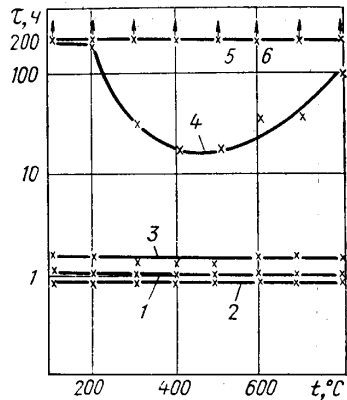


Рис. 92. Влияние температуры отпуска (30 мин) на стойкость против коррозионного растрескивания в кипящем нитратном растворе ($60\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 3\% \text{NH}_4\text{NO}_3$) сплавов на основе чистого железа (1), легированного 1% Ni (2), 0,5% Al (3), 1% Mn (4), 1% Cr (5), 0,5% Ti (6).

щина [359]. Авторы данной работы предполагают, что присутствие никеля способствует образованию большого количества чувствительных к разрушению границ зерен вследствие их обогащения углеродом.

Из результатов исследований Лонга [359] (см. рис. 92) следует, что добавка 0,5% Al (графитизирующего элемента) к чистому железу весьма мало сказывается на повышении его стойкости к коррозионному растрескиванию, тогда как в работе [72] отмечается существенное повышение долговременной стойкости сплава при легировании 1% Al (см. рис. 91). На образцах из обезуглероженного железа

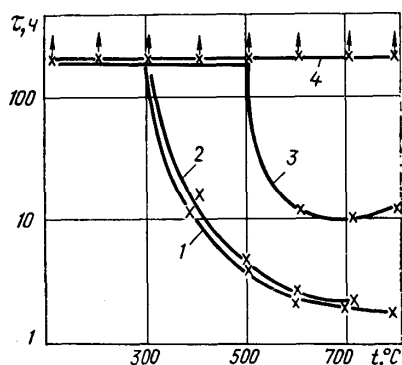


Рис. 93. Влияние температуры отпуска (30 мин) на стойкость сплавов на основе чистого железа против коррозионного растрескивания после термообработки во влажном водороде:

1 — чистое железо; 2 — 1% Ni; 3 — 1% Mn; 4 — 0,5% Al.

к коррозионному растрескиванию, в основном повышая их стойкость при низких температурах отпуска образцов (рис. 93) [359]. Такая термообработка обуславливает иммунитет к коррозионному растрескиванию железа, легированного 0,5% Al, после закалки и отпуска, тогда как чистое отпущенное железо приобретает чувствительность к повреждению (см. рис. 93) [359]. Вероятной причиной такого поведения сплава можно считать свойство алюминия образовывать стабильные нитриды при закалке и отпуске, способствуя расположению углерода на границах зерен. Так как в использованном материале количество азота (0,002%) выше, чем углерода (0,001%), балансирование обоих указанных эффектов будет определять чувствительность данного материала к коррозионному растрескиванию. Поскольку специальная термообработка во влажном водороде при 730° C вызывает связывание большей части азота в AlN (так как эта температура близка к интервалу образования максимального количества нитридов), сплав становится нечувствительным к коррозионному растрескиванию.

Более сложный характер зависимостей стойкости — темпера-

с добавкой алюминия расширяется интервал температур отпуска, в котором сплав не склонен к коррозионному растрескиванию. Алюминий вызывает стабилизацию углерода (и азота) в железе, что подтверждается автордиографическими исследованиями. Основная масса углерода сконцентрирована по границам зерен, отпуск закаленных образцов, содержащих алюминий, не изменяет качественной картины распределения углерода в сплаве. Удаление атомов внедрения путем термической обработки во влажном водороде по методу, описанному Паркинсом [387], позволяет изменять чувствительность сплавов

тура отпуска при испытании чистого железа, легированного марганцем — элементом слабообразующим карбиды и слабо взаимодействующим с азотом (см. рис. 92, кривая 4). При этом стойкость против коррозионного растрескивания сплава в сильной степени зависит от термообработки. После закалки сплав обладает стойкостью против коррозионного растрескивания, по мере повышения температуры отпуска (выше 200°C , $\tau > 30$ мин) развивается склонность к коррозионному растрескиванию, а высокотемпературный отпуск способ-

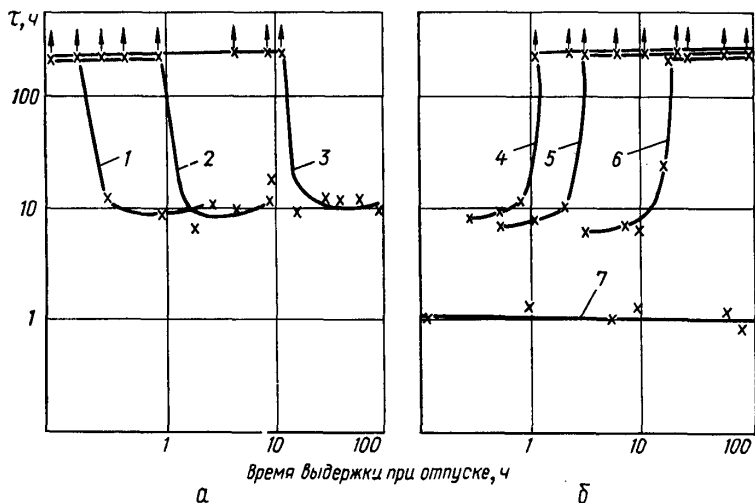


Рис. 94. Влияние продолжительности выдержки при низких (а) и высоких (б) температурах отпуска на переход чувствительность — стойкость сплава с 1% Mn (чистое железо, отпущенное при 700°C , включено для сравнения):

1 — $t = 300^{\circ}\text{C}$; 2 — $t = 250^{\circ}\text{C}$; 3 — $t = 200^{\circ}\text{C}$; 4 — $t = 800^{\circ}\text{C}$; 5 — $t = 700^{\circ}\text{C}$; 6 — $t = 600^{\circ}\text{C}$; 7 — CFe, $t = 700^{\circ}\text{C}$.

ствует развитию иммунитета металла. Примерно такой же характер кривых получен автором работы [72] на сплавах на основе обезуглероженного и технического железа (см. рис. 91, кривые 4).

Особый интерес вызывает поведение сплава, легированного марганцем. После отпуска при различных температурах продолжительностью более 30 мин в районе температуры 700°C наблюдается переход от иммунитета к чувствительности и снова к иммунитету после 2—3-часового отпуска (рис. 94) [359, 360]. Термообработка во влажном водороде почти не изменяет характера зависимости стойкость — температура отпуска, сдвигая только область иммунитета для сплава с меньшим количеством атомов внедрения в сторону более высоких температур (см. рис. 92 и 93). Столь сложная зависимость стойкости от термообработки сплава с 1% Mn указывает, что механизм коррозионного растрескивания включает взаимодействие Fe, Mn и атомов внедрения сплава (C и N_2). Аналогичных зависимостей для чистого железа не наблюдается, что утверждает мнение об

исключительной роли атомов замещения (Mn) в сложном поведении сплава Fe—Mn. Склонность сплава к коррозионному растрескиванию соответствует началу миграции углерода к границам зерен или образованию промежуточных карбидов при отпуске закаленной стали. Вероятно, первоначально проявляется задерживающее действие марганца на движение дислокаций как элемента замещения, упрочняющего сплав. Поскольку энергия активации процесса составляет 22 ккал/моль (рис. 95), а уровень энергии активации диффузии углерода в α -железе находится в пределах 18—26 ккал/моль, ясно, что в данном случае проходит диффузия углерода, а не процесс са-

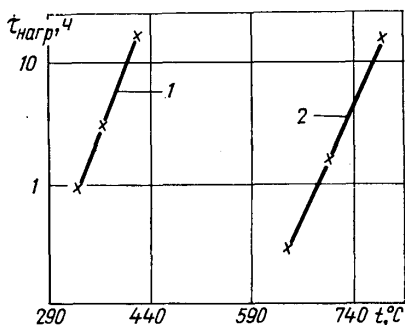


Рис. 95. Определение энергии активации при переходах стойкость — склонность к коррозионному растрескиванию закаленного и отпущенного сплава Fe — 1% Mn:

1 — возврат к иммунитету (25 ккал/моль);
2 — начало чувствительности (22 ккал/моль).

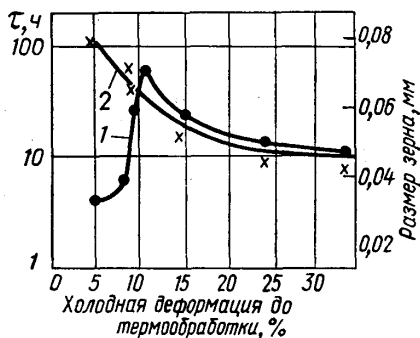


Рис. 96. Влияние размера зерна на стойкость против коррозионного растрескивания в нитратном растворе сплава чистого железа с 1% Mn:

1 — время до разрушения; 2 — размер зерна.

модиффузии железа, энергия активации которого 60 ккал/моль [442], или диффузия Mn, характеризуемая еще более высоким уровнем энергии активации.

Второй перепад (возврат к иммунитету), наблюдаемый после отпуска закаленного сплава при более высоких температурах, может быть вызван миграцией углерода с границ зерен, связанной с наличием Mn. Так как энергия активации процесса (см. рис. 95) составляет 26 ккал/моль, движение Mn к границам зерен исключено. Более вероятна миграция углерода в матрицу с границ (или сидящих дислокаций), контроль процесса связан с наличием Mn.

Улиг [442] считает, что энергия активации подобных переходов в сталях с более высоким содержанием атомов внедрения составляет около 36 ккал/моль, и связывает это с освобождением атомов внедрения в результате растворения карбидов и нитридов в зернах феррита. Поскольку Лонг и Локингтон использовали материалы с низким содержанием атомов внедрения, образование и растворение карбидов и нитридов в их экспериментах не должно было выполнять ведущую роль. Этим же объясняется различие определенных уровней энергии активации по данным [359, 442].

Сильные карбидообразующие элементы в результате упрочнения сплава элементами замещения препятствуют движению дислокаций в сплавах при термообработке и в процессе испытаний, а когда начинается движение дислокаций, углерод остается связанным в карбиды с легирующими элементами и не мигрирует к границам зерен. Поэтому сплав, легированный сильными карбидообразующими элементами (в пределах исследованных концентраций), обладает иммунитетом против коррозионного растрескивания в нитратных растворах.

Учитывая положительное влияние сильных карбидообразующих элементов на стойкость углеродистых сталей в горячих нитратных растворах, можно получить конструкционные стали, не склонные к коррозионному растрескиванию с довольно высокими прочностными свойствами. Например, используя в качестве легирующего элемента уран, образующий более стабильные карбиды и нитриды, чем другие легирующие элементы, автор работы [367] получил сталь, стойкую против коррозионного растрескивания с $\sigma_b = 94,5 \div \div 108,6 \text{ кг/мм}^2$. Но положительный эффект наблюдается только при содержании урана в пределах 0,04—0,15% (испытания проведены на сталях с содержанием легирующего элемента 0,09, 0,14, 0,30 и 0,65%). Неблагоприятное воздействие на стойкость углеродистых сталей оказывают фосфор и медь [316].

В заключение можно констатировать, что если углерод (азот) играет основную роль в процессе коррозионного растрескивания Fe—C-сплавов, то другие элементы влияют на активность углерода и, следовательно, на его распределение в сплаве.

Следует также отметить, что после холодной прокатки как чистое, так и легированное железо (1% Ni, 0,5% Al, 1% Mn, 1% Cr или 0,5% Ti) нечувствительно к коррозионному растрескиванию в нитратном растворе [359].

Влияние размера зерна. В работе [316] установлено, что с увеличением размера зерна (охлаждение стали с печью) время до разрушения металла уменьшается. Лонг и Локингтон изучали эффект воздействия размера зерна на стойкость сплава чистого железа с 1% марганца [359]. Размер зерна изменяли деформацией сплава и последующей термообработкой. Склонность металла к коррозионному растрескиванию повышается с увеличением размера зерна только при степени деформации заготовок выше 10% (рис. 96). При степени деформации ниже 10% наблюдается сохранение иммунитета холоднодеформированного материала, вероятно, в результате неполной рекристаллизации.

Влияние неметаллических включений. В ряде случаев коррозионно-механические характеристики конструкционных сталей, а также механические характеристики, в особенности пластичность и ударная вязкость, зависят от степени загрязненности неметаллическими включениями, хотя общее количество их в металле незначительно [140, 146, 179, 247]. Наличие пластичных, хорошо деформируемых в процессе прокатки неметаллических включений

может в значительной степени снизить показатели пластичности и стойкости против растрескивания образцов, вырезанных перпендикулярно к направлению прокатки листа, в сравнении с образцами, ориентированными по оси прокатки. В то же время мелкодисперсные и индифферентные к направлению прокатки включения почти не влияют на изотропию проката. Авторы данной монографии изучали влияние типа неметаллических включений (пластичных силикатов, глинозема, кремнезема и нитридов титана) на стойкость стали 20 против

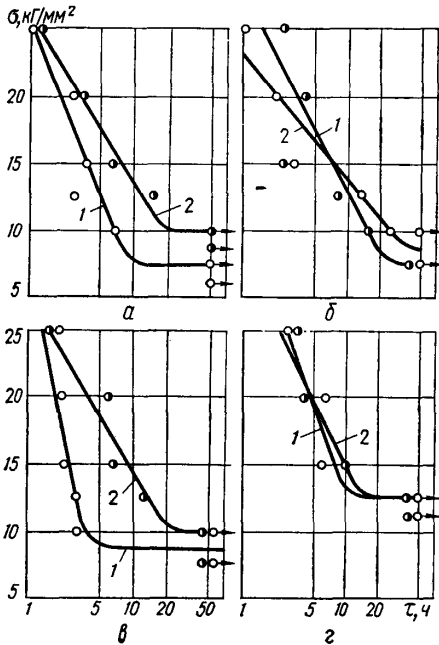


Рис. 97. Кривые длительной коррозионной прочности стали 20 с неметаллическими включениями в кипящем 50%-ном растворе NH_4NO_3 :

1 — образцы, вырезанные вдоль направления прокатки листа; 2 — то же, поперек.

коррозионного растрескивания в кипящем 50%-ном растворе NH_4NO_3 [140]. Для изготовления образцов использовали металл так называемых программно-загрязненных плавков, т. е. таких плавков, технология ведения которых (в индукционной печи) и способ раскисления обеспечивали получение в отдельных плавках преимущественно одного типа неметаллических включений (около 90% общего количества включений в металле) [146]. Для провоцирования склонности к коррозионному растрескиванию образцы подвергали закалке с 850°C в масло и отпуску при 150°C в течение 2 ч. По убывающей степени влияния на склонность стали к коррозионному растрескиванию включения можно расположить в ряд: пластичные силикаты (а), Al_2O_3 (б), SiO_2 (в), TiN (г) (рис. 97, табл. 30).

В случае загрязнения стали пластичными силикатами наи-

более резко выражена анизотропия длительной прочности образцов в нитратной среде ($\beta_a = \frac{\sigma_{\text{порог. прод.}}}{\sigma_{\text{порог. поп.}}}$). Аналогичное воздействие на-

блюдается при наличии в сталях вытянутых (строчечных) включений сульфидов [142]. Поэтому гомогенизация структуры, изменение формы (глобулизация), уменьшение размеров и диспергирование неметаллических включений благоприятно сказываются на стойкости сталей в нитратных средах. Указанный эффект можно получить путем рафинирования металла прежде всего методом ЭШП, который ликвидирует строчечные скопления неметаллических

включений, диспергирует их и обеспечивает плотную однородную макроструктуру стали [31, 124, 139, 142]. Следует отметить, что сварка металла ЭШП методом электрошлаковой сварки позволяет получить сварные соединения, превышающие по стойкости обычные сварные соединения из стали мартеновской плавки. Например, условный предел длительной коррозионной прочности стали 16ГНМА в нитратном растворе повысился почти вдвое [31]. Наибольшая стойкость

Таблица 30

Влияние типа неметаллических включений на анизотропию стали 20 при испытании на коррозионное растрескивание в нитратном растворе

Направление вырезки образца	Коэффициент влияния типа включения β			
	Пластичные силикаты	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiN
Продольное	1,0	0,82	1,0	1,25
Поперечное	1,0	1,0	1,10	1,67
Коэффициент анизотропии	1,33	1,10	1,21	1,0

достигается в случае дополнительного комплексного раскисления при ЭШП стали алюминием и РЗМ [142]. Аналогичный эффект, но менее выраженный, достигается также рафинированием низколегированных сталей жидким синтетическим шлаком в ковше [46, 179]. Особо благоприятное воздействие рафинирования проявляется на сталях, подвергаемых термоупрочнению, а также по мере повышения прочностных характеристик стали, что установлено на ряде низколегированных сталей (12Х2Н4А, 30ХГСА и 40ХНМА) [179].

3. ЗАЩИТА ОТ РАСТРЕСКИВАНИЯ ИНГИБИРОВАНИЕМ

Об ингибирующем эффекте некоторых галогенов при коррозионном растрескивании в нитратных растворах сталей сообщали в 1956 г. Радекер и Графен [400]. Они установили максимальный ингибирующий эффект для хлоридов; несколько меньшее воздействие оказывают бромиды; фториды не оказывают влияния на процесс коррозионного растрескивания сталей. Эксперименты Агарвала под-

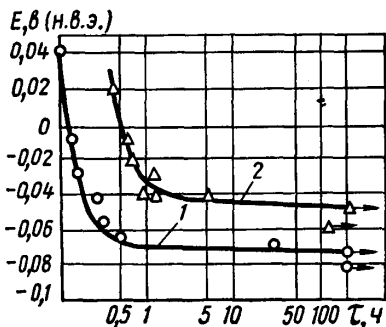


Рис. 98. Влияние ингибитора (1% $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) на зависимость стойкость — электродный потенциал. Сталь с 0,24% С, кипящий раствор нитратов (60% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 3% NH_4NO_3):

1 — без ингибитора; 2 — с добавкой ингибитора.

твердили ингибирующее действие хлорида — добавка выше 1,5% NaCl в нитратный кипящий раствор (60% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 3% NH_4NO_3) предохраняет полностью от коррозионного растрескивания закаленную малоуглеродистую сталь [28]. В этой же работе показано, что эффективными ингибиторами могут быть ацетаты, бензоаты и хроматы. Ингибирующее действие натриевого ацетата ($\text{CH}_3\text{COONa} \times 3\text{H}_2\text{O}$) проявляется уже при его добавке 1—1,5%. В работе [280] отмечено благотворное влияние на коррозионное растрескивание мягкой стали (0,042% C) в кипящем 50%-ном растворе NH_4NO_3 добавок $\text{Na}_3\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Механизм ингибирования коррозионного растрескивания сталей в нитратных растворах недостаточно изучен, и количество работ, посвященных данному вопросу, весьма ограничено [280, 366, 400]. Большинство солей вызывают сдвиг критического потенциала в сторону благородных значений, что увеличивает время, необходимое для достижения потенциалом коррозии критических значений, либо устанавливает его за пределами этих значений (рис. 98) [366].

РАСТРЕСКИВАНИЕ СТАЛЕЙ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ

1. РАСТРЕСКИВАНИЕ АУСТЕНИТНЫХ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ

Количество публикаций по коррозионному растрескиванию сталей в растворах хлоридов занимает основную часть литературных сообщений по коррозионному растрескиванию. Большое внимание исследователей к данному вопросу вызвано прежде всего потребностями атомной энергетики. С этой проблемой сталкиваются также при эксплуатации оборудования нефтяной, химической, судостроительной, теплоэнергетической и других отраслей промышленности [12, 64, 114, 115, 134, 175, 193, 214, 238, 301, 405, 412].

Одна из первых статей о коррозионном растрескивании аустенитной хромоникелевой стали появилась в 1940 г. [175]. Несмотря на длительный период, в течение которого изучается данное явление, его механизм недостаточно ясен, что в значительной степени усложняет проблему борьбы с коррозионным растрескиванием оборудования.

Растрескиванию подвергаются нержавеющие аустенитные, мартенситные, мартенситостареющие стали, стали переходного класса и высокопрочные низколегированные и углеродистые стали, а также сварные соединения этих сталей. Большинство лабораторных исследований проведено в кипящих хлоридных растворах высокой концентрации (в основном в 30—42% $MgCl_2$). Исследователи считают, что поведение сталей аналогично и в воде с незначительной примесью хлор-ионов. Выбор для лабораторных исследований хлоридного раствора высокой концентрации мотивируется также тем, что растрескивание сталей в промышленных объектах преимущественно начинается на участках, где происходит концентрирование хлорида (в пазухах, на перегреваемых поверхностях и т. д.). Кроме перечисленных факторов немаловажную роль в популярности для лабораторных испытаний 42%-ного раствора $MgCl_2$ сыграло то, что растрескивание аустенитных нержавеющих сталей в данной среде происходит в течение непродолжительного времени — от нескольких до нескольких сотен часов. Однако опыты в столь сильном электролите не во всех случаях могут дать возможность с достаточной степенью достоверности прогнозировать долговременную прочность сталей в условиях эксплуатации ряда деталей оборудования.

Особое место в исследованиях коррозионного растрескивания сталей занимает изучение их поведения в морской воде. Большинство исследователей используют в экспериментах 3—3,5%-ный раствор NaCl, считая его заменителем морской воды, средний ионный состав которой следующий (%): Na^+ — 10,707; K^+ — 0,387; Ca^{+2} — 0,449; Mg^{+2} — 1,317; Cl^- — 19,343; Br^- — 0,067; SO_4^{-2} — 2,688; HCO_3^- — 0,097; CO_3^{-2} — 0,006.

Углеродистые и низколегированные¹ стали ферритно-перлитных и сорбитных структур не проявляют склонности к растрескиванию в хлоридных растворах, что вызвано высокой степенью общей коррозии железа в данных электролитах и нечувствительностью их к водородному охрупчиванию, которое проявляется на закаленных и низкоотпущенных углеродистых либо высокопрочных легированных сталях.

подавляющее большинство публикаций по коррозионному растрескиванию за последние 25 лет посвящено вопросам растрескивания аустенитных нержавеющей сталей в горячих хлоридных растворах. Данные стали обладают хорошими антикоррозионными свойствами, но имеют один существенный недостаток — склонность к коррозионному растрескиванию в хлоридсодержащих средах.

Достаточно детально изучены факторы, влияющие на этот процесс, однако до сих пор исследователи не пришли к единому мнению о механизме растрескивания, о чем свидетельствует дискуссионный характер ряда сообщений.

Характерными особенностями коррозионного растрескивания аустенитных нержавеющей сталей в хлоридных растворах является то, что коррозионные трещины распространяются почти всегда транскристаллитно. Считается, что процесс коррозионного растрескивания аустенитных нержавеющей сталей в хлоридных растворах протекает только при температурах выше 80° С. Хотя еще не совсем понятно, почему для хлоридного коррозионного растрескивания необходима специфическая комбинация химических и металлургических факторов, большинство исследователей считают, что развитие трещин происходит в напряженной стали в результате анодного растворения в вершине трещины, зародившейся после нарушения пассивного слоя на поверхности металла [12, 175]. Упрощенно это выглядит как простое углубление поверхностного дефекта, инициированного хлор-ионами. Хлоридное растрескивание деталей химической и теплоэнергетической аппаратуры из аустенитных хромоникелевых нержавеющей сталей описано в монографиях и статьях Г. Л. Шварц и М. М. Кристалль [238], Х. Л. Логана [134], П. А. Акользина и В. Н. Гуляева [12], В. П. Погодина с соавторами [175], Г. Г. Улига [214] и ряда других авторов [250, 298, 299, 412, 416, 441].

Наиболее полный анализ существующих гипотез коррозионно-

¹ Отмечена склонность к коррозионному растрескиванию низколегированной стали с повышенным содержанием никеля [394].

го растрескивания аустенитных нержавеющей сталей в растворах хлоридов дан в монографии В. П. Погодина, В. Л. Богоявленского и В. П. Сентюрева [175]. В книге не только проводится полный разбор существующих гипотез механизма растрескивания данных сталей, но и анализируются факторы, влияющие на этот процесс, и явления, сопутствующие ему.

Хотя большинство исследователей придерживаются электрохимической гипотезы коррозионного растрескивания аустенитных нержавеющей сталей, некоторые авторы склонны выделять в качестве основного механический фактор (стадийная электрохимическо-механическая теория) [346], другие — электрохимический фактор (чисто электрохимическая теория) [230, 231, 333, 374]. Согласно стадийной электрохимическо-механической гипотезе, основная роль в развитии трещины отводится механическому хрупкому разрушению, в результате которого трещина быстро продвигается на небольшое расстояние и потом останавливается у препятствия. После химического растворения препятствия концентрирование напряжений перед вершиной трещины дает толчок к дальнейшему ее продвижению. Несмотря на ряд дополнений к этой теории, которые сводятся к объяснению возможности создания условий в пластичном металле для хрупкого развития трещин, данная гипотеза оказалась несостоятельной для объяснения экспериментальных данных.

Результаты более тщательно проведенных опытов с фиксацией изменения электрохимических характеристик, записи звуков, возникающих при распространении трещины в аустенитных нержавеющей сталях под воздействием горячих растворов $MgCl_2$, позволили Ван-Руйену, Хору и Хайнсу [230, 231, 333] принять гипотезу о чисто электрохимическом процессе развития трещины. В результате установлено, что трещины в аустенитных сталях развиваются без скачков и возникают в результате избирательного действия раствора на «несовершенные» участки поверхности — границы зерен, субграницы, выходящие на поверхность дислокации, зоны деформации, мартенситные области, возникающие при распаде аустенита под напряжением. Усиленное растворение анодных путей, которое возможно при высоких локальных плотностях тока (порядка нескольких ампер на квадратный сантиметр) происходит по Хору в результате механического эффекта [334].

В дальнейшем для объяснения процессов зарождения и развития трещин, согласно электрохимической теории, предложена такая трактовка: анодные пути проходят по микрообластям квазимартенсита, возникшего в вершине трещины или при распаде аустенита под напряжением. Эти случаи являются частным проявлением более общей теории электрохимической гипотезы.

Поскольку на основании перечисленных гипотез коррозионного растрескивания аустенитных сталей нельзя дать объяснения всем аспектам данного процесса, было выдвинуто еще несколько теорий механизма этого явления, изложенных в [353]. Две гипотезы основаны на том, что на поверхности корродирующей стали и в

вершине продвигающейся трещины существует фазовая пленка, которая впоследствии влияет на анодное растворение металла. Чемпион и Логан [134] предположили, что локализация коррозионного растворения имеет место при разрыве пленки на поверхность, когда происходит выход полос скольжения на поверхность в результате движения дислокаций при пластическом течении. На обнажившейся поверхности происходит быстрое анодное растворение с последующим восстановлением пленки, в результате чего подавляется анодная реакция. Стадия распространения трещины — чередование процессов репассивации и разрыва пленки в вершине трещины. Первой попыткой объяснения механизма коррозионного растрескивания аустенитной нержавеющей стали как процесса разрыва окисной пленки при приложении растягивающей нагрузки и последующего растворения обнажившегося металла можно считать работу [371]. Дальнейшее развитие это направление получило в исследованиях Логана [355].

Данные, подтверждающие гипотезу Чемпиона и Логана, получены в работах Вильде [453, 455], который провел электрохимические исследования нержавеющей аустенитной стали 304 в кипящих растворах LiCl и MgCl_2 . Электрохимические поляризационные измерения показали, что в первом электролите сталь находится в стабильном пассивном состоянии, во втором отмечалось нарушение стабильности в результате питтинговой коррозии. Автор [453, 455] не делает заключения, что разрывы пленки, ведущие к образованию язв, способны вызвать образование и развитие коррозионных трещин.

По второй гипотезе причина коррозионного растрескивания аустенитных нержавеющих сталей в хлоридных растворах — воздействие водорода на металл вершины трещины. Однако и здесь один из вариантов водородной гипотезы предусматривает локальное анодное растворение насыщенного водородом металла в вершине трещины [54]. Этот участок металла становится анодно-активным в результате образования сильно анодных выделений деформированной внедренным водородом α -фазы или Fe—Cr—Ni -гидрида. При этом предполагается, что анодные пути развития трещины образуются преимущественно последними выделениями.

Некоторые исследователи причиной распространения трещины считают хрупкое разрушение металла в вершине трещины в результате потери пластичности при его охрупчивании водородом, выделяющимся в процессе анодной реакции [296]. Этот процесс прерывистый — после продвижения трещины должно происходить накопление водорода в металле вершины трещины, а затем наступает снова ее хрупкое продвижение. Под действием водорода, диффундирующего в металл, охрупчиваются аустенитные стали как с нестабильным, так и со стабильным аустенитом; этому воздействию подвергается и никель. Процессы фазовых превращений под воздействием водорода в аустените нержавеющей сталей установлены опытами Витемана, Холсуорта и Лоусена [337]. Тщательно поставленная экспериментальная работа Бирлея и Троуманса также внесла

новые данные о роли аустенитно-мартенситного превращения при распространении трещин в аустенитных нержавеющей сталях под воздействием хлоридных растворов [267]. Катодное наводороживание аустенитных нержавеющей сталей вызывает частичную трансформацию γ -решетки аустенита в мартенситные фазы α' (решетка объемно-центрированная кубическая) и ϵ (решетка гексагональная плотноупакованная), которые образуются при холодной обработке аустенита, свободного от водорода, при очень низких температурах. Витеман также показал, что абсорбция водорода ведет к возникновению внутренних напряжений в результате деформации γ -решетки и к значительному снижению энергии разрушения. Мартенситное превращение было отмечено даже в стабилизированной нержавеющей стали 310 (20% Ni, 20% Cr). Аналогичные данные получены в работах [90, 345]. Наводороживание высоконикелевых сталей вызывает также образование гидридов никеля, что приводит к искажению кристаллической решетки.

С учетом полученных новых данных может быть пересмотрена в новом свете теория, предложенная Эделяну [250, 296] и основанная на том, что рост трещины происходит вдоль пластинок мартенсита, образующихся вдоль полос скольжения. Эделяну отмечает более сильное растравливание пластинок мартенсита в растворе $MgCl_2$. Следовательно, роль водорода, абсорбированного сплавом в вершине трещины, сводится к облегчению образования мартенситных пластинок вдоль плоскостей скольжения, по которым впоследствии продвигается трещина. Однако неясно, как происходит ее развитие: посредством хрупкого разрушения или растворением мартенситных пластинок.

Как отмечено, авторы работы [267], используя метод электронной дифракции, электронную микроскопию, микроанализ и другие точные методы исследований, установили, что в нержавеющей аустенитной стали 304 L (0,053% C, 9,5% Ni, 17,3% Cr, 0,56% Si, 0,21% Mo, 1,49% Mn, 0,02% Ti) коррозионные трещины под воздействием кипящего раствора $MgCl_2$ распространяются преимущественно по районам α' -фазы. Авторы не в состоянии дать объяснения механизму образования α' -мартенсита и процессу распространения коррозионных трещин, но предполагают, однако, что последний может вызываться растворением α' -фазы. Трансформация аустенита в мартенсит и феррит в аустенитной нержавеющей стали 304 при ее наводороживании в хлоридном растворе установлена рентгеноспектральным анализом авторами работы [413], а выделение водорода в микродефектах наблюдается даже при анодной поляризации поверхности образца. В экспериментах [413] показано, что диаграмма Пурбе не может дать правильный прогноз о возможности протекания реакции $H^+ + e \rightarrow H$. Следовательно, наблюдаемое выделение водорода из микродефектов свидетельствует о том, что электрохимические условия внутри них (E, pH), а также в коррозионной трещине на диаграмме Пурбе должны быть отмечены ниже равновесной линии H^+/H .

До последнего времени было принято считать, что оба типа механизма разрушения электрохимического или водородного охрупчивания можно различать по форме кривых «время до разрушения образцов — плотность тока или значения электродного потенциала», показанных на рис. 99. Форма кривой, приведенной на рис. 99, в, соответствует механизму распространения трещины по анодным путям, так как поляризация малыми катодными токами увеличивает время до разрушения образцов (в данном случае стимулируется разряд протонов). По схеме рис. 99, б стойкость уменьшается при катодной и увеличивается при анодной поляризации; следовательно, предположительным является механизм водородного охрупчивания. На рис. 99, а, в представлены кривые, соответствующие комбинированному механизму коррозионного растрескивания, когда при потенциале коррозии наряду с локальным электрохимическим фактором происходит водородное охрупчивание стали.

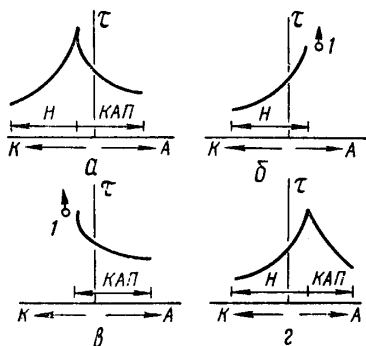


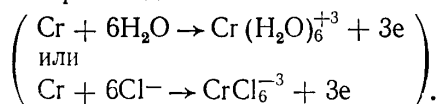
Рис. 99. Схематическое изображение диаграммы длительной прочности стали в зависимости от анодной и катодной поляризации (τ — время до разрушения; КАП — коррозия по анодным путям; А — анодная поляризация; К — катодная поляризация; Н — водородное охрупчивание; I — повреждение отсутствует).

установлено, что разряд водородных ионов внутри трещины и наводороживание металла ее вершины могут происходить даже при анодных потенциалах [234]. В экспериментах наблюдается выделение водорода из трещины при смещении электродного потенциала в анодную сторону на 100 мВ.

Кроме перечисленных гипотез и аспектов коррозионного растрескивания аустенитных сталей существует адсорбционная теория [214], согласно которой причиной распространения трещины является снижение поверхностной энергии металла при избирательной адсорбции ионов хлора.

П. Р. Родес, исходя из того, что все существующие гипотезы коррозионного растрескивания аустенитных сталей в хлоридных растворах не могут каждая в отдельности объяснить процессы, происходящие при коррозионном растрескивании этих материалов, предложил трактовку механизма коррозионного растрескивания с электрохимической точки зрения, включая водородный фактор [402]. Выходное положение гипотезы — для коррозионного растрескивания аустенитных нержавеющих сталей в хлоридных растворах необходима высокая скорость наводороживания сплава в вершине тре-

щины. Это требуется как для зарождения, так и для развития трещины. Следовательно, модель механизма основана на том, что трещина распространяется по местам, охрупченным водородом, или путем преимущественного коррозионного растворения наводороженного металла в вершине трещины. Преимущественная коррозия наводороженного объема аустенитной стали доказана исследованиями [443], а потеря пластичности аустенитных сталей при наводороживании продемонстрирована в работе [372]. Для выделения водорода с высокой скоростью вблизи вершины трещины необходимо, чтобы электродный потенциал в вершине трещины был значительно отрицательнее потенциала пары H^+/H_2 . Это обеспечивается в результате повышения кислотности в ограниченном объеме трещины, как следствие образования нерастворимых продуктов коррозии в процессе анодной реакции внутри трещины. Например, анодное окисление Cr до Cr_2O_3 способствует повышению кислотности: $2Cr + H_2O \rightarrow Cr_2O_3 + 6H^+ + 6e$, тогда как при образовании растворимых соединений этого не происходит:



Высокая степень кислотности может вызываться образованием даже малого количества продуктов анодного окисления в очень ограниченных объемах. Например, расчетами показано, что в результате пассивации поверхностей трещины шириной 10^{-5} мм (при толщине пассивного окисного слоя 20 Å) концентрация кислоты достигает 1 М.

В ряде работ установлено, что кислотность в вершине трещины аустенитных нержавеющей сталей, испытываемых как в кипящих хлоридных растворах, так и при комнатной температуре, находилась в пределах 3,5—1,0 [362, 407, 439]. При этом значительно повышена концентрация ионов хлора, хотя в качестве микрообъема использован активный питтинг. Кислотность раствора внутри трещины зависит не только от количества H^+ , образующегося в результате анодной реакции, но и от коэффициента активности H^+ (a_{H^+}).

Марек и Хогман [362], например, установили, что вблизи активной вершины коррозионной трещины в стали 304 достигается уровень $pH \leq 1$ при общем pH в растворе кипящего хлористого магния, равном 4,5. В работе [439] этот уровень определен еще более низкими значениями: (— 0,13) — (0,08).

В изучение процесса зарождения и развития коррозионных трещин при коррозионном растрескивании нержавеющей сталей в растворах хлоридов новые ценные данные внесла, на наш взгляд, хорошо поставленная экспериментальная работа [258]. Не вступая в противоречие с положениями механизма коррозионного растрескивания аустенитных сталей, предложенными Родесом, данная работа проливает свет на электрохимические процессы в вершине

зарождающейся и развивающейся трещины и достаточно убедительно показывает необходимость образования защитных пленок на большей части стенок коррозионных трещин для создания условий, при которых происходит ее продвижение. Наблюдая с помощью сканирующего микроскопа поведение пленок, образующихся на стенках развивающихся трещин, произведя в них тщательное измерение рН, исследуя коррозионные процессы, происходящие при взаимодействии хлоридного раствора с аустенитной нержавеющей сталью 304 в условиях различных рН, авторы [258] пришли к следующему заключению.

Период иницирования трещины определяется временем, необходимым для того, чтобы в каком-то микрообъеме (питтинг, трещиноподобный дефект) рН раствора достиг предела 1,2—2,5. Такое понижение рН при значении его в общем объеме раствора больше 6 может происходить при разделении анодного и катодного элементов, когда не происходит смешивание продуктов электродных реакций. Анодная реакция — обычное образование металлических ионов: $Me \rightarrow Me^{n+} + ne$. Гидролиз ионов металла в анодной области должен затем снижать значение рН внутри щелевого дефекта до уровня, при котором наступает быстрое растворение. Следовательно, процесс растворения внутри питтинга имеет автокаталитическую природу. В случае аустенитных нержавеющей сталей наиболее вероятно будут гидратированы ионы хрома (Cr^{+3}). Марек и Хогман микроробным анализом продуктов коррозии из глубокого питтинга, образовавшегося на монокристалле стали типа 316 при выдержке в течение 200 ч в кипящем 45%-ном растворе $MgCl_2$, установили наличие в них только ионов хрома [363]. Если же присутствует кислород, Fe^{+2} будет окисляться до ионов Fe^{+3} , которые также сильно гидратируют при повышенных температурах. О степени снижения рН в результате гидратации ионов некоторых элементов, входящих в состав легированных сталей, можно судить по данным, полученным при измерении рН в анолите питтингов: Fe — 4,71; Cr — 0,09; Ni — 2,93; Mo — 0,20 [439].

В табл. 31 приведены результаты измерения рН в питтингах некоторых сталей. Опыты проводились при 70° С в 0,5%-ном растворе NaCl, а анализ состава анолита и определение рН выполнено при комнатной температуре.

При данных измерениях стационарный электродный потенциал сталей после сдвига в анодную сторону со временем достигал примерно следующих значений: — 0,25 в (н. к. э.) для стали 304 L, — 0,22 в для стали 316 L и — 0,18 в для стали 18Cr — 16Ni — 5Mo. Отбор анолита для анализов проводили через 30 мин после достижения указанных уровней электродных потенциалов. Концентрация ионов хлора в анолите namного выше, чем в общем объеме раствора. Селективного растворения легирующих элементов в пространстве питтинга не происходит (табл. 32): по весовому составу растворенных ионов наблюдается полное соответствие основному металлу.

Таблица 31

Изменение рН анолита питтингов легированных сталей

Марка стали	рН	Ионы металла (N)	Ионы хлора (N)
304 L	0,60—0,80	Fe ⁺² —2,31 Cr ⁺³ —1,06 Ni ⁺² —0,34 Mo ⁺³ — Mn ⁺² —0,06 Na ⁺ —0,06	3,87
316 L	0,060 — 0,17	Общая — 3,83 Fe ⁺² —4,30 Cr ⁺³ —1,50 Ni ⁺² —0,68 Mo ⁺³ —0,14 Mn ⁺² —0,10 Na ⁺ —0,08	6,47
18 Cr—16 Ni—5 Mo	—0,13 — 0,08	Общая — 6,8 Fe ⁺² —3,26 Cr ⁺³ —1,79 Ni ⁺² —0,95 Mo ⁺³ —0,31 Mn ⁺² —0,09 Na ⁺ —0,10 Общая — 6,50	6,20

Наибольшее снижение рН вызывается ионами Cr⁺³ и (или) Mo⁺³, что подтверждено опытами на чистых элементах и расчетами равновесных значений рН для металлических ионов с использованием данных диаграмм Пурбе [395, 439], т. е. на основании термодинамических условий протекания процессов гидролиза. Однако расчеты дают значения рН почти на порядок выше, чем устанавливаемые экспериментально.

Таблица 32

Химический состав сталей

Марка стали	Содержание элементов, %				
	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn
304 L	67,5	19,5	10,5	—	1,45
316 L	69,3	15,0	11,6	2,54	1,62
18 Cr — 16 Ni — 5 Mo	56,0	19,1	17,2	6,15	1,54

Объяснение этому факту можно дать следующее: во-первых, металлические ионы образуют не только простые гидроксиды, но и сложные гидро-хлоро-комплексы и, во-вторых, повышенная концентрация Cl^- в растворе увеличивает коэффициент активности ионов водорода. Cl^- -ионы предотвращают репассивацию анода даже при высоких плотностях анодного тока, что также увеличивает скорость анодного растворения. Процесс гидролиза металлических ионов на микроаноде внутри трещины должен сопровождаться катодной реакцией ($\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}$), протекающей на стенке трещины. В результате этого в данной области происходит повышение рН, и, когда уровень его достигает значений, при которых на стенках трещины образуется изолирующая плотносцепленная с подложкой пленка (шпинель типа $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ или другого состава), анодный процесс сосредоточивается исключительно в вершине трещины или трещиноподобного дефекта. В работе [363] методом рентгеноспектрального анализа поверхности трещины, образованной в монокристалле стали 316 после испытания в кипящем хлоридном растворе, установлено, что в покровной пленке содержание железа и никеля значительно ниже, чем в основном металле.

Количество ионов водорода, образующихся в результате гидролиза металл-ионов на аноде, равно количеству ионов водорода, удаляемых катодной деполяризацией. Таким образом, электрохимическая реакция замыкается в микрогальваноэлементе, расположенном в вершине трещины и на прилегающих к ней стенках. При этом все металлические ионы осаждаются на стенках трещины. Наличие тонких окисных пленок на стенках коррозионной трещины доказано путем электронной фрактографии в работе Нильсона [383]. Поскольку образующаяся пленка — плохой проводник, разряд ионов водорода будет происходить интенсивнее на участках с более тонким покрытием, т. е. в максимальной близости к анодным участкам вершины трещины.

В предложенной Родесом модели коррозионного растрескивания аустенитных сталей главным является процесс анодного растворения металла внутри трещины и подчеркивается роль H_2 , освобождаемого при катодной реакции вблизи вершины трещины. Родес делает различие между процессами развития и зарождения трещины. Зарождение трещины происходит из питтингов, образующихся на поверхности металла, и зависит от кислотности раствора внутри последних, которая в сильной степени зависит от рН раствора в емкости. Кислотность его обычно невысокая, и поэтому процесс зарождения трещин занимает значительную часть времени при коррозионном растрескивании стали. Скорость развития трещины зависит от степени кислотности раствора внутри микрообъема около вершины трещины, которая всегда выше, чем в общем объеме электролита, и, следовательно, стадия развития трещины должна быть меньшей продолжительности, чем стадия ее зарождения.

В хорошем соответствии с моделью коррозионного растрескива-

ния аустенитных сталей, предложенной Родесом, находятся данные фрактографических наблюдений и рентгеноспектрального анализа поверхностных пленок на стенках трещины и измерения скорости развития трещины после зарождения, проведенных Марекком и Хогманом с использованием сканирующего электронного микроскопа. Против гипотезы непрерывного растворения металла в вершине развивающейся трещины свидетельствует установленный ими факт, что трещины в монокристаллах (а также в кристаллитах поликристаллической структуры) проходят по кристаллографическим плоскостям {210}, обладающим высоким уровнем поверхностной энергии, тогда как гипстатически разрыв атомных связей должен происходить по плоскостям с наименьшей поверхностной энергией. Объяснение этому факту можно дать на основе сорбционной модели, согласно которой на плоскостях {210}, обладающих наибольшей плотностью некомпенсированных атомных связей, происходит сильная адсорбция водорода. Можно также ожидать, что данный факт смогут прояснить исследования разупорядочивания атомных слоев, возникающие благодаря адсорбции [363], а также исследования поверхностных сорбционных слоев аппаратурой с высокой разрешающей способностью, позволяющей, например, обнаружить на ступеньках скольжения монослои атомов водорода. Последовательность процессов, происходящих при коррозионном растрескивании нержавеющей аустенитной стали авторы [363] сводят к следующему.

1. Иницирование трещины происходит в результате разрыва поверхностной пленки выходящими дислокациями, но углубление микродефекта связано с высокой концентрацией точечных дефектов в пачках полос скольжения.

2. В точках концентрации напряжений коррозионное повреждение проникает вглубь либо посредством растворения вдоль полос скольжения, либо посредством образования туннелей и последующего разрыва перемычек между ними. Локальная концентрация напряжений возникает на дефектах поверхности типа механических концентраторов или в результате образования глубоких коррозионных дефектов (питтингов и др.). Поэтому большое значение в зарождении коррозионных трещин имеет состояние поверхностного слоя металла. В особенности спасно наличие растягивающих напряжений, часто технологического характера. Например, шлифование образцов стали X10CrNiNb189 (после закалки с 1050° С в воде) вызывает высокую ее склонность к коррозионному растрескиванию в кипящем 35%-ном растворе MgCl₂ [449], тогда как механической полировкой удается значительно повысить стойкость. Электрополировка, удаляющая слой толщиной 250 мкм, полностью снимает отрицательный эффект, вызванный шлифованием стали. Но в последнем случае следует учитывать, что электрополировка снимает «концентраторы и микрощели», образовавшиеся при шлифовании (впадины и гребешки), тогда как микронапряжения полностью не удаляются вследствие того, что зона их распределения намного глубже

толщины поверхностного слоя, удаляемого электрополировкой. Указанные «надрезы» могут служить местами концентрации напряжений, в которых создаются условия для инициирования трещин. Исследования с помощью растрового электронного микроскопа подтвердили данный факт: трещины возникают в местах повышенной концентрации напряжений и на участках повреждения поверхности металла, на которых снижается критическое напряжение трещинообразования в данной среде.

3. Когда в микродефекте достигается критическое значение концентрации напряжений в результате локализованной электрохимической коррозии, начинается непосредственно коррозионное растрескивание либо разрывом атомных связей, ослабленных абсорбцией, или вследствие охрупчивания кристаллической решетки, абсорбировавшей водород. Разрыв осуществляется растягивающей компонентой напряжения, а характер поверхности разрушения хрупкий.

Вопрос инициирования коррозионных трещин в аустенитных сталях, на наш взгляд, еще далек от решения, но обзор ряда исследований позволяет сделать выводы о факторах, влияющих на данный процесс. Объясняя процесс зарождения трещин, большинство исследователей пришли к выводу о первостепенной роли (но не являющейся достаточной для коррозионного растрескивания) поверхностных пленок и взаимодействия с ними скоплений дислокаций. В 1965 г. было установлено [361, 427, 438], что при погружении в раствор хлоридов фольги из аустенитных сталей наблюдается движение дислокаций (так называемые мобильные дислокации) к поверхности, и в результате выхода плоскостей скольжения происходит разрушение защитной поверхностной пленки. При наложении напряжений движение дислокаций активируется. Обнажившиеся участки металла подвергаются первоначально интенсивному локальному растворению. Обобщенные выводы из полученных данных, сделанные Троменсом и Наттингом [438], сводятся к следующему: а) области неподвижных дислокаций — места преимущественного растворения под воздействием кипящего раствора $MgCl_2$; б) растворение этих областей вызывается в результате преимущественной сегрегации примесей сплава на дислокациях. Такое растворение происходит параллельно плоскостям $\{111\}$ и наблюдается как на фольгах, так и на образцах большой толщины; в) само по себе наличие разрывов в поверхностной пленке недостаточно для зарождения коррозионных трещин.

В трактовке Свонна и Эмбюри [427], при зарождении коррозионных трещин поверхностная пленка должна покрывать большую часть поверхности сплава, среда должна вызывать туннельную коррозию, механические свойства сплава и поверхностной пленки должны быть такими, чтобы при выходе подвижных дислокаций на поверхность происходил разрыв защитной пленки. При этом скорость восстановления пассивного слоя должна быть достаточно медленной, а скорость движения полос скольжения достаточно высокой,

чтобы реализовалась туннельная коррозия. Как видно, данные авторы считают обязательным фактором при зарождении коррозионной трещины необходимость возникновения туннельной коррозии, впервые обнаруженной Нильсоном и давшим в этом аспекте трактовку механизма углубления трещин в металле [382, 383]. Образование туннелей — результат преимущественной диффузии ионов хлора и избирательной коррозии вдоль дислокационных трубок. В работе [363] методом электронной фрактографии установлена картина

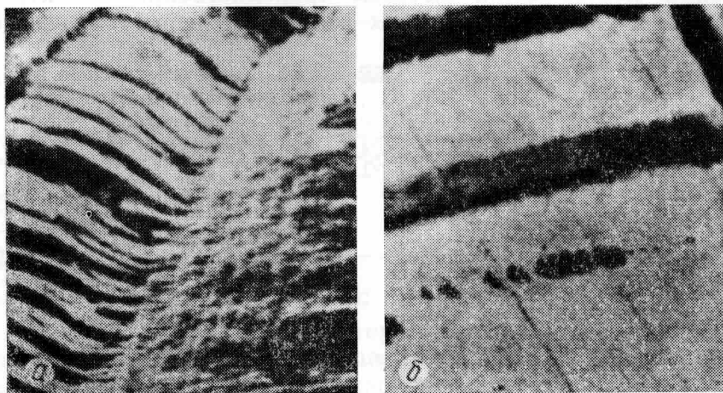


Рис. 100. Ступеньки и канавки на поверхности разрушения (а), а также коррозионные повреждения на дислокациях при испытании стали 316 в 45%-ном растворе $MgCl_2$ ($155^\circ C$) (б).

возникновения коррозионных трещин в монокристаллах аустенитной стали 316 (16,21% Cr; 13,69 Ni; 2,86% Mo; 0,022% C; 0,032% N) путем коррозии по дислокационным трубкам и последующего механического разрушения перемычек (рис. 100). Однако авторы [363] не всегда отмечали такой механизм зарождения трещины, что не позволяет его считать ведущим во всех случаях инициирования трещины. Попытки объяснить процесс зарождения коррозионных трещин в аустенитных сталях в результате первоначального образования туннелей предприняты в работах [292, 427]. Нильсон [382, 383] наблюдал туннели на стали типа 304 после выдержки образцов под напряжением в кипящем 42%-ном растворе $MgCl_2$. Автор [382, 383] выдвинул предположение о возможной связи туннелей с возникновением процесса коррозионного растрескивания. В работе [427] такая связь не была подтверждена, хотя на тонкой фольге из аустенитной стали после выдержки в кипящем растворе $MgCl_2$ авторы наблюдали цепочку туннелей. Очень тщательные эксперименты в этом направлении выполнены группой исследователей [292] с использованием электронной микроскопии. Установлено, что образование туннелей происходит на образцах, подвергаемых действию только растягивающих напряжений. На сплавах инколлой 825 (3% Mo) и инконелле 600 туннелей не было, тогда как они наблюдались на сталях типа

304, 309, 310 и сплаве инколлой 800. Частота образования туннелей в общем коррелирует с тенденцией сплавов к коррозионному растрескиванию в кипящем растворе $MgCl_2$, но образование туннелей не является критической частью процесса развития коррозионной трещины, это может быть просто процесс, идущий параллельно с последним.

В работе [419] такая точка зрения на процесс зарождения трещин также подвергается довольно обоснованной критике. Авторы на основании исследований методом трансмиссионной электронной микроскопии фольг аустенитных сталей, подвергнутых воздей-

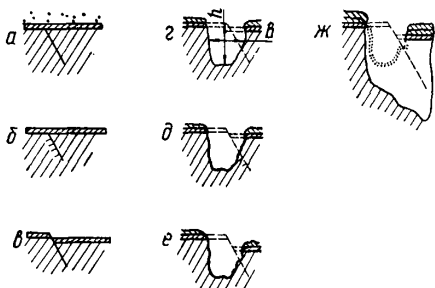


Рис. 101. Схематическое изображение локального растворения на ступеньках скольжения:

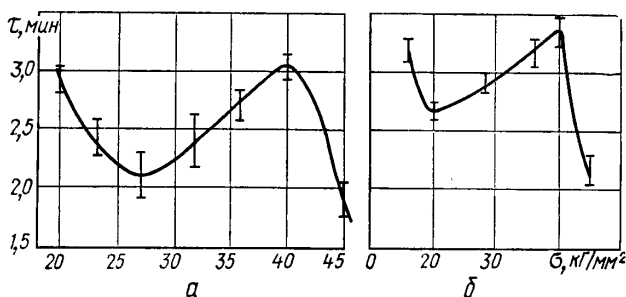
a — формирование фазовой пленки на поверхности, напряжения отсутствуют; *б* — скопление дислокаций при приложении растягивающих напряжений; *в* — обнажение ювенильной поверхности в результате выхода плоскости скольжения на поверхность и разрыва фазовой пленки; *г-ж* — образование питтинга в результате последовательных актов разрыва пленки и растворения металла.

вию хлоридного раствора, и определения стойкости данных сталей в этом растворе в различных условиях эксперимента пришли к выводу, что выход полос скольжения на поверхности металла — необходимый, но не критический фактор при коррозионном растрескивании гранцентрированных кубических $Fe-Ni-Cr$ -сплавов. Кроме того, не является также критическим фактор разрыва пассивной пленки выходящими ступеньками скольжения и растворения обнажившего ювенильного металла, так как аналогичный процесс наблюдается на чистых железе и хrome, которые не склонны к хлоридному растрескиванию. Причину чувствительности данных сплавов к коррозионному растрескиванию, утверждают авторы, следует искать в специфике электрохимического взаимодействия раствора с металлом. Смит и Стахле [419] предлагают гипотетическую схему процесса развития коррозионной трещины в результате локальной коррозии ступенек скольжения после разрыва ими поверхностной пленки, представленную на рис. 101. В данное время установлена взаимосвязь стойкости сталей против хлоридного растрескивания от вида дислокационной структуры. Компланарная дислокационная структура сплава увеличивает, а ячеистая значительно уменьшает его склонность к коррозионному растрескиванию. По этой причине кривые $\sigma - \tau$ для аустенитных сталей имеют сложный характер (рис. 102) [363, 416].

В большинстве экспериментов исследователи выясняют ориентацию коррозионных трещин, что в значительной степени может помочь понять транскристаллитную природу коррозионного растрескивания аустенитных сталей. Однако пока невозможно прийти к однозначному ответу на этот вопрос. Если в исследованиях [419,

438] установлена индексация плоскостей, по которым преимущественно ориентирована трещина, то в работе [60] такая зависимость не найдена. Индексация плоскостей, по которым происходит коррозионное растрескивание, различная в приведенных работах. Например, авторы [402] констатируют, что из трех марок сталей только в стали 20Сг — 20Ni — это плоскости (100), в стали 304 и 20Сг — 12Ni трещины развиваются примерно перпендикулярно к направлению растягивающих напряжений и не связаны с определенными кристаллографическими плоскостями на длительном расстойнии. В [325] для стали 304, испытанной в кипящем растворе $MgCl_2$, такая плос-

Рис. 102. Влияние уровня напряжений на длительную прочность сталей 302 (а) и 304 (б) в кипящем 35%-ном растворе $MgCl_2$.



кость — (110). В этом плане интересные результаты получены Марком и Хогманом, исследовавшими монокристаллы стали 316 в кипящем 45%-ном растворе $MgCl_2$ [363]. Они определили, что распространение коррозионных трещин происходит по плоскостям ориентации $\{210\}$, подвергнутым воздействию максимальных нормально направленных растягивающих напряжений, хотя малые трещины развивались по этим плоскостям при действии напряжений значительно меньшей величины. Установленная авторами ориентация распространения трещин по плоскостям позволяет объяснить некоторые аспекты их топографии. Поскольку в кубической решетке имеется 12 плоскостей, объединенных индексом $\{210\}$, весьма высокая степень вероятности, что некоторые из них будут находиться под воздействием высоких напряжений и, следовательно, по ним будет происходить растрескивание металла. Например, меньшая вероятность создания благоприятных условий существует по плоскостям ориентации $\{111\}$, так как их количество всего 4. Приведенными соображениями можно объяснить отсутствие кристаллографической ориентации поверхностей разрушения поликристаллических материалов и даже монокристаллов произвольной ориентации. Аналогичная причина разветвления трещины, когда она встречает препятствие на пути развития.

В общем считается, что коррозионное растрескивание аустенитных сталей в хлоридных растворах, в частности в кипящих растворах $MgCl_2$, носит транскристаллитный характер. К такому заключению пришли авторы последних работ, проводя фраттографические исследования с помощью электронного трансмиссионного [382] или сканирующего микроскопов [325]. Однако, как показано [385],

это не является закономерностью: в зависимости от уровня напряжений, температуры испытаний и, в первую очередь, химического состава нержавеющей аустенитной стали развитие трещин может происходить и интеркристаллитно. Изучая с помощью сканирующего микроскопа фрактографические снимки поверхностей излома сталей 304, 310, 316 и Fe — 16Cr — 15Ni — 1Mo (а также с 2 и 4% Mo в последней), авторы [385] обнаружили интересные зависимости. На стали 316 в растворе $MgCl_2$ трещина инициируется транскристаллитно, но затем переходит в интеркристаллитную. Анодная поляризация исключает интеркристаллитный характер развития трещины. Интеркристаллитные трещины наблюдаются также на стали 304 при низких температурах раствора (до $125^\circ C$), а также на стали Fe — 16Cr — 15Ni с содержанием 2—4% Cr. В результате сделан вывод, что интеркристаллитное разрушение аустенитной стали происходит в условиях слабоагрессивного раствора с низкой температурой или когда в вершину микродефекта происходит слабая диффузия хлор-ионов, а также при повышении в стали содержания Mo. Последнее, на наш взгляд, можно объяснить высокой склонностью сталей к специфической пассивации, при которой активными остаются интеркристаллитные прослойки, что создает условия для работы микрогальванопар: запассивированная поверхность — границы зерен.

Аустенитные нержавеющие стали, содержащие Mo, очень стойкие против общей коррозии в хлоридсодержащих средах по сравнению с другими нержавеющими аустенитными сталями, но именно высокая их пассивируемость является причиной склонности к интеркристаллитному растрескиванию, при котором границы зерен обладают большей термодинамической неустойчивостью, чем запассивированные участки поверхностей зерен.

Вопрос распространения зародившейся коррозионной трещины в аустенитных нержавеющих сталях еще весьма далек от решения, но результаты исследований, проведенных в течение последних лет, позволяют сделать такие основные выводы: трещина распространяется в металле с постоянной скоростью, которая практически не зависит от величины приложенной нагрузки, процесс ее распространения связан с пластическим течением металла и значительным повышением кислотности раствора в вершине трещины, а также автокаталитическим характером процесса, протекающего в данной области.

Постоянная скорость распространения коррозионной трещины при коррозионном растрескивании аустенитных сталей в хлоридных растворах, определенная в ряде работ [318, 363], возможна только благодаря постоянной величине концентрации напряжений в вершине трещины. Диффузионный контроль не является фактором, обуславливающим постоянную скорость данного процесса. Изменением нагрузки не удастся изменить скорость распространения трещины, которая развивается только тогда, когда в ее вершине происходит течение металла [363]. Для стали 18Cr — 10Ni эта скорость

составляет более 10 мм/ч, для стали 18Cr — 8Ni — 0,5 — 3 мм/ч по [363], для развития в монокристалле стали 316 — 0,105 — 0,135 мм/ч.

В работе [318] так же, как и в исследованиях Марека и Хогмана [363], установлено, что скорость развития трещины в незначительной степени зависит от изменения приложенной нагрузки к образцу.

Развитие коррозионных трещин в аустенитных сталях, независимо даже от вида и характера нагрузки, считается связанным с появлением пластической деформации в вершине трещины

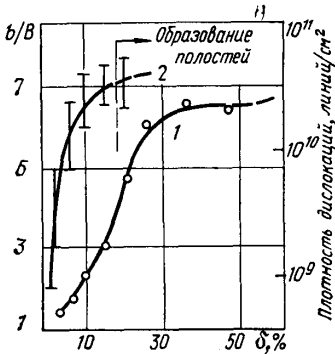


Рис. 103. Зависимость относительной полуширины рентгеновских дифракционных линий и плотности дислокаций от величины относительного удлинения образца:

1 — относительная полуширина рентгеновских линий, b/B ; 2 — плотность дислокаций.

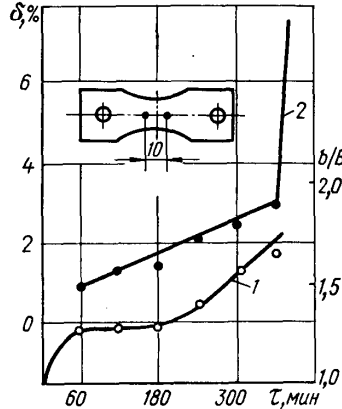


Рис. 104. Зависимость относительного удлинения и относительной полуширины рентгеновских линий от выдержки под напряжением 17,3 кг/мм² в хлоридном растворе:

1 — относительная полуширина рентгеновских линий, b/B ; 2 — удлинение.

[10, 90]. Распространение трещины происходит в плоскости действия максимальных растягивающих напряжений, является преимущественно транскристаллитным и соответствует хрупкому характеру по фрактографии поверхности разрушения. Значительных макроскопических деформаций металла не происходит. Одной из фундаментальных работ по изучению процессов пластической деформации металла в вершине развивающейся трещины следует считать исследования К. Кабати [90]. В основу исследований К. Кабати положен принцип наблюдения за изменением полуширины рентгеновских дифракционных линий при пластической деформации металла и проведение корреляции между результатами по определению плотности дислокаций в металлической фольге и изменением полуширины рентгеновских дифракционных линий. В общем случае полуширина рентгеновских дифракционных линий возрастает по мере увеличения степени пластической деформации стали, что наблюдается при сравнении зависимостей относительной полуширины рентгеновских линий b/B (и плотности дислокаций) от

относительного удлинения (рис. 103). Существующая связь между возникновением пластической деформации и процессом движения коррозионной трещины обнаруживается при определении зависимостей b/B и относительного удлинения от времени коррозии под напряжением образцов из аустенитной стали в горячем растворе хлоридов (рис. 104). На образцах, нагруженных до 20 кг/мм^2 и подвергнутых длительным испытаниям при температуре 154°C в инактивной среде, полуширина дифракционных линий остается равной первоначальной величине.

В аналогичных экспериментах при $17,3 \text{ кг/мм}^2$ в растворе хлористого магния намечается тенденция к некоторому возрастанию значения b/B , а при 4-часовой выдержке напряженной стали в растворе происходит быстрое увеличение полуширины рентгеновских дифракционных линий. Следует иметь в виду, что приложение нагрузки к образцам вызывает немедленное первоначальное увеличение относительной полуширины дифракционных линий. Электронно-микроскопическими исследованиями обнаружен рост количества дислокаций и повышение их плотности в металле после 4-часового погружения в растворе MgCl_2 (154°C , $\sigma = 17,3 \text{ кг/мм}^2$). Аналогичная выдержка в тяжелом масле не вызывала увеличения плотности дислокаций. Возрастание полуширины линий b/B является, как видно, следствием повышения плотности дислокаций. Плотность дислокаций в момент появления трещин составляет 10^{10} — 10^{11} линий/см² (в среднем $5 \cdot 10^{10}$ линий/см²), а возрастание полуширины дифракционных линий достигает 1,6—1,7 (в относительных единицах). Разрушение металла в месте концентрации дислокаций происходит, когда их плотность соответствует 10^{12} линий/см². В условиях коррозионного растрескивания не наблюдаются большие деформации (до 3%), дислокации внутри зерен распределяются равномерно, тогда как при микроскопических деформациях распределение их неравномерное и происходит формирование полостей. Поэтому в последнем случае достигаются высокие степени деформации — до нескольких десятков процентов. При коррозионном растрескивании в случае так называемого благоприятного угла между плоскостью скольжения и направлением приложения напряжения в кристалле происходит очень значительная концентрация дислокаций. На основании изучения картины распределения дислокаций в образцах из нержавеющей аустенитной стали, выдержанных в рабочем растворе под напряжением в течение шести часов, и контрольных образцов, подвергнутых растяжению, сделан вывод об аналогичном характере скопления дислокаций по границам зерен в обоих случаях. Определяли также характер изменения профиля рентгеновских дифракционных линий, который расширялся в случае образования в металле полостей (в обоих случаях). Изменение профиля рентгеновских линий происходит под влиянием крупных фрагментов кристаллитов. Если внутри зерен имеются равномерно распределенные дислокации и скопления дислокаций, наблюдается подобное расширение дифракционных линий, обусловленное, в

первую очередь, влиянием деформации мелких фрагментов кристаллитов. Таким образом, в условиях коррозионного растрескивания, как установлено путем анализа изменения профиля дифракционных линий, происходит скопление дислокаций на границах зерен с последующим разделением металла, т. е. пластическая деформация металла в вершине развивающейся трещины — необходимая предпосылка коррозионного растрескивания аустенитной нержавеющей стали в хлоридном растворе.

О связи процессов образования коррозионных трещин в аустенитных нержавеющей сталях с увеличением плотности дислокаций сообщалось в работах [383, 426], а Давидсон и Лайле [289] провели ло-

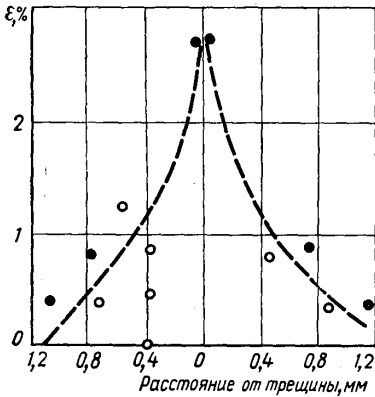


Рис. 105. Эпюра распределения зон пластической деформации перпендикулярно к коррозионной трещине.

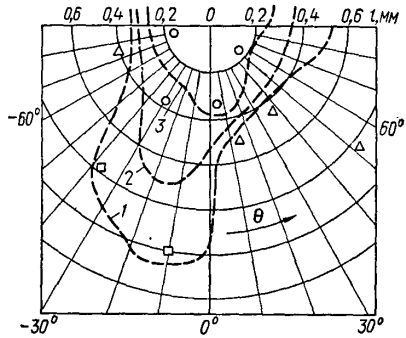


Рис. 106. Зоны пластической деформации около вершины коррозионной трещины:
1 — $\varepsilon = 1\%$; 2 — $\varepsilon = 2\%$; 3 — $\varepsilon = 5\%$.

кальный анализ напряженного состояния металла в зоне вершины коррозионной трещины, развивающейся в аустенитной нержавеющей стали 304 под воздействием коррозионной среды (рис. 105 и 106). Анализ выполнен на многочисленных зернах на площади 4 мм². В результате установлен характер эпюры распределения зон с различной степенью пластической деформации на расстоянии от оси трещины (см. рис. 105) и топографическая картина распределения зон с различной степенью пластической деформации перед вершиной коррозионной трещины (рис. 106). Как видно, пластически деформированная зона достигает по ширине около 1—1,5 мм, а по форме имеет иррегулярный характер. Важным результатом данной работы считается установление факта, что для распространения коррозионной трещины в несенсибилизированной аустенитной нержавеющей стали (после отжига образца с предварительно созданной усталостной трещиной) необходима высокая степень пластической деформации металла в вершине инициированной трещины. Развитие трещины в сенсибилизированной нержавеющей аустенитной стали происходит по металлу, смежному с границами зерен, где требуется уменьшенная энергия для роста трещин. Поэтому развитие трещин при межкристаллитной коррозии — интеркристаллитное, а при кор-

розионном растрескивании аустенитных нержавеющей сталей в хлоридных растворах — транскристаллитное, так как связано с микроструктурой пластически деформированного металла, возникающими под воздействием приложенных растягивающих напряжений. В последний процесс, вероятно, вносит вклад и коррозионная среда, так как под воздействием ионов раствора облегчается движение дислокаций, неподвижных в напряженном, но не помещенном в среду металле [361, 427, 438]. Попытки определения размеров пластической зоны были выполнены с использованием аналитических методов и предположений о поведении металла в данной области. В работе Давидсона и Лайле условия напряженности металла в вершине трещины определены как плосконапряженное состояние. Исходя из этого размер определяемой пластической зоны $r = \alpha (K/\sigma_y)^2$, т. е. описывается уравнением, полученным в большинстве аналитических расчетов [289].

Таблица 33

Значение параметра α

Место измерения	Угол θ (в вершине трещины), град (рис. 106)	α
В вершине трещины	0	0,36
	30, 60, —60	0,20
	—30	0,50
Вдоль трещины	—	$0,32 \pm 0,04$

Здесь r — размер пластической зоны; σ_y — предел текучести при внеосевом нагружении; K — коэффициент интенсивности напряжений; α — параметр, зависящий от методики аналитических расчетов и принятых допущений. Параметр α , установленный аналитически [289] для плосконапряженного состояния, находится в пределах от $2/3\pi$ до $\pi/8$, а определенный по результатам испытаний при создании плоскодеформированного состояния металла — в пределах 0,05—0,13. В аналитических моделях размер пластической зоны определяется напряжением, для которого σ_y — обычный условный предел текучести $\sigma_{0,2}$. На основании данных критериев и измерений зон пластической деформации (см. рис. 106) подсчитаны значения параметра α (табл. 33). Полученные значения параметра α хорошо коррелируют с теоретически рассчитанными размерами пластически деформированных зон для случая плосконапряженного состояния металла.

В вопросе о роли водорода в развитии коррозионных трещин в аустенитных нержавеющей сталях пока не достигнуто ясности. Теперь имеются прямые и косвенные экспериментальные доказательства, что водород выделяется при коррозионном растрескивании аустенитных нержавеющей сталей [256, 372, 432]. Однако, каким образом водород влияет на процессы, происходящие в металле при распространении трещины, не установлено. Основываясь на перечисленных данных, теории воздействия водорода при коррозионном растрескивании аустенитных нержавеющей сталей можно сгруппировать в две главные категории: 1) теория, в которой считается, что продвижение трещины вызывается анодным растворением металла в вершине трещины, поддерживаемое катодным восстановлением во-

дорода; 2) теория, в которой считается, что водород вызывает структурные превращения в металле зоны предразрушения, которые облегчают продвижение трещины.

Следует заметить, что в ряде работ, посвященных исследованиям превращений в локальных объемах аустенитных нержавеющей сталей и установлению возможной взаимосвязи данных трансформаций с наличием зон пластической деформации и воздействия на них водорода, не обнаружено фазовых превращений. Это может быть связано с методическими затруднениями, так как даже образовавшиеся пластинки мартенсита могут прокорродировать во время эксперимента после разрушения образца и обнаружить их не всегда возможно. Кроме того, если даже мартенсит и образуется в зоне вершины трещины, необходимы прямые доказательства его роли в процессе продвижения трещины, так как наблюдаемые превращения могут быть просто побочным эффектом сложного коррозионно-механического процесса. Пластинки мартенсита могут образоваться на поверхности разрушения образца и после его испытаний под воздействием рабочей среды, вернее, воздействия водорода, выделяющегося при действии среды на образовавшуюся ювенильную поверхность. Весьма интересные последние данные, полученные Мехта и Бурке, по влиянию катодной поляризации на пластичность стали 304L [372]. Если в прежних работах при наводороживании аустенитных нержавеющей сталей наблюдались малые изменения σ_s , то в работе [372] величина σ_s стали 304L (и 310) после наводороживания в 1-н. H_2SO_4 с добавкой мышьяковистого ангидрида (250 г/л) при $100^\circ C$ и плотности тока $0,025 \text{ а/см}^2$ повышалась с 18 до 34 кг/мм². А рентгеновским дифрактометром и измерением магнитной проницаемости не обнаружено продуктов трансформации до и после экспериментов. Кроме того, механические свойства стали восстанавливаются после старения при $20\text{—}100^\circ C$. На основании полученных данных можно предположить, что изменение механических свойств аустенитных нержавеющей сталей под влиянием водорода не связано с фазовыми изменениями в сталях. Охрупчивающее воздействие водорода на нержавеющей стали отмечено лишь в 2—3 сообщениях [415]. На стадии распространения трещины в аустенитной нержавеющей стали воздействие водорода относится к микрообъему металла перед вершиной трещины, т. е. к области, в которой металл находится под действием трехосных напряжений, и поэтому перенос результатов данных экспериментов на условия развития трещины не будет корректным. В работе [345] установлено, что в пластически деформированных образцах количество образовавшихся при катодном наводороживании в серной кислоте α - и ϵ -фаз было меньше, чем в исходных недеформированных образцах, а после старения количество преобразовавшихся α - и ϵ -фаз сохраняется постоянным в сталях SUS27, SUS39, SUS32 (AISI304, A ISI301, AISI316). Следовательно, в микрообъемах металла трансформация фаз при пластической деформации и воздействии водорода может происходить и содействовать распространению коррозионной трещины.

Как и в случае воздействия коррозионной среды, проникновение водорода в аустенитную нержавеющую сталь вызывает увеличение плотности дислокаций [90], тогда как в аналогичных температурных условиях при таком же уровне напряжений и продолжительности испытаний в инактивной среде изменения дислокационной картины не наблюдается. Следовательно, распространение коррозионной трещины в аустенитной нержавеющей стали в растворах хлоридов на данной стадии исследований можно связать с процессом пластической деформации микрообъема металла перед вершиной трещины и воздействием на этот металл водорода и ионов хлора. Роль водорода в процессе продвижения трещины окончательно не выяснена.

Важным фактором при коррозионном растрескивании на стадии распространения трещины является расклинивающее действие продуктов коррозии, так как их объем больше объема металла, из которого они образуются [392]. Влияние данного фактора существенно: экспериментально установлено, что образование продуктов коррозии вызывает возникновение напряжений в металле до $21 - 26 \text{ кг/мм}^2$. Однако многочисленные опыты позволили прийти к выводу, что этот процесс не доминирующий в коррозионном растрескивании аустенитных нержавеющих сталей, хотя в значительной степени благоприятствует развитию трещин.

2. КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ

Непрерывно возрастающие потребности в высокопрочных сталях самолето- и судостроения, химической и нефтяной промышленности объясняют повышенный интерес ученых и производителей к оценке коррозионно-механических свойств многих высокопрочных сталей и к поискам путей создания новых марок сталей, гарантирующих их долговременную прочность в условиях сварки, пластической деформации, наличия растягивающих напряжений и воздействия агрессивных сред. При решении этой проблемы значительную сложность представляют также рабочие условия некоторых видов оборудования, эксплуатируемого при повышенных температуре и давлении (установки ядерной теплотехники, химическое оборудование и др.). В большинстве работ эксперименты выполнены в синтетической морской воде, так как цель исследований — определение служебных свойств высокопрочных сталей как корпусных материалов специальных судов, летающих аппаратов и подобных устройств [35, 428, 429, 452]. Наряду с высокими прочностными свойствами данные стали должны обладать высокой коррозионной стойкостью, хорошей свариваемостью и сохранять удовлетворительную пластичность после сварки и соответствующих технологических обработок (термообработки, деформирования при гибке, штамповки и других операций). Эти свойства невозможно обеспечить термической обработкой углеродистых и низколегированных ста-

лей на мартенситную, бейнитную или трооститную структуру. Разрушение этих сталей в хлоридсодержащих средах происходит быстро даже при низких уровнях напряжений. Например, закаленная углеродистая сталь с $\sigma_v \approx 180 \div 200 \text{ кг/мм}^2$ может растрескиваться исключительно из-за наличия напряжений I и II рода, возникающих после термообработки или последующего шлифования. Поэтому исследования ученых направлены на изучение возможностей применения высоколегированных сталей мартенситного и переходного классов, а также мартенситостареющих сталей для ответственных конструкций, работающих в хлоридсодержащих средах. В последнее время установлено, что из всех классов высокопрочных сталей наибольшую стойкость к коррозионному растрескиванию имеют мартенситостареющие стали [391].

Хорошо известна относительная нечувствительность ферритных нержавеющих сталей к растрескиванию в хлоридных растворах [440]. В противоположность этому до последнего времени считалось, что мартенситные стали обладают высокой склонностью к коррозионному растрескиванию в хлоридных средах, а ведущим и общепризнанным фактором в этом процессе является водородное охрупчивание. Подтверждение этому получено в работе [369], авторы которой провели серию сравнительных экспериментов на мартенситной стали 410 (0,14% C, 12,79% Cr, 0,31% Mn, 0,46% Si) и ферритной стали типа 430 (0,06% C, 17,16% Cr, 0,26% Ni, 0,37% Mn, 0,37% Si, 0,02% P, 0,015% S), подвергнутых закалке и отпуску. Наряду с определением стойкости при различных уровнях напряжений и различных электродных потенциалах (рис. 107), устанавливалась интенсивность проницаемости водорода при данных значениях электродных потенциалов (рис. 108). Как видно, корреляция полученных зависимостей хорошая, что может быть существенным подтверждением преобладающей роли водородного охрупчивания в процессе коррозионного растрескивания мартенситной стали типа 410. На кривой проницаемость — потенциал различаются район усиленной проницаемости водорода с увеличением катодной поляризации; район потенциалов, при которых происходит катодная защита, и проницаемости водорода не наблюдается, и анодная область, включающая и потенциал коррозии, в которой локализуется растворение и усиливается проницаемость водорода. Как видно, уровень прочности стали и характер исследованных микроструктур не оказывает влияния на изучаемые зависимости.

Полученные авторами [362] зависимости σ — τ при анодных, катодных потенциалах и потенциале коррозии также подтверждают, что водородное охрупчивание — ведущий фактор при растрескивании мартенситной стали в хлоридном растворе. В общем случае развитие трещин в металле вследствие анодного растворения и водородного охрупчивания можно представить схематически (рис. 109) [452]. В первом случае следует отметить, что катодная часть процесса не имеет какого-нибудь влияния на механизм распространения трещины, поскольку деполяризация происходит на

Марка стали	Содержание						
	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr
HY-80	0,140	0,300	0,010	0,014	0,260	2,61	1,56
HY-130 (T)	0,105	0,780	0,007	0,004	0,230	5,01	0,55
12Ni	0,023	0,088	0,004	0,008	0,094	12,1	5,21
18Ni	0,016	0,042	0,001	0,013	0,062	17,4	—

поверхности металла вне вершины трещины (рис. 109, а). Во втором случае фактором, контролирующим рост срешины, является абсорбция атомов водорода металлом в катодных областях с последующим инициированием хрупкого водородного разрушения (рис. 109, б).

Браун [275], Лекие и Логинов [354] считают, что коррозионное растрескивание в низкотемпературных хлоридных растворах может происходить в результате водородного охрупчивания только высокопрочных сталей, имеющих предел текучести выше 105 — 122 кг/мм². Такой вывод сделан на основании результатов испыта-

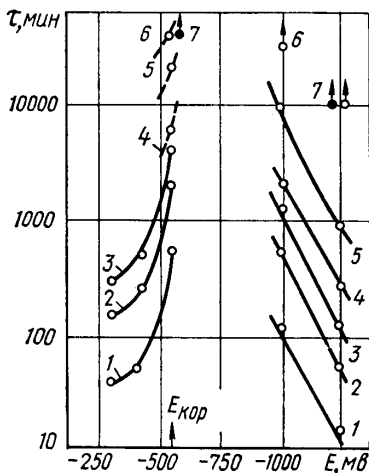


Рис. 107. Зависимость длительной прочности образцов из сталей 410 (1—6) и 430 (7) в 3%-ном растворе NaCl с добавкой ионов серы (25° С) от значений электродных потенциалов:

1 — $\sigma_{0,2} = 157,5$ кг/мм²; 2 — $\sigma_{0,2} = 147$ кг/мм²; 3 — $\sigma_{0,2} = 126$ кг/мм²; 4 — $\sigma_{0,2} = 112$ кг/мм²; 5 — $\sigma_{0,2} = 91,5$ кг/мм²; 6 — $\sigma_{0,2} = 84$ кг/мм²; 7 — $\sigma_{0,2} = 42$ кг/мм².

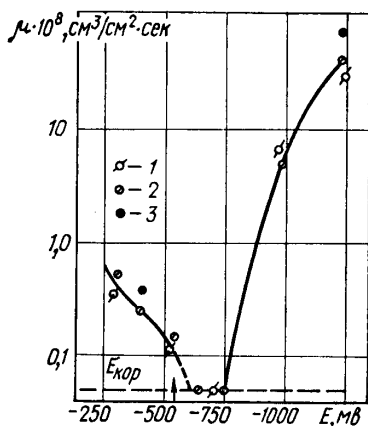


Рис. 108. Зависимость интенсивности проницаемости водорода через металлические мембраны от значений электродных потенциалов в 3%-ном растворе NaCl с добавкой ионов серы (25° С):

1 — сталь 410, $\sigma_B = 187,5$ кг/мм²; 2 — сталь 410, $\sigma_B = 97,5$ кг/мм²; 3 — сталь 430, $\sigma_B = 42$ кг/мм².

элементов, %						$\sigma_{0,2}$ кг/мм ²	δ , %	ψ , %
Mo	Co	V	Ti	Al	N			
0,46	—	0,01	0,005	0,048	—	62,2	26,0	74,6
0,55	—	0,52	—	0,019	0,011	94,5	20,0	71,1
2,86	—	—	0,240	0,380	0,009	123,2	15,5	60,4
4,84	8,06	—	0,420	0,064	0,008	176,4	9,8	46,5

ний образцов с предварительно созданной усталостной трещиной из мартенситных и мартенситостареющих сталей при катодной поляризации и в условиях стационарного электродного потенциала. На рис. 110 показана зависимость порогового напряжения для сталей типа НУ-130 (Т) и мартенситостареющей 12Ni (табл. 34) от предела текучести и условий испытания [354].

Как видно из рис. 110, катодная поляризация ($E = -1,2 \div -1,4$ в) уменьшает на несколько десятков процентов уровень пороговых напряжений, независимо от химического состава стали и механических характеристик, при условии, что $\sigma_{0,2} \approx 105$ кг/мм². Сталь НУ-80 с пониженными прочностными характеристиками оказалась не склонной к коррозионному растрескиванию даже в опытах на образцах с усталостными трещинами и катодной поляризацией до $-1,4$ в.

Уместно заметить, что более агрессивным раствором оказалась естественная морская вода. Следовательно, этот факт необходимо учитывать при лабораторных испытаниях. Данные стали не пока-

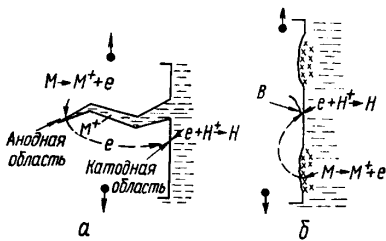


Рис. 109. Схематическое изображение процесса коррозионного растрескивания металла путем локального анодного растворения (а) и в результате водородного охрупчивания (б).

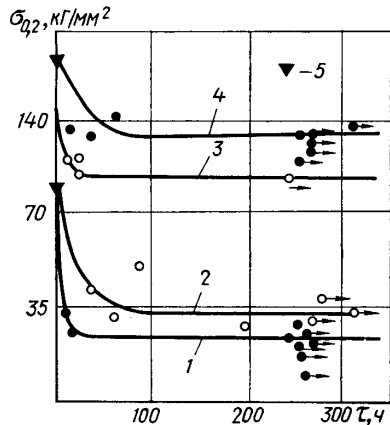


Рис. 110. Зависимость длительной прочности мартенситостареющей стали 12Ni (1, 2) и стали НУ-130 (Т) (3, 4) в натуральной морской воде: 1, 3 — катодная поляризация; 2, 4 — без катодной поляризации; 5 — разрушение в воздухе.

зывали чувствительности к коррозионному растрескиванию, если опыты проводили на образцах без остроконечных концентраторов даже при напряжениях выше $\sigma_{0,2}$ (в морской воде и морской атмо-

сфере). Аналогичные результаты получены также авторами работы [348] при испытании мартенситостареющей стали 18Ni с $\sigma_{0,2}$, равным 126 и 140 кг/мм^2 . U-образные образцы не подвергались растрескиванию в морской воде в течение трехлетней выдержки, тогда как на прямоугольных образцах с усталостной трещиной, нагруженных консольным изгибом, проявлялась склонность к развитию трещины, хотя уровни K_{Isc} для стали после примененных видов термообработки довольно высокие. Для стали с $\sigma_{0,2} = 126 \text{ кг/мм}^2$ $K_{Isc} = 455 \text{ кг/мм}^{3/2}$, а с $\sigma_{0,2} = 140 \text{ кг/мм}^2$ $K_{Isc} = 332 \text{ кг/мм}^{3/2}$. Катодная защита наблюдается только на образцах без трещины, но при значительной катодной поляризации (до $-0,85 \text{ в}$) проявляется их высокая чувствительность к водородному охрупчиванию. Наличие усталостных трещин вызывает значительное снижение уровня K_{Isc} при любом значении катодных потенциалов. Сварка мартенситостареющей стали 18Ni весьма неблагоприятно сказывается на стойкости образцов против коррозионного растрескивания в морской воде, о чем более подробно говорится в соответствующем разделе монографии. Это еще раз подчеркивает необходимость испытаний высокопрочных сталей на трещиностойкость в условиях максимально приближенных к натурным, так как традиционные опыты на коррозионное растрескивание не дают возможности реально оценить служебные характеристики металла.

В исследованиях [322], выполненных на фольге толщиной 0,05 мм, полученной прокаткой из мартенситостареющей стали 18Ni ($\sigma_{0,2} = 188 \text{ кг/мм}^2$), была установлена склонность данного материала к коррозионному растрескиванию в хлоридном растворе (0,6-н. NaCl), рН которого повышен добавкой NaOH до 9,4—13. Полное покрытие стали защитной окисной пленкой происходит при рН 11,5 и соответствует электродному потенциалу -400 мв . Эти значения рН и E соответствуют на диаграмме Пурбе для данной стали пассивному состоянию, когда на ее поверхности образуется пленка Fe_3O_4 . В интервале рН 10 ÷ 12 имеет место неполная пассивация поверхности, при которой создаются условия для интенсивной локальной коррозии незапассивированных мест поверхности. Поэтому авторы [322] считают, что в описанных условиях механизм коррозионного растрескивания, по крайней мере зарождение трещин в тонких фольгах, происходит вследствие локальной электрохимической коррозии.

Сейчас нельзя на основании имеющихся данных категорично утверждать, что коррозионное растрескивание мартенситных сталей в хлоридных растворах при комнатных температурах вызывается водородным охрупчиванием. Результаты, противоречащие этому утверждению, получены при исследовании Сиретом коррозионного растрескивания мартенситостареющей стали 18% Ni (250) (0,018% C, 0,04% Si, 0,04% Mn, 0,008% S, 0,004% P, 0,06% Al, 0,40% Ti, 0,003% B, 4,46% Mo, 7,92% Co, 19,22% Ni, 0,01% Zr, 0,003% Ca) в 3,5%-ном растворе NaCl [428]. Поскольку мартенситные стали весьма чувствительны к наличию надрезов на поверхности, а также с

целью имитации зародившейся трещины в стали образцы для испытаний применяли с предварительно наведенными устойчивыми трещинами. Для создания условий, более приближенных к условиям плоской деформации, на образцах размерами $9,5 \times 12 \times 155$ мм выполнены боковые надрезы глубиной 1,6 мм (см. табл. 1, 3-й тип образцов). Нагрузку увеличивали с постоянной скоростью, при этом скорость увеличения коэффициента интенсивности напряжений составляла $3,2 \cdot 10^{-2} (\pm 0,67) \text{ кг/мм}^{3/2}$.

Для определения влияния водородного охрупчивания и анодного локального растворения на процесс коррозионного растрескивания мартенситостареющей стали опыты выполнены в потенциостатических режимах (рис. 111, 112), а также определено влияние поляризации на рН в вершине трещины и фрактографическое изучение поверхности развивающейся трещины. Особое внимание в этих исследованиях уделено участкам, примыкающим непосредственно к вершине трещины.

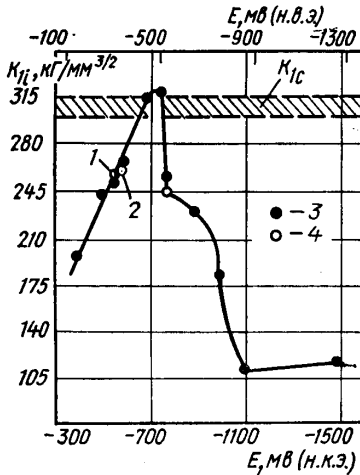


Рис. 111. Зависимость трещиноустойчивости мартенситостареющей стали 18% Ni (250) в 3,5%-ном растворе NaCl от значения электродного потенциала при испытаниях с медленным увеличением нагрузки: 1 — потенциал свободной коррозии; 2 — потенциал коррозии, удаление окисной пленки; 3 — потенциостатический режим; 4 — соединение образца с протектором из алюминиевого сплава 5083.

Минимальная стойкость отмечена в области катодной поляризации при значениях электрод-

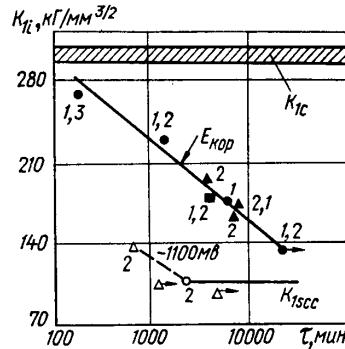


Рис. 112. Длительная коррозионная стойкость образцов с искусственными трещинами из мартенситостареющей стали 18% Ni (250) в 3,5%-ном растворе NaCl при потенциале коррозии и катодной поляризации (-1100 мв).

ных потенциалов отрицательнее -1100 мв. Полученные результаты при скорости деформации образцов $3,2 \cdot 10^{-2} (\pm 0,67) \text{ кг/мм}^{3/2}$ хорошо коррелируют с результатами экспериментов на длительную прочность в условиях статической нагрузки — условный пороговый коэффициент интенсивности напряжений в обоих случаях равен $108,5 \text{ кг/мм}^{3/2}$ (см. рис. 111, 112). В интервале электродных потенциалов отрицательнее потенциала коррозии и до -750 мв отмечается защитное влияние поляризации,

хотя при $E = -750$ мв, когда наблюдается максимальная стойкость, металлографическими исследованиями выявлены мелкие трещины в образцах. Это свидетельствует о невозможности полной защиты данной стали от хлоридного растрескивания при столь высоких значениях коэффициентов интенсивности напряжений. Следовательно, для определения длительной прочности мартенситостареющей стали необходимо проводить долговременные испытания с обязательным металлографическим анализом вершины усталостной трещины.

В опытах получено три типа развития трещин: в плоскости усталостной трещины (1), а также под углом 60° (2) и 90° (3) к этой плоскости. В последнем случае ориентация развития трещины обуславливалась расположением строчечных включений, образовавшихся при прокатке металла.

При потенциалах, более благородных, чем -600 мв, и более отрицательных, чем -800 мв, доминируют трещины 2-го типа. В интервале от -600 до -800 мв встречаются 1-й и 2-й типы развития трещин (на кривых рис. 112 указано цифрами тип развития трещины). В интервале анодных потенциалов быстро образуется окисная пленка, в составе которой содержится меньшее количество Fe, Ni и Co, чем в основном металле. В зависимости от уровня K_{II} изменяется продолжительность периода, до которого не происходит рост «хрупкой» трещины. В условиях свободной коррозии продолжительность этого инкубационного времени составляет от 0,6 ч при высоких уровнях K_{II} до нескольких дней при низких уровнях K_{II} . В образцах, поляризованных при -1100 мв, даже при уровнях K_{II} , незначительно превышающих K_{Isc} , отсутствует инкубационный период — трещина развивается непосредственно после нагружения.

Вопрос о возможности водородного охрупчивания стали при потенциале коррозии, по мнению автора [428], не выяснен. Если в случае катодной поляризации подтверждением водородного охрупчивания может быть фрактография поверхностей излома, имеющая характерный квазискольный вид, то при потенциале коррозии излом почти такой же, как и при анодной поляризации до -400 мв — ямочный без каких-либо признаков скола. В данных случаях следует учитывать возможность изменения рельефа поверхности вследствие активной коррозии. Попытка увеличить интенсивность наводороживания металла добавкой арсенида (4 мг $NaAsO_2$ на 1 л 3,5%-ного раствора $NaCl$), тормозящего стадию молизации водорода, не изменила стойкости образцов при испытаниях без внешней поляризации, что может быть еще одним фактом, хотя и не бесспорным, отражающим малую роль водородного охрупчивания при потенциале коррозии. Даже несмотря на снижение рН в трещине до 4,5, как установлено автором [428], существует малая вероятность выделения водорода в этих условиях. С учетом эффекта перенапряжения и снижения рН в трещине выделение ионов водорода можно ожидать при потенциале -507 мв. Вероятность такой разности потенциалов между вершиной трещины и поверхностью образца в ус-

ловиях свободной коррозии, когда $E_{кор} \approx -400$ мв, ставится под сомнение автором [428]. Следует указать по данному поводу, что в работе Франсе и Грина [308] экспериментально доказано, что столь высокий градиент потенциалов существует в щелях при потенциостатической анодной поляризации нержавеющей стали.

На основании полученных данных Сирет утверждает, что при потенциалах, более благородных, чем -600 мв, коррозионное растрескивание вызывается исключительно локальным анодным растворением; в интервале от -600 мв до -800 мв некоторое влияние оказывает водородное охрупчивание; при потенциалах, более отрицательных, чем -800 мв, доминирующим фактором является водородное охрупчивание. Превалирующий путь развития трещин — границы бывших аустенитных зерен. Однако эти результаты не могут быть обоснованием механизма коррозионного растрескивания высокопрочных сталей в растворах хлоридов по следующим соображениям.

Автор [428] недостаточно корректно проводил определение рН и величины потенциала в вершине трещины с целью расчета возможности выделения водорода (по формуле $E_{H_2} = -0,059pH - 0,0295 \lg p_{H_2}$). Также экспериментально не проверено, выделяется ли водород в указанных условиях. Поэтому результаты работы [369] служат весомым контраргументом. Как указано выше, Трояно с соавторами [369] установил хорошую корреляцию стойкости образцов и интенсивности выделения водорода при различных значениях электродных потенциалов (см. рис. 107, 108). Поскольку в условиях протекания коррозионного процесса без внешней поляризации наблюдается достаточно высокая интенсивность выделения водорода, большинство исследователей при объяснении механизма коррозионного растрескивания используют гипотезу водородного охрупчивания. На такой позиции стоят, в частности, Гайден и Флорин [326], исследовавшие влияние вида нагружения на стойкость мартенситостареющей стали 18 Ni (280) (0,03% С, 18,4% Ni, 9,0% Со, 4,6% Мо, 0,10% Al, 0,61% Ti) в синтетической морской воде.

Авторы [326] использовали пять видов нагружения образцов:

- 1) консольный изгиб образцов прямоугольного сечения с предварительно созданными трещинами, что позволяло приблизиться к объемно-напряженному состоянию металла в плоскости остроконечного дефекта;
- 2) плоскодеформированное состояние без наличия остроконечных трещин, которое достигали изгибом образцов шириной 82 мм и толщиной 12 мм с концентратором радиусом 25,4 мм в центральной части;
- 3) плосконапряженное состояние металла, создаваемое на аналогичных образцах с уменьшенной шириной, что давало соотношение ширины к толщине 1,5;
- 4) одноосное растяжение на круглых образцах диаметром 4,5 мм;
- 5) закручивание образцов диаметром 6,3 мм (в данных опытах коррозионного растрескивания образцов не достигали).

Минимальное сопротивление разрушению под воздействием 3,5%-ного раствора NaCl, как и следовало ожидать, показали образцы с предварительно созданной усталостной трещиной, что можно объяснить отсутствием либо значительным сокращением продолжительности инкубационного периода (рис. 113).

Пороговое значение коэффициента интенсивности напряжений в данных опытах снижается по сравнению с определяемым в воз-

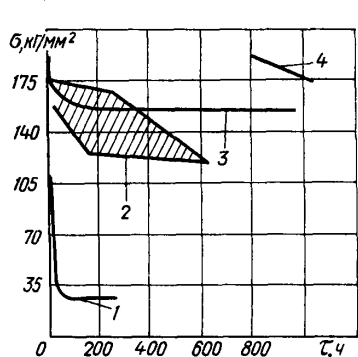


Рис. 113. Влияние вида нагружения (напряженного состояния металла) на длительную коррозионную прочность в синтетической морской воде:

1 — плоскодеформированное состояние (образцы с искусственной усталостной трещиной); 2 — плоскодеформированное состояние (образцы с концентраторами и без него, нагрузка консольным изгибом); 3 — одноосное растяжение; 4 — плосконапряженное состояние (нагрузка образцов малых габаритов изгибом).

духе K_1 с 210 до 49 $\text{кг}/\text{мм}^{3/2}$. Для сравнения влияния различных видов напряженного состояния на чувствительность стали 18Ni (280) к коррозионному растрескиванию все графики на рис. 113 переведены в координаты $\sigma - t$. При этом для образцов с усталостной трещиной перерасчет проведен по номинальному растягивающему напряжению в основании усталостной трещины без учета эффекта концентрации напряжений. Результаты, представленные на рис. 113, лучше всего объясняются на основании гипотезы водородного охрупчивания. Опыты на образцах, в которых реализуется плосконапряженное состояние материала (см. рис. 113, кривая 4), показали, что растягивающие напряжения в поверхностных слоях металла не являются доминирующим фактором, так как в противном случае стойкость этих образцов должна быть сравнимой со стойкостью образцов,

испытываемых при статическом растяжении (см. рис. 113, кривая 3). В полученных результатах стойкость последних на несколько порядков ниже. Такое различие трудно объяснить с позиций механизма локального анодного растворения, ибо продолжительность процесса коррозионного растрескивания в данном случае зависела бы преимущественно от уровня напряжений в поверхностных слоях образцов. Интенсивность водородного охрупчивания не контролируется напряженным состоянием металла в поверхностных слоях, а главным образом концентрацией водорода в областях трехосных напряжений. Такие условия создаются прежде всего в образцах 1-го и 2-го типов (см. рис. 113, кривые 1 и 2).

[234]. Плотности тока для достижения таких скоростей должны быть выше на 6—7 порядков, чем при обычных скоростях коррозии. Созданием в вершине трещины условий для выделения водорода, в результате чего снижается рН раствора и происходит дальнейшее наводороживание зон предразрушения, можно объяснить скачкообразный характер и высокие скорости развития трещины.

Опыты, выполненные на закаленных сталях 40X и 4X13, позволили объяснить некоторые аспекты процесса коррозионного растрескивания мартенситных сталей в 3%-ном растворе NaCl при комнатной температуре [234]. Образцы под напряжением либо ненагруженные выдерживали в 3%-ном растворе NaCl, затем испытывали на склонность к коррозионному растрескиванию. После предварительной выдержки ненапряженных образцов из стали 40X в электролите (24 ч) при потенциале коррозии, а также после 15-минутной анодной поляризации при потенциале —300 мВ время до растрескивания уменьшается примерно в десять раз при изменении уровня напряжений от 190 до 110 кг/мм². Нагрев образцов для десорбции водорода в течение 5 ч при температуре не более 120° С восстанавливает стойкость образцов почти до исходной. Такая же стойкость отмечается у образцов, подвергнутых только нагреву при 120° С (5 ч), но не выдержанных предварительно в растворе.

На образцах-пластинах (толщина 2 мм) из стали 4X13 (*HRC* = 52) с центральной трещиной определялась скорость развития трещины в условиях поляризации и свободной коррозии под воздействием 3%-ного раствора NaCl. При потенциале коррозии скорость роста трещины минимальная, смещение электродного потенциала в анодную сторону вызывает увеличение скорости роста трещины, а из вершины трещины наблюдается выделение водорода. При катодной поляризации скорость развития трещины возрастает лишь при смещении потенциала от $E_{кор}$ почти на 400 мВ, одновременно из вершины трещины интенсифицируется выделение водорода.

Катодная защита стали 4X13 от коррозионного растрескивания наблюдается в довольно широком интервале катодных потенциалов. При незначительном смещении потенциала в катодную сторону, когда скорость анодного растворения резко уменьшается, а выделение водорода еще термодинамически невозможно, сталь проявляет стойкость против коррозионного растрескивания.

Как указывалось, данные о влиянии катодной либо анодной поляризации на стойкость образцов недостаточны для объяснения механизма коррозионного растрескивания сталей в хлоридных средах. Кислотность в вершине трещины при критической глубине не изменяется даже при колебаниях рН раствора над поверхностью металла от 10 до 2 [259, 275, 276] и даже при анодной поляризации [275, 276], т. е. имеются условия для восстановления водорода в вершине трещины независимо от рН раствора на поверхности и ее поляризации. Это убедительно подтверждают результаты определения стойкости образцов из стали 410 в 3%-ном растворе NaCl, проведенные в потенциостатических режимах (см. рис. 107), и установле-

ния проницаемости водорода через мембраны из данной стали в потенциостатических условиях. Полученную корреляцию склонности стали к коррозионному растрескиванию с выделением водорода можно объяснить с позиций водородной гипотезы растрескивания.

В дополнение следует сказать, что Браун [276] испытал большое количество высокопрочных сталей в нейтральном 3,5%-ном растворе NaCl в широком интервале электродных потенциалов и определил, что при всех потенциалах условия в вершине трещины благоприятные для восстановления водорода. Высокая чувствительность пластинок мартенсита к коррозионному растрескиванию под воздействием выделяющегося водорода установлена при исследовании нестабильных структур аустенитных сталей, а в случае полностью мартенситной структуры этот фактор служит ведущим в коррозионном растрескивании.

Таблица 35

Режим термической обработки и прочностные свойства исследуемых сталей

Марка стали	Термическая обработка	σ_B , кг/мм ²	$\sigma_{0,2}$, кг/мм ²
1X17H2	Закалка 1050° С, масло, отпуск 300° С, 2 ч;	129—131	97—116
	то же, отпуск 450° С, 2 ч;	132—134	120—122
	то же, отпуск 650° С, 2 ч	85—94	66—76
07X16H4Б	Закалка 1050° С, масло, отпуск 300° С, 2 ч;	126—128	114—118
	то же, отпуск 650° С, 2 ч	101—102	82—88
02Н12Х5М3	Закалка 950° С, масло, старение 550° С, 4 ч;	119	114
	то же, старение 650° С, 4 ч	95	70
М1Н5М3	Закалка 1050° С, масло, отпуск 300° С, 2 ч;	103	37
	то же, отпуск 760° С, 1,5 ч и отпуск 630° С, 2 ч	98	64

Примечание. Во всех случаях охлаждение после отпуска (старения) производилось на воздухе.

Проанализированные исследования выполнены при комнатных температурах, поскольку, как было сказано, преследовались конкретные задачи. Но сейчас высокопрочные стали начинают исследоваться с целью использования в качестве оболочек и других деталей различного целевого назначения, в том числе и работающих при высоких температурах.

С учетом приведенных данных для полной характеристики работоспособности высокопрочных сталей в хлоридных средах необходимо проводить комплексное исследование их коррозионно-механической прочности. На наш взгляд, для материала конструкции, предназначенных для работы при повышенной температуре (в условиях, при которых отсутствуют коррозионно-усталостные повреждения), следует определять: электрохимические характеристики стали в условиях максимально приближенных к эксплуатационным, стойкость металла под воздействием концентрированного хлоридного раствора, пороговые уровни напряжений в растворах низкой концентрации при температурах, соответствующих эксплуатационным. Последняя серия экспериментов должна включать опыты на образцах с созданными усталостными трещинами с целью установ-

ления трещиностойкости металла. Необходимо также проводить опыты на гладких образцах с периодической сменой рабочих параметров, что имитирует теплосмены оборудования и позволяет оценить склонность стали к зарождению трещин при изменяющихся условиях пассивации и напряженности. Такая комплексная оценка некоторых марок мартенситных сталей позволила установить оптимальный вид термообработки и химический состав стали, предназначенной для некоторых деталей энергомашиностроения. При этом данная сталь обладает более высокими прочностными характеристиками по сравнению с традиционными марками сталей энергомашиностроения [11, 141].

Исследования проведены авторами монографии с сотрудниками на хромоникелевых мартенситных сталях 1X17H2 (0,13% С, 0,49% Si, 0,52% Mn, 17,17% Cr, 1,75% Ni, 0,05% Cu, 0,009% S, 0,012% P) и 07X16H4Б (0,1% С, 0,39% Si, 0,4% Mn, 15,67% Cr, 4,2% Ni, 0,24% Nb, 0,22% Cu, 0,01% S, 0,013% P), а также мартенситостареющей стали 02H12X5M3 (0,03% С, 0,14% Si, 0,16% Mn, 5% Cr, 11,5% Ni, 3,36% Mo) (табл. 35). Дополнительно испытывалась аустенитно-мартенситная сталь X17H5M3.

В кипящем 42%-ном растворе $MgCl_2$ наибольшую стойкость против коррозионного растрескивания показали мартенситные стали после закалки и высокого отпуска при $650^\circ C$ (рис. 114).

Пороговое напряжение ($\sigma_{\text{порог}}$) для стали 1X17H2 в высокоотпущенном состоянии составляет 50 кг/мм^2 , что соответствует $0,65 \sigma_{0,2}$ материала. Сталь 07X16H4Б после высокого отпуска не разрушается в концентрированном хлоридном растворе при напряжениях ниже $\sigma_{0,2}$. У образцов из высокоотпущенных сталей, подвергнутых дополнительному нагреву при $400^\circ C$ продолжительностью 2500 ч (что должно частично привести структуру металла в состояние, соответствующее продолжительной эксплуатации в теплосиловых агрегатах), $\sigma_{\text{порог}}$ практически не снижается, а для стали 1X17H2 оно даже превышает значения, полученные на металле исходного состояния. Это, вероятно, вызывается дополнительным распадом твердого раствора и выпадением вторичных карбидов. Пороговые напряжения у сталей в низкоотпущенном состоянии ($300^\circ C$) существенно ниже и составляют для стали 1X17H2 40 кг/мм^2 ($0,35 \sigma_{0,2}$), а для стали 07X16H4Б — 64 кг/мм^2 ($0,55 \sigma_{0,2}$), т. е. приблизительно в 1,5 раза выше, чем для стали 1X17H2. Мартенситостареющая сталь 02H12X5M3 после закалки и высокотемпературного старения при $550^\circ C$ имеет весьма высокий уровень порогового напряжения — 104 кг/мм^2 ($0,9 \sigma_{0,2}$). Дополнительный нагрев при $400^\circ C$ снижает $\sigma_{\text{порог}}$ до 93 кг/мм^2 .

Следовательно, максимальную стойкость в хлоридном растворе высокой концентрации показала мартенситная сталь 07X16H4Б в высокоотпущенном состоянии. Аналогичные зависимости получены при определении трещиностойкости сталей в кипящем 0,5%-ном растворе NaCl на образцах прямоугольного сечения ($16,5 \times 20 \times 220 \text{ мм}$), нагружаемых консольным изгибом [141]. В этой серии

опытов наименьшее значение условных уровней пороговых коэффициентов интенсивности напряжений (K_{Isc}) также отмечено для мартенситных сталей в низкоотпущенном состоянии (рис. 115). Для стали 1X17H2 $K_{Isc} = 275 \text{ кг/мм}^{3/2}$, сталь 07X16H4Б в низкоотпущенном состоянии имеет более высокое значение $K_{Isc} = 440 \text{ кг/мм}^{3/2}$. В высокоотпущенном состоянии K_{Isc} для стали

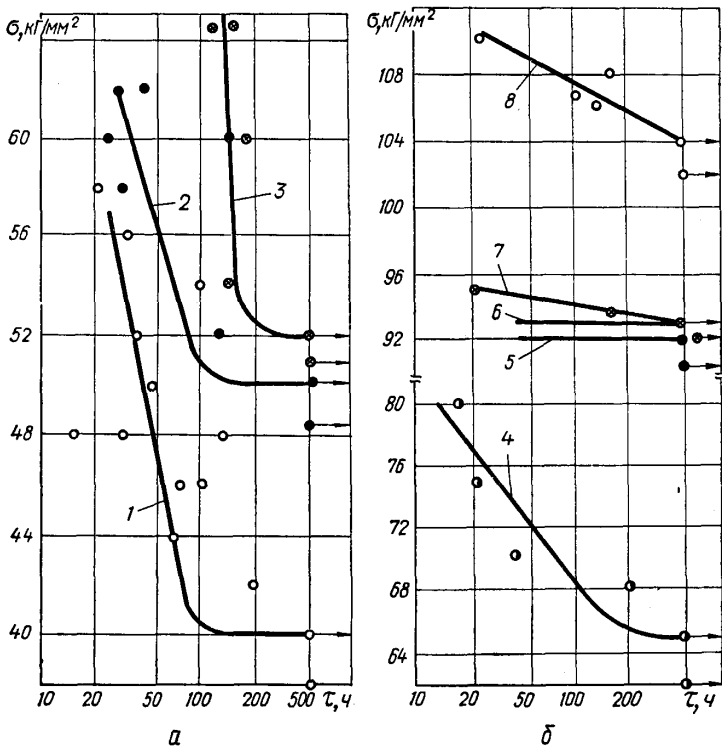


Рис. 114. Кривые коррозионного растрескивания образцов из высоколегированных мартенситных сталей 1X17H2 (а) и 07X16H4Б, 02Н12Х5М3 (б), испытанных в кипящем 42%-ном растворе MgCl_2 : 1 и 2 — сталь 1X17H2, отпуск 300 и 650° С соответственно; 3 — сталь 1X17H2, отпуск 650° С, дополнительный нагрев при 400° С, 2500 ч; 4 — сталь 07X16H4Б, отпуск 300° С; 5 — сталь 07X16H4Б, отпуск 650° С и дополнительный нагрев при 400° С, 2500 ч; 6 — сталь 07X16H4Б, отпуск 650° С; 7 — сталь 02Н12Х5М3, старение 550° С и дополнительный нагрев при 400° С, 2500 ч; 8 — сталь 02Н12Х5М3, старение 550° С.

1X17H2 превышает $350 \text{ кг/мм}^{3/2}$, а для стали 07X16H4Б поднимается до $460 \text{ кг/мм}^{3/2}$, что при пересчете на номинальные разрушающие напряжения дает $1,3 \sigma_{0,2}$ для стали 07X16H4Б и $0,9 \sigma_{0,2}$ для стали 1X17H2. Более чувствительной к наличию на поверхности трещиноподобных дефектов оказалась мартенситостареющая сталь 02Н12Х5М3 — $K_{Isc} = 165 \text{ кг/мм}^{3/2}$, а характер кривых указывает на то, что с продолжением испытаний значение K_{Isc} может

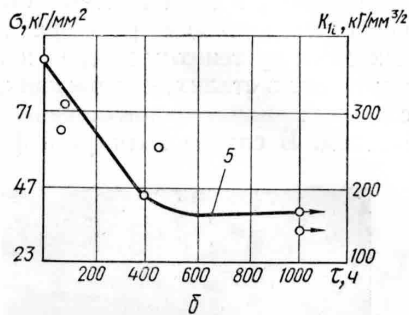
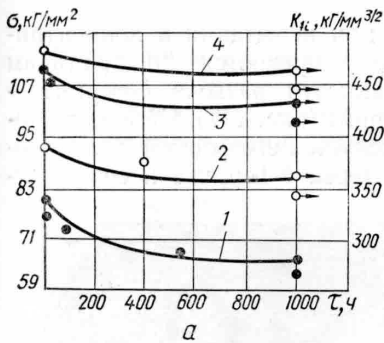


Рис. 115. Зависимость времени до разрушения образцов с усталостной трещиной из мартенситных сталей 1X17H2 и 07X16H4Б (а) и мартенситостареющей стали 02Н12Х5М3 (б), испытанных в кипящем 0,5%-ном растворе NaCl, от величин приложенных напряжений:

1 — сталь 1X17H2, отпуск 300° С; 2 — то же, отпуск 650° С; 3 — сталь — 07X16H4Б, отпуск 300° С; 4 — то же, отпуск 650° С; 5 — сталь 02Н12Х5М3, старение при 550° С.

снижаться. Развитие коррозионных трещин в образцах с исходными усталостными трещинами происходило либо в плоскости последней, либо с двойным разветвлением от ее основания по типу 1 и 2. Исключение составляет низкоотпущенная сталь 1X17H2, в которой распространение трещины происходит ступенями с горизонтальными участками значительной продолжительности — по типу 3 (см. рис. 116). Это обусловлено текстурой деформации проката, в результате которой δ-феррит приобретает вытянутую форму. Развитие трещины в матрице происходит весьма интенсивно, однако δ-феррит представляет барьер на ее пути, в результате чего трещина продолжительное время развивается параллельно зернам δ-феррита. Концентрация напряжений в вершине трещины снижается, что должно уменьшить скорость ее развития.



Рис. 116. Коррозионная трещина в стали 1X17H2, развившаяся после испытаний образца с искусственной усталостной трещиной в кипящем 0,5%-ном растворе NaCl.

Трещины в мартенситных сталях при испытании в концентрированном кипящем растворе $MgCl_2$ развиваются по границам исходных аустенитных зерен и поверхности раздела δ -феррит — мартенсит в сталях, содержащих δ -феррит (рис. 117). Стойкость последних в значительной степени определяется его формой и расположением. В случае вытянутой формы зерен δ -феррита и соответ-

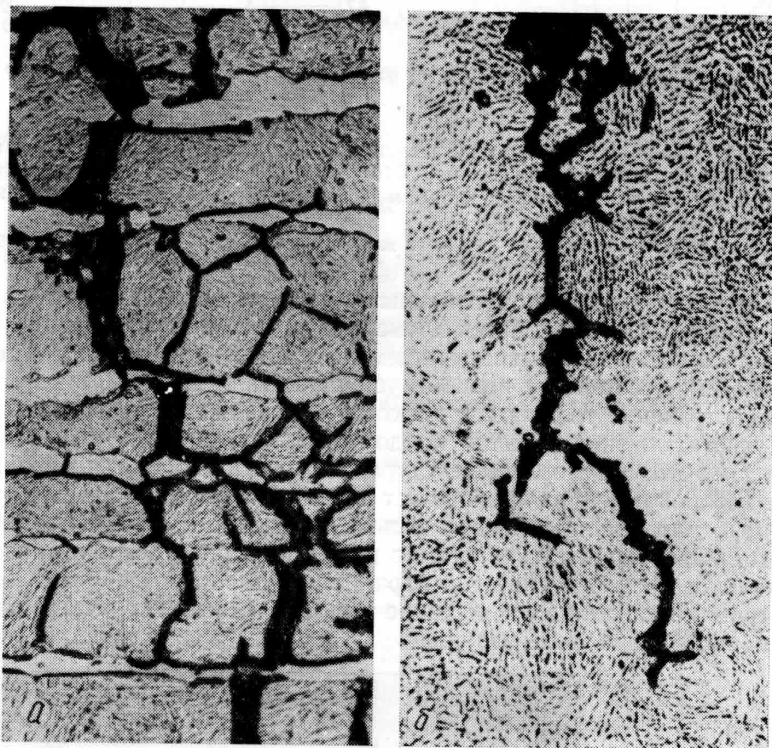


Рис. 117. Коррозионные трещины в мартенситных низкоотпущенных сталях 1X17H2 (а) и 07X16H4Б (б) (кипящий 42%-ный раствор $MgCl_2$,) ($\times 600$).

вующем его ориентировании относительно приложенного напряжения можно ожидать повышения или снижения стойкости образцов (эффект текстуры деформации).

Для получения данных о возможности использования высоколегированных высокопрочных мартенситных сталей в качестве корпусного материала оболочек высокотемпературных установок или при работе с периодическим изменением рабочих параметров авторами данной монографии выполнена серия экспериментов с программируемым изменением рабочих параметров (рис. 118). Среда — 0,5%-ный раствор $NaCl$. Максимальная температура раствора достигала $350^\circ C$. Зависимости $\sigma_{max} - \tau$ ($P_{max} - \tau$) показывают, что все ис-

следованные стали проявляют тенденцию к коррозионно-механическому разрушению в данных условиях испытаний (рис. 119). В условиях постоянной температуры испытаний (350°C) и статического нагружения образцов при значении растягивающих напря-

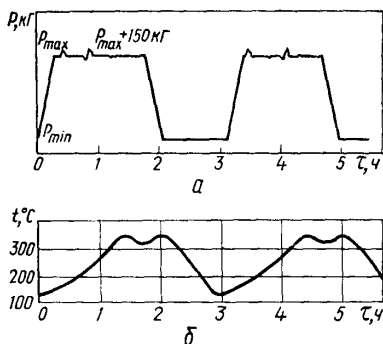


Рис. 118. Диаграммы изменения усилия растяжения (а) и температуры (б) в опытах на установке УИП-6.

жений, соответствующих максимальным напряжениям, достигаемым в опытах с программируемым изменением параметров, растрескиванию образцов из высокоотпущенных сталей не происходило. Как и в предыдущих опытах, в условиях периодических изменений параметров, минимальную стойкость показали низкоотпущенные стали (см. рис. 119). Высокий отпуск повышает условный предел длительной коррозионной прочности сталей 07X16H4B, X17H5M3 и 02H12X5M3 соответственно на 32; 12 и 10 кг/мм^2 . Наклон кривых на графиках дает основание утверждать, что продолжительность испытаний до нескольких тысяч часов вызовет снижение предельного уровня напряжений всего на несколько килограмм на квадратный миллиметр.

Электрохимические условия, при которых возникают локальные коррозионные повреждения в исследованных мартенситных сталях, примерно одинаковые — необходимо смещение электродного потенциала на 100—200 мВ

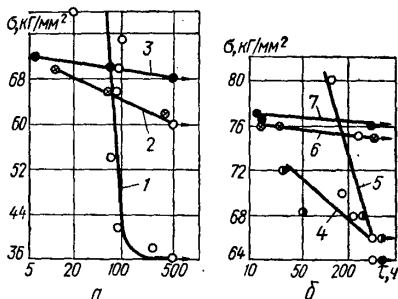


Рис. 119. Зависимости $\sigma_{\text{max}} - \tau$ при испытании мартенситных сталей 07X16H4B, 1X17H2 (а) и X17H5M3, 02H12X5M3 (б) на установке УИП-6 в 0,5%-ном растворе NaCl:

1 — сталь 07X16H4B, отпуск при 300°C ; 2 — сталь 1X17H2, отпуск при 650°C ; 3 — сталь 07X16H4B, отпуск при 650°C ; 4 — сталь X17H5M3, отпуск при 300°C ; 5 — сталь 02H12X5M3, старение при 550°C ; 6 — сталь X17H5M3, отпуск при 760°C ; 7 — сталь 02H12X5M3, старение при 630°C ; 7 — сталь 02H12X5M3, старение при 650°C .

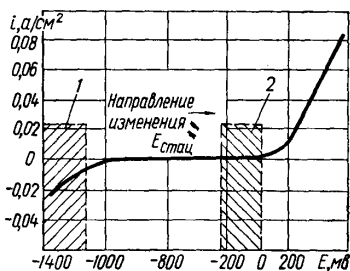


Рис. 120. Потенциостатическая кривая, снятая на стали 07X16H4B (отпуск 650°C) в 0,5%-ном растворе NaCl, 98°C : 1 — зона водородного охрупчивания; 2 — зона локальных коррозионно-механических повреждений.

в анодную сторону от потенциала коррозии (рис. 120). В этом интервале электродных потенциалов на запассивированной стали возникают питтинги, которые могут быть местами иницирования коррозионных трещин при соответствующих рабочих условиях. Катодная поляризация оказывает воздействие преимущественно на низкоуглеродистые мартенситные стали, а ее роль в процессе коррозионно-механического разрушения проявляется при смещении электродного потенциала в катодную сторону от потенциала коррозии на 500—1000 мВ.

3. КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ ФЕРРИТНЫХ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ

Коррозионное растрескивание ферритных нержавеющей сталей в хлоридсодержащих средах исследовано не настолько глубоко, как проблема растрескивания аустенитных нержавеющей сталей, и пока нет четких рекомендаций по использованию этих сталей в промышленности. Довольно подробно данный вопрос освещен в работе [175] и некоторых статьях [271, 294, 369]. В [175] анализируются литературные данные по МКК и коррозионному растрескиванию ферритных нержавеющей сталей после сварки или термообработки при повышенных температурах. Коррозионное растрескивание сталей этого класса наблюдается при особых методах термической обработки либо при определенном химическом составе сплава. Сильное влияние на чувствительность сталей к растрескиванию оказывает содержание Ni. Например, железоникелевые сплавы, содержащие примерно 5% Ni, проявляют склонность к растрескиванию, тогда как некоторые безникелевые промышленные ферритные стали, в том числе сталь 430 и ее модификация с 1% Mo, иммунитетны к коррозионному растрескиванию в кипящих растворах $MgCl_2$ [271]. Аналогичное влияние оказывает добавка Ni в малоуглеродистую сталь. Ферритная нержавеющей сталь, содержащая 17—25% Cr и 5% Mo, является высокостойкой против коррозионного растрескивания в кипящих хлоридных растворах, если в ее состав не входит Ni, Cu или Co. Наличие в химическом составе этой стали около 1,5% Ni вызывает потерю иммунитета (после холодной обработки заготовок), однако уменьшение количества Ni до 1% делает ее стойкой против растрескивания [271]. Стойкость стали с 17—25% Cr достигается при определенном сочетании других легирующих элементов, но она может быть изменена присутствием Ni, Cu и Co. Незначительный сдвиг потенциала к более благородным значениям ускоряет процесс коррозионного растрескивания (аналогичное влияние оказывает анодная поляризация при коррозионном растрескивании мартенситных нержавеющей сталей). Коррозионные трещины в данных сталях транскристаллитные, а процесс коррозионного растрескивания, вероятно, не связан с водородным охрупчиванием.

Г. Л. Шварц и М. М. Кристаль [238] установили, что характер коррозионных трещин в хромистой отожженной стали 2X13 сме-

шанный с преобладанием внутрикristаллитного. Коррозионное растрескивание стали этого типа в высокопрочном состоянии отмечено в воде исследовательского реактора (рН5; 100° С), а в более агрессивных хлоридных растворах она разрушается даже при комнатной температуре [175].

Высокотемпературный отпуск повышает стойкость хромистых сталей против растрескивания в кипящем растворе $MgCl_2$ либо делает их вообще невосприимчивыми к разрушению. Подтверждением этому являются исследования [175], проведенные на сталях X13, 2X13, X13M2C2, X17T, X27T и для сравнения — на X18H10T. В данных экспериментах хромистые стали подвергались коррозионному растрескиванию лишь в условиях напряженно-деформированного состояния на грани чисто механического разрушения. Авторы [175] показали, что повышение рабочих параметров вызывает коррозионное растрескивание хромистых сталей с 13—17% Cr в хлоридсодержащих средах даже при значительно сниженных напряжениях. Стойкость их в значительной мере изменялась в зависимости от режима термообработки. Например, повышение стойкости против растрескивания стали X13M2C2 отмечается после отпуска в интервале 650—780° С (1 ч), нагрев при 850° С (30 мин) приводил к снижению ее стойкости. Деаэрация среды замедляла процесс коррозионного растрескивания хромистых сталей в высокотемпературной воде (250° С, 40 атм) с примесью 365 г/л NaCl, но не предотвращала его.

Значительное повышение стойкости хромистых сталей против хлоридного растрескивания достигается введением Ni (2—7%) при условии, что сняты остаточные напряжения, а в процессе эксплуатации изделий уровень растягивающих напряжений не достигнет предела текучести металла [175]. В предыдущем разделе сообщались результаты испытаний хромистой двухфазной стали 1X17H2 в хлоридных растворах, выполненных авторами данной монографии. Следует отметить, что стали данного класса технологически весьма сложно обрабатывать, так как они проявляют повышенную склонность к различным видам охрупчивания [175].

4. ВЛИЯНИЕ НИКЕЛЯ НА СКЛОННОСТЬ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ К ХЛОРИДНОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ

Малоуглеродистые стали не склонны к коррозионному растрескиванию в хлоридсодержащих средах, но весьма склонны к общей коррозии, что делает их малоэффективными при эксплуатации в данных условиях, так как требуется защита изделий. Для повышения коррозионной стойкости используют рациональное легирование данных сталей, в частности никелем. Однако стали с незначительной добавкой никеля проявляют чувствительность к хлоридному растрескиванию, что представляет опасность при эксплуатации изготовленного из них оборудования в растворах с хлор-ионами.

В работе [394] определена зависимость стойкости малоуглеродистых сталей от содержания никеля (до 6%). Опыты проведены в кипящем 45%-ном растворе $MgCl_2$ с медленным возрастанием растягивающего напряжения. Сталь без никеля не проявляет склонности к коррозионному растрескиванию независимо от вида поляризации, изменяется только скорость общего растворения образца. Добавка только 1% Ni делает сталь чувствительной к коррозионному растрескиванию в хлоридном растворе. При этом коррозионное растрескивание ограничено определенной областью электродных потенциалов. Для стали с 6% Ni эта область от — 550 до 275 мв. При более благородных значениях потенциалов происходит только общая коррозия образцов, при менее благородных — обыкновенный пластический разрыв. Потенциалы коррозии исследованных сталей находятся в интервале от —550 до —350 мв, т. е. с увеличением содержания никеля происходит облагораживание электродных потенциалов и их значения устанавливаются в области «критических значений». Малоуглеродистая сталь имеет потенциал коррозии около —600 мв, т. е. его значение не попадает в указанную область.

Наблюдаемое облагораживание электродных потенциалов сталей с добавкой Ni связывается с образованием поверхностного слоя окисла или с обогащением поверхности атомами Ni [353]. Аналогичный эффект должен происходить также при адсорбции ионов-ингибиторов анодной реакции. Экспериментально не было обнаружено повышенного содержания Ni в поверхностных слоях даже на сталях с содержанием Ni до 18%.

ЩЕЛОЧНОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ СТАЛЕЙ

1. МЕХАНИЗМ ЩЕЛОЧНОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ

Щелочное растрескивание наблюдается в различных отраслях промышленности: на декомпозирах алюминиевых заводов [85, 373], установках нефтехимической промышленности [217] и нефтезаводском оборудовании [245], теплоэнергетическом оборудовании [13, 14, 145, 160, 424], ртутных установках для производства хлора, выпарных чанах, применяемых для концентрирования щелочи [424] и другом оборудовании при воздействии горячих концентрированных растворов щелочей и растягивающих напряжений [12, 205, 206, 217, 315, 324, 344, 357, 373, 403, 433, 434, 459]. Наиболее часто коррозионное растрескивание возникает в сварных конструкциях и в элементах оборудования, подвергнутых деформации. К щелочному растрескиванию склонны углеродистые, низколегированные, аустенитные нержавеющие стали, а также стали высокопрочных мартенситных и ферритных структур.

Поскольку в практике широко используются конструкции из углеродистых и низколегированных сталей, работающие под воздействием щелочных сред, вопросы их разрушения изучены довольно тщательно.

Изучение причин коррозионного растрескивания теплосилового оборудования было начато в 1912 г. [145], а первые сообщения о повреждении элементов котлов вследствие щелочной хрупкости относятся к 1879 г. Строумер и Пар в 1917 г. [176] предположили, что растрескивание котельных сталей может вызываться действием щелочи, образующейся при гидролизе карбоната натрия, присутствующего в котловой воде. Наряду с изучением практических случаев разрушения начинает совершенствоваться техника лабораторных экспериментов, что позволило в 1930 г. [424] сформулировать следующие основные закономерности щелочного растрескивания применительно к теплосиловому оборудованию, изготовление которого производилось из углеродистых сталей:

1) излом, несмотря на пластичность котельной стали, имеет хрупкий характер без каких-либо заметных признаков пластической деформации. Металл вокруг места растрескивания сохраняет прежнюю пластичность. Трещина имеет интеркристаллитный характер;

2) разрушение начинается у зазоров между соприкасающимися поверхностями соединяемых котельных элементов (т. е. в месте концентрирования щелочи) в местах повышенных механических напряжений и обнаруживается по истечении длительного периода времени (десятки тысяч часов). Качество металла практически не влияет на процесс щелочного растрескивания.

В лабораторных условиях коррозионное растрескивание котельных сталей достигалось при напряжениях выше предела пропорциональности и концентрации NaOH более 100 г/л.

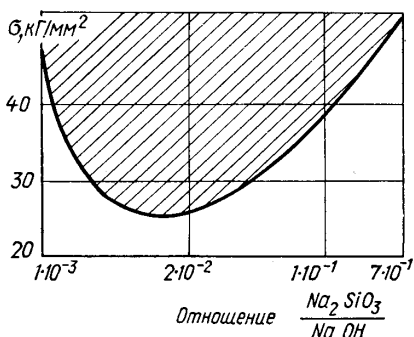


Рис. 121. Область коррозионного растрескивания углеродистых сталей.

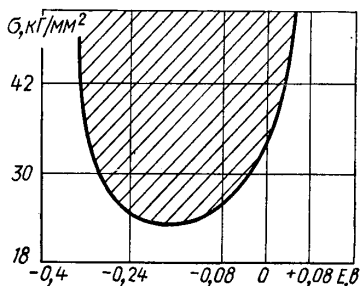


Рис. 122. Зависимость стойкости образцов от наложенного потенциала (штриховкой показана область коррозионного растрескивания).

Статистическая обработка результатов ряда экспериментальных работ [12, 344, 456], проведенная И. Г. Подгорным [176], позволила установить область щелочного растрескивания для углеродистых сталей с учетом напряжения, концентрации NaOH и Na_2SiO_3 (рис. 121, заштрихованная область). Считается, что в щелочном растворе при температурах ниже 80°C коррозионного растрескивания не происходит. Однако в промышленности [434] зафиксирован случай растрескивания трубопровода природного газа в результате воздействия напряжений и продуктов щелочной реакции при температуре 43°C . Разрушение металла наблюдается как в растворе чистого NaOH, так и в растворах, содержащих ряд добавок (Na_2SiO_3 , PbO , Pb_3O_4 , ZnO , KMnO_4 , Al_2O_3 , Cr_2O_3). Некоторые соединения (NaNO_3 , Na_2SO_4 , NaH_2PO_4 , танин, квебрахо, комплексоны [138], H_2O_2) защищают стали от растрескивания. Стойкость сталей увеличивается при повышении содержания в растворе кислорода. Полученные данные позволили прийти к выводу, что процесс щелочного растрескивания связан с электрохимическими явлениями, происходящими на поверхности металла (пассивацией и депассивацией поверхности или участков ее). Попытка установить эту зависимость предпринята в работе [176] с использованием внешней поляризации, что позволяло изменять электродный потенциал поверхности и влиять на процесс электрохимического воздействия раствора на металл (рис. 122).

В 1950—60 годах на основании лабораторных электрохимических исследований и замеров электродных стационарных потенциалов элементов оборудования, находящихся под воздействием щелочной среды в напряженном состоянии, установлено еще одно важное условие: процесс щелочного растрескивания углеродистых и низколегированных сталей ограничивается определенной критической областью электродных потенциалов (рис. 123) [23, 95, 269, 288, 340, 344]. По данным потенциостатических исследований различных ав-

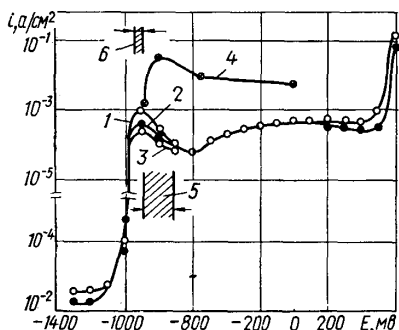


Рис. 123. Потенциостатические кривые, снятые в 30%-ном растворе NaOH (100°С):

1 — сталь 16ГНМА, $\sigma_{нагр} = 0,5 \sigma_B$, ступенчатое изменение потенциала через каждые 5 мин; 2 — то же, без нагрузки; 3 — то же, $\sigma_{нагр} = 0,5 \sigma_B$, ступенчатое изменение потенциала через каждые 17 ч; 4 — Fe C (с 1,9% Cr), ступенчатое изменение потенциала через 1 мин, 33%-ный раствор NaOH; 5 — область коррозионного растрескивания; 6 — область изменения потенциала коррозии стали 16ГНМА за 20 ч.

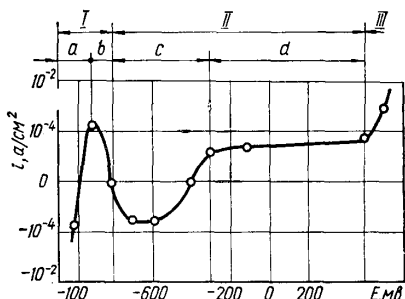
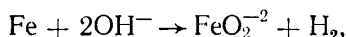


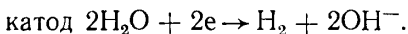
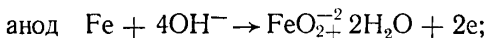
Рис. 124. Схематическое изображение потенциостатической кривой, снятой в щелочном растворе на углеродистой и низколегированной стали.

торов эта область находится в следующих пределах (по отношению к нормальному водородному электроду): от -1000 до -700 мв [340]; от -900 до -800 мв [288]; от -850 до -550 мв [316]; от -800 до -600 мв [23], т. е. вблизи пика активного тока потенциостатической кривой. Эксперименты проводили в основном в кипящих или в подогретых почти до температуры кипения 30—50%-ных растворах NaOH. Растрескивание углеродистых сталей происходило в 10—75%-ных растворах NaOH, но не наблюдалось в 5%-ном растворе едкого натра [340]. При этом наиболее отрицательный потенциал, при котором мягкая сталь растрескивается, совпадает с потенциалом начала пассивации [315], т. е. с нестабильным состоянием системы металл — раствор и прекращается при более положительных потенциалах, когда достигается полное покрытие поверхности фазовой пленкой Fe_3O_4 [23, 306, 315]. Потенциостатические исследования поведения стали при различных электродных потенциалах под воздействием щелочного раствора позволяют дать представления о процессах, происходящих на поверхности металла в условиях поляризации [23, 315, 316, 317] (рис. 124). В активной области и при более отрицательных потенциалах происходит выделение водорода, особенно интенсивное на

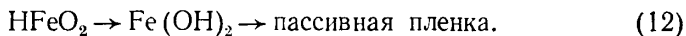
участке *a*. По мере сдвига потенциала в анодную сторону (но в пределах области *I* потенциостатической кривой) протекает реакция растворения железа по суммарному уравнению [135, 211]



промежуточные стадии которого следующие:



При смещении потенциала к анодным значениям на участке *b* происходит образование на поверхности металла соединения $\text{Fe}(\text{OH})_2$, переходящего затем в защитную пленку окисла, состоящую на чистом железе из Fe_3O_4 , а на сталях — из Fe_2O_3 , MnO и, возможно, из окислов других легирующих элементов (рис. 124, область *II*). Процесс пассивации стали по стадиям происходит следующим образом:



Магнетит (Fe_3O_4) менее других окислов железа растворим в щелочах, поэтому после полного покрытия поверхности пленкой магнетита анодный ток имеет минимальное значение (участок *c*). Пленка Fe_3O_4 может достигать значительной толщины, однако пассивирующим является слой толщиной 20—40 Å, прилегающий непосредственно к металлу [135, 297]. Прямой связи между степенью кристаллографического соответствия окисла и металла и свойствами окисла не установлено. Вероятно, геометрическое соответствие между решеткой окисла и металла определяет напряжения в пленке, величину ее зерна, а также количество и природу дефектов пленки. Все это обуславливает изменение диффузионной проницаемости пленки [306]. Вследствие плотной упаковки решетки пленка Fe_3O_4 является труднопреодолимым препятствием для ион-атомов железа при диффузии их в электролит и кислорода — к поверхности металла [49].

При анодной поляризации в области потенциалов положительнее примерно — 400 мВ происходит образование окисла $\gamma \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (полная пассивация металла на участках *c* — *d*). Гематит (Fe_2O_3), обладая низкой электропроводностью по сравнению с Fe_3O_4 , тормозит электрохимические процессы [306]. На участке транспассивности *III* (см. рис. 124) наблюдается выделение кислорода при электрохимическом растворении металла. В практике коррозия в транспассивной области не встречается, так как маловероятно, чтобы сталь находилась при таких высоких положительных потенциалах в щелочных средах. Фоллей с сотрудниками [306], изучая методом электронной дифракции пленки, образующиеся на железе в 0,1-н. NaOH (рН 14) в активном, пассивном и транспассивном состояниях, идентифицировал соединения на различных кристаллографических плоскостях железа в зависимости от значения электродного потенциала (табл. 36). В активном и транспассивном состояниях присутствует только магнетит, при активировании пассивного образца парамет-

ры решетки окисной пленки идентифицируются как промежуточные между Fe_3O_4 и $\gamma \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Аналогичные измерения проведены рентгенографическим методом и методом эллипсометрии [352].

Следовательно, щелочное растрескивание пластичных сталей связано с активно-пассивным состоянием поверхности, при котором создаются условия для локализованного развития анодного процесса -- межкристаллитного разрушения металла. Авторы данной

Таблица 36

Влияние потенциала на строение окисных пленок

Плоскость	Область до пассивации без внешней поляризации		Пассивность, +500 мв		Коррозия, до -1000 мв		Транспассивность, +1000 мв	
	Параметр окисла, Å	Идентификация	Параметр окисла, Å	Идентификация	Параметр окисла, Å	Идентификация	Параметр окисла, Å	Идентификация
100	8,27	$\gamma \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	8,31	$\gamma \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	—	—	8,35	Fe_3O_4
110	8,40	Fe_3O_4	8,33	$\gamma \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	8,40	Fe_3O_4	8,41	Fe_3O_4
111	—	не окисл. или α - FeOOH	8,31	$\gamma \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	8,36	$\gamma \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ или Fe_3O_4	—	—
210	8,40	Fe_3O_4	8,31	$\gamma \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	8,35	$\gamma \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ или Fe_3O_4	—	—
211	—	—	8,30	$\gamma \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	—	—	—	—

монографии с помощью электронного микроскопа изучали процесс образования фазовых пленок на поверхности армко-железа при различных электродных потенциалах [95] (рис. 125). Одновременно определяли стойкость образцов в зависимости от величины электродного потенциала (рис. 126, а, в). Параллельно проведены эксперименты на низколегированной котельной стали марки 16ГНМА. В работе [343] проведено аналогичное изучение поверхностных пленок на железе при различных потенциалах в растворах NaOH различной концентрации при 300° С, авторы которой предположили, что в результате трансформации поверхностных пленок из одного состава в другой могут создаваться условия локального нарушения окисной пленки и образования питтингов и, вероятно, также для развития коррозионных трещин.

Поскольку некоторые исследователи [176, 459] щелочное растрескивание трактуют как процесс водородного охрупчивания, нами [95] была определена интенсивность выделения водорода в зависимости от значения электродного потенциала образцов (рис. 126, б). Этот параметр фиксировали по скорости изменения электродного потенциала запассивированной диффузионной стороны образца-мем-

браны вследствие депассивирующего воздействия водорода, проникающего через образец со стороны поляризационной ячейки. Рабочие ячейки термостатированы при 80°C .

Установлено, что при электродном потенциале, находящемся в критической области, образование сплошной пленки $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и Fe_3O_4 происходит на поверхностях кристаллитов, на границах зерен идет активное растворение с образованием ионов HFeO_2^- либо

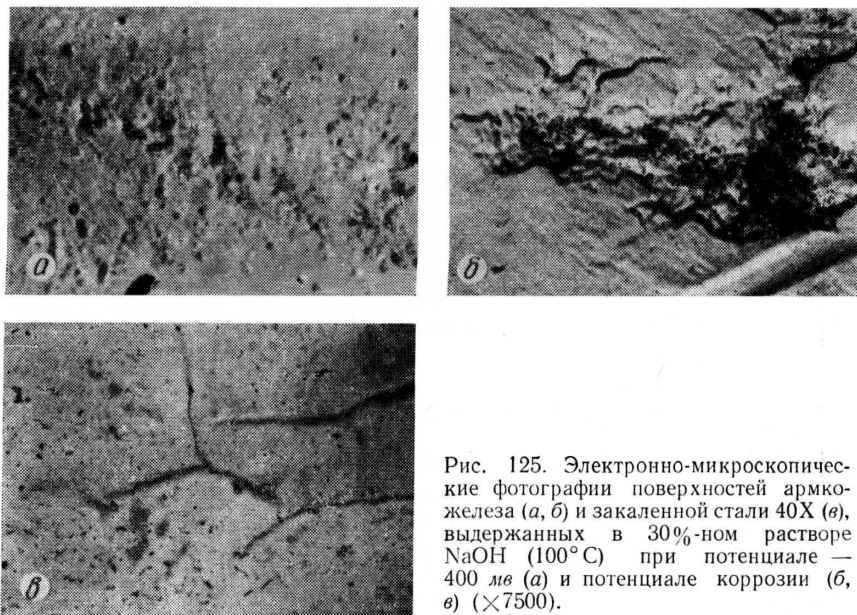


Рис. 125. Электронно-микроскопические фотографии поверхностей арможелеза (а, б) и закаленной стали 40X (в), выдержанных в 30%-ном растворе NaOH (100°C) при потенциале -400 мв (а) и потенциале коррозии (б, в) ($\times 7500$).

$\text{Fe}(\text{OH})_2$. Возможно образование разрывов в пленке в результате кристаллографического несоответствия образующихся соединений и металлической подложки, т. е. в данных условиях получается сложная электродная система, в которой граница зерна является анодом, а поверхности, покрытые пленками $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или Fe_3O_4 , — катодом. При наложении внешних растягивающих напряжений интенсифицируется анодное растворение локальных незапассивированных участков, что, в конечном счете, приводит к зарождению и росту коррозионной трещины. Скорость развития межкристаллитных трещин зависит прежде всего от величины растягивающих напряжений и свойств стали. Например, при напряжениях $\sigma \geq \sigma_s$ растрескивание металла происходит за несколько часов (см. рис. 126). Уменьшение напряжения ниже σ_s всего на 5 кг/мм^2 увеличивает стойкость примерно на порядок. На участке пассивации (см. рис. 123) возникает пластичный окисел $\gamma \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, разрывы в пленке отсутствуют (см. рис. 125, а), растрескивание образцов не происходит. В этих условиях интенсивность растворения металла невысокая. При потенциа-

ле коррозии пленка сплошная (см. рис. 125, б), а интенсивность общей коррозии стали повышенная, о чем свидетельствует величина плотности тока на потенциостатической кривой (см. рис. 123). На поверхности металла развиваются язвы, возникающие около мест локальной концентрации напряжений и металлургических дефектов (неметаллических включений и т. д.), растрескивания не происходит.

Проникновение водорода через мембрану зафиксировано только при сдвиге потенциала в отрицательную сторону от верхней границы критической области (см. рис. 126, б) и интенсивность его воз-

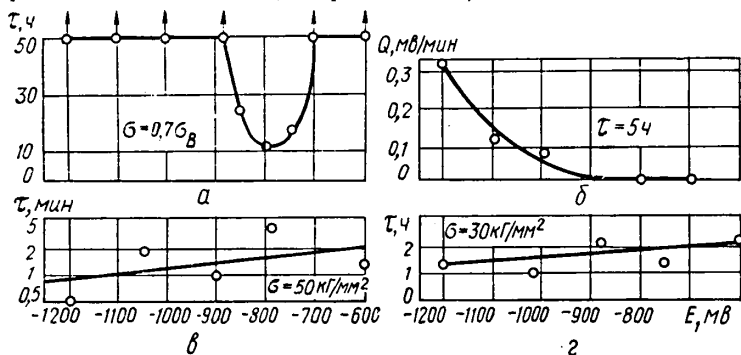


Рис. 126. Зависимость стойкости против растрескивания армо-железа (а) и закаленной стали 40X (в, г), а также интенсивности проникновения водорода через образец-мембрану из армо-железа (б) от электродного потенциала (30%-ный раствор NaOH, 100° С).

растает по мере дальнейшей катодной поляризации. Однако коррозионное растрескивание пластичной стали не происходит даже при потенциале — 1200 мв (см. рис. 126, а). Следовательно, стойкость пластичного металла не определяется интенсивностью его наводороживания. Подтверждением этому могут быть результаты работы [176], в которой катодная поляризация также не вызвала уменьшения стойкости образцов.

Коррозионное растрескивание пластичных сталей при потенциале коррозии может быть вызвано смещением электродного потенциала в результате присутствия специфичных примесей, внешней поляризации (например, от блуждающих токов), концентрации напряжений на отдельных участках изделия или в результате пластической деформации [23, 176], периодического разрыва пассивного слоя [29, 335], а также воздействия некоторых других факторов.

Ингибирующее действие перечисленных соединений и ускорение процесса коррозионного растрескивания пластичных сталей при наличии второй группы добавок объясняется изменением стационарного электродного потенциала стали в присутствии этих примесей [340, 366, 403] (рис. 127). Как видно, в растворах с PbO и ZnO потенциал коррозии либо стабилизировался в области растрескивания, либо попадал в верхнюю или нижнюю части критической области. Ингибирующее действие добавок NaNO₃, KMnO₄ и Na₂SiO₃ связано

с тем, что потенциал коррозии лежал за пределами зоны растрескивания. Однако характер действия примесей может изменяться в зависимости от их концентрации. Например, при малых количествах NaCl [403] или O₂ [315] в щелочном растворе стойкость металла уменьшается, с повышением их концентрации наблюдается ингибирующий эффект [29, 403].

С учетом действия данных соединений для определения склонности к щелочному растрескиванию углеродистых сталей предложен состав так называемого «стандартного» раствора: NaOH — 200 г/л; Na₂SiO₃ — 0,56 г/л и NaCl — 200 мг/л, остальное — дистиллированная вода.

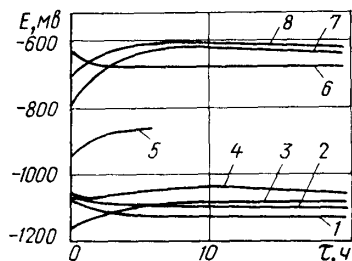


Рис. 127. Изменение электродного потенциала во времени для малоуглеродистой стали, деформируемой в 35%-ном растворе NaOH с различными добавками ($v_{\text{деф}} = 4,2 \times 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$):

- 1 — 5% Na₂SiO₃; 2 — без добавки;
- 3 — раствор Na₂SO₄; 4 — 0,2% ZnO;
- 5 — 0,2% PbO; 6 — 0,2% Pb₂O₃;
- 7 — 0,2% KMnO₄; 8 — 14% NaNO₂.

В химически чистых растворах NaOH растрескивание углеродистых сталей не происходит, поскольку потенциал коррозии устанавливается вне критических значений [142, 340] (см. рис. 127). Поэтому в ранних исследованиях [424] считалось, что только растворы едкого натра промышленной чистоты вызывают разрушение сталей.

В качестве примера растрескивания конструкций в результате смещения потенциала коррозии в критическую область можно привести случай межкристаллитного растрескивания

металла резервуаров и газонаправляющих распорных коробов крупнейшей в мире установки для получения водорода путем электролиза воды [315]. Разрушение произошло под воздействием 5-н. раствора KOH при 80° С после одного года эксплуатации установки. Для защиты 576 резервуаров применена анодная защита, а защита распорных коробов достигнута изменением расположения элементов конструкции, что вызвало смещение потенциала в безопасную область.

Более сложно контролировать условия, при которых создается концентрация напряжений, а следовательно, и возникает опасность коррозионного растрескивания конструкции. В [176] установлено, что наличие надрезов на поверхности образцов, нагруженных выше предела текучести стали, смещает электродный потенциал в отрицательную сторону и тем интенсивнее, чем меньше радиус у дна концентратора. Наблюдаемое автором [176] повышение стойкости образцов при очень высоких коэффициентах концентрации напряжений объясняется как результат смещения потенциала в сторону безопасных отрицательных значений. Если же растягивающие напряжения не превышали σ_s , то наличие концентраторов вызывает смещение потенциала в положительную сторону. Некоторые авторы [176, 406] считают одним из необходимых условий щелочного рас-

трескивания протекание местной пластической деформации металла.

Сложные условия эксплуатации оборудования, в частности теплосилового и химического, могут вызывать механические разрывы в фазовых окисных пленках, образующихся на поверхности стали, даже при значениях потенциалов коррозии, находящихся вне пределов критической области. Например, при разогревах оборудования до рабочих температур ($100\text{—}350^\circ\text{C}$) и его охлаждении, в результате термических и силовых колебаний в рабочем режиме, а также при высоких скоростях теплопередачи в поверхностном окисном слое создаются напряжения, вполне достаточные для их разрушения [335]. Это обуславливается в первую очередь различием коэффициентов линейного расширения пленок и подложки (стали). Так, например, для котельной стали 16ГНМ $\alpha = 15 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$, а для пленки Fe_3O_4 $\alpha = 5 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$. Наибольшую склонность к механическому разрушению обнаруживает магнетит, местная пластическая деформация $0,5\text{—}0,6\%$ вызывает его разрыв, тогда как пленка гематита остается целой при деформациях подложки, на порядок больших [62]. Деформационная способность пленок резко снижается при наличии на поверхности металла рисок и других дефектов [223]. После разрыва защитной пленки анодное растворение локализуется на ювенильном участке и создаются предпосылки для развития коррозионного поражения. В работе [344] отмечено, что в области пластических деформаций образцов число трещин и язв, концентрирующихся преимущественно по границам зерен, резко увеличивается по сравнению с образцами, находящимися в упругой области напряжений. На трещинах наблюдаются пузырьки газа — водорода, выделяющегося при воздействии щелочного раствора на активированный участок металла. Однако, если нагрузка, вызывающая разрыв окисного слоя, прикладывается однократно, дальнейшее развитие трещины тормозится, так как целостность поверхностной пленки восстанавливается, вероятно, в течение нескольких десятков секунд [162, 217]. Способствовать продвижению трещины может периодический разрыв слоя окисла в результате циклического повышения и снижения растягивающего напряжения или затруднения регенерации защитных пленок в вершине микротрещин. Следует отметить, что разрывы в пленке могут возникать из-за пластической деформации металла в местах максимальной концентрации напряжений, даже когда общий уровень их не превышает σ_s .

Для выявления характера процессов, обеспечивающих развитие межкристаллитных коррозионных трещин в пластичной конструкционной стали при ее работе в горячем щелочном растворе в условиях стационарного потенциала и при периодическом изменении условий нагрузки, авторы провели серию экспериментов на установке УИП-6 [29] с программным изменением растягивающих напряжений и температуры (и давления) рабочей среды (30%-ный раствор NaOH) (рис. 128). При однократном наложении растягивающего напряжения, превышающего σ_s (рис. 128, e), образцы не

растрескивались в течение 2 000 ч, несмотря на предварительный разрыв окисной пленки, выявленный металлографическим анализом. Если же напряжение изменяется периодически (рис. 128, а), образцы растрескиваются через 48—74 ч (8—12 циклов). В практике эксплуатации котлов отмечены случаи развития трещин в котловом металле [397], объяснение которому можно дать только с учетом периодичности изменения рабочих параметров среды, что вызывает периодический разрыв и регенерацию окисных пленок.

Можно предположить, что распространение трещины в стали вызывается периодическим разрывом и последующей регенерацией

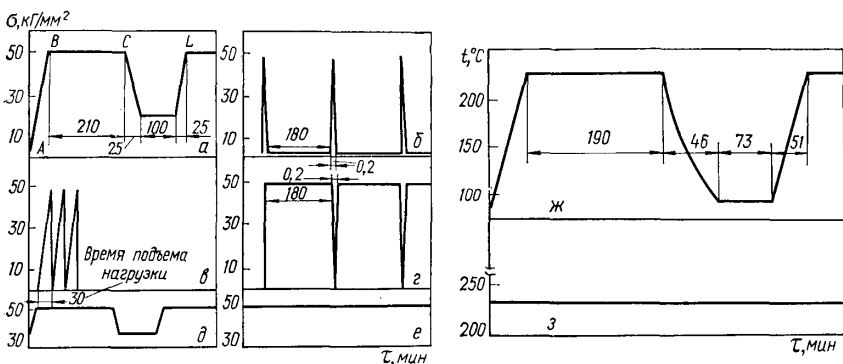


Рис. 128. Программы изменения растягивающих напряжений (температура раствора 230°C , давление 40 атм) (а — е) и температуры рабочего раствора (ж — э).

фазовой пленки в вершине трещины, непрерывным анодным растворением металла после разрыва окисного слоя или совместным действием обоих процессов. Путем создания соответствующих условий — изменения по определенной программе напряжений (см. рис. 128, а) при постоянной температуре 230°C — добивались того, чтобы один из указанных процессов превалировал. Испытания по программе (рис. 128, б) позволяют свести к минимуму процесс анодного растворения металла в вершине трещины, интенсифицируемый растягивающими напряжениями, поскольку образец непродолжительно находится под напряжением выше σ_s . В течение этого периода окисный слой разрывается и быстро восстанавливается после разгрузки образца. Следовательно, в данных условиях развитие трещины должно происходить преимущественно за счет периодического разрушения окисной пленки на дне концентратора напряжений. Однако образцы не разрушались на базе 1000 ч (приблизительно 330 циклов).

Аналогичные результаты получены при испытании цилиндрических образцов из армко-железа (диаметр 3,5 мм) в кипящем 30%-ном растворе NaOH по программе рис. 128, б, при этом значение электродного потенциала находилось в критической области. Постоянное напряжение выше σ_s вызывало разрушение образцов через 15—20 ч, тогда как в экспериментах по схеме рис. 128, б растрески-

вание не наблюдалось после 1000 ч испытания. Несмотря на большое число циклов (около 330), обуславливающее разрыв окисной пленки, рост коррозионной трещины в случае программы рис. 128, б очень незначительный или вовсе отсутствует (и при стационарном, и при критическом потенциале). Следовательно, разрыв окисла не является стадией, контролирующей скорость распространения трещины.

Скорость роста трещины зависит от активности анодного растворения металла в ее вершине, что связано с величиной и частотой изменения растягивающего напряжения.

Изменение интенсивности локального анодного процесса в вершине трещины (Δ) при нагружении по программе рис. 128, б можно изобразить диаграммой (рис. 129, ветвь *ав*). Поскольку интенсивность перехода ионов металла в окисел или в раствор быстро снижается после разрыва фазовой пленки из-за плохой ионной проводимости регенерируемого окисла, можно предположить, что продолжительность периода, когда растягивающее напряжение остается постоянным после достижения величины σ_s (см. рис. 128, а, участок *BC*), не столь существенна для роста трещины. Подтверждением этому являются

результаты экспериментов, выполненных по программе рис. 128, в. Скорость увеличения напряжения до $\sigma_s + 2 \text{ кг/мм}^2$ (время нагружения) здесь такая же, как и в опытах по программе рис. 128, а, но отсутствует период выдержки при максимальной нагрузке. Растрескивание образцов в данном случае наступало после 19—21 цикла (приблизительно 8 ч), а при испытаниях по схеме рис. 128, а — после 8—12 циклов (48—73 ч). Поскольку количество циклов до разрушения образца по схеме рис. 128, а почти в 2 раза меньше, а время примерно на порядок больше, чем при испытании по схеме рис. 128, в, то можно сделать вывод, что главный вклад в развитие трещины вносит локальное растворение металла в ее вершине. Изменение скорости перехода ионов металла в окисел и раствор при испытаниях по программе рис. 128, в также можно представить диаграммой (см. рис. 129, *d*). В этом случае процесс растрескивания приближается по характеру к малоцикловой усталости.

Меньшее количество циклов до разрушения образцов при испытании по схеме рис. 128, а свидетельствует о том, что на рост трещины некоторое влияние оказывает время выдержки под постоянным максимальным растягивающим напряжением (см. рис. 128, а, участок *BC*). Это проявляется в меньшей интенсивности затухания локальной анодной коррозии в вершине трещины (см. рис. 129, ветвь *ас*). Для выявления роли данного фактора растягивающие напря-

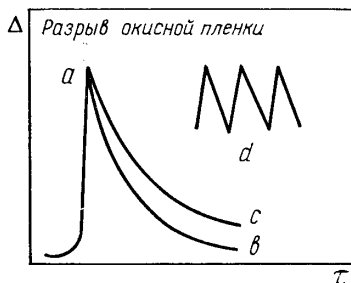


Рис. 129. Изменение интенсивности локального анодного процесса в вершине трещины в зависимости от программы нагружения:

ав — при нагружении по программе рис. 128, б; *ас* — по программе рис. 128, а; *d* — по программе рис. 128, в.

жения изменяли по схеме рис. 128, г. Продолжительность непрерывной выдержки образца под постоянной максимальной нагрузкой составляет 180 мин, нагружения или разгрузки — не более 0,2 мин. Растрескивание образцов наступало через 360 ч (120 циклов) испытаний. Следовательно, основную роль в развитии коррозионной трещины выполняет локальное растворение металла в ее вершине, тогда как периодическое разрушение пленки создает лишь условия для усиленного протекания этого процесса.

На основании полученных экспериментальных данных процесс зарождения и распространения трещин в пластичных углеродистых сталях при стационарном электродном потенциале, находящегося в горячих растворах щелочей под воздействием периодически изменяющихся растягивающих напряжений, можно представить следующим образом. На первоначальной стадии нагружения (см. рис. 128, а, участок АВ) происходит пластическая деформация микроробъемов металла в местах концентрации напряжений. С выходом полос скольжения образуются микроскопические разрывы в фазовой пленке, что приводит к возникновению гальванопар ювенильный участок — окисленная поверхность. Поскольку обнажившиеся участки очень малы по площади, первоначальная интенсивность коррозионного процесса высокая. Металлографические исследования показали, что микротрещины глубиной до 15 мкм зарождаются уже после первого цикла нагружения образца продолжительностью 40 мин (см. рис. 128, а, участок АВ). Для дальнейшего быстрого распространения трещины необходимыми условиями являются периодическое разрушение фазовой пленки в вершине микротрещины и длительное усиленное локальное растворение обнаженного участка. Согласно пленочной теории [266], последнее имеет место при условии, что скорость формирования окисной пленки на дне трещины меньше скорости процессов, вызывающих ее разрушение. Очевидно, что данное условие может выполняться при недостаточном количестве окислителя, в частности, кислорода, необходимого для регенерации пленки на участках, обнажившихся при ее разрывах. Подтверждением этому могут быть результаты экспериментов, проведенных при различной концентрации окислителя в растворе (табл. 37) по программам рис. 128, а, д, е для напряжения и рис. 128, ж, з — для температуры. Если концентрация окислителя достаточна для быстрой и полной пассивации поверхности, растрескивание образцов не происходит в течение 240 ч. В случае продувки раствора аргоном или отсутствия добавки перекиси водорода стойкость образцов невелика (9—73 ч), поскольку в вершине трещины после определенного количества циклов затруднено образование нерастворимых окислов железа (Fe_3O_4 или Fe_2O_3) и ионы в двухвалентной форме переходят в раствор $\text{Fe} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{FeO}_2^{-2} + \text{H}_2$. Такой же процесс происходит в вершине трещины, распространившейся на «критическую» глубину, т. е. когда ее электродный потенциал смещается в отрицательную сторону и достигает значения, равновесного для приведенной реакции. В данных условиях растворение металла

в вершине трещины контролируется исключительно доставкой анионов OH^- . Деполяризация будет активной в устье трещины и на участках поверхности, прилегающих к нему, поскольку окисная пленка обладает хорошей электронной проводимостью.

Условия, воспроизведенные в данной серии экспериментов, нельзя трактовать как процесс коррозионно-усталостного разрушения, поскольку во всех случаях растрескивание ферритно-перлитных сталей происходило интеркристаллитно. При усталостных

Таблица 37

Влияние изменения напряжений и температуры на время до растрескивания

Добавка к раствору	Программа изменения (рис. 128)		Средняя стойкость по трем образцам. ч
	напряжения	температуры	
Аргон (продувка)	<i>a</i>	<i>ж</i>	24
125 мл/л 3% H_2O_2	<i>a</i>	<i>ж</i>	240 *
Без добавки	<i>a</i>	<i>ж</i>	48
125 мл/л 3% H_2O_2	<i>д</i>	<i>ж</i>	240 *
Без добавки	<i>д</i>	<i>ж</i>	9
125 мл/л 3% H_2O_2	<i>д</i>	<i>з</i>	78
То же, 200 мл/л	<i>д</i>	<i>з</i>	240 *
Без добавки	<i>a</i>	<i>ж</i>	73
То же	<i>e</i>	<i>ж</i>	240 *

* Растрескивание образца не произошло.

повреждениях металла трещины транскристаллитные. Однако в практике щелочного растрескивания характер трещин исключительно интеркристаллитный, и только в редких случаях он носит смешанный характер, при этом трещины проходят по границам контакта феррита с пластинами цементита в перлите [406]. Скорости коррозии фаз в ферритно-перлитных структурах различны в зависимости от общего электродного потенциала и наличия примесей в растворе [287]. Например, электронно-микроскопические исследования поведения фольги из стали с 0,45% С в 1-н. NaOH (рН 14) при разных потенциалах и добавках Na_2SO_4 и NaCl показали зависимость скоростей растворения феррита и цементита, приведенную в табл. 38. Следовательно, анодные пути развития коррозионно-механической трещины существуют в определенных термодинамических условиях для неоднородной структуры, которая характерна для сталей. Разность потенциалов наблюдается между фазами стали, включениями и матрицей металла, кристаллитами и межзеренными границами.

Развитие коррозионной трещины в металле после незначительного предварительного углубления можно описать, если исходить из предположения, что скорость образования новой поверхности $v = \frac{dx}{dt}$ больше скорости k образования пассивной пленки, которая зависит прежде всего от электродного потенциала реакции,

протекающей в вершине трещины [266] (рис. 130). Образование новой фазы в вершине трещины происходит либо от уже запассивированных стенок, либо от окисного ядра, возникшего на вновь сформированной поверхности.

Бигнольд, проанализировав экспериментальные работы Бонненкампа, Хамфриса, Паркинса и других исследователей, разработал математическую модель распространения трещины в стали под

Таблица 38

Влияние электродного потенциала на растворение структурных составляющих стали

Раствор	Значение электродного потенциала, мв	Характер растворения компонентов структуры
1-н. NaOH	-1200	Растворение не наблюдается
	-860	Усиленное растворение матрицы
	-400	Растворяются матрица и карбиды, наиболее интенсивно — промежуточный слой
	+400	Интенсивно растворяются карбиды, матрица слабо растворяется
1-н. NaOH и 1М Na ₂ SO ₄	-1200	Растворение не наблюдается
	-860	Интенсивно растворяются карбиды, матрица не растворяется
	-400	Растворение карбидов менее интенсивное, матрица не растворяется
	+400	Карбиды растворяются интенсивно, матрица не растворяется
1-н. NaOH и 1М NaCl	-1200	Растворение не наблюдается
	-860	Интенсивно растворяются карбиды, матрица растворяется незначительно
	-400	Растворение карбидов менее интенсивное, матрица растворяется незначительно
	+400	Карбиды растворяются менее интенсивно, матрица не растворяется

воздействием концентрированного щелочного раствора [266] (см. рис. 130). Форма трещины, представленная на рис. 130, описывается уравнением

$$y = \frac{i_D}{zF} \left(\frac{M}{\rho} \right) \tau / \exp \left[-\frac{1}{3} N \pi k^2 \left(\frac{|x|^3}{v} \right) \right], \quad (13)$$

где i_D — плотность тока в вершине трещины, $a \cdot \text{см}^{-2}$; N — скорость образования центров кристаллизации пассивирующего окисла (словев), $\text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$; k — скорость распространения пассивной пленки по направлению x , $\text{см} \cdot \text{сек}^{-1}$; v — скорость образования ювенильной поверхности, т. е. скорость разрушения окисного слоя в на-

правления x , $\text{см} \cdot \text{сек}^{-1}$; z — число электронов (или химических эквивалентов), принимающих участие в реакции; F — число Фарадея (96 500 k на химический эквивалент).

Математический анализ и обобщение литературных данных по электрохимическим исследованиям процесса щелочного растрескивания позволили автору [266] сделать следующие заключения по процессу развития коррозионных трещин в сталях под воздействием щелочного раствора.

1. Теория, исходящая из существования активного растворения вновь возникающей поверхности в вершине трещины с ее последующей пассивацией, доказана и подтверждается такими фактами:

а) скорость распространения трещины зависит от потенциала;

б) существует потенциал, выше которого прекращается распространение трещины.

2. При стационарном электродном потенциале катодные процессы не настолько локализованы, как анодные, и поэтому, вероятно, влияние водорода на процесс развития трещины не существенно.

3. Внешняя анодная поляризация может быть эффективной при определенной глубине трещины, интенсивность катодного тока резко снижается по глубине трещины.

4. Раствор в вершине трещины насыщается продуктами коррозии, но мало отличается по свойствам от раствора, в котором находится металл. Следовательно, внешний контроль растрескивания не сказывается через изменение условий диффузии.

На основании проведенного анализа результатов лабораторных экспериментов и случаев промышленного разрушения оборудования под влиянием горячих щелочных растворов можно выделить следующие возможные условия щелочного растрескивания сталей:

а) при нахождении напряженного металла в критической области электродных потенциалов под воздействием внешней поляризации [23, 95, 315, 316, 340];

б) при периодически повторяющейся локальной пластической деформации образцов, вызывающей разрыв защитной окисной пленки [29, 335];

в) при нахождении напряженного металла в парах концентрированного щелочного раствора (данный случай можно трактовать как частичный вариант пункта а) [30];

г) при работе сварных соединений как в жидкой фазе, так и в парах раствора, если суммарный уровень остаточных сварочных и рабочих напряжений или только остаточных напряжений достаточно высок [79];

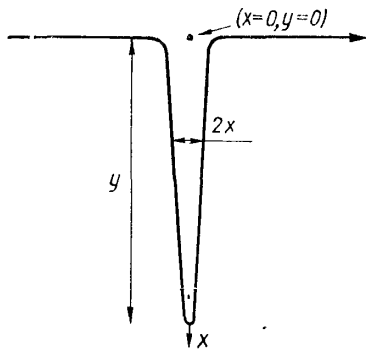


Рис. 130. Схема трещины, описываемой уравнением (13).

д) при воздействии щелочного раствора на низкоотпущенные высокопрочные стали мартенситного, мартенситно-ферритного классов или мартенситостареющую сталь высокой прочности (в данном случае в определенных условиях преобладающей причиной может стать водородное охрупчивание металла).

2. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА НА СКЛОННОСТЬ СТАЛЕЙ К РАСТРЕСКИВАНИЮ

В настоящее время считается, что щелочное растрескивание углеродистых и низколегированных сталей происходит только в растворах с концентрацией выше 5% NaOH, а повышение концентрации увеличивает склонность сталей к коррозионному растрескиванию [13, 160].

Большинство экспериментов в концентрированных электролитах проводится при температуре кипения, что в свою очередь предопределяет величину электродного потенциала поверхности металла. Увеличение содержания NaOH в растворе от 5 до 60% вызывает повышение температуры кипения от 100 до 160° С, при этом происходит разблагораживание потенциала коррозии [142]. Поэтому различие в данных экспериментов ряда авторов, применявших для опытов кипящие растворы концентрацией от 20 до 45%, можно частично объяснить изменением значения потенциала коррозии металла в зависимости от концентрации электролита.

Поскольку с увеличением содержания углерода в стали потенциал коррозии разблагораживается, можно ожидать, что малоуглеродистые стали, в частности армко-железо, будут чаще подвержены растрескиванию, так как их стационарный потенциал наиболее близок к критическим значениям [142]. Следовательно, незначительное изменение рабочих условий, вызывающее сдвиг потенциала коррозии к положительным значениям, может создать условия для активно-пассивного состояния поверхности металла. С повышением концентрации электролита от 20 до 50% электродный потенциал сталей с содержанием 0,04—0,54% С становится отрицательнее приблизительно на 80 мВ, при этом его значение для стали с содержанием 0,54% С на 15—20 мВ отрицательнее, чем у армко-железа (0,04% С). Поэтому в реальных условиях эксплуатации оборудования значительно уменьшается вероятность попадания потенциала коррозии сталей с более высоким содержанием углерода в критическую область, особенно в растворах повышенной концентрации. В потенциостатических условиях проведения эксперимента при критических значениях электродных потенциалов с возрастанием концентрации электролита стойкость пластичных сталей уменьшается. Например, время до разрушения от коррозионного растрескивания образцов из стали 16ГНМА в 30%-ном растворе NaOH примерно в 1,5 раза меньше, чем в 20%-ном.

3 ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СТАЛИ, МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ И ТЕРМООБРАБОТКИ НА РАСТРЕСКИВАНИЕ

Влияние термообработки и химсостава сталей. В настоящее время общепризнано, что все углеродистые, низколегированные, высоколегированные аустенитные и высокопрочные мартенситные стали склонны к растрескиванию в растворах щелочей, а изменением химического состава стали или усовершенствованием процессов выплавки и термообработки не удастся избежать возможности разру-

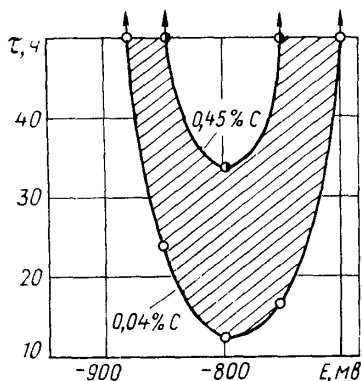


Рис. 131. Зависимость времени до растрескивания от содержания углерода в стали при испытании образцов в потенциостатическом режиме.

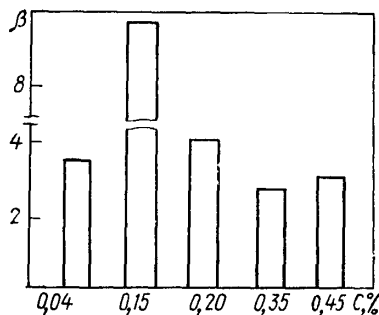


Рис. 32. Относительная стойкость сталей с различным содержанием углерода при растяжении со скоростью $2,4 \cdot 10^{-3}$ мм/мин в кипящем 30%-ном растворе NaOH ($\beta = (\tau_{\text{воздух}} - \tau_{\text{среда}}) / \tau_{\text{воздух}}$).

шения. Однако правильный выбор сталей для определенных условий работы должен базироваться на знании влияния перечисленных факторов на стойкость металла против коррозионного растрескивания [76, 142, 218].

Влияние легирующих элементов на коррозионно-механические свойства сталей может проявляться вследствие:

- 1) изменения структуры стали и размера зерна;
- 2) выделения новых фаз, в особенности по границам кристаллитов в ферритных и аустенитных сталях и по границам бывших аустенитных зерен в мартенситных сталях;
- 3) изменения чистоты стали по неметаллическим включениям или перевода их в более безопасную форму, равномерного их распределения в матрице и диспергирования;
- 4) упрочнения матрицы;
- 5) изменения электрохимических свойств поверхности стали в рабочих средах.

У г л е р о д. Влияние содержания в сталях углерода на их склонность к щелочному растрескиванию исследовано в наибольшей степени на пластичных углеродистых и низколегированных сталях.

Некоторые противоречия в этом вопросе можно отнести за счет различных условий эксперимента, и в особенности выбора типа образцов (гладкие или с концентратором напряжений). В ферритно-перлитных среднеуглеродистых сталях с повышением содержания углерода наблюдается повышение стойкости образцов против коррозионного растрескивания [142, 176]. Например, при испытаниях углеродистых сталей в потенциостатических условиях и статическом растяжении стойкость образцов при критическом значении электрод-

Таблица 39

Влияние содержания углерода в стали на стойкость против растрескивания

Материал	Стойкость * образцов, ч	
	в состоянии поставки	после отжига при 940° С, 2 ч
Армко-железо	20	25
Сталь 08кп	40	55
Сталь 10 (0,11% С)	420	270
Сталь (т. 3 (0,17% С)	48	90
Сталь 20 (0,23% С)	20	90
Сталь 35	190	260
Сталь 45	180—220	220—300

* Средняя по данным испытаний шести образцов.

ных потенциалов изменяется от нескольких десятков часов при повышении содержания углерода от 0,04 до 0,45% (рис. 131) [76]. Оптимальным содержанием углерода в пластичных углеродистых сталях можно считать 0,11—0,20% [76, 142], поскольку в условиях пластической деформации с увеличением содержания углерода выше 0,15% стойкость сталей уменьшается (рис. 132). Кроме того, стали с более высоким содержанием углерода весьма чувствительны к наклепу при технологических операциях и к подкалке при сварке. Последнее особенно опасно с точки зрения стойкости их против коррозионного растрескивания. Высокая склонность к коррозионному растрескиванию сталей с содержанием углерода ниже 0,02% [317] (отвечающего максимальной его растворимости в α -железе при 723° С) вызывается в результате выделения цементита по границам зерен при охлаждении металла. Электродный потенциал коррозии стали с такой структурой весьма близок к критической области (рис. 133) [76], а границы зерен обладают повышенным анодным потенциалом по отношению к матрице в сравнении со сталями ферритно-перлитной структуры. Аналогичные зависимости получены на плоских образцах, нагруженных до σ_s и испытанных в парах 40%-ного раствора NaOH (табл. 39). Однако после отжига стали 35 и 45, испытанные в парах щелочного раствора, обладают повышенной стойкостью по сравнению с малоуглеродистыми сталями (за исключением стали 10) (см. табл. 39). Тем не менее использование сталей этих марок для сварных конструкций нецелесообразно, поскольку в результате локального термоупрочнения при сварке они становятся чрезвычайно чувствительными к щелочному растрескиванию. Минимальная стойкость отмечена также для стали 10 по сравнению со сталями 15, 20 и сталью Ст. 3 при высоких рабочих

параметрах 35%-ного раствора NaOH (225° С). В работе [406] получены результаты, находящиеся в противоречии с приведенными выше. Вероятной причиной такого поведения образцов послужило повышение содержания марганца (до 0,47—0,70%) в сталях с большим количеством углерода (0,21—0,24%), чем в сталях с содержанием 0,08—0,17% С (0,17—0,48% Мп). Вредное воздействие марганца на стойкость среднеуглеродистой стали отмечено в [240]. Неудачной поэтому оказалась попытка применить сталь 16ГС (с содержанием до 1,3% Мп и до 0,18% С) в нефтехимической промышленности

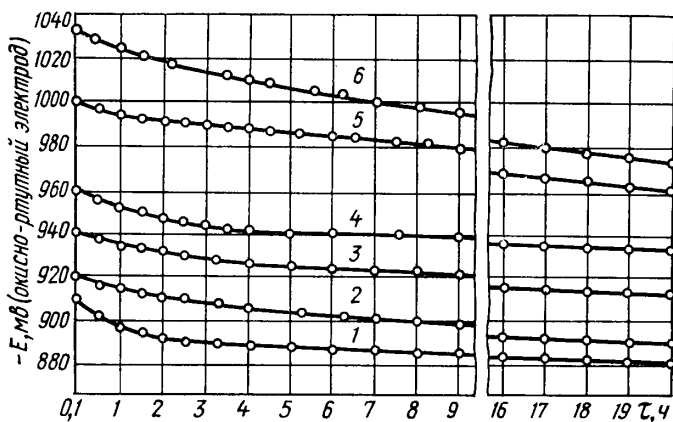


Рис. 133. Изменение во времени потенциала армо-железа (1, 3, 5) и стали 45 (2, 4, 6) в растворах NaOH различной концентрации при 100° С:

1, 2 — 20% NaOH; 3, 4 — 30% NaOH; 5, 6 — 50% NaOH.

для изготовления колонн и другого оборудования. Под воздействием раствора едкого натра (85% NaOH, 20 ат) колонны имели сквозные трещины через 5—11 месяцев эксплуатации. Данная проблема решена путем использования плакированной стали Ст. Зсп листами из стали X18H10T.

Наличие азота вызывает предрасположение к коррозионному растрескиванию сталей даже с высоким содержанием углерода, что особенно заметно при низких уровнях напряжений [317].

Л е г и р у ю щ и е э л е м е н т ы. Как видно из изложенного материала, углеродистые стали склонны к щелочному растрескиванию, если созданы соответствующие электрохимические условия. В настоящее время уделяется серьезное внимание изучению влияния легирующих элементов на стойкость низколегированных сталей, чтобы рациональным легированием получить гарантию их длительной коррозионной прочности. Наряду с правильным раскислением сталей, введением модификаторов и применением рафинирующих методов удается также значительно повысить стойкость сталей против растрескивания или даже полностью избежать его введением некоторых легирующих элементов.

Легирование алюминием, титаном, ниобием, хромом, ванадием и микролегирование редкоземельными элементами позволяют увеличить сопротивление углеродистой стали щелочному растрескиванию [246, 316]. Улучшающее действие алюминия заключается в том, что он связывает азот в процессе отпуска при 750°C . Большая часть вводимого алюминия расходуется на связывание кислорода и азота в неметаллические включения в процессе раскисления металла. В условиях возможного выделения цементита благоприятное влияние оказывают титан и ниобий, введение которых в сталь заметно увеличивает время до разрушения стали с содержанием углерода менее $0,02\%$. Титан и ванадий, будучи весьма сильными карбидообразующими элементами, снижают содержание углерода в решетке. Наиболее рационально введение в малоуглеродистую сталь при плавке на воздухе незначительного количества титана (около $0,2\%$) с одновременным раскислением стали редкоземельными элементами [246]. Титан является хорошим дегазатором стали и связывает серу в комплексные сульфиды. Следует, однако, избегать обогащения титаном границ зерен при термической обработке, так как оно усиливает склонность стали к коррозионному растрескиванию.

Расчетное количество редкоземельных металлов, используемых для легирования, должно быть меньше $0,2\%$, поскольку в противном случае снижается пластичность стали [184] и, следовательно, повышается чувствительность металла к щелочному растрескиванию. Хром, как карбидообразующий элемент, повышает стойкость стали против коррозионного растрескивания и увеличивает склонность стали к пассивированию. При изменении содержания никеля от 1 до 5% не отмечено заметного улучшения стойкости малоуглеродистой стали ($0,19\%$ С) против растрескивания в горячем щелочном растворе [246].

Незначительные добавки молибдена и меди заметно повышают стойкость стали против растрескивания по сравнению с малоуглеродистыми сталями [50].

Рафинирование стали. С целью изучения влияния отдельных типов наиболее характерных неметаллических включений в углеродистой стали на ее склонность к коррозионному растрескиванию авторы данной монографии провели опыты на программно-загрязненных плавках стали 20, в которых за счет технологии их ведения и режимов раскисления достигнуто преобладающее формирование четырех типов включений: пластичных силикатов, глинозема (Al_2O_3), кремнезема (SiO_2) и нитридов титана (TiN). Указанные типы включений, наряду с сульфидами, наиболее характерны для мартеновской и электростали. Содержание преобладающего типа включений превышало 90% общего количества в сталях этих плавков. Окончательно микроструктура металла сформирована прокаткой и нормализацией проката при 900°C .

Наглядное представление о влиянии данных типов включений на пластичность и прочность стали 20 при деформации в кипящем

30%-ном растворе NaOH дают диаграммы растяжения образцов (диаметром 3,5 мм) со скоростью $2,4 \cdot 10^{-3}$ мм/мин (рис. 134, табл. 40).

Относительное сужение образцов изменяется от 42,7—47,0 для образцов с включениями пластичных силикатов до 55,6—61,5 для образцов с включениями нитрида титана. Наименее вредное воздействие в щелочной среде оказывают включения нитридов титана, а по степени влияния неметаллических включений на относительную чувствительность пластичной стали к щелочному растрескиванию их можно расположить в следующий убывающий ряд: пластичные силикаты, SiO_2 , Al_2O_3 , TiN. Наименее вредное воздействие нитридов титана объясняется их мелкодисперсностью и относительно равномерным распределением в матрице. Включения глинозема и кремнезема растворяются в щелочном растворе, в результате чего на поверхности металла образуются питтинги, которые в ряде случаев служат источниками коррозионных трещин [145]. Сложные силикаты (например, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и др.) легко вытравливаются даже 10%-ным щелочным раствором. Сульфиды (FeS , MnS и более сложные) нерастворимы в щелочном растворе. Однако свойство

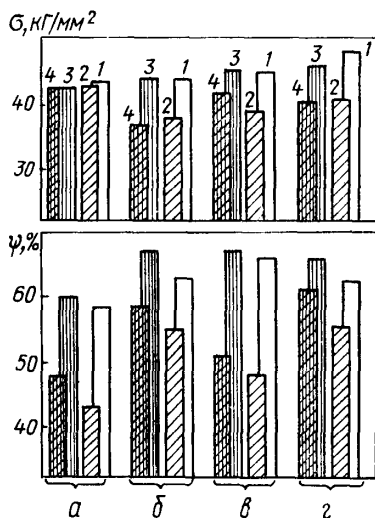


Рис. 134. Влияние кипящего 30%-ного раствора NaOH на пластичность и прочность программно-загрязненной стали 20 при испытании с постоянной скоростью деформации (а — пластичные силикаты; б — Al_2O_3 ; в — SiO_2 ; г — TiN): 1 — поперечные образцы при испытании в воздухе; 2 — то же, в щелочном растворе; 3 — продольные образцы при испытании в воздухе; 4 — то же, в щелочном растворе.

Таблица 40

Влияние типа неметаллических включений на относительное сужение и анизотропию стали 20 при испытании в кипящем 30%-ном растворе NaOH с постоянной скоростью деформации

Направление вырезки образца	Коэффициент влияния типа включения на относительное сужение			
	Пластичные силикаты	Al_2O_3	SiO_2	TiN
Продольное	1,0	1,26	1,09	1,31
Поперечное	1,0	1,29	1,12	1,30
Коэффициент анизотропии β_a	1,10	1,08	1,07	1,10

сульфидов деформироваться при прокатке (рис. 135) и располагаться цепочкой по направлению прокатки может существенно изменять склонность к зарождению трещин, в особенности высокопрочных сталей, очень чувствительных к наличию остроконечных концентраторов напряжений. Перевод сульфидных включений в глобулярную форму, уменьшение их количества и диспергирование — один из методов повышения стойкости стали против корро-

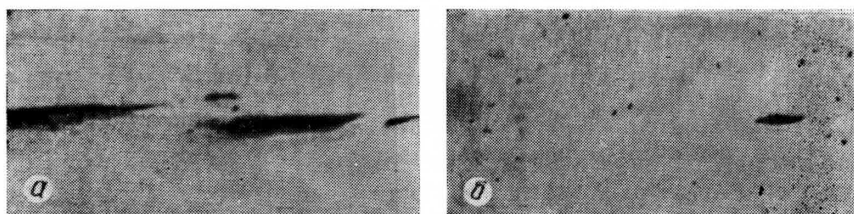


Рис. 135. Сульфидные включения в стали 16ГНМА мартеновской выплавки (а) и после ЭШП (б).

зионного растрескивания. Перспективный в этом отношении метод рафинирования стали электрошлаковым переплавом расходующих электродов (ЭШП), разработанный в ИЭС им. Е. О. Патона АН УССР [139]. Кроме высокой степени очистки металла от ряда вредных примесей (газов, неметаллических включений и особенно сульфидов), ЭШП изменяет характер микроструктуры, обеспечивая ее высокую плотность и мелкозернистость, а также более равномерное распре-

Таблица 41

Значение коэффициентов влияния среды и рафинирования, вычисленные по результатам испытания сталей 16 ГНМА на растяжение в кипящем 30%-ном растворе NaOH

Ориентация оси образца	Исходная сталь	Сталь после ЭШП А1		Сталь после ЭШП РЭМ	
		β_i	$\beta_{\text{граф}}$	β_i	$\beta_{\text{граф}}$
По направлению прокатки	1,88	1,39	1,35	1,20	1,57
Перпендикулярно к направлению прокатки, ось расположена в плоскости листа	2,46	1,44	1,68	1,36	1,78
По толщине листа	2,73	1,55	1,77	1,49	1,83

деление феррита и перлита. Опыты, проведенные на стали 16ГНМА мартеновской выплавки и после ЭШП в потенциостатическом режиме при нагружении образцов одноосным растяжением и при растяжении образцов со скоростью $2,4 \cdot 10^{-3}$ мм/мин в кипящем 30%-ном растворе NaOH, показали, что сталь после ЭШП обладает высокой стойкостью против щелочного растрескивания (рис. 136) [31]. Особенно высокая эффективность достигается при дополнительном

комплексном раскислении стали алюминием и редкоземельными металлами (табл. 41). Пластичность стали ЭШП под воздействием щелочного раствора снижается в значительно меньшей степени (в 1,2—1,5 раза), чем стали мартеновской выплавки (в 1,9—2,6 раза) (см. табл. 41). Область электродных потенциалов, при которых происходит щелочное растрескивание стали 16ГНМА, даже при напряжениях $\sigma \leq 0,4 \sigma_B$ ограничена значениями потенциалов от -750 до -950 мВ (по окисно-ртутному электроду) (см. рис. 136). Поскольку значения стационарных электродных потенциалов сталей ЭШП и мартеновской плавки становятся одинаковыми и близкими к критическому значению после 8—10 ч воздействия щелочного электролита [142], различие в стойкости против коррозионного растрескивания данных сталей должно обуславливаться характером их микроструктуры. Аналогичные зависимости установлены при испытаниях сталей в 30%-ном растворе NaOH с повышенными рабочими параметрами (230° С, 40 атм), проведенных на трубчатых образцах: образцы из стали ЭШП разрушаются только при напряжениях, превышающих на 2—3 кг/мм² предел текучести металла, тогда как образцы мартеновской плавки растрескивались при напряжениях ниже σ_s .

Следует обратить внимание на различную чувствительность к щелочному растрескиванию образцов в зависимости от ориентации их при вырезке из проката. Наибольшая опасность разрушения представляется, если растягивающие напряжения действуют перпендикулярно к направлению прокатки [142, 386]. В [386] опыты выполнены на низколегированной стали 3% Сг и 0,5% Мо. Образцы были изготовлены из дисков паровой турбины, разрушившейся в результате коррозионно-механического повреждения (трещины, образовавшиеся в металле, были преимущественно межкристаллитного характера). В 30%-ном растворе NaOH при 85° С установлена высокая степень анизотропии склонности к растрескиванию в зависимости от ориентации растягивающих напряжений по отношению к преимущественному направлению деформации неметаллических включений. В этом отношении ЭШП, уменьшающий анизотропию прокатанной стали, является одним из методов повышения коррозионно-механических свойств металла. Кроме того, положительное влияние

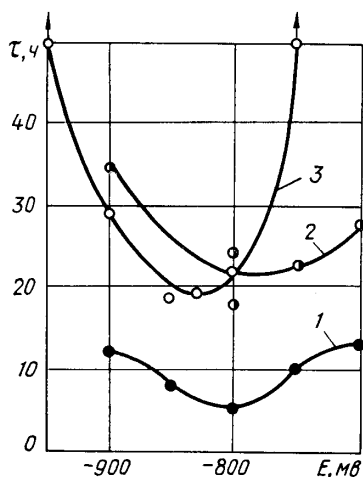


Рис. 136. Зависимость стойкости стали 16ГНМА мартеновской выплавки (1, 3) и ЭШП (2) от величины наложенного потенциала в 30%-ном растворе NaOH при напряжении, равном $0,7 \sigma_B$ (3), и при растяжении образцов со скоростью $2,4 \cdot 10^{-3}$ мм/мин (1, 2).

ЭШП отмечается и на сварных образцах, выполненных электрошлаковой сваркой (ЭШС), что говорит о перспективности данного метода для сварки сосудов давления и изготовления другого оборудования. Образцы из стали ЭШП, сваренные методом ЭШС, испытанные при повышенных параметрах щелочной среды, не растрескивались в течение 1800 ч при напряжениях на 2—3 кг/мм² выше σ_s , тогда как стойкость образцов из мартеновской стали, сваренных методом ЭШС, не превышала 260 ч при напряжении 0,8 σ_s .

Таблица 42

Значения коэффициента рафинирования, вымышленные по результатам испытаний стали 17Г1С в кипящем 30%-ном растворе NaOH с постоянной скоростью деформации

Вид термообработки	Ориентация оси образца	$\Psi, \%$		Граф
		Мартеновская сталь	Рафинированная сталь	
Состояние поставки	НП	19,5	39,5	2,03
	ПН	19,0	38,2	2,05
Нормализация и отпуск	НП	35,0	44,0	1,26
	ПН	42,2	43,0	1,02
Отжиг	НП	33,0	49,0	1,29
	ПН	34,2	51,0	1,49

Примечание. НП — по направлению прокатки, ПН — перпендикулярно к направлению прокатки.

По нашему мнению, перспективным методом повышения коррозионно-механических свойств низколегированных и углеродистых мартенситных сталей является рафинирование синтетическим известково-глинзоемистым шлаком в ковше (СШ) [55]. Структура стали после обработки синтетическим шлаком более мелкозернистая и гомогенная, особенно эффективно происходит обескислороживание и десульфурация стали — количество серы, например, снижается в 3—5 раз. В результате обработки стали 17Г1С ее относительная чувствительность к растрескиванию в щелочном растворе уменьшается примерно в 2 раза, если судить по коэффициенту рафинирования (табл. 42). С повышением пластичности сталей в результате термических обработок (нормализации и отжига, отпуска) благотворное влияние рафинирующих методов обработки сталей сказывается в меньшей степени.

4. ЩЕЛОЧНОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

Наиболее изученным является процесс щелочного растрескивания высоколегированных аустенитных сталей, поскольку данные повреждения встречаются в теплоэнергетическом оборудовании, емкостях и других конструкциях [12, 175, 197, 370]. Однако растрескиванию в щелочных растворах подвергаются также высоколеги-

рованные мартенситные, мартенситостареющие стали и стали переходного класса, хотя их склонность к растрескиванию зависит от вида термообработки, наличия пластической деформации и некоторых других факторов.

Аустенитная нержавеющая сталь 1X18H9T растрескивается легко даже в 4%-ном растворе NaOH ($p = 120 \text{ атм}$, $t = 310^\circ \text{ C}$) [12].

Таблица 43

Стойкость нержавеющей хромистых и хромоникелевых материалов в водной и паровой фазах недеаэрированного раствора, содержащего 40% KOH при 350° C , 170 атм, под нагрузкой выше $\sigma_{0,2}$

Марка стали	Термообработка	Структура	Стойкость, ч, в фазе	
			водной	паровой
Хромистые стали				
X13	1050° C, 30 мин + 700° C, 1 ч	МО	—	<10
X13M2C2	1050° C, 30 мин + 700° C, 1 ч	МО + Ф	—	<10
X17T	700° C, 30 мин	Ф	—	30—150
X27T	700° C, 30 мин	Ф	—	170*
Хромоникелевые стали с 4—7% Ni				
0X17H4M2B	1100° C, 1 ч + 600° C, 4 ч	МО + Ф(40%)	60—250	>330*
0X17H7M2Ю	1050° C, 30 мин	A + Ф(12%)	60—250	>330*
0X17H7M2Ю	1050° C, 30 мин + 750° C, 6 ч + 600° C, 6 ч	То же	>800*	>330*
00X15H7M2Ю	То же	A + МО + Ф	40	—
0X17H7Д2Б	1050° C, 30 мин	A + 50% α	100	330
Аустенитные стали и сплавы				
X18H10T	1050° C, 30 мин	A	100—250	10
X16H15M3Б	1050° C, 30 мин	A	—	10
X17H40Б	1050° C, 30 мин	A	—	140
X20H60Б	1050° C, 30 мин	A	—	300
X20H75T	1050° C, 30 мин	A	—	600

Примечание. А — аустенит, Ф — феррит, М — мартенсит, МО — отпущенный мартенсит. При исследовании в паровой фазе на поверхность образцов периодически наносили слой высококонцентрированного KOH. Звездочкой отмечено время, в течение которого образцы разрушались.

Авторы работы [197] приводят результаты лабораторных испытаний четырех марок аустенитных нержавеющих сталей и стали ферритно-мартенситного класса (ЭИ754) в 3%-ном растворе NaOH при высоких рабочих параметрах ($p \approx 130 \text{ атм}$, $t = 330^\circ \text{ C}$) и наличии NaCl (0,15%).

Однако для возникновения щелочного растрескивания аустенитных нержавеющих сталей необходимы растворы более высокой концентрации, чем в случае хлоридного растрескивания, и не обязательно наличие кислорода [175]. Понижение содержания кислорода

в растворе только повышает стойкость образцов при испытаниях в высокотемпературных растворах щелочи [12].

Как и в случае щелочного растрескивания углеродистых и низколегированных сталей, коррозионное растрескивание аустенитных нержавеющей сталей усугубляется в результате повышения содержания NaOH на поверхностях теплоэнергетического оборудования из-за упаривания воды на них или в щелях. Уровень безопасной концентрации щелочи зависит от свойств металла, уровня растягивающих напряжений, концентрации кислорода и наличия других примесей, продолжительности воздействия и рабочих параметров среды. Невозможно избежать склонности к щелочному растрескиванию аустенитных нержавеющей сталей изменением химического состава и термической обработки, хотя в результате последней можно добиться снятия внутренних напряжений в стали и максимальной ее структурной гомогенности. В работе [238] отмечено возрастание стойкости сталей, содержащих повышенное количество никеля (до 23—29%). Щелочное растрескивание аустенитных нержавеющей сталей может возникнуть и в растворах солей, гидролизующихся с образованием щелочи (например, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2HPO_4 , Na_2CO_3) [175].

В работе [175] приводятся данные по исследованию стойкости в жидкой и паровой фазах 40%-ного раствора KOH (350°C , 170 атм) нержавеющей хромистых и хромоникелевых сталей различных классов и составов (табл. 43). Как видно, все испытанные материалы проявляют склонность к щелочному растрескиванию в высокотемпературном растворе, при этом в водяной фазе растрескивание происходит более интенсивно, чем в паре. В то же время общая коррозия весьма интенсивна и в воде, и в паре. Высокой стойкостью отличается двухфазная сталь 0X17H7M2Ю после тройной термообработки: закалка + отпуск 750°C , 6 ч + отпуск 600°C , 6 ч. Благоприятное влияние оказывает повышение содержания никеля в аустенитных нержавеющей сталях, но даже чистый никель склонен к щелочному растрескиванию при высоких параметрах рабочей среды.

РАСТРЕСКИВАНИЕ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ ЕГО ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ

1. СТОЙКОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ УГЛЕРОДИСТЫХ И НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

Наиболее часто коррозионное растрескивание возникает в сварных конструкциях и в элементах оборудования, подвергнутых деформации. Однако стойкость сварных соединений в агрессивных промышленных средах изучена недостаточно, что тормозит разработку эффективных методов защиты оборудования от повреждений и устранение значительных экономических потерь. Над частными вопросами данной проблемы работает ряд организаций (ИЭС им. Е. О. Патона АН УССР, МВТУ им. Баумана, НИИХИММАШ, ФМИ АН УССР, ВИАМ), в результате исследований которых решены некоторые конкретные промышленные задачи.

Стойкость сварных соединений против коррозионного растрескивания определяется в значительной мере структурными изменениями металла в околошовной зоне и внутренними напряжениями, возникающими в процессе сварки. Местный нагрев, неизбежный при сварке, вызывает пластическую деформацию в зоне термического влияния (ЗТВ), и зона, где температура достигала 200—300° С, оказывается охрупченной. Металл при нагреве претерпевает сжатие вследствие стеснения температурной деформации, и при последующем охлаждении возникают остаточные растягивающие напряжения. Разрушение сварных конструкций может быть вызвано только одними сварочными напряжениями, достигающими иногда предела текучести металла [68, 69, 165, 167, 208, 293]. Считается, что основная роль в процессе коррозионного растрескивания сварных соединений сталей принадлежит напряжениям первого рода [123, 168, 202].

Остаточные послесварочные напряжения разделяют на одноосные, двухосные и трехосные (объемные). В зависимости от направления действия напряжений по отношению к сварному шву они разделяются на продольные, благоприятствующие развитию трещин перпендикулярно к сварному шву (рис. 137, а), и поперечные, способствующие развитию трещин вдоль сварного шва (рис. 137, б) [28, 75]. Неравномерность распределения внутренних напряжений и структурные изменения обуславливают повышение электрохимической гетерогенности металла и разблагораживание электродного потенциала в зоне термического влияния [28, 123].

На рис. 138 показано распределение продольных и поперечных сварочных напряжений, а также изменение значений электродных потенциалов в зависимости от ориентации относительно сварного шва [85]. Локальные электродные потенциалы в 40%-ном растворе NaOH замеряли в нанесенных на поверхность пластины каплях раствора после 20 мин выдержки. Разница между максимальным и минимальным значениями электродных потенциалов составляла 25—30 мв, при этом максимальное разблагораживание потенциала наблюдается в зоне термического влияния в центре пластины, т. е.

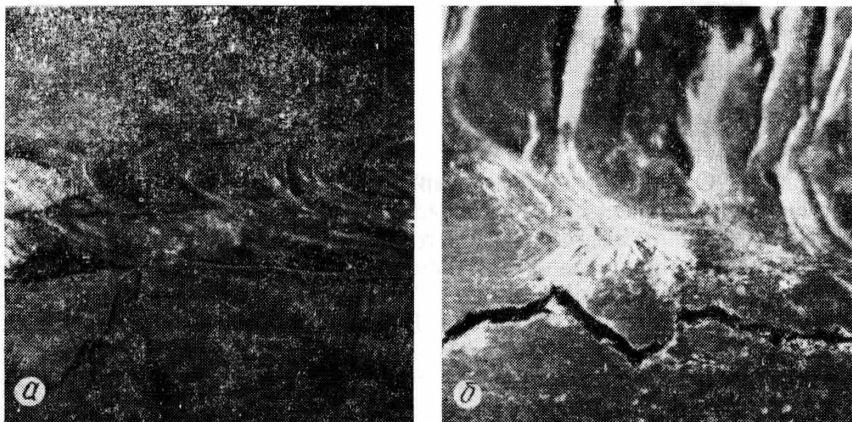


Рис. 137. Коррозионные трещины в сварных соединениях стали Ст. 3:
 а — перпендикулярно к сварному шву; б — трещина, параллельная сварному шву, возникшая в стенке декомпозиера на Уральском алюминиевом заводе.

в зоне максимальных растягивающих (продольных и поперечных) напряжений. Полученные данные и дополнительные измерения электродных потенциалов на образцах, подвергаемых растягиванию или сжатию, дают возможность утверждать, что разблагораживание электродного потенциала вызывается напряжениями как растяжения, так и сжатия. Однако в последнем случае не происходит коррозионного растрескивания металла, а повышение его энергетического уровня сказывается на большей интенсивности общей коррозии. Следовательно, значения электродных потенциалов являются функцией термодинамического состояния металла, определяемого величиной напряжений любого знака, и поэтому действительная картина распределения остаточных напряжений по величине (но не по знаку) отображается распределением электродных потенциалов. В данном случае не учитывается влияние структурных изменений в околошовной зоне. Путем вырезания из пластин участков металла размерами $10 \times 10 \times 5$ мм (что позволяет устранить почти полностью остаточные напряжения) и измерения электродных потенциалов установлено, что разница в значениях электродных потенциалов между основным металлом и металлом околошовной зоны состав-

ляет 6—8 мв. Следовательно, разблагораживание электродного потенциала в зоне термовлияния вызывается, главным образом, остаточными напряжениями. Проводя такие же измерения между основным материалом пластины и металлом сварного шва, отличающегося по химическому составу от первого, установили, что разность электродных потенциалов более высокая — 14—16 мв.

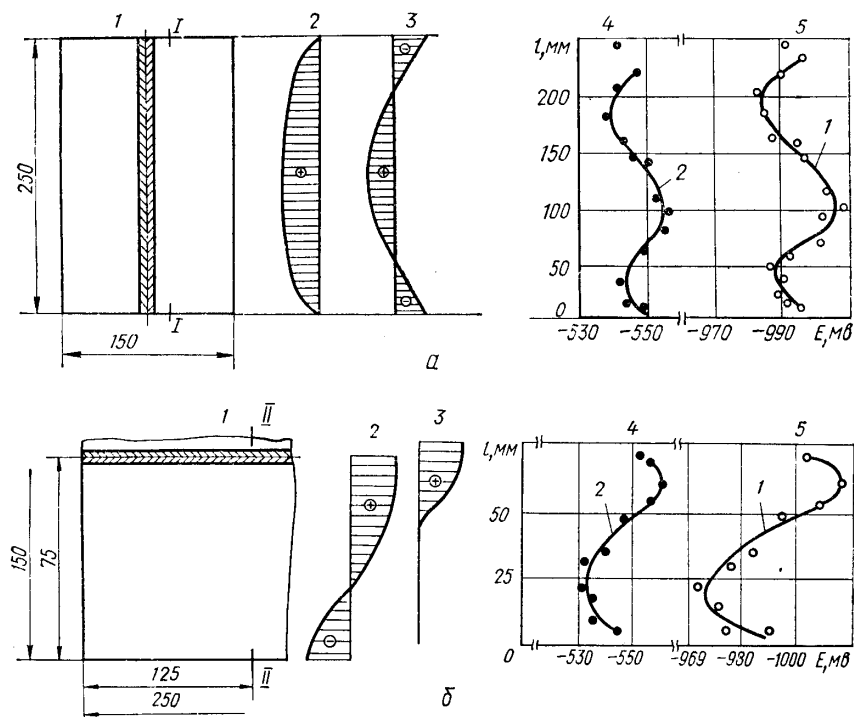


Рис. 138. Эскизы образца (1), эпюры сварочных продольных (2), поперечных (3) напряжений и распределение электродных потенциалов в 50%-ном растворе NH_4NO_3 (4) и 40%-ном растворе NaOH (5):
a — сталь Ст. 3, сечение I—I; *б* — то же, сечение II—II.

Наличие высоких остаточных напряжений, высокая гетерогенность поверхности сварного соединения, при которой участки металла могут находиться в зоне критических потенциалов, создают условия для развития процесса коррозионного растрескивания.

Следует обратить особое внимание на то, что коррозионное растрескивание сварных соединений углеродистых сталей интенсифицируется в пароконденсатной смеси по сравнению со стойкостью их в концентрированных щелочных электролитах [75]. В парах 40%-ного раствора NaOH даже цельные лабораторные образцы из арможелеза или стали 08кп растрескивались за 25—45 ч, тогда как в растворе NaOH они не разрушались. В этих опытах установлено, что пороговые напряжения для стали 08кп составляют 9—11 кГ/мм^2 ,

т. е. растрескивание ее наблюдается при напряжениях ниже σ_s , что опровергает утверждения некоторых авторов [13, 160, 238, 315, 451] о том, что щелочное растрескивание углеродистых сталей происходит при напряжениях, равных или превышающих предел текучести стали. Различное поведение сварной конструкции в зоне пароконденсатной смеси и растворе (рис. 139) связано с тем, что поверхность металла в данных зонах находится в различных электрохимических условиях. В зоне конденсатной смеси электродный потенциал

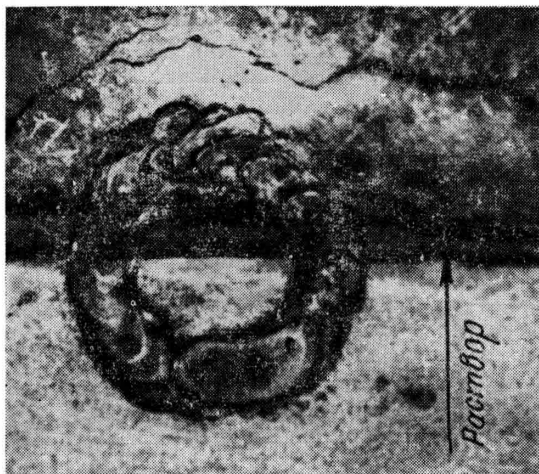


Рис. 139. Трещины в образцах с кольцевым швом при испытании в парах кипящего 40%-ного раствора NaOH.

стали смещается в критическую область — на высоте 3—20 мм над уровнем электролита, достигая значений $-900 \div -700$ мв (рис. 140). На участках металла, находящихся выше 20 мм от уровня электролита, растрескивания металла не наблюдается, поверхность образца покрыта окислом $\gamma \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Указанная закономерность изменения электродных потенциалов в различных зонах (жидкая — пароконденсатная фаза) установлена для 20—40%-ных растворов NaOH [75].

Время до растрескивания в пароконденсатной фазе уменьшается во всех случаях на 1—2 порядка по сравнению со стойкостью в электролите. Это в значительной степени связано также с концентрацией окислителя в растворе, однако количественных данных, позволяющих установить пределы концентрации окислителя, при которых сталь переходит в активно-пассивное состояние, пока получено недостаточно.

В кипящем растворе щелочи (40%-ный раствор NaOH) коррозионное растрескивание затруднено, так как при данных электрохимических условиях сталь подвергается интенсивной коррозии с образованием порошкообразной закиси-оксида железа. Даже нанесенные на образцы пассивные пленки из окисла Fe_3O_4 растворялись в данных условиях. В парах реализуется активно-пассивное состоя-

ние поверхности за счет ее почти сплошного покрытия окисной пленкой, состоящей из Fe_3O_4 (90%) и $\gamma \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (10%), как подтверждено рентгеноструктурным анализом [75]. Наличие разрывов в пленке в виде трещин и дефектов другой формы выявлено на электронномикроскопических фрактограммах. Зарождение межкристаллитных трещин отмечено на образцах без наложения напряжений, но их развитие не превышало глубины 10 мкм после 200 ч и интенсифицировалось только после создания в образцах растягивающих напряжений.

Для обеспечения стойкости сварных конструкций весьма важно правильно выбрать марку стали. В отношении углеродистых сталей использование их ограничено в первую очередь из-за невысоких прочностных характеристик малоуглеродистых сталей, плохой свариваемости и холодных трещин в сварных швах сталей с повышенным содержанием углерода. Поэтому практически количество углерода в конструкционных сталях, предназначенных для сварных конструкций, находится в пределах 0,1—0,3%. Опыты, выполненные на сварных и плоских образцах, нагружаемых изгибом, в парах 40%-ного раствора NaOH , а также испытания цилиндрических образцов в потенциостатическом режиме и при медленной деформации цилиндрических образцов в кипящих щелочных растворах позволили установить, что оптимальное содержание углерода в стали должно быть в пределах 0,11—0,15% [76]. Повышение прочности конструкции за счет использования сталей с повышенным содержанием углерода сопряжено с опасностью быстрого щелочного растрескивания сварных соединений.

Обычно принято считать, что максимальной склонностью к коррозионному растрескиванию обладают участки металла зоны термического влияния с максимальной остаточной пластической деформацией удлинения, т. е. участки, нагревающиеся в процессе сварки до температур 500—850°С. Тем не менее повышенную чувствительность к коррозионному растрескиванию участка рекристаллизации нельзя объяснить только наличием остаточных пластических деформаций, так как высокая их величина наблюдается и на других участках. В данном случае сказывается влияние структурных изменений в металле, происходящих при температуре рекристаллизации. Опыты, выполненные на образцах, имитирующих структуру различных зон сварного шва и околошовной зоны, подтвердили, что максимальной склонностью к растрескиванию в щелочном растворе обладает металл, нагреваемый в процессе сварки выше 550°С

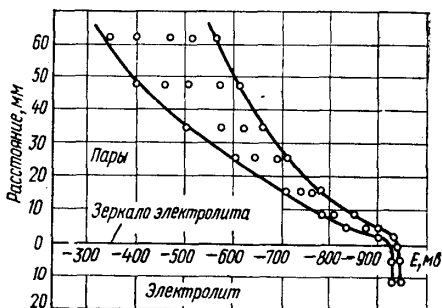


Рис. 140. Изменение электродных потенциалов малоуглеродистой стали в 40%-ном растворе NaOH и его парах (100°С).

и несколько ниже точки A_c , т. е. металл, имитирующий зону рекристаллизации [75].

Высокая склонность участка рекристаллизации к коррозионному растрескиванию вызывается рядом факторов: наличием пластической деформации и двухосного напряженного состояния [203, 204], образованием насыщенного твердого раствора углерода в α -железе, очень чувствительной к коррозионному растрескиванию фазы [297, 329], выделением и скоплением по границам зерен карбидов, нитридов, атомов углерода и примесных элементов (N, P).

Для защиты сварных конструкций от коррозионного растрескивания стремятся прежде всего снизить уровень растягивающих сварочных напряжений. Этого можно достичь различными релаксационными процессами. Наиболее универсальный из них — термический. Например, нагревом при 550—650° С большинства углеродистых сталей в течение 1 ч остаточные напряжения уменьшаются примерно до 0,15 σ_s металла, определенного при комнатной температуре. Более надежными будут способы, позволяющие одновременно снижать электрохимическую гетерогенность металла. С этой целью используют:

1) предварительный подогрев металла перед сваркой [159, 167, 239]. При правильно подобранных режимах значительно повышается стойкость сварных соединений против коррозионного растрескивания, но опасность его полностью не устраняется;

2) отжиг, почти полностью снимающий остаточные сварочные напряжения при правильно выбранном режиме, что практически предотвращает склонность сварных конструкций к коррозионному растрескиванию. Использование данного метода для крупногабаритных конструкций часто затруднено из-за отсутствия соответствующего оборудования или опасности потери их устойчивости в результате высокотемпературного нагрева [239];

3) термопластический метод, значительно повышающий сопротивление сварных конструкций коррозионному растрескиванию при оптимальных режимах его проведения [70, 120, 229, 320]. Однако, если нарушаются режимы обработки, существует опасность возникновения новых остаточных напряжений в металле при его остывании. Один из видов термопластического метода — низкотемпературное снятие напряжений [320] — заключается в нагреве газовыми горелками зоны термического влияния по обеим сторонам шва и охлаждения их струями воды. Последнее необходимо для предотвращения прогрева самого шва. Недостатком данного метода можно считать необходимость тщательного контроля температуры нагрева, которая должна быть около 200° С, т. е. заведомо недостаточной для возникновения пластической деформации в нагреваемых зонах. Нагретые зоны, стремясь удлиниться, растягивают сварной шов, так что после охлаждения растягивающие напряжения в шве оказываются почти полностью снятыми;

4) создание в поверхностных слоях напряжений сжатия в зоне сварного соединения прокаткой роликами ЗТВ, дробеструйной

обработки или проковки металла шва и околошовной зоны [75, 159, 168]. При неправильных режимах ведения процесса возникает опасность перенаклепа металла, что вызывает снижение прочности сварных соединений;

5) пластическую деформацию сварных соединений при напряжениях, превышающих предел текучести металла, что вызывает снижение остаточных сварочных напряжений [159, 169].

Из других методов снижения уровня сварочных напряжений следует упомянуть взрывной метод [194] и метод вибрационной обработки сварной конструкции [61, 425]. Хорошие результаты достигаются ультразвуковой обработкой сварных соединений малоуглеродистых сталей [82], однако из-за сложности аппаратуры данный метод пока не нашел широкого применения. Более перспективен метод низкочастотной вибрационной обработки [61, 425]. Снятие сварочных напряжений происходит в результате суммирования остаточных и циклических напряжений, возникающих при возбуждении в сварной конструкции резонансных колебаний первого тона, частота которых для конструкций различных конфигураций и веса находится в пределах до 150 *гц*. В малоуглеродистых сталях уменьшение остаточных напряжений на 50% происходит в течение первых сотен циклов, в дальнейшем уменьшение напряжений незначительно. Преимущество данного метода перед другими заключается в непродолжительности процесса (10—45 *мин*) и возможности применения его для снятия напряжений в конструкциях любых размеров и веса. Следует отметить незначительные затраты, связанные с его использованием — 2—5% затрат на проведение термической обработки. К недостаткам следует отнести то, что этот метод не позволяет полностью устранить сварочные напряжения.

Наиболее освоенным методом снятия остаточных напряжений в сварных конструкциях является термический отжиг. Обычно рекомендуется выполнять его при температурах 620—700° С, что гарантирует почти полное снятие остаточных напряжений и снижение структурной неоднородности сплавленных заготовок. Столь высокие температуры не всегда можно использовать на промышленных объектах из-за возможности потери устойчивости конструкций в процессе нагрева, а также значительных технологических трудностей, особенно при термообработке крупногабаритного оборудования. Кроме того, иногда при нагреве металла выше 600° С происходит снижение ударной вязкости и ухудшение других механических свойств, что предопределяет повышение его склонности к коррозионному растрескиванию [261]. Учитывая тот факт, что щелочное растрескивание малоуглеродистых сталей при потенциале коррозии происходит обычно при напряжениях, близких или даже превышающих предел текучести металла, авторы работ [75, 77] провели серию опытов с целью установить минимальную температуру отпуска, при которой остаточный уровень напряжений безопасен при эксплуатации стали в горячем щелочном электролите. В результате установлено, что полностью коррозионное растрескивание сварных

и цельных напряженных образцов предотвращалось после отжига при 500° С (рис. 141, табл. 44).

Дополнительные испытания цельных и сварных образцов в парах 40%-ного раствора NaOH подтвердили, что в таких условиях также отсутствует опасность разрушения металла после отжига при 500° С. При такой термообработке происходит снятие сварочных напряжений в испытанных образцах из стали Ст. 3 на 70—80%, а

Таблица 44

Влияние температуры отпуска на стойкость сварных образцов

Температура*, °С	Коррозионная среда	Время до зарождения трещин, ч	Длина трещин после окончания испытаний**, мм
350	Нитраты	2—3	115—280
	Щелочь	850—890	140—260
400	Нитраты	2,5—4	40—280
	Щелочь	890—930	30—250
450	Нитраты	130—300	30—160
	Щелочь	890—1000	60—175
Без отпуска	Нитраты	1—2	450—500
	Щелочь	800—820	150—380

* После отпуска при 500—550° С растрескивания не обнаружено.

** База испытаний в нитратах — 500 ч, в щелочах 3000 ч.

максимальная величина остаточных напряжений в отпущенных образцах не превышает 9 кг/мм² (см. рис. 141). Однако после данного вида термообработки наблюдается довольно высокая электрохимическая гетерогенность поверхности сварных образцов, и лишь после отпуска при 550° С разница электродных потенциалов отдельных участков поверхности не превышала 2—3 мв.

С учетом полученных результатов группа автсров работы [77, 93] предложила оригинальный метод термообработки крупногабаритных емкостей путем отпуска передвигающимся источником нагрева (рис. 142). Дальнейшая модификация этого метода позволила применить его для отпуска декомпозиеров алюминиевых заводов [129].

Остаточные сварочные напряжения в металле могут суммироваться с рабочими, и если при этом не превышает предел упругости металла, то справедлив принцип упругого наложения. В случае превышения предела текучести начинается пластическое течение, вызывающее перераспределение остаточных напряжений и изменение их величины. Влияние снятия сварочных напряжений дефор-

мацией металла на повышение стойкости сварных соединений против коррозионного растрескивания не изучено. Некоторую ясность в этом вопросе вносят исследования [28]. Опыты выполнены на сварных образцах из листовой стали Ст.3 (0,17% С) толщиной 6 мм. Сварные швы нанесены перпендикулярно, параллельно и под углом 45° к направлению растяжения образцов. Для устранения деформации пластин во время экспериментов к боковым поверхностям (в местах крепления захватов разрывной машины) приваривали усиленные полоски. Степень деформации определяли по изменению расстояния между нанесенными на рабочую поверхность образца рисками (база 80 мм). Определение величины остаточных сварочных напряжений и эффективность их снятия проводили по

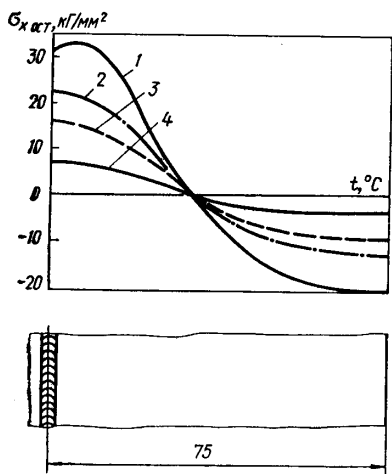


Рис. 141. Влияние температуры отпуска на снижение сварочных (продольных) напряжений в образце размерами $250 \times 150 \times 5$ мм в исходном состоянии (1), а также в случае отпуска при 400° С (2), 450° С (3) и 550° С (4).

методике [53]. Деформацию образцов осуществляли на разрывной машине.

Нагрузка до предела текучести вызывает незначительное уменьшение величины остаточных напряжений, а полное их снятие происходит при пластической деформации 1—2%. С увеличением степени пластической деформации наблюдается выравнивание электродных потенциалов в направлении, перпендикулярном к сварному шву, и облагораживание потенциалов металла параллельно сварному шву, т. е. пластическая деформация вызывает уменьшение элект-

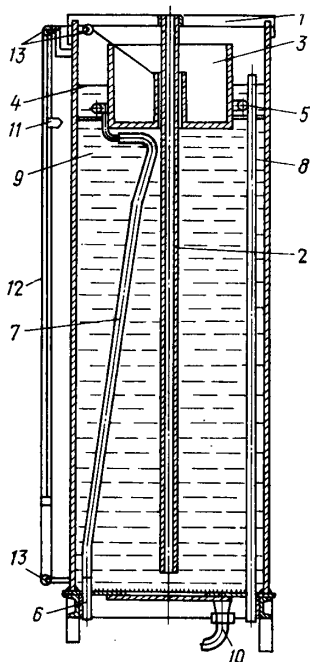


Рис. 142. Схема отпуска резервуара передвигающимся источником нагрева:

- 1 — крышка; 2 — направляющая труба; 3 — поплавок; 4 — слой горючего; 5 — кольцевая горелка; 6 — труба подачи горючего; 7 — шланг; 8 — труба для залива воды; 9 — вода; 10 — кран; 11 — указатель уровня воды; 12 — корпус резервуара; 13 — система указателя.

рохимической гетерогенности металла околошовной зоны. Значения электродных потенциалов замеряли в нанесенных на поверхность пластины каплях 40%-ного раствора NaOH при комнатной температуре через 10 мин после нанесения электролита на металл. Выравнивание и облагораживание электродных потенциалов, как показали измерения на вырезанных из околошовной зоны участков пластины, происходит вследствие снятия остаточных сварочных напряжений. После пластической деформации больше 1,5—2% происходит некоторое разблагораживание электродных потенциалов, что, очевидно, связано с повышением энергетического уровня металла вследствие наклепа — увеличения напряжений 2 и 3-го рода. Заметное повышение стойкости против растрескивания сварных образцов достигается после их деформации выше предела текучести, а растяжение, вызывающее пластическую деформацию на 1—2%, полностью предотвращает разрушение в щелочном электролите. При более высоких степенях пластической деформации чувствительность образцов к коррозионному растрескиванию возрастает, и при $\epsilon = 8\%$ пластины обладают такой же стойкостью, как непосредственно после сварки. Поэтому использование данного метода на сварных конструкциях сопряжено с некоторой трудностью — необходимостью тщательного контроля степени пластической деформации, которая должна быть в пределах 1—1,5%.

Весьма перспективным способом перераспределения остаточных напряжений в сварных соединениях и создания наклепа в поверхностном слое является обработка металлическими щетками, оснащенными ударными элементами. С целью упрочнения поверхностных слоев металла на значительную глубину (до нескольких миллиметров) и создания значительных напряжений сжатия авторами [28] разработано несколько конструкций металлических щеток, в которых наряду с обычными пряжами металлических проволочек, выполняющих зачистку обрабатываемой поверхности, размещены ударные элементы в виде бойков либо из пружинной проволоки диаметром около 3 мм. Обработка сварных соединений такими щетками создает в поверхностных слоях напряжения сжатия, сглаживание микронеровностей поверхности, закрытие микродефектов поверхностного слоя, при этом в наклепанном слое возникает мелкодисперсная структура с явно выраженными раздробленными зернами перлита (до глубины 0,1 мм). Лабораторные испытания в горячих щелочном и нитратном растворах подтвердили эффективность такой обработки с целью защиты сварных соединений от коррозионного растрескивания. Только стравливание в рабочем электролите поверхностного слоя металла на 0,2—0,25 мм вызывает снятие положительного эффекта, достигнутого в результате обработки образцов-пластин щетками с ударными элементами.

2. СОЕДИНЕНИЯ ИЗ РАЗНОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Весьма перспективным считается новое направление в разработке методов защиты сварных конструкций из углеродистых и низколегированных сталей от коррозионного растрескивания — использование разнородных (композитных) соединений. Для сварки низколегированных котельных сталей начинают использоваться электроды из аустенитного сплава, что позволяет избежать трещин без применения предварительного подогрева и последующей термообработки изделия. В данных соединениях учитывается различие металлов по коэффициентам термического расширения (КТР). И если удастся получить такое сварное соединение, в котором растягивающие напряжения возникают только в легированном металле, не склонном к коррозионному растрескиванию, или если величина напряжений недостаточна для его возникновения, отсутствует опасность растрескивания конструкции. Положительные результаты использования легированных электродов при ремонте теплоэнергетического оборудования получены в ГДР и СССР. Так, в г. Халле (ГДР) проводили, согласно с технологией института ZIS, заварку расшлифованных трещин в барабане котла электродами 19/9 Nb после облудки основного металла электродами 24/12 Nb без подогрева и последующей термообработки [75]. Облудка применялась для ослабления образования мартенсита в переходной зоне соединения. Аустенитный материал заварки благодаря большему, чем у котельной стали, КТР компенсирует часть сварочных напряжений растяжения.

Аналогичная технология заварок выборок аустенитными сталями после удаления трещин в котельных сталях разработана в ВТТНИИ им. Ф. Э. Дзержинского. Однако в подобных технологических процессах часто не учитывается влияние среды, проявляемое в процессе эксплуатации оборудования, что может привести к появлению коррозионно-механических трещин. В этом плане получены предварительные положительные результаты при исследовании возможности ремонтных заварок теплоэнергетического оборудования из низколегированных сталей высоконикелевыми аустенитными электродами АНЖР-1 [81]. Исследование проведено на сварных соединениях стали 16ГНМ, выполненных электродами АНЖР-1 и для сравнения перлитными электродами марки УОНИ-13/55 (табл. 45, 46). Использовались пластины размером $300 \times 210 \times 7$ мм, сваренные электродами УОНИ-13/55 с сопутствующим подогревом и подвергнутые отпуску после сварки (согласно существующей в теплоэнергетике технологии). При сварке образцов электродами АНЖР-1 термические операции исключали. Характер распределения остаточных напряжений в сварных пластинах почти идентичен в обоих случаях. Максимальное значение имеют продольные напряжения — около 37 кг/мм^2 , поперечные в четыре раза меньше. Сварные соединения, выполненные электродами АНЖР-1, показали

более высокую стойкость против коррозионного растрескивания в парах 40%-ного раствора NaOH, чем при использовании электродов УОНИ-13/55. Соответственно, пластины без термообработки растрескивались через 65—70 и 22 ч, после отпуска при 350° С (3 ч) — через 80—85 и 60 ч, а после сварки, но с подогревом и последующей термообработкой — через 130 и 125 ч.

Т а б л и ц а 45

Химический состав наплавленных электродами металлов

Марка электрода	Содержание элементов, %							
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Mo
АНЖР-1	0,026	2,00	0,21	0,007	0,017	24,11	59,76	10,00
УОНИ-13/55	0,130	1,10	0,45	0,030	0,030	—	—	—

Сопротивление коррозионному растрескиванию соединений, выполненных электродами УОНИ-13/55, повышается и практически достигает уровня стойкости пластин, сваренных электродами АНЖР-1, только после отпуска при 350° С, а дальнейшее повышение температуры отпуска вызывает увеличение их стойкости. В соединениях, выполненных электродами УОНИ-13/55, трещины поража-

Т а б л и ц а 46

Физико-механические характеристики наплавленных электродами металлов и стали 16ГНМ

Марка электрода, стали	$\sigma_B, \text{кг/мм}^2$	$\sigma_S, \text{кг/мм}^2$	$\delta, \%$	$\psi, \%$	$a_{H+20}, \text{мм/жс.м}^2$	Коэффициент термического расширения, $\alpha \cdot 10^7 \text{ град}^{-1}$, при температуре, °С					
						20—100	20—200	20—300	20—400	20—500	20—600
						АНЖР-1	70	38	40	60	1,70
УОНИ-13/55	52	42	22	62	1,32	165,0	169,0	172,0	175,5	179,0	182,0
16ГНМ	69	46	20	62	1,48	115,3	120,7	125,7	129,2	134,2	138,7

ли околошовную зону и металл шва, зарождаясь прежде всего в шве. Это свидетельствует о более высокой чувствительности к коррозионному растрескиванию наплавленного металла.

Зарождение трещин в образцах, сваренных электродами АНЖР-1, проходило только в околошовной зоне стали 16ГНМ, и они распространялись в металл шва.

Одним из удачных способов конструктивного решения вопроса защиты крупногабаритных резервуаров от коррозионного растрескивания путем использования переходных полосок из высоколегированных сталей является схема композитной конструкции, предложенная авторами работы [80] (рис. 143). Предварительно из листовой стали Ст.3 свариваются полосы-заготовки секций резервуара

шириной несколько метров и длиной l , которая меньше длины окружности резервуара на $2S$. Затем по периметру сваренных заготовок дополнительно приваривают полоски металла, не склонного к коррозионному растрескиванию. Путем рулонирования снимаются внутренние напряжения в сварных соединениях (пластической деформацией). На внутренней стороне цилиндра возникают напряжения сжатия, предотвращающие коррозионное растрескивание сварной конструкции. Последующая сварка царг по образующей, а также сварка отдельных царг между собой (монтажные швы) производится по металлу полосок. Ширина полосок S должна быть несколько больше ширины зоны термического влияния, чтобы возникающие сварочные напряжения растяжения не распространились на сталь Ст.3.

В настоящее время имеется незначительное количество данных по стойкости комбинированных стыков в щелочных растворах, что требует в каждом конкретном случае проведения тщательных лабораторных испытаний. Кроме определения длительной коррозионной прочности необходимо учитывать возможность возникновения протекторной защиты высоколегированной стали за счет углеродистой стали. В результате увеличивается общая и язвенная коррозия последней.

3. СОЕДИНЕНИЯ ИЗ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

Широкое использование высоколегированных сталей преимущественно аустенитного класса для конструкций химической, теплоэнергетической, нефте- и газоперерабатывающей и других отраслей промышленности повысило интерес исследователей к поведению сварных соединений данных сталей в коррозионных средах. Можно привести несколько примеров, когда в результате неудачного конструкторского решения, неграмотного технологического исполнения установок или грубого нарушения режимов их эксплуатации происходило разрушение дорогостоящего оборудования.

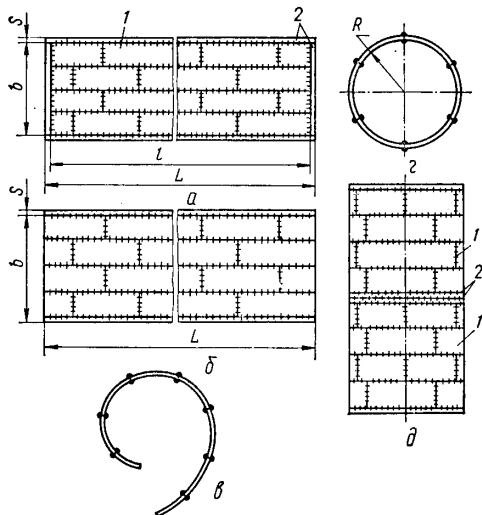


Рис. 143. Схема изготовления резервуара из углеродистой стали с переходными полосками из высоколегированной стали:

$a, б$ — заготовки царги (развертка) (1 — сталь Ст. 3; 2 — полоски металла, стойкого против коррозионного растрескивания); $в, г$ — вид царги в процессе рулонирования и после сварки по образующей; $д$ — две царги, сваренные по полоскам из коррозионностойкого металла.

Ошибки, допущенные при сварке плакированного сепаратора на газоконденсатном месторождении, привели к перемешиванию металла плакирующего слоя и низколегированной стали корпуса, что явилось причиной взрыва сепаратора из-за коррозионного растрескивания под воздействием сероводорода. Ряд случаев коррозионного растрескивания аустенитных нержавеющей сталей (типа 18-8) под воздействием сероводорода имел место на нефтеперерабатывающих заводах [241].

Грубая ошибка, в результате которой в котел попадала вода с содержанием 120 мг/л NaOH и $0,4 \text{ мг/л Cl}^-$, явилась причиной возникновения транскристаллитных трещин на трубах $27 \times 3,5 \text{ мм}$ из стали X8CrNiMoVNb1613 [12]. Трещины возникли примерно через 20 мин после попадания щелочной воды исключительно в зоне сварных швов на расстоянии $5\text{--}10 \text{ мм}$ от сварного шва. Их возникновение наблюдалось в зоне осаждения основного количества едкого натра. Растрескивание сварных соединений из данной стали происходило в лабораторных условиях за такой же промежуток времени, как в котле.

Сварные соединения из аустенитной стали типа 18-8 растрескиваются при температуре 330°C уже при концентрации гидроокиси натрия 1,4-н. даже в отсутствие упаривания [12]. Повышение температуры, величины напряжения и концентрации щелочи уменьшает стойкость образцов. Авторы [63] установили, что существенное повышение долговременной прочности аустенитной стали типа 18-8 в 4%-ном растворе NaOH при 310°C (120 атм) достигается за счет насыщения раствора инертными газами (азотом, аргоном). Несмотря на то что изучению механизма щелочного растрескивания высоколегированных сталей не уделялось внимания, сопоставление процессов растрескивания углеродистых и легированных сталей свидетельствует об общих закономерностях данных процессов.

С целью снятия остаточных напряжений первого рода в сварных соединениях аустенитных сталей рекомендуется проводить их отжиг при $800\text{--}820^\circ \text{C}$ [59]. Необходимость снятия напряжений бесспорна, так как их величина достигает высоких значений. Например, в сварных соединениях паропровода диаметром $219 \times 27 \text{ мм}$ из аустенитной нержавеющей стали 1X18H12T остаточные сварочные напряжения равны примерно 20 кг/мм^2 в аксиальном и 10 кг/мм^2 в тангенциальном направлении [75].

Коррозионному растрескиванию в морской воде подвергается после сварки и марганцовистохромистая аустенитная сталь (0,4% C, 19% Mn, 4% Cr), которую начали использовать иностранные фирмы в кораблестроении [262]. При сварке электродом, содержащим 18% Cr, 8% Ni, 6% Mn, в сварных корпусах рядом со сварным швом образовывались трещины. Основным фактором, обуславливающим коррозионное растрескивание этой стали, является наличие хрома. Проведенные авторами [262] испытания в течение двух лет в морской воде корытообразных крупногабаритных сварных образцов из аустенитных марганцовистых сталей X50Mn20 без добавки хрома,

X40MnCrNi19 с 4% Cr и X12MnCrNi19128 с 12% Cr подтвердили, что добавка хрома вызывает склонность стали данного класса к коррозионному растрескиванию. Вероятная причина такого поведения марганцовистохромистых сталей кроется в специфике пассивации поверхности, когда создаются условия для локализации анодных процессов на участках термовлияния.

4. СТОЙКОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ

Значительное повышение стойкости мартенситной стали, упрочненной старением, можно получить путем ее легирования титаном. Так, авторы работы [69], исследуя стойкость высокопрочной нержавеющей стали 08X15H5Д2Т (ВНС-2), установили, что повышение содержания титана от 0,1 до 0,22% (но не ниже 0,14%) в данной стали позволяет подавить коррозионное растрескивание ее сварных соединений в солевом тумане 3%-ного раствора NaCl (22° С). Сталь в испытаниях после старения (450° С, 1 ч) упрочнена до $\sigma_b \geq 125$ и $\sigma_{0,2} \geq 110$ кг/мм². Сварные образцы размером 100 × 15 × (0,7—2,5) мм сварены аргодуговой электросваркой из состаренных заготовок. Растрескивания основного металла не достигнуто после одногодных испытаний при напряжениях, превышающих на 3 кг/мм² $\sigma_{0,2}$. Сварные соединения подвержены коррозионному растрескиванию только после приложения внешних растягивающих напряжений. Развитие трещин происходит от язв, возникающих в зоне термического влияния (на расстоянии 2—5 мм от зоны сплавления). Коррозионные трещины имеют межкристаллитный характер и проходят в зоне термовлияния на границе карбидной сетки и не подвергавшегося сварочным нагревам упрочненного старением материала. Коррозионные язвы образуются также после длительных (2,5 года) испытаний сварных соединений без внешней нагрузки, однако растрескивания металла не происходит. Снижение прочности стали старением при 600° С также делает ее сварные соединения нечувствительными к растрескиванию в данных условиях.

Благоприятное воздействие термообработки на стойкость сварных соединений отмечено и на мартенситостареющей стали 18Ni [348]. Однако в данном случае различные виды термообработки, не изменяя прочностные свойства сварного соединения по сравнению с основным металлом ($\sigma_{0,2}$ остается на уровне 140—147 кг/мм²), влияют на стойкость металла, изменяя его структурное состояние. Оптимальным оказался отжиг сварного соединения перед старением при 816° С, 1 ч, — коррозионное растрескивание не происходило в течение двухлетней выдержки в морской воде. Повышение температуры отжига до 1204° С значительно ускоряет процесс растрескивания сваренного металла. Авторы [348] считают, что поведение стали после принятых видов термообработки связано только с изменениями микроструктуры — сегрегацией элементов и образовани-

ем микрогальванопар. Снижение прочности сварных образцов до $\sigma_{0,2} = 126 \text{ кг/мм}^2$ при старении дает возможность избежать их коррозионного растрескивания в морской воде в течение года, тогда как при $\sigma_{0,2} = 140 \text{ кг/мм}^2$ разрушение может произойти за несколько месяцев. Следует отметить, что наличие остроконечных дефектов типа трещин в незначительной степени снижает уровень K_{Isc} сварных соединений мартенситостареющей стали 18Ni по сравнению с основным металлом. Особо опасной оказывается в данных условиях катодная поляризация сварных образцов: поляризация при $-0,85$ и $-1,03$ в снижает уровень K_{Isc} более чем в два раза. Это еще раз подтверждает роль водородного фактора в процессе развития коррозионных трещин в высокопрочных сталях.

5. РАСТРЕСКИВАНИЕ СТАЛЕЙ В НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ СРЕДАХ

Наиболее часто встречающиеся случаи коррозионного растрескивания сталей в агрессивных средах освещены в соответствующих главах монографии. Иногда коррозионное растрескивание сталей отмечается в растворах, содержащих аммиак, ацетаты, хлорное железо, синильную кислоту, в аммиаке с примесью воздуха, в загрязненной окиси углерода, углекислом газе, гидрате окиси аммония,

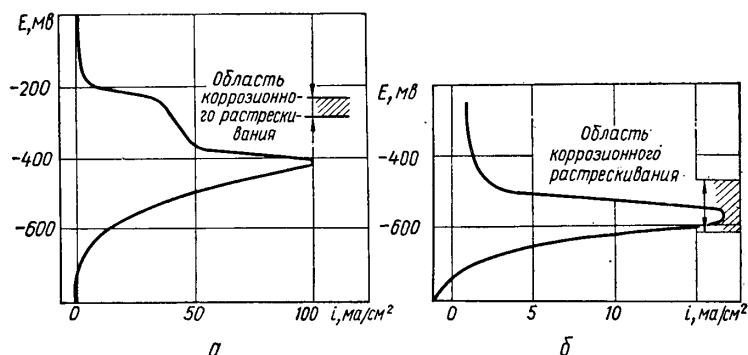


Рис. 144. Поляризационные кривые стали 3CrMo в 1M растворе ацетата аммония при 90°C , pH6 (а) и при pH8 (б). Скорость сканирования составляет 10 мв/сек .

а также может встретиться в некоторых менее распространенных средах. В качестве примеров авторы данной монографии считают целесообразным остановиться на двух случаях растрескивания сталей: в гидрате окиси аммония и в растворе ацетата аммония.

Углеродистые стали чувствительны к коррозионному растрескиванию в гидрате окиси аммония, применяющегося в последнее время в сельском хозяйстве в качестве удобрения. Коррозионное растрескивание резервуаров из малоуглеродистых сталей, в которых находился под давлением до $1,75 \text{ атм}$ гидрат окиси аммония [291],

вызывалось остаточными напряжениями, возникшими в результате сварки или пластической деформации металла, имевшими место при изготовлении резервуаров, и происходило как в жидкой, так и в паровой фазе. Трещины развивались межкристаллитно.

Чтобы установить основные причины коррозионного растрескивания стали под действием гидроокиси аммония, а также определить эффективные методы борьбы с растрескиванием, авторами [357] проведены специальные исследования. В результате установлено, что:

1) наибольшее число разрушений имеет место в первый год испытаний, но полностью не прекращается даже после пяти лет. В каждом последующем году, кроме первого, растрескивается около 1% образцов, поставленных на испытание;

2) стимулятором растрескивания является воздух с нормальным содержанием двуокиси углерода;

3) эффективным ингибитором коррозионного растрескивания является вода. Добавка воды более 0,1% полностью предотвращает коррозионное растрескивание конструкционных сталей, применяемых для изготовления цистерн (резервуаров), и частично — термообработанных пружинных сталей;

4) в зависимости от условий испытания растрескивание может быть интеркристаллитным, транскристаллитным или смешанным.

Коррозионное растрескивание низколегированных сталей наблюдалось в горячих растворах ацетатов аммония, натрия, железа, морфолина и циклогексаламина [386]. Характерная особенность коррозионного растрескивания сталей в данных растворах — протекание процесса разрушения в довольно узкой области электродных потенциалов (рис. 144), где сталь находится в активно-пассивном состоянии. Ширина данной области в сильной степени зависит от pH раствора, при pH6 — в пределах -300 ± 50 мв, тогда как при pH8 от -450 до -600 мв. Влияние кислорода на интервал потенциалов, при которых происходит коррозионное растрескивание, незначительное, его концентрация в большей степени сказывается на значении потенциала коррозии. Приведенные результаты выполнены на низколегированной стали 3CrMo в растворе ацетата аммония (90°C) при непрерывной его циркуляции в лабораторной установке. Коррозионное растрескивание стали наблюдалось в 1 М и 0,1 М растворах, pH которых изменялся добавкой кислоты или щелочи.

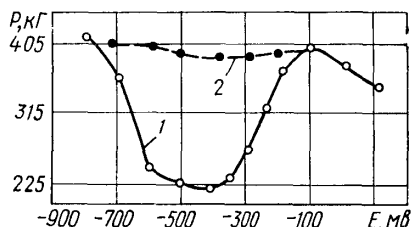


Рис. 145. Влияние добавки фосфата (0,06М) к 1М раствору ацетата, 90°C , pH6 на относительную стойкость образцов при различных потенциалах: 1 — без добавок; 2 — с добавкой фосфата. Скорость нагружения образцов составляет 10^{-6} сек $^{-1}$.

Заметное защитное действие оказывает добавка фосфата в раствор, 0,06 М примесь PO_4^{-3} уже значительно повышает стойкость стали (рис. 145). Однако полное отсутствие коррозионных трещин происходит при повышении концентрации PO_4^{-3} до 1 М. Такая концентрация фосфата тормозит как инициирование коррозионных трещин, так и процесс развития уже зародившейся и подросшей трещины. Характер коррозионных трещин межкристаллитный, если эксперименты выполнены в относительно чистом растворе, малые добавки фосфата вызывают уменьшение количества трещин в образцах, а развитие их идет транскристаллитно. Повышенная концентрация фосфата в растворе оказывает полностью ингибирующее действие.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ажогин Ф. Ф. О влиянии характера катодного процесса на коррозионное растрескивание высокопрочных сталей.— Защита металлов, 1966, 2, № 2, с. 141—144.
2. Ажогин Ф. Ф. Влияние термической обработки на коррозионное растрескивание высокопрочных сталей.— Металловедение и терм. обработка металлов, 1968, № 2, с. 45—48.
3. Ажогин Ф. Ф. Коррозионное растрескивание высокопрочных сталей. — В кн.: Межкристаллитная коррозия и коррозия металлов в напряженном состоянии. М., 1960, с. 201—205.
4. Ажогин Ф. Ф. Коррозионное растрескивание высокопрочных конструкционных сталей.— Физ.-хим. механика материалов, 1967, 3, № 3, с. 273—281.
5. Ажогин Ф. Ф., Павлов Ю. К. Влияние ингибиторов на коррозионное растрескивание высокопрочных сталей.— Защита металлов, 1966, 2, № 5, с. 533—538.
6. Ажогин Ф. Ф. Коррозия под напряжением высокопрочных сталей. Наводороживание стали при нанесении металлических покрытий гальваническим методом.— В кн.: Коррозия и защита металлов. Под ред. Р. С. Амбарцумяна. М., 1957, с. 98—130.
7. Ажогин Ф. Ф., Павлов Ю. К. Влияние легирования на коррозионное растрескивание высокопрочных сталей.— В кн.: Коррозия и защита металлов. Под ред. В. П. Батракова. М., 1962, с. 82—100.
8. Ажогин Ф. Ф., Прибылова Л. И. Влияние пластической деформации на коррозионное растрескивание высокопрочных сталей.— Защита металлов, 1966, 2, № 4, с. 425—428.
9. Ажогин Ф. Ф. Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей. М., «Металлургия», 1974. 256 с.
10. Азбукин В. Г., Баландин Ю. Ф., Потапов В. В. Некоторые особенности коррозионно-механического разрушения аустенитных сталей при статическом и циклическом нагружении.— Защита металлов, 1975, 11, № 6, с. 734—736.
11. Азбукин В. Г., Мелехов Р. К., Василенко И. И. Коррозионное растрескивание высоколегированных мартенситных сталей в хлоридсодержащих средах при повышенных температурах.— Физ.-хим. механика материалов, 1975, 11, № 5, с. 71—74.
12. Акользин П. А., Гуляев В. Н. Коррозионное растрескивание аустенитных сталей в теплоэнергетическом оборудовании. М.—Л., Госэнергоиздат, 1963. 272 с.
13. Акользин П. А., Либерман Г. Р. Межкристаллитная коррозия металла паровых котлов. М., М-во коммуна. хоз ва РСФСР, 1955. 124 с.
14. Акользин П. А. Коррозия металла паровых котлов. М.—Л., Госэнергоиздат, 1957. 224 с.
15. Антропов Л. И. Новые ингибиторы коррозии и их применение в промышленности. К., «Наук. думка», 1972. 39 с.

16. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М., «Высш. школа», 1975. 560 с.
17. Афанасьев В. И., Захаров Ю. В., Легезин Н. Е. О выборе сталей, стойких к сульфидному растрескиванию, для труб Оренбургского газоконденсатного месторождения.— Коррозия и защита скважин газопромыслового и газоперерабатывающего оборудования. Т. 2. М., 1973, с. 19—27.
18. Балезин С. А. Теоретические проблемы и практические задачи в области ингибиторов коррозии.— В кн.: Ингибиторы коррозии. Под ред. С. А. Балезина. М., 1957, с. 4—13.
19. Бастьен П., Амио П. Хрупкость сталей, вызванная водородом, особенно под воздействием среды, содержащей водород.— В кн.: Оборудование, металлы и защита от коррозии. М., 1956, с. 124—136. (Труды IV Междунар. нефт. конгресса. Т. 8).
20. Безвербный А. Ф. Установка для коррозионно-механических испытаний металлических трубчатых образцов на длительную прочность и усталость. А. с. № 343180, опубл. 19.07.72.
21. Белоглазов С. М. Наводороживание стали при электрохимических процессах и его предотвращение. Автореф. докт. дис. Вильнюс, 1970. 47 с.
22. Бокштейн С. З., Кишкин С. Т., Морозов Л. М. Исследование строения металлов методом радиоактивных изотопов. М., Оборонгиз, 1959. 218 с.
23. Боненкамп К., Риекс Е. Межкристаллитная коррозия мягких сталей под напряжением в концентрированных растворах гидроксида натрия.— Труды III Междунар. конгресса по коррозии металлов. Т. 8. М., 1966, с. 323—333.
24. Болсовер Г. Р., Севел Ж. Ф. Сплавы и специальные стали для нефтяной промышленности.— В кн.: Оборудование, металлы и защита от коррозии. М., 1956, с. 41—50. (Труды IV Междунар. нефт. конгресса. Т. 8).
25. Браун У., Сроули Дж. Испытания высокопрочных металлических материалов на вязкость разрушения при плоской деформации. М., «Мир», 1972. 245 с.
26. Брегман Дж. Ингибиторы коррозии. М.— Л., «Химия», 1966. 312 с.
27. Брук Б. И. Радиоактивные изотопы в металлургии и металловедении сварки. Л., Судпромгиз, 1959. 232 с.
28. Василенко И. И. Коррозионное растрескивание углеродистых сталей. Автореф. докт. дис. Баку, 1972. 43 с.
29. Василенко И. И., Чапля О. Н., Мелехов Р. К. Щелочное растрескивание пластичной углеродистой низколегированной стали при стационарном потенциале.— Физ.-хим. механика материалов, 1973, 9, № 1, с. 48—52.
30. Василенко И. И., Жагалак Н. Н. Исследование коррозионного растрескивания сварных соединений малоуглеродистых сталей в щелочных растворах и их парах.— Краткие тезисы докл. и сообщ. к Всесоюз. науч.-техн. семинару по защите от коррозии оборудования глиноземного производства. Л., 1972, с. 31.
31. Василенко И. И., Мелехов Р. К., Лангер Н. А., Юшкевич З. В. Влияние электрошлакового переплава на стойкость стали 16ГНМА против коррозионного растрескивания.— Физ.-хим. механика материалов, 1971, 7, № 2, с. 101—103.
32. Василенко И. И., Лобойко В. И., Микитишин С. И., Чапля О. Н. Влияние водорода, спиртов и влаги на предел прочности и электросопротивление вольфрамовых и стальных образцов-проволок.— Физ.-хим. механика материалов, 1973, 9, № 3, с. 3—8.
33. Василенко И. И. К вопросу о коррозионном растрескивании углеродистой стали.— Физ.-хим. механика материалов, 1965, 1, № 2, с. 182—187.
34. Василенко И. И. Коррозионное растрескивание высокопрочных сталей. Автореф. канд. дис. К., 1966. 21 с.
35. Василенко И. И. и др. Коррозионное растрескивание нержавеющей сталей Х17Н2 и Х17Н5М3 в растворах хлоридов.— Физ.-хим. механика материалов, 1967, 3, № 3, с. 186—292.
36. Василенко И. И. Роль водорода в процессе коррозионного растрескивания углеродистых сталей.— В кн.: Водород в металлах. 1968, с. 143—150. (Учен. зап. Перм. ун-та, № 194).

37. *Василенко И. И. и др.* Повышение сопротивления высокопрочной стали коррозионному растрескиванию путем создания на ее поверхности пластичного слоя.— *Физ.-хим. механика материалов*, 1970, 6, № 4, с. 62—65.
38. *Василенко И. И. и др.* Некоторые данные о влиянии термообработки на коррозионное растрескивание углеродистой стали.— *Физ.-хим. механика материалов*, 1966, 2, № 2, с. 227—229.
39. *Василенко И. И. и др.* Влияние гальванических покрытий на растрескивание закаленной стали при испытании в воздухе и в наводороживающей коррозионной среде.— *Физ.-хим. механика материалов*, 1965, 1, № 5, с. 697—700.
40. *Василенко И. И. и др.* Влияние газообразного водорода на прочность стали.— *Физ.-хим. механика материалов*, 1969, 5, № 2, с. 15—20.
41. *Василенко И. И., Ковчик С. Е., Карпенко Г. В.* Влияние pH коррозионной среды и условий поляризации на кинетику роста трещины закаленной стали У8.— *Физ.-хим. механика материалов*, 1967, 3, № 1, с. 40—44.
42. *Василенко И. И. и др.* Коррозионное растрескивание стали 30ХГСНА различных структур и загрязненности.— *Физ.-хим. механика материалов*, 1969, 5, № 2, с. 247—248.
43. *Василенко И. И., Ковчик С. Е., Микитишин С. И.* Влияние внешней среды на энергию разрушения углеродистой стали У8.— *Физ.-хим. механика материалов*, 1965, 1, № 1, с. 16—21.
44. *Василенко И. И. и др.* Защита от коррозионного растрескивания высокопрочной углеродистой стали с помощью ингибиторов кислотной коррозии.— *Физ.-хим. механика материалов*, 1967, 3, № 2, с. 169—171.
45. *Василенко И. И. и др.* Повышение сопротивления коррозионному растрескиванию углеродистой стали У8 в результате обезуглероживания приповерхностных слоев.— *Физ.-хим. механика материалов*, 1968, 4, № 1, с. 52—55.
46. *Василенко И. И., Мелехов Р. К., Шульте А. Ю., Калинин Е. С.* Повышение стойкости стали 17Г1С против коррозионного растрескивания путем рафинирования ее синтетическим шлаком.— *Физ.-хим. механика материалов*, 1971, 7, № 4, с. 31—33.
47. *Васильева Н. Г. и др.* Коррозионные исследования некоторых ингибиторов.— *Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности*, 1974, 7, с. 11—14.
48. *Ватанабэ М.* Коррозия сталей под напряжением.— *Есэцу гаккайси*, 1968, 37, № 8, с. 890—896.
49. *Веденкин С. Г., Давыдовская Е. А., Кестель Л. П.* Изучение коррозионной стойкости котельных сталей под воздействием пара высоких температур.— *Коррозия металла под напряжением и способы защиты*. М., 1950, № 31, с. 62—77.
50. *Веденкин С. Г., Никифорова В. М.* Исследования в области котельной хрупкости. — *Коррозия металлов под напряжением и способы защиты*. М., 1950, № 31, с. 26—61.
51. *Виноград М. И.* Включения в стали и ее свойства. М., *Металлургиздат*, 1963. 252 с.
52. *Винокуров В. А.* Сварочные деформации и напряжения. Методы их устранения. М., «*Машиностроение*», 1968. 235 с.
53. *Винокуров В. А., Куркин С. А.* Съёмный прибор для измерения деформации на базе 10 мм.— *Зав. лаб.*, 1961, № 11, с. 1426—1427.
54. *Воган Д. А., Фален Д. И., Петерсон К. Л., Бойд В. К.* Связь между поглощением водорода и развитием трещин при коррозионном растрескивании нержавеющей стали 304.— В кн.: *Коррозия конструкционных материалов водоохлаждаемых реакторов*. М., 1965, с. 267—290.
55. *Воинов С. Г., Шалимов А. Г., Косой Л. Ф., Калинин Е. С.* Рафинирование металлов синтетическими шлаками. М., «*Металлургия*», 1964. 279 с.
56. *Вопросы теории и применения редкоземельных металлов*. М., «*Наука*», 1964. 271 с.
57. *Галактионова И. А.* Водород в металлах. М., «*Металлургия*», 1967. 304 с.
58. *Герцог Э.* Коррозия сталей в сероводородной среде.— В кн.: *Коррозия металлов в жидких и газообразных средах*. Под ред. А. П. Зефирова. М., 1964, с. 315—341.

59. Гликман Л. А. Коррозионно-механическая прочность металлов. М.— Л., Машгиз, 1955. 175 с.
60. Греков И. Н., Верещагин К. Н., Рубенчик Ю. И., Карпенко Г. В. Некоторые пути повышения стойкости сталей нефтехимической аппаратуры.— Физ.-хим. механика материалов, 1969, 5, № 5, с. 527—528.
61. Грузд А. А., Зубченко О. Н., Казмиров А. А. Снижение сварочных напряжений в пластинах с помощью вибрации.— Автомат. сварка, 1972, № 7, с. 75—76.
62. Гугелев Б. М., Рытвинский А. И. Деформация окисных пленок на стали 16ГНМ.— Защита металлов, 1970, 6, № 1, с. 108—109.
63. Гуляев В. Н., Акользин П. А., Громова Е. С., Иванова Е. Н. Коррозионное растрескивание стали IX18H9T в растворах едкого натра и хлористого натрия.— Теплоэнергетика, 1961, № 9, с. 50—53.
64. Гуляев В. Н. Металл в теплоэнергетических установках. М., «Металлургия», 1969. 374 с.
65. Гуляев А. П. Влияние легирующих элементов на диффузионные процессы в железе и его сплавах. М., «Металлургия», 1947. 42 с.
66. Гуляев В. Н., Акользин П. А. Методы испытания металлов на длительную коррозионную прочность при высоких давлениях и температуре рабочей среды.— В кн.: Коррозия реакторных материалов. Под ред. В. В. Герасимова. М., 1960, с. 5—16.
67. Гуляницкий А. А., Микитишин С. И., Тынный А. Н., Коваль Я. В. Машина для испытания материалов на износ и противозадирные свойства.— Вopr. машиноведения и прочности в машиностроении, 1964, № 9, с. 143—146.
68. Гура П. М. Внутренние остаточные напряжения в сварных соединениях паропроводов из стали IX18H12T.— В кн.: Эксплуатационная надежность металла паросиловых установок. Под ред. И. Н. Лагунцова. М.—Л., 1959, с. 34—49.
69. Гурич Л. Я., Лащевский В. Б., Батраков В. П., Шварц М. М. Исследование коррозионной стойкости сварных соединений стали ВНС-2.— Защита металлов, 1973, 11, № 4, с. 395—401.
70. Гуревич С. М., Блашук В. Е., Новиков В. И., Лебедев В. К. Местная термообработка сварных сосудов из титанового сплава АТ-3.— Автомат. сварка, 1971, № 2, с. 12—14.
71. Деллахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. М., «Мир», 1967. 352 с.
72. Дикий И. И. Влияние химического состава и термообработки на коррозионное растрескивание железа и низколегированных малоуглеродистых сталей в растворах нитратов. Автореф. канд. дис. Л., 1974. 22 с.
73. Дриц М. Е., Свидерская З. А., Каданер Э. С. Авторадиография в металлургии. М., Металлургиздат, 1961. 176 с.
74. Дьяков В. Г., Шрейдер А. В., Захарочкин Л. Д. Основные направления борьбы с коррозией нефтеперерабатывающего оборудования.— Хим. и нефт. машиностроение, 1965, № 8, с. 4—5.
75. Жасалык Н. Н. Коррозионное растрескивание сварных соединений малоуглеродистых сталей в растворах щелочей. Автореф. канд. дис. Львов, 1976. 20 с.
76. Жасалык Н. Н., Марчак И. И., Мелехов Р. К. Склонность углеродистых сталей к щелочному растрескиванию в зависимости от содержания углерода.— Физ.-хим. механика материалов, 1973, 9, № 3, с. 107—109.
77. Жасалык Н. Н., Зюбрик А. И., Василенко И. И., Карпенко Г. В. Снятие сварочных напряжений в металлических конструкциях типа резервуаров низкотемпературным отжигом.— Физ.-хим. механика материалов, 1970, 5, № 1, с. 93—95.
78. Жасалык Н. Н., Василенко И. И. Ускоренные испытания сталей на склонность к растрескиванию в растворах щелочей.— Зав. лаб., 1974, № 2, с. 193—195.
79. Жасалык Н. Н., Дикий И. И., Перепицка Е. В. Коррозионное растрескивание углеродистых сталей в кипящих растворах щелочей и нитратов.— В кн.: Вопросы физико-химической механики материалов. Львов, 1969, с. 9.

80. Жагалак Н. Н. и др. Применение сварных соединений из разнородных металлов при изготовлении декомпозиеров. — В кн.: Щелочная хрупкость и повышение стойкости аппаратуры глиноземного производства. М., 1971, с. 66—76. (Цветметинформация).
81. Жагалак Н. Н., Василенко И. И., Карпенко Г. В. Коррозионное растрескивание сварных соединений из разнородных металлов. — Физ.-хим. механика материалов, 1971, 7, № 1, с. 3—8.
82. Замиракин Л. К. Повышение стойкости сварных соединений мягких сталей против щелочной хрупкости обработкой ультразвуком. — В кн.: Щелочная хрупкость и повышение стойкости аппаратуры глиноземного производства. М., 1971, с. 77—81. (Цветметинформация).
83. Зигбан К. и др. Электронная спектроскопия (ЭСХА). М., «Мир», 1971. 493 с.
84. Зурман Р. Электронное взаимодействие между металлическими катализаторами и хемосорбированными молекулами. — В кн.: Катализ, электронные явления. Под ред. А. А. Баландина. М., 1958, с. 334—387.
85. Зюбрик А. И., Жагалак Н. Н., Василенко И. И., Карпенко Г. В. Снятие остаточных напряжений низкотемпературным отжигом для предотвращения коррозионного растрескивания углеродистых сталей. — Физ.-хим. механика материалов, 1969, 5, № 4, с. 409—414.
86. Ингибиторы коррозии. М., Профиздат, 1957. 151 с.
87. Ингибиторы коррозии. Тема 13, М-59-468/41, М., Центральный ин-т техн. информации, 1959. 53 с.
88. Ингибиторы коррозии металлов. Л., «Судостроение», 1965. 400 с.
89. Иофа З. А., Андреева Е. П., Николаева Н. В. Влияние поверхностноактивных веществ на скорость электрохимических реакций и действие ингибиторов при растворении металлов в кислотах. — Труды совещ. по электрохимии. М., 1953, с. 34—38.
90. Кабати К. Влияние водорода на коррозионное растрескивание под напряжением аустенитной нержавеющей стали. — Босеку гидзоу, 1971, 20, № 3, с. 107—119.
91. Кавтарадзе Н. Н. О механизме химической адсорбции газов на металлах. — В кн.: Механизм взаимодействия металлов с газами. М., 1964, с. 36—46.
92. Кавтарадзе Н. Н. Адсорбция водорода на слоях никеля, конденсированных в глубоком вакууме. — ДАН СССР, 1957, 114, № 4, с. 822—825.
93. Карпенко Г. В., Жагалак Н. Н., Василенко И. И., Зюбрик А. И. Способ отжига металлических конструкций. А. с. № 258356, опубли. 30.01.70.
94. Карпенко Г. В., Василенко И. И., Дикий И. И., Жагалак Н. Н., Перепица Е. В., Лангер Н. А., Боева Г. Е. Распределение электродных потенциалов в соединениях стали Ст.2 вдоль и поперек шва. — Автомат. сварка, 1970, № 10, с. 30—33.
95. Карпенко Г. В., Василенко И. И., Мелехов Р. К., Чапля О. Н., Дядченко Б. Т. Растрескивание углеродистых сталей в растворах щелочей. — ДАН СССР, 1972, 202, № 3, с. 649—651.
96. Карпенко Г. В., Василенко И. И., Дикий И. И. Коррозионное растрескивание малоуглеродистых сталей в кипящих растворах нитратов. — ДАН СССР, 1971, 198, № 6, с. 1393—1396.
97. Карпенко Г. В. и др. Стали для насосно-компрессорных труб. — Хим. и нефть. машиностроение, 1973, № 1, с. 23—25.
98. Карпенко Г. В., Гутман Э. М., Василенко И. И. Эффект Ребиндера в коррозионных и слабых поверхностно-активных средах. — Физ.-хим. механика материалов, 1967, 1, № 5, с. 523—526.
99. Карпенко Г. В. Влияние механической обработки на прочность и выносливость стали. М.—К., Машгиз, 1959. 186 с.
100. Карпенко Г. В. Вплив водню на механічні властивості сталі. К., Вил-во АН УРСР, 1960. 72 с.
101. Карпенко Г. В., Крипьякевич Р. И. Влияние водорода на свойства стали. М., Metallurgizdat, 1962. 200 с.
102. Карпенко Г. В., Василенко И. И. Коррозионное растрескивание сталей. К., «Техніка», 1971. 191 с.

103. *Карпенко Г. В., Хитаршвили М. Г., Василенко И. И., Бабей Ю. И.* Взаимосвязь между чувствительностью к коррозионному растрескиванию и интенсивности электролитического наводороживания углеродистой стали.— В кн.: Наводороживание металлов и борьба с водородной хрупкостью. М., 1968, с. 34—38.
104. *Карпенко Г. В., Замостяник Е. И., Гутман Э. М., Куслицкий А. Б.* Микроэлектрхимическая гетерогенность малоуглеродистой стали с неметаллическими включениями.— Физ.-хим. механика материалов, 1970, 6, № 1, с. 3—6.
105. *Кемхадзе Т. В.* Ингибиторы коррозии газоконденсатных скважин. Обзор зарубеж. пат. материалов. М., ВНИИЭгазпром, 1970. 45 с.
106. *Кларк Г. Б., Акимов Г. В.* Коррозия металлов в напряженном состоянии.— Исследование по коррозии металлов, 1952, № 3, с. 81—89.
107. *Кобозев Н. И., Монбланова В. В.* Исследование механизма электродиффузии водорода через палладий.— Журн. физ. химии, 1935, № 6, с. 308—311.
108. *Коваль В. П.* Коррозионное растрескивание низколегированных сталей в сероводородных средах. Автореф. канд. дис. М., 1973. 22 с.
109. *Коваль В. П., Зюбрик А. И., Василенко И. И., Карпенко Г. В.* Растрескивание углеродистой стали в растворе сероводорода.— Физ.-хим. механика материалов, 1969, 5, № 3, с. 264—267.
110. *Коваль В. П., Левицкая Г. Д., Василенко И. И.* Влияние стимуляторов наводороживания на растрескивание углеродистых сталей, легированных редкоземельными металлами.— Физ.-хим. механика материалов, 1972, 8, № 4, с. 44—47.
111. *Ковчик С. Е.* Экспериментальное определение плотности энергии разрушения закаленной стали.— В кн.: Вопр. механики реального твердого тела. Вып. 3. К., 1964, с. 26—39.
112. *Ковчик С. Е.* Исследование сопротивления материалов распространению трещины. Автореф. канд. дис. Львов, 1967. 23 с.
113. *Колесниченко Л. Ф., Ковбасенко В. В.* Исследование граничных слоев на металлических поверхностях методом контактной разности потенциалов.— Физ.-хим. механика материалов, 1971, 7, № 2, с. 86—89.
114. *Коррозия и износ в водоохлаждаемых реакторах.* Л., Судпромгиз, 1959. 416 с.
115. *Кортунов А. К.* и др. Природный газ Франции. М., «Недра», 1968. 154 с.
116. *Коттрелл А. Х.* Теоретические аспекты процесса разрушения.— В кн.: Атомный механизм разрушения. М., 1963, с. 30—68.
117. *Кристал М. М., Кравченко Л. Л.* Электросварные трубы из углеродистых сталей 10 и 20 для химического машиностроения.— Хим. и нефт. машиностроение, 1966, № 1, с. 34—37.
118. *Кристал М. М.* Защита малоуглеродистых сталей от коррозионного растрескивания в растворах нитрата натрия.— В кн.: Коррозия и износ конструкционных материалов хим. машиностроения. Т. 25. М., 1958, с. 37—41.
119. *Кристал М. А. и др.* Влияние напряжений на водородную коррозию стальной арматуры.— Металловедение и терм. обраб., 1973, № 5, с. 59—63.
120. *Кудрявцев П. И.* Остаточные сварочные напряжения и прочность соединений. М., «Машиностроение», 1964. 95 с.
121. *Кузнецов В. А., Иоффа З. А.* О механизме действия ингибиторов при растворении железа в кислотах.— Журн. физ. химии, 1947, 21, № 1, с. 201—214.
122. *Кулиев А. М. и др.* Использование ингибиторов сульфидной коррозии.— Коррозия и защита в нефтегазовой пром-сти, 1973, № 10, с. 13—14.
123. *Лангер Н. А., Ягупольская Л. Н., Юшкевич З. В., Лебедев Б. Ф.* Повышение коррозионной стойкости сварных соединений малоуглеродистых и низколегированных сталей в щелочной среде.— Автомат. сварка, 1962, № 5, с. 36—43.
124. *Лангер Н. А., Юшкевич З. В., Ковалев В. А., Луцюк-Худин В. А.* Стойкость стали 16ГНМ после электрошлакового передела против коррозионного растрескивания.— Автомат. сварка, 1968, № 1, с. 76—77.
125. *Легазин Н. Е., Григорьева Г. Н.* Эксплуатация труб в коррозионных средах нефтегазовых промыслов. М., ВНИИЭгазпром, 1972. 52 с.

126. *Легезин Н. Е. и др.* Защита от коррозии промышленных сооружений в газовой нефтедобывающей промышленности. М., «Недра», 1973. 168 с.
127. *Легезин Н. Е., Кривошеев В. Ф.* Технологические требования к ингибиторам коррозии в газодобывающей промышленности.— В кн.: Коррозия и защита скважин газопромыслового и газоперерабатывающего оборудования. Т. 2. М., 1975, с. 3—8.
128. *Легезин Н. Е.* Применение ингибиторов коррозии в нефтегазодобывающей промышленности. М., ВНИИЭгазпром, 1971. 95 с.
129. *Леенсон В. Г.* Устройство для термической обработки сварных соединений швов вертикальных сосудов. А. с. № 372286, опубл. 1.03.73.
130. *Лискевич И. Ю., Ткаченко Н. Н., Колиушко Б. Ф., Мелехов Р. К.* Методы исследования коррозионно-усталостной прочности и коррозионного растрескивания материалов при повышенных температурах и давлениях.— Физ.-хим. механика материалов. 1968, 4, № 6, с. 719—721.
131. *Лихтман В. И.* Адсорбция. Физический энциклопедический словарь. М., «Сов. энциклопедия», 1960. 24 с.
132. *Лихтман В. И., Ребиндер П. А., Карпенко Г. В.* Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов. М., Изд-во АН СССР, 1954. 208 с.
133. *Лихтман В. И., Щукин Е. Д., Ребиндер П. А.* Физико-химическая механика материалов. М., Изд-во АН СССР, 1962. 302 с.
134. *Логан Х. Л.* Коррозия металлов под напряжением. М., «Металлургия», 1970. 340 с.
135. *Лосев В. В., Кабанов Б. Н.* Электрохимическое поведение железа в горячих концентрированных растворах щелочи.— Журн. физ. химии, 1954, 36, № 5, с. 824—838.
136. *Мамедов М. И., Байрамова Н. Н., Шарифова Р. Ф., Алекбарова Т. А.* Производство хлорметилстирола в качестве ингибиторов коррозии в углеводородных смазках.— Коррозионная защита в нефтегазовой пром-сти, 1975, № 5, с. 9—11.
137. *Мамедов М. И. и др.* Ингибирование сероводородной среды.— Защита металлов, 1973, 9, № 2, с. 4—5.
138. *Маргулова Т. Х.* Применение комплексонов и композиций на их основе для эксплуатационных химических очисток теплоэнергетического оборудования.— Теплоэнергетика, 1965, № 12, с. 38—43.
139. *Медовар Б. И., Латаш Ю. В.* Электрошлаковый переплав. К., «Наук. думка», 1965. 80 с.
140. *Мелехов Р. К., Злотников С. А., Василенко И. И., Куслицкий А. Б.* Влияние неметаллических включений на чувствительность к коррозионному растрескиванию стали 20.— Защита металлов, 1971, 7, № 3, с. 327—329.
141. *Мелехов Р. К., Азбукин В. Г., Павлов В. Н.* Оценка трещиностойкости высоколегированных мартенситных сталей в горячем растворе NaCl.— Физ.-хим. механика материалов, 1976, 12, № 3, с. 107—109.
142. *Мелехов Р. К.* Коррозионное растрескивание низколегированных сталей в растворах щелочей. Автореф. канд. дис. Львов, 1972. 23 с.
143. *Мелехов Р. К., Василенко И. И.* Установка для испытания сталей на склонность к коррозионному растрескиванию в щелочных средах.— В кн.: Машины и приборы для испытания материалов. М., 1971, с. 38—41.
144. *Мелехов Р. К., Хитаршвили М. Г., Василенко И. И., Карпенко Г. В.* К вопросу влияния термической обработки на склонность к коррозионному растрескиванию высокопрочных сталей.— Физ.-хим. механика материалов, 1969, 5, № 5, с. 624—626.
145. *Мещанинов И. А., Ноев В. Н.* Щелочная коррозия металла в котлах низкого и среднего давления. М.—Л., Госэнергоиздат, 1961. 124 с.
146. *Мизецкий В. Л., Бережко Б. И., Куслицкий А. Б.* Влияние неметаллических включений на малоцикловую усталость сталей.— Металловедение, 1969, № 12, с. 14—15.
147. *Микитишин С. И., Василенко И. И.* Влияние водорода на характер кривой «усилие — деформация». — В кн.: Влияние рабочих сред на свойства материалов. Вып. 3. К., 1964, с. 28—34.

148. *Миндюк А. К., Свист Е. И.* О диффузионной подвижности водорода в железе и стали с учетом фазовых превращений.— Физ.-хим. механика материалов, 1973, 9, № 1, с. 36—41.
149. *Миндюк А. К.* О зависимости адсорбционных и прочностных свойств железа и стали от их критических точек.— Физ.-хим. механика материалов, 1974, 10, № 5, с. 17—20.
150. *Миндюк А. К.* Защита стали от коррозионного растрескивания в сероводородных средах.— Физ.-хим. механика материалов, 1972, 8, № 6, с. 93—94.
151. *Миндюк А. К., Коваль В. П., Свист Е. И., Василенко И. И.* Защита стали ингибитором ЧМ (р) от коррозионно-механического разрушения и наводороживания в сероводородсодержащих средах. К., 1974. 2с. (Физико-механический ин-т АН УССР. Информ. письмо. № 29).
152. *Миндюк А. К., Коваль В. П., Василенко И. И., Бабей Ю. И.* Влияние ингибиторов на коррозионное растрескивание высокопрочной стали в водном растворе сероводорода.— Физ.-хим. механика материалов, 1971, 7, № 2, с. 104—105.
153. *Миндюк А. К., Коваль В. П.* Защита стали ингибитором ТПО от коррозионного растрескивания в сероводородной среде.— Коррозия и защита в нефтегазовой пром-сти, 1974, № 3, с. 12—13.
154. *Миндюк А. К., Гутман Э. М., Карпенко Г. В.* О роли органических ингибиторов в раздельном торможении процессов коррозии и наводороживания стали в серной кислоте.— Физ.-хим. механика материалов, 1966, 2, № 4, с. 441—443.
155. *Миндюк А. К., Свист Е. И., Бабей Ю. И.* Установка для электрохимического исследования наводороживания и водородной проницаемости металлов.— Защита металлов, 1973, 9, № 4, с. 499—500.
156. *Мороз Л. С., Чечулин Б. Б.* Водородная хрупкость металлов. М., «Металлургия», 1967. 255 с.
157. *Мукаи С., Хэмми И.* Зависимость сульфидного коррозионного растрескивания высокопрочных сталей от температуры.— Есецу гаккайси, 1970, 39, № 6, с. 531—539.
158. *Мясников И. А., Поспелова И. Н.* Исследование гидролиза молекул на горячих нитях и определение энергии диссоциации методом полупроводниковых зондов.— Журн. физ. химии, 1967, 41, № 5, с. 1028—1034.
159. *Навроцкий Д. И.* Изготовление сварных металлических конструкций без снятия напряжений. Л., Судпромгиз, 1952. 28 с.
160. *Новев В. П.* Хрупкие разрушения в соединениях стальных элементов. М.—Л., Госэнергоиздат, 1947. 136 с.
161. *Негреев В. Ф. и др.* Сульфидная коррозия стали.— Сборник науч.-техн. информации, Баку, 1959, вып. 1, с. 17—19.
162. *Никитин В. И., Гвоздь А. М., Локалова Н. С.* О регенерации окисной пленки на низколегированной стали.— Защита металлов, 1969, 5, № 4, с. 400—402.
163. *Никитин В. И.* Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые. М., Атомиздат, 1967. 442 с.
164. *Никифорова В. М.* Ускоренный метод определения склонности металлов к коррозионному растрескиванию.— В кн.: Влияние коррозионных сред на прочность сталей. Вып. 77. М., 1955, с. 51—57.
165. *Николаев Г. А., Прохоров Н. Н.* Напряжения в процессе сварки. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948. 88 с.
166. *Новые методы исследования коррозии металлов.* М., «Наука», 1973. 219 с.
167. *Окерблом Н. О.* Сварочные напряжения в металлоконструкциях. М., Машгиз, 1950. 144 с.
168. *Окерблом Н. О.* Комбинированные сварные конструкции. Л., Судпромгиз, 1962. 100 с.
169. *Оока Т., Такэмура, Онояма М., Кохара К.* Коррозионное растрескивание нержавеющей стали, находящейся в напряженном состоянии, в растворе сернистого водорода.— Сэкию гаккайси, 1973, 16, № 11, с. 926—933.
170. *Орлов Л. Г., Сакварелидзе Л. Г., Утевский Л. М.* Изучение поверхностных слоев зерен феррита и стали.— В кн.: Проблемы металловедения и физики металлов. М., 1958, с. 287—293. (Сборник трудов ЦНИИЧМ, № 5).

171. *Панасюк В. В., Ковчик С. Е.* Об оценке сопротивляемости металла хрупкому разрушению.— Физ.-хим. механика материалов, 1967, **3**, № 1, с. 85—89.
172. *Панасюк В. В.* Предельное равновесие хрупких тел с трещинами. К., «Наук. думка», 1968. 246 с.
173. *Панасюк В. В., Ковчик С. Е.* Влияние поверхностно-активной среды на поверхностную энергию хрупкого тела.— ДАН СССР, 1962, **146**, № 1, с. 82—85.
174. *Поверхностные свойства твердых тел.* Под ред. М. Грина. М., «Мир», 1972. 432 с.
175. *Погодин В. П., Богоявленский В. Л., Сентюров В. П.* Межкристаллитная коррозия и коррозионное растрескивание нержавеющей сталей в водных средах. М., Атомиздат, 1970. 421 с.
176. *Подгорный И. Г.* О щелочной хрупкости котельной стали.— В кн.: Коррозия металлов и методы борьбы с нею. Под ред. С. Г. Веденкина. М., 1955, с. 17—27.
177. *Полукаров М. Н., Аполов Н. А.* Влияние соединений селена на насыщение стали электролитическим водородом и изменение ее упругих свойств.— Журн. прикл. химии, 1937, **10**, № 2, с. 237—244.
178. *Полукаров М. Н.* Ультрамикроскопическое исследование электролиза растворов сернистой и селенистой кислот и их смесей с серной кислотой.— Учен. зап. Перм. ун-та, 1953, **8**, № 1, с. 115—123.
179. *Павлов В. С., Мелехов Р. К., Куслицкий А. Б., Давыдова Л. Н.* Влияние рафинирования синтетическим шлаком на коррозионную стойкость конструкционных сталей.— Защита металлов, 1972, **8**, № 2, с. 195—197.
180. *Потов К. В.* Динамическое деформационное старение металлов и хрупкость водородного тела. Новосибирск, «Наука», 1969. 96 с.
181. *Потак Я. М.* Хрупкие разрушения сталей и стальных деталей. М., Оборонгиз, 1955. 390 с.
182. *Потак Я. М.* Высокопрочные стали. М., «Металлургия», 1972. 208 с.
183. *Прочность стекла.* Сборник под ред. В. А. Степанова. М., «Мир», 1969. 340 с.
184. *Приданцев М. В.* Влияние примесей редкоземельных элементов на свойства сплавов. М., Metallurgizdat, 1962. 208 с.
185. *Путилова И. Н., Балежин С. А., Баранник В. П.* Ингибиторы коррозии металлов. М., Госхимиздат, 1958. 184 с.
186. *Ратэм Л. В., Ярема С. Я., Полутранко И. Б., Попович В. В., Остап О. П.* Машина с инерционным силовозбудителем для усталостных испытаний при резонансных частотах.— Физ.-хим. механика материалов, 1973, **9**, № 5, с. 91—93.
187. *Рибиндер П. А.* О влиянии изменения поверхностной энергии на стойкость, твердость и другие свойства.— Материалы VI съезда русских физиков. М., 1928, с. 3—14.
188. *Розенфельд И. Л.* Замедлители коррозии в нейтральных средах. М., Изд-во АН СССР, 1953. 248 с.
189. *Розенфельд И. Л., Персианцева В. С., Дамаскина Т. А.* Защитное действие бутиламина и его производных при сероводородной коррозии железа.— Защита металлов, 1973, **9**, № 6, с. 687—690.
190. *Розенфельд И. Л., Маршakov И. К.* Коррозия металлов в узких зазорах и щелях в присутствии ингибиторов коррозии.— В кн.: Ингибиторы коррозии. Под ред. С. А. Балежина. М., 1957, с. 14—18.
191. *Романов В. В.* Коррозионное растрескивание металлов. М., Машгиз, 1960. 179 с.
192. *Рябченков А. В., Сидоров В. П.* Методика длительных испытаний на коррозию в жидких средах при повышенных температурах и давлениях.— Зав. лаб., 1959, № 2, с. 204—205.
193. *Рябченков А. В.* О природе коррозионного растрескивания аустенитных сталей и основных факторах, влияющих на этот процесс.— Защита металлов, 1966, **2**, № 3, с. 257—278.
194. *Рябченков А. В.* Коррозионно-усталостная прочность стали. М., Машгиз, 1953. 190 с.
195. *Саркисов Э. С., Сентюров В. П., Погодин В. П.* Межкристаллитная коррозия стали 1X18H9T в воде при высоких температурах.— В кн.: Коррозия реакторных материалов. Под ред. В. В. Герасимова. М., 1960, с. 145—148.

196. *Свист Е. И., Миндюк А. К.* Установка для электрохимического исследования процессов проникания водорода через металлы в условиях действия агрессивных сред, напряжений и повышенных температур.— Физ.-хим. механика материалов, 1973, 9, № 2, с. 94—95.
197. *Сидоров В. П., Рябченков А. В.* Исследование влияния некоторых факторов на коррозионное растрескивание котельных аустенитных сталей.— Коррозия и защита металлов в машиностроении, М., 1959, № 92, с. 42—71.
198. *Скорчелетти В. В.* Теоретическая электрохимия. Л., «Химия», 1974, 567 с.
199. *Смит Дж. Т., Стеле Р. В.* Микротопология коррозионного растрескивания под напряжением.— В кн.: Труды III Междунар. конгресса по коррозии металлов. Т. 2. М., 1966, с. 209—218.
200. *Смяловски М.* Влияние водорода на свойства железа и его сплавов.— Защита металлов, 1967, 3, № 3, с. 267—269.
201. *Справочник по машиностроительным материалам.* В 4-х т. Т. 1. Под ред. Г. И. Погодина-Алексеева. М., Машгиз, 1960. 723 с.
202. *Стеклов О. И.* Влияние остаточных напряжений на коррозионное разрушение сварных соединений.— Сварочное производство, 1972, № 5, с. 12—15.
203. *Стеклов О. И., Бадоев А. С.* Влияние неоднородности пластической деформации на коррозионное растрескивание сварных соединений.— Сварочное производство, 1969, № 2, с. 7—9.
204. *Стеклов О. И.* К влиянию жесткости схемы напряженного состояния на коррозионное растрескивание.— Защита металлов, 1972, 8, № 3, с. 326—329.
205. *Сухотин А. М., Карташова К. М.* Электрохимические исследования пассивного состояния железа.— В кн.: Исследования по коррозии и электрохимии металлов. Л., 1960, с. 32—40. (Труды Ин-та прикладной химии. № 44).
206. *Сухотин А. М., Карташова К. М.* О пассивности железа в горячих концентрированных растворах щелочей.— Журн. физ. химии, 1958, 32, № 9, с. 2068—2072.
207. *Тимонин В. А. и др.* Влияние pH среды на характер растрескивания высокопрочных сталей.— Защита металлов, 1972, 8, № 6, с. 685—688.
208. *Технология электрической сварки плавлением.* Под ред. Б. Е. Патона. М.— К., Машгиз, 1962. 663 с.
209. *Тихонов Н. Н.* Лабораторные автоклавы для изучения процессов при давлении 100 атм.— Зав. лаб., 1962, № 6, с. 748—749.
210. *Ткаченко Н. Н., Василенко И. И., Лискевич И. Ю.* Защита стали при помощи ингибиторов от водородного охрупчивания в кислых средах.— Физ.-хим. механика материалов, 1968, 4, № 1, с. 56—59.
211. *Томашов Н. Д.* Теория коррозии и защиты металлов. М., Изд-во АН СССР, 1959. 592 с.
212. *Троманс Д., Наттинг Дж.* Электронномикроскопические исследования образования трещин при коррозии под напряжением.— В кн.: Разрушение твердых тел. М., 1967, с. 443—449.
213. *Уилсон Дж. и др.* Проникновение водорода в сталь.— В кн.: Оборудование, металлы и защита от коррозии. М., 1956, с. 181—193. (Труды IV Междунар. нефт. конгресса. Т. 8).
214. *Улиг Г. Г.* Коррозия металлов. М., «Металлургия», 1968. 306 с.
215. *Федченко В. С., Василенко И. И., Гайдаренко И. Е.* Зависимость прочности стали от температуры и давления газообразной среды.— Физ.-хим. механика материалов, 1972, 8, № 3, с. 105—106.
216. *Федченко В. С., Василенко И. И., Лобойко В. И., Коваль В. П.* Влияние обезвоженного сероводорода на прочность стали.— Физ.-хим. механика материалов, 1972, 8, № 6, с. 92—93.
217. *Феоктистов В. А., Верещагин К. Н., Рубенчик Ю. И., Карпенко Г. В.* Электрохимические свойства стали 16ГС в растворе 25% NaOH + 0,5% NaCl при нарушении сплошности поляризационных пленок.— Физ.-хим. механика материалов, 1971, 7, № 6, с. 3—6.
218. *Феоктистов В. А., Верещагин К. Н., Рубенчик Ю. И., Карпенко Г. В.* О влиянии легирования и микролегирования на стойкость сталей против растрескивания.— Физ.-хим. механика материалов, 1971, 7, № 5, с. 15—18.

219. *Физическое металловедение*. Под ред. Р. Кана. М., «Мир», 1968. 490 с.
220. *Филевич М. И., Василенко И. И., Бабей Ю. И.* Защита сталей от водородного охрупчивания при повышенных температурах.— *Физ.-хим. механика материалов*, 1968, 4, № 1, с. 56—58.
221. *Фрейман Л. И., Макаров В. А., Брыскин И. Е.* Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. Л., «Химия», 1972. 239 с.
222. *Фрумкин А. М., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н.* Кинетика электродных процессов. М., Изд-во МГУ, 1952. 319 с.
223. *Хентгорн М., Паркинс Р.* Распространение трещин при коррозионном растрескивании малоуглеродистой стали.— *Труды III Междунар. конгресса по коррозии металлов*. Т. 2. М., 1962, с. 312—322.
224. *Хитаршвили М. Г., Бабей Ю. И., Василенко И. И., Карпенко Г. В.* Влияние поверхностной закалки ТВЧ углеродистой стали на ее коррозионное растрескивание.— *Физ.-хим. механика материалов*, 1968, 4, № 1, с. 48—51.
225. *Хитаршвили М. Г., Бабей Ю. И., Василенко И. И., Карпенко Г. В.* Влияние вторичных структур, возникающих при механической обработке закаленной стали на ее сопротивление коррозионному растрескиванию.— *Физ.-хим. механика материалов*, 1968, 4, № 3, с. 306—311.
226. *Хитаршвили М. Г., Василенко И. И., Бабей Ю. И.* К вопросу о характере поляризационных кривых при коррозионном растрескивании.— *Физ.-хим. механика материалов*, 1967, 3, № 2, с. 144—148.
227. *Хитаршвили М. Г., Василенко И. И., Бабей Ю. И., Карпенко Г. В.* Влияние термической и механической обработки углеродистой стали на ее коррозионное растрескивание в ингибированных растворах серной кислоты.— *Физ.-хим. механика материалов*, 1967, 3, № 4, с. 36—40.
228. *Хитаршвили М. Г., Василенко И. И., Жагалак Н. Н., Мелехов Р. К., Филевич М. И.* Установки для испытания длительной прочности в жидких средах.— *Физ.-хим. механика материалов*, 1972, 8, № 5, с. 88—90.
229. *Холл В. и др.* Хрупкие разрушения сварных конструкций. М., «Машиностроение», 1974. 320 с.
230. *Хор Т.* Коррозионное растрескивание.— В кн.: *Коррозия конструкционных материалов водоохлаждаемых реакторов*. М., 1965, с. 188—205.
231. *Хор Т., Хайнс Дж.* Коррозионное растрескивание аустенитных нержавеющей сталей в водных растворах хлоридов.— В кн.: *Коррозионное растрескивание и хрупкость*. М., 1961, с. 104—118.
232. *Хорцунт Д., Тоя Т.* Хемсорбция водорода.— В кн.: *Поверхностные свойства твердых тел*. М., 1972, с. 11—100.
233. *Царев Б. М.* Контактная разность потенциалов и ее влияние на работу электровакуумных приборов. М., Гостехиздат, 1955. 280 с.
234. *Чапля О. Н., Василенко И. И.* О роли электрохимического растворения и водородного охрупчивания при растрескивании высокопрочных сталей в 3%-ном растворе NaCl.— *Физ.-хим. механика материалов*, 1973, 9, № 4, с. 59—64.
235. *Черепанов Г. П.* Механика коррозионного разрушения.— *Физ.-хим. механика материалов*, 1973, 9, № 6, с. 62—66.
236. *Черепанов Г. П.* Механика хрупкого разрушения. М., «Наука», 1973. 640 с.
237. *Чувствительность механических свойств к действию среды*. Под ред. Е. Д. Щукина. (Пер. с англ.) М., «Мир», 1969. 352 с.
238. *Шварц Г. Л., Кристаль М. М.* Коррозия химической аппаратуры. Коррозионное растрескивание и методы его предотвращения. М., Машгиз, 1958. 204 с.
239. *Шеверницкий В. В. и др.* Статическая прочность сварных соединений из малоуглеродистой стали. К., Изд-во АН УССР, 1951. 105 с.
240. *Шпарбер И. С., Шрейдер А. В., Холина Э. М.* О коррозионном растрескивании сталей в растворах щелочей.— *Защита металлов*, 1972, 8, № 6, с. 688—691.
241. *Шпарбер И. С.* Сульфидное растрескивание стали и борьба с ним в нефтегазодобывающей промышленности. М., ВНИИЭгазпром, 1970. 121 с.

242. *Шнарбер И. С., Шрейдер А. В.* Диффузия водорода в стали при коррозии в сероводородных электролитах.— *Защита металлов*, 1969, 5, № 6, с. 618—622.
243. *Шнарбер И. С.* Влияние pH дренажных вод на коррозию и наводороживание стали.— *Защита металлов*, 1970, 6, № 3, с. 343—345.
244. *Шнарбер И. С.* Низкотемпературное сероводородное разрушение стали при переработке нефти и пути защиты. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1974. 81 с.
245. *Шрейдер А. В., Шнарбер И. С., Жук Н. П.* Коррозионное расслоение металла низкотемпературного оборудования на нефтеперерабатывающих заводах.— *Хим. и нефт. машиностроение*, 1965, № 9, с. 28—32.
246. *Шульте А. Ю., Чапля О. Н., Мелехов Р. К.* Влияние легирования на склонность стали к щелочному растрескиванию.— *Физ.-хим. механика материалов*, 1972, 8, № 1, с. 108—109.
247. *Шульте Ю. А.* Неметаллические включения в электростали. М., «Металлургия», 1964. 207 с.
248. *Эванс Ю.* О механизме химического растрескивания.— В кн.: *Коррозионное растрескивание и хрупкость*. М., 1961, с. 149—153.
249. *Эванс Ю. Р.* Коррозия и окисление металлов. М., Машиз, 1962. 856 с.
250. *Эделяну С.* Факторы коррозионного растрескивания аустенитных нержавеющей сталей.— В кн.: *Коррозионное растрескивание и хрупкость*. М., 1961, с. 119—131.
251. *Электронно-зондовый микроанализ*. М., «Мир», 1974. 314 с.
252. *Юрьев С. Ф., Брук Б. И.* Перераспределение углерода у поверхности раздела гетерогенных микрообъемов стали при отпуске.— *ДАН СССР*, 104, № 4, 1955, с. 533—536.
253. *Явойский В. И.* Теория процессов производства стали. М., Metallurgizdat, 1963. 820 с.
254. *Яковлев А. И.* К вопросу исследования сероводородной коррозии в США.— В кн.: *Коррозия и защита скважин газопромыслового и газоперерабатывающего оборудования*. Т. 2. М., 1973, с. 33—36.
255. *Armijo J. S.* Intergranular SCC of Austenitic Stainless Steels in Oxygenated High Temperature Water.— *Corrosion*, 1968, 24, № 10, p. 319—325.
256. *Asaro R. J., West A. J., Tiller W. A.* SCC of Austenitic Stainless Steels.— *Proc. Intern. Conf. on SCC and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys*. Firminy, France, June, 1973, p. 94—102.
257. *Atkinson M.* Influence of Non-metallic Inclusions on Fatigue Properties.— *JISI*, 1960, 195, pt 1, p. 64—75.
258. *Baker H. R., Bloom M. C., Bolster R. N.* Single-terry. Film and pH Effects in the SCC of Type 304 Stainless Steel.— *Corrosion*, 1970, 26, № 10, p. 420—426.
259. *Barth C. F., Steigerwald, Troiano A. R.* Hydrogen Permeability and Delayed Failure of Polarized Martensitic Steels.— *Corrosion*, 1969, 25, № 10, p. 353—357.
260. *Bartz M. H., Rawlins C. R.* Effect of Hydrogen Generated by Corrosion of Steel.— *Corrosion*, 1948, 4, № 5, p. 187—206.
261. *Bäemel A., Transposch O.* Untersuchungen über den interkristallinen durch Wasser und Wäbrige Lösungen.— *Werkstoffe und Korrosion*, 1966, 17, № 2, S. 110—119.
262. *Bäumel A., Bachmann F.* Verhalten austenitischer Manganstahle in Meerwasser.— *Arch. Eisenhüttenw.*, 1972, 43, № 8, S. 631—637.
262. *Bäumel A., Engell H. J.* Die Spannungsrißkorrosion von Weicheisen in Kalzium.— *Arch. Eisenhüttenw.*, 1961, 32, № 1, S. 379—381.
264. *Bengough G. D., Lee A. R., Wormwell F.* Hydrogen in Steel. (Ed. by Smialowski M.). Oxford, Pergamon Press, 1962. 366 p.
265. *Berk A. A., Waldeck W. F.* Caustic Danger Zone.— *Chem. Engrg*, 1950, 57, p. 235—238.
266. *Signold G. J.* Cyclic Voltammetry at the Iron Electrode in high temperature sodium hydroxide Solutions.— *Corros. Sci.*, 1972, 12, № 6, p. 145—153.
267. *Birley S. S., Tromans D.* Stress Corrosion Cracking of 304L Austenitic Steel and the Martensite Transformation.— *Corrosion*, 1971, 27, № 2, p. 63—71.

268. *Bockris J., Mc Breen O. M. J., Nanis L.* The Hydrogen Evolution Kinetics and Hydrogen Entry.— J. Electrochem. Soc., 1965, **112**, № 10, p. 1025—1028.
269. *Bonnenkamp.* Caustic Cracking of Mild Steel.— Proc. Conf. on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking. Ohio State University (1967). Ed. R. Stahle. Houston (Tex.), 1969, p. 374—383.
270. *Bombara G.* Stress Corrosion Cracking and Crevice Corrosion in Passivable Alloys.— Corros. Sci., 1969, **9**, № 7, p. 519—533.
271. *Bond A. P., Dundas H. J.* Effects of Composition on Stress Corrosion Cracking of Ferritic Stainless Steels.— Corrosion, 1968, **24**, № 10, p. 344—352.
272. *Boniszewski T., Moreton J.* The Brittle Fracture.— Brit. Weld. J., 1967, **14**, № 6, p. 321—328.
273. *Bowers C. N., Mc Grive W. J., Wiehe A. E.* Stress Corrosion Cracking of Steel under Sulfide Conditions.— Corrosion, 1952, **8**, № 10, p. 333—341.
274. *Brown B. F., Fuyii C. T., Dahlberg E. P.* Methods for Studing the Solution Chemistry within Stress Corrosion Cracks.— J. Electrochem. Soc., 1969, **116**, № 2, p. 218—219.
275. *Brown B. F.* Stress Corrosion Cracking. — In.: Theory Stress Corrosion Alloys. Atlanta (Ga), 1971, p. 187—203.
276. *Brown B. F.* Implication of Cathodic Reduction of Hydrogen to Stress Corrosion Cracking.— Presented at Electrochem. Soc. Meeting, Detroit (Oct., 1969), p. 34—36.
277. *Brown B. F.* A New Stress Corrosion Cracking Test for High-Strength Alloys.— Mat. Res. Stand., 1966, **6**, № 3, p. 107—110.
278. *Brown B. F.* Environmental Assisted Fracturing: Research and Standarts.— Standartization News, 1975, **3**, № 5, p. 8—16.
279. *Cheng C. F.* Corrosion Aspects of Iron, Austenitic Stainless Steel and Inconel in High Temperature Water.— Corrosion, 1964, **20**, № 11, p. 341—349.
280. *Cherandi D., Rivola L., Troyli M., Bombara G.* Inhibition of Ammonium Nitrate Corrosion of Mild Steel.— Proc. Second Internat. Congr. Metallic Corrosion, New York (March, 1963). Nat. Assoc. Corrosion Engrs. Houston (Tex.), 1966, p. 605—611.
281. *Clarke W. L., Gordon G. M.* Investigation of Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Fe—Ni—Cr Alloys in Nuclear Reactor Water Environments.— Corrosion, 1973, **29**, № 1, p. 1—12.
282. *Clarke W. L., Gordon G. M.* A Comparison of the IGSCC Behavior of Austenitic and Austeno-Ferritic Duplex Alloys in High Purity, 228C, Oxygenated Water, 1970. — NACE Corrosion Conf., Philadelphia (Pa), 1970, p. 81—85.
283. *Coleman E. G., Weinstein D., Rostoker W.* On a Surface Energy Mechanism for Stress Corrosion Cracking.— Acta Metallurgia, 1961, **9**, p. 491—494.
284. *Combustion Engineering Co.,* Report CEND 265, 1965. 46 p.
285. *Copson H. R., Economy G.* Effect of some Environmental Conditions on Stress Corrosion Behavior of Ni—Cr—Fe Alloy in Pressurized Water.— Corrosion, 1968, **24**, № 1, p. 55—58.
286. *Cowan R. L.* Prepared Discussion, 1970. — NACE Corrosion Conf., Philadelphia (Pa), 1970, p. 24—26.
287. *Cron C. J., Payer J. H., Stachle R. W.* Dissolution Behavior of Fe—Fe₃C Structures as a Function of pH, Potential and Anion-An Electron Microscopic Study.— Corrosion, 1968, **26**, № 1, p. 1—25.
288. *Dahl L., Dahlgren T., Lagmyr N.* The Caustic Stress Corrosion Cracking of Alloyed Steels on Electrochemical Study.— Ae-Repts, 1972, № 461, p. 45—47.
289. *Davidson D. L., Lyle F. F.* Plastic Zone Size Associated with a Stress Corrosion Crack as Determinated by Selected Area Electron Channeling. — Corrosion, 1975, **31**, № 4, p. 135—139.
290. *Davis R., Butler T. J.* The Reduction of Passive Films by Hydrogen Diffusion through Steel.— J. Electrochem. Soc., 1958, **105**, № 10, p. 563—567.
291. *Davson T. J.* Behavior of Welded Pressure Vessels in Agricultural Ammonia Service.— Weld. J., 1956, **35**, № 6, p. 568—574.

292. *Dean M. F., Beck F. H., Stachle R. W.* Tunnel Formation in Iron—Nickel—Chromium Alloys.— *Corrosion*, 1967, **23**, № 7, p. 192—201.
293. *De Garmo E. P., Cornet J.* Effect of Preheating on Stress Corrosion Cracking of Steel Weldments.— *Weld. J.*, 1955, **34**, № 10, p. 472—475.
294. *Demo J. J., Bond.* Intergranular Corrosion and Embrittlement of Ferritic Stainless Steels.— *Corrosion*, 1975, **31**, № 1, p. 21—22.
295. *Devanathan M. A., Stahurski Z.* The Adsorption and Diffusion of Electrolyte Hydrogen in Palladium.— *Proc. Roy. Soc.*, A27090, 1962, p. 7—10.
296. *Dvoracek L. M.* Stress Corrosion Cracking in Austenitic Stainless Steels.— *Corrosion*, 1970, **26**, № 5, p. 177—187.
297. *Engell H. J., Baumel A.* The Electrochemical Mechanism of Stress Corrosion Cracking of Mild Steel.— *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*. Ed. T. N. Rhodin, New York, London, Intersc. Publ., 1959, p. 341—363.
298. *Evans U. R.* An Introduction to Metallic Corrosion. London, Edward Arnold, 1963. 117 p.
299. *Evans U. R.* The Corrosion and Oxidation of Metals. London, Edward Arnold, 1960. 455 p.
300. *Farrel K.* Hydrogen and the Yield Point in Iron.— *JISI*, 1965, **203**, pt 1, p. 71—77.
301. *Fischer C., Zitter H.* Korrosion und Dichtflächen von Flanschverbindungen.— *Werkst. und Korros.*, 1960, **11**, № 1, S. 7—11.
302. *Flis J.* Action of Carbon in Stress Corrosion Cracking of Mild Steel in Nitrate Solutions.— *Corrosion*, 1973, **29**, № 1, p. 37—44.
303. *Flis J., Scully J. C.* The Role of Interstitial and Substitutional Impurities in Stress Corrosion Cracking of Low Carbon Steel in Nitrate Solution.— *Corrosion*, 1968, **24**, № 10, p. 326—334.
304. *Flis J., Mieluch J., Smialowski M.* Electrochemical Behavior and Corrosion of Iron Crystals in Ammonium Nitrate Solutions.— *Corrosion*, 1964, **20**, № 5, p. 184—187.
305. *Flis J.* Effect of C on the Corrosion Fe in NH_4NO_3 Solution within a Wide Potential Range.— *Corros. Sci.*, 1970, **10**, № 10, p. 745—759.
306. *Foley C. L., Kruger J.* Electron Diffraction Studies of Active, Passive and Transpassive Oxide Films Formed on Iron.— *J. Electrochem. Soc.*, 1967, **114**, № 10, p. 994—1001.
307. *Fontana M. G.* Perspectives on Corrosion of Materials.— *Corrosion*, 1971, **27**, № 4, p. 129—145.
308. *France W. D. Jr., Greene N. D.* Passivation of Crevice During Anodic Protection.— *Corrosion*, 1968, **24**, № 8, p. 247—250.
309. *Fraser J. P., Eldredge G. G., Treseder R. S.* Laboratory and Field Methods for Quantitative Study of Sulfide Corrosion Cracking.— *Corrosion*, 1958, **14**, № 11, p. 517—523.
310. *Fraser J. P., Treseder R. S.* Cracking of High Strength Steels in Hydrogen Sulfide Solutions.— *Corrosion*, 1952, **8**, № 10, p. 342—350.
311. *Fraser J. P., Treseder R. S.* Resistance of Tubular Materials to Sulfide Corrosion Cracking.— *Trans. ASME*, 1955, **17**, August, p. 817—896.
312. *Fraser J. P., Eldredge G. G.* Influence of Metallurgical Variables on Resistance of Steels to Sulfide Corrosion Cracking.— *Corrosion*, 1958, **14**, № 11, p. 504—530.
313. *Frumkin A. N.* Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering.— *Interscience*, 1962, **3**, p. 287—291.
314. *Gjostein A., Chavka.* Technological Application of Auger Electron Spectroscopy.— *J. Test and Eval.*, 1973, **1**, № 3, p. 183—193.
315. *Grafen H., Kuron D.* Beitrag zur Frage interkristallinen Spannungsrißkorrosion von Welchen Stählen in Alkalilösungen.— *Arch. Eisen.*, 1965, **36**, № 4, p. 285—291.
316. *Grafen H.* Derzeitiger Stand der Keutnisse über die Spannungsrißkorrosion unlegierter und schuraculegierter Stähle.— *Werkstoffe und Korrosion*, 1969, **20**, № 4, p. 305—313.
317. *Grafen H.* Die Ergebnisse electrochemischer Untersuchungsverfahren der Spannungsrißkorrosion und ihre praktische Anwendung.— *Corros. Sci.*, 1967, **7**, № 4, p. 177—195.

318. *Greely P. J., Russo V. J., Saxer R. K., Myers J. R.* The Effect of Cold Work on the Stress Corrosion Cracking of Type 302 Austenitic Stainless Steel.— *Corrosion*, 1965, **21**, № 9, p. 327—333.
319. *Greco, Edward C., Wright W. B.* Corrosion of Iron in an $H_2S - CO_2 - H_2O$ System.— *Corrosion*, 1962, **18**, № 3, p. 119—124.
320. *Greene T. W., Holzbaur A. A.* Controlled Low-Temperature Stress Relieving.— *Weld. J.*, 1946, **25**, № 3, p. 171—173.
321. *Green J. A. S., Parkins.* Electrochemical Properties of Ferrite and Cementite in Relation to Stress Corrosion of Mild Steels in Nitrate Solutions.— *Corrosion*, 1968, **24**, № 3, p. 66—70.
322. *Green J. A. S., Haney E. G.* Relationship between Electrochemical Measurements and Stress Corrosion Cracking of Maraging Steel.— *Corrosion*, 1967, **23**, № 1, p. 5—10.
323. *Hanna G. L., Troiano A. R., Steigerwald E. A.* A Mechanism for the Embrittlement of High Strength Steels by Aqueous Environments.— *Trans. ASM*, 1964, **57**, p. 658—670.
324. *Hanstord J. H.* Stress and Corrosion of a Pair of Gremlins.— *Australas. Corros. Eng.*, 1972, **16**, № 9, p. 19—22.
325. *Harston J. D., Scully J. C.* Stress Corrosion of Type 304 Steel in $H_2SO_4/NaCl$ Environments at Room Temperature.— *Corrosion*, 1969, **25**, № 12, p. 493—501.
326. *Hayden H. W., Floreen S.* Effect of Various of Loading on the Stress Corrosion Cracking of a Maraging Steel.— *Corrosion*, 1971, **27**, № 10, p. 429—483.
327. *Herzog E.* La corrosion fissurante sous tension des aciers doux et des aciers faiblement allies.— *Corrosion et anticorrosion*, 1954, **2**, № 1, p. 3—13.
328. *Herzog E.* Conditions for Stress Corrosion in Hydrogen Sulfide Durability of Unalloyed and Low Alloyed Steels under Stress in Hydrogen Sulfide.— *Rev. Met.*, 1958, **55**, p. 123—313.
329. *Hernthorne M., Parkins R. N.* Some Aspects of the Influence of Structure upon Stress Corrosion Cracking and Grain Boundary Corrosion in Mild steels.— *Br. Corros. J.*, 1967, **2**, № 5, p. 186—192.
330. *Higgins J. P.* In Service Inspection of Dresden — 1. General Electric Report.— *Nuclear News*, 1968, **11**, p. 37—39.
331. *Hoar T. P., Hines J. G.* Stress Corrosion Cracking and Embrittlement, Ed. W. D. Robertson. New York, John Wiley and Sons Inc., 1956. 107 p.
332. *Hoar T. P., Orwan S.* The Cost of Corrosion.— *New Technol.*, 1971, № 46, p. 1—2.
333. *Hoar T. P., Hines J. G.* The Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels.— *J. Iron and Steel Inst.*, 1956, **182**, p. 124—143.
334. *Hoar T. P., West J. M.* Mechano-Chemical Anodic Dissolution.— *Nature*, 1958, **181**, 4612, p. 835.
335. *Holmes D. R., Mann G. M. W.* A Critical Survey of Possible Factors Contributing to Internal Boiler Corrosion.— *Corrosion*, 1965, **21**, № 11, p. 370—377.
336. *Holzworth M., Girdler R. M., Costas L. P., Rion W. C.* How to Prevent Stress Corrosion Cracking of Radioactive Waste Storage Tanks.— *Materials Protection*, 1968, **7**, p. 36—42.
337. *Holzworth M. L., Louthan M. R.* Hydrogen-Induced Phase Transformation in Type 304L Stainless Steels.— *Corrosion*, 1968, **24**, № 4, p. 110—117.
338. *Hudgins C. M., Glasson R. L., Mendizadeh, Rosborough W. M.* Hydrogen Sulfide Cracking of Carbon and Alloy Steels.— *Corrosion*, 1966, **22**, № 8, p. 238—251.
339. *Hudgins C. M., Mc Glasson R. L., Rosborough W. M.* Hydrogen Sulfide Corrosion Cracking of Carbon Steel.— *Proc. Second Internat. Congr. Metall. Corros.*, New York (March, 1963). *Nat. Assoc. Corrosion Engrs. Houston (Tex.)*, 1966, p. 364—374.
340. *Humpries M. J., Parkins R. N.* Stress Corrosion Cracking of Mild Steel in Sodium Hydroxide Solutions Containing Various Additional Substances.— *Corros. Sci.*, 1967, **11**, p. 747—761.
341. *Humpries M. J., Parkins R. N.* Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Ohio State University (1967). Ed. R. Stahle. Houston (Tex.), 1969, p. 384—397.

342. *Jamar L. G.* The Forgotten Phenomenon.— *Air Force Civ. Eng.*, 1972, **13**, № 3, p. 6—7.
343. *Jones R. L., Stratton L. W., Osgood.* The Potentiostatic Passivation of Mild Steel in 300° C NaOH Solutions.— *Corrosion*, 1970, **26**, № 10, p. 399—406.
344. *Jorset V., Gösta W.* Elektrochemische Untersuchungen von Wiechem Kohlenstoffstahl unter mechanischer Belastung in Alkalkali und Nitratlösungen.— *Corrosion*, 1964, **4**, № 2, p. 137—158.
345. *Kazuyoshi Kamachi, Miyata S.* An X-Ray Study of Hydrogen Induced Phenomena Affecting Mechanical Behaviours of Austenitic Stainless Steels.— *Proc. Intern. Conf. Mech. Beh. Mater.*, Kyoto, 1971, № 3, p. 274—282.
346. *Keating E. H.* Chemical Manifestations of Internal Stress.— *Proc. Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys*. London, Inst. Met., 1948. 311 p.
347. *Keating K. L.* VPC Corrosion, a Common Problem on the Refining Industry.— *Mater. Prot. and Perform.*, 1971, **10**, № 8, p. 35—37.
348. *Kenyon N., Kirk W. W., D. van Rooyen.* Corrosion of 18Ni 180 and 18Ni 200 Maraging Steels in Chloride Environments.— *Corrosion*, 1971, **27**, № 9, p. 390—400.
349. *Kies J. A., Smith H. L., Romine M. E., Bernstein H.* Fracture Testing of Weldments, Fracture Toughness Testing and Its Applications.— *ASTM*, 3TP 381, Am. Soc. Testing Mats., 1965, p. 328—335.
350. *Kim C. D., Loginow A. W.* Techniques for Investigating Hydrogen Induced Cracking of Steels with High Yield Strength.— *Corrosion*, 1968, **24**, № 10, p. 318—319.
351. *Kramer J. R.* The Effect of Surface Removal on the Plastic Flow Characteristics of Metals.— *Trans. of Met. Soc. of AIME*, 1963, **227**, № 4, p. 1004—1010.
352. *Krüger J., Calvert J. P.* Ellipsometric-Potentiostatic Studies of Iron Possibility. Anodic Film Growth in Slightly Basic Solutions.— *J. Electrochem. Soc.*, 1967, **114**, № 1, p. 43—49.
353. *Lalanison R. M., Stachle R. W.* Stress Corrosion Cracking of Iron — Nickel — Chromium Alloys.— *Proc. of Conf. on Fundamental Aspects of Stress Corros. Cracking*. NACE, Houston (Tex.), 1969, p. 53—57.
354. *Leckie H. P., Loginow A. W.* Stress Corrosion Behavior of High Strength Steels.— *Corrosion*, 1968, **24**, № 9, p. 291—297.
355. *Logan H. L.* Film-Rupture Mechanism of Stress Corrosion.— *J. of Research of the National Bureau of Standards*, 1952, **48**, № 2. 64 p.
356. *Logan H. L.* Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture. Ed. T. N. Rhodin. New York and London, Intern. Publ., 1959. 295 p.
357. *Loginow A. W., Phelps E. H.* Stress Corrosion Cracking of Steels in Agricultural Ammonia.— *Corrosion*, 1962, **18**, № 8, p. 299—309.
358. *Long L. M., Uhlig H. H.* Effect of Carbon and Oxygen in Iron on Stress Corrosion Cracking in Nitrate Solution.— *J. Electrochem. Soc.*, 1965, **112**, № 10, p. 964—967.
359. *Long L. M., Lockington N. A.* The mechanism of Stress Corrosion cracking in pure Fe-base alloys.— *Corros. Sci.*, 1971, **11**, p. 853—872.
360. *Long L. M., Lockington N. A.* The Effect of Substitutional Elements on the Stress Corrosion Cracking Behaviour of Pure Iron Base Alloys.— *Corros. Sci.* 1967, **7**, p. 447—453.
361. *Louthan M. R.* Initial Stages of Stress Corrosion Cracking in Austenitic Stainless Steels.— *Corrosion*, 1965, **21**, № 9, p. 288—296.
362. *Marek M., Hochman R. F.* Technical Note: Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel.— *Corrosion*, 1970, **26**, № 1, p. 5—6.
363. *Marek M., Hochman R. F.* Crystallography and Kinetics of Stress Corrosion Cracking in Type Stainless Steel 316 Single Crystals.— *Corrosion*, 1971, **27**, № 9, p. 361—370.
364. *Marshall, Brown H.* Behavior of Austenitic Stainless Steels in Evaluation Tests for the Detection of Susceptibility to Intergranular Corrosion.— *Corrosion*, 1974, **30**, № 1, p. 1—12.
365. *May M. J., Nicholson C. E., Priest A. U.* A new Approach to Subcritical Flaw Growth. Low-Alloy Steels.— *J. Iron and Steel Inst.*, 1968, p. 177—187.
366. *Mazille H., Uhlig H. H.* Effect of Temperature and Some Inhibitors on Stress

- Corrosion Cracking of Carbon Steels in Nitrate and Alkaline Solutions.— Corrosion, 1972, **28**, № 11, p. 427—433.
367. *Mc Donald R. D.* Effects of Uranium on Stress Corrosion Cracking of Steels in a Nitrate Environment.— Corrosion, 1968, **24**, N 7, p. 214—217.
368. *Mc Glasson R. L., Greathouse W. D.* Stress Corrosion of Oil Country Tubular Goods.— Corrosion, 1959, **15**, № 8, p. 437—442.
369. *Mc Guire M. F., Troiano A. R., Hehemann R. F.* Stress Corrosion of Ferritic and Martensitic Stainless Steels in Saline solutions.— Corrosion, 1973, **29**, № 7, p. 380—387.
370. *Mc Ilree A. R., Michels H. T.* The Corrosion Behavior of Austenitic Alloys in High Temperature Caustic Solutions.— Corrosion, 1974, **30**, № 2, p. 75—78.
371. *Mears R. E., Brown R. H., Dix E. H.* A generalized Theory of Stress Corrosion of Alloys.— Proc. Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals, ASTM, New York, 1944, p. 323—329.
372. *Mehta M. L., Burke J.* Role of Hydrogen in Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels.— Corrosion, 1975, **31**, № 3, p. 108—110.
373. *Mercier.* Fragilization caustique par la soude.— 5-e Colloq. reg. Chim. Sider., Marseille, 1969, Paris, 1971, p. 65—67.
374. *Merwyn Long, Lockington N. A.* The Mechanism of Stress Corrosion Cracking in Pure Fe-base Alloys.— Corros. Sci., 1971, **11**, p. 853—872.
375. *Meyer F. H., Riggs O. L., Mc Glasson R. L., Sudbury J. D.* Corrosion Products of Mild Steel in Hydrogen Sulfide Environment.— Corrosion, 1958, **14**, № 2, p. 109—115.
376. *Miannay M.* Corrosion sous tension et fragilisation par hydrogene.— Revue pratique de controle industriel, 1973, **11**, № 6, p. 85—88.
377. *Müster R., Grafen H.* Einfluss des Gehaltes an Kohlenstoff, Stickstoff Aluminium und Titan auf die interkristalline Spannungsrißkorrosion von unlegierten Stählen.— Arch. Eisenhüttenw., 1965, **36**, № 4, S. 277—284.
378. *NACE Committee tp-1G.* Field Experience with Cracking of High Strength Steels in Sour Gas and Oil Wells.— Corrosion, 1952, **8**, № 10, p. 351—354.
379. *NACE Unit Committee I-G.* Sulfide Corrosion Cracking of Oil Production Equipment.— Corrosion, 1954, **10**, № 11, p. 413—419.
380. *Nathorst H.* Stress Corrosion Cracking in Stainless Steels. New York, Welding Research Council Bull. Ser., 1950. 6 p.
381. *Nichols H., Rostoker W.* Environment Sensitive Mechanical Behavior. New York, Gordon and Breach, 1967. 238 p.
382. *Nielsen N. A.* Caustic Cracking of Mild Steel.— Proc Conf. on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking. Ohio State University (1967), Ed. R. Stahle, Houston (Tex.), 1969, p. 308—318.
383. *Nielsen N. A.* Nature of Initial Corrosion of Stressed Austenitic Steel by Chloride Ions. 11. Platinum Decoration of Active Sites.— Corrosion, 1964, **20**, № 2, p. 104—112.
384. *Norton F. L.* Hydrogen in Steel. Oxford, Pergamon Press, 1962. 316 p.
385. *Okada H., Hosoi Y.* Scanning Electron Microscopic Observation of Fracture Surface of Austenitic Stainless Steels in Stress Corrosion Cracking.— Corrosion., 27, № 10, 1971, p. 424—428.
386. *Parker J. G., Pearce W. G.* Stress Corrosion Cracking of a Low Alloy Steel in Acetate Solutions.— Corrosion, 1974, **30**, № 1, p. 18—23; Initiation of Stress Corrosion Cracks in a low Alloy Steel.— Brit. Corros. J., 1973, **8**, № 3, p. 124—127.
387. *Parkins R. N.* Stress Corrosion Cracking and Embrittlement. Ed. W. D. Robertson. London, Chapman and Hall, 1956. 140 p.
388. *Parkins R. N., Usher R.* The Effect of Nitrate Solutions in Producing Stress Corrosion Cracking in Mild Steel.— First Intern. Congr. on Metallic Corrosion. London, 1961. 206 p.
389. *Petch N. J., Stables P.* Hydrogen in Metals.— Nature, 1952, № 169, p. 842—851.
390. *Pfutzenreuter A., Masing G.* Zunahme der Geschwindigkeit des plastischen Fließens von Metallen in Electrolyten bei der Electrochemischen Polarisation.— Z. für Metallkunde, 1951, **42**, S. 360—363.

391. *Phelps E. N.* Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking.— Proc. Conf. Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking. Ohio State University (1967), Ed. R. Stahle, Houston (Tex.), 1969, p. 398—409.
392. *Pickering H., Beck F. H., Fontana M. G.* Wedging Action of Solid Corrosion Product during Stress Corrosion of Austenitic Stainless Steels.— Corrosion, 1962, **18**, № 6, p. 230—239.
393. *Puillard M. E.* Possibilités d'emplois aciers fins et des alliages, spec. Chim., № 1, Toulouse, 1964. 46 p.
394. *Poulson B. S., Parkins R. N.* Effect of Ni Additions upon the Stress Corrosion of Ferritic Steels in a Chloride Environment.— Corrosion, 1973, **29**, № 11, p. 590—603.
395. *Purbaix M.* Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. London, Pergamon Press, 1966. 102 p.
396. *Prange F. A.* Hydrogen Embrittlement Tests on Various Steels.— Corrosion, 1952, **8**, № 10, p. 355—357.
397. *Pröger M., Lehr K.* Korrosion und Beanspruchung als Schadensursache in Wasserraum von Hochdruckdampferzeugern.— Werkst. und Korros., 1971, **4**, № 4, S. 315—323.
398. *Rabmel A., Krüger H. J.* Untersuchungen über die Korrosion einiger Metalle und Metalloxyde in Natriumhydroxydschmelzen.— Werkst. und Korros., 1967, **18**, № 3, S. 193—205.
399. *Rädeker W., Mishra B. N.* Über den Einflub von Kohlenstoff und Stickstoff aut die Empfindlichkeit niedriglegierter Stähle gegen Spannungsrißkorrosion.— Werkst. und Korros., 1966, **17**, № 3, S. 193—197.
400. *Rädeker W., Grafen H.* Beobachtungen zum Ablauf der interkristallinen spannungsrißkorrosion welcher unlegierter Stähle.— Stahl u. Eisen, 1956, **24**, S. 1616—1626.
401. *Reactor Primary System Investigation at Nine Mile Point Nuclear Station.* Rep. № 20.— Niagra Mohawk Report, 1970, 31 p.
402. *Rhodes P. R.* Mechanism of Chloride Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels.— Corrosion, 1969, **25**, № 11, p. 462—472.
403. *Reinoch J. E., Berry W. E.* Natural Conditions for Caustic Cracking of a Mild Steel.— Corrosion, 1972, **28**, № 4, p. 151—160.
404. *Report of NACE, Mater. Protect. and Pert.*, 1973, **12**, № 3, p. 41—42.
405. *Rideout S. R.* Savannah Rider.— Laboratory Report DPSPU, 1963, **26**, p. 30—62.
406. *Robinson P. A., Nel L. G.* A Contribution to the Study of Caustic Cracking.— 2nd Intern. Congr., New York City, 1963, p. 172—183.
407. *Sandoz G., Fujii C. T., Brown B. F.* Solution Chemistry within Stress Corrosion Cracks in Alloy Steels.— Corros. Sci., 1970, **10**, № 12, p. 839—845.
408. *Sardisco J. B., Pitts R. E.* Corrosion of Iron in an $H_2S - CO_2 - H_2O$ System, Mechanism of Sulfide Film Formation and Kinetics of Corrosion Reaction.— Corrosion, 1965, **21**, № 8, p. 245—253.
409. *Sardisco J. B., Pitts R. E.* Corrosion of Iron in an $H_2S - CO_2 - H_2O$ System Composition and Protectiveness of the Sulfide Film as a function of pH.— Corrosion, 1965, **21**, № 11, p. 350—354.
410. *Schroeder W. C., Berk A. A.* Action of Solution of Sodium Silicate and Sodium Hydroxide at 250° C on Steel under Stress.— Trans. AIME, Iron and Steel division, February, 1936, **120**, p. 211—216.
411. *Schuetz A. E., Robertson.* Hydrogen Absorption, Embrittlement and Fracture of Steel.— Corrosion, 1957, **13**, № 12, 437 p.
412. *Scully J. C., Hoar T. P.* Morphology of Stress Corrosion Cracks in Notched Specimens of Austenitic Stainless Steels.— Corrosion, 1964, **20**, № 2, p. 174—179.
413. *Seys A. A., Brabers M. J., Van Haute A. A.* Analysis of the Influence of Hydrogen on Pitting and Stress Corrosion of Austenitic Stainless in Chloride Environment.— Corrosion, 1974, **30**, № 2, p. 194—201.
414. *Shearn W. H., Dunwoody W. B.* Ammonium nitrate.— J. Ind. Eng. Chem., 1953, **45**, № 3, p. 496—504.
415. *Smialowski M.* Wodór w stali, Warszawa, Wyd-wo nauk.-techn., 1961. 383 s.
416. *Smialowski M., Rychcik M.* Effect of Potential and Stress on Time to Failure

- of Austenitic Stainless Steels in Magnesium Chloride Solutions.— Corrosion, 1967, **23**, № 7, p. 218—221.
417. *Smialowski M.* Corrosion of Iron and Mild Steel in Nitrate Solutions.— First Intern. Congr. on Metallic Corrosion. London, 1962, p. 296—300.
418. *Smialowski M., Szklarska-Smialowska L., Rychcik M.* Effect of Sulphide Inclusions in a Commercial Steel on the Nucleation of Corrosion Pits.— Corros. Sci., 1969, **9**, № 2, p. 123—125.
419. *Smith T. J., Stahte R. W.* Role of Slip Step Emergence in the Early Stages of Stress Corrosion Cracking in Face Centered Iron — Nickel — Chromium Alloys.— Corrosion, 1967, **23**, № 5, p. 117—129.
420. *Smith J. A., Peterson M. H., Brown B. F.* Electrochemical Conditions at the Tip of an Advancing Stress Corrosion Crack in AISI 4340 Steel.— Corrosion, 1970, **26**, № 12, p. 539—542.
421. *Snape E.* Sulfide Stress Corrosion of Some Medium and Low Alloy Steels.— Corrosion, 1967, **23**, № 6, p. 154—172.
422. *Snape E.* Roles of Composition and Microstructure in Sulfide Cracking of Steel.— Corrosion, 1968, **24**, № 9, p. 261—282.
423. *Stavros A. J., Paxton H. W.* Stress Corrosion Cracking Behavior of an 18 Pct Ni Maraging Steel.— Metals. Trans., 1970, **1**, № 11, p. 3049—3055.
424. *Straub F. G.* Embrittlement in Boilers.— Bull. 216. Univ. Illinois, Eng. Exp. Stat. 1930, 67 p.
425. *Stress relieve big Weldments in Minutes with Vibration.*— Machinery USA, 1968, **74**, № 9, p. 100—103.
426. *Swann P. R.* Dislocation Substructure Transgranular Stress Corrosion Susceptibility of Single Phase Alloys.— Corrosion, 1963, **19**, № 3, p. 102—112.
427. *Swann P. R., Embury J. A.* High Strength Materials. Ed. V. F. Zackay. New York, John Wiley and Sons Inc., 1965. 327 p.
428. *Syrett B. C.* Stress Corrosion Cracking in 18% Ni (250) Maraging Steel.— Corrosion, 1971, **27**, № 7, p. 270—280.
429. *Syrett B. C.* Lattice Dilatation and Hydrogen Embrittlement Cracking.— Corrosion, 1973, **29**, № 1, p. 11—14.
430. *Syrett B. C., Trudeau L. P.* Stress Corrosion Cracking along Zero Isoclinies.— Corrosion, 1972, **27**, № 5, p. 216—221.
431. *Szklarska-Smialowska L.* Effect of Potential of Mild Steel on Stress Corrosion Cracking in Ammonium Nitrate Solutions.— Corrosion, 1964, **20**, № 2, p. 198—203.
432. *Theus G. J., Stahte R. W.*— Proc. Intern. Conf. on SCC and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys. Firminy, France, June, 1973, p. 61—63.
433. *Theus G. J., Stahte R. W.* Electrochemical Studies of Iron Chromium and Nickel in Fused NaOH.— Corrosion, 1974, **30**, № 2, p. 60—61.
434. *Townsend H. E. Jr.* Natural Gas Pipeline Stress Corrosion Cracking. A Failure Analysis.— Mater. Prot. and Perform., 1972, **11**, № 10, p. 33—37.
435. *Townsend H. E.* Hydrogen Sulfide Stress Corrosion Cracking of High Strength Wire.— Corrosion, 1972, **28**, № 2, p. 39—46.
436. *Treseder R. S., Swanson T. M.* Factors in Sulfide Corrosion Cracking of High Strength Steels.— Corrosion, 1968, **24**, № 2, p. 31—37.
437. *Troiano A. R.* Delayed Failure of High Strength Steel.— Corrosion, 1959, **15**, № 4, p. 207—212.
438. *Tromans D., Nutting J.* Stress Corrosion Cracking of Face — Centered — Cubic Alloys.— Corrosion, 1965, **21**, № 5, p. 143—161.
439. *Tsuguo Suzuki, Minoru Yamabe, Yoshiharu Kitamura.* An Electrochemical — Testing Method for Stress Corrosion Cracking by Separating Crack Anode from Cathode.— Corrosion, 1973, **29**, № 2, p. 70—74.
440. *Uhlig H. H.* Stress Corrosion Cracking, Treatise on Fracture. Ed. H. Liebowitz. New York, Academic Press, 1971. 280 p.
441. *Uhlig H. H., Newberg R. T.* Differentiating Stress Corrosion Cracking from Hydrogen Cracking of Ferritic 18—8 Stainless Steels.— Corrosion, 1972, **28**, № 9, p. 337—339.

442. *Uhlig H. H., Sava J.* The Effect of Heat Treatment on Stress Corrosion Cracking of Iron and Mild Steel.— Trans. ASM, 1963, **56**, p. 361—376.
443. *Vaughan D. A., Phalen D. J., Peterson C. L., Boyd W. K.* Relationship Between Hydrogen Pickup and Susceptible Paths in Stress Corrosion Cracking of Type 304 Stainless Steel.— Corrosion, 1963, **19**, № 9, p. 315—327.
444. *Volmer L. W.* Hydrogen Sulfide Corrosion Cracking of Steel.— Corrosion, 1952, **8**, № 10, p. 326—332.
445. *Volmer L. W.* Behavior of Steels in Hydrogen Sulfide Environment.— Corrosion, 1958, **14**, № 7, p. 324—328.
446. *Vrable J. B.* Stress Corrosion and Hydrogen Embrittlement Behavior of Line — Pipe Steel in Underground Environment.— W. V. Univ. Eng. Exp. Stat. Bull., 1973, **10**, p. 260—271.
447. *Wanatabe M., Mukai Y.* Stress Corrosion Cracking of High Strength Steels Due to H₂S, Technol. Repts. Osaka Univ., 1964, **14**, p. 609—622.
448. *Warren E., Berry, Earl L.* Stress Corrosion Cracking of Sensitized Stainless Steel in Oxygenated High Temperature Water.— Corrosion, 1973, **29**, № 12, p. 451—469.
449. *Wawra H.* Spannungsrißkorrosion in 2-Messing in Abhängigkeit von der Anlabetemperatur und ihr Zusammenhauag mit anderen Groben, Teol 11.— Werkst. und Korros., 1973, **24**, № 3, p. 210—217.
450. *Wei R. P., Novak S. R., Williams D. P.* Some Important Considerations in the Development of Stress Corrosion Cracking. Test Methods.— Mater. Res. and Standarts, 1972, **23**, p. 25—30.
451. *Weier C. D.* Caustic cracking: Stress Corrosion Tests in Sodium Hydroxide Solutions at Elevated Temperatures.— The Inst. Mechan. Engineers, 1950, **163**, № 55, p. 18—23.
452. *Wilde B. E.* Mechanism of Cracking of High Strength Martensitic Stainless Steels in Sodium Chloride Solutions.— Corrosion, 1971, **27**, № 3, p. 326—333.
453. *Wilde B. E.* The Role of Passivity in the Mechanism of Stress-Corrosion Cracking and Metal Dissolution of 18Cr—8Ni Stainless Steels in Boiling Magnesium and Lithium Chlorides.— J. Electrochem. Soc., 1971, **118**, № 11, p. 1717—1725.
454. *Wilde B. E.* Technique for Studing the Kinetics of Intergranular Crack Nucleation on AISI Type 304 Stainless Steel in Oxygenated Water at 289° C.— Corrosion, 1969, **25**, № 8, p. 359—366.
455. *Wilde B. E., Kim C. D.* The Role of Hydrogen in the Mechanism of Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels in Hot Chloride.— Corrosion, 1972, **28**, № 9, p. 350—356.
456. *Williams P., Nelson G.* Hydrogen Embrittlement.— Metallurgical Transactions, 1970, **1**, № 63, p. 543—549.
457. *Wilson I. L., Pement F. W., Aspden R. G.* Effect of Alloy Structure, Hydroxide Concentration and Temperature on the Caustic Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels.— Corrosion, 1974, **30**, № 4, p. 139—149.
458. *Yamaoka H., Wranglen G.* An Electroshemical Study of the Cracking of Stressed High Strength Low Alloy Martensitic Steels in Water.— Corros. Sci., 1966, **6**, p. 113—127.
459. *Zapffe C. A.* Boiler Embrittlement.— Trans. AIMME, 1944, № 2, p. 81—126.

О Г Л А В Л Е Н И Е

Введение	3
<i>Глава I. Методы и установки для исследования склонности сталей к коррозионному растрескиванию</i>	<i>7</i>
1. Методы определения долговременной прочности сталей под воздействием растягивающих напряжений и сред	7
2. Использование принципов механики хрупкого разрушения	15
3. Методы электрохимических исследований	24
4. Методы исследования процессов проникновения водорода через металл	28
5. Методы физического анализа в изучении поверхностных слоев металла	30
6. Влияние структурных и фазовых превращений на склонность сталей к коррозионному растрескиванию	33
<i>Глава II. Адсорбционное снижение прочности</i>	<i>37</i>
1. Влияние органических поверхностно-активных веществ	37
2. Влияние газообразного водорода и сероводорода	45
3. Влияние спиртов, водорода и влаги на предел прочности и электросопротивление вольфрамовых и стальных образцов-проволок	52
4. Влияние электролитов	57
5. Адсорбционно-электрохимическая гипотеза коррозионного растрескивания металлов	60
<i>Глава III. Растрескивание сталей в растворах кислот</i>	<i>66</i>
1. Влияние анодных и катодных процессов	66
2. Влияние катализаторов наводороживания	73
3. Влияние термической обработки стали	76
4. Влияние чистоты стали	82
5. Растрескивание пластичных сталей	84
6. Защита от наводороживания и коррозионного растрескивания ингибированием	90
<i>Глава IV. Растрескивание сталей в сероводородсодержащих средах</i>	<i>96</i>
1. Разрушение оборудования	96
2. Влияние анодных и катодных процессов	97
3. Влияние состава среды	105
4. Влияние металлургических и технологических факторов	109
5. Защита от растрескивания ингибированием	121
6. Коррозионное растрескивание нержавеющей сталей	125

<i>Глава V. Коррозионное растрескивание сталей в воде и паре</i>	129
1. Растрескивание нержавеющей аустенитных сталей	129
2. Влияние металлургических и технологических факторов	132
3. Растрескивание высокопрочных сталей	134
4. Связь МКК и коррозионного растрескивания нержавеющей сталей в высокотемпературной воде	140
<i>Глава VI. Растрескивание сталей в растворах нитратов</i>	143
1. Механизм растрескивания	143
2. Влияние металлургических и технологических факторов	150
3. Защита от растрескивания ингибированием	157
<i>Глава VII. Растрескивание сталей в растворах хлоридов</i>	159
1. Растрескивание аустенитных нержавеющей сталей	159
2. Коррозионное растрескивание высокопрочных сталей	180
3. Коррозионное растрескивание ферритных нержавеющей сталей	196
4. Влияние никеля на склонность малоуглеродистой стали к хлоридному растрескиванию	197
<i>Глава VIII. Щелочное растрескивание сталей</i>	199
1. Механизм щелочного растрескивания	199
2. Влияние концентрации щелочного раствора на склонность сталей к растрескиванию	214
3. Влияние химического состава стали, металлургических факторов и термообработки на растрескивание	215
4. Щелочное растрескивание высоколегированных сталей	222
<i>Глава IX. Растрескивание сварных соединений и некоторые методы его предотвращения</i>	225
1. Стойкость соединений из углеродистых и низколегированных сталей в щелочных средах	225
2. Соединения из разнородных металлов	235
3. Соединения из высоколегированных сталей	237
4. Стойкость соединений из мартенситной стали в растворах хлоридов	239
5. Растрескивание сталей в некоторых других средах	240
<i>Литература</i>	243

Игорь Иванович ВАСИЛЕНКО, Ростислав Кузьмич МЕЛЕХОВ

КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ СТАЛЕЙ

Печатается по постановлению ученого совета Физико-механического института АН УССР

Редактор И. Г. Бобрышева. Оформление художника Г. М. Балюна. Художественный редактор И. В. Козий. Технический редактор В. А. Морозова. Корректоры П. А. Росич, Р. С. Кочан, Л. Н. Тищенко.

Информ. бланк № 1201.

БФ 00741. Сдано в набор 15.XII 1976 г. Подписано к печати 28.VII 1977 г. Формат 60×90^{1/16}. Бумага типогр. № 1. Усл. печ. л. 16,5. Учетно-изд. л. 17,22. Тираж 2550 экз. Изд. № 119. Зак. № 6—3204. Цена 2 руб. 50 коп.

Издательство «Наукова думка». 252601. Киев-601, ГСП, ул. Репина, 3.

Изготовлено Нестеровской городской типографией Львовского облипографиздата (г. Нестеров, ул. Горького, 8) с матриц Головного предприятия республиканского производственного объединения «Полиграфкнига» Госкомиздата УССР (г. Киев, Довженко, 3), зак. 6459.