

Академик АН УССР Г. В. КАРПЕНКО, В. И. ЛОБОЙКО,
И. И. ВАСИЛЕНКО, М. Г. ХИТАРИШВИЛИ, О. Н. ЧАПЛЯ

К ВОПРОСУ О КОРРОЗИОННОМ РАСТРЕСКИВАНИИ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

Уменьшение длительности прочности сталей под воздействием агрессивных сред вызывается снижением уровня поверхностной энергии, локальным электрохимическим растворением и охрупчиванием водорода. В зависимости от свойств сталей и сред роль каждого из перечисленных факторов при разрушении существенно изменяется, а точная их количественная оценка обычно затруднена в связи с одновременностью протекания.

В работе ставилась цель дать приближенную количественную оценку влияния адсорбционного, коррозионного и водородного факторов на зарождение и развитие трещины в закаленных сталях 40X и У8А. Эксперименты проводились в условиях ограничения протекания одних процессов для выявления других.

Опыты проводили на шлифованных ($\nabla 8$) цилиндрических образцах диаметром рабочего сечения 12 мм из закаленной и отпущенной при 200° С стали 40X (HRC = 48 — 50). Использовались образцы гладкие; с V-образным круговым надрезом глубиной 1,5 мм, углом при вершине 60° и радиусом закругления 0,1 мм, а также аналогичные образцы с усталостной трещиной глубиной 0,25 мм. Образцы испытывали одноосным растяжением на машинах длительной прочности.

Кинетику развития трещины исследовали на плоских образцах (пластинах) размером 380 × 180 × 2 мм из закаленной и отпущенной при 200° стали У8А (HRC = 62 — 63) по методике (^{1, 2}). Пластины с искусственно созданной трещиной определенной длины помещали в герметичную камеру разрывной машины и фиксировали усилие P_K^B , при котором трещина данной длины начинала расти в вакууме, а затем усилие F_K^C в присутствии исследуемых сред. Используемые среды: обезвоженный изобутиловый спирт, дистиллированная вода без и с добавкой 20 г/л H_2SO_4 (для интенсификации наводороживания металла), а также обескислороженная дистиллированная вода.

Опыты показали, что обезвоженный спирт не снижает длительной статической прочности гладких образцов и образцов с V-образным надрезом (рис. 1, 1в, д и 2в, д) по сравнению с испытанием в сухом воздухе, т. е. спирт практически не оказывает влияния на прочность образцов без трещины. Длительная прочность образцов с трещинами в спирте уменьшалась примерно на 7% (рис. 1, 3в, д), а критическое усилие P_K^C , необходимое для развития трещины в пластине под воздействием спирта, снижалось уже на 10—15%, т. е. в 1,5—2 раза больше, чем при испытании цилиндрических образцов из стали 40X. Такое расхождение объясняется различной пластичностью сталей, а также различием в методике испытаний.

Если предположить, что понижение прочности образцов происходит в результате химического взаимодействия спирта с металлом, то в растворе должны присутствовать атомы растворенного в металле углерода и ионы двухвалентного железа. Для обнаружения первых проведены эксперименты на стали с радиоактивным углеродом. На отожженном образце — пластине с искусственно созданной трещиной, длиной 50 мм, на расстоянии 1—2 мм от вершины трещины дисковой фрезой вырезали

сквозной паз шириной 2,5 и длиной 50 мм в направлении предполагаемого развития трещины. Затем аргонодуговой сваркой паз заваривали высокоуглеродистой проволокой с примесью радиоактивного изотопа C^{14} (в процессе сварки пластину подогревали до 450°). После закалки и отпуски при 200° поверхность пластины шлифовали при обильном смачивании. Подготовленную пластину помещали в герметичную камеру (вакуум 10^{-4} мм рт.ст.) и в устье трещины вводили спирт. Затем ее нагру-

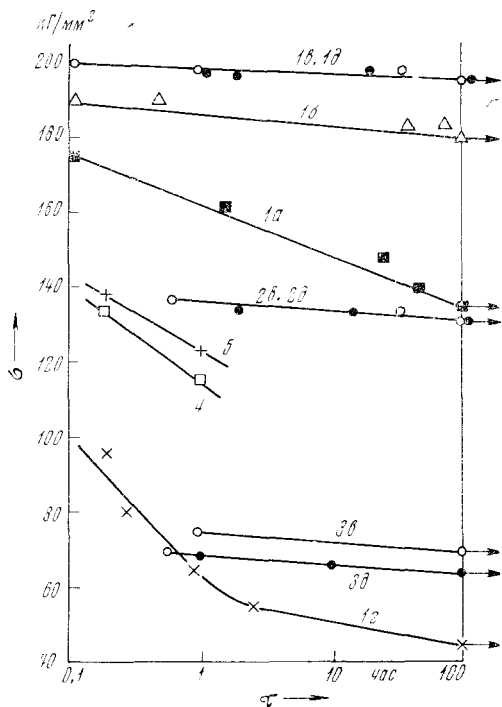


Рис. 1

Рис. 1. Кривые растрескивания гладких образцов (1), образцов с надрезом (2) и трещинами (3) в дистиллированной воде (а), обескислороженной дистиллированной воде (б), воздухе (в), 2% H_2SO_4 (г), обезвоженном спирте (д) и изменение кратковременной прочности гладких образцов в воздухе после выдержки в 2% H_2SO_4 под нагрузкой (4) и без нагрузки (5)

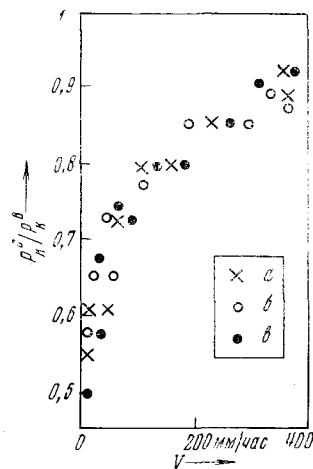


Рис. 2

Рис. 2. Скорость распространения трещины в дистиллированной воде (а), обескислороженной дистиллированной воде (б) и 2% H_2SO_4 (в) в зависимости от отношения P_c/P_a

жали и выдерживали до полного развития трещины в наплавленном металле (~ 6 мин.). После разгрузки пластины и смыкания кромок трещины спирт из нее выдавливался. С помощью датчика β -излучения практически никакой радиоактивности спирта не было зафиксировано. Аналогичные эксперименты были проведены в кипящем 50% растворе азотнокислого аммония. Выдавленный из вершины трещины раствор был радиоактивен.

Для обнаружения ионов железа применяли железосинеродистый калий. В стакан с изобутиловым спиртом помещали образцы из стали У8А размером $5 \times 5 \times 2$ мм (предварительно отполированные) и выдерживали в течение 250—350 час. без нагружения. В другом стакане собирали спирт, использованный в процессе испытания пластин. Затем к обоим стаканам добавляли некоторое количество железосинеродистого калия. Ни в одном стакане не было обнаружено образования турбулентной сини, что указывает на отсутствие в спирте ионов железа, а следовательно, и на химическую инертность спиртов по отношению к стали.

Необходимо 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 спирт добавляли нитрит натрия (от 2 г/л до насыщения раствора), представляющий собой эффективный ингибитор коррозии в нейтральных средах (³). Добавление его в спирт не привело к торможению скорости распространения трещины по сравнению с чистым спиртом. В обоих случаях при $P_K^c = (0,9-0,95)P_K^B$ скорость развития трещины была равной 100—200 мм/час.

Проведенные эксперименты показали, что значительное облегчение развития трещины в спиртах вызывается адсорбционным облегчением разрыва межатомных связей в вершине трещины. В 2% растворе H_2SO_4 длительная прочность стали 40X снижается с 195 до 45 кГ/мм² (ср. кривые 1в и 1г, рис. 1). Металлографическим исследованием разрушенных образцов, а также образцов, выдержанных в электролите при различных нагрузках в течение времени, несколько меньшего, чем время до разрушения, коррозионных трещин не выявлено. Следовательно, долговечность таких образцов определяется главным образом продолжительностью инкубационного периода зарождения коррозионной трещины. Аналогичная картина наблюдается при испытании в дистиллированной воде.

В растворе кислоты происходит интенсивная коррозия сталей и их наводороживание. Каждый из этих процессов в отдельности может вызывать резкое снижение прочности. В дистиллированной воде наводороживание металла незначительно, тем не менее снижение прочности сталей объясняют охрупчиванием водородом (⁴).

Для выяснения роли наводороживания в процессе растрескивания стали определяли кратковременную прочность образцов после их выдержки в нагруженном и ненагруженном состояниях в 2% H_2SO_4 и дистиллированной воде. Если растрескивание вызывается наводороживанием, то предварительная выдержка образцов в этих средах как под нагрузкой, так и в ненагруженном состоянии должна примерно одинаково снижать их кратковременную прочность, а последующий нагрев для десорбции водорода восстанавливать ее до исходной.

В наших опытах кратковременная прочность образцов (в воздухе ~ 205 кГ/мм²) после выдержки в течение 12 и 60 мин. в нагруженном* и ненагруженном состояниях в 2% H_2SO_4 резко снижается (рис. 1, 4, 5), но после десорбции водорода почти полностью восстанавливается. Под воздействием дистиллированной воды не обнаружено снижения кратковременной прочности. На основании этих экспериментов можно сделать вывод, что зарождение трещин в стали при одновременном воздействии растягивающих напряжений и раствора кислоты вызывается охрупчиванием металла водородом; в дистиллированной воде не выявлено заметной роли наводороживания в разрушении. Поэтому можно ожидать, что под воздействием воды снижение длительной прочности вызывается коррозионным и, возможно, адсорбционным воздействиями. Для разделения этих факторов результаты испытания в дистиллированной воде при свободном доступе кислорода (рис. 1, 1а) сравнивали с испытаниями в обескислороженной воде (1б). Так как при температурах, близких к комнатной, коррозия железа протекает с кислородной деполяризацией, обескислороживание тормозит практически коррозию. В такой среде снижение прочности стали, вызываемое в основном ее адсорбционным воздействием, намного меньше, чем в дистиллированной воде (с доступом кислорода), в которой разрушение происходит по электрохимическому механизму.

Опыты на плоских образцах показали, что развитие трещины в дистиллированной воде прекращалось при нагрузке $P_K^c \approx 0,55 P_K^B$. Обескислороживание воды, вызывающее резкое увеличение длительной прочности цилиндрических образцов (рис. 1), практически не привело к изме-

* Напряжения составляли 75—80% от напряжений, вызывающих разрушение образцов за соответствующее им время выдержки.

нению кинетики развития трещины в пластинах (рис. 2), т. е. коррозионный фактор не является основным в облегчении развития трещины. Не обнаруживается в этой среде, как было показано выше, и охрупчивание металла водородом. Подкисление дистиллированной воды добавкой H_2SO_4 , в сотни раз увеличивающее интенсивность наводороживания металла, также не ускоряет развития коррозионной трещины (рис. 2).

Практически одинаковая скорость развития трещины в дистиллированной воде без и с доступом кислорода, а также с добавкой кислоты говорит о том, что в описанных экспериментах облегчение развития трещины вызывалось в основном адсорбционным воздействием сред.

Физико-механический институт
Академии наук УССР
Львов

Поступило
8 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. В. Панасюк, С. Е. Ковчик, ДАН, 146, № 1 (1962). ² С. Е. Ковчик, Сб. В. В. Панасюк, С. Е. Ковчик, ДАН, 146, № 1 (1962). ³ И. Л. Розенфельд, Замедлители коррозии в нейтральных средах, Изд. АН СССР, 1953. ⁴ G. L. Hanna, A. R. Troiano, E. A. Steigerwald, Trans. A. S. M., 57, 658 (1964).