

УДК 621.039.531

Хрупкое разрушение стали при электролитическом насыщении водородом*

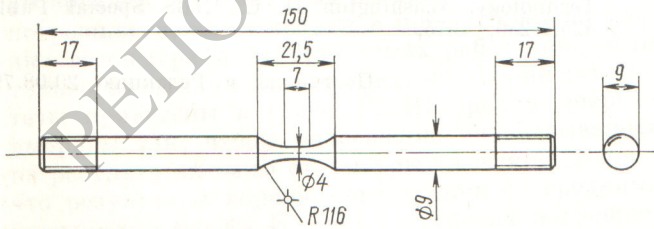
БИДЖЕРО Дж., БОРРУТО А., МАРАФИНИ Ф.
Институт металлургии Римского университета, Италия

Предшествующие исследования поведения стали при насыщении ее водородом выявили происходящее при этом охрупчивание, особенно у образцов, содержащих включения. Поэтому для определения параметров разрушения использовали сталь экспериментальной плавки, отличающуюся минимальным содержанием включений. Полученные результаты сопоставлялись с данными анализа изломов при помощи сканирующего электронного микроскопа «Стереоскан» и с характером распределения включений.

В экспериментах при различных плотностях тока наблюдался большой разброс данных, причина которого, как можно полагать, заключалась в значительных флюктуациях количества включений в образцах. Фрактографическое исследование позволило обнаружить «линии отдыха», весьма сходные с наблюдаемыми на усталостном изломе. Однако в случае усталостного излома эти линии отражают сосуществование вязкого и хрупкого разрушения, тогда как в случае насыщения водородом они возникают из-за продольного растрескивания, по-видимому, зависящего от плотности тока.

Исследуемая сталь. Использовалась стандартная термообработанная сталь 38 NiCrMo4 (табл. 1). Образцы для коррозионных испытаний под нагрузкой были изготовлены из одного слитка и имели форму стержней с полированной поверхностью рабочего участка (рис. 1). Крупнозернистая ферритно-перлитная структура типична для прокатной стали, подвергнутой длительному отжигу.

Из-за нестабильности мартенсита в целях получения структуры, наиболее чувствительной к водородному охрупчиванию, использовали обработку на низкотемпературный бейнит (аустенизация при



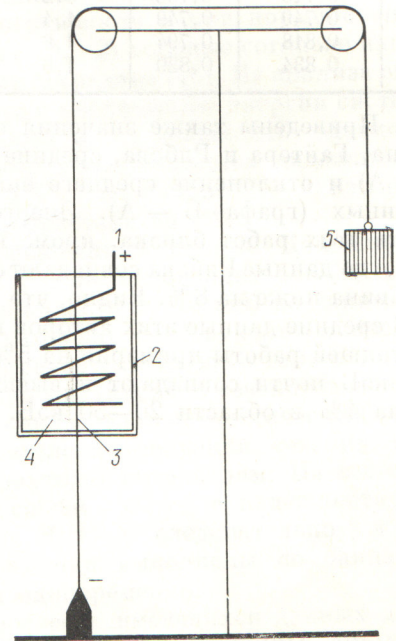
Р и с. 1. Образец для коррозионных испытаний (масштаб 1 : 1). Площадь поверхности рабочего участка равна 3,72 см²

* Статья написана специально для нашего журнала. Перевод с английского Л. Н. Рябчикова.

860 °С в течение 30 мин; бейнитное превращение при 350 °С в течение 40 мин; охлаждение на воздухе до комнатной температуры). После термообработки образцов поверхностный слой из солей и окислов удаляли шлифованием на бумаге 600. Свойства образцов приведены в табл. 2.

Аппаратура. Схема устройства для нагружения образцов в процессе электролитического насыщения водородом показана на рис. 2. Испытуемый образец, нагружаемый через систему блоков, служит катодом электролитической ячейки. Анод представляет собой спираль из платиновой проволоки, расположенную вокруг образца на расстоянии 3 см. В качестве электролита используется 0,1 н. или 0,3 н. раствор серной кислоты. Образцы перед испытанием покрывали слоем тефлона, оставляя открытой для насыщения водородом только рабочую часть, площадь поверхности которой рассчитывали по методу Гульдино. Образцы хранили в парафине и отмывали ацетоном перед установкой на испытание.

Методика исследования. Во время продолжительных испытаний образцы покрывались черной пленкой, образование которой сопровождалось



Р и с. 2. Устройство для нагружения образца: 1 — платиновый анод; 2 — стеклянный стакан; 3 — образец, служащий катодом; 4 — электролит; 5 — груз

Таблица 1

Марочный состав и химический анализ стали

Сталь	Состав, мас. %							
	C	Si	S	P	Ni	Cr	Mo	Mn
38NiCrMo4 Образец	0,34—0,42 0,38	≤ 0,40 0,32	— 0,024	— 0,01	0,70—1,00 0,81	0,70—1,00 0,72	0,15—0,25 0,16	0,50—0,80 0,76

Таблица 2

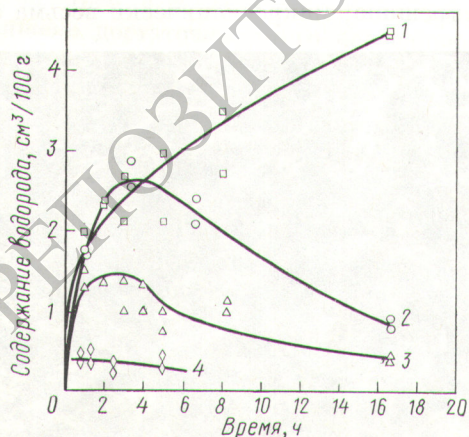
Механические свойства образцов после термообработки

Состояние образца	H_V , кгс/мм ² (1 кгс/мм ² = = 9,8 МПа)	σ_B , кгс/мм ² *
Полностью отожженный	194	67
После аустенизации при 860 °С и старения при 350 °С	410	134

* Механические испытания проводили на образцах для изучения коррозии под нагрузкой.

растворением Fe^{2+} , так что разрушение происходило не из-за водородного охрупчивания, а из-за уменьшения сечения образца. Момент возникновения такого почернения зависит от плотности тока и чистоты стали (рис. 3). После почернения образца скорость растворения не зависит от тока электролитической ячейки и для стали данной чистоты приближается к скорости растворения металла при его коррозионном потенциале.

На результаты испытаний влияет не только уменьшение сечения образца, но и резкое снижение содержания водорода в стали, отчетливо



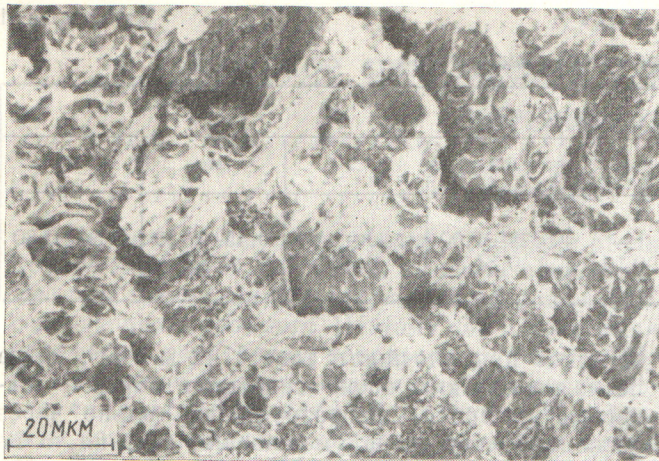
Р и с. 3. Зависимость общего содержания водорода в стали XCS0 от продолжительности электролиза и плотности тока (1, 2, 3 и 4 соответствуют плотности тока 10; 5; 2,5 и 1 мА/см²; 2, 3, 4 — получены при почернении образца)

заметное при плотности тока 1—2 мА/см², когда после нескольких часов экспозиции образец полностью почернел, но разрушился только через несколько дней из-за уменьшения сечения, а не из-за зарождения трещины. Такое поведение можно объяснить двумя причинами: во-первых, значительным возрастанием времени до разрушения при малых значениях плотности тока и, во-вторых, уменьшением (почти до нуля) содержания водорода в металле после кратковременной экспозиции.

Электрохимическое объяснение почернения образца основывается на влиянии действующего потенциала, который лежит в пределах между коррозионным и равновесным [1]. Для устранения этого побочного явления достаточно увеличить ток электролитической ячейки. При плотности тока 4 мА/см² почернение наблюдалось примерно через 40 ч, тогда как при 10 мА/см² оно в очень слабой форме начиналось только через 60 ч. Для получения наиболее достоверных результатов использовались такие плотности тока, при которых разрушение наступало намного раньше описанного явления.

Результаты испытаний. При одинаковых условиях испытаний некоторые образцы разрушались весьма быстро, тогда как другие выдерживали длительное нагружение. Из-за существенного разброса данных оказалось невозможным сделать какое-либо заключение относительно влияния плотности тока на предел длительной коррозионной прочности. Имеющиеся опубликованные сведения указывают на отсутствие такого влияния.

Анализ поверхности излома на сканирующем электронном микроскопе показал, что при плотности тока 16 мА/см² образовалось множество больших полостей, локализованных преимущественно около внешней поверхности (рис. 4). Сначала предполагалось, что разброс результатов испытаний вызван образованием и локализацией пор под влиянием быстрого проникновения водорода в металл. Однако это предположение не подтвердилось, поскольку разброс не исчезал и при меньшей плотности тока, хотя морфология излома претерпевала заметные изменения. Ранее при исследовании механических свойств стали высокой чистоты отмечалось, что отклонения результатов



Р и с. 4. Излом образца, разрушившегося через 0,7 ч при 16 мА/см² и напряжении 696 МПа

могут объясняться неравномерным распределением малых количеств фосфора. Это дает основания считать, что обнаруживаемый разброс экспериментальных данных также вызван неравномерным распределением крайне немногочисленных включений в матрице стали [2, 3]. Можно даже утверждать, что для каждого образца существует свое значение предела длительной коррозионной прочности, зависящее от количества и распределения использовалась методика, сходная с обычно применяемой в испытаниях на длительную прочность. Каждый образец подвергали воздействию фиксированных, последовательно увеличивающихся нагрузок, причем достаточно длительная выдержка при каждой нагрузке позволяла гарантировать, что действующее напряжение оставалось ниже предела длительной коррозионной прочности, определяемого при обычных испытаниях. Вычисленный по новой методике предел длительной коррозионной прочности, по-видимому, не будет совпадать с полученным классическими методами для абсолютно идентичных образцов, имеющих точно такое же распределение включений, но будет не слишком сильно отличаться от найденного по этой же методике для остальных образцов данной серии. Таким образом, можно выявить влияние неодинакового содержания включений в различных образцах.

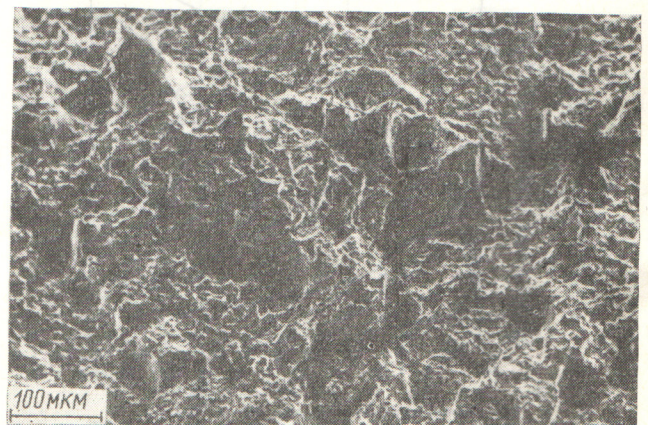
Фрактография. Пробы для фрактографического анализа вырезали из испытывавшихся образцов на расстоянии около 0,5 см от места разрушения. Анализ поверхностей излома позволил установить три основные особенности структуры: наличие рядов линий, которые могут быть названы «линиями отдыха» и чрезвычайно похожи на широко известные линии усталости; наличие продольных трещин в центральной зоне излома; зависимость характера разрушения от плотности тока. Линии



Р и с. 5. Излом образца, разрушившегося через 1,4 ч при 16 мА/см² и напряжении 627 МПа

отдыха являются следами областей, в которых прекращалось развитие разрушения. Это прекращение в данном случае вызвано присутствием продольных трещин, образовавшихся под воздействием водорода. Такие продольные трещины снижают концентрацию напряжений, в результате чего приостанавливается развитие трещины при приложенной нагрузке. Дугообразная форма трещины свидетельствует о ее симметричном развитии от начальной точки, а также о равномерном расположении продольных трещин. После прекращения распространения трещины происходит дальнейшее водородное охрупчивание области вокруг вершины трещины, способствующее ее новому росту до момента следующего пересечения с другой продольной трещиной. Отмеченное прерывистое распространение трещины ясно видно на фрактографии образца (рис. 5).

Под воздействием указанного механизма образуется трещина, микроскопически весьма сходная

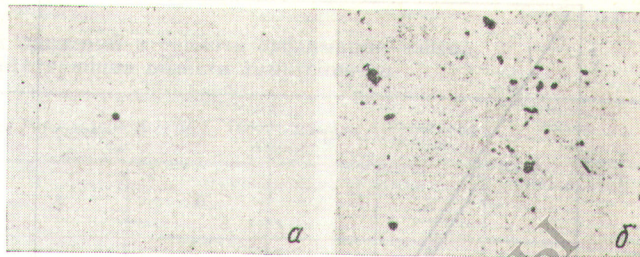


Р и с. 6. Образование микропор и микротрещин в образце, разрушившемся через 1,6 ч при 4 мА/см² и напряжении 696 МПа

с усталостной, но отличающаяся некоторыми особенностями, характерными для вязкого разрушения, например вытянутыми разделенными волокнами.

Образование микропор и микротрещин, хорошо заметных в образце на рис. 6, объясняется рекомбинацией атомарного водорода у поверхности включений. Распределение содержания водорода внутри образца очень неоднородно, причем максимальная концентрация, очевидно, должна создаваться у поверхностей, на которых начинается разрушение. Действительно, максимальная концентрация молекулярного водорода наблюдается на поверхности включений, а атомарного — на границах зерен. Обнаруживаемые продольные трещины и полости обязаны своим происхождением внутренним пузырькам водорода. Отсюда следует, что молекулярный водород оказывает давление на волокна материала в направлении, перпендикулярном приложенному растягивающему напряжению. Если волокна в образцах ориентированы в направлении нагрузки, то отношение предела прочности к пределу длительной коррозионной прочности должно достигать очень больших значений (для исследованной стали оно составляет около 2,23). При большой плотности тока давление водорода оказывает благоприятное воздействие на коалесценцию образовавшихся пор (см. рис. 4).

Анализ включений. Образцы для анализа выбрали из тех, в которых при испытаниях обнару-



Р и с. 7. Включения в исследуемой стали (а — неразрушившийся образец; б — разрушившийся образец, $\times 100$)

живались максимальные отклонения свойств. Большинство образцов при испытаниях не разрушилось. Наблюдаемый значительный разброс результатов испытаний следует отнести за счет влияния присутствующих включений, содержание которых сильно изменялось (рис. 7). Полученные данные нуждаются в дополнительной проверке другими методами, но они указывают путь к объяснению обнаруженного разброса результатов и подтверждению теорий, базирующихся на рассмотрении роли включений [2—4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Margot H. e.a. «Mém. Sci. Rev. Mét.», 1976.
2. Briant C. e.a. «Metal. Trans.», 1978, v. 9A, May.
3. Banerji S. e.a. Ibid, Febr.
4. De Vito e.a. Частное сообщение.

Поступила в Редакцию 28.05.79

УДК 536.422.15

Некоторые термодинамические характеристики нитрида урана UN_y

ХРОМОВ Ю. Ф., ЛЮТИКОВ Р. А.

Вопросам испарения и термодинамики нитрида урана посвящено достаточно много исследований [1—10]. Однако большинству из них, с нашей точки зрения, присущи определенные методические недостатки. Так, при исследованиях испарения нитрида урана, соответствующего фазовой области $UN_{тв} + U_{ж}$ [2—7], оценка термодинамических характеристик граничного сплава проводилась без учета их изменения в области гомогенности. Упругость пара над UN измерялась только для одного компонента (азота или урана). Кроме того, состав UN за счет твердофазного взаимодействия с материалом тигля и преимущественного испарения азота быстро смещался из гомогенной области в двухфазную.

В связи с этим было предпринято измерение равновесной парциальной упругости пара обоих компонентов UN по разработанной методике [11], основанной на интегральном методе Кнудсена, и проведены некоторые термодинамические расчеты для UN_r . В качестве материала ячейки приме-

нялся нитрид циркония, а отражателем служил исследуемый нитрид урана.

Результаты определения равновесных давлений урана и азота для UN различного состава в температурной области 1750—2250 К представлены на рис. 1*. Здесь же приведены аналогичные сведения для ZrN и некоторые опубликованные данные [3, 9, 10], причем значения давления азота над UN [10], полученные в условиях равновесия твердой и газовой фаз, были экстраполированы до температур, применявшихся в настоящей работе.

Для обработки результатов целесообразно использовать уравнение Гиббса—Дюгема. Поскольку при равновесии $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$, то

$$C_U \delta \mu_U + C_N \delta \mu_N = 0,$$

где C — число молей азота и урана; μ — химический потенциал. Введя новую переменную $y = C_N/C_U$ и переходя к давлениям компонентов,

* 1 мм рт. ст. = 133,322 Па; 1 атм = 101325 Па.