

В. А. МАРИЧЕВ

ОБ ОДНОЙ ОБЩЕЙ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ

(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 10 VI 1974)

В работе (¹) было показано, что катодная поляризация неоднозначно влияет на рост трещин при коррозионном растрескивании в высокопрочной мартенситной стали 28ХЗСНМВФА. В зависимости от исходной скорости роста трещины (с.р.т.) при потенциале коррозии она может замедлять, ускорять или не оказывать влияния на рост трещин (при прочих равных условиях — материал образца, коррозионная среда, величина поляризации и т. п.). В настоящей работе изучали влияние катодной поляризации на с.р.т. при коррозионном растрескивании высокопрочных сталей различных классов: нелегированной углеродистой стали 40, мартенситных низко- и среднелегированных сталей 4Х1, 4ХЗ, 4Х6, 4Х13, 30Х1СНА, мартенситно-старееющей стали Н18К9М5Т и близкой к переходному классу мартенситно-старееющей пержавеющей стали 08Х15Н5Д2Т.

Опыты проводили на термически обработанных на максимальную прочность образцах 210×25×1,6 мм с исходной боковой усталостной трещиной глубиной 5 мм при комнатной температуре и одноосном нагружении в 0,5 *N* растворе хлористого натрия. Длину трещины и с.р.т. определяли непрерывным измерением электросопротивления центральной части образца с трещиной. Методика подготовки образцов и измерения их электросопротивления при коррозионном растрескивании описаны в работе (¹).

Подбирая нагрузку на образец, устанавливали минимальную, около 10⁻³ мм/час, исходную с.р.т. при потенциале коррозии, катодно поляризовали образец на 200 или 500 мв и по отношению с.р.т. после и до поляризации ($V_{\text{п}}/V_{\text{к}}$) оценивали степень влияния катодной поляризации на исходную с.р.т. Затем выключали поляризацию, устанавливали несколько большую исходную с.р.т., вновь проводили поляризацию и т. д. до максимальных с.р.т., составлявших около 20 мм/час.

На рис. 1 в качестве примера приведены кривые зависимости степени влияния катодной поляризации на 200 мв на с.р.т. при коррозионном растрескивании мартенситных сталей, отличающихся содержанием хрома, от исходной с.р.т. Каждая из этих кривых может быть охарактеризована тремя параметрами; во-первых, критической с.р.т. $V_{\text{кр}}$, при которой замедление роста трещин при катодной поляризации сменяется ускорением; во-вторых, максимальной степенью влияния катодной поляризации ($V_{\text{п}}/V_{\text{к max}}$), в-третьих, с.р.т. $V_{\text{д}}$, при которой катодная поляризация перестает влиять на исходную с.р.т., т. е. $V_{\text{п}}/V_{\text{к}}=1$. Эти параметры четко определены для имеющих типичный вид кривых 2–4, соответствующих сталям со средним содержанием хрома 1–6%. Отсутствие критической с.р.т. на кривой 1 для нелегированной стали (подобная кривая получена и для высоколегированной, но не содержащей хрома стали Н18К9М5Т) означает, что минимальная исходная с.р.т. в наших опытах превышает критическую. Трудность определения $V_{\text{д}}$ для кривой 5 (подобная кривая получена для высокохромистой стали 08Х15Н5Д2Т) обусловлена близостью $V_{\text{кр}}$ и $V_{\text{д}}$. Кривые 1 и 5 легко приводятся к типичному виду при изменении условий опыта: для безхромистых сталей — уменьшение агрессивности раствора

или снижение величины катодной поляризации; для высокохромистых — увеличение агрессивности раствора или катодной поляризации.

Возможность получения для любой высокопрочной стали типичной зависимости степени влияния катодной поляризации на исходную с.р.т., подобной кривым 2—4, указывает на общность закономерности неоднозначного влияния катодной поляризации и единый механизм, лежащий в ее основе. Экспериментальные данные по влиянию состава стали и агрессивности испытательного раствора на основные параметры кривых зависимости влияния катодной поляризации на с.р.т. от исходной с.р.т. можно объяснить с точки зрения механизма коррозионного растрескивания высокопрочных сталей, который допускает потенциальную возможность одновременного действия локального анодного растворения металла в вершине растущей трещины водородного охрупчивания и адсорбционного понижения прочности, удельный вес которых и влияние на рост трещин определяются конкретными условиями: составом образца и коррозионной среды, температурой, потенциалом и с.р.т.

На примере двух сталей с различным содержанием хрома, испытываемых в одном растворе, рассмотрим зависимость степени влияния определенной катодной поляризации на с.р.т. от исходной с.р.т. и физический смысл параметров $V_{кр}$ и $V_{д}$. Будем исходить из предположения об ускорении образования защитных пленок в вершине растущей трещины с увеличением содержания хрома в стали и известных представлений о защитных пленках как барьерах для проникновения водорода в металл (², ³) и о скачкообразном росте трещин при водородном охрупчивании (⁴). Водородное охрупчивание будем считать возможным, если на расстоянии скачка за определенное время будет создана концентрация водорода, превышающая критическую.

При увеличении исходной с.р.т. защитные (и барьерные) свойства пленок в вершине трещины ухудшатся, поскольку уменьшается время на их образование. Катодная поляризация с ростом исходной с.р.т. создает все большую концентрацию водорода, однако до тех пор, пока не будет превышена критическая концентрация, катодная поляризация подавляет локальное анодное растворение и снижает с.р.т. не вызывая водородного охрупчивания (см. начальные участки кривых 2—5). $V_{кр}$ — это исходная с.р.т., при которой защитные пленки в вершине трещины уже не являются достаточно эффективными барьерами для проникновения водорода в металл и создания критической концентрации водорода при данной катодной поляризации. При $V > V_{кр}$ основным механизмом роста трещин становится водородное охрупчивание. Значения $V_{кр}$ должны увеличиваться с ростом содержания хрома в стали (любого другого изменения металла или раствора, приводящего к увеличению защитных свойств пленки в вершине растущей трещины) и уменьшаться с усилением катодной поляризации при прочих равных условиях (см. рис. 1).

При высоких исходных с.р.т. концентрация водорода в металле перед вершиной трещины должна постепенно понижаться в соответствии с решением диффузионного уравнения для случая с движущейся границей раз-

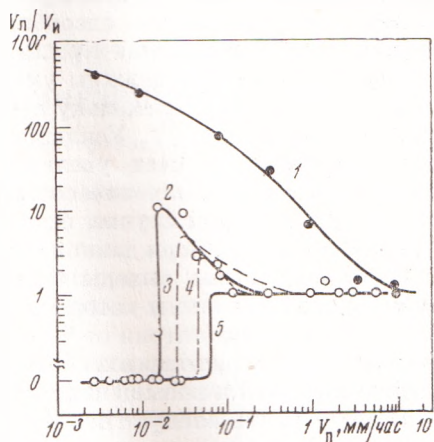


Рис. 1. Зависимость степени влияния катодной поляризации ($V_n/V_{и}$) на 200 мв на с.р.т. при коррозионном растрескивании в 0,5 N растворе хлористого натрия высокопрочных мартенситных сталей: 1 — ст40, 2 — 4X1, 3 — 4X3, 4 — 4X6, 5 — 4X13 от исходной с.р.т. ($V_{и}$) при потенциале коррозии

дела двух фаз⁽⁵⁾. Это отражено ниспадающими участками кривых 1—5 на рис. 1. V_d — с.р.т., при которой концентрация водорода, создаваемая данной катодной поляризацией, перед вершиной трещины становится меньше критической. При $V > V_d$ водородное охрупчивание перестает оказывать влияние на исходную с.р.т. и основным механизмом роста трещин, по-видимому, становится адсорбционное понижение прочности. Следует отметить, что при высоких с.р.т. и анодная поляризация не влияет на рост трещин. Значения V_d должны уменьшаться при росте содержания хрома в стали (см. рис. 1), поскольку легирование хромом снижает коэффициент диффузии водорода⁽⁶⁾. Усиление катодной поляризации должно приводить к росту V_d за счет увеличения исходной концентрации водорода (см. (5)). Любое изменение состава раствора может сказаться на значении V_d только в том случае, если оно вызывает изменение исходной концентрации водорода при данной катодной поляризации.

Сделанные выше выводы были проверены и подтверждены опытами с изменением величины катодной поляризации от 200 до 1000 мв, концентрации хлористого натрия от 0,005 до 5 *N*, заменой его роданистым натрием, введением в раствор ингибитора — хромата калия от 3 до 30 г/л, аэрацией, деаэрацией и насыщением раствора сероводородом.

В заключение следует отметить, что по изменению критической с.р.т. $V_{кр}$, вызванному теми или иными специфическими условиями опыта, можно оценить изменение кинетики процесса образования защитных пленок в вершине растущей трещины, обусловленное этими условиями. Другой параметр — V_d может послужить основой для расчета коэффициента диффузии водорода в пластически деформированной зоне у вершины растущей трещины, экспериментальное определение которого невозможно.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Марчев, Физ.-хим. мех. матер., т. 10, № 3, 3 (1974). ² С. S. Kortovich, E. A. Steigerwald, Eng. Fract. Mech., v. 4, 4, 637 (1972). ³ M. R. Piggot, A. C. Siarkowski, J. Iron and Steel Inst., v. 210, 12, 901 (1972). ⁴ W. W. Gerberich, C. E. Hartbower, Proc. Conf. Fundamental Aspects Stress Corr. Cracking, Houston, 1969, p. 420. ⁵ Б. Б. Будаев, А. А. Самарский, А. Н. Тихонов, Сборн. задач по математической физике, «Наука», 1972, стр. 64. ⁶ Ю. Н. Арчаков, Т. Н. Светлякова, В. С. Федотов, Сборн. Ингибирование и пассивирование металлов, Ростов на Дону, 1973, стр. 26.