

Академик АН УССР Г. В. КАРПЕНКО, И. И. ВАСИЛЕНКО, И. И. ДИКИЙ

КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ В КИПАЮЩИХ РАСТВОРАХ НИТРАТОВ

Коррозионное растрескивание малоуглеродистых сталей в кипящих растворах нитратов всегда межкристаллитно, а чувствительность таких сталей к растрескиванию в значительной степени зависит от содержания, распределения и состояния в стали углерода или азота. Так, согласно карбидной (нитридной) теории (¹, ²), растрескивание вызывается локальным растворением границ зерен вследствие выделения на них карбидов (нитридов) и возникновения локальных электрохимических пар карбид (нитрид) — феррит.

Другие исследователи (³) считают, что межкристаллитное растрескивание малоуглеродистых сталей в растворах нитратов вызывается адсорбционным воздействием электролита. Углерод, находящийся по границам зерен в виде твердого раствора, затрудняет пластическую деформацию металла в вершине трещины и облегчает ее адсорбционное развитие. Для коррозионного растрескивания в нитратах авторы вводят специальный термин *stress — sorption cracking*. Безусловно, снижение уровня поверхностной энергии металла в вершине трещины при адсорбции электролита облегчает развитие трещины по адсорбционному механизму (⁴). Однако этот эффект при статическом нагружении под воздействием электролитов заметно проявляется только в хрупких металлах, в пластических он незначителен (⁵).

Для выяснения механизма коррозионного растрескивания малоуглеродистых сталей в растворах нитратов в работе исследовали влияние термообработки на распределение углерода в стали, изменение ее электрохимической гетерогенности, механических свойств и склонности к коррозионному растрескиванию. Испытание на коррозионное растрескивание проводили на цилиндрических ($d = 2$ мм) образцах при одноосном растяжении ($\sigma = 0,7\sigma_s$) и плоских ($0,8 \times 9 \times 38$ мм) при нагружении деформаций ($\sigma = \sigma_{0,2}$) в кипящей смеси нитратов (57% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 6\%$ $\text{NH}_4\text{NO}_3 + 37\%$ H_2O).

Испытывали железо (0,04% С) и сталь (0,12% С). Механические свойства определяли на цилиндрических образцах диаметром 3 мм (длина рабочей части 30 мм). Локальные электродные потенциалы замеряли на плоских полированных образцах на машине ИНК (⁶).

Радиоактивный углерод вводили из чугуна, содержащего C^{14} , при плавке металла в электродуговой печи с медным водоохлаждаемым подом в атмосфере очищенного гелия. После прохождения радиоактивными образцами заданной термической обработки производилось их радиографирование. Для экспонирования применялась ядерная пленка НИКФИ типа МР.

Различное состояние и распределение углерода в испытуемых образцах достигалось термообработкой. Сталь с 0,12% С закаляли с 950° в воде и отпускали 2 часа при различных температурах. После отпуска — охлаждение образцов с печью. Железо (0,04% С) закаляли с 730° и отпускали при различных температурах. После отпуска часть образцов охлаждали в воде с целью фиксации распределения и состояния углерода, полученного при температуре отпуска, другую часть охлаждали с печью.

Испытания на коррозионное растрескивание показали (рис. 1), что оба сплава наиболее чувствительны к коррозионному растрескиванию после закалки, когда углерод в железе находится в виде твердого раствора. Как видно из автордиограммы (рис. 2а см. вклейку к стр. 1361) никакой сегрегации углерода нет. Автордиограммы закаленных сплавов имеют равномерное потемнение. После закалки исследуемые сплавы обладают максимальной прочностью и минимальной пластичностью (рис. 3).

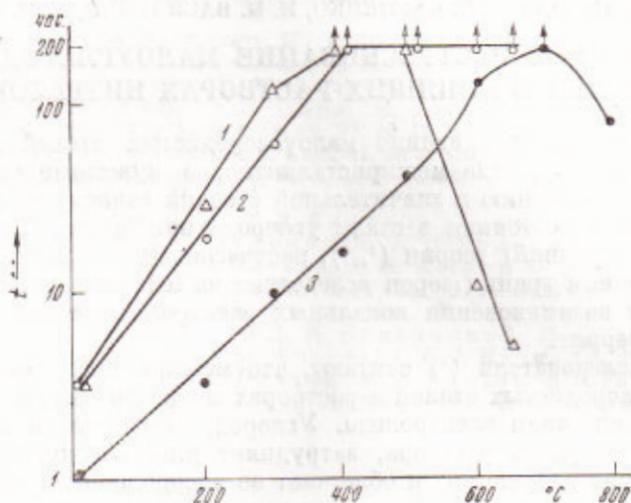


Рис. 1. Влияние температуры отпуска на чувствительность железа (1, 2) и стали (3) к коррозионному растрескиванию в растворе нитратов. 1 — закалка с 730°, после отпуска — охлаждение в воду; 2 — закалка с 730°, после отпуска — охлаждение с печи; 3 — закалка с 950°, после отпуска — медленное охлаждение

С повышением температуры отпуска склонность обоих сплавов к коррозионному растрескиванию уменьшается (рис. 1). После отпуска железа выше 400°, а стали при 700° растрескивания не происходит. Повышение стойкости к растрескиванию при отпуске частично обусловлено снижением прочности и повышением пластичности металлов (рис. 3), что связано с перераспределением углерода, выделением и ростом карбидов. Перераспределение углерода довольно четко фиксируется автордиографией, начиная с температуры отпуска 400°. Основная же причина повышения стойкости к растрескиванию, как это показано ниже, в изменении электрохимической гетерогенности металла при отпуске (границы зерен вследствие сегрегации углерода становятся более катодными).

При отпуске железа 400—500° углерод сконцентрирован в основном по границам зерен, и железо не склонно к растрескиванию независимо от скорости охлаждения после отпуска (рис. 2б, в). При отпуске выше 500° склонность к растрескиванию меняется в зависимости от скорости последующего охлаждения. Увеличение растворимости углерода в α -железе с повышением температуры нагрева вызывает частичное растворение карбидов, поэтому при быстром охлаждении с температуры 600° увеличивается равномерность фона на автордиограмме (рис. 2г), а вследствие уменьшения содержания углерода по границам зерен железо снова склонно к растрескиванию (рис. 1, 1). При медленном охлаждении углерод успевает сегрегировать на границах зерен (рис. 2д) и растрескивания не происходит (рис. 1, 2).

При повышении температуры отпуска закаленной стали (0,12% С) ее

стойкость к растрескиванию возрастает. Однако сталь практически не склонна к растрескиванию при более высокой (700°) температуре отпуска (рис. 1, 3), вызывающего наибольшую сегрегацию углерода по границам зерен (рис. 2e).

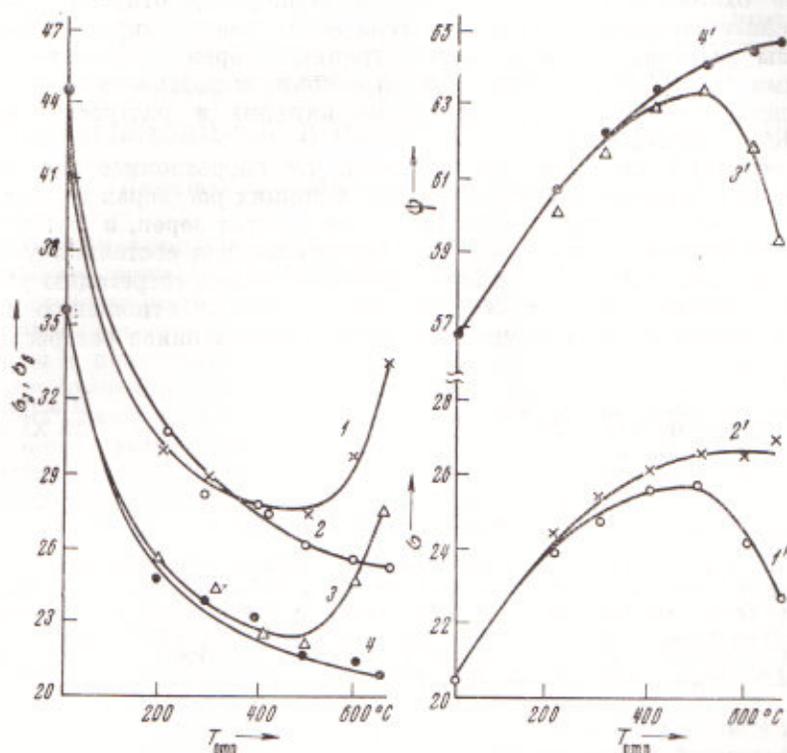


Рис. 3. Влияние температуры отпуска на механические свойства железа. 1, 1', 3, 3' — отпуск с последующим охлаждением в воду, 2, 2', 4, 4' — отпуск с последующим медленным охлаждением

Из проведенных опытов видно, что термообработка железа, вызывающая сегрегацию углерода по границам зерен, увеличивает стойкость железа к растрескиванию. Результаты автографического анализа и испытаний на коррозионное растрескивание хорошо согласуются с данными измерения локальных электродных потенциалов границ и матрицы зерна. После закалки и низкого отпуска, когда железо склонно к растрескиванию, границы зерен более анодны по сравнению с телом зерна (рис. 4). С повышением температуры отпуска потенциалы границ и тела зерна сближаются, а склонность к растрескиванию уменьшается. После отпуска при 350° электродные потенциалы границ и тела зерна выравниваются. При более высоком отпуске вследствие выделения по границам зерен

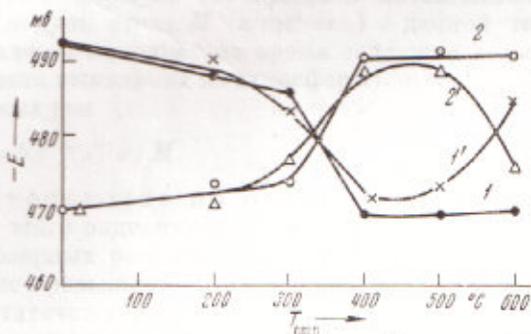


Рис. 4. Изменение локальных электродных потенциалов границы и тела зерна после отпуска закаленного железа. 1, 1' — границы, 2, 2' — тела зерна; 1, 2 — после отпуска — охлаждение с печью, 1', 2' — после отпуска — охлаждение в воду

углерода они становятся более катодными по сравнению с основным металлом, и железо невосприимчиво к межкристаллитному растрескиванию.

Скорость охлаждения после отпуска с температур ниже 500° не влияет на электрохимические свойства железа и склонность к растрескиванию. Быстрое охлаждение с более высоких температур отпуска сближает электродные потенциалы границ и тела зерна; после отпуска в 550° потенциалы выравниваются, а затем границы зерен становятся более анодными (рис. 4, I') и железо снова склонно к растрескиванию. После медленного охлаждения границы более катодны и растрескивания не происходит (рис. 4, I).

Проведенные эксперименты показали, что коррозионное растрескивание железа и малоуглеродистой стали в кипящих растворах нитратов вызывается электрохимическим растворением границ зерен, а чувствительность к растрескиванию зависит от распределения и состояния углерода. Термообработка, вызывающая выпадение карбидов и сегрегацию углерода по границам зерен, делает их более катодными по отношению к телу зерна, в результате чего межкристаллитное коррозионное растрескивание затруднено.

Физико-механический институт
Академии наук УССР
Львов

Поступило
23 XI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. Паркинс, Сборн. Коррозионное растрескивание и хрупкость, 1964, стр. 132.
² M. Henthorne, R. Garlins, Brit. Corros. J., 2, № 5, 186 (1967). ³ H. H. Uhlig, J. Saga, Trans. Am. Soc. Metals, 56, 361 (1963). ⁴ Г. В. Карпенко, Влияние активных сред на выносливость стали, Киев, 1955. ⁵ Г. В. Карпенко, Э. М. Гутман, И. И. Василенко, Физ.-химич. мех. матер., № 5 (1967). ⁶ Г. В. Карпенко, Э. М. Гутман и др., там же, № 3 (1969).