

В. В. ГЕРАСИМОВ

**КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА СТОЙКОСТИ АУСТЕНИТНЫХ
НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ К КОРРОЗИИ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ**

(Представлено академиком М. А. Стыриковичем 25 IV 1973)

Прогнозирование ресурса работы энергетического оборудования с точки зрения развития коррозии под напряжением является серьезной научно-технической задачей. Образование трещин в металле связывается с плоским скоплением дислокаций, заблокированных каким-либо препятствием. Время до образования трещин или длительность инкубационного периода τ :

$$\tau = KL/\dot{\epsilon}, \quad (1)$$

где L — расстояние, на которое перемещается дислокация до того, как она будет заблокирована препятствием; $\dot{\epsilon}$ — скорость движения дислокаций, пропорциональная скорости деформации; K — постоянная.

Поверхность металла оказывает сопротивление движению дислокации; это связано с работой, затраченной на образование новых ячеек свободной поверхности ступенек скольжения ⁽¹⁾. Энергия атомов, находящихся на поверхности металла, зависит от удельной поверхности энергии ⁽¹⁾ и в присутствии коррозионной среды от скачка потенциала в двойном электрическом слое ⁽²⁾.

В соответствии с ⁽³⁾

$$\tau = \frac{KL}{\dot{\epsilon}} = \frac{KL}{\dot{\epsilon}_0} \exp \frac{U_0 + b^2 N_0 \gamma - v N_0 \sigma - \beta n F \eta}{RT}, \quad (2)$$

где U_0 — энергия активации движения дислокации в отсутствие действия механических напряжений; $U_0 = 57,3$ ккал/г-ат. для аустенитной нержавеющей стали ⁽⁴⁾ *; b — вектор Бюргерса ($b = 2,53 \cdot 10^{-8}$ Å); N_0 — число Больцмана; γ — удельное поверхностное натяжение, равное 1000 эрг ⁽⁵⁾; v — активационный объем, равный $2,25 \cdot 10^{-22}$ см³ ⁽⁴⁾; σ — величина напряжений; η — перенапряжение. Из зависимости (2) $\partial \lg \tau / \partial \sigma = -1,58 \cdot 10^{-3}$ см²/кг, $\partial \lg \tau / \partial \eta = -18$ в⁻¹. Экспериментально определенные эти величины составляют соответственно $-(2 \div 3,3) \cdot 10^{-3}$ см²/кг и $-(16 \div 75)$ в⁻¹ ⁽⁶⁾.

На сталях типа 1X18H10T в растворе хлоридов при потенциале пробоа ($\varphi_{пр}$), когда происходит нарушение пассивного состояния, приводящее к развитию коррозии под напряжением, могут протекать реакции



Величина η для атомов, находящихся в дислокации, увеличивается на $\Delta\varphi_{\text{деф}} = \Delta Z/nF = 0,144$ в за счет увеличения потенциальной энергии на величину $\Delta Z = 10$ ккал/г-ат. ⁽⁵⁾. Для реакций (3) и (4) при $\varphi_{\text{ст}} = -0,1$ в величина η равна соответственно 0,39 и 0,78 в. В результате протекания

* Все данные в статье, кроме специально оговоренных случаев, даны применительно к стали типа X18H9T и 42% раствора MgCl₂, 154° С.

реакций (3) и (4) атомы на линии дислокаций растворяются с образованием коррозионных туннелей, в результате чего поверхностная энергия существенно снижается (4) и член $b^2 N_0 \gamma$ может быть принят равным нулю. С учетом изложенного при напряжении 20 кг/мм², когда время до разрушения образцов определяется длительностью инкубационного периода, величина энергии активации, подсчитанная по уравнению (2), составляет 24÷37,6 ккал/г-ат. По данным работ (6), эта величина составляет 17,6÷40 ккал/г-ат.

Развитие уже образовавшихся в течение инкубационного периода трещин происходит за счет растворения дислоцированных атомов в вершине трещины с диффузионным ограничением со скоростью $K=1$ а/см²=0,1 см/час. Энергия активации, согласно (7), для коррозионных процессов, контролируемых диффузией, составляет 3÷10 ккал/г-ат., что близко к значениям 10 ккал/г-ат., приводимым в работах (6) для процесса коррозионного растрескивания в период развития трещин.

Размеры трещины увеличиваются до тех пор, пока не станут критическими при данном уровне нагрузки σ , определяемым соотношением Гриффитса

$$\sigma = \sqrt{E\gamma/C} = \sqrt{E\gamma/K\tau}, \quad (5)$$

где $E=1,8 \cdot 10^6$ кг/см² — модуль упругости. Из уравнения (5) $\tau = a/\sigma^n$, где $a=2 \cdot 10^4$; $n=2$. По данным работ (6), $a=(3\div 6) \cdot 10^4$, $n=1,4$.

Если для недеформированного металла $\varphi_{ст} = \varphi_{пр}$, то скорость его растворения ($i=10^{-6}$ а/см²) мала, так как металл запассивирован. Дислоцированные атомы растворяются при этом потенциале с высокой скоростью (i_g), так как потенциал пробоя их меньше на величину $\Delta\varphi_{деф} = \Delta\eta$, и система полностью заполяризована (8). Отсюда $\Delta\eta = b \lg(i_g/i) = \Delta\varphi_{деф}$, где $b=(0,015\div 0,025)$ в (6). Отсюда $i_g \cong 1,0$ а/см², т. е. диффузионному анодному току. Ускоренные и сравнительные испытания на стойкость металлов к коррозии под напряжением следует проводить в условиях, когда $\varphi_{ст} = \varphi_{пр}$, т. е. реализуется активно-пассивный элемент и результаты могут быть получены за короткий период времени (9).

В воде при 300° (10) $\varphi_{пр} = 0,6 - 0,17 \lg C_{Cl^-}$; $\varphi_{ст} = 0,2 + 0,16 \lg C_{O_2}$, где C — концентрация (мг/л), причем $C_{O_2} < 20$ мг/л. Из условия $\varphi_{ст} = \varphi_{пр}$ опасные концентрации кислорода и хлоридов будут связаны зависимостью

$$\lg C_{O_2} = 2,5 - 0,106 \lg C_{Cl^-}. \quad (6)$$

$\lg C_{Cl^-}$	-1	0	1	2	2,5	3
$\lg C_{O_2}$						
рассчитанные по (6)	3,56	2,5	1,46	0,38	-0,15	-0,68
экспериментальные по (6)	2÷3	0,4÷1,4	-0,2÷1,4	-0,3÷1,4	-0,3÷-0,4	-0,5÷-0,6

Приведенные данные показывают, что даже при расчетных допущениях можно оценить с точностью до порядка концентрации кислорода и хлор-иона.

С увеличением содержания никеля в нержавеющей стали возрастает энергия дефектов упаковки ($E=0,188(\%Ni)^{1,65}$) (11). При этом облегчается поперечное скольжение, уменьшается количество дислокаций в первоначальной плоскости скольжения, а соответственно увеличивается L (12). Согласно (12, 13) и из зависимости (1)

$$\ln \ln p\tau = \frac{q}{KT} \left[18,85 + \ln \frac{(\%Ni)^{1,65}}{q} \right], \quad (7)$$

где p и q постоянные, которые могут быть найдены по двум экспериментальным значениям с известными τ и $\%Ni$. Рассчитанные по уравнению (7) значения $\lg \tau$ близки к экспериментальным данным (14):

Ni, %	10	20	30	40	46
$10^{-2} I_g \tau$					
расчетные	-2,15	-1,65	-1,14	-0,7	-0,54
эксп.	-2,12	-1,74	-1,28	-0,6	-0,00

Аналогичные расчеты, приведенные по данным работ (⁶, ¹⁵), дают ошибку в 30–40%, но тем не менее позволяют оценить порядок величины. Развитые в работе представления позволяют количественно оценивать явления, происходящие при коррозии под напряжением. Удовлетворительное согласование расчетных и экспериментальных данных дают основание полагать, что эти представления могут быть плодотворными и при дальнейшем их развитии позволяют уверенно прогнозировать поведение оборудования в производственных условиях.

Московский энергетический институт

Поступило
10 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Крамер, Л. Демер, Влияние среды на механические свойства металлов, М., 1964, стр. 274. Н. П. Федосеев, Е. Д. Щукин, Физ.-хим. мех. матер., 6, 3, 43 (1970). ² А. И. Фрумкин и др., Кинетика электродных процессов, М., 1952; Л. И. Антропов, Теоретическая электрохимия, М., 1969, стр. 320. ³ Физические основы металловедения, Под ред. Р. Кана, в. 3, М., 1968. ⁴ К. А. Ланская, Жаропрочные стали, М., 1969, стр. 200; Справочник по свойствам сталей, применяемых в котлотурбостроении, М.—Л., 1958. ⁵ К. Мейер, Физико-химическая кристаллография, М., 1972. ⁶ Т. Хор и др., Сборн. Коррозия металлов, в. 3, ИЛ, 1957, стр. 226, 273; E. Denhard, Corrosion, 16, 7, 359 (1960); В. П. Погодин и др. Межкристаллитная коррозия и коррозионное растрескивание нержавеющей сталей в водных средах, М., 1970; E. Brauns et al., Werkstoffe u. Korrosion, 19, 1, 1 (1968); В. В. Герасимов и др., Защита металлов, 7, 2, 178 (1971). ⁷ В. В. Герасимов, И. Л. Розенфельд, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 279. ⁸ В. Г. Левич, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 15, 748 (1941). ⁹ В. В. Герасимова, Исследование стойкости аустенитных нержавеющей сталей к коррозионному растрескиванию, Кандидатская диссертация, М., 1971. ¹⁰ В. В. Герасимов и др., Коррозия и облучение, М., 1963. ¹¹ П. Р. Свонн, Сборн. Коррозия конструкционных материалов водоохлаждаемых реакторов, М., 1965, стр. 206. ¹² Ван Бюрен, Дефекты в кристаллах, ИЛ, М., 1962. ¹³ G. Schoes, A. Seeger, Report of the Conference on Defects in Crystalline Solids. Held at the H. H. Wills Physical Laboratory University of Bristol, July, 1954, London, 1955, p. 340; Ж. Фридель, Дислокации, М., 1967, стр. 184; И. И. Новиков, Дефекты кристаллической решетки металлов, М., 1968. ¹⁴ U. R. Corson, In: Phys. Met. of Stress Corrosion Fracture, N. Y., 1959, p. 247. ¹⁵ П. А. Акользин, А. Н. Гуляев, Коррозионное растрескивание аустенитных сталей в тепло-энергетическом оборудовании, М.—Л., 1963; H. J. Rocha, Stahl u. Eisen, 62, 1081 (1942).