

*Ф.Ф. Ажогин*

**КОРРОЗИОННОЕ  
РАСТРЕСКИВАНИЕ  
И ЗАЩИТА  
ВЫСОКОПРОЧНЫХ  
СТАЛЕЙ**

*Ф. Ф. Ажогин*

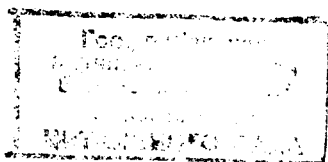
КОРРОЗИОННОЕ  
РАСТРЕСКИВАНИЕ  
И ЗАЩИТА  
ВЫСОКОПРОЧНЫХ  
СТАЛЕЙ



МОСКВА  
«МЕТАЛЛУРГИЯ»  
1974

УДК 669.018.2 : 620.197

Д4  
21731



74-9392

УДК 669.018.2 : 620.197

**Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей.**  
А ж о г и н Ф. Ф. М., «Металлургия», 1974. 256 с.

Защита высокопрочных сталей от коррозионного растрескивания — один из основных факторов, определяющих надежность работы изделий из этих материалов. В книге рассмотрены современные представления о механизме коррозии этого вида. Приведены данные о влиянии растягивающих напряжений, состава среды, химического и фазового составов сталей на их склонность к коррозионному растрескиванию. Описаны способы защиты от коррозии деталей из высокопрочных сталей. Даны рекомендации по технологии нанесения электролитических, химических и комбинированных покрытий, не вызывающих водородного растрескивания и значительного наводороживания стали.

Предназначается для инженерно-технических работников металлургических и машиностроительных предприятий, научно-исследовательских институтов, конструкторских бюро. Ил. 77. Табл. 60. Список лит.: 217 назв.

© Издательство «Металлургия», 1974.

А  $\frac{31105-049}{040(01)-74}$  119—74

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В Директивах XXIV съезда КПСС предусмотрены задачи по созданию и освоению новых, наиболее экономичных материалов и конструкций. В связи с этим важное значение имеют разработка и внедрение высокопрочных конструкционных сталей.

Высокопрочные стали склонны к коррозионному растрескиванию при растягивающих напряжениях гораздо ниже их предела текучести и поэтому сопротивление коррозионному растрескиванию является одной из важнейших характеристик, определяющих надежность и долговечность работы деталей из высокопрочных сталей.

Коррозионное растрескивание различных сплавов достаточно освещено в отечественной и зарубежной литературе.

Особенно большой вклад внесли А. В. Рябченков, Г. В. Карпенко, Н. Д. Томашов, В. В. Герасимов, С. Г. Веденкин, Г. Л. Шварц, П. А. Акользин и др.

Проблема коррозионного растрескивания черных и цветных металлов подробно изложена в монографиях [1—5], а высокопрочных сталей — в основном в периодической печати. Литература, обобщающая результаты исследований по коррозионному растрескиванию высокопрочных сталей, отсутствует.

В настоящей монографии сделана попытка обобщить результаты многолетних исследований автора, а также опубликованные в отечественной и зарубежной литературе работы в области коррозионного растрескивания высокопрочных сталей, систематизировать их и изложить с единой точки зрения.

В связи с этим рассматриваются существующие взгляды на механизм коррозионного растрескивания, функциональная зависимость времени до растрескивания от уровня растягивающих напряжений, роль среды при зарождении и развитии трещин, высказывается новая

гипотеза, с помощью которой объясняются основные закономерности коррозионного растрескивания высокопрочных сталей. Большое внимание в монографии уделяется защите от коррозии деталей из высокопрочных сталей. Даются рекомендации по подготовке поверхности, выбору вида защитных покрытий, технологии нанесения металлических покрытий электролитическим способом, неметаллических неорганических покрытий и т. п.

Автор считает своим долгом выразить благодарность сотрудникам Л. И. Прибыловой, З. В. Логачевой, З. П. Бехтиной, Л. П. Власовой, Н. В. Гаршиной, совместно с которыми проводились исследования.

Автор выражает искреннюю благодарность докторам технических наук В. П. Батракову, Я. М. Потаку, М. А. Тимоновой за ценные критические замечания при обсуждении основных вопросов теории и практики коррозионного растрескивания и защиты металлов.

Учитывая сложность проблемы коррозионного растрескивания и защиты высокопрочных сталей, автор с благодарностью примет все критические замечания.

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широко применяются стали с прочностью  $2000 \text{ МН/м}^2$  ( $200 \text{ кгс/мм}^2$ ) и разработаны способы получения сталей с прочностью  $\sim 3500 \text{ МН/м}^2$  ( $\sim 350 \text{ кгс/мм}^2$ ).

Высокопрочные стали обладают высокой чувствительностью к концентраторам напряжений при однократном и многократном нагружениях и к воздействию внешней среды.

Концентраторами напряжений могут быть различные выточки, галтели, отверстия, неметаллические загрязнения, глубокие царапины и т. п. Разрушающее напряжение при испытании на изгиб образцов высокопрочных сталей с жестким концентратором (трещиной) может быть значительно меньше, чем образцов сталей средней прочности.

Большое влияние на физико-механические свойства высокопрочных сталей оказывает внешняя среда.

По механизму воздействия на сталь различают две основные группы сред: коррозионно активные и поверхностно активные.

Эффект адсорбционного влияния среды на механические свойства материалов получил название эффекта Ребиндера. Особенно сильно эффект Ребиндера проявляется на высокопрочных сталях в среде расплавленного олова, кадмия при воздействии растягивающих напряжений. В этих условиях высокопрочные стали разрушаются через определенное время после первоначального нагружения без дополнительного увеличения нагрузки. Обычно при замедленном разрушении прочность значительно меньше, чем при кратковременном, а характер разрушения более хрупкий.

В производственной практике были случаи замедленного хрупкого разрушения стальных кадмированных болтов, работающих при температуре, более высокой, чем

температура плавления кадмия, стальных напряженных труб при воздействии расплавленных припоев и т. п.

Г. В. Карпенко исследовал влияние поверхностно активных сред на усталостную прочность сталей.

Интересен факт проявления эффекта Ребиндера при воздействии молекулярного водорода на напряженную сталь с мартенситной структурой [5]. В этой же работе [5] было показано, что этиловый спирт при комнатной температуре снижает энергию разрушения стали на 17%, дистиллированная вода — на 25%, эвтектика свинец — олово при 320°C — на 37%.

Особенно опасно для деталей из высокопрочных сталей воздействие коррозионно активных сред.

Долговечность и надежность работы деталей из высокопрочных сталей во многом определяется характером коррозионного разрушения. При неравномерной коррозии на поверхности деталей образуются концентраторы напряжений, в результате чего долговечность работы резко уменьшается.

Наиболее опасный вид коррозионного разрушения — это коррозионное растрескивание, т. е. растрескивание при одновременном воздействии статических растягивающих напряжений и коррозионной среды.

При коррозии под напряжением образование трещин может происходить в результате усиления анодного процесса, локализованного на узких участках поверхности стали (коррозионное растрескивание), и за счет наводороживания (водородное растрескивание).

Коррозионное и водородное растрескивание явилось причиной многочисленных разрушений ответственных деталей из высокопрочных сталей. Однако механизм указанных видов растрескивания еще не выяснен.

В данной монографии наибольшее внимание уделяется коррозионному растрескиванию высокопрочных сталей, рассматривается связь сопротивления коррозионному растрескиванию с составом коррозионной среды, химическим и фазовым составом стали, внутренними напряжениями.

Водородное растрескивание рассматривается в связи с подготовкой поверхности деталей и нанесением защитных покрытий.

Рекомендованные способы защиты от коррозии деталей из высокопрочных сталей успешно используются в различных отраслях промышленности.

## Глава I

### СОСТАВ И СВОЙСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ

Высокопрочными конструкционными сталями называют стали, термически обрабатываемые на прочность  $1400 \text{ МН/м}^2$  ( $140 \text{ кгс/мм}^2$ ) и выше.

Максимальное значение предела прочности стали определяется в основном содержанием углерода в  $\alpha$ -железе. После закалки и низкого отпуска сталь при различном содержании углерода имеет:

Содержание углерода, % . . . . .	0,23	0,25	0,35	0,40
$\sigma_{\text{в}}$ , $\text{МН/м}^2$ ( $\text{кгс/мм}^2$ )	$\sim 1500$ ( $\sim 150$ )	$\sim 1600$ ( $\sim 160$ )	$\sim 1900$ ( $\sim 190$ )	$\sim 2000$ ( $\sim 200$ )

При содержании  $0,45\%$  С после закалки и низкого отпуска можно достичь прочности стали  $\sim 2200 \text{ МН/м}^2$  ( $\sim 220 \text{ кгс/мм}^2$ ), но такая сталь обладает низкой пластичностью и вязкостью. С дальнейшим увеличением количества углерода прочность при разрыве закаленной и низкоотпущенной стали не увеличивается, а уменьшается при одновременном снижении пластичности и вязкости.

Необходимые значения вязкости и пластичности, а также прокаливаемость высокопрочной конструкционной стали достигаются легированием хромом, никелем, кремнием, марганцем и некоторыми другими элементами. Содержание вредных примесей — серы и фосфора должно быть минимальным.

Впервые высокопрочная сталь с определенным комплексом механических свойств была создана в СССР. В 1949 г. под руководством С. Т. Кишкина была разработана сталь 30ХГСНА, содержащая  $0,30\%$  С. Отличительной особенностью стали 30ХГСНА является сочетание хрома, марганца и кремния в пределах  $1\%$  каждого и  $1,6\%$  Ni, что позволяет получать благоприятное сочетание свойств прочности, пластичности и вязкости. Максимальная прочность этой стали  $1600\text{—}1800 \text{ МН/м}^2$

(160—180 кгс/мм<sup>2</sup>) при удовлетворительной пластичности и вязкости обеспечивается закалкой и низким отпуском при 200—300°C. Сочетание легирующих элементов позволяет получать после изотермической закалки при высокой прочности,  $\sigma_{\text{в}} = 1400 \div 1800$  МН/м<sup>2</sup> (140—180 кгс/мм<sup>2</sup>), высокую вязкость. Повышение температуры изотермической закалки до 300°C приводит к росту ударной вязкости до 1,0 МН·м/м<sup>2</sup> (10 кгс·м/см<sup>2</sup>); дальнейшее повышение температуры изотермической закалки резко уменьшает ударную вязкость, вследствие чего изотермическая закалка при температуре >330°C не рекомендуется. В табл. 1 приведен химический состав наиболее широко применяемых высокопрочных сталей [6, с. 204—209].

Таблица 1

Химический состав высокопрочных конструкционных сталей, %

Марка стали	C	Si	Mn	Cr	Ni
30ХГСНА	0,27—0,34	0,9—1,2	1,0—1,3	0,9—1,2	1,4—1,8
ЭИ643	0,36—0,43	0,7—1,0	0,5—0,8	0,8—1,1	2,5—3,0
ВЛ-1	0,24—0,31	0,9—1,2	1,0—1,3	1,5—2,0	2,0—2,5
ВКС-1	0,41—0,48	0,9—1,2	0,75—1,0	1,5—2,0	0,5—0,8
25Х2ГНТА	0,22—0,29	0,2—0,5	0,8—1,2	1,2—1,7	0,9—1,4

Продолжение

Марка стали	Mo	W	V	Ti	S и P (не более)
30ХГСНА	—	—	—	—	0,030
ЭИ643	—	0,8—1,2	—	0,1	0,025
ВЛ-1	0,4—0,5	0,9—1,3	—	—	0,030
ВКС-1	0,4—0,6	—	0,03—0,08	—	0,020
25Х2ГНТА	—	—	—	0,02—0,06	0,020

Сталь ЭИ643, в отличие от стали 30ХГСНА, содержит большее количество углерода (0,36—0,43%) и никеля (2,5—3,0%); кроме того, в эту сталь вводится 0,8—1,2% W и для измельчения зерна и понижения чувствительности к хрупкому разрушению при постоянной нагрузке — титан. Оптимальное сочетание механических свойств стали ЭИ643, максимальная прочность при высокой пластичности и вязкости достигаются после закалки и отпуска при 240—260°C.

Высокая прочность всех этих сталей обеспечивается мартенситной структурой. Мартенсит представляет собой пересыщенный твердый раствор углерода в  $\alpha$ -железе. Эта структурная составляющая стали образуется при быстром охлаждении после нагрева выше критической точки. В каждом зерне бывшего аустенита образуется большое количество кристаллов мартенсита, которые имеют тетрагональную структуру.

С повышением содержания углерода постоянные решетки мартенсита изменяются: величина  $a$  слегка уменьшается, а величина  $c$  и отношение  $c/a$  увеличиваются [7]. Мартенсит имеет форму вытянутых пластин. Высокая твердость и сопротивление деформации стали с мартенситной структурой обусловлены образованием в процессе термической обработки тонкой мозаичности зерен и высоким пределом упругости кристаллов мартенсита.

Для образования мартенсита определяющим фактором является скорость охлаждения. После нагрева выше критической точки необходима такая скорость охлаждения, при которой подавляются структурные превращения в перлитной и промежуточной областях. Скорость охлаждения зависит от содержания в стали углерода и легирующих элементов, а также температуры аустенитизации. В общем случае с увеличением содержания углерода и легирующих элементов, а также повышением температуры аустенитизации критическая скорость закалки уменьшается. Для получения мартенситной структуры и обеспечения комплекса механических свойств сталей 30ХГСНА, 25Х2ГНТА и ЭИ643 их охлаждают в жидких средах — маслах. Детали сложной конфигурации из этих сталей при закалке в жидких средах деформируются (поводка). В тех случаях, когда получается мартенситная структура при охлаждении на воздухе, деформация деталей может быть значительно снижена или даже полностью устранена.

Детали из сталей ВЛ-1 и ВКС-1 закаливаются на воздухе в больших сечениях, при этом обеспечиваются минимальная их поводка и возможность применения фиксирующих приспособлений.

В табл. 2 приведены режимы термической обработки и основные показатели механических свойств высокопрочных конструкционных сталей.

Указанные в табл. 2 стали обладают высоким пределом выносливости. При знакопеременном изгибе с вра-

Таблица 2

## Режимы термической обработки и основные механические свойства высокопрочных сталей

Марка стали	Термическая обработка	Механические свойства		
		$\sigma_B$ , МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	$\delta$ , %	$\psi$ , %
30ХГСНА	Закалка с $900 \pm 10^\circ\text{C}$ , масло, отпуск при $200\text{--}300^\circ\text{C}$	1600—1850 (160—185)	9	45
	То же, в селитре при $280\text{--}330^\circ\text{C}$	1400—1600 (140—160)	13	55
	То же, $270\text{--}300^\circ\text{C}$ , от- пуск при $200\text{--}300^\circ\text{C}$	1500—1700 (150—170)	13	55
25Х2ГНТА	Закалка с $860 \pm 10^\circ\text{C}$ , масло, отпуск при $200\text{--}230^\circ\text{C}$	1500—1650 (150—165)	10	62
	То же, в селитре с $200\text{--}250^\circ\text{C}$ , отпуск при $200\text{--}230^\circ\text{C}$	1500—1650 (150—165)	13	53
ЭИ643	Закалка с $900 \pm 10^\circ\text{C}$ , се- литра при $240\text{--}260^\circ\text{C}$ , отпуск при $240\text{--}260^\circ\text{C}$	1800—2000 (180—200)	10	50
	То же, масло, отпуск при $240\text{--}260^\circ\text{C}$	1900—2150 (190—215)	8	35
ВЛ-1	Закалка с $930 \pm 10$ , воз- дух, отпуск при $220\text{--}270^\circ\text{C}$	1600—1800 (160—180)	9	35
ВКС-1	То же	1900—2100 (190—210)	6	30

щением образцов диаметром 8 мм предел выносливости сталей следующий:

Сталь . . . . .	ЭИ643	30ХГСНА	25Х2ГНТА
$\sigma_B$ , МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> ) . . . . .	2000(200)	1700(170)	1500(150)
$\sigma_{-1}$ , МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> ) . . . . .	830(83)	730(73)	700(70)

При испытании образцов с полукруглым надрезом  $r=0,75$  мм для стали ЭИ643  $\sigma_{-1}^H$  составляет 550 МН/м<sup>2</sup> (55 кгс/мм<sup>2</sup>) и для стали 25Х2ГНТА — 440 МН/м<sup>2</sup> (44 кгс/мм<sup>2</sup>) [6, с. 204—209].

Высокопрочные конструкционные стали отличаются повышенной чувствительностью к концентраторам напряжений при однократном и особенно многократном нагружении. При наличии жесткого концентратора напряжений, каким является, например, трещина, высокопрочные стали выдерживают меньшие напряжения, чем стали средней прочности. Так, по данным Я. Б. Фридмана и Б. А. Дроздовского [6, с. 204—209], образцы стали 30ХГСА с  $\sigma_b = 1800 \text{ МН/м}^2$  ( $180 \text{ кгс/мм}^2$ ) с трещиной глубиной 0,5—2,0 мм, разрушаются при испытании на изгиб при условном напряжении  $\sim 1000 \text{ МН/м}^2$  ( $100 \text{ кгс/мм}^2$ ), а образцы той же стали с  $\sigma_b = 1300 \text{ МН/м}^2$  ( $130 \text{ кгс/мм}^2$ ) с аналогичными трещинами разрушаются при условном напряжении  $\sim 2000 \text{ МН/м}^2$  ( $200 \text{ кгс/мм}^2$ ).

Разрушение деталей из высокопрочных сталей часто имеет усталостный характер. Известно, что предел выносливости не связан однозначно с пределом прочности. С. И. Кишкиной с сотрудниками показано, что сопротивление зарождению усталостной трещины, скорость ее развития и чувствительность к концентраторам напряжений — важнейшие факторы, определяющие реальную конструкционную прочность материалов в условиях повторных нагрузок. Общая долговечность образцов при циклических нагрузках ( $N_p$ ) определяется суммой числа циклов до образования видимой трещины ( $N_0$ ) и числа циклов, выдерживаемых образцами с трещиной  $N_{тр}$ , т. е.  $N_p = N_0 + N_{тр}$ .

По данным С. И. Кишкиной, для высокопрочных сталей  $N_0 \gg N_{тр}$ . Так, если для стали 30ХГСА с прочностью  $1200 \text{ МН/м}^2$  ( $120 \text{ кгс/мм}^2$ ) при общем числе циклов до разрушения  $N_p = 3200$ ,  $N_0 = 1700$  и  $N_{тр} = 1500$ , то для той же стали с прочностью  $1700 \text{ МН/м}^2$  ( $170 \text{ кгс/мм}^2$ ) при общем числе циклов до разрушения  $N_p = 2200$ ,  $N_0 = 1600$ , а  $N_{тр} = 600$ .

Долговечность образцов из высокопрочной стали при циклических нагрузках в сильной степени зависит от чистоты поверхности. По данным С. И. Кишкиной с сотрудниками, улучшение чистоты обработки с  $\nabla 7$  до  $\nabla 9$  приводит к увеличению долговечности образцов из стали ЭИ643 в 1,5—2 раза при пульсирующем растяжении  $\sigma_{max} = 1360 \text{ МН/м}^2$  ( $136 \text{ кгс/мм}^2$ ) с частотой 8 циклов/мин; при улучшении чистоты поверхности до  $\nabla 11$  наблюдается дальнейшее увеличение числа циклов до разрушения. Авторы считают, что влияние чистоты поверх-

ности на долговечность образцов при циклическом нагружении в первую очередь связано с чувствительностью высокопрочных сталей к концентраторам напряжений (риски и т. п.). Уменьшение вредного влияния рисков на долговечность высокопрочных сталей при повторных статических нагрузках достигается также обдувкой дробью, чугуном или корундовым песком, обкаткой роликами и др.

Наблюдаемое повышение сопротивления усталости на воздухе высокопрочных сталей после их поверхностного упрочнения наклепом дробью, вибронаклепом, обкаткой роликами, алмазным выглаживанием обусловлено в первую очередь, по мнению С. И. Кишкиной и др., уменьшением остроты впадин и менее ориентированным их распределением. Этими авторами показано, что остаточные напряжения, вызываемые наклепом, при высоком уровне повторных напряжений, соответствующих области ограниченной выносливости, сравнительно быстро релаксируют: для стали ЭИ643, наклепанной обкаткой роликами, величина остаточных сжимающих напряжений при пульсирующем растяжении  $\sigma_{\max} = 1360 \text{ МН/м}^2$  ( $136 \text{ кгс/мм}^2$ ) через 5000 циклов уменьшается на 65—70%, а через 11000 — на 85—90%.

Развитие высокопрочных конструкционных сталей в США шло по двум путям:

а) использование уже хорошо зарекомендовавших себя в авиации сталей (например, SAE 4340) с применением новых режимов термической обработки, а также с некоторой модификацией состава;

б) разработка специальных сталей, обеспечивающих после термической обработки сочетание высокой прочности и пластичности.

Таблица 3

Химический состав, %, высокопрочных конструкционных сталей, используемых в США

Марка стали	C	Mn	Si	Cr
4340	0,38—0,43	0,65—0,85	0,20—0,35	0,70—0,90
Д-6-А	0,42—0,48	0,60—0,90	0,15—0,30	0,90—1,2
Hytuf	0,23—0,28	1,2—1,5	1,3—1,7	0,20—0,40
H-11	0,38—0,43	0,20—0,40	0,80—1,0	4,75—5,25

Марка стали	Ni	Mo	V
4340	1,65—2,0	0,20—0,30	—
Д-6-А	0,40—0,70	0,80—1,1	0,05—0,1
HuTuf	1,65—2,0	0,35—0,45	—
H-11	—	1,20—1,40	0,40—0,60

В табл. 3 приведен состав некоторых высокопрочных конструкционных сталей, используемых в США [4, 9—11]. Высокая прочность, за исключением стали H-11, достигается закалкой с низким отпуском. Сталь 4340 после закалки в масло подвергается отпуску при 204—235°C (ниже зоны отпускной хрупкости); при этом обеспечивается прочность  $\sigma_B = 1820 \div 1960$  МН/м<sup>2</sup> (182—196 кгс/мм<sup>2</sup>) при удлинении  $\delta = 10\%$  и сужении  $\psi = 35\%$ . Из этой стали изготавливают главным образом детали шасси самолетов [10]. Эти стали также обладают высокой чувствительностью к концентраторам напряжений. Поэтому на деталях не допускаются забоины, риски и царапины от разметочного инструмента: радиусы переходов должны быть  $\geq 3$  мм, а внешний радиус углов  $\geq 1,5$  мм.

Сталь H-11 содержит большое количество элементов, затрудняющих диффузию углерода, и имеет высокую прочность в сочетании с достаточно высоким сопротивлением разупрочнению при повышенных температурах [11]. Детали из стали H-11 после нагрева под закалку охлаждают на воздухе до комнатной температуры. Минимальное количество остаточного аустенита в структуре достигается тройным отпуском. Сначала проводят двухкратный отпуск при 525°C продолжительностью по 2 ч каждый, затем производят третий отпуск при 525—566°C. После указанной термической обработки прочность стали составляет  $\sim 2000$  МН/м<sup>2</sup> (200 кгс/мм<sup>2</sup>), удлинение  $\delta = 10\%$  и сужение  $\psi = 32\%$ .

Из стали H-11 изготавливают детали шасси, шпангоуты фюзеляжа и лонжероны самолетов, а также корпуса, работающие под внутренним давлением.

Повышенная чувствительность к концентраторам напряжений является одной из характерных особенностей высокопрочных сталей. К ним относятся трещины, вклю-

чения, местные хрупкие участки и т. п. Такие дефекты действуют как концентраторы напряжений, увеличивая во много раз напряжения в отдельных местах по сравнению с расчетными.

Увеличение уровня прочности приводит к повышению чувствительности сталей к концентраторам напряжений.

## Глава II

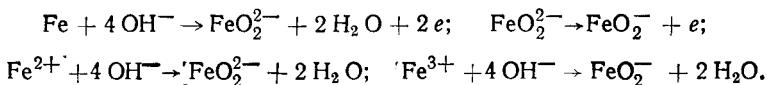
### ВЛИЯНИЕ КОРРОЗИИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛЕЙ

В процессе производства и эксплуатации детали из высокопрочных сталей подвергаются коррозии, что приводит к изменению их механических свойств.

Конструкционные стали корродируют в кислых, нейтральных, концентрированных щелочных растворах и во влажной среде. В кислых средах при  $\text{pH} < 4$  коррозия стали идет с водородной деполяризацией, причем с повышением кислотности раствора скорость коррозии увеличивается, а при  $\text{pH} = 4 \div 9$  скорость коррозии мало изменяется. При дальнейшем увеличении  $\text{pH}$  до 14 скорость коррозии стали сначала уменьшается, а затем увеличивается.

Отсутствие зависимости скорости коррозии стали от кислотности раствора в интервале  $\text{pH} = 4 \div 9$  Н. Д. Товмшов [13] объясняет тем, что в процессе коррозии  $\text{pH}$  пограничного с железом слоя раствора изменяется и затем стабилизируется в результате буферизирующего действия продуктов коррозии; скорость коррозии стали в этих условиях контролируется диффузией кислорода, растворимость и скорость диффузии которого не зависят от  $\text{pH}$ .

Наблюдаемое увеличение скорости коррозии стали при  $\text{pH} > 14$  связано с растворимостью продуктов коррозии [14]:



Коррозия стали с водородной деполяризацией может происходить и при  $\text{pH} > 4$  [13, 15]. Термодинамическая возможность протекания того или иного коррозионного процесса определяется  $\text{pH}$  среды и электродным потенциалом и может быть установлена из диаграммы Пурбэ.

На скорость коррозии стали в кислых растворах сильно влияет их концентрация, природа анионов и фазовый состав стали. Роль катодной составляющей играет карбид железа, выделяющийся при термической обработке [13, 16].

Сила тока коррозионного элемента  $\alpha\text{-Fe}$  — карбид железа с увеличением площади карбидной фазы увеличивается. В свою очередь количество выделившихся карбидов и их площадь зависят от термической обработки. С повышением температуры отпуска закален-

ной стали до 450—500°C количество выделившихся карбидов увеличивается [17]. Размер карбидных частиц зависит от температуры отпуска. При отпуске выше 350°C наблюдается рост карбидных частиц. Поэтому с повышением температуры отпуска стали площадь карбидной фазы сначала увеличивается, а затем уменьшается. В соответствии с этим скорость коррозии стали в кислоте с повышением температуры отпуска сначала увеличивается, а затем уменьшается [13]. С повышением содержания углерода, серы и фосфора увеличивается скорость коррозии стали в кислоте.

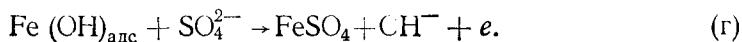
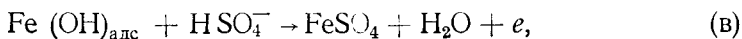
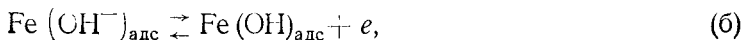
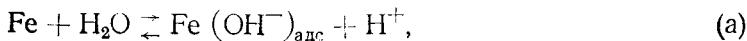
На скорость коррозии сталей в кислотах большое влияние оказывает природа аниона. Введение в раствор серной кислоты анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  до определенной концентрации приводит к сильному уменьшению скорости коррозии железа, углеродистой стали и нержавеющей стали типа 1X18H9 [19, 23].

Электрохимические исследования [20, 21] показали, что введение в раствор серной кислоты галоидных ионов приводит к торможению катодного и анодного процессов. Было также установлено [20], что повышение концентрации галоидных ионов в растворе серной кислоты выше определенного предела может способствовать увеличению скорости коррозии стали.

Механизм защитного действия галоидных ионов в кислой среде большинство исследователей объясняют их хемосорбцией [20—24]. Согласно точке зрения З. А. Иофа [24] галоидные ионы в растворе серной кислоты адсорбируются на поверхности железа и вступают с ним во взаимодействие, в результате чего образуются полярные соединения, которые ориентированы своим отрицательным концом в сторону раствора.

Адсорбция галоидных анионов на поверхности железа облегчается тем, что в растворе серной кислоты стационарный потенциал железа более положительный, чем потенциал нулевого заряда [25, 26]. Образующийся адсорбционный слой тормозит протекание катодного и анодного процессов. Наблюдаемое увеличение скорости коррозии стали в растворе серной кислоты при большой концентрации хлоридов Н. П. Жук и Л. А. Маркович [20] объясняют перезарядкой поверхности металла, в результате чего облегчается адсорбция ионов водорода и увеличивается скорость коррозии стали. В соответствии с представлениями, развиваемыми Я. М. Колотыркиным с сотрудниками [22, 23], влияние анионов на процесс коррозии связано с их адсорбцией на поверхности металла и образованием комплексов с поверхностными ато-

мами. ионами металла или окислами. Прочность связи и реакционная способность таких комплексов определяют вид процесса растворения и его скорость. Я. М. Колотыркин считает, что в электрохимических стадиях растворения железа в кислых растворах наряду с ионами  $\text{OH}^-$  участвуют другие анионы. В растворе серной кислоты растворение железа идет по схеме:



Сделав предположение, что стадии (в) и (г) протекают замедленно, Я. М. Колотыркин нашел, что скорость процесса растворения железа описывается уравнением

$$\lg i = k' + \text{pH} + \lg a_c + (1 + \beta) \varphi n F / RT,$$

где  $i$  — скорость растворения;

$a_c$  — сумма активностей ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{HSO}_4^-$ ,

$(1 + \beta)$  — кажущийся коэффициент переноса.

Экспериментальные данные подтверждают этот вывод и показывают, что при постоянном потенциале логарифм скорости растворения стали в  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  линейно увеличивается с увеличением суммы  $\lg a_c + \text{pH}$ . Было также показано, что скорость анодного растворения стали в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  при постоянном pH увеличивается с увеличением концентрации анионов  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Облегчение процесса анодного растворения стали наблюдают также при увеличении концентрации анионов  $\text{Cl}^-$  в растворе соляной кислоты с хлористым натрием. Однако анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  в растворе серной кислоты облегчают анодный процесс растворения стали в большей степени, чем анионы  $\text{Cl}^-$  в соляной кислоте. При введении анионов  $\text{Cl}^-$  в раствор серной кислоты они вытесняют с поверхности стали часть анионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , в результате чего скорость анодного процесса уменьшается. С повышением концентрации анионов  $\text{Cl}^-$  увеличивается торможение анодного процесса. При определенной их концентрации на анодный процесс наибольшее влияние оказывают анионы  $\text{Cl}^-$ . Дальнейшее увеличение концентрации анионов  $\text{Cl}^-$  будет облегчать анодный процесс.

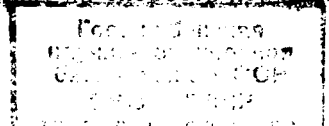
Таким образом, влияние анионов  $\text{Cl}^-$  на растворение стали в растворе серной кислоты при постоянном потенциале и pH определяется конкурирующей адсорбцией анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$  [22, 23].

Следует отметить, что скорость саморастворения стали в растворе серной кислоты с добавкой хлоридов будет также определяться влиянием конкурирующей адсорбции анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$  на анодный и на катодный процессы.

На скорость коррозии сталей в растворах кислот большое влияние оказывают многие органические вещества [28—31]. Действие органических ингибиторов коррозии стали в растворе кислот связано с их адсорбцией и в сильной степени зависит от заряда поверхности [29, 31—33].

Л. И. Антропов [32—34] предложил оценивать знак и величину заряда поверхности соотношением между стационарным потенциалом металла и потенциалом нулевого заряда. При стационарном потенциале, меньшем потенциала нулевого заряда, поверхность металла заряжена отрицательно и адсорбция катионов облегчается, а анионов — затрудняется. Для железа в растворе серной кислоты стационарный потенциал более положительный, чем потенциал нулевого заряда [25, 26], поверхность железа имеет положительный заряд, затрудняющий адсорбцию катионов и облегчающий адсорбцию анионов. Поэтому ингибиторы катионного типа (тетрабутиламмоний сульфат, трибензиламин и др.) в растворе серной кислоты тормозят разряд ионов водорода только при сильной катодной поляризации. Анионы бензосульфокислоты, напротив, хорошо адсорбируются на поверхности железа. Следует, однако, отметить, что адсорбция органических анионов не подавляет, а ускоряет коррозию железа [19]. С увеличением молекулярной массы и длины молекулы сульфокислоты ее стимулирующее действие уменьшается и переходит в ингибиторное. Такое явление связано с экранирующим действием длинной углеводородной цепочки адсорбированных молекул на разряд ионов в двойном слое.

В растворе соляной кислоты в результате хемосорбции анионов хлора на поверхности железа и образования полярных соединений, направленных отрицательным концом в сторону раствора, адсорбция анионов затруднена. В этом случае они не влияют на скорость коррозии желе-



за, в то же время хемосорбция анионов хлора способствует адсорбции ингибиторов катионного типа.

Наблюдаемое влияние поверхностно активных катионов и анионов на скорость коррозии железа в кислотах объясняется тем, что при адсорбции поверхностно активных ионов изменяется  $\psi_1$  потенциал [19]. Адсорбция поверхностно активных органических катионов должна повышать перенапряжение водорода, а поверхностно активных анионов — снижать перенапряжение водорода. Образование адсорбционного слоя из поверхностно активных органических катионов тормозит переход положительно заряженных ионов железа через двойной электрический слой из металла в раствор.

Органические поверхностно активные соединения вследствие адсорбции могут также блокировать поверхность стали [35]. При прочной адсорбции и достаточном заполнении поверхности растворение стали на покрытой части не происходит. При десорбции поверхностно активных соединений коррозия стали увеличивается.

В нейтральных растворах коррозия стали идет с кислородной деполяризацией. При полном погружении скорость коррозии стали контролируется катодным процессом, который в свою очередь лимитируется преимущественно диффузией кислорода [13, 36].

При коррозии под пленкой влаги скорость катодного процесса в сильной степени зависит от толщины пленки. Моделирование процесса электрохимической коррозии под пленкой влаги [37], а также исследование электродных процессов в указанных условиях [38, 39] показали, что с уменьшением толщины пленки влаги скорость катодного процесса увеличивается. Предельный диффузионный ток с уменьшением толщины пленки влаги также увеличивается. При переходе к тончайшим адсорбционным пленкам влаги, которые не оказывают существенного торможения проникновению кислорода к поверхности металла, катодный процесс контролируется скоростью ионизации кислорода [40]. Для пленок влаги толщиной более 30 мкм коррозия контролируется преимущественно катодным процессом [41], а под адсорбционными пленками влаги — в основном скоростью анодного процесса [42].

Скорость коррозии стали в атмосферных условиях определяется совокупностью ряда факторов: относительной влажностью, температурой, толщиной и временем пребы-

вания пленки влаги на поверхности металла, режимом высыхания, составом атмосферы и характером продуктов коррозии [13, 38, 42—45].

В ненапряженном состоянии на низколегированных сталях обнаруживается равномерная и местная (пятнами, язвами, точечная) коррозия.

Изменение механических свойств сталей за счет коррозии в сильной степени зависит от вида коррозионного разрушения. При равномерной коррозии изменение прочности стали минимальное.

По данным Г. В. Карпенко [46] при коррозии стали 45 в 3%-ном растворе хлористого натрия с добавкой сероводорода в течение 720 ч прочность стали практически не изменяется. Аналогичные результаты получаются при коррозии сталей 40 и 20ХН в воде при полном погружении: после пребывания образцов указанных сталей в воде в течение 480 ч прочность стали 40 уменьшается на 4,9%, а стали 20ХН — на 0,6%.

При равномерной коррозии значительного изменения прочности и пластичности высокопрочных сталей также не наблюдается (табл. 4).

Таблица 4

Влияние коррозии на механические свойства стали 40ХНМА (гагаринские образцы, 3%-ный NaCl, 50 суток)

Температура отпуска, °С	$\sigma_B$ , МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	$\delta$ , %	$\psi$ , %
200	<u>1940 (194)</u>	<u>9,7</u>	<u>45,8</u>
	1880 (188)	8,0	45,5
400	<u>1510 (151)</u>	<u>9,2</u>	<u>47,6</u>
	1490 (149)	7,7	42,5
500	<u>1270 (127)</u>	<u>11,2</u>	<u>48</u>
	1260 (126)	10,5	48
600	<u>1050 (105)</u>	<u>14,9</u>	<u>60</u>
	1020 (102)	14	59,6

Примечание. В числителе указаны значения до коррозии, в знаменателе — после.

Местная коррозия оказывает значительное влияние на пластичность стали. По данным работы [46], уже небольшая местная коррозия стальной проволоки приводит к сильному уменьшению числа перегибов до разрушения

(на 61%); при этом прочность проволоки уменьшается лишь на 4%.

Большую опасность представляет коррозия для стальных деталей, работающих при ударных и особенно при знакопеременных нагрузках.

Г. В. Карпенко [46] нашел, что предел выносливости стали 40X (закалка с низким отпускком) после коррозии в 3%-ном растворе хлористого натрия (полное погружение) в течение 30 суток уменьшается на 44%; местная коррозия той же стали приводит к уменьшению предела выносливости на 51%. А. В. Рябченковым [47] показано, что наиболее резкое снижение предела выносливости стали вызывает коррозия, протекающая в течение первых нескольких суток; дальнейшее увеличение времени коррозии вызывает небольшое дополнительное снижение предела выносливости. Так, если коррозия в 3%-ном растворе хлористого натрия в течение первых 5 суток приводит к снижению предела выносливости нормализованной стали 45 на 22%, то коррозия в той же среде в течение 15 суток — на 26%.

Особенно сильное снижение предела усталости в результате коррозии наблюдается в случае высокопрочных сталей. По данным С. И. Кишкиной и Э. М. Ралецкой, местная коррозия высокопрочных сталей ЭИ643 и 30ХГСНА во влажной среде в течение 5 месяцев (глубина коррозии ~ 15 мкм) вызывает снижение предела выносливости на 55 и 45% соответственно.

### Глава III

## КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ СТАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Особенно опасный вид коррозионного разрушения сталей — коррозионное растрескивание. Коррозионное растрескивание металлов происходит при одновременном воздействии статических растягивающих напряжений (внешних или внутренних) и коррозионной среды. При этом наблюдается хрупкое разрушение и оно направлено перпендикулярно действию растягивающих напряжений.

Были зарегистрированы случаи коррозионного растрескивания деталей из высокопрочных конструкционных сталей, эксплуатируемых в авиационной и космиче-

ской технике. По сообщению Х. Л. Логана [4], в авиационной и космической технике США широко используется высокопрочная сталь 4340 и ее разновидности, хромистая штамповая сталь Н-11 и др. В процессе эксплуатации наблюдалось коррозионное растрескивание шасси самолетов, изготовленных из поковок высокопрочных сталей.

Дж. С. Лик [48] сообщает о коррозионном растрескивании главных цилиндров шасси самолета-истребителя. Он указывает, что начало коррозионных трещин совпадает с коррозионными язвами на стенках цилиндров шасси. Отмечаются случаи коррозионного растрескивания стоек шасси, тяг, балок тележек, опорных цапф и др. из этих сталей.

В работе [49] описывается разрушение при гидроиспытании водой корпуса двигателя ракеты, изготовленного из стали Н-11. Трещина возникла в основном металле на внутренней поверхности корпуса в месте, где был сошлифован дефект, образовавшийся при механической обработке. На этом участке была отмечена точечная коррозия, от которой шла трещина. При гидроиспытаниях корпусов ракетных двигателей уменьшенных размеров (площадь внутренней поверхности корпуса  $\sim 0,6 \text{ м}^2$  вместо  $\sim 6,5 \text{ м}^2$  натуральных корпусов) при напряжении  $\sim 1600\text{—}1750 \text{ МН/м}^2$  ( $160\text{—}175 \text{ кгс/мм}^2$ ) разрушение происходило через 16—135 мин и оно всегда начиналось в основном металле на внутренней поверхности, омываемой водой. Участок начала развития трещины темного цвета распространяется на  $1/4$  толщины материала (толщина материала корпуса  $\sim 1 \text{ мм}$ ).

Грунтование внутренней поверхности корпусов грунтом, содержащим в качестве пигмента охра Херезит, приводит к повышению разрушающего напряжения при гидроиспытаниях водой до  $1830 \text{ МН/м}^2$  ( $183 \text{ кгс/мм}^2$ ). При этом отмечается недостаточно качественное покрытие грунтом. Основной материал корпуса, разрушившегося при  $1830 \text{ МН/м}^2$  ( $183 \text{ кгс/мм}^2$ ), имел несколько повышенную твердость ( $55 \text{ HRC}$ , вместо  $50\text{—}51$ ).

Если корпус с загрунтованной внутренней поверхностью испытывали при погружении в воду так, что наружная незагрунтованная поверхность соприкасалась с водой, то разрушение происходило при напряжении всего лишь  $1680 \text{ МН/м}^2$  ( $168 \text{ кгс/мм}^2$ ) в течение 75 мин. В этом случае разрушение начиналось на наружной неза-

грунтованной поверхности корпуса, омываемой водой. Если грунтованию подвергались внутренняя и наружная поверхности корпуса, то он не разрушался в процессе гидроиспытаний при напряжении  $1830 \text{ МН/м}^2$  ( $183 \text{ кгс/мм}^2$ ) в течение 585 мин.

Следует отметить, что при испытаниях маслом вместо воды резко повысилось разрушающее напряжение от  $1600\text{—}1750$  ( $160\text{—}175$ ) до  $2245$  ( $224,5$ )  $\text{МН/м}^2$  ( $\text{кгс/мм}^2$ ). При этом характер разрушения изменялся: от хрупкого при испытании водой до пластичного при испытании маслом. При испытании корпуса маслом в начале трещины темного участка не обнаружилось.

Отрицательное влияние коррозионных сред отчетливо проявляется при эксплуатации деталей в атмосферных условиях без достаточно надежной защиты. Были зарегистрированы случаи коррозионного растрескивания деталей из стали ЭИ643. Деталь трубчатой конструкции, изготовленная из этой стали (закалка в масло с низким отпуском) с прочностью  $1900 \text{ МН/м}^2$  ( $190 \text{ кгс/мм}^2$ ), разрушилась в процессе эксплуатации в атмосферных условиях через  $\sim 2,5$  года. Разрушение детали началось с внутренней стороны, где отсутствовало защитное покрытие, и совпадало с дефектом (коррозионной язвой глубиной  $\sim 0,45$  мм). Зона излома, прилегающая к очагу разрушения, хрупкая, очаг разрушения — темного цвета, остальная зона излома была вязкой, что видно по наличию скосов по периметру разрушения. Поверхность излома перпендикулярна направлению действия растягивающих напряжений. Кроме основной трещины, приведшей к разрушению детали, на внутренней поверхности в зоне действия растягивающих напряжений имелись трещины глубиной до  $0,65$  мм, направление которых также перпендикулярно действию растягивающих напряжений. Эти трещины относятся к межкристаллитным и идут по границам зерен бывшего аустенита. В нейтральной зоне детали, где не было растягивающих и сжимающих напряжений, при наличии значительной коррозии трещины отсутствовали. Коррозионное растрескивание сварных деталей из высокопрочных сталей наблюдалось под технологической подкладкой без защитного покрытия. Здесь трещины распространялись также перпендикулярно приложенным растягивающим напряжениям, и начало разрушения было хрупким. Помимо основной трещины, приведшей к разрушению детали, обнаруживались мелкие

межкристаллитные трещины, которые развивались по границам зерен бывшего аустенита. Следует отметить, что начало разрушения во многих случаях не совпадает с коррозионными язвами.

В литературе отмечаются случаи разрушения емкостей из высокопрочных сталей, работающих под внутренним давлением в условиях воздействия сероводорода на нефтехимических предприятиях [5].

Большую опасность представляет коррозионное растрескивание строительных конструкций из низколегированных сталей. В настоящее время напрягаемую арматуру железобетонных конструкций изготавливают из низколегированных сталей с повышенной прочностью (ГОСТ 5781—61 и 10884—64):

Класс . . .	AIV	AV	A <sub>T</sub> IV	A <sub>T</sub> V	A <sub>T</sub> VI
$\sigma_B$ , МН/м <sup>2</sup>					
(кгс/мм <sup>2</sup> ) . .	900(90)	1050(105)	900(90)	1000(100)	1200(120)

В практике эксплуатации железобетонных конструкций были зарегистрированы случаи коррозионного растрескивания арматуры. Сообщалось о разрушении железобетонной конструкции из высокопрочной горячекатаной стали 20ХГ2Ц. Обрушение произошло через 8 мес. после изготовления и 6,5 мес. после монтажа фермы пролетом 18 м из-за коррозионного растрескивания напряженной арматуры диаметром 18 мм класса AIV вследствие засоления бетона, содержащего 0,89% хлор-ионов.

Известны случаи обрушения железобетонных конструкций из-за коррозионного растрескивания пучков из проволоки диаметром 5 мм с прочностью 1500 МН/м<sup>2</sup> (150 кгс/мм<sup>2</sup>). Отмечается также разрушение арматурных сталей в результате коррозионного растрескивания при транспортировке бухт или вскоре после натяжения, при нахождении длительное время в незаинъецированных каналах или на незаторкретированных поверхностях конструкций.

Об опасности коррозионного растрескивания в атмосферных условиях проволоки, смотанной в бухты, сообщается в работе [50].

С целью уменьшения растягивающих напряжений в краевых волокнах проволоки, смотанной в бухту, высокопрочную арматурную проволоку поставляют в бухтах большого диаметра.

Высокопрочная напрягаемая арматура нуждается в защите от коррозии на всех этапах изготовления, включая транспортировку и хранение стали, а также во время эксплуатации конструкций [50]. Время хранения арматуры без применения защитных покрытий допускается в отдельных случаях до 1 мес., а время пребывания в напряженном и незабетонированном состоянии арматуры из термически упрочненной катанки на стендах—24 ч. В 1961 г. при строительстве железобетонных резервуаров для хранения нефтепродуктов были случаи коррозионного растрескивания высокопрочной проволоки диаметром 5 мм [50].

К. В. Михайлов [51] описывает коррозионное растрескивание проволочной арматуры в каналах балок моста, которая после предварительного натяжения не была заинъецирована. Коррозионное растрескивание наступило через 5—6 мес. после натяжения. Корро-

зионное растрескивание арматуры железобетона характеризуется хрупким изломом, наличием двух зон по месту разрушения: темно-окрашенной частью поверхности — трещина коррозионного происхождения и светлой частью излома, возникшего в результате дальнейшего механического развития трещины, когда напряжения в ней достигли предельных значений. Очень часто, кроме основной трещины, явившейся причиной разрушения, обнаруживаются небольшие побочные смежные трещины, развивающиеся менее интенсивно.

Коррозионное растрескивание обнаруживается также на изделиях, изготовленных из малоуглеродистых сталей, которые в процессе эксплуатации подвергаются воздействию нагретых растворов щелочей, нитратов и др. Впервые с коррозионным растрескиванием сталей, вызванным одновременным воздействием растягивающих напряжений и щелочи, встретились на практике еще в прошлом веке. Было зарегистрировано коррозионное растрескивание деталей паровых котлов и другого энергетического оборудования. В процессе эксплуатации в отдельных местах котлов (в неплотных швах, в местах интенсивного испарения, в фланцевых соединениях и др.) повышается концентрация щелочи. При достижении определенной локальной концентрации щелочи в процессе длительного воздействия достаточно больших растягивающих напряжений возникают благоприятные условия для коррозионного растрескивания (щелочного растрескивания) деталей котлов [52, 53, с. 296—301].

Растрескивание деталей в щелочной среде происходит без заметной пластической деформации. При этом, как правило, образуются межкристаллитные трещины. Большую опасность щелочное растрескивание представляет для крупногабаритных сварных емкостей из малоуглеродистых сталей, особенно декомпозиеров — сварных резервуаров диаметром 7—9 и высотой около 30 м, в глиноземном производстве алюминиевых заводов при получении гидроокиси алюминия. Сварные соединения при этом подвергаются воздействию алюмината натрия с концентрацией едкого натра  $\sim 150$  кг/м<sup>3</sup> (в пересчете на окись натрия) при температуре  $\sim 50^\circ$ . Коррозионное растрескивание декомпозиеров обнаруживалось через несколько месяцев или лет работы обычно в околошовной зоне параллельно или перпендикулярно сварному шву в зоне термического влияния сварки. Были случаи, когда отдельные трещины достигали критических размеров, после чего происходило их спонтанное развитие, вызывающее потерю устойчивости и разрушение всего декомпозиера.

При коррозионном растрескивании сталей в щелочных растворах на поверхности имеются две зоны: зона хрупкого разрушения и зона долома.

Коррозионное растрескивание стальных конструкций наблюдается при воздействии растворов нитратов в процессе производства удобрений [1]. Наиболее часто стальная аппаратура растрескивается в нитратах кальция и аммония или в их смеси. Известны также случаи коррозионного растрескивания аппаратуры в процессе производства нитрата натрия. При коррозии под напряжением образуются межкристаллитные трещины.

Наблюдалось коррозионное растрескивание стальных изделий при эксплуатации в присутствии сероводорода в жидкой и газообразных фазах [54, 55]. Проведенные исследования разрушенных стальных деталей показывают, что трещины, образующиеся в указанных условиях, могут быть межкристаллитными и транскристаллитными.

Стальные детали обнаруживают коррозионное растрескивание также в светильном газе, содержащем сероводород, синильной кислоте, хлоридах, воде, гидрате окиси аммония [1, 4, 5].

Во многих работах [4, 5, 14] отмечается понижение сопротивления сталей коррозионному растрескиванию с увеличением их прочности. Особенно большую опасность представляет коррозионное растрескивание для деталей из высокопрочных сталей, имеющих мартенситную структуру. Это усугубляется еще и тем, что эти детали эксплуатируются при больших рабочих напряжениях.

## *Глава IV*

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ

Для коррозионного растрескивания высокопрочных сталей характерны хрупкое разрушение; направление трещин перпендикулярно растягивающим напряжениям; образование межкристаллитных трещин с разветвлениями и зависимость времени до растрескивания от величины растягивающих напряжений.

Коррозионное растрескивание определяется следующими основными факторами: составом коррозионной

среды; химическим и фазовым составом сталей; характером и величиной внутренних напряжений; величиной приложенных растягивающих напряжений.

Для всех сталей, склонных к коррозионному растрескиванию, с уменьшением растягивающих напряжений время до растрескивания прогрессивно увеличивается. На рис. 1 приведена типичная кривая коррозионного растрескивания в координатах *напряжение — время до разрушения*.

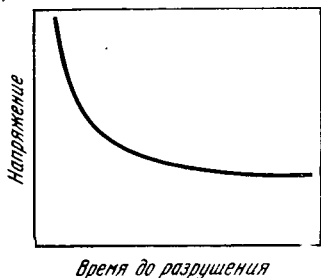


Рис. 1. Кривая коррозионного растрескивания

Коррозионное растрескивание происходит только при наличии растягивающих (внешних или внутренних) напряжений. Сжимающие напряжения не только не вызывают, а, наоборот, повышают сопротивление сталей коррозионному растрескиванию и широко используются для борьбы с этим видом разрушения.

Ряд исследователей считает, что коррозионное растрескивание может происходить лишь при напряжениях, близких или превышающих предел текучести. Логан [4] указывает, что напряжения, при которых может произойти коррозионное растрескивание, должны быть достаточными, чтобы вызвать некоторую пластическую деформацию. Возможно, что эта деформация может ограничиваться субмикроскопическими участками.

Однако, как было показано в работах [56, 57], в растворах нитратов и концентрированных растворах щелочей коррозионное растрескивание сталей может развиваться при напряжениях ниже предела текучести.

Высокопрочные стали подвержены коррозионному растрескиванию при напряжениях гораздо ниже предела текучести [58, 90]. Так, сталь 30ХГСНА с прочностью  $1700 \text{ МН/м}^2$  ( $170 \text{ кгс/мм}^2$ ) обнаруживает коррозионное растрескивание в нагретом ( $85^\circ\text{C}$ ) растворе азотнокислого аммония ( $500 \text{ кг/м}^3$ ) при напряжении, создаваемом изгибом,  $800 \text{ МН/м}^2$  ( $80 \text{ кгс/мм}^2$ ), а в камере с разбрызгиванием 3%-ного раствора хлористого натрия — при  $600 \text{ МН/м}^2$  ( $60 \text{ кгс/мм}^2$ ); предел текучести этой стали —  $1500 \text{ МН/м}^2$  ( $150 \text{ кгс/мм}^2$ ).

Фелле и Логинов [151] также отмечают, что высокопрочные стали в морской атмосфере подвержены коррозионному растрескиванию при напряжениях ниже предела текучести. Поэтому следует считать, что оно может происходить и при отсутствии пластической деформации.

Большое значение придается критическим или пороговым напряжениям, ниже которых не может происходить коррозионное растрескивание стали в данной коррозионной среде.

Авторы работ [56, 58, 53 с. 269—276] считают, что коррозионное растрескивание возникает лишь в том случае, если приложенное растягивающее напряжение выше некоторого критического или порогового напряжения. Были определены величины критических напряжений для латуни в аммиаке, нержавеющей сталей 17-7 и 18-8 в кипящем 42%-ном растворе хлористого магния, стали 25 в нагретом растворе азотнокислого аммония, магниевового сплава МАЗ в растворе хлористого натрия с добавкой бихромата калия и др.

Ряд исследователей [59, с. 7—25; с. 104—118; 61] отрицает возможность существования критических напряжений, ниже которых не происходит коррозионного растрескивания. Вопрос о существовании критических напряжений, которые изменяются в зависимости от состава и состояния сплава, а также от состава коррозионной среды является исключительно важным. От этого во многом зависит взгляд на природу коррозионного растрескивания и, следовательно, выбор метода защиты от него.

На коррозионное растрескивание сталей большое влияние оказывает состав среды. Малоуглеродистые (мягкие) стали подвержены коррозионному растрескиванию в нагретых растворах: едкого натра, едкого кали, едкого натра с добавкой силиката натрия, азотнокислого кальция, азотнокислого аммония, азотнокислого натрия, фосфорнокислого натрия (трехзамещенного); в растворе моноэтаноламина с добавкой сероводорода и углекислого газа; безводном жидком аммиаке; в растворе хлористого натрия с добавкой перекиси водорода и др. [1, 4]. Необходимо отметить, что в настоящее время влияние состава среды на коррозионное растрескивание малоуглеродистых сталей недостаточно изучено.

Большинство исследователей считает, что процесс коррозионного растрескивания сплавов в электролитах

так же, как и процесс коррозии в отсутствие растягивающих напряжений, имеет электрохимическую природу. В силу этого на коррозионное растрескивание сталей большое влияние оказывают катодная и анодная поляризации и величина электродного потенциала.

Авторами [2, 4, 56] было установлено, что катодная поляризация увеличивает сопротивление сталей коррозионному растрескиванию.

Паркинс [56] показал, что с увеличением растягивающих напряжений плотность тока, необходимая для полной защиты стали от коррозионного растрескивания, увеличивается. В отличие от катодной поляризации анодная поляризация приводит к уменьшению времени до растрескивания [4].

А. В. Ряоченков и В. П. Сидоров [27] показали, что время до растрескивания напряженной стали 60X3Г8Н8В в 10%-ном растворе сернокислого натрия при анодной поляризации в активной и переходной области уменьшается; при потенциалах, соответствующих верхнему участку пассивной области, наблюдается особенно сильная склонность стали к коррозионному растрескиванию. При переходе в область глубокой пассивности сопротивление коррозионному растрескиванию стали резко возрастает. В области перепассивации время до растрескивания уменьшается. Такой ход кривой *время до растрескивания — потенциал* может быть объяснен на основе представлений, развиваемых В. П. Батраковым [18], о структурной и локальной коррозии металлов. В соответствии с разработанным им методом дифференциальных (парциальных) анодных кривых скорость коррозии структурных составляющих и физически неоднородных участков определяется характером кривых *потенциал — плотность анодного тока* и величиной электродного потенциала. Соотношение скоростей коррозии составляющих сплава может меняться в зависимости от величины электродного потенциала.

Склонные к коррозионному растрескиванию сплавы характеризуются двумя анодными кривыми: основным фоном металла и участком, на котором концентрируются растягивающие напряжения. Соотношение анодных плотностей тока на этих участках и определяет склонность стали к коррозионному растрескиванию. При различных значениях электродного потенциала соотношение скоростей коррозии на этих участках различно, что и

обуславливает наблюдаемую зависимость времени до растрескивания от величины электродного потенциала.

По данным [62], в нагретом 5-н. растворе азотнокислого аммония минимальное время до растрескивания напряженной стали, содержащей 0,13% С, наблюдается при потенциале  $-0,15\text{В}$ ; при потенциалах выше  $0,8\text{В}$  и ниже  $-0,15\text{В}$  время до растрескивания увеличивается.

И. Г. Подгорный [63] нашел, что время до растрескивания углеродистых сталей в нагретом растворе едкого натра ( $200\text{ кг/м}^3$ ) с добавкой силиката натрия ( $0,56\text{ кг/м}^3$ ) и хлористого натрия ( $0,2\text{ кг/м}^3$ ) при постоянном напряжении зависит от величины электродного потенциала. При анодной поляризации время до растрескивания увеличивается; повышение плотности тока при катодной поляризации приводит сначала к уменьшению, а затем увеличению времени до растрескивания. Влияние катодной и анодной поляризации на коррозионное растрескивание углеродистой стали в растворах щелочей отмечается в работе [53, с. 323—333].

При катодной поляризации в 3%-ном растворе хлористого натрия время до растрескивания напряженной стали сначала также несколько уменьшается, а затем увеличивается [67]. При дальнейшем увеличении плотности тока оно уменьшается. В кислой среде (0,1-н. раствор соляной кислоты) катодная поляризация уменьшает, а анодная поляризация увеличивает время до растрескивания. В работе [66] также отмечается, что в кислой среде (20%-ный раствор серной кислоты) при катодной поляризации напряженной стали 40Х (закалка с низким отпуском) время до растрескивания уменьшается; в отличие от катодной поляризации анодная поляризация приводит к увеличению времени до растрескивания стали.

На коррозионное растрескивание углеродистых и низколегированных сталей большое влияние оказывают химический и фазовый составы. Известно, что основным легирующим элементом, определяющим прочность стали, является углерод.

Паркинс [56] нашел, что с повышением содержания углерода сопротивление коррозионному растрескиванию мягких сталей в кипящем 60%-ном растворе азотнокислого кальция, а также в растворе, содержащем азотнокислый кальций ( $860\text{ кг/м}^3$ ) и азотнокислый аммоний ( $30\text{ кг/м}^3$ ), повышается. При уменьшении содержания углерода ниже предела растворимости его в  $\alpha$ -железе со-

противление коррозионному растрескиванию также повышается. Влияние углерода на коррозионное растрескивание малоуглеродистой стали Паркинс [56] связывает с его распределением. Им было показано, что в малоуглеродистых сталях, склонных к коррозионному растрескиванию, углерод сосредотачивается по границам зерен в виде карбидов, в результате чего феррит в районе карбидных частиц искажен в большей степени и поэтому является анодом по отношению к зерну. Карбиды, как и тело зерна, являются катодами.

Паркинс [56] экспериментально показал, что с увеличением микронапряжений, вызванных искажением кристаллической решетки, время до растрескивания уменьшается.

В работе [1] отмечается большое влияние азота на коррозионное растрескивание углеродистых сталей. Раскисление алюминием, образующим прочные нитриды, приводит к повышению сопротивления стали коррозионному растрескиванию. Некоторые исследователи [69] объясняют положительное влияние раскисления алюминием не образованием нитридов алюминия, а коагуляцией цементита.

Мюнстер и Грэфен [68] указывают, что положительное влияние алюминия проявляется в том случае, если в стали имеется достаточное количество углерода, необходимого для образования карбонитридов алюминия.

Редекер [173] нашел, что увеличение содержания углерода повышает сопротивление малоуглеродистой стали коррозионному растрескиванию, а увеличение содержания азота его понижает. Им показано, что влияние азота на коррозионное растрескивание усиливается при увеличении содержания углерода.

Большое влияние на сопротивление коррозионному растрескиванию сталей оказывают элементы, которые связывают углерод и азот в виде соединений, нерастворимых в  $\gamma$ - и  $\alpha$ -железе. К таким элементам относится титан, в присутствии которого, как показывают электронномикроскопические исследования [68], по границам зерен обнаруживаются лишь небольшие выделения. Введение в сталь титана приводит к сильному повышению сопротивления стали коррозионному растрескиванию.

Указывается [1], что хром, молибден, алюминий повышают сопротивление коррозионному растрескиванию малоуглеродистых сталей.

Редекер [172] исследовал влияние фосфора, марганца, хрома, молибдена и ванадия на коррозионное растрескивание низколегированных малоуглеродистых сталей. Содержание легирующих добавок в стали изменяли в пределах: до 0,17% V, до 1,25% Mo, 0,05—1,97% Cr, 0,05—1,54% Mn, 0,012—0,12% P. Полученные им данные по коррозионному растрескиванию в кипящем растворе азотнокислого кальция показывают, что с увеличением содержания фосфора сопротивление мягкой стали коррозионному растрескиванию понижается. Марганец, молибден и ванадий повышают сопротивление стали коррозионному растрескиванию. Легирование хромом также вызывает повышение сопротивления коррозионному растрескиванию отожженной и нормализованной стали.

Нельзя, однако, считать, что коррозионное растрескивание конструкционных сталей в различных средах определяется только расположением выделяющихся карбидов. Исследования влияния термической обработки показали, что наименьшее сопротивление коррозионному растрескиванию обнаруживают стали с мартенситной структурой.

Любая гипотеза коррозионного растрескивания должна объяснить наблюдаемую зависимость времени до растрескивания от величины растягивающих напряжений, влияния состава коррозионной среды, химического и фазового составов сплава на его сопротивление коррозионному растрескиванию и характер коррозионных трещин.

В соответствии с гипотезой Дикса [70], Харвуда [59, с. 7—25], которая в дальнейшем была развита Киттингом [71] и др., коррозионное растрескивание происходит в случае, если в сплаве имеются более или менее непрерывные «каналы», по которым может развиваться коррозия. Такими каналами, например, могут служить границы зерен. При локализованной электрохимической коррозии, распространяющейся предпочтительно по этим «каналам», образуются небольшие узкие щели (трещины). Дно этих трещин имеет радиус кривизны порядка атомных размеров. Первоначальные небольшие трещины могут проходить по границам зерен или по телу зерна. Возможно образование нескольких трещин подобного типа. По мере углубления трещины на ее дне концентрируются растягивающие напряжения. При достаточно большой концентрации напряжений на дне трещины возникает локализованная пластическая деформация, вызываю-

шая хрупкое разрушение в результате действующих у вершины трещины напряжений. В зависимости от формы образца, способа нагружения, условий опыта и энергетического состояния сплава трещина может распространиться через все сечение образца или же может остановиться при встрече с препятствием (неблагоприятная ориентация границ зерен, неметаллическое включение и т. п.) или вследствие релаксации напряжений и т. п. Механическое продвижение трещины приводит к обнажению новой поверхности металла, коррозионная среда под действием капиллярных сил быстро проникает к этой поверхности и наступает период продвижения трещины в результате интенсивной коррозии. В этот же период происходит разветвление трещины.

Скорость коррозии, вызванная обнажением поверхности металла, быстро уменьшается из-за поляризации и возникновения защитной пленки, что связано с изменением концентрации электролита внутри трещины. Продвижение трещины в результате коррозии продолжается до тех пор, пока концентрация напряжения на дне трещины не приведет к локализованной пластической деформации и последующему механическому развитию трещины.

Таким образом, по этой гипотезе развитие трещины состоит из попеременно чередующихся процессов локализованной коррозии и механического разрушения. Роль растягивающих напряжений в соответствии с этой гипотезой состоит в механическом разрушении металла по достижении достаточно большой концентрации напряжения на дне углубления, образовавшегося в результате локализованной электрохимической коррозии.

Из гипотезы Дикса следует, что даже очень малые растягивающие напряжения будут вызывать коррозионное растрескивание, если время выдержки в данных условиях достаточно для образования необходимого концентратора напряжений и, следовательно, не существует критических или пороговых напряжений, ниже которых не происходит коррозионного растрескивания. Однако, как уже указывалось выше, для малоуглеродистых сталей в растворах нитратов и щелочей, медных сплавов в аммиаке, некоторых нержавеющей сталей в растворе хлористого магния, высокопрочных сталей в растворе азотнокислого аммония и во влажной среде имеются критические напряжения. Эти данные противоречат гипотезе Дикса.

В соответствии с гипотезой Хора [59, с. 104—118, 72] определенные узкие участки «несовершенного» металла подвергаются избирательному растворению, в результате чего образуются узкие, возможно субмикроскопические щели, на дне которых концентрируются напряжения. Такими «несовершенными» участками для сталей могут являться границы зерен, субграницы, выходящие на поверхность дислокации, деформированные зоны, образующиеся при термической обработке или при пластической деформации. Быстрая локальная пластическая деформация металла перед вершиной трещины, вызываемая концентрацией напряжений, приводит к значительному ускорению анодного процесса, в результате чего трещина может распространяться вглубь со скоростью 500—2500 мкм/ч, что соответствует анодной плотности тока 4000—20000 А/м<sup>2</sup>. Боковые стенки трещины растворяются очень медленно и тесно прилегают друг к другу. Катодом коррозионного элемента является поверхность стали, анодом — дно трещины.

Таким образом, в соответствии с гипотезой Хора растрескивание металла при коррозии под напряжением происходит вследствие электрохимической коррозии, а «чисто механическое» разрушение не играет роли в процессе растрескивания. Роль растягивающих напряжений по этой гипотезе сводится к пластической деформации металла около вершины трещины, в результате чего облегчается анодный процесс. Хор считает, что несмотря на то, что образование трещин значительно задерживается при напряжениях, меньших тех, которые соответствуют перегибу кривой *Ig времени до разрушения — напряжение*, недопустимо делать вывод о наличии критических напряжений.

Однако, как уже указывалось выше, для некоторых сплавов существуют критические или пороговые напряжения. Таким образом, гипотезой Хора также нельзя объяснить все наблюдаемые закономерности коррозионного растрескивания.

Макдональд и Вебер [73] выдвинули гипотезу «выделение структурных составляющих», в соответствии с которой значительные местные напряжения ускоряют выпадение избыточной составляющей сплава, в результате чего ускоряется процесс образования местных коррозионных элементов. Трещины развиваются за счет растворения вновь образующихся анодных участков. По мне-

нию этих исследователей, в малоуглеродистой стали такой выпадающей фазой является нитрид железа ( $Fe_4N$ ). Однако, как показал Паркинс [56], на склонность этих сталей к коррозионному растрескиванию определяющее влияние оказывает углерод.

Согласно пленочной гипотезе [4] коррозионное растрескивание связано с механическим разрушением защитной пленки в местах концентрации растягивающих напряжений. Местное механическое разрушение защитной пленки приводит к образованию коррозионного элемента *пленка — металл*, за счет работы которого могут возникнуть коррозионные трещины. В соответствии с этой гипотезой коррозионное растрескивание происходит только в таких случаях, когда скорость образования пленки у вершины трещины меньше скорости роста трещины. Влияние механического разрушения пленки на коррозионное растрескивание сплавов отмечается также авторами [2, 74, 75].

Однако Улиг и Сава [76], исследуя нержавеющую сталь, содержащую 25% Cr и 20% Ni, показали, что окисные пленки оказывают незначительное влияние или совсем не влияют на время, необходимое для возникновения трещин и их распространение. Троманс и Наттинг [77] на основе электронномикроскопических исследований пришли к заключению, что первоначальные трещины в пленке незначительно влияют на коррозионное растрескивание латуни в парах аммиака. Изучая коррозионное растрескивание нержавеющих сталей, Хор и Хайнс [59] показали, что удаление окисной пленки введением в раствор хлористого магния 0,02% соляной кислоты не уменьшает, а увеличивает склонность стали к коррозионному растрескиванию.

Паркинс [56] указывает, что если бы для развития коррозионных трещин требовалось только лишь определенное соотношение между скоростью роста пленки и концентрацией напряжения, то коррозионное растрескивание должно наблюдаться в значительно большем числе сред, чем это наблюдается в действительности.

Как отмечает В. В. Романов [2], пленочная гипотеза не может также объяснить внутрикристаллитное коррозионное растрескивание и она недостаточна для установления роли напряжений в развитии коррозионных трещин.

Ряд исследователей связывают коррозионное растре-

скивание с избирательной коррозией интерметаллидов [78, 79] и твердого раствора [59, с. 49—61, 78]. В соответствии с этой гипотезой роль растягивающих напряжений состоит в механическом разрушении решетки металла, ослабленного избирательной коррозией.

Безусловно, избирательная коррозия может играть большую роль в процессе коррозионного растрескивания. Однако если принять, что роль растягивающих напряжений сводится только к механическому разрушению поверхностного слоя, то возникает ряд трудностей при объяснении наблюдаемых закономерностей коррозионного растрескивания сталей, о чем упоминалось выше.

В соответствии с представлениями, развиваемыми А. В. Рябченковым с сотрудниками [47, 81, 82, 86], роль растягивающих напряжений сводится прежде всего к созданию между отдельными микроучастками поверхности металла разности потенциалов, способствующих образованию коррозионных элементов, работа которых и является причиной коррозионного растрескивания. Эту разность потенциалов авторы рассматривают как электрохимический показатель склонности сталей к коррозионному растрескиванию. Образование разности потенциалов при приложении растягивающих напряжений, по мнению авторов, может происходить за счет выпадения новой фазы, разрушения защитной пленки и т. п. Для протекания процесса коррозионного растрескивания необходимо наличие коррозионной среды, которая создавала бы устойчивую разность потенциалов.

В. В. Романов [2] считает, что при коррозии под напряжением происходят два коррозионных процесса. Первый процесс, как и для ненапряженного металла, связан с работой обычных локальных микроэлементов, второй — сосредоточивается вначале во всевозможных первичных концентраторах напряжений, а затем в растущих коррозионных трещинах. Первичными концентраторами напряжений могут быть риски, царапины, питтинги, язвы, границы зерен при неравномерном, избирательном или межкристаллитном характере коррозии, скопление дислокаций. Скорость развития коррозионных трещин пропорциональна скорости второго коррозионного процесса. Увеличение напряжений на дне первоначальных концентраторов приводит к облегчению анодного процесса и увеличению скорости коррозии на этих участках главным образом за счет разрушения защитной пленки. Развитие

коррозионной трещины облегчается, по мнению В. В. Романова, щелевым эффектом, обусловленным затруднением доступа кислорода или других деполяризаторов к дну трещины, заполненной продуктами коррозии, по сравнению с поверхностными участками; в этих условиях анодный процесс на дне трещины облегчается благодаря затруднению восстановления защитной пленки, разрушенной напряжениями. Облегчение анодного процесса способствует разблагораживанию электродного потенциала на дне первоначальных концентраторов напряжений и на дне трещин, что создает и непрерывно увеличивает э. д. с. коррозионного элемента *концентратор напряжений — соседние участки* (боковые стенки трещин и внешняя поверхность металла). Место протекания катодного процесса при развитии коррозионных трещин может изменяться.

Если принять, что скорость развития коррозионных трещин определяется только работой коррозионного элемента, возникновение которого связано с наличием концентраторов напряжений, то можно прийти к выводу об отсутствии критических напряжений, ниже которых не происходит коррозионного растрескивания. Такой вывод, как указывалось выше, противоречит экспериментальным данным по коррозионному растрескиванию сталей и других сплавов.

Г. В. Карпенко [5, 83] выдвинул адсорбционно-электрохимическую гипотезу коррозии под напряжением. В соответствии с этой гипотезой в начальный период коррозии под напряжением происходит специфическая адсорбция ионов из электролитов на поверхности стали, вызывающая эффект Ребиндера, в результате чего облегчается образование и рост трещин. Второй период развития трещин связан с электрохимическим процессом — анодным растворением металла. При коррозии под напряжением с водородной деполяризацией второй период связан с наводороживанием катодных участков, приводящим к водородному охрупчиванию.

Улиг [84, 85] считает, что только электрохимическими гипотезами не в состоянии объяснить наблюдаемые закономерности коррозионного растрескивания сплавов. Он выдвинул сорбционную гипотезу коррозионного растрескивания, в соответствии с которой при наличии растягивающих напряжений развитие трещины происходит

в результате адсорбционного понижения поверхностной энергии металла. Понижение свободной поверхностной энергии металла зависит от природы адсорбирующихся ионов. По мнению Улига, наиболее эффективное влияние оказывают ионы, для которых характерна хемосорбция на поверхности металла. Он предполагает, что адсорбция ионов усиливается в местах дефектов (скопление дислокаций, вакансий). Влияние поляризации и работы коррозионного элемента на сопротивление сплавов коррозионному растрескиванию Улиг связывает с изменением адсорбции ионов.

Сорбционная гипотеза, как справедливо отмечает в своем обстоятельном обзоре А. В. Рябченков [86], также противоречит ряду экспериментальных данных. Так, например, известно, что анионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{OH}^-$  каждый в отдельности при повышенных температуре и давлении вызывают коррозионное растрескивание аустенитных сталей. В соответствии с гипотезой Улига совместное действие этих анионов не должно быть менее эффективным. Однако, как показано А. В. Рябченковым с сотрудниками [87], введение анионов  $\text{Cl}^-$  в щелочной раствор резко повышает сопротивление аустенитной стали коррозионному растрескиванию.

Рассматривая влияние поверхностно активных веществ на коррозионное растрескивание сплавов, многие исследователи приходят к выводу, что поверхностно активные вещества оказывают влияние на коррозионное растрескивание благодаря изменению скорости коррозионного процесса, а не уменьшения свободной поверхностной энергии сплавов.

Таким образом, в настоящее время не существует единой точки зрения по коррозионному растрескиванию. Основное различие существующих гипотез состоит главным образом в оценке роли растягивающих напряжений. Нет также единой точки зрения о роли среды.

При рассмотрении механизма хрупкого разрушения сталей при коррозии под напряжением необходимо иметь в виду, что при одновременном воздействии статических растягивающих напряжений (внешних или внутренних) и коррозионной среды может происходить коррозионное и водородное растрескивание.

При коррозионном растрескивании образование трещины связано с локализацией и усилением анодного процесса на узкой области поверхности стали.

При водородном — оно обусловлено наводороживанием стали. Необходимым условием этого вида разрушения является коррозия под напряжением с водородной депляризацией. Однако, как будет показано ниже, этого еще недостаточно, чтобы возникло водородное растрескивание.

## Глава V

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА НАПРЯЖЕННЫХ СТАЛЕЙ

Для раскрытия механизма коррозионного растрескивания необходимо установить основные закономерности по влиянию механических напряжений на электрохимические и коррозионные свойства сталей в различных коррозионных средах.

Н. Д. Томашов [13] отмечает, что наличие в металле механических напряжений (внешних или внутренних) приводит к изменению электрохимических характеристик и скорости коррозии.

Ряд исследователей [2, 13, 14, 81, 82, 88, 90] считает, что растягивающие напряжения способствуют смещению электродного потенциала стали в отрицательную сторону. Электродный потенциал высокопрочных сталей также смещается в отрицательную сторону при приложении растягивающих напряжений [90].

На рис. 2 приведено изменение электродного потенциала во времени напряженной и ненапряженной стали ЭИ643 в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой хлористого натрия ( $30 \text{ кг/м}^3$ ). Растягивающие напряжения создавались путем изгиба образцов в специальном приспособлении и не превышали предела текучести. Поверхность образцов изолировали смолой, состоящей из битума, эфира гарпиуса и воска, за исключением наиболее напряженного участка на длине 0,2 мм [90].

В первые моменты времени электродные потенциалы напряженной и ненапряженной стали мало различаются. С течением времени потенциал напряженной стали становится более отрицательным, чем ненапряженной. С увеличением растягивающих напряжений смещение электродного потенциала стали в отрицательную сторону увеличивается. Если через 60 мин смещение электродно-

го потенциала стали ЭИ643 в отрицательную сторону при напряжения 975 Мн/м<sup>2</sup> (97,5 кгс/мм<sup>2</sup>) составляет 13 мВ, то при напряжении 1460 Мн/м<sup>2</sup> (146 кгс/мм<sup>2</sup>) — 43 мВ. Момент разрушения образца сопровождается резким смещением электродного потенциала в отрицательную

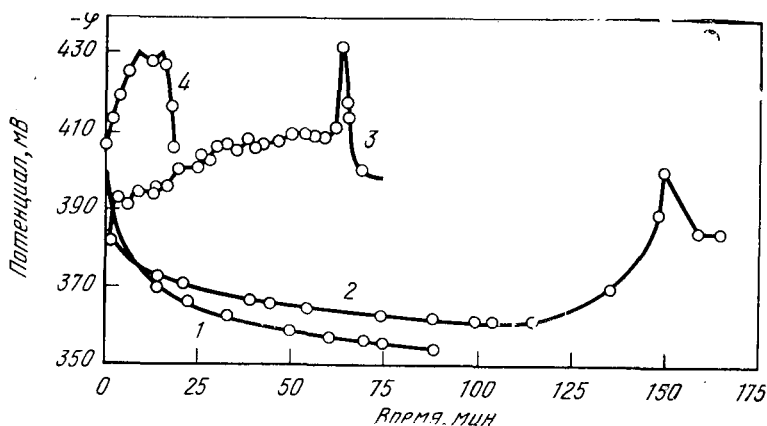


Рис. 2. Влияние растягивающих напряжений [Мн/м<sup>2</sup> (кгс/мм<sup>2</sup>)] на электродный потенциал стали ЭИ643 (по отношению к насыщенному каломельному полуэлементу):

1 — без напряжений; 2 — 975 (97,5); 3 — 1460 (146); 4 — 1800 (180) (расчетные значения)

сторону, после чего напряжение падает и электродный потенциал быстро смещается в положительную сторону.

Смещение электродного потенциала стали в отрицательную сторону при приложении растягивающих напряжений в общем случае может быть связано с изменением торможения анодного и катодного процессов. Н. Д. Томашов с сотрудниками [91, 92], применяя метод импульсной поляризации электрода токами прямоугольной формы и микроэлектрохимических измерений электродного потенциала в коррозионной трещине, нашли, что зарождение коррозионной трещины сопровождается резким (в  $\sim 10^4$  раза) уменьшением анодной поляризуемости. Изменение катодной поляризации в связи с появлением и развитием коррозионной трещины значительно меньше. Хор [72] показал, что при приложении растягивающих напряжений выше предела текучести (скорость деформации 100% в минуту) скорость анодного процесса для стали типа 18-8 при постоянном потенциале уве-

личивается более чем в  $10^4$  раза. Аналогичный эффект наблюдался им в случае сплава железо — никель. Облегчение анодного процесса при приложении растягивающих напряжений отмечается также Геришером [93] и др.

Метод стационарных поляризационных кривых, как было показано в работах [91, 92], не позволяет выявить облегчение анодного процесса стали даже при очень высоких растягивающих напряжениях. Поэтому при установлении влияния растягивающих напряжений [90] анодные поляризационные кривые снимались потенциостатическим методом со смещением потенциала стали в положительном направлении скачками по 20 мВ через каждые 2 мин, причем под током при каждом значении потенциала поляризации напряженные образцы выдерживали в течение 2—3 с.

Такая методика позволяет уменьшить влияние поляризации на зарождение и развитие коррозионных трещин и тем самым получить более полную характеристику изменения сопротивления анодного процесса высокопрочных сталей при приложении растягивающих напряжений.

На рис. 3 приведены анодные поляризационные кривые ненапряженной и напряженной стали ВКС-1 в 20%-ной серной кислоте. Ход кривых показывает, что растягивающие напряжения приводят к значительному облегчению анодного процесса высокопрочных конструкционных сталей, что в свою очередь вызывает смещение электродного потенциала стали в отрицательную сторону. Было показано [2, 81, 89, 94], что изменение электродного потенциала при приложении растягивающих напряжений может быть связано с механическим

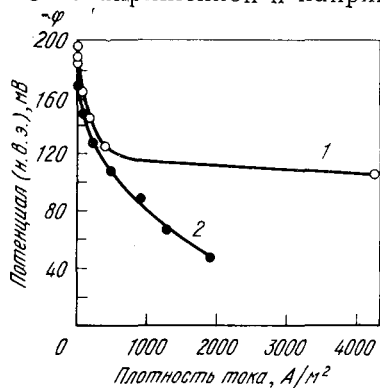


Рис. 3. Влияние растягивающих напряжений на анодную поляризацию стали ВКС-1:

1 — напряжение  $1000 \text{ МН/м}^2$  ( $100 \text{ кгс/мм}^2$ ); 2 — без напряжений

разрушением пленки. Однако наблюдаемое смещение электродного потенциала высокопрочной стали в отрицательную сторону в растворе кислот не может быть свя-

звано с механическим разрушением пленки. Однако наблюдаемое смещение электродного потенциала высокопрочной стали в отрицательную сторону в растворе кислот не может быть свя-

зано с механическим разрушением окисной пленки, поскольку она в кислоте разрушается в течение первых нескольких секунд.

Некоторые исследователи [14, 88, 93] считают, что смещение электродного потенциала при приложении растягивающих напряжений в отрицательную сторону связано с увеличением свободной энергии металла. Другие [2, 81, 89] отрицают возможность существенного изменения электродного потенциала за счет увеличения свободной энергии. Этому во многом способствовали расчеты возможного изменения электродного потенциала в результате увеличения энергии деформации металла при приложении внешних сил (растягивающих или сжимающих), приведенные в работе [89]. Сделав предположение, что приложенные растягивающие напряжения распределяются равномерно, а вся механическая работа деформации идет на увеличение свободной энергии, в работе [89] получено

$$\Delta \varphi = \frac{\sigma^2 V_A}{2 n F E} , \quad (1)$$

где  $\Delta \varphi$  — смещение равновесного электродного потенциала;

$\sigma$  — приложенное напряжение;

$V_A$  — объем грамм-атома металла;

$n$  — валентность металла;

$F$  — число Фарадея;

$E$  — модуль упругости.

При расчете по уравнению (1), изменение электродного потенциала металлов не превышает десятых долей милливольт. На самом же деле электродный потенциал изменяется гораздо сильнее.

Э. М. Гутман [95, 96] считает, что изменение электродного потенциала при приложении механических напряжений ниже макроскопического предела текучести определяется не запасенной энергией деформации, а изменением свободной энтальпии. Введя понятие механохимической, электрохимической и механоэлектрохимической активности атомов или ионов веществ, Э. М. Гутман приходит к выводу, что изменение равновесного электродного потенциала при приложении механических напряжений зависит от абсолютной величины гидростатической части тензора напряжения (сжатия или растяжения):

$$\Delta \varphi_0 = - \frac{\Delta P V_A}{n F} = - \frac{\Delta \mu_0}{n F}, \quad (2)$$

где  $\Delta \varphi_0$  — изменение стандартного электродного потенциала;

$\Delta P$  — избыточное гидростатическое давление;

$\Delta \mu_0$  — изменение химического потенциала (частная производная свободной энтальпии по числу молей).

При приложении растягивающих напряжений к стержню в нем возникает всестороннее растяжение и соответствующее отрицательное всестороннее давление, равное  $1/3$  от приложенного напряжения.

При расчете изменения электродного потенциала с приложением механических напряжений по уравнению (2) получаем величины одного порядка с экспериментально найденными. Так, при одноосном упругом растяжении железного стержня при напряжении  $500 \text{ МН/м}^2$  ( $50 \text{ кгс/мм}^2$ ,  $\Delta P = 500/3 \text{ МН/м}^2$  ( $50/3 \text{ кгс/мм}^2$ ),  $V_{\text{Fe}} = 7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ ,  $n = 2$  изменение электродного потенциала может составлять  $\Delta \varphi_0 \approx -6 \text{ мВ}$  [96].

При оценке смещения электродного потенциала в отрицательную сторону необходимо иметь в виду, что приложенные напряжения распределяются неравномерно: они могут концентрироваться по границам зерен [97, 98, с. 575—592], в местах скопления дислокаций [97, 98, с. 30—58, 207—219], избирательной коррозии и т. п. В местах концентраторов напряжений они могут быть во много раз больше, чем на остальной поверхности.

К. Зинер [97] подсчитал, что при диаметре зерна  $0,1 \text{ мм}$  на стыке трех зерен могут создаваться напряжения, превышающие в сотни раз среднее напряжение, приложенное к образцу. Из этого следует, что расчет смещения электродного потенциала в отрицательную сторону не отражает его локального изменения. Учитывая возможность большой концентрации напряжений, следует считать, что локальное изменение потенциала может достигать большой величины.

Большой интерес представляет влияние состава электролита на изменение электродного потенциала стали при приложении растягивающих напряжений. На рис. 4 приведено изменение электродного потенциала напряженной и ненапряженной стали ВКС-1 в  $20\%$ -ном растворе серной кислоты с добавкой  $30 \text{ кг/м}^3$  хлористого

натрия (рис. 4,а) и без добавки (рис. 4,б). Ход кривых потенциал — время показывает, что потенциал напряженной стали ВКС-1 более отрицательный, чем ненапряженной. Заслуживает внимания тот факт, что смещение электродного потенциала стали ВКС-1 в отрицательную

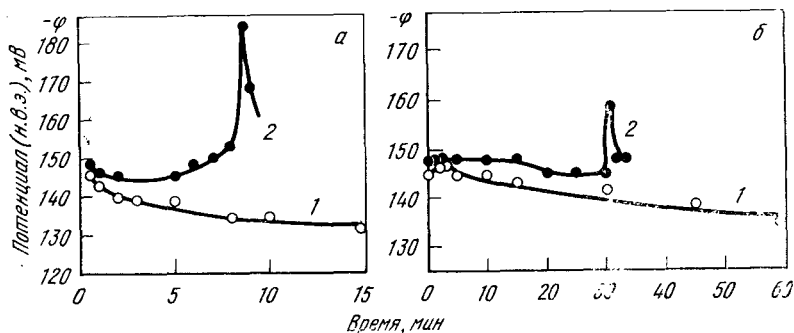


Рис. 4. Влияние растягивающих напряжений на электродный потенциал стали ВКС-1:

1 — без напряжения; 2 — напряжение 1000 МН/м<sup>2</sup> (100 кгс/мм<sup>2</sup>)

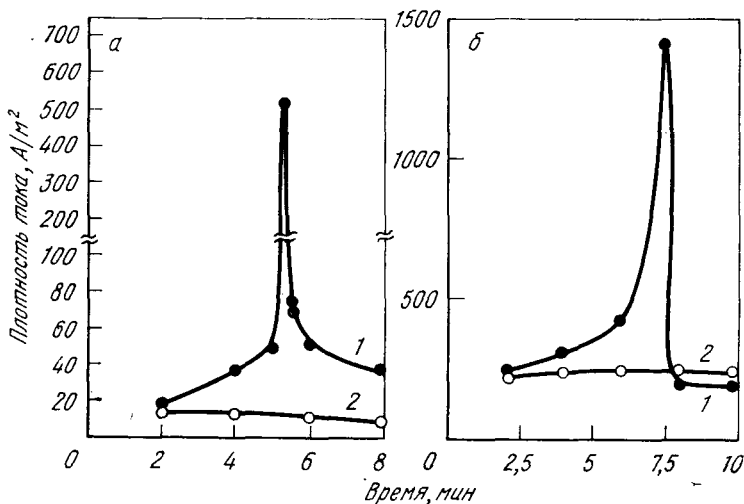


Рис. 5. Изменения анодного тока во времени для стали ВКС-1:

1 — напряжение 1000 МН/м<sup>2</sup> (100 кгс/мм<sup>2</sup>); 2 — без напряжения

сторону при приложении растягивающих напряжений в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой 30 кг/м<sup>3</sup> хлористого натрия гораздо больше, чем в 20%-ном растворе серной кислоты.

На рис. 5 приведено изменение плотности анодного гока при потенциале — 130 и —135 мВ во времени для стали ВКС-1 при напряжении  $1000 \text{ MN/m}^2$  ( $100 \text{ кгс/мм}^2$ ) в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой  $30 \text{ кг/м}^3$  хлористого натрия (рис. 5,а) и без добавки (рис. 5,б). С увеличением времени  $t$ , следовательно, глубины коррозионной трещины и растягивающих напряжений у ее вершины анодный процесс облегчается. Особенно сильное облегчение анодного процесса наблюдается в момент появления видимой трещины: в это время плотность тока быстро достигает максимального значения. После разрушения образца и, следовательно, релаксации напряжений плотность тока резко уменьшается. Облегчение анодного процесса при приложении растягивающих напряжений, как это следует из хода кривых на рис. 5, в 20%-ном растворе серной кислоты происходит в гораздо меньшей степени, чем в этом растворе с добавкой хлористого натрия. Если в растворе серной кислоты с добавкой хлористого натрия в момент появления видимой трещины плотность тока на напряженном образце по сравнению с ненапряженным увеличивается в  $\sim 50$  раз, то в растворе серной кислоты без добавки хлористого натрия — всего лишь в  $\sim 6$  раз. Тот факт, что при одном и том же приложенном растягивающем напряжении смещение электродного потенциала высокопрочной стали в отрицательную сторону и облегчение анодного процесса зависят от состава раствора, показывает, что объяснить наблюдаемое при этом изменение электродного потенциала стали только изменением свободной энтальпии не представляется возможным.

Более сильное смещение электродного потенциала напряженной высокопрочной стали в отрицательную сторону (по сравнению с ненапряженной) в растворе серной кислоты с добавкой хлористого натрия, чем без добавки, может быть обусловлено изменением адсорбции анионов хлора при приложении растягивающих напряжений.

Электродный потенциал ненапряженной высокопрочной стали в растворе серной кислоты при введении анионов хлора смещается в положительную сторону. Это связано с адсорбцией анионов хлора на поверхности стали, в результате чего тормозится как анодный, так и катодный процессы. В работе [123] показано, что при введении анионов хлора в раствор серной кислоты анодный

процесс тормозится сильнее, чем катодный, что и приводит к смещению потенциала в положительную сторону. Так, например, электродный потенциал стали ВКС-1 в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой 30 кг/м<sup>3</sup> хлористого натрия на  $\sim 10$  мВ более положителен, чем в растворе без добавки хлоридов.

На адсорбцию ионов большое влияние оказывает заряд поверхности, величина которого в свою очередь изменяется при приложении растягивающих напряжений [101, 102]. Изменение поверхностного заряда связано с изменением плотности электронов.

Коттрелл [101], рассматривая распределение электронного заряда, приходит к выводу, что в случае неоднородной деформации решетки электроны перемещаются из сжатой области в растянутую. Так, например, по Коттреллу часть электронов перемещается из сжатой области дислокаций к растянутой, в результате чего сжатые области заряжаются положительно, а растянутые — отрицательно.

Кульман-Вильсдорф [102] также указывает, что растянутые области в металлических кристаллах несут отрицательный заряд, а сжатые заряжены положительно. С этой точки зрения при приложении растягивающих напряжений путем изгиба на растянутой стороне образца заряд поверхности становится более отрицательным, а на сжатой стороне — более положительным. В месте концентрации растягивающих напряжений заряд поверхности более отрицательный, чем на менее напряженных участках.

Смещению заряда поверхности в отрицательную сторону при коррозии под напряжением может также способствовать облегчение анодного процесса [93].

Смещение заряда поверхности в отрицательную сторону на растянутой стороне образца стали при приложении растягивающих напряжений путем изгиба тормозит адсорбцию анионов хлора в растворе серной кислоты с добавкой хлористого натрия. Это приводит к дополнительному облегчению анодного процесса и смещению электродного потенциала в отрицательную сторону.

Таким образом, в кислой среде на облегчение анодного процесса и смещение электродного потенциала в отрицательную сторону с приложением растягивающих напряжений оказывают влияние увеличение свободной

энтальпии и изменение адсорбции поверхностно активных ионов.

Влияние растягивающих напряжений в растворе серной кислоты без добавки и с добавкой поверхностно активных анионов хлора на облегчение анодного процесса и связанного с этим смещением электродного потенциала в отрицательную сторону подтверждается экспериментально.

Авторы работ [103, 104] указывают, что при приложении растягивающих напряжений может облегчаться также и катодный процесс в результате выпадения новых фаз с более низким перенапряжением водорода, повышения шероховатости металла (микросдвиги) и увеличения площади, понижения работы выхода электронов при пластической деформации металла, обусловленного повышением свободной энтальпии металла в местах выхода дислокаций на поверхность, облегчения рекомбинации и т. д.

Эванс [14] также считает возможным случаи, когда растягивающие напряжения могут облегчать как анодный, так и катодный процессы. В этом случае изменение электродного потенциала металла при приложении растягивающих напряжений будет меньше, чем при облегчении только анодного процесса.

Приложение механических напряжений приводит к изменению скорости и характера коррозии стали.

В. О. Крениг и А. И. Булычева нашли, что растягивающие напряжения в области упругой деформации увеличивают скорость коррозии стали в 3%-ном растворе хлористого натрия с добавкой 0,1% перекиси водорода, в 1-н растворе хлористого натрия с добавкой 1% соляной кислоты, а также в 0,5-н. растворе соляной кислоты.

Н. Д. Томашов и В. А. Титов [105] изучали влияние растягивающих напряжений на скорость коррозии проволоки из углеродистой стали с прочностью  $\sim 1800$  МН/м<sup>2</sup> ( $\sim 180$  кгс/мм<sup>2</sup>) в синтетической рудничной воде, содержащей, кг/м<sup>3</sup>: 3,9 серной кислоты; 0,27 хлорного железа; 0,34 сернокислого алюминия; 1,84 сернокислого магния; 0,44 хлористого кальция, и в морской воде состава, кг/м<sup>3</sup>: 14 хлористого натрия; 1,96 хлористого магния; 0,84 сернокислого магния; 0,65 сернокислого кальция; 0,45 сернокислого калия; 0,06 углекислого кальция; 0,04 бромистого магния с добавкой 0,01% перекиси водорода. Полученные ими данные показывают, что с увеличением

растягивающих напряжений скорость коррозии стали увеличивается, причем зависимость скорость коррозии—напряжение имеет линейный характер.

В работе [177] исследовали влияние пластической деформации на скорость коррозии углеродистых сталей, содержащих от 0,05 до 0,78% С, в 1-н. растворе серной кислоты и 0,1-н. соляной кислоты. Было установлено, что с увеличением степени наклепа, создаваемого кручением образцов, скорость коррозии стали увеличивается.

Наклеп оказывает также влияние на характер коррозии: разрушение идет преимущественно по плоскостям скольжения. Наблюдаемое увеличение скорости коррозии наклепанной стали авторы объясняют облегчением анодного процесса.

Увеличение скорости коррозии сталей с повышением растягивающих напряжений отмечают и другие исследователи [14, 88, 106].

В ряде работ [107—109] указывается, что растягивающие напряжения не увеличивают скорость коррозии, а лишь оказывают незначительное влияние.

Улиг [15] отмечает, что в растворе хлористого натрия и в морской воде при полном погружении холодная деформация не воздействует на скорость коррозии.

В работе [110] исследовалось влияние величины напряжений и состава среды на скорость коррозии напряженной высокопрочной стали.

На рис. 6 приведена зависимость степени увеличения скорости коррозии стали 30ХГСНА (закалка в масле, отпуск при 200°C, чистота поверхности  $\nabla 7$ ) от величины растягивающих напряжений. Растягивающие напряжения создавались изгибом с последующей изоляцией сжатой стороны образцов. С увеличением растягивающих напряжений скорость коррозии стали увеличивается, причем зависимость ее от величины растягивающих напряжений близка к линейной.

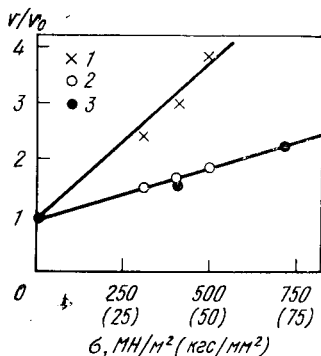


Рис. 6. Влияние растягивающих напряжений на скорость коррозии стали 30ХГСНА ( $v$  — скорость коррозии при данном растягивающем напряжении;  $v_0$  — то же, без напряжений): 1 — 20%  $H_2SO_4 + NaCl$  (30 кг/м<sup>3</sup>); 2 — 20%  $H_2SO_4$ ; 3 — 3%  $NaCl + 0,1\% H_2O_2$

Следует отметить, что в растворе серной кислоты степень увеличения скорости коррозии при данном растягивающем напряжении меньше, чем в растворе серной кислоты с добавкой поверхностно активных анионов хлора.

Наблюдаемая зависимость скорости коррозии высокопрочной стали от величины растягивающих напряжений не может быть объяснена разрушением окисных пленок [2, 89], так как в растворе серной кислоты окисные пленки быстро растворяются.

Приложение растягивающих напряжений связано с облегчением анодного процесса за счет увеличения химического потенциала и с торможением адсорбции поверхностно активных анионов.

При введении в раствор серной кислоты хлористого натрия скорость коррозии ненапряженной стали уменьшается в результате адсорбции поверхностно активных анионов хлора: при концентрации хлористого натрия  $30 \text{ кг/м}^3$  в 20%-ном растворе серной кислоты она почти в 20 раз меньше, чем в растворе серной кислоты без добавки хлоридов.

При приложении растягивающих напряжений адсорбция анионов хлора тормозится, в результате чего скорость коррозии стали дополнительно увеличивается.

Скорость коррозии ненапряженной стали в серной кислоте зависит от концентрации анионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , которые являются активными стимуляторами растворения и принимают непосредственное участие в анодных и катодных процессах в стационарных условиях коррозии [112].

Влияние анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  на скорость коррозии стали в растворе серной кислоты связано с их хемосорбцией. Однако анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , в которых  $\pi$ -связи делокализованы, слабо поляризуются, в результате чего торможение их адсорбции на стали при смещении заряда поверхности в отрицательную сторону значительно меньше, чем анионов хлора. Это дает основание полагать, что наблюдаемое увеличение скорости коррозии стали в растворе серной кислоты при приложении растягивающих напряжений связано главным образом с увеличением свободной энтальпии.

Некоторые анионы, например  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , увеличивают скорость коррозии ненапряженной стали. При приложении растягивающих напряжений адсорбция этих анионов на поверхности тормозится, что способствует не-

которому уменьшению степени увеличения скорости коррозии ( $v/v_0$ ). Экспериментальные данные (табл. 5) подтверждают этот вывод и показывают, что степень увеличения скорости коррозии ( $v/v_0$ ) в 20%-ном растворе серной кислоты больше, чем в растворе надсернистого аммония (100 кг/м<sup>3</sup>) и в 1%-ном растворе азотной кислоты.

Таблица 5

Влияние природы анионов на скорость коррозии ( $v/v_0$ ) стали 30ХГСНА в напряженном состоянии (время выдержки 360 мин)

Напряжения, МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	Раствор		
	20%-ный H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (100 кг/м <sup>3</sup> )	1%-ный HNO <sub>3</sub>
Без напряжений	1	1	1
300 (30)	1,45	—	1,3
500 (50)	1,83	1,3	1,4
700 (70)	—	1,4	1,5

Из развиваемых представлений о влиянии растягивающих напряжений в упругой области на адсорбцию ионов и связанное с этим изменение скорости коррозии стали следует, что введение в раствор кислоты поверхностно активных катионов должно уменьшать степень увеличения скорости коррозии.

Действительно, в 10%-ном растворе соляной кислоты с добавкой 50 кг/м<sup>3</sup> гексаметилентетрамина после предварительной выдержки в течение суток, в котором по данным [113] в результате взаимодействия соляной кислоты с гексаметилентетрамином образуются поверхностно активные поликатионы, при растягивающем напряжении 700 МН/м<sup>2</sup> (70 кгс/мм<sup>2</sup>) скорость коррозии стали не увеличивается.

В соответствии с уравнением (2) смещение электродного потенциала в отрицательную сторону и, следовательно, облегчение анодного процесса связаны с увеличением свободной энтальпии (химического потенциала). В области упругой деформации химический потенциал атомов металла увеличивается при приложении растягивающих и сжимающих напряжений [95]. Отсюда следует,

что скорость коррозии металла также должна увеличиваться при приложении растягивающих и сжимающих напряжений.

В табл. 6 приведено влияние характера напряжений на скорость коррозии стали 30ХГСНА в растворе серной кислоты без добавки и с добавкой анионов хлора.

Таблица 6

Влияние характера напряжений на скорость коррозии ( $v/v_0$ ) стали 30ХГСНА (время выдержки 120 мин)

Напряжения МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	Раствор	
	20%-ный Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20%Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NaCl (30 кг/м <sup>3</sup> )
—500 (—50) (сжимающие) .	1,43	0,4
Без напряжения . . . . .	1	1
+500 (+50) (растягивающие)	1,67	2,3

В растворе серной кислоты скорость коррозии высокопрочной стали увеличивается при приложении растягивающих и сжимающих напряжений, причем степень увеличения скорости коррозии при одной и той же величине напряжений практически одинакова. Это указывает на то, что изменение скорости коррозии высокопрочной стали в растворе серной кислоты при приложении напряжений (сжимающих или растягивающих) определяется главным образом изменением химического потенциала атомов металла.

В растворе же серной кислоты с добавкой анионов хлора растягивающие напряжения вызывают значительное увеличение скорости коррозии, а сжимающие — ее уменьшение: если скорость коррозии стали 30ХГСНА в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой хлористого натрия (30 кг/м<sup>3</sup>) при растягивающем напряжении 500 МН/м<sup>2</sup> (50 кгс/мм<sup>2</sup>) увеличивается в 2, 3 раза, то при приложении сжимающего напряжения той же величины — уменьшается в 2,5 раза.

Уменьшение скорости коррозии стали в растворе серной кислоты с добавкой анионов хлора при приложении сжимающих напряжений не может быть объяснено изменением химического потенциала. Наблюдаемое уменьшение скорости коррозии, возможно, связано с тем, что при приложении напряжений изгибом в области упругой де-

формации сжатая сторона образца заряжается положительно, в результате чего адсорбция анионов хлора облегчается, а скорость коррозии стали уменьшается. Таким образом, в растворе серной кислоты с добавкой поверхностно активных анионов хлора изменение скорости коррозии стали при приложении сжимающих напряжений определяется главным образом облегчением адсорбции анионов хлора, а не повышением химического потенциала.

Приложение растягивающих напряжений вызывает также изменение скорости коррозии высокопрочной стали с кислородной деполяризацией (рис. 7). Растягивающие напряжения создавались изгибом. В 3%-ном растворе

хлористого натрия с добавкой 0,1% перекиси водорода скорость коррозии стали с увеличением растягивающих напряжений значительно увеличивается. В 3%-ном растворе хлористого натрия без добавки перекиси водорода (полное погружение) скорость коррозии стали при приложении напряжений изменяется мало. Полученные результаты показывают, что на увеличение скорости коррозии высокопрочной стали с кислородной деполяризацией при приложении растягивающих напряжений большое влияние оказывает характер катодного процесса.

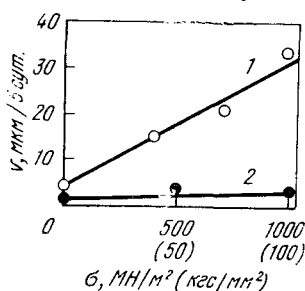


Рис. 7. Влияние растягивающих напряжений на скорость коррозии стали 30ХГСА: 1 — 3%-ный раствор NaCl + 0,1%-ный  $H_2O_2$ ; 2 — 3%-ный раствор NaCl

При полном погружении в раствор хлористого натрия коррозия стали идет преимущественно с диффузионным катодным ограничением и сила коррозионного тока близка к предельному диффузионному току [13].

Н. П. Жук и Б. К. Опара [114], используя температурно-кинетический метод, пришли к выводу, что при коррозии стали в неперемешиваемом 0,5-м. растворе хлористого натрия наблюдается не диффузионный, а диффузионно-кинетический контроль. Сила коррозионного тока стали при диффузионно-кинетическом контроле также не сильно отличается от предельного диффузионного тока.

В 3%-ном растворе хлористого натрия с добавкой перекиси водорода катодное диффузионное ограничение отсутствует и сила коррозионного тока намного меньше предельного диффузионного тока ( $I_{\text{корр}} \ll I_{\text{диф}}$ ).

При приложении растягивающих напряжений облегчение анодного процесса происходит в растворе хлористого натрия без добавки и с добавкой перекиси водорода. Увеличение скорости коррозии с кислородной деполяризацией при приложении растягивающих напряжений будет ограничиваться величиной предельного диффузионного тока. Поэтому в растворе хлористого натрия без добавки перекиси водорода, когда  $I_{\text{корр}}$  близка к  $I_{\text{диф}}$ , увеличение скорости коррозии при приложении растягивающих напряжений мало. В растворе хлористого натрия с добавкой перекиси водорода  $I_{\text{корр}} \ll I_{\text{диф}}$  и поэтому при приложении растягивающих напряжений наблюдается значительное увеличение скорости коррозии стали.

Таким образом, изменение скорости коррозии стали при приложении механических напряжений в области упругой деформации в общем случае определяется увеличением химического потенциала атомов стали, изменением адсорбции поверхностно активных ионов за счет изменения заряда поверхности стали и характером катодного процесса при коррозии с кислородной деполяризацией.

На скорость коррозии сталей большое влияние оказывает пластическая деформация. Наблюдаемое при этом увеличение скорости коррозии стали обусловлено локальным повышением химического потенциала атомов около дефектов структуры типа краевых дислокаций [95, 96].

Э. М. Гутман [174] показал, что на стадии деформационного упрочнения наблюдается четкая линейная зависимость между величиной деформационного упрочнения и увеличением скорости коррозии; на стадиях легкого скольжения и заключительной стадии наблюдается уменьшение механо-химического эффекта.

## О МЕХАНИЗМЕ КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ

### КИНЕТИКА РАЗВИТИЯ ТРЕЩИНЫ

О кинетике развития трещин при коррозии под напряжением мнения исследователей противоречивы. Некоторые [59, с. 7—25; 70, 71] считают, что растрескивание при коррозии под напряжением происходит путем попеременного быстрого механического и замедленного электрохимического продвижения трещины. Скачкообразный механизм развития трещин отмечают Фонтана [115], Трумен [116], И. И. Василенко [117] и др.

Хор [59, с. 104—118; 72], изучая коррозионное растрескивание нержавеющей стали, приходит к выводу, что развитие трещины происходит только в результате электрохимического растворения металла в ее вершине; скачкообразного развития трещины в соответствии с этой точки зрения не происходит.

Развитие трещины по Хору состоит из двух периодов: индукционного, в течение которого не происходит никаких механических повреждений металла, а протекает только коррозионный процесс, приводящий к возникновению трещины, и непосредственного развития трещины.

Н. Д. Томашов [13] различает три характерных периода развития трещины при коррозии под напряжением:

- 1) инкубационный — процесс постепенного образования на металлической поверхности под влиянием локализации коррозионного процесса и локализации растягивающих напряжений первичных коррозионно-механических трещин;
- 2) развитие коррозионной трещины; на этом этапе может преобладать коррозионный или механический фактор;
- 3) конечное лавинообразное разрушение.

В работе [90] кинетику развития трещины при коррозии под напряжением высокопрочных сталей изучали методом электросопротивления на установке, схема которой представлена на рис. 8. Напряжение от сети 220 В стабилизировалось двумя последовательно соединенными стабилизаторами напряжения СНЭ 120-01 (рис. 8, 1 и 2) и подавалось на выпрямитель ВСА-1 (рис. 8, 3).

Параллельно выпрямителю присоединяется в качест-

ве буфера щелочной аккумулятор  $B$  (6В, 70 А·ч). Реостатом  $R_1$  в цепи аккумулятора устанавливалась сила тока, близкая к нулю (0,01 А). Стабилизированный таким образом постоянный ток подавался на образец ( $R_x$ ) и эталонное сопротивление ( $R_{эт}$ ), соединенные последовательно.

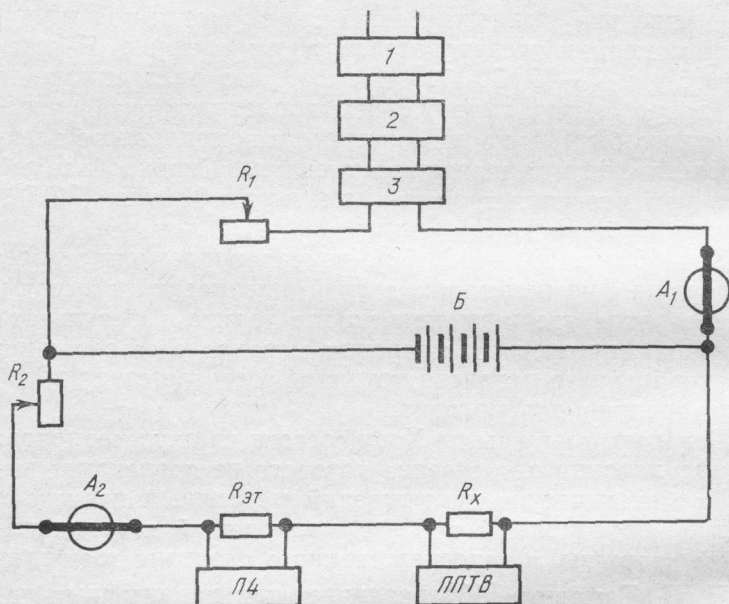


Рис. 8. Установка для измерения сопротивления (схема)

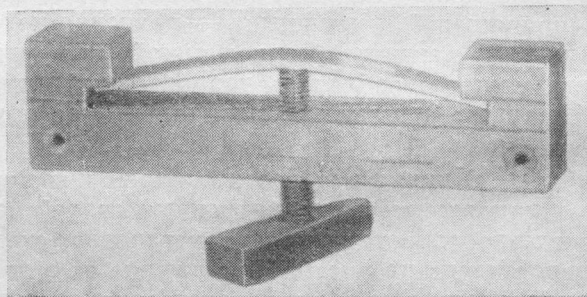


Рис. 9. Приспособления для создания растягивающих напряжений

Растягивающие напряжения в образце размером  $100 \times 8 \times 0,75$  мм создавали изгибом в текстолитовом приспособлении (рис. 9). Для получения одной трещины поверхность напряженного образца вместе с приспособлением изолировали смолой, состоящей из битума, эфира гарлиуса и воска, за исключением наиболее напряженного участка образца длиной 1—2 мм. После обезжиривания венской известью и промывки водой напряженные

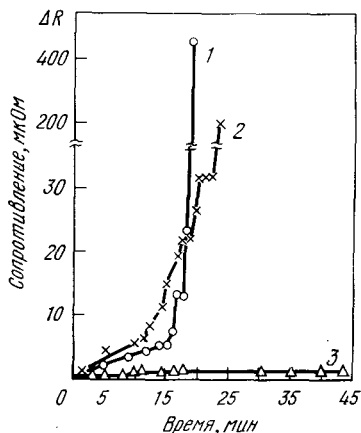


Рис. 10. Изменение омического сопротивления образцов стали 30ХГСНА при коррозии под напряжением,  $\text{МН/м}^2$  ( $\text{кгс/мм}^2$ ): 1—1110 (111); 2—1650 (165); 3—без напряжения

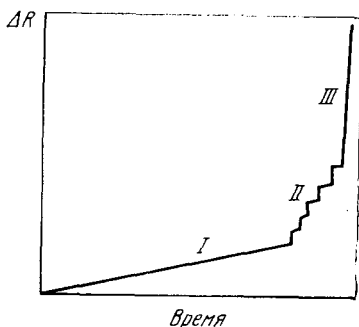


Рис. 11. Схема развития трещины высокопрочных сталей при коррозии под напряжением

образцы загрузали в 20%-ный раствор серной кислоты с добавкой  $30 \text{ кг/м}^3$  хлористого натрия и периодически замеряли падение напряжения на участке образца длиной  $\sim 30$  мм с помощью потенциометра ППТВ (см. рис. 8) и на эталонном сопротивлении 1 Ом потенциометром П-4. В качестве нуль-гальванометра использовали гальванометр М-91 ( $1,5 \cdot 10^{-8}$  А).

Электросопротивление образца ( $R_x$ ) рассчитывали по формуле  $R_x = \epsilon_x / \epsilon_{\text{эт}}$ , где  $\epsilon_x$  — падение напряжения на образце;  $\epsilon_{\text{эт}}$  — падение напряжения на эталонном сопротивлении.

На рис. 10 приведено изменение электросопротивления шлифованных образцов стали 30ХГСНА (закалка в масло, отпуск при  $200^\circ\text{C}$ ) при коррозии под напряжением в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой  $30 \text{ кг/м}^3$  хлористого натрия.

С течением времени электросопротивление напряженных образцов увеличивается, а ненапряженных — практически не изменяется. Зависимость сопротивления напряженного образца от времени коррозии близка к линейной. Угол наклона прямолинейного участка кривой  $\Delta R = f(t)$  с ростом растягивающих напряжений увеличивается, что указывает на повышение скорости распространения трещины при увеличении растягивающих напряжений.

При достижении трещины определенного размера, в данном случае видимой трещины, глубина которой, по данным [110], составляет  $\sim 100$  мкм независимо от величины растягивающих напряжений в упругой области, электросопротивление образца во времени начинает изменяться скачкообразно, при этом быстрое повышение электросопротивления чередуется с медленным.

При еще большей глубине наступает лавинообразное развитие трещины. Полученные экспериментальные данные показывают, что развитие трещины при коррозии под напряжением высокопрочных сталей состоит из трех этапов (рис. 11).

На первом этапе (I) трещина развивается из-за коррозии под напряжением. На втором этапе (II) происходит скачкообразное развитие трещины; переход от первого этапа ко второму сопровождается значительным увеличением скорости развития трещины. Скачкообразное развитие трещины на втором этапе свидетельствует о значительной роли механического фактора. На третьем этапе (III) происходит механическое лавинообразное разрушение напряженного образца.

Скорость развития коррозионной трещины характеризуется временем, в течение которого она достигает некоторой величины, например, становится видимой. Чем больше время до появления трещины, тем меньше скорость ее развития. Отсюда следует, что только время до появления трещины характеризует коррозионное растрескивание высокопрочных сталей.

При определении склонности сплавов к коррозионному растрескиванию растягивающие напряжения в образцах создаются двумя способами: 1) приложением постоянной нагрузки и 2) сообщением образцу постоянной деформации (изгиб). Создание растягивающих напряжений путем приложения постоянной нагрузки производится на установках рычажной или пружинной конструкции.

Для этой цели применяют установку ИНК, разработанную в ЦНИИТМАШе [118], которая позволяет производить испытание при герметизации рабочего пространства, а также рычажную установку Института физической химии АН СССР [119]. Преимущество последней установки состоит в возможности приложения нагрузки мгновенно и плавно с постоянной скоростью путем перемещения груза по рычагу с соответствующей шкалой.

Большое распространение находит способ создания растягивающих напряжений изгибом плоских образцов в приспособлении, изготовленном из сплава, близкого по составу к испытываемому, или из текстолита, в котором с помощью винта изменяют стрелу прогиба и, следова-

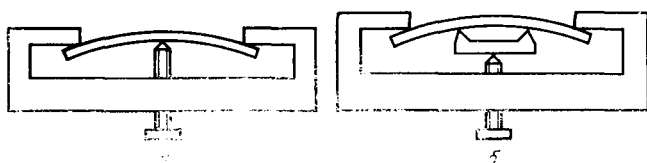


Рис. 12. Схема нагружения образцов:  
а — сосредоточенной силой; б — чистый изгиб

тельно, величину растягивающих напряжений; при использовании винта М6×1,0 и лимба, разделенного на 10 частей, можно создавать стрелу прогиба с точностью 0,05 мм.

Растягивающие напряжения в образце при нагружении сосредоточенной силой (рис. 12,а) рассчитывают по формуле

$$\sigma = \frac{6 E h f}{l^2},$$

где  $\sigma$  — растягивающее напряжение;

$E$  — модуль упругости;

$h$  — толщина образца;

$f$  — стрела прогиба;

$l$  — расстояние между опорами приспособления (90 мм).

При нагружении по схеме чистого изгиба (рис. 12,б) растягивающие напряжения рассчитывают по формуле:

$$\sigma = \frac{3 E h f}{(l + 2 b) a},$$

где  $b$  — расстояние между опорами вкладыша (35 мм);  
 $a$  — расстояние между опорой приспособления и  
 вкладыша (27,5 мм).

Следует отметить, что расчет по приведенным формулам растягивающих напряжений, создаваемых заданной деформацией, неприменим при напряжениях в области пластической деформации.

Метод испытания при заданной деформации отличается простотой и позволяет испытывать большое число образцов в самых различных условиях при полном погружении и во влажных средах различного состава.

При испытании заневоленных изгибом образцов необходимо определять время до появления трещин высокопрочных сталей и других сплавов, но не до полного их разрушения. Это связано с тем, что образующиеся при коррозии под напряжением трещины изменяют распределение напряжений в образце. Если при постоянной нагрузке напряжение на дне трещины увеличивается по мере ее проникновения вглубь и образец через некоторый промежуток времени разрушается, то в заневоленном изгибом образце при небольшом запасе упругой энергии развитие коррозионной трещины может приостановиться.

При создании растягивающих напряжений приложением постоянной нагрузки время развития трещин вследствие коррозии под напряжением на первом этапе (инкубационный период) для большинства сплавов гораздо больше, чем на втором и третьем этапах, и составляет

Таблица 7

Соотношение инкубационного периода, периода развития трещины и лавинного разрушения

Материал	Раствор	Напряжение, МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	Инкубацион- ный период, мин	Время, мин		Источник
				развитие трещин	лавино- образного разруше- ния	
1X18H9T	42% MgCl <sub>2</sub> , 150°С	337 (33,7)	200	6	—	[121]
МА-2	0,05% NaCl	160 (16)	1300	51	1,1	[91]
	0,5 % NaCl	160 (16)	220	27	0,8	[91]
	1,5 % NaCl	150 (15)	150	10	0,5	[91]
	3,5 % NaCl	160 (16)	9,5	1,8	0,1	[91]
	3,5 % NaCl	150 (15)	38	2,7	0,2	[91]

более 80% от общего времени развития трещины (табл. 7).

Для стали 2Х13 в индустриальной атмосфере инкубационный период составляет 80—90% времени до растрескивания образцов [120]. Эти данные указывают на то, что при создании растягивающих напряжений приложением постоянной нагрузки также целесообразно определять время до появления трещин как высокопрочных сталей, так и других сплавов.

При определении склонности сплава к коррозионному растрескиванию обычно образцы испытывают при одном значении растягивающего напряжения, создаваемого приложением постоянной нагрузки или заданной деформацией, чаще всего при  $0,9 \sigma_{0,2}$ . Однако время до растрескивания, полученное при одной величине растягивающих напряжений, не является полной количественной характеристикой склонности сплава к коррозионному растрескиванию. Если два сплава при растягивающем напряжении  $\sigma$  в определенной коррозионной среде обнаруживают коррозионное растрескивание через промежуток времени  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , причем  $\tau_1 > \tau_2$ , то при другом растягивающем напряжении время до растрескивания второго сплава ( $\tau_2$ ) может оказаться больше, чем первого ( $\tau_1$ ).

Исследователи [119, 122] предлагают оценивать склонность сплавов к коррозионному растрескиванию несколькими показателями: средним временем до растрескивания, количеством разрушившихся образцов (%), наклоном кривой *количество разрушившихся образцов — продолжительность испытания* и т. п. Однако и эти показатели недостаточно характеризуют склонность сплава к коррозионному растрескиванию, так как они определяются при одном напряжении.

Полная характеристика поведения сплава при коррозии под напряжением может быть получена снятием кривых коррозионного растрескивания — зависимости времени до растрескивания от величины извне приложенных напряжений.

#### РАБОТА КОРРОЗИОННОГО ЭЛЕМЕНТА

Fe — Fe (напряженное)

При приложении растягивающих напряжений электродный потенциал сталей смещается в отрицательную сторону. Большой интерес представляет установленный

А. В. Рябченковым с сотрудниками [47, 81] факт более сильного разблагораживания электродного потенциала стали при приложении растягивающих напряжений на дне концентратора по сравнению с его бортом: разность электродных потенциалов на этих участках в разбавленном растворе соляной кислоты с добавкой 1,75% перекиси водорода может достигать 200 мВ. Таким образом, дно концентратора напряжения служит анодом, а остальная поверхность — катодом.

Изучение этими авторами работы макроэлементов ненапряженная сталь — напряженная сталь [Fe—Fe (напряженное)] показало, что напряженный металл работает в качестве анода, а ненапряженный — в качестве катода. Разработанная А. В. Рябченковым с сотрудниками методика микроэлектрохимического исследования коррозии металлов под напряжением позволила установить электрохимическую неоднородность между телом и границей зерна стали. Было установлено, что при приложении растягивающих напряжений электродный потенциал границ зерен стали ЭИ69 в разбавленном растворе соляной кислоты с добавкой 1,75% перекиси водорода становится более отрицательным по сравнению с телом зерна. Более сильное разблагораживание концентраторов напряжений по сравнению с остальной поверхностью напряженного образца позволило предположить, что развитие трещин при коррозии под напряжением связано главным образом с работой коррозионного элемента *концентратор напряжения — остальная поверхность*. Предполагалось, что чем больше сила тока этого коррозионного элемента, тем меньше время до растрескивания.

Для определения наличия прямой связи между указанными параметрами изучали влияние величины растягивающих напряжений и состава коррозионной среды на силу тока пары Fe—Fe (напряженное) и сопротивление высокопрочной стали коррозионному растрескиванию.

В работе [90] установлено, что напряженный образец из высокопрочной стали в паре Fe—Fe (напряженное) работает в качестве анода, причем увеличение растягивающих напряжений приводит к увеличению силы тока. Образование коррозионной трещины на напряженном образце сопровождается резким увеличением силы тока.

На рис. 13 приведено изменение силы тока пары Fe—Fe (напряженное) для стали ВКС-1 во времени при рас-

тягивающем напряжении  $1350 \text{ МН/м}^2$  ( $135 \text{ кгс/мм}^2$ ) в различных средах. В указанных средах напряженный образец работает в качестве анода. Наибольшая сила тока пары наблюдается в растворе надсерникоислого аммония, наименьшая в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой  $30 \text{ кг/м}^3$  хлористого натрия. В 20%-ном растворе

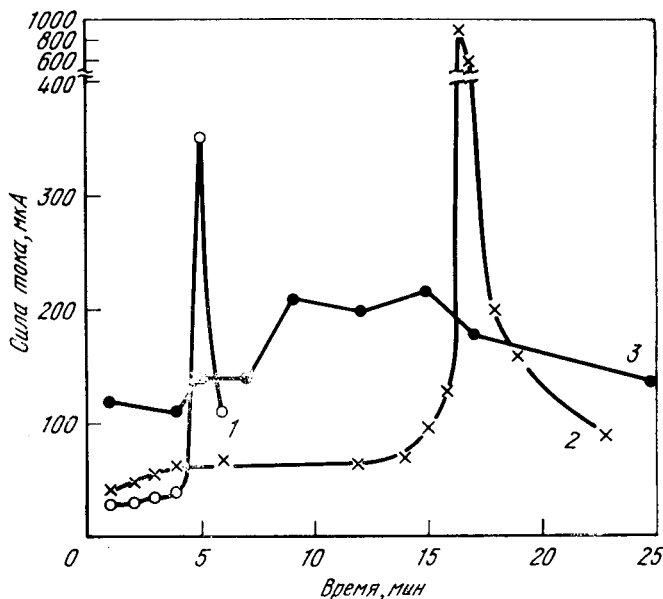
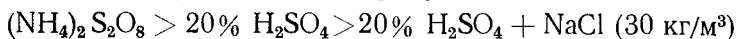


Рис. 13. Влияние состава среды на силу тока пары Fe—Fe (напряженное) стали ВКС-1: 1 — 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$  ( $30 \text{ кг/м}^3$ ); 2 — 20%-ная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 3 —  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ( $100 \text{ кг/м}^3$ )

серной кислоты сила тока пары до момента появления трещин больше, чем в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой хлористого натрия.

Таким образом, сила тока пары Fe—Fe (напряженное) для высокопрочной стали ВКС-1 (до момента появления трещин) уменьшается в ряду



Наблюдаемое уменьшение силы тока пары при введении хлористого натрия в раствор серной кислоты связано с адсорбцией анионов хлора на поверхности стали и увеличением за этот счет анодной и катодной поляризации. Время до появления трещин на напряженной стали

ВКС-1 в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой хлористого натрия наименьшее — 5 мин; в 20%-ном растворе серной кислоты трещина появляется через 16 мин, а в растворе надсернистого аммония трещин нет.

В работах [90, 123] также показано, что сопротивление высокопрочной стали в растворе серной кислоты с добавкой хлоридов меньше, чем без добавки, а в растворе надсернистого аммония коррозионного растрескивания не обнаруживается.

Полученные экспериментальные данные показывают, что в некоторых коррозионных средах отсутствует прямая связь между силой тока пары Fe—Fe (напряженное) и сопротивлением коррозионному растрескиванию высокопрочных сталей. Поэтому объяснить наблюдающиеся закономерности коррозионного растрескивания только работой коррозионного элемента Fe—Fe (напряженное) не представляется возможным.

#### УРАВНЕНИЕ КРИВОЙ КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ

Для выяснения механизма коррозионного растрескивания большое значение имеет установление функциональной зависимости времени до появления трещин от величины растягивающих напряжений.

Лисснер [124], исходя из основного уравнения химической кинетики, считает, что скорость развития трещины при коррозии под напряжением ( $v$ ) описывается уравнением

$$v = k_1 e^{-\frac{Q}{RT}},$$

где  $k_1$  — константа;

$Q$  — энергия активации процесса развития трещины.

Константа  $k_1$  в свою очередь зависит от напряжения ( $\sigma$ ):  $k_1 = k\sigma$ .

Скорость развития трещины ( $v$ ) обратно пропорциональна времени до растрескивания ( $\tau$ ). С учетом этого

$v = 1/\tau = k\sigma e^{-\frac{Q}{RT}}$ . При логарифмировании этого уравнения получаем

$$\ln \sigma = \frac{Q}{RT} - \ln k - \ln \tau. \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что с увеличением растягивающих напряжений ( $\sigma$ ) время до растрескивания ( $\tau$ ) уменьшается.

При изображении зависимости  $\tau$  от  $\sigma$  в логарифмических координатах  $\lg\sigma$ — $\lg\tau$  должна быть линейная зависимость.

Однако в действительности, как показывают исследования Паркинса [56], И. Г. Подгорного [63], Г. Л. Шварц [1], Л. А. Гликмана [61] и др. при изображении экспериментальных данных в логарифмических координатах  $\lg\sigma$ — $\lg\tau$  не получается прямолинейной зависимости. Во всех случаях на кривых коррозионного растрескивания наблюдается излом.

По мнению Лиснера [124], наличие излома на кривой коррозионного растрескивания связано с изменением энергии активации процесса коррозионного растрескивания; при напряжениях выше точки излома коррозионное растрескивание сопровождается пластической деформацией, ниже излома — она отсутствует.

Л. А. Гликман [61] также считает, что излом кривой коррозионного растрескивания в координатах  $\lg\sigma$ — $\lg\tau$  имеет физический смысл и связан с изменением характера разрушения. По мнению Л. А. Гликмана, кривая коррозионного растрескивания описывается уравнением  $\sigma^n\tau = k$ , где  $\sigma$  — растрескивающее напряжение;  $\tau$  — время до растрескивания.

Показатель  $n$  в точке излома изменяется с изменением механизма коррозионного растрескивания.

А. В. Рябченков и В. М. Никифорова [118], исходя из формы кривой коррозионного растрескивания в полулогарифмических координатах, считают, что зависимость времени до растрескивания ( $t$ ) от величины растягивающих напряжений ( $\sigma$ ) описывается уравнением

$$10^{\sigma-\sigma_k} = \left(\frac{t_k}{t}\right)^k,$$

где  $\sigma_k$  и  $t_k$  — координаты излома кривой коррозионного растрескивания в полулогарифмических координатах.

Эти авторы, как и Л. А. Гликман, исходят из того, что показатель  $k$  на разных участках кривой имеет различное значение.

Аналогичные уравнения кривой коррозионного растрескивания предлагали другие исследователи [3]. Так,

для нержавеющей стали с 17,8% Cr и 11,16% Ni при коррозии под напряжением в растворе хлористого магния зависимость времени до растрескивания ( $\tau$ ) от величины растягивающих напряжений ( $\sigma$ ) описывается уравнением  $\lg \tau = 4,4 \div 0,11 \sigma$ .

Эта зависимость выполняется, однако, лишь при напряжениях до 280 МН/м<sup>2</sup> (28 кгс/мм<sup>2</sup>).

Аэби [125] предложил эмпирическое уравнение кривой коррозионного растрескивания, по которому

$$\lg \tau = \frac{A}{\sigma} + B,$$

где  $A$  и  $B$  — константы.

Это уравнение оказалось непригодным для больших напряжений. Таким образом, приведенные эмпирические уравнения кривых коррозионного растрескивания удовлетворительно описывают зависимость  $\tau$  от  $\sigma$  только лишь для определенных интервалов  $\sigma$ .

При установлении функциональной зависимости времени до растрескивания от величины приложенных растягивающих напряжений извне были положены в основу следующие положения [90].

1. Приложенные растягивающие напряжения распределяются неравномерно: они могут концентрироваться по границам зерен, скоплениям дислокаций, местам избирательной коррозии и т. п.

2. Скорость коррозии стали при приложении растягивающих напряжений увеличивается, причем это увеличение происходит также неравномерно: наиболее интенсивно скорость коррозии увеличивается в местах концентрации напряжений.

3. Возможность образования коррозионной трещины при данном растягивающем напряжении определяется соотношением скоростей коррозии в месте концентрации напряжения ( $v_1$ ) и на остальной поверхности ( $v_2$ ). Коррозионная трещина может образоваться только в том случае, когда  $v_1 > v_2$ . Чем больше разница скоростей коррозии ( $v_1 - v_2$ ), тем больше склонность стали к коррозионному растрескиванию. Условия, способствующие уменьшению скорости коррозии  $v_2$  и увеличению  $v_1$ , приводят к повышению склонности стали к коррозионному растрескиванию.

Как было показано выше, скорость коррозии высокопрочной стали с водородной и кислородной деполяриза-

цией при отсутствии значительного катодного диффузионного ограничения линейно увеличивается с ростом растягивающих напряжений в области упругой деформации:

$$v = v_0 + k\sigma, \quad (4)$$

где  $v$  — скорость коррозии при напряжении  $\sigma$  и в отсутствие приложенных растягивающих напряжений;

$k$  — коэффициент.

При неравномерном распределении растягивающих напряжений скорость коррозии стали (рис. 14) в месте концентрации напряжения

$$v_1 = A_1 + k_1 \alpha_k \sigma \quad (4a)$$

и на остальной поверхности

$$v_2 = v_0 + k_2 \sigma, \quad (4б)$$

где  $v_1$  — скорость коррозии стали в месте концентрации напряжений;

$v_2$  — скорость коррозии стали на остальной поверхности;

$A_1$  и  $v_0$  — скорость коррозии в месте концентратора и на остальной поверхности при отсутствии извне приложенных растягивающих напряжений;

$\alpha_k$  — коэффициент концентрации напряжений;

$k_1$  и  $k_2$  — коэффициенты.

Скорость коррозии  $A_1$  в общем случае может быть больше, равна и меньше  $v_0$ .

На величину скорости коррозии  $A_1$  будут оказывать влияние внутренние растягивающие напряжения  $\sigma_{вн}$ . Если в стали к моменту приложения внешних растягивающих напряжений имеется внутреннее растягивающее напряжение  $\sigma_{вн}$ , то  $A_1 = A_0 + k_1 \sigma_{вн}$ , где  $A_0$  — скорость коррозии в месте концентратора напряжений при  $\sigma_{вн} = 0$ .

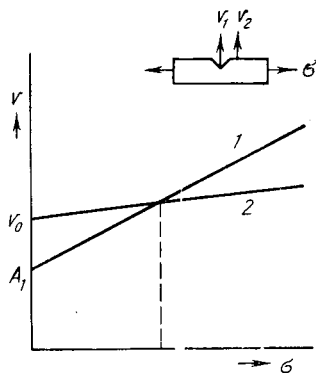


Рис. 14. Влияние напряжений на скорость коррозии (схема): 1 — в концентраторе напряжений; 2 — на остальной поверхности

С учетом этого скорость коррозии в месте концентрации напряжений будет равна

$$v_1 = A_0 + k_1 \sigma_{\text{вн}} + k_1 \alpha_k \sigma. \quad (4в)$$

Глубина коррозионной трещины ( $S$ ) при коррозии под напряжением определяется разностью скоростей коррозии  $v_1$  и  $v_2$  и через промежуток времени  $t$  равна

$$S = (v_1 - v_2) t. \quad (5)$$

Если время  $t$  относить к моменту появления трещины определенной глубины, например видимой трещины, глубина которой, как указывалось выше, составляет  $\sim 100$  мкм, то  $S = S_0$  и  $t = \tau$ .

Тогда

$$S_0 = (v_1 - v_2) \tau. \quad (5а)$$

Подставляя выражения для  $v_1$  и  $v_2$  в уравнение (5а), получаем

$$S_0 = (A_0 + k_1 \sigma_{\text{вн}} + k_1 \alpha_k \sigma - v_0 - k_2 \sigma) \tau$$

или

$$S_0 = [\sigma (k_1 \alpha_k - k_2) - (v_0 - A_0 - k_1 \sigma_{\text{вн}})] \tau.$$

Откуда

$$\frac{S_0}{k_1 \alpha_k - k_2} = \left( \sigma - \frac{v_0 - A_0 - k_1 \sigma_{\text{вн}}}{k_1 \alpha_k - k_2} \right) \tau. \quad (5б)$$

Обозначим

$$\frac{S_0}{k_1 \alpha_k - k_2} = K \text{ и } \frac{v_0 - A_0 - k_1 \sigma_{\text{вн}}}{k_1 \alpha_k - k_2} = \sigma_{\text{кр}}.$$

Тогда уравнение (5б) принимает вид

$$(\sigma - \sigma_{\text{кр}}) \tau = K, \quad (6)$$

где  $\sigma$  — извне приложенное растягивающее напряжение;  
 $\tau$  — время до растрескивания;

$\sigma_{\text{кр}}$  и  $K$  — константы.

Уравнение (6) описывает зависимость времени до растрескивания от величины приложенных растягивающих напряжений и является уравнением кривой коррозионного растрескивания.

Из выведенного уравнения кривой коррозионного растрескивания следует:

1. С увеличением извне приложенных растягивающих напряжений время до появления коррозионных трещин уменьшается.

2. Кривая коррозионного растрескивания в координатах  $\sigma$ — $\tau$  представляет собой гиперболу, смещенную по оси  $\sigma$  на величину  $\sigma_{кр}$ .

3. При извне приложенном растягивающем напряжении  $\sigma$ , равном  $\sigma_{кр}$ , скорости коррозии  $v_1 = v_2$  и трещины не образуются; при  $\sigma < \sigma_{кр}$  коррозионного растрескивания также не происходит, так как при этом  $v_1 < v_2$ .

Таким образом,  $\sigma_{кр}$  — это максимальное извне приложенное растягивающее напряжение, ниже которого не обнаруживается коррозионного растрескивания. Оно является, следовательно, критическим или пороговым напряжением или пределом длительной коррозионной прочности. Чем больше величина  $\sigma_{кр}$ , тем выше сопротивление стали коррозионному растрескиванию.

4. Величина критического напряжения  $\sigma_{кр}$  не зависит от способа обнаружения и, следовательно, глубины коррозионной трещины.

В самом деле, пусть  $\tau'$  время образования трещины глубиной  $S'$ , а  $\tau''$  — время образования трещины глубиной  $S''$ , например, трещины, видимой невооруженным глазом, и трещины, обнаруживаемой с помощью лупы.

Тогда

$$S' = (v_1 - v_2) \tau' \text{ и } S'' = (v_1 - v_2) \tau''.$$

Подставляя выражение для  $v_1$  и  $v_2$ , после преобразования получаем

$$\frac{S'}{[k_1 \alpha_k - k_2]} = \left( \sigma - \frac{v_0 - A_0 - k_1 \sigma_{вн}}{k_1 \alpha_k - k_2} \right) \tau' \quad (7a)$$

$$\frac{S''}{k_1 \alpha_k - k_2} = \left( \sigma - \frac{v_0 - A_0 - k_1 \sigma_{вн}}{k_1 \alpha_k - k_2} \right) \tau'' \quad (7б)$$

Из уравнений (7a) и (7б) следует, что величина критического напряжения не зависит от способа обнаружения и глубины коррозионной трещины и равна

$$\sigma_{кр} = \frac{v_0 - A_0 - k_1 \sigma_{вн}}{k_1 \alpha_k - k_2}.$$

5. С увеличением внутренних растягивающих напряжений ( $\sigma_{вн}$ ), неравномерности распределения приложенных растягивающих напряжений ( $\alpha_k$ ), скорости коррозии

в месте концентрации напряжения ( $A_0$ ) критическое напряжение уменьшается.

Все условия, способствующие уменьшению скорости коррозии менее напряженных участков (образование защитных фазовых, адсорбционных пленок и т. п.), также приводят к уменьшению критического напряжения.

6. В общем случае критическое напряжение может быть:

$$\sigma_{кр} > 0 \text{ при } v_0 > A_0 + k_1 \sigma_{вн},$$

$$\sigma_{кр} = 0 \text{ при } v_0 = A_0 + k_1 \sigma_{вн},$$

$$\sigma_{кр} < 0 \text{ при } v_0 < A_0 + k_1 \sigma_{вн}.$$

Отрицательное значение  $\sigma_{кр}$  может быть связано с большим внутренним напряжением  $\sigma_{вн}$  или с большой скоростью коррозии в концентраторе напряжений ( $A_0 > v_0$ ).

Такой случай, например, может наблюдаться, когда сплав склонен к межкристаллитной коррозии и трещины, образующиеся при коррозии под напряжением, идут по границам зерен.

7. Физический смысл константы  $K$ .

После преобразования уравнение кривой коррозионного растрескивания имеет вид

$$\sigma = \sigma_{кр} + K \frac{1}{\tau}. \quad (8)$$

При дифференцировании уравнения (8) по  $\sigma$  получаем

$$\frac{d \left( \frac{1}{\tau} \right)}{d \sigma} = \frac{1}{K}.$$

Отсюда следует, что константа  $K$  характеризует степень увеличения скорости распространения трещины ( $1/\tau$ ) при повышении растягивающих напряжений ( $\sigma$ ). Чем больше  $K$ , тем в меньшей степени увеличивается скорость распространения трещины с ростом растягивающих напряжений.

8. При дифференцировании уравнений (4а) и (4б) по  $\sigma$  получаем

$$\frac{d v_1}{d \sigma} = k_1 \alpha_k \text{ и } \frac{d v_2}{d \sigma} = k_2.$$

Таким образом,  $k_1 a_k$  и  $k_2$  являются мерой увеличения скорости коррозии в концентраторе и на остальной поверхности стали при увеличении извне приложенных растягивающих напряжений.

Чем больше коэффициент концентрации напряжения ( $a_k$ ) и разность ( $k_1 a_k - k_2$ ), тем меньше константа  $K$ .

9. Константы  $\sigma_{кр}$  и  $K$  определяют положение и ход кривой коррозионного растрескивания и, следовательно, являются количественной характеристикой сопротивления высокопрочной стали коррозионному растрескиванию.

При выводе уравнения кривой коррозионного растрескивания было принято, что к моменту приложения растягивающих напряжений в металле уже имеется концентратор напряжений. Если же к моменту приложения растягивающих напряжений в металле отсутствует концентратор, то он может образоваться в результате локальной коррозии. В этом случае в процесс развития трещины при коррозии под напряжением входит также и период образования концентратора напряжений за счет локальной коррозии. Легко показать, что и в этом случае зависимость времени до появления трещины  $\tau$  от величины растягивающих напряжений ( $\sigma$ ) также описывается выведенным уравнением кривой коррозионного растрескивания ( $\sigma - \sigma_{кр}$ ) $\tau = K$ ; время до появления трещин при этом складывается из времени образования концентратора напряжений и времени развития трещины до определенной глубины под воздействием коррозии под напряжением. Время образования концентратора напряжений определяется электрохимической неоднородностью металла и мало зависит от величины растягивающих напряжений [59, с. 104—118].

Таким образом, если исходить из развиваемых представлений о механизме коррозионного растрескивания, то для высокопрочных сталей имеется критическое или пороговое напряжение или предел длительной коррозионной прочности ( $\sigma_{кр}$ ), величина которой определяется:

составом коррозионной среды; химическим и фазовым составом стали; неравномерностью распределения растягивающих напряжений и характером и величиной внутренних напряжений.

Для определения критического напряжения устанавливают время до появления трещин образцов высоко-

прочных сталей при различных растягивающих напряжениях (в упругой области) в коррозионной среде.

Критическое напряжение ( $\sigma_{кр}$ ) рассчитывают по формуле

$$\sigma_{кр} = \frac{\sigma_2 \tau_2 - \sigma_1 \tau_1}{\tau_2 - \tau_1}, \quad (9)$$

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — растягивающие напряжения;  
 $\tau_1$  и  $\tau_2$  — время до появления трещин.

При  $\sigma_1 > \sigma_2$   $\tau_2 > \tau_1$ .

При расчете величины критического напряжения в уравнение (9) подставляли значения  $\sigma$  и  $\tau$ , полученные после 3—4 экспериментов с наибольшей разницей во

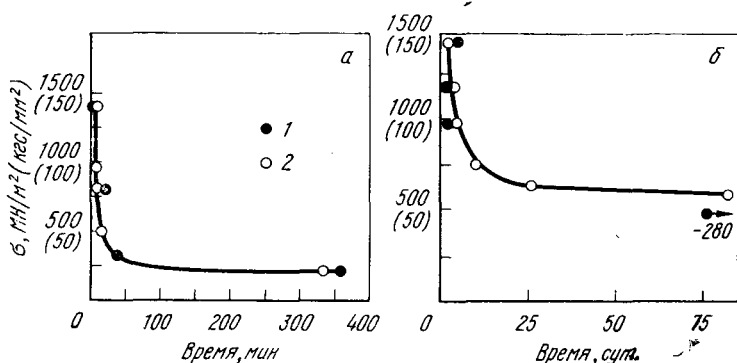


Рис. 15. кривые коррозионного растрескивания сталей в разных средах: а — в 20%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$  (30 кг/м<sup>3</sup>) [1 — экспериментальные значения; 2 — расчетные из уравнения ( $\sigma = 214$ )  $\tau = 4360$   $\text{MN/m}^2 \cdot \text{мин}$  (436 кгс/мм<sup>2</sup>·мин)]; б — в камере 3%  $\text{NaCl}$  [1 — экспериментальные значения; 2 — расчетные из уравнения ( $\sigma = 575$ )  $\tau = 2050$   $\text{MN/m}^2 \cdot \text{сутки}$  (205 кгс/мм<sup>2</sup>·сутки)]

времени до появления трещин ( $\tau_2 - \tau_1$ ). Константу  $K$  рассчитывали по уравнению (6). Результаты испытаний высокопрочных сталей в различных средах и рассчитанные величины  $\sigma_{кр}$  и  $K$  приведены в табл. 8 и на рис. 15.

Во всех средах с уменьшением растягивающих напряжений ( $\sigma$ ) в области упругой деформации время до появления трещин ( $\tau$ ) увеличивается, а зависимость  $\tau$  от  $\sigma$  описывается выведенным уравнением кривой коррозионного растрескивания ( $\sigma - \sigma_{кр}$ ) $\tau = K$ . Это доказывает, что для высокопрочных сталей имеются критические напряжения ( $\sigma_{кр}$ ), ниже которых не происходит коррозионного растрескивания.

## Влияние растягивающих напряжений на время до появления трещин на образцах высокопрочных сталей

Марка стали	Среда	$\sigma$ , МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	Время $\tau$ , мин	$\sigma_{кр}$ , МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	K, МН/м <sup>2</sup> ·мин (кгс/мм <sup>2</sup> ·мин)	$\tau_{расч}$ , мин [по формуле (6)]	$\tau_{расч}$ - $\tau_{эксп}$ , мин
30ХГСНА	20%-ная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +NaCl (30 кг/м <sup>3</sup> )	1450 (145)	3	214	4360	3,6	+0,6
		970 (97)	6	(21,4)	(436)	5,7	-0,3
		810 (81)	8			7,0	-1,0
		324 (32,4)	40			39	-1,0
		227 (22,7)	360			336	-24
ВЛ-1	20%-ная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +NaCl (30 кг/м <sup>3</sup> )	1000 (100)	6,6	300	5000	7,1	+0,5
		800 (80)	8,0	(30)	(500)	10,0	+2,0
		600 (60)	15,0			17,0	+2,0
		500 (50)	26,0			25,0	-1,0
		400 (40)	49,0			50,0	+1,0
ЭИ643	20%-ная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + +NaCl (30 кг/м <sup>3</sup> )	1460 (146)	1,5	465	1630	1,6	+0,1
		975 (97,5)	3,0	(46,5)	(163)	3,2	+0,2
		650 (65)	11,0			9,0	-2,0
		486 (48,6)	70			77	+7,0
		324 (32,4)	1440*			—	—
30ХГСНА	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (500 кг/м <sup>3</sup> ) 85°С	1450 (145)	60	573	56800	65	+5,0
		1200 (120)	95	(57,3)	(5680)	90	-5,0
		1100 (110)	115			108	-7,0
		1000 (100)	135			133	-2,0
		900 (90)	155			173	+18
		800 (80)	235			240	+5,0
	NaOH (650 кг/м <sup>3</sup> ) NaNO <sub>2</sub> (150 кг/м <sup>3</sup> ) 135°С	1300 (130)	25	726	15840	28	+3,0
		1100 (110)	42	(72,6)	(1584)	41	-1,0
		1000 (100)	55			58	+3,0
		900 (90)	85			91	+6,0
40ХГСНА	Камера с разбрызгива- нием 3% NaCl	1450 (145)	3	575	2050**	2,3	-0,7
		1200 (120)	3	(57,5)	(205)	3,3	+0,3
		1000 (100)	3			4,8	+1,8
		600 (60)	79			82	+3,0
		500 (50)	280*			—	—

\* Трещины не обнаружены.

\*\* 2050 МН/м<sup>2</sup>·сутки (205 кгс/мм<sup>2</sup>·сутки).

Обычно экспериментальные данные зависимости времени до растрескивания от величины растягивающих напряжений выражают в логарифмических ( $\lg \sigma - \lg \tau$ ) или полулогарифмических ( $\sigma - \lg \tau$ ) координатах. При таком изображении кривая коррозионного растрескивания имеет излом. Некоторые исследователи придают этому излому физический смысл [61, 124].

Лиссер [124], например, считает, что излом кривой связан с началом пластической деформации. При изоб-

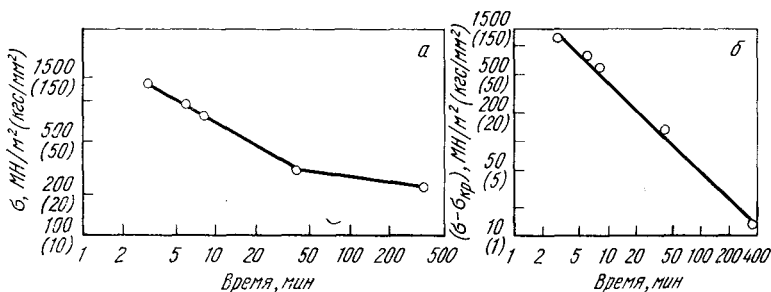


Рис. 16. Кривая коррозионного растрескивания стали 30ХГСА в 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$  (30 кг/м<sup>2</sup>) в координатах:  
 а —  $\lg \sigma - \lg \tau$ ; б —  $\lg (\sigma - \sigma_{кр}) - \lg \tau$

ражении экспериментальных данных по коррозионному растрескиванию высокопрочных сталей в координатах  $\lg \sigma - \lg \tau$  кривая коррозионного растрескивания также имеет излом (рис. 16,а).

Из рис. 16,а следует, что излом кривой коррозионного растрескивания для стали 30ХГСА лежит при напряжении 324 МН/м<sup>2</sup> (32,4 кгс/мм<sup>2</sup>), а предел текучести для этой стали составляет более 1500 МН/м<sup>2</sup> (150 кгс/мм<sup>2</sup>).

Как следует из уравнения (6), при изображении экспериментальных данных в логарифмических координатах  $\lg (\sigma - \sigma_{кр}) - \lg \tau$  должна получаться прямая без излома, описываемая уравнением  $\lg (\sigma - \sigma_{кр}) = \lg K - \lg \tau$ , которая с осью  $\lg \tau$  образует угол 45°. Экспериментальные данные подтверждают этот вывод (рис. 16,б).

Таким образом, наблюдаемый излом на кривых коррозионного растрескивания в логарифмических координатах  $\lg \sigma - \lg \tau$  не имеет физического смысла и связан с произвольным выбором системы координат.

Для установления пригодности выведенного уравнения кривой коррозионного растрескивания для других

сплавов производили математическую обработку экспериментальных данных, полученных различными исследователями.

На рис. 17 приведены экспериментальные данные В. В. Скорчеллетти и В. А. Титовой [126] по коррозионному растрескиванию образцов  $\alpha$ -латуни (63,5% Cu, 36,4% Zn, 0,07% Fe) толщиной 0,4 мм в аммиаке. Математическая обработка показывает, что экспериментальные данные по коррозионному растрескиванию  $\alpha$ -латуни в аммиаке при полном и частичном погружении удовлетворяют уравнению при полном погружении в аммиак

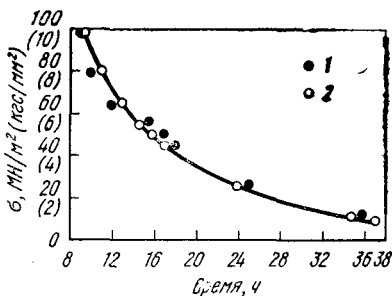


Рис. 17. Кривая коррозионного растрескивания латуни в аммиаке (полное погружение): 1 — экспериментальные значения; 2 — расчетные

$$(\sigma + 23,1) \tau = 1156 \frac{\text{МН}}{\text{м}^2} \cdot \text{ч} \left( 115,6 \frac{\text{кГС}}{\text{мм}^2} \cdot \text{ч} \right);$$

при неполном погружении в аммиак:

$$(\sigma + 4,5) \tau = 603 \frac{\text{МН}}{\text{м}^2} \cdot \text{мин} \left( 60,3 \frac{\text{кГС}}{\text{мм}^2} \cdot \text{мин} \right),$$

Это указывает на то, что для латуни также существует критическое напряжение: при полном погружении в аммиак  $\sigma_{\text{кр}} = -23,1 \text{ МН/м}^2$  ( $-2,31 \text{ кГС/мм}^2$ ), при неполном —  $\sigma_{\text{кр}} = -4,5 \text{ МН/м}^2$  ( $-0,45 \text{ кГС/мм}^2$ ).

Для  $\alpha$ -латуни в аммиаке критическое напряжение меньше нуля. Отрицательное значение критического напряжения получается также при обработке экспериментальных данных Аэби [125] по коррозионному растрескиванию латуни в аммиаке: уравнение кривой коррозионного растрескивания имеет вид  $(\sigma + 4,2) \tau = 5740 \text{ МН/м}^2 \cdot \text{мин}$  ( $574 \text{ кГС/мм}^2 \cdot \text{мин}$ ) и критическое напряжение совсем —  $\sigma_{\text{кр}} = -4,5 \text{ МН/м}^2$  ( $-0,45 \text{ кГС/мм}^2$ ).

Отрицательное значение критического напряжения указывает на наличие больших внутренних напряжений в сплаве и возможность коррозионного растрескивания в отсутствие извне приложенных растягивающих напряжений.

Действительно, в латуни, как известно, обнаруживается коррозионное растрескивание при отсутствии извне приложенных растягивающих напряжений.

В. В. Скорчеллетти и В. А. Титова [126] показали, что образцы, вырезанные из монокристалла латуни (69—72% Cu, остальное Zn), также подвержены коррозионному растрескиванию в аммиаке (табл. 9).

Таблица 9

Влияние растягивающих напряжений на время до растрескивания образцов из монокристалла латуни в растворе аммиака (неполное погружение)

$\sigma$ , МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	Время $\tau$ , ч	$\sigma_{кр}$ , МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	$K$ , МН/м <sup>2</sup> ·ч (кгс/мм <sup>2</sup> ·ч)	$\tau_{расч}$ , ч по формуле (6)	$\tau_{расч}$ — $\tau_{экс}$ , ч
50 (5,0)	0,98	22,3 (2,23)	26,2 (2,62)	0,95	-0,03
48 (4,8)	2,90			—	—
40 (4,0)	1,10			1,47	+0,37
38 (3,8)	1,70			1,64	-0,06
22,8 (2,28)	52,5			52,4	-0,1

Экспериментальные данные по коррозионному растрескиванию образцов, вырезанных из монокристалла латуни, удовлетворяют уравнению  $(\sigma - 22,3)\tau = 26,2$  МН/м<sup>2</sup>·ч (2,62 кгс/мм<sup>2</sup>·ч) и критическое напряжение составляет 22,3 МН/м<sup>2</sup> (2,23 кгс/мм<sup>2</sup>).

Следует отметить, что коррозионное растрескивание монокристалла  $\alpha$ -латуни сопровождается пластической деформацией. При этом образуются скопления дислокаций, являющиеся концентраторами напряжений. На этих участках химический потенциал металла повышается, что и приводит к коррозионному растрескиванию.

Математическая обработка экспериментальных данных, полученных различными исследователями, показывает, что выведенному уравнению удовлетворяют данные по коррозионному растрескиванию алюминиевого сплава В-95 при переменном погружении в 3%-ный раствор хлористого натрия [53, с. 269—276], магниевое сплава МА2-1 в атмосфере индустриального района и сплава МА3 в 0,5-м. растворе хлористого натрия с добавкой 0,05-м. бихромата калия [58, 53, с. 269—276].

Экспериментальные данные по коррозионному растрескиванию стали 25 в 50%-ном растворе азотнокислого

аммония при 85°C, полученные Г. Л. Шварц [1], соответствуют уравнению  $(\sigma - 321,5)\tau = 1600 \text{ МН/м}^2 \cdot \text{ч}$  (160 кгс/мм<sup>2</sup>·ч); данные, полученные И. И. Василенко [57], по коррозионному растрескиванию стали У8 (закалка с низким отпуском) в 0,5%-ном растворе азотной кислоты с добавкой 1,5 кг/м<sup>3</sup> тиомочевины при напряжениях в области упругой деформации (табл. 10) удовлетворяют уравнению  $(\sigma - 820)\tau = 4800 \text{ МН/м}^2 \cdot \text{мин}$  (480 кгс/мм<sup>2</sup> × мин).

Нержавеющие стали подвержены коррозионному растрескиванию в растворах хлоридов, перегретом паре, щелочных растворах при повышенных температурах и т. п. [86].

Математическая обработка экспериментальных данных В. П. Сидорова и А. В. Рябченкова [87] по коррозионному растрескиванию нержавеющей сталей ЭИ257, ЭИ724, 1Х18Н9Т в 3%-ном растворе едкого натра с добавкой 0,15% хлористого натрия при температуре 330°C показывает, что они удовлетворяют уравнениям для стали ЭИ257:

$$(\sigma - 216)\tau = 10560 \frac{\text{МН}}{\text{м}^2} \cdot \text{мин} \left( 1056 \frac{\text{кгс}}{\text{мм}^2} \cdot \text{мин} \right),$$

для стали ЭИ724:

$$(\sigma - 199)\tau = 15510 \frac{\text{МН}}{\text{м}^2} \cdot \text{ч} \left( 1551 \frac{\text{кгс}}{\text{мм}^2} \cdot \text{ч} \right),$$

для стали 1Х18Н9Т:

$$(\sigma - 233)\tau = 1820 \frac{\text{МН}}{\text{м}^2} \cdot \text{ч} \left( 182 \frac{\text{кгс}}{\text{мм}^2} \cdot \text{ч} \right).$$

Таблица 10

Коррозионное растрескивание ст.У8 в 0,5%-ном растворе  $\text{HNO}_3 + 1,5 \text{ кг/м}^3$  тиомочевины

$\sigma$ , МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	Время $\tau$ , мин	$\sigma_{\text{кр}}$ , МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	$\frac{K}{\text{МН/м}^2} \cdot \text{мин}$ $\left( \frac{\text{кгс}}{\text{мм}^2} \cdot \text{мин} \right)$	$\tau_{\text{расч}}$ , мин по формуле (6)	$\tau_{\text{расч}} - \tau_{\text{экс}}$ , ч
1420 (142)	8	820 (82)	4800 [480]	8	0,0
1130 (113)	12			15,5	+3,5
990 (99)	27,5			28,1	+0,6
850 (85)	160			160	0,0

Таким образом, экспериментальные данные по коррозионному растрескиванию высокопрочных, малоуглеродистых, нержавеющей сталей, медных, алюминиевых и магниевых сплавов удовлетворяют выведенному уравнению кривой коррозионного растрескивания.

Тот факт, что зависимость между главными параметрами коррозионного растрескивания — напряжением и временем до растрескивания — для различных сплавов в различных условиях описывается одним и тем же уравнением (6), указывает на то, что в основе коррозионного растрескивания заложено общее для всех сплавов явление — неравномерное увеличение скорости коррозии при приложении растягивающих напряжений.

## *Глава VII*

### ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СРЕДЫ НА КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ

В работах [58, 90, 110, 113, 123] показано, что высокопрочные стали обнаруживают коррозионное растрескивание в кислых, нейтральных, щелочных растворах и во влажной среде. Высокую склонность к коррозионному растрескиванию сталей, закаленных на мартенсит, в растворах кислот отмечает Н. Д. Нахимов [127].

#### КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ В РАСТВОРАХ КИСЛОТ

В работе [123] исследовали коррозионное растрескивание высокопрочных сталей в растворах кислот. Было установлено, что на сопротивление коррозионному растрескиванию высокопрочных сталей большое влияние оказывают концентрация кислоты и природа анионов.

В табл. 11 приведено влияние концентрации серной, соляной и ортофосфорной кислот на коррозионное растрескивание стали 30ХГСНА (закалка в масло, отпуск при 200°C) и скорость коррозии. Уменьшение концентрации указанных кислот приводит к повышению сопротивления высокопрочной стали коррозионному растрескиванию.

Влияние концентрации кислот на коррозионное растрескивание и скорость коррозии стали 30ХГСНА

Концентрация кислот, %	$\sigma_{кр}$ , МН/М <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	$K$ , МН/М <sup>2</sup> ·мин (кгс/мм <sup>2</sup> ·мин)	Скорость коррозии, г/(М <sup>2</sup> ·ч)
<i>Серная кислота</i>			
20	429 (42,9)	2620 (262)	23,45
10	433 (43,3)	4970 (497)	—
5	460 (46,0)	5120 (512)	—
1	565 (56,5)	6680 (668)	21,0
<i>Соляная кислота</i>			
20	270 (27)	4330 (433)	12,7
10	260 (26)	4650 (465)	—
5	250 (25)	5110 (511)	—
1	455 (45,5)	7770 (777)	3,2
<i>Ортофосфорная</i>			
20	360 (36)	3370 (337)	9,2
10	480 (48)	3550 (355)	—
5	485 (48,5)	4150 (415)	6,0

В отличие от серной, соляной и ортофосфорной кислот 0,2—20%-ные растворы азотной кислоты не вызывают коррозионного растрескивания высокопрочных сталей при напряжениях в области упругой деформации.

В работе [57] также показано, что сталь У8 с мартенситной структурой (закалка с отпуском при 300°C) не обнаруживает коррозионного растрескивания в 0,5%-ном растворе азотной кислоты при напряжениях в области упругой деформации.

Помимо концентрации кислот на сопротивление высокопрочной стали оказывает большое влияние природа анионов. Сопоставление поведения

стали 30ХГСНА при коррозии под напряжением в растворе серной 1 и соляной кислоты 2 (рис. 18) показывает, что сопротивление коррозионному растрескиванию в соляной кислоте значительно ниже, чем в серной. Однако скорость коррозии стали в серной кислоте значительно больше, чем в соляной.

Меньшее сопротивление стали коррозионному растрескиванию в соляной кислоте, чем в серной, может быть связано с влиянием поверхностно активных анионов хлора.

Действительно, введение хлоридов в раствор серной кислоты приводит к понижению сопротивления высокопрочной стали коррозионному растрескиванию (рис. 19).

Как указывалось выше, при введении анионов хлора в раствор серной кислоты они адсорбируются на поверх-

ности стали, вытесняя анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , в результате чего катодный и особенно анодный процесс затрудняется, а скорость коррозии ненапряженной стали уменьшается.

С приложением растягивающих напряжений при неоднородной упругой деформации растянутые области стали заряжаются отрицательно, а сжатые — положительно. При неравномерном распределении растягивающих напряжений в упругой области участки поверхности

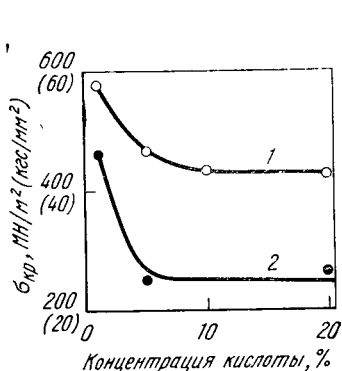


Рис. 18. Влияние концентрации кислот на коррозионное растрескивание стали 30ХГСНА

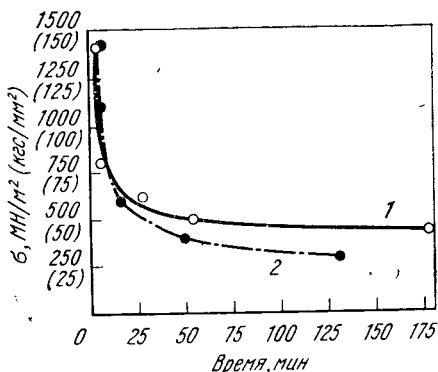


Рис. 19. Влияние анионов хлора на коррозионное растрескивание стали 30ХГСНА: 1 — в 20%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 — то же +  $\text{NaCl}$  ( $30 \text{ кг/м}^3$ )

с большей деформацией заряжаются более отрицательно. Такими участками будут места концентрации напряжений. Более сильное смещение заряда поверхности стали в местах концентрации напряжений в отрицательную сторону вызывает более сильное торможение адсорбции анионов хлора на этих участках, чем на остальной поверхности. В результате этого разность скоростей коррозии в месте концентрации напряжений ( $v_1$ ) и на остальной поверхности стали ( $v_2$ ) увеличивается, что и определяет более низкое сопротивление стали коррозионному растрескиванию в растворе серной кислоты, содержащем анионы хлора.

Представляет большой интерес установить влияние анионов на коррозионное растрескивание высокопрочных сталей в кислой среде, которые не уменьшают, как это наблюдается в случае анионов хлора, а увеличивают скорость коррозии ненапряженной стали. К таким анионам относятся анионы  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ .

В табл. 12 приведено влияние добавок азотнокислого натрия и надсернокислого аммония в 20%-ный раствор серной кислоты на коррозионное растрескивание стали ЭИ643 (закалка в масле, отпуск при 250°C, 2 ч) и скорость коррозии той же стали в ненапряженном состоянии.

Таблица 12

Влияние анионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  на коррозионное растрескивание стали ЭИ643 в кислой среде (растягивающее напряжение 1450 МН/м<sup>2</sup> (145 кгс/мм<sup>2</sup>))

Состав раствора	Время до появления трещин, мин	Скорость коррозии, г/(м <sup>2</sup> ·ч)
20%-ная $\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . .	8	15,4
20%-ная $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaNO}_3$ , кг/м <sup>3</sup> :		
0,1 . . . . .	6	17,9
1,0 . . . . .	6	20,5
10 . . . . .	180*	84,1
25 . . . . .	180*	163
100 . . . . .	180*	609
20%-ная $\text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , кг/м <sup>3</sup> :		
1,0 . . . . .	10	23,7
10,0 . . . . .	91	55,7
25,0 . . . . .	180*	109
100 . . . . .	180*	441
$\text{HNO}_3$ , %:		
0,2 . . . . .	180*	20,05
1,0 . . . . .	180*	147
5,0 . . . . .	180*	579
10,0 . . . . .	180*	950
20,0 . . . . .	180*	1464

\* Трещины не обнаружены.

Введение в 20%-ный раствор серной кислоты азотнокислого натрия и надсернокислого аммония приводит к увеличению скорости коррозии и уменьшению склонности стали к коррозионному растрескиванию.

Следует отметить, что высокопрочные стали 30ХГСНА и ВЛ-1 также не обнаруживают коррозионного растрескивания в растворе для размерного травления конструкционных сталей, состоящего из 30%-ной азотной кислоты с добавкой надсернокислого аммония и щавелевой кислоты.

Увеличение скорости коррозии ненапряженной стали может оказывать влияние на характер коррозионного разрушения при коррозии под напряжением.

Нетрудно видеть, что если  $v_1$  — скорость коррозии в месте концентрации напряжения,  $v_2$  — скорость коррозии на остальной поверхности,  $v_0$  — скорость коррозии в отсутствие растягивающих напряжений, то «размытость» трещин определяется отношением  $(v_1 - v_2)/v_0$ . При достаточно малом соотношении  $(v_1 - v_2)/v_0$  трещины не возникают, а образуется неравномерная коррозия.

Однако объяснить влияние анионов  $\text{NO}_3^-$  на коррозионное растрескивание стали только увеличением скорости коррозии не представляется возможным.

Сравнение склонности стали ЭИ643 к коррозионному растрескиванию в серной и азотной кислотах при одной и той же скорости коррозии показывает, что в серной кислоте сталь обнаруживает гораздо большую склонность к коррозионному растрескиванию, чем в азотной кислоте. Так, если в 20%-ном растворе серной и 0,2%-ном растворе азотной кислот скорость коррозии стали практически одинакова, то время до появления трещин при напряжении  $1450 \text{ МН/м}^2$  ( $145 \text{ кгс/мм}^2$ ) в серной кислоте составляет 8 мин, а в азотной кислоте трещины не появляются через 180 мин.

Полученный результат позволяет утверждать, что влияние анионов  $\text{NO}_3^-$  на коррозионное растрескивание стали связано не только с увеличением скорости коррозии.

В соответствии с представлениями, развиваемыми Я. М. Колотыркиным с сотрудниками [22, 23], влияние анионов, в том числе и анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , на процесс коррозии связано с их адсорбцией на поверхности стали. В отличие от анионов  $\text{Cl}^-$  анионы  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  не замедляют, а ускоряют процесс коррозии ненапряженной стали.

При приложении растягивающих напряжений адсорбция анионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  в местах концентрации напряжений затрудняется в большей степени, чем на остальной поверхности. Это приводит к уменьшению разности скоростей коррозии  $v_1 - v_2$  и повышению сопротивления стали коррозионному растрескиванию.

Таким образом, в отличие от анионов  $\text{Cl}^-$ , вызывающих понижение сопротивления стали коррозионному рас-

трескиванию, анионы  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  повышают сопротивление стали коррозионному растрескиванию.

При наблюдении за развитием трещин при коррозии под напряжением в растворах кислот (серная, соляная, серная с добавкой хлористого натрия) было установлено, что они зарождаются в большинстве случаев у краев образца. Некоторые трещины возникают в середине и не доходят до краев. Момент образования трещин всегда сопровождается усилением выделения водорода из трещины.

Для выявления характера трещин образцы стали 30ХГСНА (закалка в масле, отпуск при  $200^\circ\text{C}$ ) при на-



Рис. 20. Трещины, образующиеся при коррозии под напряжением стали 30ХГСНА в 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$  (30 кг/м<sup>3</sup>).  $\times 500$

пряжении  $1450 \text{ MN/m}^2$  ( $145 \text{ кгс/мм}^2$ ) выдерживали в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой  $30 \text{ кг/м}^3$  хлористого натрия до появления первой видимой трещины, после чего напряжение снимали и изготовляли микрошлиф. Травление шлифа производили в растворе состава: 1 г пикриновой кислоты, 5 мл соляной кислоты, 95 мл этилового спирта.

Микроисследования показали, что коррозионные трещины идут по границам зерен бывшего аустенита (рис. 20).

Тинер [175], исследуя коррозионное растрескивание высокопрочной стали типа 4340, нашел, что в растворе хлористого натрия при  $\text{pH}=1,5$  разрушение инициируется на локальных анодных участках и трещина распространяется также по границам зерен бывшего аустенита.

Следует отметить, что при коррозии под напряжением с водородной деполяризацией на растрескивание высокопрочных сталей может оказывать влияние наводороживание. Авторы работ [5, 46, 59, с. 149—153; 119—131; 66] считают, что при коррозии под напряжением с водородной деполяризацией происходит водородное, а не коррозионное растрескивание. При этом указывается, что выдержка стали в кислом растворе вызывает наводороживание и связанное с этим охрупчивание.

Для определения механизма разрушения (коррозионное или водородное) используют также метод электрохимической поляризации.

Ботт и Фелпс [53, с. 277—283] считают, что уменьшение времени до растрескивания при катодной поляризации и увеличение при анодной свидетельствует о водородном растрескивании стали. Если время до растрескивания напряженной стали

при катодной поляризации увеличивается, а при анодной уменьшается, то происходит только коррозионное растрескивание. В том случае, когда при увеличении плотности катодного тока время до растрескивания сначала увеличивается, а затем уменьшается, указывает на переход от коррозионного к водородному растрескиванию стали.

Изучение влияния катодной и анодной поляризации на время до растрескивания напряженной высокопрочной стали ВКС-1 (закалка в масле, отпуск при  $260^\circ\text{C}$ ) показало (рис. 21), что при катодной поляризации в 20%-ном растворе серной

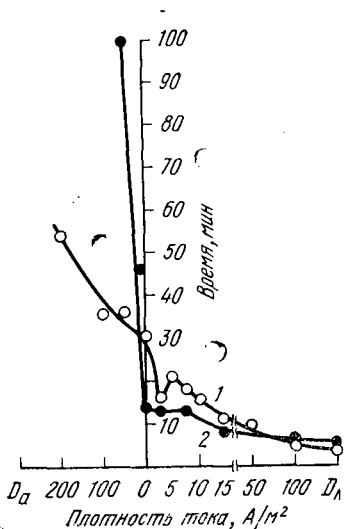


Рис. 21. Влияние катодной и анодной поляризации на коррозионное растрескивание стали ВКС-1 при напряжении  $600 \text{ MN}/\text{m}^2$  ( $60 \text{ кгс}/\text{мм}^2$ ) в 20%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1) и 20%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$  ( $30 \text{ кг}/\text{м}^3$ ) (2)

кислоты с увеличением плотности тока до  $5 \text{ A/m}^2$  время до растрескивания сначала уменьшается, а затем увеличивается; при дальнейшем увеличении плотности тока время до растрескивания уменьшается. При анодной поляризации увеличение плотности тока приводит к повышению времени до растрескивания.

В работе [5] указывается, что при анодной поляризации напряженной высокопрочной стали в 0,1-н. соляной кислоте при потенциале больше  $-250 \text{ мВ}$  время до растрескивания уменьшается.

Наличие на кривой (рис. 21) *время до растрескивания* — плотность катодного тока в 20%-ном растворе серной кислоты участка, на котором с увеличением плотности тока время до появления трещин уменьшается (низкие плотности тока), может быть объяснено подавлением анодных процессов на некоторой части концентраторов напряжений, в результате чего анодные процессы локализуются на небольшом количестве концентраторов напряжений и процесс растрескивания ускоряется [2, 14]. При дальнейшем увеличении плотности тока, когда достигается значительная защита от коррозии, время до растрескивания начинает увеличиваться. Однако это увеличение времени до растрескивания невелико, так как с увеличением плотности тока увеличивается концентрация адсорбированного водорода и все больше проявляется наводороживание стали. При плотностях катодного тока  $>6 \text{ A/m}^2$  происходит водородное растрескивание стали.

В 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой  $30 \text{ кг/м}^3$  хлористого натрия при катодной поляризации с увеличением плотности тока до  $\sim 7,5 \text{ A/m}^2$  время до появления трещин остается постоянным, а при дальнейшем увеличении плотности тока оно уменьшается. При анодной поляризации в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой  $30 \text{ кг/м}^3$  хлористого натрия с увеличением плотности тока время до появления трещин растет более интенсивно, чем в растворе серной кислоты без добавки хлоридов.

В 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой  $30 \text{ кг/м}^3$  хлористого натрия при малой катодной плотности тока также частично подавляются анодные процессы, что должно бы способствовать уменьшению времени до появления трещин. Однако в этом случае за счет смещения заряда поверхности стали в отрицательную сто-

рону при катодной поляризации тормозится адсорбция анионов хлора в местах концентрации напряжений и на остальной поверхности стали. Это способствует увеличению времени до появления трещин. Совместное действие указанных факторов и приводит к тому, что при малых плотностях тока (до  $\sim 7,5 \text{ А/м}^2$ ) время до появления трещин остается практически постоянным. При более высокой плотности тока наступает водородное растрескивание стали и время до появления трещин с увеличением плотности катодного тока уменьшается. Увеличение времени до растрескивания стали при анодной поляризации в 20%-ном растворе серной кислоты происходит, вероятно, за счет увеличения скорости растворения стали. В 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой  $30 \text{ кг/м}^3$  хлористого натрия наряду с увеличением скорости растворения стали при анодной поляризации облегчается адсорбция анионов хлора в местах концентрации напряжений, в результате чего время до появления трещин возрастает более интенсивно, чем в растворе серной кислоты.

Полученные результаты дают основания полагать, что растрескивание высокопрочных сталей при коррозии под напряжением в растворе серной кислоты без добавки и с добавкой хлоридов может быть связано также и с локализацией анодного процесса на узкой области поверхности стали — коррозионным растрескиванием.

Более низкое сопротивление коррозионному растрескиванию высокопрочной стали в растворах соляной кислоты, чем в растворах серной кислоты, не может быть объяснено только наводороживанием стали.

Если предположить, что в растворах серной и соляной кислот высокопрочная сталь при коррозии под напряжением обнаруживает водородное, а не коррозионное растрескивание, то сопротивление растрескиванию должно быть больше в той кислоте, где наводороживание меньше.

В действительности, сопротивление стали растрескиванию в серной кислоте выше, чем в соляной кислоте, а наводороживание стали при травлении в соляной кислоте меньше, чем в серной кислоте, на что указывают Г. В. Карпенко, И. И. Василенко [5], С. А. Балезин [132, 199] и др.

Однако нельзя делать вывода о невозможности водородного растрескивания стали при коррозии под напря-

жением с водородной деполяризацией. Безусловно, атомарный водород, образующийся при коррозии под напряжением, может привести к охрупчиванию стали и влиять на развитие трещины.

Для установления вида растрескивания при коррозии под напряжением—происходит ли коррозионное или водородное растрескивание—необходимо установить функциональную зависимость времени до растрескивания за счет наводороживания от уровня растягивающих напряжений, о чем будет идти речь ниже.

## ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ НА КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ

Влияние ингибиторов на скорость коррозии ненапряженной стали широко освещено в литературе. Однако влияние ингибиторов на коррозионное растрескивание стали освещено недостаточно [31, 90, 132—136].

В работе [31, 134] изучено влияние органических ингибиторов на коррозионное растрескивание стали 30Х с мартенситной структурой в 6-н. растворе серной кислоты (табл. 13).

Таблица 13

Влияние ингибиторов на коррозионное растрескивание стали 30Х [6-н. раствор  $H_2SO_4$ ,  $\sigma = 1200 \text{ MN/m}^2$  (120 кгс/мм<sup>2</sup>)]

Ингибитор	Время до растрескивания, мин	Ингибитор	Время до растрескивания, мин
Без ингибитора	2	ЧМ (Р)	100
Тиомочевина	19	ПБ-5	44
КПИ-2 (монометилоттиомочевина)	55	АГМИБ (алкилгексаметилениминий бромид)	274
КХ-2	15	И-1-А	20
N-фенил-3-оксипиридинийхлорид	70	N - децилпиридинийхлорид	200
ПБ-8/2	4	Цетилпиридинийхлорид	120
БА-6	60	Катапин-А	40
КПИ-1 (N-децил-3-оксипиридинийхлорид)	205	Катапин-К	160
АПБ (алкилпиридинийбромид)	220		

Наиболее сильное тормозящее действие на коррозионное растрескивание стали 30Х оказывают ингибиторы КПИ-1, АПБ, АГМИБ, N-децилпиридинийхлорид и каталин К.

По данным [31], из испытанных ингибиторов только БА-6 тормозит наводороживание без эффективного торможения коррозии стали. Остальные ингибиторы являются стимуляторами наводороживания, особенно

Таблица 14

Влияние органических ингибиторов на коррозионное растрескивание стали 30ХГСНА в растворах серной и соляной кислот [ $\sigma = 1450 \text{ МН/м}^2$  ( $145 \text{ кгс/мм}^2$ )]

Ингибитор	Концентрация ингибитора, кг/м <sup>3</sup>	Время до растрескивания, мин, при травлении в растворах	
		20%-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15%-ной HCl
Без добавок	—	4/5	3/4
Диметиламин	10	7/7,3	—
Диэтиламин	10	5/5,3	—
»	50	5/9	—
Дибутиламин	50	14/45	—
Диметиланилин	50	25/132	—
Диэтиланилин	10	14/19	—
»	110	13/71	—
Гексаметилендиамин	50	8/11	—
Гексаметилентетрамин (уротропин)	10	19/104	—
Гексаметилентетрамин (уротропин)	50	26/323	300/>1400
Бензиламин	50	46/118	16/46
Моноэтанолламин	10	5/7	—
»	50	8/8,3	11/11,5
Триэтанолламин	10	6/14	—
»	50	19/26	—
Тиокарбамид (тиомочевина)	10	9/16	10/18
То же	50	21/29	22/28
Фенилгидразин (солянокислый)	10	6/7,3	—
Хинолин	50	23/94	24/42
Пиридин	50	9/16	—
Хинолин + иодистый калий	50	1600*	—
	16		—

Примечание. В числителе приведены минимальные значения, в знаменателе — средние.

\* Трещины не обнаружены.

АГМИБ и КПИ-2. Действие ингибиторов БА-6 и КПИ-2 на коррозионное растрескивание стали в серной кислоте практически одинаково.

На эффективность действия ингибиторов большое влияние оказывает природа анионов.

В работе [113] изучали влияние органических ингибиторов на коррозионное растрескивание высокопрочной стали 30ХГСНА (закалка в масле, отпуск при 200°C) в растворах серной и соляной кислот (табл. 14).

Введение большинства исследованных аминов в раствор серной кислоты незначительно влияет на сопротивление стали 30ХГСНА коррозионному растрескиванию. Исключение составляет добавка уротропина, а также хинолина с иодистым калием, введение которых в раствор серной кислоты сильно повышает сопротивление стали коррозионному растрескиванию. В растворе соляной кислоты наиболее эффективным оказывается уротропин: при концентрации 50 кг/м<sup>3</sup> большинство образцов не растрескивается даже через 1440 мин и лишь на отдельных образцах трещины появляются через 300 мин.

В настоящее время широкое применение находят такие ингибиторы кислотной коррозии, как ЧМ, ПБ-5, ПБ-8, БА-6 и др. [28, 30, 31, 137] (табл. 15).

Таблица 15

Влияние ингибиторов травления на коррозионное растрескивание стали 30ХГСНА в серной и соляной кислотах [1450 МН/м<sup>2</sup> (145 кгс/мм<sup>2</sup>)]

Ингибитор	Количество ингибитора, кг/м <sup>3</sup>	Время до растрескивания, мин, при травлении в растворах		Ингибитор	Количество ингибитора, кг/м <sup>3</sup>	Время до растрескивания, мин, при травлении в растворах	
		20%-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15%-ной HCl			20%-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15%-ной HCl
ЧМ	1,5	26/36	—	ПБ-8†	50	—	19/58
	10	18/116	—	БА-6	50	20/160	145/>1400
ПБ-5	10	20/64	70/78	И-1-А	50	74/120	15/61
ПБ-8	10	13/50	15/18	Катапин	50	63/72	14/30

Примечание. В числителе приведены минимальные значения, в знаменателе — средние.

Введение в 20%-ный раствор серной кислоты ингибиторов ЧМ, ПБ-5, ПБ-8, БА-6, И-1-А и катапина приводит к некоторому повышению сопротивления стали 30ХГСНА коррозионному растрескиванию. Из числа испытанных

ингибиторов более положительное действие на коррозионное растрескивание стали 30ХГСНА в серной кислоте оказывает БА-6.

Более эффективно действуют указанные ингибиторы при введении их в соляную кислоту. Особенно сильное повышение сопротивления стали 30ХГСНА коррозионному растрескиванию в соляной кислоте наблюдается при введении ингибитора БА-6. В этом случае большинство образцов стали 30ХГСНА при напряжении 1450 МН/м<sup>2</sup> (145 кгс/мм<sup>2</sup>) не обнаруживает коррозионного растрескивания через 1400 мин и лишь отдельные образцы растрескиваются через 145 мин.

Таким образом, из всех испытанных органических ингибиторов лучшие результаты получены при использовании уротропина и ингибитора БА-6

Эффективность действия уротропина и БА-6 в сильной степени зависит от их концентрации, а также от природы и концентрации кислоты (табл. 16).

Сравнение сопротивления стали 30ХГСНА коррозионному растрескиванию в серной и соляной кислотах с до-

Таблица 16

Влияние концентрации уротропина и ингибитора БА-6 на коррозионное растрескивание стали 30ХГСНА в соляной и серной кислотах [ $\sigma = 1450 \text{ МН/м}^2$  (145 кгс/мм<sup>2</sup>)]

Ингибитор	Концентрация ингибитора, кг/м <sup>3</sup>	Время до растрескивания, мин, при травлении в растворах		
		15%-ной HCl	30%-ной HCl	20%-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Уротропин	5	10/50	—	—
	10	20/660	—	19/138
	20	75/740	—	—
	30	150/>1400	20/130	—
	40	330/>1400	—	—
	50	300/>1400	65/80	26/323
	80	—	28/460	—
	100	—	—	98/195
БА-6	5	17/20	4/24	—
	10	—	6/72	—
	20	25/80	14/>1400	—
	30	50/>1400	16/>1400	—
	40	75/>1400	14/>1400	—
	50	145/>1400	412/>1400	20/160

Примечание. В числителе приведены минимальные значения, в знаменателе — средние.

бавкой уротропина и БА-6 показывает, что указанные ингибиторы более эффективны в соляной кислоте.

С увеличением концентрации ингибиторов в растворе соляной кислоты от 5 до 50 кг/м<sup>3</sup> эффективность их действия увеличивается. Если при концентрации уротропина 5 кг/м<sup>3</sup> в 15%-ном растворе соляной кислоты минимальное время до появления трещин составляет 10 мин, то при концентрации 50 кг/м<sup>3</sup> большая часть образцов не растрескивается через 1440 мин и лишь отдельные образцы растрескиваются через 300 мин.

Увеличение концентрации соляной кислоты приводит к значительному уменьшению эффективности действия уротропина и БА-6 на коррозионное растрескивание стали. Если минимальное время до появления трещин на образцах стали 30ХГСНА при напряжении 1450 МН/м<sup>2</sup> (145 кгс/мм<sup>2</sup>) при концентрации уротропина 50 кг/м<sup>3</sup> в 15%-ном растворе соляной кислоты составляет 300 мин, то в 30%-ном растворе соляной кислоты при том же содержании уротропина — 65 мин.

При использовании уротропина в качестве ингибитора наблюдается разброс данных по времени до появления трещин на напряженных стальных образцах при травлении. Детальное исследование причин такого разброса показало, что большое влияние оказывает предварительная выдержка травильного раствора, с увеличением которой время до появления трещин увеличивается (табл. 17).

Введение указанных выше добавок в растворы кислот уменьшает скорость общей коррозии. В связи с этим интересно было выяснить, имеется ли связь между действием добавок (ингибиторов) на скорость общей коррозии и влиянием этих добавок на коррозионное растрескивание высокопрочных сталей. С этой целью определяли скорость коррозии ненапряженной стали 30ХГСНА в растворах серной и соляной кислот с добавками ингибиторов и время до появления трещин в этих растворах при коррозии под напряжением (табл. 18).

Между эффективностью действия ингибитора на скорость общей коррозии и на коррозионное растрескивание отсутствует прямая связь. Аналогичные данные были получены в работе [31].

Влияние исследованных ингибиторов на коррозионное растрескивание высокопрочных сталей не может быть объяснено и наводороживанием стали.

Таблица 17

Влияние времени выдержки раствора соляной кислоты с добавкой уротропина ( $50 \text{ кг/м}^3$ ) на коррозионное растрескивание стали 40ХГСНА [ $\sigma = 1450 \text{ МН/м}^2$  ( $145 \text{ кгс/мм}^2$ )]

Состав раствора	Время выдержки до опыта, ч	Время до растрескивания
5%-ная HCl . . . . .	—	15—20 с
5%-ная HCl+уротропин . . . . .	0	5—25 мин
То же . . . . .	2	48 »
» . . . . .	15	540 »
» . . . . .	24	>2 суток
10%-ная HCl+уротропин . . . . .	24	То же
15%-ная HCl . . . . .	—	30 с
15%-ная HCl+уротропин . . . . .	0	15—40 мин
То же . . . . .	24	> 2 суток*

\* 2 образца из 10 растрескались через 450 мин.

Таблица 18

Влияние ингибиторов на скорость общей коррозии стали 30ХГСНА и время до появления трещин [ $\sigma = 1450 \text{ МН/м}^2$  ( $145 \text{ кгс/мм}^2$ )]

Состав раствора	Скорость коррозии, г/(м <sup>2</sup> ·ч)	Время до появления трещин, мин
15% HCl+ПБ-5 ( $10 \text{ кг/м}^3$ ) . . . . .	0,075	70/78
То же+БА-6 ( $30 \text{ кг/м}^3$ ) . . . . .	0,27	145/>1400
10% HCl+уротропин ( $50 \text{ кг/м}^3$ ) (выдержка 1 сутки) . . . . .	0,90	>1400/>1400
То же (без выдержки) . . . . .	1,14	10/20
15% HCl+As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $1,1 \text{ кг/м}^3$ ) . . . . .	1,29	6/13
То же+уротропин ( $50 \text{ кг/м}^3$ ) . . . . .	1,6	300/>1400
» +тиомочевина ( $50 \text{ кг/м}^3$ ) . . . . .	3,68	22/28
13% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +уротропин ( $50 \text{ кг/м}^3$ ) . . . . .	8,9	70/80

Примечание. В числителе приведены минимальные значения, в знаменателе — средние.

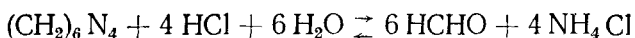
Известно [28], что тиомочевина является стимулятором наводороживания, а диэтиланилин тормозит этот процесс.

Данные по коррозионному растрескиванию стали 30ХГСНА в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой указанных соединений в количестве 10 кг/м<sup>3</sup> показывают, что введение в серную кислоту стимулятора—тиомочевины и ингибитора наводороживания — диэтиланилина в равной степени приводит к некоторому практически одинаковому увеличению времени до появления трещин.

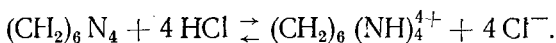
Приведенные в работе [31] экспериментальные данные также показывают, что эффективность действия ингибиторов нельзя связать только с их влиянием на наводороживание стали. Так, в 6-н. растворе серной кислоты с добавкой ингибитора БА-6 или КПИ-2 время до растрескивания напряженной стали 30Х практически одинаково и составляет 60 и 55 мин, хотя БА-6 является ингибитором, а КПИ-2 — стимулятором наводороживания. Введение тиомочевины в 6-н. раствор серной кислоты приводит к увеличению наводороживания, однако время до растрескивания стали 30Х при этом не уменьшается, а увеличивается в ~ 10 раз.

Как было показано выше, введение уротропина в раствор соляной кислоты резко повышает сопротивление стали коррозионному растрескиванию лишь после предварительной выдержки раствора. Следовательно, влияние уротропина обусловлено образованием продуктов его взаимодействия с соляной кислотой.

Взаимодействие уротропина с соляной кислотой может происходить с его частичным или полным разрушением:



или с образованием поликатионов типа



Для установления влияния продуктов взаимодействия уротропина с соляной кислотой на коррозионное растрескивание высокопрочных сталей определяли время до появления трещин на образцах стали 40ХГСНА при напряжении 1450 МН/м<sup>2</sup> (145 кгс/мм<sup>2</sup>) в растворах соляной кислоты с добавкой HCHO и (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub> после предвари-

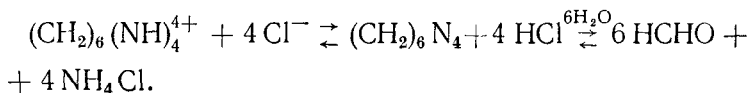
Влияние продуктов взаимодействия HCl с уротропином на коррозионное растрескивание стали 40ХГСНА [ $\sigma = 1450 \text{ МН/м}^2$  ( $145 \text{ кгс/мм}^2$ )]

Состав раствора, кг/м <sup>3</sup>			Время до появления трещин, мин	Состав раствора, кг/м <sup>3</sup>			Время до появления трещин, мин
HCl	HCHO	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub>		HCl	HCHO	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	
50	50	0	5	100	50	50	1440*
100	50	0	5	150	0	50	1400* (2 образца разрушились через 450 мин)
150	50	0	6				
200	50	0	3				
50	0	50	1440*				
100	0	50	1440*	150	50	50	1440*
				200	0	50	170
				200	50	50	1440*

\* Трещины не обнаружены.

тельной выдержки в течение суток. Результаты испытаний приведены в табл. 19.

Добавка в раствор соляной кислоты (50—200 кг/м<sup>3</sup>) формальдегида в количестве 50 кг/м<sup>3</sup> незначительно влияет на коррозионное растрескивание стали 40ХГСНА. Введение в раствор соляной кислоты хлористого аммония также не воздействует на коррозионное растрескивание высокопрочной стали. Это свидетельствует о положительном действии уротропина, которое связано с образованием поликатионов типа (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(NH)<sub>4</sub><sup>4+</sup>. В растворе соляной кислоты с уротропином устанавливается равновесие



Увеличение концентрации соляной кислоты смещает равновесие в сторону образования HCHO, в результате чего уменьшаются концентрация (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(NH)<sub>4</sub><sup>4+</sup> и время до появления трещин. При введении в раствор соляной кислоты с уротропином HCHO равновесие смещается в сторону образования (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(NH)<sub>4</sub><sup>4+</sup>, что увеличивает

время до появления трещин. Наличие поверхностно активных поликатионов типа  $(\text{CH}_2)_6(\text{NH})_4^{4+}$  должно оказывать влияние на электрохимическое поведение стали.

На рис. 22 приведено изменение во времени электродного потенциала стали 30ХГСНА (по отношению к насыщенному каломельному полуэлементу) в 10%-ном растворе соляной кислоты без добавки (1) и с добавкой 50 кг/м<sup>3</sup> уротропина без предварительной выдержки (2) и с выдержкой в течение 3 суток (3), из которого следует:

1. Электродный потенциал стали 30ХГСНА в растворе соляной кислоты без добавок уротропина с течением

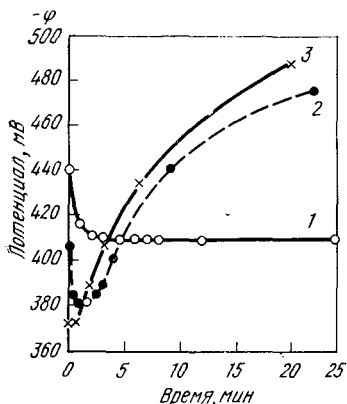


Рис. 22. Изменение электродного потенциала стали 30ХГСНА во времени, ч

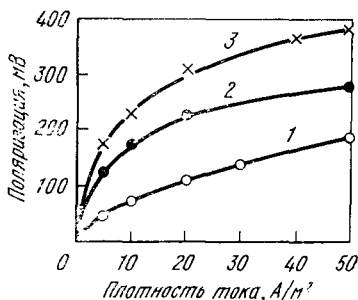


Рис. 23. Катодная поляризация стали 30ХГСНА

времени становится более положительным. Это смещение электродного потенциала в положительную сторону составляет  $\sim 25$  мВ.

2. Введение в раствор соляной кислоты уротропина смещает начальный потенциал стали в положительную сторону; предварительная выдержка раствора соляной кислоты с уротропином увеличивает смещение начального потенциала стали в положительную сторону, что свидетельствует о торможении анодного процесса образующимися поликатионами.

3. В первые моменты времени (в течение  $\sim 1$  ч) электродный потенциал стали в растворе соляной кислоты с уротропином без предварительной выдержки смещается в положительную, а затем в отрицательную сто-

рону. Это смещение электродного потенциала в отрицательную сторону наблюдается в течение суток.

4. В растворе соляной кислоты с уротропином после его предварительной выдержки электродный потенциал стали смещается во времени в отрицательную сторону.

Наблюдаемое смещение во времени электродного потенциала в отрицательную сторону свидетельствует о том, что поликатионы тормозят и катодный процесс.

Поляризационные кривые стали в 10%-ном растворе соляной кислоты без добавки (1) и с добавкой уротропина ( $50 \text{ кг/м}^3$ ) без выдержки (2) и с предварительной выдержкой в течение 3 суток (3) подтверждают (рис. 23) это и показывают, что катодная поляризация стали в 10%-ном растворе соляной кислоты с уротропином ( $50 \text{ кг/м}^3$ ) с предварительной выдержкой гораздо больше, чем в том же растворе без предварительной выдержки и в 10%-ном растворе соляной кислоты без добавки уротропина.

Эффективность действия поверхностно активных поликатионов на коррозионное растрескивание высокопрочных сталей может быть объяснена тем, что при приложении растягивающих напряжений адсорбция поверхностно активных катионов в месте концентрации напряжений облегчается в большей степени, чем на остальных участках. Это приводит к уменьшению разности скоростей коррозии ( $v_1 - v_2$ ), в результате чего склонность стали к коррозионному растрескиванию также уменьшается. Эффективное действие ингибитора БА-6 на коррозионное растрескивание в соляной кислоте также, вероятно, связано с образованием поверхностно активных поликатионов.

Влияние уротропина и БА-6 на коррозионное растрескивание высокопрочных сталей в соляной кислоте более эффективно, чем в серной. Это может быть связано с тем, что в растворе серной кислоты поверхность железа имеет положительный заряд [25, 26] и адсорбция поверхностно активных поликатионов затруднена. В растворе соляной кислоты за счет адсорбции анионов хлора адсорбция поверхностно активных поликатионов усиливается и повышается их эффективность.

При введении анионов хлора в раствор серной кислоты заряд поверхности также становится более отрицательным, в результате чего эффективность действия уротропина повышается (табл. 20). Подобным же образом

следует объяснить усиление эффективности действия хинолина в присутствии иодистого калия в растворе серной кислоты.

Приведенные данные по влиянию состава ингибиторов, природы и концентрации кислот на коррозионное растрескивание и скорость общей коррозии высокопрочных сталей, а также данные по электрохимическому поведению стали позволяют

утверждать, что эффективность действия ингибиторов на коррозионное растрескивание связано в первую очередь с изменением их адсорбции в месте концентрации напряжений и на остальной поверхности. Если при приложении растягивающих напряжений затрудняется адсорбция ингибитора (например, в случае анионов хлора в растворе серной кислоты), то сопротивление стали коррозионному растрескиванию понижается. Когда приложение растягивающих напряжений приводит к усилению адсорбции ингибитора (уротропина и БА-6), сопротивление стали коррозионному растрескиванию повышается.

#### КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ В РАСТВОРАХ НИТРАТОВ

Как показано выше, введение анионов  $\text{NO}_3^-$  в раствор серной кислоты повышает сопротивление высокопрочной стали коррозионному растрескиванию. При достаточно большой концентрации анионов  $\text{NO}_3^-$  в растворе серной кислоты высокопрочная сталь при напряжениях в области упругой деформации не обнаруживает коррозионного растрескивания. В растворах азотной кислоты в таких же условиях высокопрочная сталь также не подвергается коррозионному растрескиванию.

Однако известно, что малоуглеродистые стали в нагретых растворах нитратов подвержены коррозионному

Влияние анионов  $\text{Cl}^-$  на эффективность действия уротропина [сталь 40ХГСНА,  $\sigma = 1450 \text{ МН/м}^2$  (145 кгс/мм<sup>2</sup>)]

Состав раствора	Время до появления трещин, мин
3-н. $\text{H}_2\text{SO}_4$ + уротропин (50 кг/м <sup>3</sup> )	80
То же + $\text{NaCl}$ (30 кг/м <sup>3</sup> )	170
3-н. $\text{HCl}$ + уротропин (50 кг/м <sup>3</sup> )	1440*

\* Трещины не обнаружены.

растрескиванию [1]. Особенно низкое сопротивление коррозионному растрескиванию обнаруживают стали в растворах азотнокислых солей слабых оснований, которые за счет гидролиза имеют слабокислую реакцию. К ним относятся растворы азотнокислого аммония, азотнокислого кальция, а также растворы, содержащие обе эти соли [1, 56, 139].

Склонность малоуглеродистых сталей к коррозионному растрескиванию в растворах указанных нитратов в сильной степени зависит от их концентрации и температуры. С увеличением концентрации нитратов и повышением температуры раствора сопротивление этих сталей коррозионному растрескиванию понижается. По данным Герцога, в растворе азотнокислого кальция и аммония при 30°C коррозионное растрескивание происходит через 4000 ч, при 80°C — через 600 ч, а при 90°C — через 48 ч.

Обычно испытание напряженных сталей проводят в растворе, содержащем 860 кг/м<sup>3</sup> азотнокислого кальция и 30 кг/м<sup>3</sup> азотнокислого аммония, 50%-ном растворе азотнокислого аммония и др.

Высокопрочные стали также подвержены коррозионному растрескиванию в нагретых растворах нитратов [90].

На рис. 24 приведена кривая коррозионного растрескивания стали 30ХГСНА (закалка в масле, отпуск при 200°C) в 50%-ном растворе азотнокислого аммония при 85°C. Математическая обработка показывает, что экспериментальные

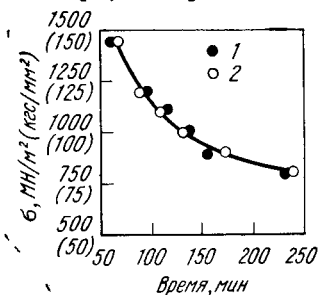


Рис. 24. Кривая коррозионного растрескивания стали 30ХГСНА в растворе азотнокислого аммония: 1 — экспериментальные значения; 2 — расчетные

данные укладываются на гиперболу  $\tau = 5680 \text{ МН/м}^2 \cdot \text{мин}$  ( $5680 \text{ кгс/мм}^2 \cdot \text{мин}$ ) и  $(\sigma - 573) \times \sigma_{\text{кр}}$  для стали 30ХГСНА в этом растворе составляет  $573 \text{ МН/м}^2$  ( $57,3 \text{ кгс/мм}^2$ ).

Микроисследование коррозионных трещин показывает, что они распространяются по границам зерен бывшего аустенита (рис. 25). Понижение температуры раствора азотнокислого аммония приводит к повышению сопротивления высокопрочной стали коррозионному растрескиванию. При комнатной температуре в растворах

азотнокислого аммония различной концентрации высокопрочная сталь не растрескивается.

Сталь У8 при напряжении  $800 \text{ МН/м}^2$  ( $80 \text{ кгс/мм}^2$ ) [57] после закалки и низкого отпуска обнаруживает коррозионное растрескивание в кипящих 50%-ных растворах нитратов калия, натрия, кальция, аммония, цинка, никеля и кобальта.

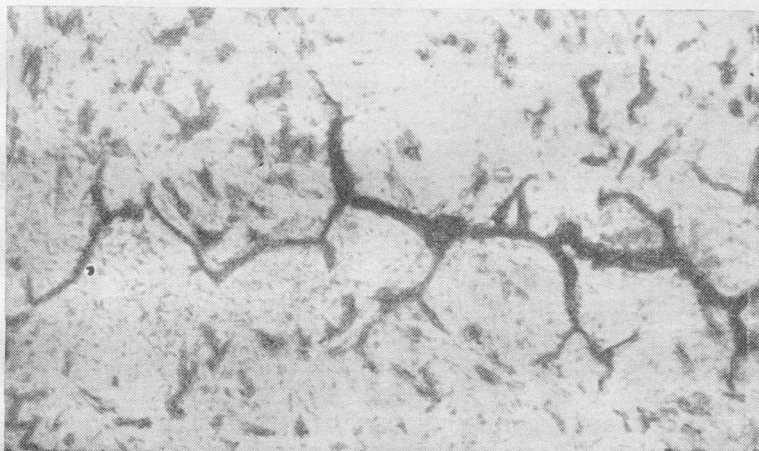
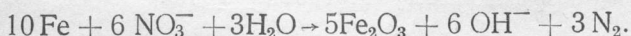


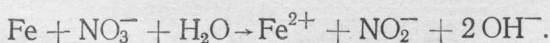
Рис. 25. Трещины, образующиеся при коррозии под напряжением стали 30ХГСА в растворе азотнокислого аммония.  $\times 500$

Наблюдение за состоянием поверхности высокопрочной стали в 50%-ном растворе азотнокислого аммония при  $85^\circ\text{C}$  показывает, что на ней сначала образуется темная тонкая пленка, которая с течением времени утолщается и становится черной. При комнатной температуре такой пленки не наблюдается.

Некоторые исследователи [4] считают, что взаимодействие нитратов с железом идет по схеме



В работах Смяловского с сотрудниками [139] отмечается, что при взаимодействии нитратов с железом образуется гидрат закиси железа и нитриты:



Эванс [14] указывает, что при комнатной температуре при взаимодействии растворов нитратов с железом образующиеся вязкие продукты коррозии состоят из гидратированных соединений двух- и трехвалентного железа. При высоких температурах на поверхности стали в результате взаимодействия с растворами нитратов образуется пленка магнетита, которая в нагретом растворе азотнокислого аммония способствует уменьшению скорости коррозии в несколько раз; при комнатной температуре скорость коррозии в растворе азотнокислого аммония остается практически постоянной.

Процесс взаимодействия стали с раствором азотнокислого аммония и, следовательно, образование на ее поверхности пленки связан с адсорбцией анионов  $\text{NO}_3^-$ . При приложении растягивающих напряжений в области упругой деформации адсорбция анионов  $\text{NO}_3^-$  затрудняется, причем в местах концентрации напряжений это затруднение больше, чем на остальной поверхности. Поэтому на стали в нагретом растворе азотнокислого аммония пленка образуется предпочтительнее на менее напряженных участках по сравнению с участками, где концентрируются растягивающие напряжения, что вызывает в свою очередь увеличение разности скоростей коррозии ( $v_1 - v_2$ ) и понижение сопротивления стали коррозионному растрескиванию. Следует подчеркнуть, что это может происходить не в результате механического разрушения образовавшейся пленки, а вследствие затруднения адсорбции анионов  $\text{NO}_3^-$  и связанного с этим затруднения образования пленки в местах концентрации напряжений.

Таким образом, влияние анионов  $\text{NO}_3^-$  на коррозионное растрескивание сталей при напряжениях в области упругой деформации определяется их адсорбцией и характером продуктов взаимодействия со сталью. Образование защитных пленок на поверхности стали при взаимодействии с растворами нитратов понижает сопротивление стали коррозионному растрескиванию.

#### КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ В РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧЕЙ

На коррозионное растрескивание малоуглеродистых сталей большое влияние оказывают концентрация щелочи и температура раствора [1, 4, 52, 53 с. 296—301, 63,

138, 140]. В кипящих растворах коррозионное растрескивание происходит при 15—40%-ной концентрации едкого натра. В случае более высокой концентрации едкого натра оно начинается при более низкой температуре. В 50%-ном растворе едкого натра коррозионное растрескивание малоуглеродистых сталей может происходить при 50°C. С увеличением концентрации едкого натра при постоянной величине растягивающих напряжений время до растрескивания стали уменьшается [53, с. 296—301].

На коррозионное растрескивание стали в щелочных растворах большое влияние оказывают добавки силиката натрия, азотнокислого натрия, сернокислого натрия, фосфата натрия и др.

Добавки в раствор щелочи перманганата натрия, окиси свинца приводят к уменьшению времени до растрескивания напряженной стали [5].

Высокопрочные стали также подвержены коррозионному растрескиванию в нагретых растворах щелочей [90].

Таблица 21

**Влияние концентрации и температуры раствора NaOH на коррозионное растрескивание стали 30ХГСНА**

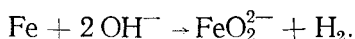
NaOH, кг/м <sup>3</sup>	Температура, °С	Время до появления трещин	NaOH, кг/м <sup>3</sup>	Температура, °С	Время до появления трещин
10—650	20	180 суток*	200	70	9,5 ч
100	70	60 ч*	650	130	1,25 ч
100	105	60 ч*			

\* Трещины не обнаружены.

В табл. 21 приведены экспериментальные данные по коррозионному растрескиванию стали 30ХГСНА (закалка в масле, отпуск при 200°C) в растворах едкого натра при растягивающем напряжении 1450 МН/м<sup>2</sup> (145 кгс/мм<sup>2</sup>). При комнатной температуре сталь 30ХГСНА не обнаруживает коррозионного растрескивания в растворе едкого натра (10—650 кг/м<sup>3</sup>). При 70—105°C и концентрации NaOH 100 кг/м<sup>3</sup> высокопрочная сталь также имеет сравнительно высокое сопротивление коррозионному растрескиванию.

Повышение концентрации едкого натра до 200 кг/м<sup>3</sup> приводит к значительному понижению сопротивления стали коррозионному растрескиванию: в этом растворе при 70°C напряженные образцы растрескиваются через 9,5 ч. Дальнейшее повышение содержания едкого натра и температуры еще больше понижает сопротивление стали коррозионному растрескиванию.

Известно, что в концентрированных растворах едкого натра происходит растворение железа по схеме



По данным [138 и 53, с. 323—333], коррозионное растрескивание стали в нагретых концентрированных растворах щелочи в сильной степени определяется потенциалом, при котором развивается коррозия. Наименьшее сопротивление коррозионному растрескиванию обнаруживает сталь при потенциалах, при которых в растворах едкого натра на поверхности стали образуется пленка Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Следует отметить, что в настоящее время нет единой точки зрения о механизме коррозионного растрескивания стали в концентрированных растворах щелочи при повышенных температурах. Некоторые исследователи [5] утверждают, что стали с мартенситной структурой в концентрированных растворах щелочей подвергаются не коррозионному, а водородному растрескиванию.

Для выяснения механизма растрескивания в щелочах изучали поведение напряженных высокопрочных сталей в концентрированном растворе едкого натра с добавкой окислителя — нитрита натрия. Если растрескивание высокопрочной стали при коррозии под напряжением в концентрированных растворах едкого натра определяется наводороживанием, то введение в раствор едкого натра такого окислителя, как нитрит натрия, затрудняющего наводороживание стали, должно приводить к увеличению времени до растрескивания. В действительности, введение нитрита натрия в количестве 150 кг/м<sup>3</sup> в концентрированный раствор едкого натра (650 кг/м<sup>3</sup>) при 130—135°C не только не увеличивает, а наоборот, уменьшает время до растрескивания. Если при напряжении 1 450 МН/м<sup>2</sup> (145 кгс/мм<sup>2</sup>) в растворе едкого натра время до растрескивания шлифованных образцов стали 30ХГСНА составляет 85 мин, то в растворе едкого натра

с нитритом натрия при том же растягивающем напряжении и температуре раствора — всего лишь 20 мин.

Наблюдаемое уменьшение времени до растрескивания при введении нитрита натрия, возможно, связано с усилением образования на поверхности стали окисной пленки  $Fe_3O_4$  в результате адсорбции ионов  $OH^-$  и  $NO_2^-$ .

В соответствии с развиваемыми представлениями о механизме коррозионного растрескивания увеличение разности скоростей эрозии на дне концентратора и

Рис. 26. Кривая коррозионного растрескивания стали 30ХГСНА в растворе едкого натра с нитритом натрия:  
1 — экспериментальные значения; 2 — расчетные

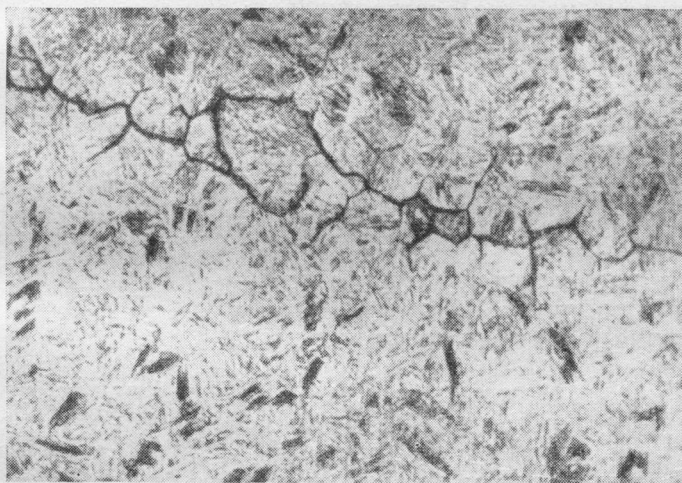
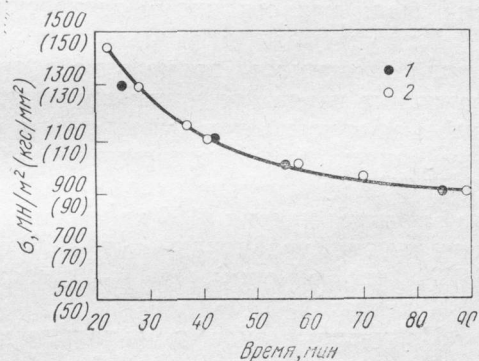


Рис. 27. Трещины, образующиеся при коррозии под напряжением стали 30ХГСНА в растворе едкого натра с нитритом натрия.  $\times 500$

остальной поверхности ( $v_1 - v_2$ ) приводит к понижению сопротивления коррозионному растрескиванию.

Введение нитрита натрия в раствор едкого натра уменьшает скорость коррозии  $v_2$  в результате образования окисной пленки  $Fe_3O_4$ . В месте концентратора при приложении растягивающих напряжений адсорбция анионов  $NO_2^-$  затрудняется, в результате чего на этих участках образуется менее совершенная пленка и скорость коррозии  $v_1$  увеличивается. Разность скоростей ( $v_1 - v_2$ ) также увеличивается и снижается сопротивление стали коррозионному растрескиванию.

Как указывалось выше, при коррозионном растрескивании зависимость времени до появления трещин ( $\tau$ ) от величины извне приложенных растягивающих напряжений ( $\sigma$ ) описывается уравнением (6). Экспериментальные данные по коррозионному растрескиванию стали 30ХГСНА в растворе едкого натра ( $650 \text{ кг/м}^3$ ) с добавкой нитрита натрия ( $150 \text{ кг/м}^3$ ) при  $135^\circ\text{C}$  (рис. 26) удовлетворяют уравнению  $(\sigma - 726)\tau = 15840 \text{ МН/м}^2 \cdot \text{мин}$  ( $1584 \text{ кгс/мм}^2 \cdot \text{мин}$ ), а  $\sigma_{кр}$  составляет  $726 \text{ МН/м}^2$  ( $72,6 \text{ кгс/мм}^2$ ).

Полученные экспериментально данные по растрескиванию высокопрочных сталей в растворе едкого натра с добавкой нитрита натрия удовлетворяют уравнению кривой коррозионного растрескивания; это позволяет предположить, что в указанном растворе происходит коррозионное, а не водородное растрескивание.

Микроисследование коррозионных трещин, образующихся при коррозии под напряжением в растворе едкого натра с нитритом натрия при повышенной температуре, показывает, что они идут по границам зерен бывшего аустенита (рис. 27).

#### КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ ПРИ КОРРОЗИИ С КИСЛОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ

Коррозионное растрескивание высокопрочных сталей при коррозии под напряжением с кислородной депполяризацией изучали в работах [110, 141]. Образцы испытывали при полном погружении в воду без добавок и с добавками перекиси водорода, в растворах хлористого натрия различной концентрации и под тонкой пленкой

влаги — в атмосфере индустриального района, в пресной, тропической и соляной камерах.

Испытание в пресной камере производили с разбрызгиванием водопроводной воды, содержащей, кг/м<sup>3</sup>: 0,0228 Cl<sup>-</sup>, 0,033 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 0,035 Ca<sup>2+</sup>, 0,010 Mg<sup>2+</sup>, при рН воды ~7, температуре 18—25°C и относительной влажности 95—98%.

Напряженные образцы в тропической камере испытывали по режиму: в течение 8 ч каждых суток образцы выдерживали при относительной влажности воздуха 95—98% и 45—50°C, после чего температуру снижали до 18—25°C и при той же относительной влажности выдерживали в течение 12 ч. Затем их сушили продувкой воздуха через камеру (2 ч) и осматривали (2 ч).

В соляной камере образцы испытывали разбрызгиванием 3%-ного раствора хлористого натрия при относительной влажности воздуха в камере 95—98% и 18—25°C.

В табл. 22 приведены результаты испытаний напряженных образцов высокопрочных сталей при погружении в различные среды и во влажной среде.

При полном погружении в водопроводную воду сталь 30ХГСНА с прочностью 1700 МН/м<sup>2</sup> (170 кгс/мм<sup>2</sup>) обнаруживает высокое сопротивление коррозионному растрескиванию: при растягивающем напряжении 1450 МН/м<sup>2</sup> (145 кгс/мм<sup>2</sup>) образцы не растрескиваются в течение 270 суток. Эта сталь также не растрескивается при полном погружении в раствор хлористого натрия различной концентрации (от 0,005 до 3%). На сталях 40ХГСНА и ВКС-1 с прочностью ~2000 МН/м<sup>2</sup> (~200 кгс/мм<sup>2</sup>), в отличие от стали 30ХГСНА, при полном погружении в водопроводную воду возникают трещины через 63 и 90 суток соответственно. В растворе хлористого натрия при полном погружении сталь 40ХГСНА также растрескивается. Изменение концентрации хлористого натрия в широком интервале от 0,005 до 3% незначительно влияет на время до растрескивания напряженных образцов стали 40ХГСНА. Сопротивление коррозионному растрескиванию стали 40ХГСНА при полном погружении в дистиллированную воду намного ниже, чем в водопроводной воде. Это, возможно, связано с тем, что рН дистиллированной воды (рН=5,9) и водопроводной (рН=7,0) различны.

Коррозионное растрескивание высокопрочных сталей при коррозии с кислородной деполяризацией [ $\sigma = 1450 \text{ МН/м}^2$  (145 кгс/мм<sup>2</sup>)]

Состав среды	Время (сутки) до появления трещин на сталях			
	30ХГСНА	ЭИ643*	40ХГСНА	ВКС-1
<i>При полном погружении</i>				
Вода водопроводная (pH =7) . . . . .	>270	—	63	90
То же + 0,005% NaCl . . . . .	>270	—	52	—
» » + 1% NaCl . . . . .	>270	—	42	—
» » + 3% NaCl . . . . .	>270	—	45	—
Вода дистиллированная (pH=5,9) . . . . .	—	—	22	47
То же + 0,1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	—	—	0,12	—
Вода водопроводная + 0,1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . . . . .	—	—	10	—
<i>Под пленкой электролита</i>				
Индустриальная атмосфера . . . . .	110	70	—	—
Пресная камера . . . . .	100	50	16	35
Тропическая » . . . . .	52	31	4	5
Соляная » . . . . .	15	—	3	8

\* Изотермическая закалка; после закалки в масле время до растрескивания в индустриальной атмосфере 60 суток.

Введение 0,1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в водопроводную и дистиллированную воду резко снижает сопротивление высокопрочной стали коррозионному растрескиванию.

При коррозии под напряжением под тонкой пленкой влаги (в атмосфере индустриального района, в пресной, тропической и соляной камерах) высокопрочные стали обнаруживают низкое сопротивление коррозионному растрескиванию.

Наименьшее сопротивление из числа испытанных обнаруживает сталь 40ХГСНА, имеющая прочность более 2000 МН/м<sup>2</sup> (200 кгс/мм<sup>2</sup>).

Приведенные экспериментальные данные показывают, что сопротивление высокопрочных сталей коррозионному растрескиванию под тонкой пленкой влаги гораздо ниже, чем при полном погружении в электролит.

Наблюдаемые закономерности по влиянию состава среды на коррозионное растрескивание высокопрочных сталей находятся в соответствии с развиваемыми представлениями о механизме коррозионного растрескивания высокопрочных сталей.

Чем больше разность скоростей коррозии ( $v_1 - v_2$ ), тем больше склонность высокопрочных сталей к коррозионному растрескиванию. В свою очередь увеличение скорости коррозии стали при приложении растягивающих напряжений зависит от характера катодного процесса [110]. Разность скоростей коррозии  $v_1 - v_2$  также будет зависеть от характера катодного процесса.

При полном погружении в воду и раствор хлористого натрия катодный процесс контролируется преимущественно диффузией кислорода и при приложении растягивающих напряжений скорость коррозии мало изменяется. Это и определяет сравнительно высокое сопротивление высокопрочной стали коррозионному растрескиванию при полном погружении в воду или раствор хлористого натрия.

Следует отметить, что это справедливо только в том случае, когда коррозия стали в напряженном и ненапряженном состояниях идет с кислородной деполяризацией. Если же при приложении растягивающих напряжений электродный потенциал на дне концентратора напряжения разлагается настолько, что на этих участках начинается коррозия с водородной деполяризацией, то сталь может обнаруживать низкое сопротивление коррозионному растрескиванию.

При введении в водопроводную воду перекиси водорода катодное диффузионное ограничение резко уменьшается, а скорость коррозии при приложении растягивающих напряжений увеличивается. Это и определяет понижение сопротивления сталей коррозионному растрескиванию при введении в воду перекиси водорода.

При переходе от коррозии с кислородной деполяризацией в объеме раствора к коррозии под тонкими слоями электролита также происходит уменьшение катодного диффузионного ограничения [38, 42]. Это приводит к понижению сопротивления стали коррозионному растрескиванию. Экспериментальные данные (см. табл. 22) полностью подтверждают этот вывод и показывают, что под тонкой пленкой электролита сталь имеет более низ-

кое сопротивление коррозионному растрескиванию, чем в объеме электролита (при полном погружении).

Микросследования трещин, образующихся при коррозии под напряжением стали под тонкой пленкой влаги показывают, что они распространяются по границам зерен (рис. 28).

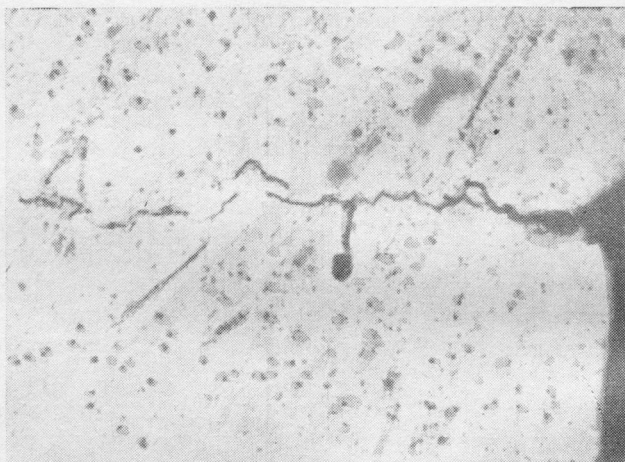


Рис. 28. Трещины, образующиеся при коррозии под напряжением стали ЭИ643 в атмосферных условиях.  $\times 100$

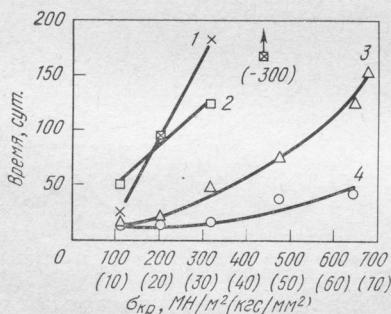


Рис. 29. Зависимость времени до растрескивания во влажной среде от критического напряжения  $\sigma_{кр}$ : 1 — в пресной камере; 2 — в индустриальной атмосфере; 3 — тропической; 4 — в соляной камере

Представляет большой интерес сопоставить результаты испытаний образцов сталей при коррозии под напряжением с кислородной и водородной деполяризацией. В работе [141] с этой целью образцы различных по составу сталей после закалки в масле и отпуска при  $200^{\circ}\text{C}$

в течение 2 ч шлифовали и испытывали в различных средах:

20%-ном растворе серной кислоты с добавкой 30 кг/м<sup>3</sup> хлористого натрия, в индустриальной атмосфере, в пресной, соляной и тропической камерах.

В 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой 30 кг/м<sup>3</sup> хлористого натрия определяли критическое напряжение, в остальных средах время до появления трещин при напряжении 1450 МН/м<sup>2</sup> (145 кгс/мм<sup>2</sup>). Состав исследованных сталей и их твердость приведены в табл. 23.

Таблица 23

Химический состав, %, и твердость сталей разных плавок

Марка стали	Условный номер плавки	C	Mn	Si	Cr	Ni	S	P	Твердость HRC
30ХГСНА	а	0,30	1,25	1,04	1,06	1,58	0,019	0,028	49,5
30ХГСНА	б	0,29	1,10	0,99	1,06	1,52	0,013	0,028	50
30ХГСА	в	0,31	0,90	1,05	0,92	0,14	0,011	0,013	50
30ХГСА	г	0,31	0,94	1,02	0,97	0,24	0,010	0,012	50
30ХГСА	д	0,31	0,91	1,03	0,86	0,10	0,015	0,017	50
40ХН	—	0,39	0,64	0,26	0,53	1,04	0,028	0,040	51

На рис. 29 приведена зависимость времени до появления трещин на напряженных образцах сталей во влажной среде от величины критического напряжения в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой хлористого натрия.

Время до растрескивания сталей во влажной среде увеличивается с повышением критического напряжения. Наименьшее сопротивление коррозионному растрескиванию стали обнаруживают в соляной камере: в этих условиях даже при  $\sigma_{кр} = 650$  МН/м<sup>2</sup> (65 кгс/мм<sup>2</sup>) стали растрескиваются за короткий промежуток времени (~50 суток).

В тропической камере при той же величине критического напряжения время до растрескивания напряженных образцов сталей составляет 125 суток. Наиболее высокое сопротивление коррозионному растрескиванию высокопрочные стали обнаруживают в пресной камере и

атмосфере индустриального района: при  $\sigma_{кр} \geq 450 \text{ МН/м}^2$  ( $45 \text{ кгс/мм}^2$ ) стали не растрескиваются в течение 300 суток.

Таким образом, величина критического напряжения в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой хлористого натрия позволяет произвести оценку сопротивления коррозионному растрескиванию высокопрочной стали во влажной среде.

#### ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СРЕДЫ НА РАЗВИТИЕ ТРЕЩИН

Процесс развития трещин при коррозии под напряжением высокопрочных сталей состоит из трех этапов. На I этапе трещина развивается в результате коррозии под напряжением; на II этапе (после образования видимой трещины) происходит скачкообразное развитие трещины, что указывает на большую роль механического фактора; на III этапе трещина развивается лавинообразно. На всех этапах развития трещины большое влияние оказывает состав среды.

В работе [110] при изучении влияния состава среды на второй этап развития трещины использовали образцы высокопрочных сталей с хрупкой трещиной, идущей по границам зерен бывшего аустенита на глубину  $\sim 0,1 \text{ мм}$ . Такие трещины создавали выдержкой напряженных образцов в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой хлористого натрия. После появления первой видимой трещины, глубина которой составляла 90—110 мкм, напряжение снимали, образцы тщательно промывали в воде и высушивали.

Для испытания отбирали образцы с одной трещиной, которые испытывали при напряжениях, создаваемых изгибом [ $\sigma = 1450 \text{ МН/м}^2$  ( $145 \text{ кгс/мм}^2$ )], в средах, вызывающих и не вызывающих коррозию стали. В процессе испытания определяли время до полного разрушения образцов толщиной 2 мм (табл. 24). Полученные экспериментальные данные, показывают, что развитие трещин на втором этапе может происходить в средах, вызывающих коррозию (водопроводная вода, дистиллированная вода, 3%-ный раствор хлористого натрия), и в некоторых средах [0,5%-ный раствор бихромата калия, раствор углекислого натрия ( $2,5 \text{ кг/м}^3$ ) с добавкой  $1 \text{ кг/м}^3$  бихромата калия], не вызывающих коррозию ненапряженной стали:

в указанных средах напряженные образцы стали ВКС-1 разрушались через 1—2 мин и стали 30ХГСНА — через 30—90 мин. Интересно отметить, что скорость развития трещин на втором этапе в дистиллированной воде больше, чем в водопроводной воде. В растворе хлористого натрия, бихромата калия и водопроводной воде скорость развития трещин практически одинаковая. В растворах моноэтаноламина и триэтаноламина, в которых ненапряженная сталь не корродировала, первоначальные трещины не развивались.

Таблица 24

Влияние состава среды на развитие трещин на втором этапе

Состав среды	Время развития трещин, мин, сталей	
	ВКС-1	30ХГСНА
Вода водопроводная . . . . .	1/2	60/90
» дистиллированная (рН=5,9) . . . . .	1/2	30/35
3% NaCl . . . . .	1/2	60/72
0,5% K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	1/2	60/90
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (2,5 кг/м <sup>3</sup> ) + K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (1 кг/м <sup>3</sup> ) . . . . .	1/2	60/80
<i>Сутки</i>		
Моноэтаноламин (30 кг/м <sup>3</sup> ) . . . . .	360*	360*
Триэтаноламин (30 кг/м <sup>3</sup> ) . . . . .	360*	360*
Эксикатор над СаСl <sub>2</sub> . . . . .	360*	360*
» над водой . . . . .	22/42	46/50
» + НДА . . . . .	43/54	48/59
Керосин ТС-1 . . . . .	360*	360*

Примечание. В числителе приведены минимальные значения, в знаменателе — максимальные.

\* Трещины не обнаружены.

В керосине ТС-1 и в сухой атмосфере развитие первоначальных трещин не наблюдалось в течение года.

Во влажной среде скорость развития трещин во много раз меньше, чем при погружении в воду или раствор хлористого натрия или бихромата калия.

Введение летучего ингибитора нитрита дициклогексиламина (НДА) несколько уменьшает скорость развития трещины во влажной среде.

Сравнение поведения напряженных образцов с пред-

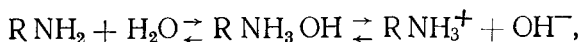
варительной межкристаллитной трещиной и без нее показывают, что одни и те же среды оказывают различное влияние на I (образование трещины за счет коррозии под напряжением) и II (развитие трещины с преимущественным влиянием механического фактора) этапы. Так, при полном погружении в водопроводную воду стали ВКС-1 [ $\sigma = 1450 \text{ МН/м}^2$  ( $145 \text{ кгс/мм}^2$ )] время до появления трещин (I этап) составляет 90 суток, а на II этапе время развития трещины (толщина образца 2 мм) всего 1—2 мин. Под пленкой влаги время I этапа развития трещины также больше, чем на II этапе.

При полном погружении в водопроводную воду скорость образования трещины на I этапе меньше, чем под пленкой влаги, а на II гораздо больше при полном погружении в воду, чем под тонкой пленкой влаги.

Различие в скоростях развития трещины на I и II этапах отчетливо проявляется в растворе бихрома калия ( $1,0 \text{ кг/м}^3$ ) с добавкой углекислого натрия ( $2,5 \text{ кг/м}^3$ ): если (I этап) в указанном растворе на стали ВКС-1 не образуется трещин в течение 360 суток, то разрушение напряженного образца толщиной 2 мм с первоначальной трещиной происходит всего лишь за 1—2 мин.

Тот факт, что трещина может развиваться в средах, вызывающих коррозию (вода, раствор хлористого натрия), и в средах, не вызывающих ее (раствор бихромата калия без добавки и с добавкой углекислого натрия), причем скорости развития трещины в указанных средах близки между собой, позволяет предполагать, что на развитие трещины большое влияние оказывает адсорбция молекул воды. Этим может быть объяснено различие в поведении напряженных образцов с трещиной в растворах, содержащих хроматы, и в растворах моноэтаноламина и триэтаноламина. В 0,5%-ном растворе бихромата калия и растворе бихромата калия ( $1 \text{ кг/м}^3$ ) с добавкой углекислого натрия ( $2,5 \text{ кг/м}^3$ ), так же как и в растворах моноэтаноламина ( $30 \text{ кг/м}^3$ ) и триэтаноламина ( $30 \text{ кг/м}^3$ ), коррозии ненапряженных высокопрочных сталей не происходит. Однако в растворах бихромата калия без добавки и с добавкой углекислого натрия первоначальные межкристаллитные трещины развиваются очень быстро, а в растворе моноэтаноламина и триэтаноламина — не развиваются. Отсутствие коррозии в растворах, содержащих хроматы, связывается с адсорбцией анионов  $\text{CrO}_4^{2-}$

[38]. В растворах моноэтаноламина и триэтаноламина образуются органические катионы по схеме



которые играют большую роль, как это показали электрохимические измерения [142]. При приложении растягивающих напряжений в отсутствие пластической деформации заряд поверхности стали у вершины трещины смещается в отрицательную сторону, адсорбция анионов  $CrO_4^{2-}$  на дне трещины затрудняется, в результате чего доступ полярных молекул воды к вершине трещины облегчается; адсорбция же поверхностно активных катионов, образующихся при взаимодействии моноэтаноламина и триэтаноламина с водой, на дне трещины не затрудняется, а облегчается, в результате чего доступ молекул воды к вершине трещины затрудняется.

Влияние среды на II этап развития трещин при коррозии под напряжением в сильной степени зависит от характера первоначальной трещины. Указанные выше закономерности влияния среды на развитие трещины наблюдаются только в случае межкристаллитной первоначальной трещины, образование которой не сопровождается пластической деформацией. Для определения влияния среды на развитие трещины при наличии пластической деформации в середине рабочей части плоских образцов стали ВКС-1 до термической обработки специальным индентором, изготовленным из инструментальной стали, на приборе Роквелла наносили концентратор длиной  $1+0,15$  мм. После термической обработки (закалка с низким отпуском) образцы закрепляли в специальной установке для получения поверхностных трещин при циклическом консольном изгибе. Трещина при этом развивается по телу зерна, а у ее вершины наблюдается пластическая деформация стали.

В табл. 25 приведены экспериментальные данные по влиянию среды на развитие трещины, полученной на стали ВКС-1 при циклическом консольном изгибе; длина трещины 2,5 мм, глубина 0,9 мм.

При наличии пластической деформации у вершины трещины она развивается в водопроводной воде, растворе бихромата калия и в растворе моноэтаноламина, в котором предварительная хрупкая межкристаллитная трещина не развивается.

Влияние состава среды на развитие трещины, полученной при циклическом изгибе [напряжение 890 МН/м<sup>2</sup> (89 кгс/мм<sup>2</sup>)]

Среда	Время развития трещины, мин	Среда	Время развития трещины, мин
Вода водопроводная .	0,5	Моноэтаноламин	
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (30 кг/м <sup>3</sup> ) . .	1,5	(30 кг/м <sup>3</sup> ) . . . . .	1,5
		Сухая атмосфера . .	10000*

\* Трещины не обнаружены.

Штейгервальд [176] отмечает замедленное разрушение образцов из высокопрочных сталей 4340, Д6-А, Н-11 ( $\sigma_B = 1630 \div 1700$  МН/м<sup>2</sup>) (163—170 кгс/мм<sup>2</sup>) с аналогичными трещинами в дистиллированной воде.

Наблюдаемое различие в поведении напряженных образцов высокопрочной стали с первоначальной межкристаллитной трещиной и трещиной, образование которой сопровождается пластической деформацией, может быть связано с особенностями взаимодействия дислокаций с компонентами раствора.

В соответствии с [101], часть электронов перемещается из сжатой области дислокации к растянутой, образуя электрический диполь. Поэтому наличие в растворе только поверхностно активных катионов или только анионов не может эффективно тормозить адсорбцию молекул воды на поверхности металла и предотвратить развитие первоначальных трещин, образование которых сопровождается пластической деформацией.

## Глава VIII

### ВЛИЯНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ

На сопротивление высокопрочных сталей коррозионному растрескиванию большое влияние оказывают величина и характер внутренних напряжений [143]. В соответствии с развиваемыми представлениями о механизме

коррозионного растрескивания с увеличением внутренних растягивающих напряжений критическое напряжение и, следовательно, сопротивление высокопрочных сталей коррозионному растрескиванию уменьшается [см. уравнение (6)]. Внутренние напряжения в сталях могут возникать в процессе термической и механической обработки. При термической обработке это связано главным образом с образованием фаз различного удельного объема, а также с неодновременностью структурных превращений в разных зонах детали.

В процессе закалки наружные слои детали приобретают мартенситную структуру раньше, чем внутренние, и в какой-то момент слой с мартенситной структурой окружает сердцевину, имеющую аустенитную структуру. Удельный объем аустенита меньше удельного объема мартенсита, в результате этого, когда в сердцевине происходит превращение аустенита в мартенсит, наружный слой мартенсита препятствует увеличению объема сердцевины и в поверхностном слое возникают растягивающие напряжения.

Фазовые превращения обуславливают возникновение больших внутренних напряжений. По данным [144], образование игл мартенсита в аустените сопровождается возникновением внутренних напряжений, достигающих  $1700 \text{ МН/м}^2$  ( $170 \text{ кгс/мм}^2$ ).

В работе [145] указывается, что величина напряжений II рода в закаленной малоуглеродистой стали составляет  $500\text{--}600 \text{ МН/м}^2$  ( $50\text{--}60 \text{ кгс/мм}^2$ ), а в высокоуглеродистой —  $\sim 1600 \text{ МН/м}^2$  ( $\sim 160 \text{ кгс/мм}^2$ ).

Основной причиной, вызывающей внутренние напряжения при механической обработке, является пластическая деформация, нагрев и связанные с этим фазовые превращения в поверхностных слоях [146].

Неравномерная пластическая деформация при механической обработке вызывает различные по величине внутренние напряжения в поверхностном слое.

Особенно большую опасность представляют прижоги, которые могут образовываться в процессе механической обработки деталей, например при шлифовании. Если в процессе механической обработки детали нагреваются и при этом происходит превращение мартенсита в троостит или сорбит, удельные объемы которых меньше удельного объема мартенсита, то в поверхностном слое возникают значительные растягивающие напряжения, превышаю-

щие значения предела текучести, определенного при одноосном растяжении. При наличии прижогов высокопрочные стали подвержены растрескиванию без приложения извне растягивающих напряжений.

На величину и характер остаточных напряжений оказывает также влияние поверхностный наклеп обдувкой дробью и т. п.

Коррозионная трещина всегда начинается с поверхности детали. Поэтому сопротивление коррозионному растрескиванию сталей зависит от состояния поверхности и относительно тонких поверхностных слоев, образованных при термической и механической обработке.

### ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

При исследовании влияния состояния поверхности (обработки) на коррозионное растрескивание образцы высокопрочных сталей после термической обработки шлифовали на плоскошлифовальном станке камнем СМ при скорости 35 м/с и подаче 0,05 мм. Чистота поверхности образцов составляла  $\sim \nabla 7$ . Шлифованные образцы дополнительно подвергали химическому и электрохимическому травлению для снятия поверхностного слоя, механическому полированию, обдувке кварцевым, корундовым и чугунным песком.

Обдувку производили песком грануляцией 0,3—0,5 мм при давлении 490 кПа (5 ат). Чистота обработки поверхности при обдувке песком снижается на 1—2 класса.

Шлифованные образцы полировали в электролите состава, %: 40H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 42H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 4CrO<sub>3</sub>, 14H<sub>2</sub>O при плотности тока  $D_a = 3,7$  кА/м<sup>2</sup> и температуре 90°C в течение 30 мин.

Влияние различных видов обработки на сопротивление высокопрочных сталей коррозионному растрескиванию в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой 30 кг/м<sup>3</sup> хлористого натрия приведено в табл. 26.

После шлифования сталь имеет низкое сопротивление коррозионному растрескиванию. Механическое полирование (после шлифования) еще больше понижает сопротивление стали коррозионному растрескиванию. Наиболее благоприятное влияние на коррозионное растрескивание высокопрочных сталей оказывает обдувка кварцевым и чугунным песком: критическое напряжение стали

Таблица 26

Влияние обработки поверхности на коррозионное растрескивание сталей

Сталь	Термическая обработка	Обработка поверхности	$\sigma_{кр}$ , МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )
30ХГСНА	Закалка в масле, отпуск при 200°С	Шлифование	214 (21,4)
		То же + обдувка SiO <sub>2</sub> » + чугуниным песком	373 (37,3) 440 (44)
ЭИ643	Изотермическая закалка 200—210°С, отпуск при 200—220°С	Шлифование	465 (46,5)
		То же + обдувка SiO <sub>2</sub> » + механическое полирование » + электролитическое полирование	742 (74,2) 298 (29,8) 533 (53,3)
	Закалка на воздухе, отпуск при 200°С	Шлифование То же + обдувка SiO <sub>2</sub> » + механическое полирование	470 (47) 758 (75,8) 139 (13,9)

при испытании в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой хлористого натрия (30 кг/м<sup>3</sup>) повышается на ~ 80%.

Положительное влияние обдувки песком отчетливо проявляется также при коррозии под напряжением с кислородной деполяризацией (табл. 27).

Таблица 27

Влияние обработки поверхности на время до появления трещин в индустриальной атмосфере [ $\sigma=1450$  МН/м<sup>2</sup> (145 кгс/мм<sup>2</sup>)]

Марка стали	Термическая обработка	Обработка поверхности	Время до появления трещин, сутки
30ХГСНА	Закалка в масле, отпуск при 200°С	Шлифование	110
		То же + обдувка SiO <sub>2</sub> » чугуниным песком	>270 >270
ЭИ643	Изотермическая закалка с отпуском	Шлифование	70
		То же + обдувка SiO <sub>2</sub> » чугуниным песком	>270 >270

Электролитическое полирование в отличие от механического повышает сопротивление высокопрочной стали коррозионному растрескиванию. Это, вероятно, связано с удалением неравномерно напряженного поверхностного слоя, возникающего при шлифовании. С этой целью определяли влияние снятия поверхностного слоя химическим способом на склонность стали к коррозионному растрескиванию. Травлением шлифованных образцов в растворе надсернистого аммония ( $100 \text{ кг/м}^3$ ) при комнатной температуре в течение 60 мин снимали слой толщиной  $\sim 36 \text{ мкм}$ . Результаты испытаний показывают, что при этом повышается сопротивление стали коррозионному растрескиванию. Если критическое напряжение для шлифованной стали ЭИ643 (изотермическая закалка с отпуском) в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой хлористого натрия составляет  $465 \text{ МН/м}^2$  ( $46,5 \text{ кгс/мм}^2$ ), то для травленой в растворе надсернистого аммония —  $650 \text{ МН/м}^2$  ( $65 \text{ кгс/мм}^2$ ).

Наблюдаемые закономерности по влиянию состояния поверхности (обработки) на склонность высокопрочных сталей к коррозионному растрескиванию, возможно, связаны с внутренними напряжениями в поверхностном слое, что отмечается в работах [2, 4, 56, 59 с. 7—25; 143].

Можно считать, что внутренние растягивающие напряжения понижают, а сжимающие — повышают сопротивление сплавов коррозионному растрескиванию.

В работе [143] определяли количественную связь между сопротивлением коррозионному растрескиванию высокопрочных сталей и характером и величиной внутренних напряжений. Образцы высокопрочной стали после закалки и отпуска подвергали шлифованию с полированием, обдувкой чугуном, корундовым песком и гидроструйной обработкой. В поверхностном слое всех образцов определяли внутренние напряжения рентгеноструктурным методом наклонной съемки и механическим.

Съемку производили в монохроматизированном  $\text{Fe K}_\alpha$ -излучении с порошковым эталоном вольфрама, нанесенным тонким слоем на исследуемую поверхность образца; это позволило избежать ошибок, связанных с геометрией образца, его установкой или с неточностью юстировки дифрактометра УРС-50И. Внутренние напряжения рассчитывали по смещению дифракционной линии (220) ( $\theta = 72^\circ 30'$ ) исследуемого материала по отно-

шению к положению дифракционной линии (310) эталона ( $\theta = 75^{\circ}30'$ ) по формуле [148]:

$$\sigma_{\text{вн}} = \frac{E}{1 + \mu} \cdot \frac{1}{\sin^2 \psi} \cdot \frac{d_{\psi} - d_1}{d_1},$$

где  $E$  — модуль упругости;

$\mu$  — коэффициент Пуассона;

$\psi$  — угол между нормальными к системе отражающих плоскостей и к поверхности образца;

$d_1, d_{\psi}$  — период кристаллической решетки стали, определенный соответственно при  $\psi = 0$  и  $\psi = 50^{\circ}$ .

Внутренние напряжения определяли в 10—11 точках по длине каждого образца, а распределение остаточных напряжений по глубине образца механическим методом [149]. Снятие поверхностного слоя при определении внутренних напряжений механическим методом производили электролитически в растворе, состоящем из 64%

Таблица 28

Влияние обработки на внутренние напряжения в поверхностном слое и склонность стали 30ХГСНА к коррозионному растрескиванию

Обработка	Внутренние напряжения, МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> ), измеренные методом		Время до появления трещин, сутки [тропическая камера, $\sigma = 1450$ МН/м <sup>2</sup> (145 кгс/мм <sup>2</sup> )]	$\sigma_{\text{кр}}$ , МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> ) (в 20%-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +NaCl (30 кг/м <sup>3</sup> ))
	рентгеновским	механическим (на глубине 10 мкм)		
Шлифование + отпуск 200 °С, 2 ч	+170 ÷ -210 (+17 ÷ -21)	+160 (+16)	9—30 16	280 (28)
	Шлифование	+240 ÷ -70 (+24 ÷ -7)	+120 (+12)	8—30 15
То же + полирование		-20 ÷ -500 (-2 ÷ -50)	+360 (+36)	8—38 15
	» + гидропескоструйная	-650 ÷ -780 (-65 ÷ -78)	-650 (-65)	21—30 24
» + обдувка чугуном песком		-630 ÷ -740 (-63 ÷ -74)	-1100 (-110)	50—100 70
	» корундовым песком	-440 ÷ -730 (-44 ÷ -73)	-1000 (-100)	24—80 66

Примечание. В числителе приведены минимальные и максимальные значения, в знаменателе — средние значения времени до появления трещин; знак + напряжение растяжения, — напряжение сжатия.

метанола, 24% серной кислоты и 12% глицерина при 30—35°C и анодной плотности тока  $D_a = 2 \div 3,5$  кА/м<sup>2</sup>.

Образцы стали 30ХГСНА после определения внутренних напряжений подвергали испытанию в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой хлористого натрия (30 кг/м<sup>3</sup>) и в тропической камере (табл. 28).

В поверхностном слое шлифованных образцов имеются участки с внутренними напряжениями растяжения МН/м<sup>2</sup> (кгс/мм<sup>2</sup>): 170—240 (17—24) и сжатия — 70—210 (7—21).

Отпуск шлифованной высокопрочной стали приводит к некоторому уменьшению напряжений растяжения — с 240 до 170 МН/м<sup>2</sup> (с 24 до 17 кгс/мм<sup>2</sup>). Внутренние напряжения в поверхностном слое шлифованной стали, определенные механическим методом на глубине 10 мкм, имеют положительный знак (напряжение растяжения). В поверхностном слое полированной стали рентгеновским методом выявляются напряжения сжатия, равные 20—500 МН/м<sup>2</sup> (2—50 кгс/мм<sup>2</sup>), механическим методом — растягивающие напряжения, достигающие 360 МН/м<sup>2</sup> (36 кгс/мм<sup>2</sup>). Это указывает на то, что при

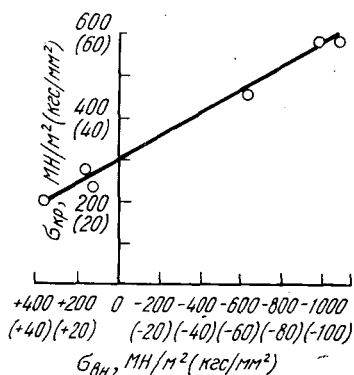


Рис. 30. Влияние внутренних напряжений на сопротивление стали 30ХГСНА коррозионному растрескиванию в 20%-ной  $H_2SO_4 + NaCl$  (30 кг/м<sup>3</sup>)

(65—110 кгс/мм<sup>2</sup>) механическим. С уменьшением внутренних напряжений растяжения и увеличением напряжений сжатия критическое напряжение стали в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой хлористого натрия и время до появления трещин в тропической камере увеличиваются. Зависимость критического напряжения от

механическом полировании образуется очень тонкий слой со сжимающими напряжениями. Разброс величин внутренних напряжений в поверхностном слое полированных образцов больше, чем шлифованных.

Гидропескоструйная обработка, обдувка чугуном и корундовым песком создают в поверхностном слое сжимающие напряжения, достигающие 440—780 МН/м<sup>2</sup> (44—78 кгс/мм<sup>2</sup>) при определении их рентгеновским методом и 650—1100 МН/м<sup>2</sup>

величины внутренних напряжений близка к линейной (рис. 30), что находится в соответствии с развиваемыми представлениями о механизме коррозионного растрескивания.

Действительно, как показано выше, величина критического напряжения выражается уравнением

$$\sigma_{кр} = \frac{v_0 - A_0 - k_1 \sigma_{вн}}{k_1 \alpha_k - k_2},$$

откуда

$$\sigma_{кр} = \frac{B - k_1 \sigma_{вн}}{C}, \quad (10)$$

где

$$C = k_1 \alpha_k - k_2; \quad B = v_0 - A_0.$$

Как видно из уравнения (10), критическое напряжение при уменьшении растягивающих и увеличении сжимающих внутренних напряжений увеличивается, что и подтверждается полученными экспериментальными данными.

#### ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Работами [2, 56, 90] было показано, что на коррозионное растрескивание сплавов большое влияние оказывает пластическая деформация. На сопротивление коррозионному растрескиванию высокопрочных сталей также воздействует пластическая деформация [150].

При установлении влияния пластической деформации на коррозионное растрескивание высокопрочных сталей стандартные разрывные образцы, вырезанные из листа стали 30ХСНА вдоль проката, толщиной 2,5 мм после термической обработки (закалка в масле, отпуск при 200°C в течение 2-х ч) шлифовали на плоскошлифовальном станке до размера (в сечении) 8×2 мм и после травления в растворе надсернистого аммония (100 кг/м<sup>3</sup>) в течение 60 мин подвергали пластической деформации растяжением. Затем вырезали образцы длиной 100 мм так, чтобы максимальная пластическая деформация была посередине образца. Испытание образцов производили в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой хлористого натрия (30 кг/м<sup>3</sup>) (рис. 31).

С увеличением степени пластической деформации до 1,5% сопротивление стали 30ХСНА коррозионному рас-

трескиванию увеличивается; при дальнейшем ее увеличении сопротивление стали коррозионному растрескиванию уменьшается.

Наблюдаемые закономерности по влиянию степени пластической деформации на коррозионное растрескивание высокопрочных сталей, возможно, связаны с изменением величины и характера внутренних напряжений, а также со структурными изменениями.

Я. М. Потак [178] указывает, что небольшая пластическая деформация  $\sim 1\%$  приводит к существенному

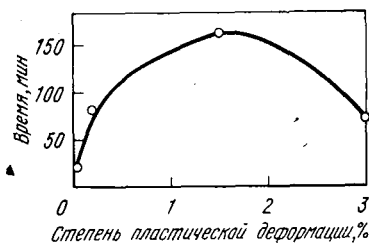


Рис. 31. Влияние пластической деформации на коррозионное растрескивание стали 30ХГСНА при напряжении  $700 \text{ МН/м}^2$  ( $70 \text{ кгс/мм}^2$ )

уменьшению внутренних напряжений. Кроме того, при пластической деформации растяжением  $\sim 2\%$  на поверхности образцов из высокопрочных сталей возникают сжимающие напряжения, повышающие сопротивление стали коррозионному растрескиванию, что и подтверждается экспериментальными данными.

С повышением степени пластической деформации увеличивается ее неравномерность, вследствие чего увеличиваются внутренние напряжения и понижается сопротивление стали коррозионному растрескиванию.

При местной пластической деформации возникают большие растягивающие напряжения, и трещины в этом случае могут образовываться без приложения извне напряжений (рис. 32).

Коттрелл [98, с. 30—58; 152] предложил модель образования зародыша трещины при пластической деформации, сущность которой сводится к следующему: дислокации могут двигаться в двух пересекающихся плоскостях скольжения. У линии пересечения полос скольжения происходит слияние дислокаций — образование раскалывающей дислокации (рис. 33). Это слияние приводит к образованию концентратора напряжений и сопровождается значительным локальным искажением.

Кроме того, пластическая деформация может оказывать существенное влияние на фазовый состав.

В работе [195] указывается, что пластическая деформация мартенсита может приводить к уменьшению или

устранению упорядоченного расположения атомов углерода в кристаллической решетке  $\alpha$ -железа и, следовательно, к потере тетрагональности, к переходу атомов углерода на дефекты, что также вызывает потерю тетрагональности и распад мартенсита с образованием карбидной фазы.

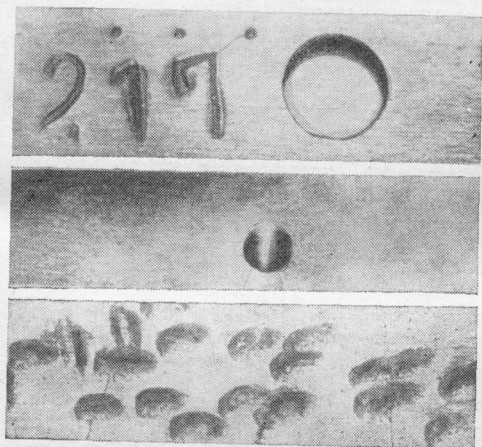


Рис. 32. Коррозионные трещины на образцах с местной пластической деформацией

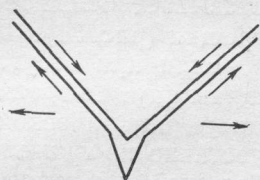


Рис. 33. Возникновение концентратора напряжений по Коттреллу

С. Т. Кишкин [153] считает, что при холодной деформации наблюдается распад мартенсита с выделением карбидов железа. Этот распад происходит преимущественно в местах скопления дислокаций. Выпадение карбидов железа на этих участках приводит к увеличению разницы скоростей коррозии в месте концентрации напряжения ( $v_1$ ) и на остальной поверхности ( $v_2$ ), вследствие чего сопротивление стали коррозионному растрескиванию понижается.

Наблюдаемое понижение сопротивления высокопрочной стали коррозионному растрескиванию при значительной пластической деформации связано с концентрацией растягивающих напряжений в месте скопления дислокаций и предпочтительным распадом мартенсита с выделением карбидов железа на этих участках.

Концентрация напряжений в месте скопления дислокаций зависит от их количества на этих участках. Чем больше число дислокаций около барьера, тем больше концентрация напряжений. На концентрацию дислокаций у барьеров большое влияние оказывает дислокаци-

онная структура. В том случае, если поперечное скольжение дислокаций затруднено, дислокации остаются в первоначальных плоскостях скольжения и образуют плоские скопления. При поперечном скольжении наблюдается ячеистое распределение дислокаций. Вполне естественно, что при ячеистом распределении дислокаций их концентрация в местах пересечения первичных и вторичных полос скольжения будет меньше, чем при плоских скоплениях. Отсюда следует, что сопротивление сплавов к внутрикристаллитному коррозионному растрескиванию при ячеистом распределении дислокаций повышается [154].

Пластическая деформация высокопрочных сталей оказывает большое влияние на характер коррозионных трещин (рис. 34).

Если при отсутствии пластической деформации трещины идут по границам зерен бывшего аустенита, то при малой пластической деформации ( $\sim 2\%$ ) трещина идет частично по границам зерен, частично по зерну, а при большой пластической деформации — по телу зерна (внутрикристаллитные трещины).

При исследовании деформации в микрообъемах поликристаллов при помощи фотоупругих покрытий было экспериментально показано [156], что в области упругих деформаций напряжения концентрируются по границам зерен.

По Зинеру [97], напряжения концентрируются в местах стыка трех зерен (рис. 35). Здесь напряжение растяжения приложено вдоль оси, нормальной к границе зерна (линия  $CD$ ). Эта граница пересекается с другой границей зерна (линия  $AB$ ), вдоль которой напряжение растяжения имеет слагающую напряжения сдвига. Релаксация напряжений сдвига вдоль границы  $AB$  создает чрезвычайно большие напряжения в угле  $ABD$ . Зинер подсчитал, что при диаметре зерна 0,1 мм в местах стыка зерен могут создаваться напряжения, превышающие в 1000 раз напряжение, приложенное к образцу.

Таким образом, при приложении растягивающих напряжений в отсутствие пластической деформации напряжения концентрируются по границам зерен. Отсюда следует, что в этих условиях коррозионные трещины в стали должны идти по границам зерен.

Экспериментальные данные подтверждают это.

При пластической деформации образуется новый кон-

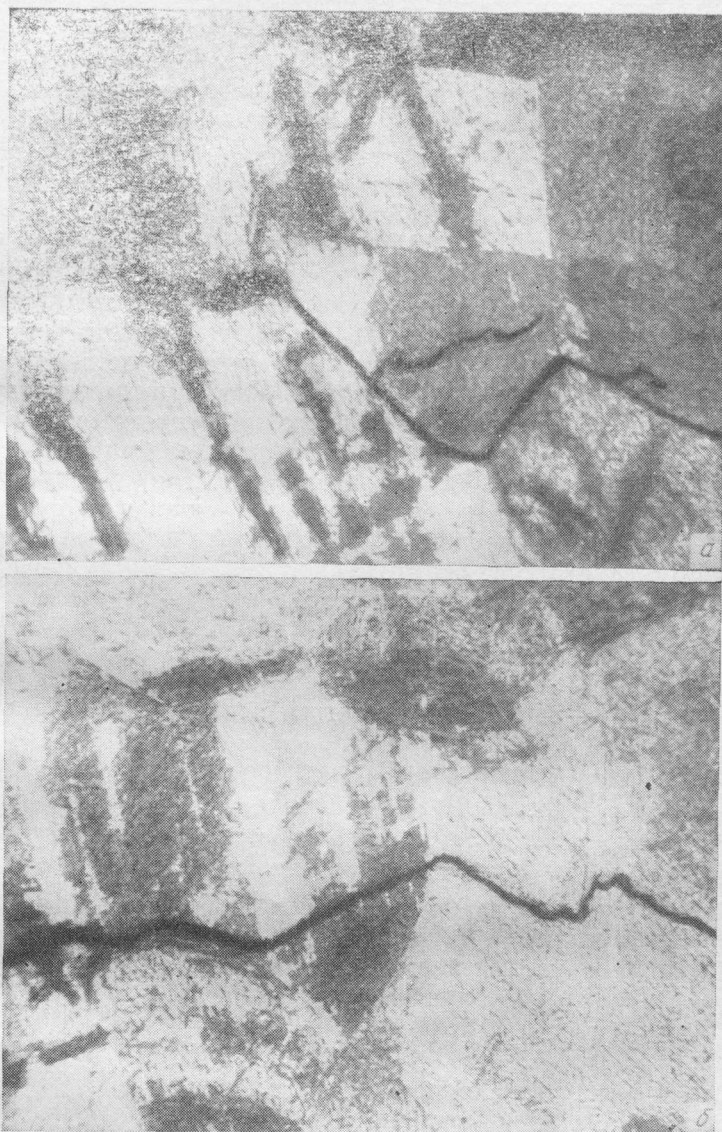


Рис. 34. Влияние пластической деформации на характер коррозионных трещин стали 30XГСНА (закалка с 1200°C в масле, отпуск при 200°C), образующихся в 20%-ном растворе  $H_2SO_4$  с  $NaCl$  (30 кг/м<sup>3</sup>) при  $\sigma = 1450$  МН/м<sup>2</sup> (145 кгс/мм<sup>2</sup>):  
а — 2%-ная деформация; б — 3,6%-ная

центратор напряжений — скопление дислокаций у барьера, причем этот центратор расположен не по границам зерен, а в зерне. Следовательно, у пластически де-

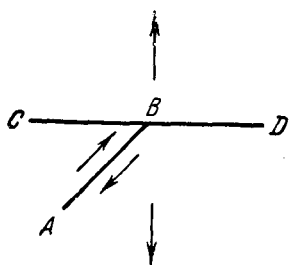


Рис. 35. Возникновение концентратора напряжений по К. Зинеру

формированной растяжением стали в общем случае имеется два центратора напряжений: границы зерна и места скопления дислокаций у барьеров (в зерне). В соответствии с этим при наличии пластической деформации коррозионные трещины могут иметь межкристаллитный, смешанный и внутрикристаллитный характер. Пусть при данном растягивающем напряжении скорость коррозии по границам зерен  $v_r$ , скорость коррозии в месте скопления дислокаций у барьера (на теле зерна)  $v_z$  и  $v_n$  — скорость коррозии на остальной поверхности. Характер коррозионных трещин определяется соотношением скоростей  $v_z$ ,  $v_r$  и  $v_n$ . В общем случае возможны следующие соотношения:

1)  $v_r > v_n$ ,  $v_r \gg v_z$  — межкристаллитные трещины;

2)  $v_z > v_n$ ,  $v_z \gg v_r$  — внутрикристаллитные трещины;

3)  $v_r > v_n$ ,  $v_r \approx v_z$  — трещины идут частично по границам зерен,

частично по телу зерна.

На характер коррозионных трещин при наличии пластической деформации оказывает влияние среда.

Как было показано выше, скорость коррозии высокопрочных сталей ( $v$ ) с кислородной и водородной деполяризацией с увеличением растягивающих напряжений ( $\sigma$ ) увеличивается, причем

$$v = A + k \alpha_k \sigma;$$

где  $A$  — скорость коррозии при  $\sigma = 0$ ;

$\alpha_{kr}$  — коэффициент концентрации напряжений;

$k$  — коэффициент.

Тогда

$$v_r = A_r + k_r \alpha_{kr} \sigma,$$

$$v_z = A_z + k_z \alpha_{kz} \sigma.$$

Коэффициент  $k$ , а также  $A_T$  и  $A_3$  зависят от состава среды. Отсюда следует, что изменение состава коррозионной среды может привести к изменению соотношения скоростей коррозии  $v_T$  и  $v_3$  и тем самым изменять характер коррозионных трещин.

Таким образом, пластическая деформация приводит к изменению сопротивления высокопрочных сталей коррозионному растрескиванию и характера трещин.

С увеличением степени пластической деформации сопротивление стали коррозионному растрескиванию сначала возрастает, а затем понижается. При этом характер коррозионных трещин изменяется от межкристаллитного до внутрикристаллитного. При пластической деформации сопротивление высокопрочных сталей межкристаллитному коррозионному растрескиванию повышается, а внутрикристаллитному — понижается.

## *Глава IX*

# ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ, ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И МЕТОДА ВЫПЛАВКИ НА КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СТАЛИ

Имеющаяся в литературе информация по влиянию легирующих элементов на сопротивление коррозионному растрескиванию относится главным образом к малоуглеродистым сталям. Однако отдельные указания относительно влияния компонентов на коррозионное растрескивание этих сталей не могут быть распространены на высокопрочные стали.

Герцог отмечает, что сталь, содержащая 0,1% С, 2—4% Cr и более 0,8% Al, обладает высоким сопротивлением коррозионному растрескиванию в растворах нитратов и щелочей. Однако эта же сталь с мартенситной структурой склонна к коррозионному растрескиванию.

По данным Гудремона, после отпуска при 300°C, когда сталь имеет структуру низкоотпущенного мартенсита, сопротивление коррозионному растрескиванию низкое;

повышение температуры отпуска до 650°C резко увеличивает сопротивление коррозионному растрескиванию.

Д. Н. Нахимов [127] обнаружил, что плавка хромоникельмолибденовой стали с повышенным содержанием углерода, никеля, хрома и марганца по сравнению с другой плавкой обладала повышенной склонностью к коррозионному растрескиванию.

В работе [157] было показано, что увеличение содержания некоторых легирующих элементов приводит к значительному понижению сопротивления коррозионному растрескиванию сталей с мартенситной структурой. Отмечается [171], что углерод и марганец понижают сопротивление коррозионному растрескиванию мартенситных сталей в морской воде и 3,5%-ном растворе хлористого натрия.

При рассмотрении влияния состава стали на сопротивление коррозионному растрескиванию необходимо иметь в виду, что различные плавки одной и той же высокопрочной стали стандартного состава могут иметь различную склонность к коррозионному растрескиванию. Экспериментальные данные по коррозионному растрескиванию стали 30ХГСНА (закалка в масле, отпуск при 225°C, 2 ч) в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой 30 кг/м<sup>3</sup> хлористого натрия показывают, что время до появления трещин при одном и том же растягивающем напряжении для образцов различных плавки стали может различаться в несколько десятков раз. Поэтому для устранения влияния особенностей различных плавки на сопротивление стали коррозионному растрескиванию легирующие элементы целесообразно вводить в сталь по разливкам на базе одной плавки.

В работе [157] исследовали влияние углерода, марганца, никеля, хрома, кремния, ванадия, молибдена, азота и фосфора на коррозионное растрескивание сталей. Исследуемые стали выплавляли в индукционной электропечи. В качестве шихты применяли армко-железо. Раскисление производилось ферромарганцем и ферросилицием.

Химический состав исследованных сталей приведен в табл. 29.

Слитки сталей ковали на сутунки, прокатывали по стандартной технологии на листы, из которых вырезали образцы вдоль направления прокатки.

## Химический состав сталей, %

Номер		C	Mn	Si	Ni	Cr	S	P
плавки	раз-ливки							
I	1	0,30	0,26	0,38	0,15	Следы	0,029	0,010
	2	0,44	—	—	—	—	—	—
	3	0,57	—	—	—	—	—	—
	4	0,78	—	—	—	—	—	—
II	1	0,28	0,19	0,16	0,16	Следы	0,033	0,020
	2	—	0,68	—	—	—	—	—
	3	—	1,20	—	—	—	—	—
	4	—	1,57	—	—	—	—	—
	5	0,25	1,88	0,15	—	—	—	—
III	1	0,26	0,41	0,14	0,13	0,08	0,029	0,023
	2	—	—	0,70	—	—	—	—
	3	—	—	1,28	—	—	—	—
	4	—	—	1,78	—	—	—	—
IV	1	0,35	0,46	0,27	Следы	0	0,029	0,016
	2	—	—	—	—	0,56	—	—
	3	—	—	—	—	1,28	—	—
	4	—	—	—	—	1,77	—	—
	5	—	—	—	—	2,48	—	—
	6	—	—	—	—	4,30	—	—
V	1	0,33	0,54	0,17	Следы	0,18	0,040	0,016
	2	—	—	—	0,63	—	—	—
	3	—	—	—	1,13	—	—	—
	4	—	—	—	2,04	—	—	—
	5	—	—	—	3,55	—	—	—
	6	—	—	—	5,05	—	—	—

После термической обработки (закалка с отпуском) и шлифования образцы сталей в напряженном состоянии испытывали в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой хлористого натрия (30 кг/м<sup>3</sup>).

## ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДА

Влияние содержания углерода на коррозионное растрескивание изучали на образцах сталей с 0,3—0,78% С после закалки с отпуском при 200—300°C и без отпуска.

Для получения высокой твердости сталь с низким содержанием углерода закаливали в соленой воде.

Результаты испытаний образцов сталей с разным содержанием углерода приведены на рис. 36 и в табл. 30, где даны рассчитанные значения критических напряжений для сталей с различной твердостью.

Полученные данные показывают, что с увеличением коли-

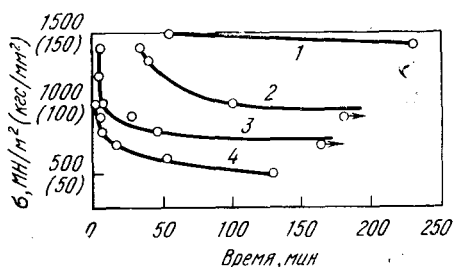


Рис. 36. Влияние углерода, %, на коррозионное растрескивание стали: 1 — 0,3; 2 — 0,44; 3 — 0,57; 4 — 0,78 (отпуск при 250°C)

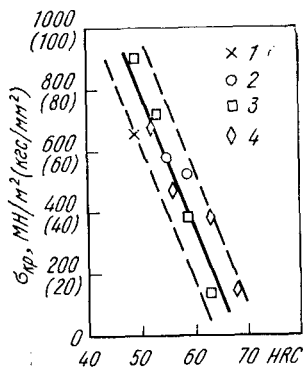


Рис. 37. Зависимость критического напряжения от твердости углеродистой стали с различным содержанием углерода, %: 1 — 0,3; 2 — 0,44; 3 — 0,57; 4 — 0,78

чества углерода в сталях с мартенситной структурой сопротивление коррозионному растрескиванию понижается. Это связано главным образом с изменением внутренних напряжений. Как показано выше, с увеличением растягивающих и уменьшением сжимающих внутренних напряжений сопротивление стали коррозионному растрескиванию понижается.

Таблица 30

Влияние содержания углерода на сопротивление стали коррозионному растрескиванию

Содержание углерода, %	Температура отпуска, °C	Твердость HRC	$\sigma_{кр}$ , МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	Содержание углерода, %	Температура отпуска, °C	Твердость HRC	$\sigma_{кр}$ , МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )
0,30	Без отпуска	49	660 (66)	0,78	200	63	380 (38)
0,44	»	59	527 (52,7)	0,57	250	53	716 (71,6)
0,57	»	63	132 (13,2)	0,78	250	56	473 (47,3)
0,78	»	68	142 (14,2)	0,57	300	49	900 (90)
0,44	200	55	580 (58)	0,78	300	52	680 (68)
0,57	200	59	380 (38)				

Мартенсит представляет собой пересыщенный твердый раствор углерода в  $\alpha$ -Fe. Чем больше углерода в  $\alpha$ -Fe, тем больше внутренние напряжения и тем ниже сопротивление стали коррозионному растрескиванию.

Известно, что твердость углеродистой стали с мартенситной структурой практически зависит лишь от содержания углерода в  $\alpha$ -Fe и обусловлена внутренними напряжениями. Отсюда следует, что повышение твердости стали способствует понижению сопротивления коррозионному растрескиванию (рис. 37).

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что сопротивление коррозионному растрескиванию углеродистых сталей, закаленных на мартенсит, в значительной степени определяется внутренними напряжениями, создаваемыми растворенным углеродом в  $\alpha$ -Fe.

Следует отметить, что влияние углерода на сопротивление коррозионному растрескиванию сталей с мартенситной структурой и малоуглеродистых (мягких) сталей различно. Если с увеличением количества углерода сопротивление стали с мартенситной структурой понижается, то у мягких углеродистых сталей оно повышается.

#### влияние хрома

Хром вводят в конструкционные низколегированные стали для повышения прочности и прокаливаемости; он значительно влияет на многие механические свойства. В стали хром находится в твердом растворе и в виде сложных карбидов типа  $(Fe, Cr)_3C$ ,  $(Fe, Cr)_7C_3$  и т. д. В конструкционных низколегированных сталях в карбиды входит лишь небольшая часть общего содержания хрома.

Влияние легирования хромом на коррозионное растрескивание исследовали на стали, содержащей от 0 до 4,3% Cr при 0,26% C.

Испытанию подвергали образцы после закалки без отпуска и после отпуска при  $300^\circ\text{C}$  в течение 2-ч.

На рис. 38 приведены кривые коррозионного растрескивания стали, отпущенной при  $300^\circ\text{C}$ , с различным содержанием хрома, а в табл. 31 — зависимость критического напряжения стали от количества хрома.

Следовательно, с увеличением содержания хрома сопротивление стали коррозионному растрескиванию пони-

Влияние содержания хрома на сопротивление стали коррозионному растрескиванию

Содержание хрома, %	$\sigma_{кр}$ , МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )		Содержание хрома, %	$\sigma_{кр}$ , МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	
	без отпуска	отпуск при 300° С		без отпуска	отпуск при 300° С
0	282 (28,2)	868 (86,8)	1,77	170 (17,0)	260 (26)
0,56	192 (19,2)	448 (44,8)	2,48	192 (19,2)	311 (31,1)
1,28	169 (16,9)	502 (50,2)	4,30	124 (12,4)	172 (17,2)

жается. Кроме того, влияние хрома на коррозионное растрескивание в сильной степени зависит от температуры отпуска стали: для отпущенной стали относительное влияние хрома на сопротивление коррозионному растрескиванию больше, чем для неотпущенной. Если при увеличении содержания хрома от 0 до 4,3% после отпуска при 300°С критическое напряжение  $\sigma_{кр}$  уменьшается в 5 раз, то для неотпущенной стали — в 2,2 раза.

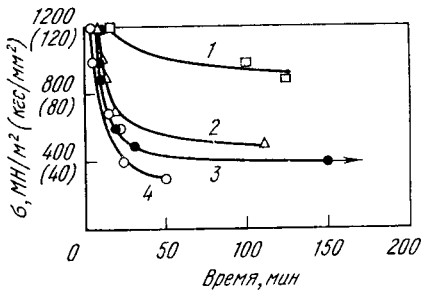


Рис. 38. Кривые коррозионного растрескивания стали с различным содержанием хрома, %: 1 — 0; 2 — 0,56; 3 — 2,48; 4 — 4,3

Влияние хрома на сопротивление коррозионному растрескиванию сталей с мартенситной структурой и малоуглеродистых (мягких) сталей различно. Если для сталей с мартенситной структурой увеличение количества хрома приводит к понижению сопротивления коррозионному растрескиванию, то для малоуглеродистых сталей — к повышению.

#### ВЛИЯНИЕ МАРГАНЦА

При введении в сталь марганца повышается устойчивость аустенита и увеличивается степень его переохлаждения, благодаря чему снижается критическая скорость закалки и возрастает прокаливаемость стали. Влияние марганца на коррозионное растрескивание изучали на

углеродистой стали (0,28% С) с содержанием марганца, %: 0,19; 0,68; 1,20; 1,57 и 1,88.

На рис. 39 приведены кривые коррозионного растрескивания сталей с различным содержанием марганца после закалки и отпуска при 200°C, а в табл. 32 рассчитанные величины критических напряжений. Как видно, с увеличением содержания марганца сопротивление коррозионному растрескиванию высокопрочной стали с мартенситной структурой понижается, а малоуглеродистой стали повышается [172].

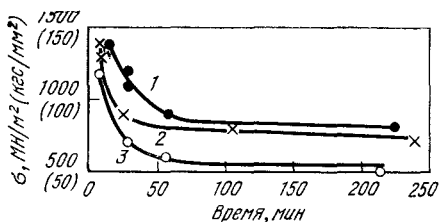


Рис. 39. Кривые коррозионного растрескивания стали с различным содержанием марганца, % (отпуск при 200°C): 1 — 0,68; 2 — 1,57; 3 — 1,88

ВЛИЯНИЕ НИКЕЛЯ

Таблица 32

Влияние содержания марганца на коррозионное растрескивание стали

Содержание марганца, %	Отпуск при °С	$\sigma_{кр}$ , МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	Содержание марганца, %	Отпуск при °С	$\sigma_{кр}$ , МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )
0	Без отпуска	686 (68,6)	0	200	887,5 (88,75)
1,57		556 (55,6)	1,57	200	762 (76,2)
1,88		486 (48,6)	1,57	300	1180 (118)
			1,88	300	840 (84)

Конструкционная сталь, легированная никелем, приобретает ценные свойства: увеличивается ее прокаливаемость и пластичность, снижается хладноломкость и др. Исследование влияния легирования никелем на коррозионное растрескивание проводили на стали с 0,33% С и от менее 0,1% до 5,05% Ni. Испытанию подвергали образцы стали с различным содержанием никеля после закалки без отпуска и с отпуском при 200, 250, 300 и 350°C в течение 2 ч.

На рис. 40 приведена зависимость критического напряжения стали от содержания никеля.

Как следует из хода кривых, с увеличением содержания никеля сопротивление стали коррозионному растрес-

квиванию понижается. Особенно резкое понижение наблюдается при увеличении содержания никеля до  $\sim 1\%$ .

Ниже приведена зависимость критического напряжения от содержания никеля после отпуска при  $200^\circ\text{C}$ .

Содержание никеля, % . . . . .	0,1	1,13	5,05
$\sigma_{кр}$ , $\text{МН/м}^2$ ( $\text{кгс/мм}^2$ ) . . . . .	481(48,1)	257(25,7)	143(14,3)

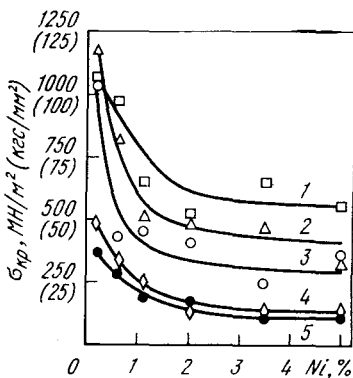


Рис. 40. Влияние содержания никеля на коррозионное растрескивание стали после отпуска при температуре,  $^\circ\text{C}$ :  
 1 — 350; 2 — 300; 3 — 250; 4 — 200;  
 5 — без отпуска

Аналогичная зависимость сопротивления стали коррозионному растрескиванию наблюдается при всех исследованных температурах отпуска.

Увеличение температуры отпуска повышает сопротивление стали коррозионному растрескиванию.

Отрицательное влияние никеля на коррозионное растрескивание также отчетливо проявляется в случае стали типа ЭИ643 при  $\sigma = 400 \text{ МН/м}^2$  ( $40 \text{ кгс/мм}^2$ ):

Содержание никеля, % . . . . .	0,59	2,0	2,60	3,20
Время до появления трещин, мин . . . . .	241	206	122	93

Сравнение поведения промышленных плавок сталей 30ХГСА (31 плавка) и 30ХГСНА (25 плавок) также показывает, что легирование никелем понижает сопротивление коррозионному растрескиванию.

При оценке влияния никеля на сопротивление сталей промышленных плавок определяли коэффициент корреляции  $r$  по формуле

$$r = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{\sqrt{[n \sum x^2 - (\sum x)^2] [n \sum y^2 - (\sum y)^2]}}$$

где  $x$  — независимая переменная — содержание никеля, %;

$y$  — время до растрескивания;

$n$  — число плавок.

Образцы исследуемых плавок подвергали закалке в масле, отпуску при  $225^\circ\text{C}$  в течение 2 ч и шлифованию на

плоскошлифовальном станке. Растягивающие напряжения  $600 \text{ МН/м}^2$  ( $60 \text{ кгс/мм}^2$ ) создавали путем изгиба образцов. Напряженные образцы испытывали в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой  $30 \text{ кг/м}^3$  хлористого натрия. Подсчитанный по указанной формуле коэффициент корреляции равен  $r = -0,457$  и показывает, что легирование стали никелем понижает сопротивление коррозионному растрескиванию.

#### ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЯ

Кремний используют для раскисления и поэтому в количестве  $\sim 0,2\%$  он всегда содержится в стали как примесь. При содержании его  $> 0,5\%$  кремний рассматривается как легирующий элемент. Верхний предел легирования кремнием составляет  $1,8\text{—}2,5\%$ , так как при более высоком его содержании снижается пластичность стали. Основное свойство кремния — значительно затруднять коагуляцию карбидов, выделяющихся при отпуске. Кремний несколько повышает предел прочности и текучести стали, а также устойчивость мартенситных и сорбитных структур против отпуска.

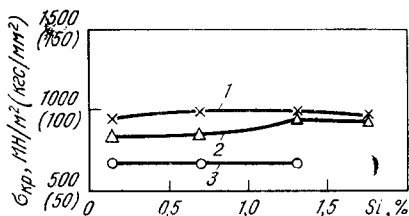


Рис. 41. Влияние кремния на коррозионное растрескивание стали после отпуска при температуре, °С: 1 — 350; 2 — 300; 3 — 200

Влияние кремния на коррозионное растрескивание изучали на сталях с  $0,14\text{—}1,78\%$  Si после закалки и отпуска при 200, 300 и 350°C в течение 2 ч.

Зависимость критического напряжения от содержания кремния приведена на рис. 41.

В отличие от углерода, хрома, марганца и никеля увеличение количества кремния не уменьшает критическое напряжение  $\sigma_{кр}$ . С повышением температуры отпуска критическое напряжение кремнистой стали увеличивается.

#### ВЛИЯНИЕ МОЛИБДЕНА

Для определения влияния легирования молибденом на сопротивление коррозионному растрескиванию выплавляли сталь 25Х2ГНА ( $0,24\%$  С,  $1,09\%$  Мн,  $0,33\%$  Si,

1,45% Cr, 1,23% Ni, 0,023% S и 0,020% P) без молибдена и с 0,22% Mo. Сталь выплавляли в высокочастотной печи, раскисляли ферромарганцем и ферросилицием. Первую разливку провели без добавок, а вторую — с добавкой металлического молибдена. Результаты испытаний напряженных образцов в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой хлористого натрия (30 кг/м<sup>3</sup>) после закалки и отпуска при 200°C в течение 2 ч приведены на рис. 42.

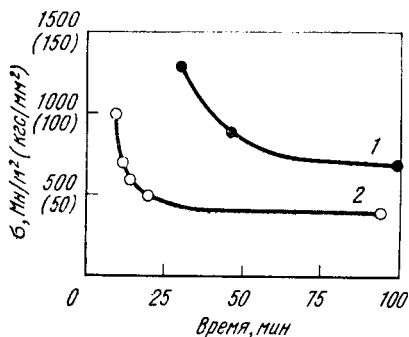


Рис. 42. Влияние молибдена на коррозионное растрескивание стали:

1 — без Mo; 2 — 0,22% Mo

после закалки и отпуска при 200°C в течение 2 ч приведены на рис. 42.

Введение в сталь молибдена понижает ее сопротивление коррозионному растрескиванию. Рассчитанное из экспериментальных данных критическое напряжение для стали 25Х2ГНА без добавки молибдена 400 МН/м<sup>2</sup> (40 кгс/мм<sup>2</sup>), а с добавкой 0,22% Mo 285 МН/м<sup>2</sup> (28,5 кгс/мм<sup>2</sup>).

Аналогичное влияние оказывает молибден на сталь ЭИ643.

Следует отметить, что при введении молибдена в стали с мартенситной структурой сопротивление коррозионному растрескиванию понижается, а при добавке его в малоуглеродистые мягкие стали — повышается.

#### Влияние ванадия

Влияние легирования ванадием на сопротивление коррозионному растрескиванию устанавливали на образцах стали 25Х2ГНА следующего состава, %: 0,29 С, 1,01 Mn; 0,72 Si; 0,94 Cr; 0,94 Ni; 0,019 S; 0,031 P; 0,38 V и без ванадия.

Феррованадий вводили в печь. Раскисление стали производили ферромарганцем и ферросилицием. Образцы стали испытывали после закалки и отпуска при 200°C в течение 2 ч в 20%-ном растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с добавкой NaCl (30 кг/м<sup>3</sup>).

Результаты испытаний показывают, что введение в сталь 25Х2ГНА 0,38% V значительно понижает сопро-

тивление коррозионному растрескиванию: критическое напряжение для стали без ванадия составляет  $280 \text{ МН/м}^2$  ( $28 \text{ кгс/мм}^2$ ), а после введения  $0,38\%$  V оно снижается до  $190 \text{ МН/м}^2$  ( $19 \text{ кгс/мм}^2$ ). Аналогичное влияние оказывает ванадий на сталь ЭИ643.

#### ВЛИЯНИЕ ФОСФОРА

Влияние фосфора на коррозионное растрескивание определяли на образцах стали 25Х2ГНА, выплавленной в высокочастотной печи, раскисленной ферромарганцем и ферросилицием. Для увеличения содержания фосфора в печь вводился феррофосфор. Химический состав стали, %: 0,25 С, 0,93 Мп, 0,34 Si, 1,41 Cr, 1,11 Ni; 0,033 S; 0,023 и 0,14 P.

Результаты испытаний образцов стали 25Х2ГНА с различным содержанием фосфора после закалки и отпуска при  $200^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой  $30 \text{ кг/м}^3$  хлористого натрия приведены на рис. 43.

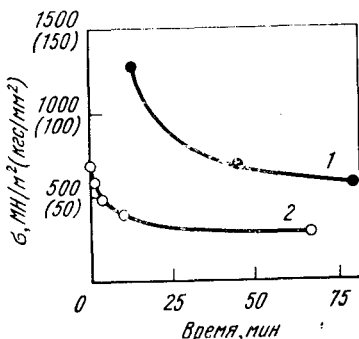


Рис. 43. Влияние фосфора, %, на коррозионное растрескивание стали 25Х2ГНА: 1 — 0,023 P; 2 — 0,14 P

Увеличение содержания фосфора приводит к понижению сопротивления стали 25Х2ГНА коррозионному растрескиванию: критическое напряжение для стали, содержащей  $0,023\%$  P, составляет  $470 \text{ МН/м}^2$  ( $47 \text{ кгс/мм}^2$ ), а для стали с  $0,14\%$  P  $288 \text{ МН/м}^2$  ( $28,8 \text{ кгс/мм}^2$ ).

#### ВЛИЯНИЕ АЗОТА

Многие исследователи отмечают повышенную склонность к коррозионному растрескиванию малоуглеродистых сталей, содержащих азот.

Влияние азота на коррозионное растрескивание высокопрочных сталей изучалось в работе [90].

В высокочастотной печи были выплавлены две плавки стали 25Х2ГНА: плавка А на азотистом феррохроме, содержание азота в котором составляло  $1\%$ , и плавка Б

на обычном феррохроме. Раскисление стали производили ферромарганцем и ферросилицием. Слитки ковали и прокатывали по стандартной технологии. Результаты испытаний образцов стали 25Х2ГНА плавки А и Б после закалки и отпуска при 200°С в течение 2 ч в 20%-ном растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с добавкой NaCl (30 кг/м<sup>3</sup>) приведены ниже:

Напряжение, МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> ) . . . . .	600(60)	310(31)
Время до появления трещин, мин <sup>1</sup> . . . . .	3/15	4/>315

<sup>1</sup> В числителе плавка А, в знаменателе — плавка Б.

Сопротивление коррозионному растрескиванию стали 25Х2ГНА, выплавленной на азотистом феррохроме (плавка А), гораздо меньше, чем выплавленной на обычном феррохроме (плавка Б). Такое различие в поведении указанных плавки стали 25Х2ГНА связано с тем, что сталь плавки А содержит гораздо больше азота, чем плавка Б.

Для повышения стойкости коррозионному растрескиванию в малоуглеродистые стали вводят алюминий, роль которого, по мнению ряда исследователей, сводится к связыванию азота в нитриды AlN.

Помимо алюминия, титан также образует прочные нитриды. В работе [90] определяли влияние раскисления алюминием и титаном сталей 25Х2ГНА и 30ХГСА, выплавленных в высокочастотной печи, на их сопротивление коррозионному растрескиванию. Первую разливку про-

Таблица 33

Влияние раскисления на коррозионное растрескивание стали 25Х2ГНА

Раскисление	Время до появления трещин, мин, при σ, МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	
	500 (50)	600 (60)
FeMn + FeSi	46	15
FeMn+FeSi+0,1% Al	48	24
FeMn+FeSi+0,1% Ti	55	26
FeMn+FeSi+0,1%	118	45
Al+0,1% Ti		

Таблица 34

Влияние раскисления на содержание азота в стали 25Х2ГНА (спектральный метод)

Раскисление	Содержание N <sub>2</sub> , %
FeMn+FeSi	0,067
То же+0,1% Al	0,023
» +0,1% Ti	0,025
» +0,1% Al + +0,1% Ti	0,015

изводили с раскислением ферромарганцем и ферросилицием (в печи), последующие — с дополнительным раскислением (по разливкам) алюминием (0,1%), титаном (0,1%) и титаном с алюминием (по 0,1% каждого). Раскисление алюминием производилось в ковш, а титаном — в печь. Результаты испытания образцов стали 25Х2ГНА (плавка Б) в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой 30 кг/м<sup>3</sup> хлористого натрия приведены в табл. 33.

Дополнительное раскисление 0,1% Al несколько уменьшает склонность стали 25Х2ГНА к коррозионному растрескиванию. Более высокое сопротивление коррозионному растрескиванию обнаруживает сталь, раскисленная титаном и особенно титаном с алюминием.

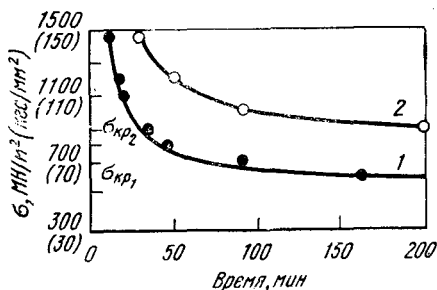


Рис. 44. Влияние раскисления на коррозионное растрескивание стали 30ХГСА: 1 — без дополнительного раскисления; 2 — раскисление титаном

Раскисление стали алюминием или титаном приводит к уменьшению содержания азота в стали; при раскислении стали алюминием с титаном содержание азота в стали еще меньше (табл. 34).

Положительное влияние раскисления титаном на коррозионное растрескивание отчетливо проявляется также в случае стали 30ХГСА (рис. 44); для раскисленной ферромарганцем и ферросилицием  $\sigma_{кр} = 520$  МН/м<sup>2</sup> (52 кгс/мм<sup>2</sup>), а после дополнительного раскисления титаном  $\sigma_{кр} = 870$  МН/м<sup>2</sup> (81 кгс/мм<sup>2</sup>).

#### О МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ

Легирующие элементы, такие как хром, марганец, никель, кремний, ванадий, молибден образуют с железом твердые растворы замещения. При увеличении содержания молибдена, ванадия, хрома, никеля и марганца постоянная кристаллической решетки  $\alpha$ -железа увеличивается, а с повышением содержания кремния — уменьшается (рис. 45).

Увеличение постоянной кристаллической решетки вызывает увеличение внутренних напряжений, которые способствуют понижению сопротивления коррозионному растрескиванию высокопрочных сталей. В соответствии с этим элементы, увеличивающие внутренние напряжения,

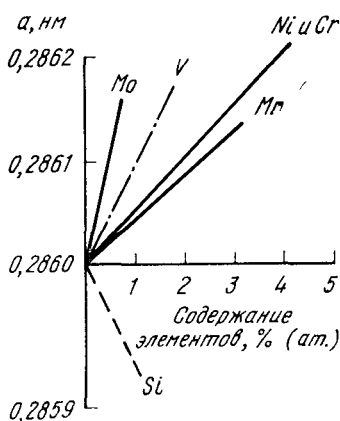


Рис. 45. Влияние легирующих элементов на постоянную кристаллической решетки  $\alpha$ -железа [7]

понижают сопротивление высокопрочных сталей коррозионному растрескиванию. Экспериментальные данные подтверждают это и показывают, что ванадий, молибден, никель, хром и марганец, введение которых приводит к увеличению постоянной кристаллической решетки  $\alpha$ -железа, понижают сопротивление коррозионному растрескиванию сталей с мартенситной структурой. Увеличение же содержания кремния приводит не к увеличению, а к уменьшению постоянной кристаллической решетки  $\alpha$ -железа и не понижает сопротивление стали коррозионному растрескиванию.

Исходя из данных, приведенных на рис. 45, следует ожидать, что наибольшее влияние на сопротивление стали коррозионному растрескиванию должны оказывать ванадий и молибден. Хром и никель, вызывающие практически одинаковое увеличение постоянной кристаллической решетки  $\alpha$ -железа, одинаково влияют на сопротивление стали коррозионному растрескиванию. Марганец, оказывающий незначительное влияние на постоянную кристаллической решетки железа, еще меньше влияет на сопротивление стали растрескиванию.

В связи с тем что указанные элементы различно воздействуют на распад мартенсита при отпуске, сравнение их влияния на коррозионное растрескивание необходимо определять на образцах закаленной неотпущенной стали. При этом количественную оценку влияния каждого из легирующих элементов можно получить по относительному изменению величины критического напряжения (табл. 35).

Влияние хрома и никеля на сопротивление стали кор-

Влияние легирующих элементов на коррозионное растрескивание сталей [20%-ная  $H_2SO_4 + NaCl$  (30 кг/м<sup>3</sup>)]

Содержание элемента, % (ат)	Уменьшение $\sigma_{кр}$ , %	Содержание элемента, % (ат)	Уменьшение $\sigma_{кр}$ , %	Содержание элемента, % (ат)	Уменьшение $\sigma_{кр}$ , %	Содержание элемента, % (ат)	Уменьшение $\sigma_{кр}$ , %
0,13 Mo	29	1,37 Cr	40	1,94 Ni	50,9	1,88 Mn	29
0,4 V	32,1	4,30 Cr	56	4,82 Ni	66,3	До 3,5 Si	0
0,6 Ni	23,4	1,6 Mn	19	0,6 Cr	31,9		

розионному растрескиванию практически одинаковое; наибольшее влияние оказывают молибден и ванадий.

Марганец оказывает меньшее влияние, чем никель и хром. Если при увеличении количества никеля до 1,9% (ат) критическое напряжение уменьшается на 50,9%, то повышение содержания марганца до 1,88% уменьшает критическое напряжение всего лишь на 29%.

Увеличение содержания кремния до 3,5% (ат) не влияет на величину критического напряжения.

С увеличением содержания углерода постоянные решетки мартенсита, который имеет тетрагональную структуру, изменяются, что приводит к увеличению внутренних напряжений и, следовательно, понижению сопротивления стали коррозионному растрескиванию.

При повышении температуры отпуска содержание углерода в  $\alpha$ -железе уменьшается, а сопротивление стали коррозионному растрескиванию повышается.

На распад мартенсита при отпуске большое влияние оказывают легирующие элементы. Хром, в отличие от никеля, тормозит распад мартенсита [17]. В результате этого отрицательное влияние хрома при отпуске стали проявляется в большей степени, чем никеля. Марганец, по данным [17], не оказывает существенного влияния на распад мартенсита при отпуске, и поэтому отпуск стали, содержащей 1,57% Mn, при 300°C приводит к значительному увеличению критического напряжения (на 112%).

Таким образом, влияние легирующих элементов ванадия, молибдена, никеля, хрома, марганца и кремния на сопротивление высокопрочных сталей коррозионному растрескиванию определяется главным образом характе-

ром их влияния на изменение постоянной кристаллической решетки и на распад мартенсита при отпуске.

Влияние азота на коррозионное растрескивание высокопрочных сталей также, по-видимому, связано с изменением внутренних напряжений при его введении в сталь. Он имеет небольшой атомный радиус и благодаря этому может образовывать твердые растворы внедрения с  $\alpha$ - и  $\gamma$ -железом и некоторыми другими металлами. При достаточно быстром охлаждении из  $\gamma$ -области азотистые сплавы закаляются как и углеродистые: образуется нитро-мартенсит и продукты его распада при отпуске [158].

Азот может образовывать нитриды  $Fe_4N$ ,  $Cr_2N$ ,  $CrN$ ,  $VN$ ,  $NbN$ ,  $TiN$  и др. Устойчивость нитридов в ряду  $Fe-Mn-Cr-V-Ti$  увеличивается. Если температура диссоциации нитрида железа составляет  $600-700^\circ C$ , то нитридов хрома  $1050-1100^\circ C$ , а нитридов титана  $>1200^\circ C$ . Поэтому введение титана в сталь приводит к связыванию азота в прочные нитриды и препятствует образованию твердого раствора внедрения азота в  $\alpha$ -железе, благодаря чему сопротивление высокопрочной стали коррозионному растрескиванию повышается. Аналогичное влияние оказывает алюминий, который с азотом также образует прочные нитриды.

Известно, что алюминий и титан повышают сопротивление коррозионному растрескиванию малоуглеродистых отожженных сталей. Положительное влияние указанных элементов в этом случае определяется связыванием азота в прочные нитриды и образованием карбида титана  $TiC$ , удельный объем которого меньше, чем карбида железа.

Влияние фосфора на коррозионное растрескивание высокопрочных сталей также обусловлено, по-видимому, его распределением в стали. Фосфор увеличивает скорость коррозии сталей в кислоте и концентрируется по границам зерен [98, с. 144—169]. С этим, вероятно, и связано понижение сопротивления высокопрочной стали коррозионному растрескиванию при увеличении содержания фосфора.

Легирующие элементы могут оказывать влияние на распределение металлоидов в стали. Так, например, Н. Д. Петч [98, с. 69—83] отмечает, что марганец может удерживать около себя атомы азота в объеме кристалла, отчего на дислокациях, расположенных по границам зе-

рен, собирается углерод. Это в свою очередь понижает сопротивление высокопрочной стали коррозионному растрескиванию. Следует, однако, отметить, что влияние легирующих элементов на распределение металлоидов в стали изучено недостаточно.

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

На сопротивление высокопрочных сталей коррозионному растрескиванию большое влияние оказывает температура отпуска и среда, в которой производится нагрев под закалку и отпуск, а также вид термической обработки [90, 161].

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТПУСКА

Влияние температуры отпуска на коррозионное растрескивание высокопрочных сталей 30ХГСНА, 25Х2ГНТА, ЭИ643 и ВКС-1 исследовали в работах [90, 161].

Как видно из хода кривой (рис. 46) при увеличении температуры отпуска до 200°C сопротивление коррозионному растрескиванию стали 30ХГСНА несколько увеличивается. Повышение температуры отпуска до 250°C при-

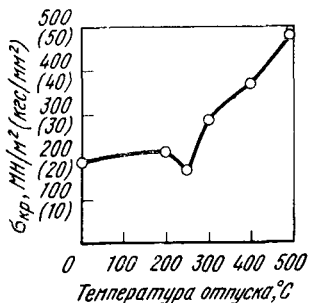


Рис. 46. Влияние температуры отпуска на коррозионное растрескивание стали 30ХГСНА в 20%-ном растворе  $H_2SO_4 + NaCl$  (30 кг/м<sup>3</sup>)

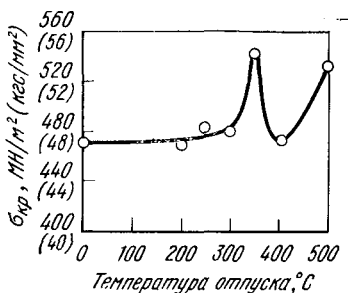


Рис. 47. Влияние температуры отпуска на коррозионное растрескивание стали ЭИ643

водит к уменьшению сопротивления стали коррозионному растрескиванию:  $\sigma_{кр}$  падает с 210 МН/м<sup>2</sup> (21 кгс/мм<sup>2</sup>) при отпуске 200°C до 160 МН/м<sup>2</sup> (16 кгс/мм<sup>2</sup>). При дальнейшем увеличении температуры отпуска сопротивление стали 30ХГСНА коррозионному растрескиванию увеличивается.

Аналогичная зависимость сопротивления коррозионному растрескиванию от температуры отпуска наблюдается для стали 25Х2ГНТА.

Ниже приведены экспериментальные данные по влиянию температуры отпуска на время до растрескивания напряженной стали ЭИ643 [650 МН/м<sup>2</sup> (65 кгс/мм<sup>2</sup>)] в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой хлористого натрия (30 кг/м<sup>3</sup>).

Температура отпуска, °С	Без отпуска	200	300	350	400	500
Время до появления трещин, мин . . . . .		12	10	18	27	9
						140

С увеличением температуры отпуска до 350°С время до появления трещин при коррозии под напряжением стали ЭИ643 увеличивается. Отпуск при 400°С приводит к значительному уменьшению времени до появления трещин. С повышением температуры отпуска >400°С время до появления трещин увеличивается. Зависимость критического напряжения от температуры отпуска (рис. 47) также показывает, что отпуск при 400°С приводит к понижению сопротивления стали ЭИ643 коррозионному растрескиванию.

Для стали ВКС-1 уменьшение сопротивления коррозионному растрескиванию наблюдается при отпуске 450—500°С (табл. 36).

Таблица 36

Влияние температуры отпуска на коррозионное растрескивание стали ВКС-1 [20%-ная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+NaCl (30 кг/м<sup>3</sup>)]

Температура отпуска, °С	Время до появления трещин, мин, при $\sigma$ , МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )		Температура отпуска, °С	Время до появления трещин, мин, при $\sigma$ , МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	
	1000 (100)	1200 (120)		1000 (100)	1200 (120)
280	10	6	450	97	93
350	25	7	500	40	35
400	305	107	550	200	120

Таким образом, сопротивление коррозионному растрескиванию всех высокопрочных сталей с повышением температуры отпуска сначала увеличивается, а затем, при некоторой температуре отпуска, понижается; при дальнейшем повышении температуры отпуска сопротив-

ление коррозионному растрескиванию снова повышается (рис. 48).

Температура отпуска, при которой наблюдается понижение сопротивления стали коррозионному растрескиванию, зависит от ее состава: для сталей 30ХГСНА, 25Х2ГНТА это наблюдается при отпуске 250°C, для стали ЭИ643 — при 400°C и для стали ВКС-1 — при 450—500°C. Указанные закономерности могут быть объяснены изменениями фазового состава и внутренних напряжений, возникающих при закалке и отпуске стали.

Как уже указывалось выше, удельный объем мартенсита больше удельного объема аустенита, и поэтому мартенситное превращение сопровождается возникновением значительных внутренних напряжений, наличие которых и определяет высокую склонность высокопрочных сталей к коррозионному растрескиванию.

При отпуске закаленной на мартенсит стали происходит распад мартенсита с выделением карбидов. При низкой температуре отпуска (I стадия превращения) образующиеся карбидные частицы определенной величины находятся в состоянии коллоидального равновесия с окружающим твердым раствором. При таком отпуске появляются обедненные углеродом зоны, окружающие карбидные частицы, и сохраняются зоны твердого  $\alpha$ -раствора с относительно высокой концентрацией углерода.

Рентгенографические исследования показывают, что при низком отпуске образовавшиеся дисперсные карбидные частицы равномерно распределены внутри кристаллов. Уменьшение содержания углерода в  $\alpha$ -растворе приводит к уменьшению внутренних напряжений, в результате чего увеличивается сопротивление стали коррозионному растрескиванию. Повышение температуры отпуска (II стадия превращения) приводит к дальнейшему выделению из твердого раствора [162]. При этом про-

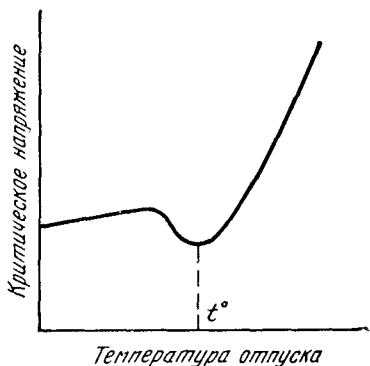


Рис. 48. Влияние температуры отпуска на сопротивление высокопрочных сталей коррозионному растрескиванию

исходит коагуляция карбидных частиц, а также образование мартенсита отпуска из остаточного аустенита. Однако в отличие от I стадии превращения, когда дисперсные частицы карбидов равномерно распределены внутри кристаллов, на II стадии, как было показано в работах [163, 164], распад мартенсита по границам зерен бывшего аустенита может протекать быстрее, чем в зерне. На определенной стадии отпуска на границах зерен распад почти полностью заканчивается, а внутри зерна еще сохраняется пересыщенный твердый раствор углерода в  $\alpha$ -железе.

Такой преимущественный распад мартенсита по границам зерен бывшего аустенита увеличивает внутренние напряжения растяжения между зернами, так как удельный объем выделившихся карбидов больше объема маточного раствора. Кроме того, это приводит к появлению коррозионного элемента *карбид — обедненный углеродом мартенсит*, в котором карбид является катодом, а участки, обедненные углеродом, — анодом [13, 16].

Увеличение внутренних напряжений растяжения между зернами и увеличение скорости коррозии по границам зерен понижает сопротивление высокопрочных сталей коррозионному растрескиванию.

Преимущественный распад мартенсита по границам зерен бывшего аустенита связан с процессом диффузии углерода и с увеличением количества легирующих элементов, тормозящих диффузию углерода, распад начинается при более высокой температуре. Поэтому при небольшом содержании таких легирующих элементов например, в сталях 30ХГСНА, 25Х2ГНТА, понижение сопротивления коррозионному растрескиванию наблюдается при отпуске 250°C. Сталь ЭИ643, содержащая большее количество указанных легирующих элементов, обладает пониженным сопротивлением коррозионному растрескиванию при отпуске 400°C. При легировании стали ВКС-1 хромом, ванадием, молибденом, особенно сильно затрудняющих диффузию углерода, понижение сопротивления коррозионному растрескиванию наблюдается при отпуске 450—500°C.

При дальнейшем повышении температуры отпуска распад мартенсита идет по всему зерну, уменьшаются внутренние напряжения, в результате чего повышается сопротивление сталей коррозионному растрескиванию.

Аналогичная зависимость от температуры отпуска наблюдалась в работе [165]. Было показано, что с повышением температуры отпуска сопротивление стали 1X12H2BMФА коррозионному растрескиванию в растворе соляной кислоты (1:1) с добавкой 1% селенистой кислоты и 1% уротропина сначала повышается, а затем при отпуске 500°C резко понижается; дальнейшее повышение температуры отпуска приводит к закономерному повышению сопротивления стали коррозионному растрескиванию.

Состав коррозионной среды также влияет на температуру отпуска, при которой понижается сопротивление коррозионному растрескиванию.

В работе [166] показано, что сталь 40X, закаленная в масле, в 20%-ном растворе серной кислоты обнаруживает понижение сопротивления коррозионному растрескиванию при отпуске 300°C, а в нагретом 50%-ном растворе азотнокислого аммония при указанной температуре отпуска этого не происходит. Возможно, это обусловлено особенностями коррозионного растрескивания стали в растворе азотнокислого аммония и в растворе кислоты. Как указывалось выше, коррозионное растрескивание стали в нагретом растворе азотнокислого аммония связано с образованием окисной пленки. В работе [56] было показано, что в нагретом растворе нитратов на ферритной составляющей, расположенной около коагулированных карбидов, окисная пленка не образуется.

Скорость коррозии феррита в нагретом растворе нитрата больше, чем перлита или мартенсита. В связи с этим снижение сопротивления сталей коррозионному растрескиванию в нагретых растворах нитратов наблюдается после высокого отпуска. Так, Паркинс [56] показал, что сопротивление коррозионному растрескиванию малоуглеродистых сталей резко понижается после нагрева при 700°C. В работе [85] установлено, что продолжительный отпуск уже при 500—600°C закаленной с 925°C малоуглеродистой стали может вызвать значительное снижение сопротивления коррозионному растрескиванию в нагретых растворах нитратов.

Вполне естественно, что при уменьшении продолжительности нагрева температура отпуска, при которой наблюдается понижение сопротивления стали коррозионному растрескиванию в нагретых растворах нитратов, повышается [85].

Таким образом, наблюдаемое различие в поведении отпущенных сталей при коррозии под напряжением в кислых растворах и в растворе нитратов обусловлено различным поведением структурных составляющих в этих растворах.

#### ВЛИЯНИЕ ВИДА ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Одним из эффективных методов получения стали высокой конструктивной прочности является применение изотермической закалки при температурах несколько выше или ниже мартенситной точки [6, с. 204—209].

Сопоставление поведения изотермически закаленной стали ЭИ643 с 900°C в селитре при 210°C без дополнительного отпуска с поведением той же стали после закалки на воздухе с отпуском при 200—220°C при коррозии под напряжением в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой хлористого натрия (30 кг/м<sup>3</sup>) показывает, что сталь ЭИ643 после изотермической закалки обладает более высоким сопротивлением коррозионному растрескиванию, чем после закалки на воздухе с последующим низким отпуском. Если после изотермической закалки без отпуска критическое напряжение стали ЭИ643 598 МН/м<sup>2</sup> (59,8 кгс/мм<sup>2</sup>), то после закалки на воздухе с последующим отпуском при 220°C  $\sigma_{кр} = 466$  МН/м<sup>2</sup> (46,6 кгс/мм<sup>2</sup>).

Такое поведение при коррозии под напряжением изотермически закаленной стали может быть объяснено особенностями промежуточного превращения.

Процесс распада в промежуточной зоне начинается с предварительного перераспределения углерода внутри твердого раствора  $\gamma$ -железа, что приводит к образованию обедненных и обогащенных углеродом участков [167]. Превращение  $\gamma \rightarrow \alpha$  происходит в первую очередь на тех участках, у которых вследствие обеднения углеродом мартенситная точка повышается до температуры изотермы. Поэтому содержание углерода в остаточном аустените больше, чем в  $\alpha$ -фазе.

Л. М. Певзнер, Г. М. Ровенским и Т. Д. Кубышкиной [168] было экспериментально показано, что в доэвтектоидных кремнистых сталях концентрация углерода в нераспавшемся аустените возрастает в 2—3 раза по сравнению со средним составом.

По данным Л. М. Певзнер, при изотермической закалке стали ЭИ643 в селитре при 240°C в течение 1 ч коли-

чество остаточного аустенита составляет 18,9%. Такое большое количество остаточного аустенита приводит к уменьшению углерода в  $\alpha$ -фазе, в результате чего внутренние напряжения уменьшаются и повышается сопротивление стали коррозионному растрескиванию по сравнению со сталью, закаленной на воздухе с низким отпуском.

Для повышения прочности детали из высокопрочных сталей после изотермической закалки подвергают отпуску. При этом происходит частичный распад остаточного аустенита. По данным Л. М. Певзнер, в стали ЭИ643 после отпуска при 230° в течение 2 ч после изотермической закалки количество остаточного аустенита уменьшается с 18,9 до  $\sim 8\%$ .

Распад остаточного аустенита вызывает увеличение внутренних напряжений, так как удельный объем мартенсита больше удельного объема аустенита, что в свою очередь вызывает понижение сопротивления стали коррозии после отпуска при 230°C в течение 2 ч после изотермической закалки критическое напряжение для стали ЭИ643 составляет  $\sigma_{кр} = 598 \text{ МН/м}^2$  (59,8 кгс/мм<sup>2</sup>), то после изотермической закалки с отпуском критическое напряжение  $\sigma_{кр} = 475 \text{ МН/м}^2$  (47,5 кгс/мм<sup>2</sup>).

#### ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НАГРЕВА ПОД ЗАКАЛКУ

В процессе нагрева под закалку в результате взаимодействия стали с окружающей средой, содержащей кислород, происходит окисление и обезуглероживание и связанное с этим изменение состава и структуры поверхностного слоя. Это в свою очередь вызывает изменение сопротивления стали коррозионному растрескиванию.

Рассмотрим воздействие обезуглероживания на коррозионное растрескивание сталей.

Паркинс [56] нашел, что обезуглероживание малоуглеродистой стали ( $\sim 0,2\% \text{ C}$ ) в атмосфере водорода снижает сопротивление коррозионному растрескиванию в растворах нитратов.

В работе [196] обезуглероживание создавалось нагревом стали в воздушной среде при 1020°C. После закалки образцы подвергали отпуску при 300°C. Испытания в камере с разбрызгиванием 3%-ного раствора хлористого натрия показали, что при увеличении глубины

обезуглероженного слоя до 0,32 мм сопротивление стали коррозионному растрескиванию резко возрастает.

В работе [197] изучали влияние обезуглероживания в атмосфере водорода на коррозионное растрескивание стали У8. Было установлено, что обезуглероживание повышает сопротивление стали коррозионному растрескиванию при коррозии с кислородной и водородной деполаризацией.

Характер обезуглероживания в сильной степени определяется составом атмосферы и стали и может оказывать влияние на коррозионное растрескивание.

Для определения влияния состава среды нагрева под закалку образцы стали ЭИ643 после шлифования термически обрабатывали по режиму: нагрев при 900°C в течение 1 ч, закалка в масле, отпуск при 250°C в течение 3 ч.

Образцы нагревали в двух средах: в воздушной печи при доступе воздуха и в соляной ванне ( $\text{BaCl}_2 + \text{NaCl}$ ).

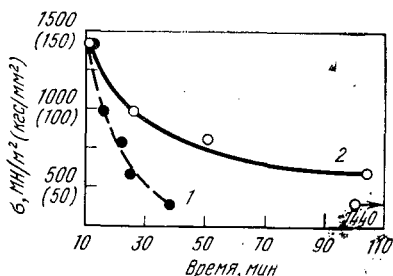


Рис. 49. Влияние среды нагрева под закалку на коррозионное растрескивание стали ЭИ643: 1 — в соляной ванне; 2 — в воздушной печи

Термически обработанные образцы в напряженном состоянии испытывали в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой 30 кг/м<sup>3</sup> хлористого натрия (рис. 49).

После нагрева под закалку в соляной ванне сталь ЭИ643 имеет более низкое сопротивление коррозионному растрескиванию, чем нагретая в воздушной печи.

Исследование микроструктуры показало, что поверхностный слой стали обезуглерожен. Характер обезуглероживания в сильной степени зависит от среды, в которой производился нагрев под закалку (рис. 50). При нагреве в соляной ванне обезуглероживание идет по границам зерен, а при нагреве в воздушной печи тонкий поверхностный слой полностью обезуглерожен, а под ним обезуглероживание происходит по границам зерен.

Такой характер обезуглероживания и определяет более низкое сопротивление коррозионному растрескиванию стали после нагрева в соляной ванне.

Увеличение толщины полностью обезуглероженного

слоя, достигаемое увеличением времени нагрева в воздушной печи до 2 ч, повышает сопротивление стали коррозионному растрескиванию. Если образцы после нагрева под закалку в воздушной печи в течение 1 ч и напряжении  $1200 \text{ МН/м}^2$  ( $120 \text{ кгс/мм}^2$ ) в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой хлористого натрия ( $30 \text{ кг/м}^3$ ) растрескиваются через  $\sim 20$  мин, то после нагрева под закалку в течение 2 ч — через 200 мин.

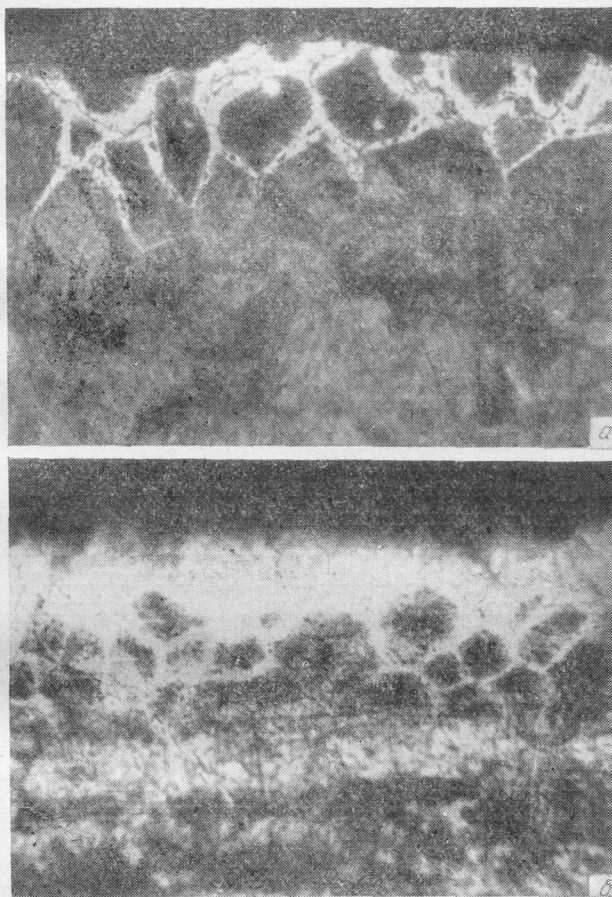


Рис. 50. Влияние среды нагрева под закалку на характер обезуглероживания стали:

а — нагрев в соляной ванне; б — в воздушной печи

Наблюдаемое увеличение времени до растрескивания с увеличением глубины обезуглероживания стали при коррозии под напряжением в работе [197] объясняется только увеличением времени, необходимого для проникновения водорода к основному металлу в зоне разрушения и достижения в этой зоне определенной концентрации водорода. Однако объяснить полученные закономерности только диффузией водорода через обезуглероженный слой к слоям стали с мартенситной структурой затруднительно.

Так, механическое снятие обезуглероженного слоя, образующегося при нагреве стали в соляной ванне, приводит не к уменьшению, как это предполагается в работе [197], а к увеличению времени до растрескивания при коррозии под напряжением в растворе кислоты.

Частичное снятие обезуглероженного слоя с образцов после нагрева под закалку при  $900^{\circ}\text{C}$  в воздушной печи в течение 3 ч оказывает большое влияние на сопротивление стали коррозионному растрескиванию в 20%-ном  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$  (30 кг) при  $\sigma = 1000 \text{ МН/м}^2$  ( $100 \text{ кгс/мм}^2$ ):

Глубина снятого слоя, мм . . . . .	0	0,1	0,2	1,0
Время до появления трещин, мин . . . . .	$>1440$	127	90	109

Влияние обезуглероживания на сопротивление стали коррозионному растрескиванию в первую очередь связано с величиной и характером внутренних напряжений. По данным [197], появление обезуглероженного слоя сопровождается возникновением в нем растягивающих напряжений.

При большой толщине обезуглероженного слоя величина внутренних напряжений уменьшается, и в соответствии с этим сопротивление стали коррозионному растрескиванию велико. При малой толщине обезуглероженного слоя, особенно при образовании феррита по границам зерен, сталь имеет низкое сопротивление коррозионному растрескиванию.

При преимущественном обезуглероживании по границам зерен, которое наблюдается, например, при нагреве стали под закалку в нераскисленной соляной ванне или в условиях, когда доступ кислорода воздуха затруднен (под технологическими подкладками и т. п.), создаются значительные локальные растягивающие на-

пряжения на границе феррит — мартенсит. Это приводит к резкому понижению сопротивления высокопрочной стали коррозионному растрескиванию.

Опыт эксплуатации показывает, что обезуглероживание по границам зерен способствует коррозионному растрескиванию деталей из высокопрочных сталей.

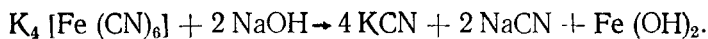
#### ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НАГРЕВА ПРИ ОТПУСКЕ

Состояние поверхностного слоя стали изменяется также в процессе отпуска после закалки. Часто отпуск сталей производят в расплаве щелочей. При этом для предотвращения окисления стали в процессе отпуска расплав щелочи раскисляют желтой кровяной солью («светлый отпуск»).

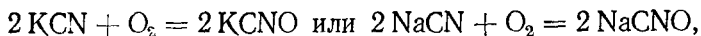
Для определения влияния раскисления расплава щелочи на сопротивление сталей коррозионному растрескиванию в работе [90] образцы стали 30ХГСА после закалки в масле (нагрев в соляной ванне, раскисленной древесным углем) подвергали отпуску в течение 30 мин при 500—550°C в расплаве едкого натра без добавки и с добавкой желтой кровяной соли. После отпуска образцы без механической обработки испытывали в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой 30 кг/м<sup>3</sup> хлористого натрия при напряжении (расчетном) 1450 МН/м<sup>2</sup> (145 кгс/мм<sup>2</sup>).

Полученные данные показывают, что введение в расплав едкого натра желтой кровяной соли резко понижает сопротивление стали коррозионному растрескиванию. Если после отпуска в расплаве едкого натра образцы при коррозии под напряжением не растрескиваются через 1160 мин, то после отпуска в расплаве едкого натра с добавкой 0,5—5% желтой кровяной соли время до растрескивания составляет всего лишь 5 мин.

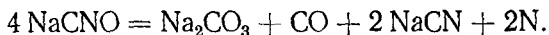
Было высказано предположение, что при отпуске в расплаве едкого натра с добавкой желтой кровяной соли происходит обогащение азотом поверхностного слоя. Это предположение основано на том, что в расплаве едкого натра желтая кровяная соль разлагается с образованием цианистого калия, цианистого натрия и гидрата закиси железа по схеме



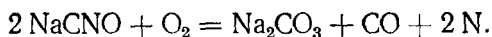
Закись железа затем переходит в окись железа. Образующиеся цианиды окисляются растворенным в расплаве щелочи кислородом с образованием цианатов по схеме



которые могут разлагаться с образованием азота:



При дальнейшем окислении цианатов также образуется азот:



Атомарный азот, образующийся при разложении и окислении цианатов, может диффундировать в поверхностный слой стали. Химический анализ показал, что содержание азота в поверхностном слое образцов стали, отпуск которых производили в расплаве едкого натра с добавкой 0,5% желтой кровяной соли, в ~20 раз больше, чем после отпуска в расплаве едкого натра без добавки желтой кровяной соли. Увеличение содержания азота в поверхностном слое резко понижает сопротивление стали коррозионному растрескиванию. Снятие этого слоя, обогащенного азотом, травлением в растворе надсерникозлого аммония (100 кг/м<sup>3</sup>) при комнатной температуре в течение 90 мин резко повышает сопротивление стали коррозионному растрескиванию: образцы при растягивающем напряжении (расчетном) 1450 МН/м<sup>2</sup> (145 кгс/мм<sup>2</sup>) в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой хлористого натрия (30 кг/м<sup>3</sup>) не растрескиваются в течение 2880 мин.

Таким образом, при отпуске стали в расплаве едкого натра с добавкой желтой кровяной соли поверхностный слой обогащается азотом, в результате чего сопротивление стали коррозионному растрескиванию резко понижается.

Можно предположить, что увеличение концентрации углекислого натрия в расплаве едкого натра будет тормозить распад цианатов и, следовательно, проникновение азота в поверхностный слой стали.

Для проверки этого предположения образцы стали 30ХГСА после закалки в масле отпускали в расплаве едкого натра, раскисленном 0,5% желтой кровяной соли, в который вводили углекислый натрий. Результаты испытаний образцов в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой хлористого натрия (30 кг/м<sup>3</sup>) при напряжении

(расчетном)  $1450 \text{ MN/m}^2$  ( $145 \text{ кгс/мм}^2$ ) подтверждают (см. ниже) это предположение и показывают, что введение углекислого натрия в расплав едкого натра, раскисленного желтой кровяной солью, значительно повышает сопротивление стали коррозионному растрескиванию:

Среда	Время до растрескивания, мин
$\text{NaOH} + 0,5 \% \text{ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . . . . .	3
$\text{NaOH} + 5 \% \text{ Na}_2\text{CO}_3$ . . . . .	23
$\text{NaOH} + 30 \% \text{ Na}_2\text{CO}_3$ . . . . .	50

### ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ ВЫПЛАВКИ

Сопротивление высокопрочных сталей коррозионному растрескиванию зависит от метода выплавки [169, 170].

Стали одного же состава, выплавленные разными способами и на разных заводах, сильно различаются не только по своим механическим свойствам, но и по их сопротивлению коррозионному растрескиванию (табл. 37).

Испытания проводили на образцах, вырезанных вдоль направления прокатки, которые закаливали в масле и после отпуска при  $225^\circ\text{C}$  шлифовали на плоскошлифовальном станке.

На сопротивление высокопрочных сталей коррозионному растрескиванию большое влияние оказывает тип печи.

Наблюдаемое различие в поведении сталей, выплавленных в различных печах, связано, вероятно, в первую очередь с их загрязнением примесями и газами.

Исследуя влияние метода выплавки на сопротивление коррозионному растрескиванию хромоникелькремнистой стали с  $0,4\% \text{ C}$  (закалка с отпуском при  $200^\circ\text{C}$ ) В. И. Малкин, В. В. Подкидышев и Г. А. Островский [170] нашли, что сталь, полученная электродуговой плавкой (ЭДП), обладает более низким сопротивлением, чем та же сталь, подвергнутая электрошлаковому переплаву (ЭШП). Проведенные этими авторами металлографические исследования показали, что сталь ЭДП содержит значительно больше неметаллических включений, чем сталь ЭШП.

В табл. 38 приведены данные по влиянию различных способов выплавки на содержание вредных примесей (P, Pb, Sb, As, Bi, Sn, Cu, S) и газов ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) в стали

Влияние способа выплавки на сопротивление сталей коррозионному растрескиванию в 20%-ной  $H_2SO_4 + NaCl$  (30 кг/м<sup>3</sup>), [ $\sigma = 600$  МН/м<sup>2</sup> (60 кгс/мм<sup>2</sup>)]

Сталь	Способ выплавки	Раскисление	Число испытанных плавок	Время до растрескивания, мин		Завод
				среднее	минимальное	
30ХГСА	Электродуговая (основная футеровка)	Si и перед выпуском Al (0,5 кг/т)	8	91	48	Днепропеталь
30ХГСНА	То же	То же	5	46	21	»
30ХГСА	»	Al+Mn+Si, FeSi и перед выпуском Al (0,6 кг/т)	5	54	31	ЧМЗ
30ХГСА	»	FeSi+FeMn, перед выпуском Al (0,6 кг/т) и SiCa в струю [при выпуске (2—3 кг/т)]	7	105	82	ЗМЗ
30ХГСНА	»	То же	7	23	15	ЗМЗ
30ХГСНА	Мартеновская печь (кислая футеровка)	FeSi, FeMn и перед выпуском Al (0,5 кг/т)	8	23	14	Серовский металлургический
30ХГСНА	То же (основная футеровка)	То же	2	26	17	То же
30ХГСНА	То же	» »	3	26	19	«Красный Октябрь»
30ХГСА	Мартеновская печь (основная футеровка)	Al+Mn+Si, FeMn, Si+Mn и SiCa (в ковше)	6	53	14	«Серп и молот»

## Влияние способа выплавки на содержание вредных примесей и газов в стали ВКС-1

Способ выплавки	Содержание, %	
	вредных примесей	газов
Открытый индукционный . . . . .	0,17	0,05
Электрошлаковый переплав (ЭШП) .	0,16	0,04
Вакуумный дуговой переплав (ВДП)	0,15	0,03
Вакуумный индукционный . . . . .	0,1	0,004
То же + вакуумный дуговой переплав .	0,1	0,004
» вакуумный бестиглевый переплав	0,1	0,003

ВКС-1 [6, с. 68—77]. Вакуумные методы выплавки позволяют получать сталь с наименьшим содержанием вредных примесей и газов.

В работе [169] указывается, что сталь 30ХГСНА ВДП содержит на ~50% меньше азота и кислорода, чем сталь ЭДП (исходная); вакуумно-дуговой переплав позволяет снизить загрязненность стали неметаллическими включениями на 35%. Это приводит к тому, что сопротивление коррозионному растрескиванию стали после вакуумно-дугового переплава значительно выше, чем после электродуговой выплавки.

Для повышения надежности работы сталей большое внимание наряду с вакуумно-дуговым уделяется электрошлаковому переплаву. Эти методы позволяют устранить ликвационные и кристаллизационные дефекты, повысить минимальное значение долговечности и т. п. [6, с. 68—77].

При изучении влияния этих способов выплавки на сопротивление высокопрочных сталей коррозионному растрескиванию была выплавлена опытная сталь типа 30ХСНВМ. Сталь разливали в слитки, затем перековывали на электроды, которые после обдирки переплавлялись в вакуумной дуговой [сила тока 2 кА, давление 0,13 Н/м<sup>2</sup> (10<sup>-3</sup> мм рт. ст.)] и электрошлаковой (флюс АНФ-6, сила тока 2,8 кА) печах. Влияние способа выплавки на механические свойства образцов, вырезанных вдоль направления прокатки, приведены в табл. 39.

Метод переплава не оказывает существенного влияния на стандартные механические свойства таких образ-

## Влияние способа выплавки на механические свойства стали типа 30ХСНВМА (закалка с отпуском при 560°C)

Способ выплавки	$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	$\delta$	$\psi$	$a_n$ , МН·м/м <sup>2</sup> (кгс·м/см <sup>2</sup> ) при температуре, °С	
	МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )		%		+20	-70
Открытый . . . . .	1670 (167)	1540 (154)	14,5	56,5	0,63 (6,3)	0,52 (5,2)
ЭШП . . . . .	1600 (160)	1400 (140)	13	56	0,58 (5,8)	0,55 (5,5)
ВДП . . . . .	1640 (164)	1400 (140)	14	60	0,61 (6,1)	0,60 (6,0)

цов. Выплавленную различными способами сталь типа 30ХСНВМ испытывали на коррозию под напряжением в 20 %-ном растворе серной кислоты с добавкой 30 кг/м<sup>3</sup> хлористого натрия и в камере с распылением 3 %-ного раствора хлористого натрия. Результаты испытаний шлифованных образцов стали типа 30ХСНВМА [закалка в масле, отпуск при 560°C,  $\sigma=1450$  МН/м<sup>2</sup> (145 кгс/мм<sup>2</sup>)] приведены ниже:

Способ выплавки . . . . .	Откры- тый	ЭШП	ВДП
$\sigma_{кр}$ в 20 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NaCl (30 кг/м <sup>3</sup> ) МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> ) . . . . .	90	120	145
Время до растрескивания, в соляной ка- мере, сутки . . . . .	40	100	242

Наименьшее сопротивление коррозионному растрескиванию обнаруживает сталь, выплавленная открытым способом. Электрошлаковый переплав (ЭШП) способствует повышению сопротивления стали коррозионному растрескиванию. Еще большее сопротивление коррозионному растрескиванию обнаруживает сталь после ВДП: в этом случае критическое напряжение достигает 1450 МН/м<sup>2</sup> (145 кгс/мм<sup>2</sup>), а время до растрескивания в соляной камере (разбрызгивание 3 %-ного раствора хлористого натрия) составляет >240 суток.

Метод выплавки стали оказывает большое влияние на развитие трещины на II этапе процесса разрушения при коррозии под напряжением.

Ниже приведены результаты испытаний в водопроводной воде напряженных [ $\sigma=1450$  МН/м<sup>2</sup> (145 кгс/мм<sup>2</sup>)]

образцов стали типа 30ХСНВМ, имеющих хрупкую трещину глубиной  $\sim 100$  мкм.

Способ выплавки . . . . .	Откры- тый	ЭШП	ВДП
Время развития трещин, сут- ки . . . . .	35	175*	175*

\* Трещины не обнаружены.

Как видно, образцы из стали типа 30ХСНВМ вакуумно-дугового и электрошлакового переплава в водопроводной воде при полном погружении и напряжении  $1450 \text{ МН/м}^2$  ( $145 \text{ кгс/мм}^2$ ) не разрушились через 175 суток; такие же образцы из стали, выплавленной открытым методом, в тех же условиях разрушаются через 35 суток.

## Глава X

### ЗАЩИТА ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ ОТ КОРРОЗИИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИМИ ПОКРЫТИЯМИ

В связи с низким сопротивлением высокопрочных сталей коррозионному растрескиванию необходимо с особой тщательностью выбирать защитные покрытия и технологию их нанесения. Для защиты от коррозии деталей, изготовленных из сталей с прочностью до  $1400 \text{ МН/м}^2$  ( $140 \text{ кгс/мм}^2$ ), применяются металлические и неметаллические неорганические покрытия с различными дополнительными обработками.

Металлические покрытия наносят электролитическим, химическим, горячим, металлизационным способами. Наиболее широкое применение находит электролитический (гальванический) метод. Это объясняется тем, что электролитический метод позволяет получать покрытия заданного состава и толщины в широких пределах. Однако в процессе подготовки поверхности и нанесения гальванических покрытий происходит наводороживание и связанное с этим ухудшение механических свойств стали. Попытки применения обычных методов подготовки и нанесения покрытий на детали из высокопрочных сталей приводят к их разрушению в процессе производства и эксплуатации. Известны случаи разрушения оцин-

кованных и кадмированных, хромированных деталей из высокопрочных сталей. Поэтому одним из основных вопросов при выборе гальванических покрытий и технологии их нанесения на детали из высокопрочных сталей является вопрос наводороживания.

## ВЛИЯНИЕ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛЕЙ

Наводороживание стали способствует уменьшению пластичности, характеристик технологических проб на перегиб и скручивание, длительной прочности (сопротивления замедленному разрушению). С увеличением содержания водорода уменьшается поперечное сужение и удлинение стали [178, 180], причем поперечное сужение уменьшается в гораздо большей степени, чем удлинение. По данным В. Я. Дубового и В. А. Романова [181], при увеличении содержания водорода от 2 до  $10,3 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup>/кг поперечное сужение стали 25ХНМА уменьшается в 10 раз, а удлинение — на 71%.

Пластичность стали 30ХГСНА в надрезе за счет наводороживания при цинковании уменьшается с 7,0 (минимальное значение 5,4%) до 4,3 (минимальное значение 1,6%) [178]. При травлении стали 40ХНМА [ $\sigma_{\text{в}} \approx \approx 2000$  МН/м<sup>2</sup> (200 кгс/мм<sup>2</sup>)] в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой 30 кг/м<sup>3</sup> хлористого натрия в течение 120 мин сужение и удлинение уменьшается соответственно от  $\psi = 47\%$  и  $\delta = 10,4\%$  до  $\psi = 0,33$  и  $\delta = 1,6\%$ .

В результате интенсивного наводороживания в ряде случаев изменяется характер разрушения стали от вязкого к хрупкому, что свидетельствует о понижении сопротивления отрыву [178].

Растворимость водорода и его влияние на механические свойства в сильной степени зависят от структуры стали.

С. С. Носырева [182] нашла, что при электролитическом наводороживании сталь с различной структурой поглощает различное количество водорода, м<sup>3</sup>/кг: мартенсит  $6,9 \cdot 10^{-5}$ , троостит —  $15,9 \cdot 10^{-5}$  и сорбит  $46,5 \cdot 10^{-5}$ . В то же время охрупчивание стали с трооститной структурой при наводороживании происходит более сильно, чем стали с сорбитной структурой [179].

Рядом исследователей [178, 179, 183] было показано, что влияние водорода на свойства сталей в сильной сте-

пени зависит от прочности и их структуры: с увеличением прочности отрицательное влияние водорода на механические свойства сталей увеличивается.

Я. М. Потак [178] установил, что наибольшее влияние наводороживания на механические свойства проявляется в случае сталей с мартенситной структурой.

Влияние водорода на механические свойства сталей зависят от условий испытаний. Большое влияние оказывают скорость нагружения и температура испытания. По данным Я. М. Потака [178], с увеличением скорости нагружения влияние водорода на работу разрушения стальных образцов уменьшается. Уменьшение влияния наводороживания на механические свойства сталей при увеличении скорости нагружения наблюдал Р. И. Крипякевич [184].

Отмечается [178], что с понижением температуры испытаний влияние водорода на механические свойства малоуглеродистой стали существенно уменьшается и при  $-160^{\circ}\text{C}$  водородная хрупкость не проявляется. Работа разрушения наводороженных образцов сталей У10, Х4ВЗМЗФ2, 30ХГСА и Х12М при температуре  $-196^{\circ}\text{C}$  близка к работе разрушения ненаводороженных образцов [185].

Особенно большое влияние наводороживание оказывает на замедленное разрушение высокопрочных сталей.

Трояно [186] показал, что влияние водорода на замедленное разрушение высокопрочных сталей особенно сильно проявляется при наличии концентраторов напряжений. Используя образцы с надрезом, он установил, что время до разрушения заневоленных образцов при уменьшении растягивающих напряжений увеличивается.

Ход кривой *напряжение—время* показывает наличие некоторого порогового напряжения ( $\sigma_{\text{дл}}$ ), ниже которого не происходит замедленного разрушения стали. Показано, что на длительную прочность ( $\sigma_{\text{дл}}$ ) большое влияние оказывает радиус концентратора напряжений: с уменьшением радиуса надреза от 6,25 до 0,025 мм  $\sigma_{\text{дл}}$  наводороженной стали 4340 уменьшается почти в 3 раза.

При увеличении прочности углеродистых и низколегированных сталей  $\sigma_{\text{дл}}$  также уменьшается [186]. Особенно низкая длительная прочность стали с мартенситной структурой.

Уменьшение наводороживания приводит к увеличению порогового напряжения и времени до разрушения при данном растягивающем напряжении.

Я. М. Потак [178] установил, что трещина при замедленном разрушении развивается скачками с большой скоростью.

Было показано [178, 187], что наиболее сильное влияние наводороживания на замедленное разрушение сталей наблюдается при одновременном воздействии растягивающих напряжений и атомарного водорода. В этом случае замедленное разрушение может происходить при напряжениях, во много раз меньших предела текучести. Так, например, образцы стали 30ХГСНА с прочностью  $1700 \text{ МН/м}^2$  ( $170 \text{ кгс/мм}^2$ ) могут разрушаться при катодной поляризации в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой  $30 \text{ кг/м}^3$  хлористого натрия при напряжении всего лишь  $50 \text{ МН/м}^2$  ( $5 \text{ кгс/мм}^2$ ) [188].

В процессе нанесения гальванических покрытий на детали из высокопрочных сталей, имеющих большие внутренние напряжения, также могут возникнуть трещины. В этом случае никакое последующее обезводороживание не может привести к восстановлению механических свойств стали.

Таким образом, наводороживание оказывает очень большое влияние на механические свойства высокопрочных сталей и является одним из основных факторов, определяющих надежность работы деталей из этих сталей.

Несмотря на большую практическую важность рассматриваемой проблемы, а также на сравнительно большое число работ по этому вопросу, проблема наводороживания остается еще не решенной.

Существующие в настоящее время гипотезы водородную хрупкость связывают со следующими факторами:

1) накоплением молекулярного водорода в коллекторах (микроразрывы, микрощели и т. п.);

2) увеличением содержания атомарного водорода в местах концентрации максимальных трехосных растягивающих напряжений;

3) уменьшением свободной поверхностной энергии за счет адсорбции атомов водорода на поверхности стали и в коллекторах.

Наиболее старая гипотеза — «теория давления молекулярного водорода» — водородную хрупкость объясняет тем, что атомарный водород, проникая в сталь, молизуется в пустотах, в результате чего в них увеличивается давление водорода.

В литературе сообщается, что давление водорода в коллекторах при катодном наводороживании может достигать очень большой величины. В соответствии с этой гипотезой существует некоторое критическое давление водорода, при котором сталь становится хрупкой. Однако гипотеза молекулярного давления водорода не в состоянии объяснить влияния скорости деформации и температуры испытания на изменение механических свойств стали. Эта гипотеза не может объяснить известный факт восстановления пластичности наводороженной при травлении стали после вылеживания на воздухе при комнатной температуре или выдержке в кипящей воде в течение 5—10 мин (тонкостенные образцы).

Дальнейшее развитие гипотеза давления молекулярного водорода получила в работах [179, 189—191].

Бастьен [191] считает, что водород в стали находится в виде протонов, которые образуют облако Коттрелла. Во время деформации протоны увлекаются вместе с дислокациями. При достижении облаком коллектора часть водорода входит в него, молизуется, в результате чего увеличивается давление.

В работе [179] авторы считают, что водород, растворенный в стали, находится в атомарном состоянии. При пластической деформации ускоряется диффузия атомов водорода, которые в плоскостях скольжения молизируются, увеличиваются объемные напряжения, что приводит к снижению пластичности стали. При увеличении скорости деформации и понижении температуры испытания процессы диффузии не успевают реализоваться и влияние водорода на пластичность стали уменьшается.

Л. С. Мороз и Т. Э. Мингин [189, 190] пришли к выводу, что водородную хрупкость определяет не только давление молекулярного водорода в коллекторах, но и атомарный водород, растворенный в стали. Изменение механических свойств стали, вызванное давлением молекулярного водорода, авторы называют «необратимой хрупкостью». Влияние атомарного водорода («обратимая хрупкость»), по мнению авторов, связано с диффузией и увеличением его концентрации в микроскопических областях.

Однако, как указывают Г. В. Карпенко и Р. И. Крипякевич [187], дополнение гипотезы молекулярного давления водорода в отношении учета диффузии атомарного водорода также не позволяет объяснить всех закономерностей поведения наводороженной стали; молекулярный водород в коллекторах (ловушках) создает двухосное растяжение, которое не может вызвать хрупкое состояние пластичной стали. Эта гипотеза не может объяснить поведение наводороженной и затем пластически деформированной стали, скачкообразное развитие трещин и др.

Трояно [186, 198] выдвинул гипотезу, согласно которой охрупчивание наводороженной стали определяется водородом, растворенным в кристаллической решетке стали. Водород диффундирует в места максимальных напряжений. При достаточной концентрации водорода в этих местах и определенном растягивающем напряжении возникает трещина. По мнению Трояно, давление молекулярного водорода, скапливающегося в коллекторах, не оказывает непосредственного влияния на снижение сопротивления отрыву.

Гипотеза Трояно позволяет объяснить влияние скорости деформации, температуры испытания, старения наводороженной и затем деформированной стали на ее пластичность. Однако эта гипотеза, как отмечают Г. В. Карпенко и Р. И. Крипякевич [187], не рас-

крывает, каким образом местное увеличение концентрации водорода в областях металла с трехосным напряженным состоянием влияет на пластичность стали.

Г. В. Карпенко и Р. И. Крипякевич [187, 192] выдвинули гипотезу, в соответствии с которой изменение механических свойств стали определяется ионами водорода, растворенными в решетке, и молекулярным водородом в коллекторах (ловушках). Ионы водорода распределяются в стали неравномерно: они концентрируются в областях максимального трехосного растяжения. В коллекторах скапливается молекулярный водород, давление которого приводит к возникновению вокруг коллекторов зоны максимальных растяжений, где концентрируются ионы водорода.

Зона максимальных напряжений и, следовательно, максимальной концентрации ионов водорода расположена на некотором расстоянии от поверхности коллектора.

В соответствии с гипотезой Г. В. Карпенко и Р. И. Крипякевича во время деформации металла водород диффундирует к местам избыточной свободной энергии — к областям с максимальными растягивающими напряжениями. В этих областях водород стабилизирует коагуляции вакансий, молизуясь в них, и приводит к локальному затруднению деформации, локальному упрочнению в микрообъеме. Процесс зарождения трещины по Г. В. Карпенко и Р. И. Крипякевичу связан с совместным воздействием двух факторов:

молизацией водорода в коагулированных вакансиях и дислокациях, скопившихся в указанном микрообъеме, и препятствием смыканию этих субмикроскопических коллекторов и адсорбцией водорода на поверхности этих коллекторов и адсорбционным ослаблением межатомных связей.

Наблюдаемое рядом исследователей [178, 187] усиление влияния наводороживания при одновременном воздействии растягивающих напряжений Г. В. Карпенко и Р. И. Крипякевич объясняют более «экономным» использованием водорода.

Гипотеза Г. В. Карпенко и Р. И. Крипякевича позволяет объяснить влияние скорости деформации, температуры испытания на водородную хрупкость стали, а также скачкообразное развитие трещин.

Я. М. Потак [178] и Петч [193] выдвинули адсорбционную гипотезу, в соответствии с которой причиной водородной хрупкости стали является адсорбция атомарного водорода на поверхности стали (по линиям сдвига, трещин и т. д.). За счет адсорбции атомарного водорода уменьшается свободная поверхностная энергия (эффект П. А. Ребиндера), в результате чего уменьшается хрупкая прочность стали.

В соответствии с адсорбционной гипотезой механизм воздействия водорода может быть представлен следующим образом. При наводороживании стали часть водорода адсорбируется на ее поверхности, в результате чего понижается хрупкая прочность. При достаточной величине растягивающих напряжений может начаться процесс развития трещин. При продвижении трещины в глубь металла ее вершина некоторое время будет свободна от адсорбированного водорода, что способствует увеличению свободной поверхностной энергии и увеличению хрупкой прочности, в результате чего трещина остановится. С течением времени на поверхности острия трещины концентрация адсорбированного водорода за счет диффузии увеличивается, а сопротивление хрупкому разрушению

уменьшается. Через некоторый промежуток времени при достаточной большой концентрации адсорбированного водорода растягивающие напряжения становятся достаточными для дальнейшего развития трещины. Такое скачкообразное развитие трещины заканчивается лавинообразным распространением ее.

Гипотеза Я. М. Потака и Петча позволяет объяснить не только влияние температуры испытания, скорости деформации на водородную хрупкость, но и скачкообразное развитие трещины. Кроме того, гипотеза позволяет также выяснить, почему при одновременном воздействии растягивающих напряжений и наводороживании водородная хрупкость стали проявляется в большей степени, чем при предварительном наводороживании.

Таким образом, гипотеза Г. В. Карпенко и Р. И. Крипякевича и адсорбционная гипотеза Я. М. Потака и Петча позволяют наиболее полно объяснить наблюдаемые закономерности по влиянию наводороживания на механические свойства сталей.

## НАВОДОРОЖИВАНИЕ СТАЛЕЙ ПРИ ТРАВЛЕНИИ

Наводороживание сталей при травлении в кислотах отражено в большом количестве работ.

Степень наводороживания обычно оценивают по изменению пластичности стали при растяжении, характеристик технологических проб на перегиб и скручивание, прочности стали и т. п. Для сталей с мартенситной структурой степень наводороживания удобно определять по изменению пластичности при растяжении и изгибе.

Для указанных целей в работе [90] использовали стандартные гагаринские образцы из высокопрочных сталей и плоские образцы из стали У8А длиной 90, шириной 8 и толщиной 0,5 мм.

Образцы из стали У8А после термической обработки (закалка с 800°С в масле, отпуск при 300°С в течение 1 ч) очищали обдувкой мелким кварцевым песком (~ 0,3 мм), обезжиривали венской известью, промывали водопроводной водой и травили при комнатной температуре. После травления образцы промывали только холодной водопроводной водой, высушивали фильтровальной бумагой и испытывали через 30—45 мин. Гагаринские образцы не подвергали обдувке кварцевым песком.

Плоский образец вставляли между двумя параллельными губками, после чего они сближались и образец изгибался (рис. 51). По расстоянию между губками  $h$ , при котором происходило разрушение образца, определяли пластичность при изгибе.

В связи с тем, что предварительные эксперименты показали значительный разброс данных по пластичности

наводороженных образцов при изгибе, травлению по каждому режиму подвергали по 40 образцов. Полученные данные группировали в пределах 5 мм по  $h$  и затем определяли расстояние между губками, при котором разрушилось максимальное число образцов.

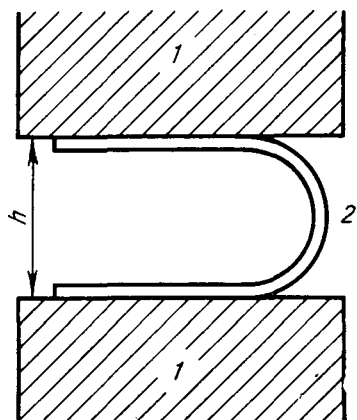


Рис. 51. Приспособление для испытания на изгиб:  
1 — зажимы; 2 — образец

Изменение пластичности (поперечного сужения  $\psi$  и удлинения  $\delta$ ) стали при растяжении определяли на стандартных гагаринских образцах, изготовленных из высокопрочных сталей 30ХГСНА, 40ХГСНА и ЭИ643.

Изучали влияние продолжительности травления и состава травильного раствора на наводороживание сталей.

Ниже приведено влияние продолжительности травления в 20%-ном растворе

серной кислоты с добавкой хлористого натрия ( $30 \text{ кг/м}^3$ ) на пластичность стали У8А:

Время травления, мин	0	2	5	10	30
$h$ , мм . . . . .	8—12	13—17	23—27	33—37	53—57
$h_{\text{ср}}$ , мм . . . . .	10	15	25	35	55

С увеличением времени травления пластичность стали уменьшается ( $h_{\text{ср}}$  увеличивается), что свидетельствует об увеличении наводороживания. Зависимость пластичность стали — время травления имеет параболический характер: в первые моменты травления скорость наводороживания максимальна, а с течением времени она уменьшается.

Аналогичные результаты получаются при исследовании влияния времени травления в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой  $30 \text{ кг/м}^3$  хлористого натрия на поперечное сужение ( $\psi$ ) и удлинение ( $\delta$ ) стали 30ХГСНА.

Время травления, мин	0	15	30	45	60
$\psi$ , % . . . . .	50,6	30,6	17	15	8,5
$\delta$ , % . . . . .	11,6	7,9	5,6	—	3,5

Уже при травлении в течение 30 мин поперечное сужение стали 30ХГСНА уменьшается в 3 раза и удлинение — в 2 раза.

Было показано [180], что пластичность стали изменяется пропорционально количеству включенного водорода, который выделяется из стали при нагревании до 400°С. Водород, проникающий в сталь при травлении, концентрируется в поверхностном слое [183].

В общем случае чем больше концентрация атомарного водорода в поверхностном слое и глубина этого слоя, тем больше изменяется пластичность стали. Если принять, что диффузия водорода в сталь начинается с адсорбции атомов водорода, образующихся при разряде ионов водорода по формуле  $H_3O^+ + e \rightarrow H_{адс} + H_2O$ , а процесс диффузии подчиняется закону Фика, то при данной концентрации адсорбированных атомов водорода ( $C_0$ ) глубина его проникновения в сталь ( $x$ ) прямо пропорциональна корню квадратному из времени наводороживания ( $t$ ):

$$x = \frac{C_0 - C}{C_0} \sqrt{\pi D t}, \quad (11)$$

где  $C$  — концентрация водорода на глубине  $x$ ;

$D$  — коэффициент диффузии.

Количество водорода, проникающего в сталь при травлении, также прямо пропорционально корню квадратному из времени травления. Действительно, в соответствии с первым законом Фика

$$dm = D \frac{C_0 - C}{x} S dt, \quad (11a)$$

где  $dm$  — количество продиффундированного водорода;

$S$  — площадь;

$dt$  — время наводороживания.

Подставляя выражение (11) для  $x$  в уравнение (11a), получим

$$dm = D \frac{C_0}{\sqrt{\pi D}} S \frac{dt}{\sqrt{t}}$$

или, после интегрирования,

$$m = \frac{2 D C_0 S}{\sqrt{\pi D}} \sqrt{t}. \quad (12)$$

Экспериментальные данные ряда исследователей [181, 80] подтверждают этот вывод. Следовательно, изменение пластичности стали также должно быть прямо пропорционально корню квадратному из времени травления (рис. 52).

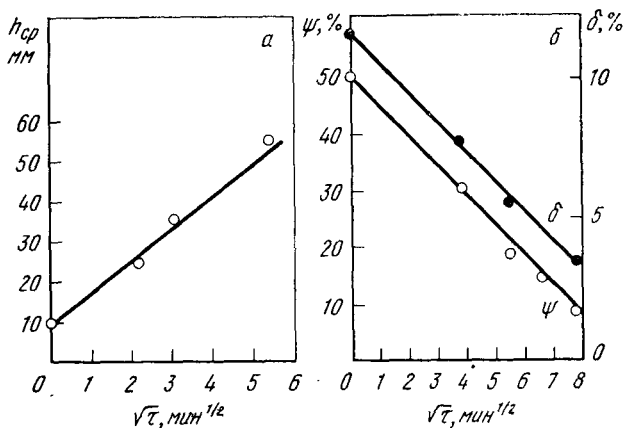


Рис. 52. Зависимость пластичности стали от продолжительности травления в координатах:  
 а —  $h - \sqrt{t}$ ; б —  $\psi - \sqrt{t}$ ,  $\delta - \sqrt{t}$

Таким образом, полученные экспериментальные данные по влиянию времени травления на пластичность стали находятся в соответствии с предположениями, что диффузия водорода начинается с адсорбции атомов водорода на поверхности стали, а процесс диффузии подчиняется закону Фика.

Наблюдаемое изменение пластичности стали при травлении в кислоте в течение 60 мин связано не с молекулярным водородом в коллекторах, а с растворенным в кристаллической решетке атомарным водородом (или протонами). Об этом свидетельствует тот факт, что при выдержке травленных образцов в кипящей воде в течение 15—20 мин или на воздухе в течение нескольких суток при комнатной температуре восстанавливается пластичность стали. На наводороживание стали при травлении оказывает большое влияние концентрация и природа кислоты.

В работах [5, 110, 132, 137, 199] есть указание на то, что наводороживание стали в растворе серной кислоты

больше, чем в соляной. Отмечается также, что с увеличением концентрации серной кислоты до определенного значения наводороживание стали увеличивается, а в растворе соляной кислоты с повышением концентрации оно уменьшается.

В работе [113] отмечается, что пластичность высокопрочной стали после травления в серной кислоте меньше, чем в соляной, что видно по изменению пластичности стали 30ХГСНА после травления в течение 30 мин.

Кислота . . . . .	Без травле- ния	20%-ная H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20%-ная HCl
φ, % . . . . .	49	14,8	33

Меньшее наводороживание при травлении сталей в соляной кислоте по сравнению с серной С. А. Балезин [132] объясняет различным действием анионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и Cl<sup>-</sup> на процесс разряда ионов водорода.

Известно, что на скорость растворения стали в кислотах большое влияние оказывает мышьяковистый ангидрид. Введение его в раствор серной и соляной кислот также влияет и на наводороживание высокопрочной стали при травлении (табл. 40). Экспериментальные данные показывают, что введение мышьяка в раствор серной кислоты с хлористым натрием уменьшает наводороживание и повышает пластичность стали У8А.

Таблица 40

Влияние As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на наводороживание стали У8А при травлении в 20%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+NaCl (30 кг/м<sup>3</sup>)

As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , кг/м <sup>3</sup>	h, мм	h <sub>ср</sub> , мм	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , кг/м <sup>3</sup>	h, мм	h <sub>ср</sub> , мм
0	33—37	35	0,625	13—17	15
0,0781	28—32	30	1,25	8—12	10
0,1562	23—27	25	Без травления	8—12	10
0,3125	18—22	20			

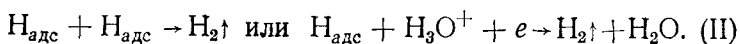
В. В. Кузнецов [200] также отмечает, что введение мышьяковистого ангидрида в растворы серной кислоты приводит к уменьшению наводороживания стали У9А во время травления при комнатной температуре. Следует отметить, что при катодном травлении в серной и соляной кислотах введение мышьяковистого ангидрида, так же, как и соединений SeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, TeO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>S, тиомочевины и др., вызывает увеличение наводороживания стали

[180, 201, 202]. Влияние этих стимуляторов наводороживания М. Смяловски [202] объясняет их хемосорбцией на поверхности металла, что приводит, по его мнению, к деформации поля поверхностных атомов, в результате чего облегчается процесс проникновения ионов водорода в металл.

М. Н. Полукаров связывает влияние стимуляторов наводороживания с образованием коллоидных частиц Se, Te, S, As и др. на катоде, которые заряжены отрицательно. Ионы водорода, входя в адсорбционный слой коллоидной частицы и ассоциируя с отрицательно заряженными ионами, расположенными на ее поверхности, образуют дипольный слой, дипольные молекулы. Между коллоидными частицами и катодом, когда эти частицы расположены в непосредственной близости от поверхности катода, возникает сильное электрическое поле с высоким градиентом потенциала. Образующийся при диссоциации дипольных молекул свободный протон  $H^+$  под действием этого электрического поля проникает в катод. Диссоциации дипольных молекул с образованием свободных протонов  $H^+$  способствует уменьшение концентрации ионов водорода при катодной поляризации.

Многие исследователи [201, 203] объясняют влияние этих стимуляторов торможением реакции молизации водорода, в результате чего концентрация адсорбированных атомов водорода и связанное с этим наводороживание стали увеличивается.

В кислой среде реакция на электроде при разряде ионов водорода протекает в две последовательные стадии:



Концентрация адсорбированных атомов водорода зависит от скорости I и II стадий.

Все условия, приводящие к торможению II стадии электродной реакции при разряде ионов водорода, будут способствовать увеличению концентрации адсорбированных атомов водорода и наводороживания стали. Перенапряжение водорода на железе связано с торможением I и II стадий электродной реакции. Поэтому в общем случае отсутствует связь между перенапряжением водорода и наводороживанием стали. Так, например, введе-

ние в раствор серной кислоты мышьяковистого ангидрида или сероводорода способствует увеличению наводороживания при катодной поляризации, однако перенапряжение водорода при введении мышьяковистого ангидрида увеличивается, а при введении сероводорода уменьшается.

Наблюдаемое увеличение наводороживания стали при катодной поляризации в присутствии мышьяка объясняют торможением процесса молизации водорода, образованием гидридов, образованием коллоидных частиц и т. п.

Тот факт, что введение мышьяковистого ангидрида в 20%-ный раствор серной кислоты с добавкой 30 кг/м<sup>3</sup> хлористого натрия приводит к уменьшению наводороживания стали с мартенситной структурой при химическом травлении, показывает, что в этом случае его действие трудно увязать с торможением процесса молизации, с образованием гидридов и коллоидных частиц и т. п.

Возможно, что наблюдаемое при этом уменьшение наводороживания стали обусловлено уменьшением скорости растворения стали (см. табл. 18) и концентрации адсорбированного водорода.

В работах С. А. Балезина [199], Э. М. Гутмана, Г. В. Карпенко [112] также показано, что уменьшение скорости коррозии приводит к уменьшению наводороживания стали.

На наводороживание стали при травлении в кислотах большое влияние оказывают ингибиторы.

В. А. Кузнецов и З. А. Иофа нашли, что введение в 1-н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> сульфата тетрабутиламмония (0,005-н.) и KBr (0,05-н.) уменьшает наводороживание стали. Это наблюдается также при введении сульфата тетрабутиламмония при травлении стали У8А в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой 30 кг/м<sup>3</sup> хлористого натрия:

Количество сульфата тетрабутиламмония, кг/м <sup>3</sup> . . . . .	0	0	0,5
Время травления, мин . . . . .	0	10	10
h, мм . . . . .	8—12	33—37	18—22
h <sub>ср</sub> , мм . . . . .	10	35	20

Известно [203], что введение сульфата тетрабутиламмония вызывает увеличение перенапряжения водорода. Наблюдаемое уменьшение наводороживания стали в присутствии сульфата тетрабутиламмония указывает на то, что он в большей степени тормозит стадию разряда ио-

нов водорода и мало влияет на стадию молизации водорода.

Как было показано выше, введение уротропина в раствор соляной кислоты уменьшает склонность высокопрочных сталей к коррозионному растрескиванию. Действие уротропина связано главным образом с образованием поверхностно активных поликатионов. Присутствие этих поликатионов в растворе соляной кислоты резко уменьшает наводороживание высокопрочной стали при травлении (табл. 41).

Таблица 41

Влияние уротропина и присадки ЧМ на наводороживание стали 40ХГСНА при травлении 2 ч

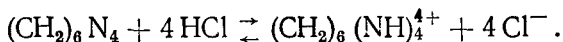
Состав травильного раствора	$\sigma_B$ , МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	$\psi$	$\delta$
			%
Без травления . . . . .	1960 (196)	47	10,4
15%-ная НСl . . . . .	1684 (168,4)	0,63	0,52
20%-ная Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +NaCl (30 кг/м <sup>3</sup> ) . . . . .	1115 (111,5)	0,33	1,6
То же+ЧМ (1 кг/м <sup>3</sup> ) . . . . .	1970 (197)	7,0	5,3
10%-ная НСl+уротропин (50 кг/м <sup>3</sup> ) с предварительной выдержкой в течение суток . . . . .	1980 (198)	46,6	10,0

При травлении в растворе соляной и серной кислот с добавкой хлористого натрия происходит сильное наводороживание и связанное с этим резкое уменьшение прочности и пластичности высокопрочной стали 40ХГСНА ( $\psi$  уменьшается более чем в 75 раз, а  $\delta$  — в 6—20 раз).

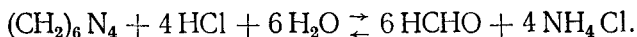
Введение в 20%-ный раствор серной кислоты с добавкой 30 кг/м<sup>3</sup> хлористого натрия присадки ЧМ (1 кг/м<sup>3</sup>) уменьшает, но не устраняет наводороживания стали. При травлении в 10%-ном растворе соляной кислоты с добавкой уротропина (50 кг/м<sup>3</sup>) не наблюдается сколько-нибудь заметного наводороживания и изменения пластичности и прочности стали.

Проведенный спектральный анализ также показал, что при травлении в 10%-ном растворе соляной кислоты с добавкой уротропина (50 кг/м<sup>3</sup>) не происходит наводороживания стали. Положительное влияние уротропина на наводороживание высокопрочной стали при травлении

в растворе соляной кислоты, вероятно, связано с адсорбцией образующихся поликатионов типа



Возможна также адсорбция формальдегида, образующегося при взаимодействии уротропина с HCl:



Адсорбцию альдегидов на отрицательно заряженной поверхности З. А. Иофа и Г. Н. Томашова [205] объясняют их существованием в кислых растворах в виде положительно заряженных ионов.

Механизм влияния органических ингибиторов на наводороживание стали в настоящее время еще не ясен. Многие считают [202, 204], что разряд ионов водорода в присутствии ингибиторов наводороживания происходит на поверхности адсорбционных слоев, образовавшихся на катоде, что препятствует контакту адсорбированных атомов водорода и протонов со сталью. Не исключена, конечно, и возможность более сильного торможения стадии разряда ионов водорода по сравнению с торможением стадии молизации за счет адсорбции поверхностно активных катионов.

Следует отметить, что ингибиторы, сильно тормозящие процесс растворения стали в кислотах, не всегда вызывают уменьшение наводороживания. Диэтиланилин является слабым ингибитором коррозии, но он в то же время сильно тормозит наводороживание стали при травлении в серной кислоте [28]. Тиомочевина в растворе серной кислоты, напротив, сравнительно эффективный ингибитор коррозии, усиливающий наводороживание стали.

## ВОДОРОДНОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ

При одновременном воздействии растягивающих напряжений (внешних и внутренних) и наводороживании высокопрочные стали подвержены водородному растрескиванию. Образующиеся при водородном растрескивании высокопрочных сталей трещины по внешнему виду похожи на коррозионные: это хрупкие трещины, идущие по границам зерен бывшего аустенита и направленные перпендикулярно растягивающим напряжениям (рис. 53).

Для водородного растрескивания характерна зависи-

мость времени до растрескивания стали от величины растягивающих напряжений.

В работе [188] было показано, что с уменьшением растягивающих напряжений время до растрескивания наводороживаемых образцов стали прогрессивно увеличивается.

Для определения механизма водородного растрескивания большое значение имеет установление функциональной зависимости времени до растрескивания от вели-

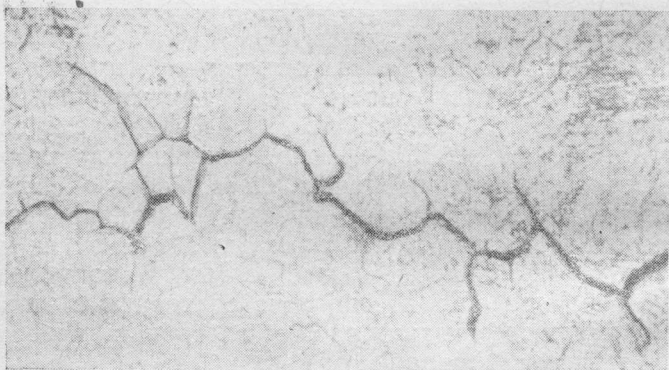


Рис. 53. Трещины, образующиеся в процессе наводороживания напряженной стали ЭИ643.  $\times 500$

чины извне приложенных растягивающих напряжений — уравнения кривой водородного растрескивания.

При разрешении этой задачи автор [188] исходил из адсорбционной гипотезы, в соответствии с которой понижение сопротивления хрупкому разрушению стали при наводороживании связано с адсорбцией атомов водорода и уменьшением свободной поверхностной энергии. Чем больше концентрация адсорбированных атомов водорода, тем меньше сопротивление хрупкому разрушению стали [178]. Трещины возникают в том случае, когда сопротивление хрупкому разрушению стали станет ниже растягивающего напряжения (внешнего или внутреннего).

Если концентрация адсорбированных атомов водорода равна  $C_0$  и сопротивление хрупкому разрушению при этом  $A_{Н}^0$ , то при  $C < C_0$  растрескивание наступит при  $\sigma > A_{Н}^0$ .

При образовании трещины первое время ее дно будет свободно от водорода, в результате чего сопротивление хрупкому разрушению стали у вершины трещины увеличится и трещина остановится. Дальнейшее распространение трещины начнется через некоторый промежуток времени, необходимый для накопления за счет диффузии атомов водорода достаточной концентрации.

Атомы водорода диффундируют к вершине трещины по такому пути, при котором энергия активации процесса наименьшая.

Энергия активации процесса диффузии понижается с увеличением количества несовершенств в поверхностном слое металла [195, 206]. Показано, что в случае поверхностной диффузии миграция атомов идет в слое у поверхности толщиной  $>100$  мкм. В идеальной кристаллической решетке возможна поверхностная диффузия на глубине 2—3 атомных слоев. Таким образом, наиболее выгодный путь диффузии атомов водорода к вершине трещины — это диффузия в поверхностном слое трещины.

В соответствии с представлениями, развиваемыми С. Т. Кишкиным [206], понижение сопротивления хрупкому разрушению у вершины трещины может вызываться не только понижением свободной поверхностной энергии, но и растущей хрупкостью сплава в результате быстрой миграции атомов в глубь поверхностного слоя около вершины трещины.

В случае одновременного воздействия растягивающих напряжений и наводороживания снижению сопротивления хрупкому разрушению в результате адсорбции водорода может способствовать также охрупчивание из-за диффузии водорода в зону, прилегающую к острию трещины.

Поскольку при данном растягивающем напряжении  $\sigma$  развитие трещины происходит только тогда, когда концентрация атомов водорода на ее острие станет равной  $C$ , проникновение трещины в глубь стали во времени будет аналогично перемещению во времени фронта атомарного водорода с концентрацией  $C$  в поверхностном слое стенок трещины.

Зависимость концентрации  $C$  от глубины проникновения  $x$  и времени диффузии  $t$  может быть получена из закона Фика, по которому

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (13)$$

В рассматриваемом нами случае  $D$  — коэффициент диффузии водорода в поверхностном слое стенок трещины.

При условии постоянства концентрации атомов водорода на поверхности стали ( $C_0$ ), например, при катодной поляризации с постоянной плотностью тока, граничными условиями являются:

$$C = C_0 \quad \text{при } x=0 \text{ для всех значений } t;$$

$$C = 0 \quad \text{при } x > 0 \text{ и } t = 0;$$

$$C = C(x, t) \quad \text{при } x > 0 \text{ и } t > 0.$$

Решение уравнения (13) при указанных граничных условиях, имеет вид [207]

$$C(x, t) = C_0 \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \frac{x^3}{3 \cdot 1 (2\sqrt{Dt})^3} + \frac{x^5}{5 \cdot 2! (2\sqrt{Dt})^5} - \dots \right\} \right].$$

Для небольших значений  $x$  решение будет иметь следующий вид:

$$C(x, t) = C_0 \left[ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] = C_0 \left( 1 - \frac{x}{\sqrt{\pi Dt}} \right) \quad (14)$$

или

$$C = C_0 \left( 1 - \frac{x}{\sqrt{\pi Dt}} \right). \quad (14a)$$

Преобразуя уравнение (14a), получим

$$x = \frac{C_0 - C}{C_0} \sqrt{\pi Dt}, \quad (15)$$

где  $x$  — глубина проникновения водорода;

$C_0$  — концентрация атомов водорода на поверхности стали;

$C$  — концентрация водорода на глубине  $x$ ;

$D$  — коэффициент диффузии водорода в поверхностном слое стенок трещины;

$t$  — время.

Как уже указывалось выше, при данном растягивающем напряжении  $\sigma$  распространение трещины в глубь стали будет только тогда, когда концентрация водорода на острие трещины вследствие диффузии станет равной  $C$ . Отсюда непосредственно следует, что уравнение (15)

дает зависимость глубины трещины от времени. Трещина глубиной  $x=S_0$  (например, видимая трещина, глубиной  $\sim 100$  мкм) образуется через некоторый промежуток времени  $t=\tau$ . Тогда уравнение (15) принимает вид

$$S_0 = \frac{C_0 - C}{C_0} \sqrt{\pi D \tau}. \quad (15a)$$

Примем в первом приближении, что сопротивление хрупкому разрушению линейно уменьшается с увеличением концентрации адсорбированного водорода. Тогда, если  $A_H^0$  — сопротивление хрупкому разрушению при концентрации адсорбированного водорода  $C_0$  и  $A_H$  — сопротивление хрупкому разрушению при отсутствии адсорбированного водорода, то

$$\frac{C_0 - C}{C_0} = \frac{\sigma - A_H^0}{A_H - A_H^0}, \quad (16)$$

при этом  $A_H^0 < \sigma < A_H$ .

Подставив выражение для  $\frac{C_0 - C}{C_0}$  в уравнение (15a), получим

$$S_0 = \frac{\sigma - A_H^0}{A_H - A_H^0} \sqrt{\pi D \tau} \quad (16a)$$

или

$$\frac{S_0 (A_H - A_H^0)}{\sqrt{\pi D}} = (\sigma - A_H^0) \sqrt{\tau}. \quad (16b)$$

Обозначив

$$\frac{S_0 (A_H - A_H^0)}{\sqrt{\pi D}} = K_H,$$

получим

$$(\sigma - A_H^0) \sqrt{\tau} = K_H, \quad (17)$$

Полученное уравнение (17) кривой водородного расщепления дает зависимость времени до появления трещины глубиной  $S_0$  (например, видимой трещины) от величины извне приложенных напряжений ( $\sigma$ ) при постоянной концентрации атомов водорода  $C_0$  на поверхности стали.

Из уравнения кривой водородного растрескивания (17) следует:

1) с увеличением растягивающих напряжений время до появления водородных трещин уменьшается;

2) кривая водородного растрескивания в координатах  $\sigma \cdot \sqrt{\tau}$  представляет собой гиперболу, смещенную по оси  $\sigma$  на величину  $A_H^0$  (рис. 54);

3) при извне приложенных растягивающих напряжениях  $\sigma \leq A_H^0$  сталь не обнаруживает водородного растрескивания.

Таким образом, сопротивление хрупкому разрушению  $A_H^0$  — это пороговое или критическое напряжение, ниже которого не происходит водородного растрескивания при данной постоянной концентрации адсорбированного водорода ( $C_0$ ) на поверхности стали.

В работе [188] изучали влияние растягивающих напряжений на время до появления трещин при катодной поляризации плоских образцов из стали 30ХГСНА (закалка в масле, отпуск при 200°C) в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой хлористого натрия

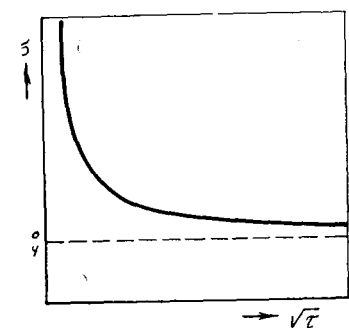


Рис. 54. Кривая водородного растрескивания

(30 кг/м<sup>3</sup>) и в растворе едкого натра (100 кг/м<sup>3</sup>) с добавкой цианистого натрия (10 кг/м<sup>3</sup>); последний вводили в раствор едкого натра для увеличения концентрации адсорбированных атомов водорода.

На рис. 55, а приведены экспериментальные данные по водородному растрескиванию стали 30ХГСНА при катодной поляризации ( $D_K=100$  А/м<sup>2</sup>) в 20%-ном растворе серной кислоты с добавкой хлористого натрия (30 кг/м<sup>3</sup>).

Математическая обработка полученных экспериментальных данных показывает, что они удовлетворяют уравнению  $[(\sigma - 4,35) \sqrt{\tau} = 752 \text{ МН/м}^2 \cdot \text{мин}^{1/2} (75,2 \text{ кгс/мм}^2 \cdot \text{мин}^{1/2})]$  и сопротивление хрупкому разрушению стали 30ХГСНА в этих условиях составляет  $A_H^0 = 4,35 \text{ МН/м}^2 (0,435 \text{ кгс/мм}^2)$ .

Следует отметить, что для данной плавки стали

30ХГСНА при отсутствии катодной поляризации в том же растворе серной кислоты с добавкой хлористого натрия зависимость времени до появления трещин от вели-

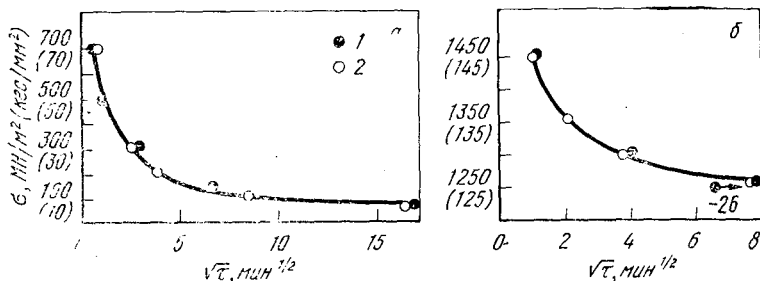


Рис. 55. Кривые водородного растрескивания стали 30ХГСНА: а — в 20%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$  (30  $\text{кг}/\text{м}^3$ ),  $D_K = 100 \text{ А}/\text{м}^2$ ; б — в  $\text{NaOH}$  (100  $\text{кг}/\text{м}^3$ ) +  $\text{NaCN}$  (10  $\text{кг}/\text{м}^3$ ),  $D_K = 150 \text{ А}/\text{м}^2$  (1 — экспериментальные значения; 2 — расчетные)

чины извне приложенных напряжений описывается уравнением

$$[(\sigma - 16,6) \tau = 5298 \text{ MN}/\text{m}^2 \cdot \text{min} (529,8 \text{ кгс}/\text{мм}^2 \cdot \text{мин})].$$

Выведенному уравнению кривой удовлетворяют данные по водородному растрескиванию напряженной стали 30ХГСНА в растворе едкого натра (100  $\text{кг}/\text{м}^3$ ) с добавкой цианистого натрия (10  $\text{кг}/\text{м}^3$ ) при катодной поляризации ( $D_K = 150 \text{ А}/\text{м}^2$ ) (рис. 55, б): экспериментальные данные удовлетворяют уравнению  $[(\sigma - 1243) \sqrt{\tau} = 2140 \text{ MN}/\text{m}^2 \cdot \text{min}^{1/2} (214 \text{ кгс}/\text{мм}^2 \cdot \text{min}^{1/2})]$ , и сопротивление хрупкому разрушению в данных условиях составляет  $A_H^0 = 1243 \text{ MN}/\text{m}^2 (124,3 \text{ кгс}/\text{мм}^2)$ .

Следует отметить, что без катодной поляризации в растворе едкого натра с добавкой цианистого натрия при комнатной температуре высокопрочная сталь не обнаруживает растрескивания.

В. М. Никифорова и Н. А. Решеткина [147] при исследовании склонности стали 1Х18Н9Т к коррозионному растрескиванию в растворе сероводорода пришли к выводу, что основной причиной растрескивания в указанной среде является наводороживание. Для определения вида растрескивания стали (коррозионное или водородное) в этой среде нами была проведена математическая обработка экспериментальных данных, полученных В. М. Никифоровой и Н. А. Решеткиной. Было установлено, что экспериментальные данные удовлетворяют уравнению кривой водородного растрескивания (табл. 42) и не соответствуют уравнению кривой коррозионного растрескива-

ния, что подтверждает точку зрения В. М. Никифоровой и Н. А. Решеткиной.

Таблица 42

Влияние термической обработки на растрескивание стали Х18Н9Т в насыщенном растворе сероводорода

Режим термической обработки	Уравнение водородного растрескивания
1200° С, 1 ч, вода	$(\sigma - 480) \sqrt{\tau} = 260 \text{ МН/М}^2 \cdot \text{ч}^{1/2}$ (26 кгс/мм <sup>2</sup> · ч <sup>1/2</sup> )
То же + стабилизация при 700° С, 3 ч	$(\sigma - 250) \sqrt{\tau} = 450 \text{ МН/М}^2 \cdot \text{ч}^{1/2}$ (45 кгс/мм <sup>2</sup> · ч <sup>1/2</sup> )
То же, 10 ч	$(\sigma - 220) \sqrt{\tau} = 1000 \text{ МН/М}^2 \cdot \text{ч}^{1/2}$ (100 кгс/мм <sup>2</sup> · ч <sup>1/2</sup> )
» 100 ч	$(\sigma - 370) \sqrt{\tau} = 400 \text{ МН/М}^2 \cdot \text{ч}^{1/2}$ (40 кгс/мм <sup>2</sup> · ч <sup>1/2</sup> )
» » + стабилизация при 800° С, 100 ч	$(\sigma - 400) \sqrt{\tau} = 590 \text{ МН/М}^2 \cdot \text{ч}^{1/2}$ (59 кгс/мм <sup>2</sup> · ч <sup>1/2</sup> )

Таким образом, функциональная зависимость времени до появления трещин от величины растягивающих напряжений при водородном и коррозионном растрескивании различны:

при водородном растрескивании  $(\sigma - A_{\text{H}}^0) \sqrt{\tau} = K_{\text{H}}$ ,  
при коррозионном растрескивании  $(\sigma - \sigma_{\text{кр}}) \tau = K$ .

Если в уравнение кривой водородного растрескивания время  $\tau$  входит в степени <sup>1</sup>/<sub>2</sub> (связь водородного растрескивания с диффузией водорода), то в уравнение кривой коррозионного растрескивания — в степени 1. Показатель степени при  $\tau$  позволяет, следовательно, установить вид растрескивания.

#### ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА И ПЛОТНОСТИ ТОКА НА ВОДОРОДНОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ

Время до появления трещины ( $\tau$ ) при данном растягивающем напряжении зависит от концентрации адсорбированных атомов водорода ( $C_0$ ),

Из уравнения (15а) следует:

$$\sqrt{\tau} = \frac{S_0 C_0}{\sqrt{\pi D (C_0 - C)}} ,$$

откуда

$$\sqrt{\tau} = \frac{B C_0}{C_0 - C} , \quad (18)$$

где

$$B = \frac{S_0}{\sqrt{\pi D}} .$$

При постоянном растягивающем напряжении концентрация адсорбированных атомов водорода на острие трещины ( $C$ ), необходимая для ее развития, также постоянна. В этих условиях время до появления трещины ( $\tau$ ) глубиной  $S_0$  (например, видимой трещины глубиной ( $\sim 100$  мкм) зависит только от концентрации адсорбированного водорода ( $C_0$ ) на поверхности стали. При графическом изображении зависимости  $\tau$  от  $C_0$  получаем кривую (рис. 56), из хода которой следует, что с увеличением  $C_0$  время до появления трещин  $\tau$  уменьшается.

На концентрацию адсорбированных атомов водорода оказывают влияние плотность тока и состав электролита.

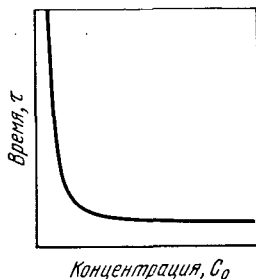


Рис. 56. Зависимость времени до растрескивания ( $\tau$ ) от концентрации адсорбированного водорода ( $C_0$ )

#### ВОДОРОДНОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

При изучении водородного растрескивания высокопрочных сталей в растворах кислот в работе [208] использовали плоские образцы стали 40ХГСНА, которые при постоянном напряжении  $500 \text{ МН/м}^2$  ( $50 \text{ кгс/мм}^2$ ) катодно поляризовали в растворах серной кислоты различной концентрации (рис. 57).

Во всех указанных растворах серной кислоты с увеличением плотности тока время до появления трещин сначала уменьшается, достигая минимального значения, а затем увеличивается. Плотность тока, при которой наблюдается увеличение времени до появления трещин, с

повышением концентрации серной кислоты увеличивается:

Концентрация $H_2SO_4$ , н . . . . .	0,05	0,1	1,0	3,0
Плотность тока $D_k$ , $A/m^2$ . . . . .	200	300	1000	$>1000$

Наблюдаемое уменьшение времени до появления трещин при увеличении плотности тока связано, вероятно, с

каталитическим механизмом десорбции водорода, при котором с увеличением плотности тока концентрация адсорбированных атомов водорода увеличивается [203].

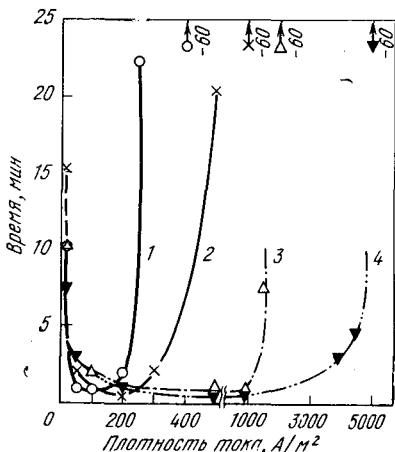
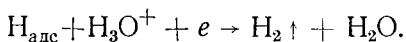


Рис. 57. Влияние плотности тока и концентрации серной кислоты на время до растрескивания стали 40ХГСНА: 1 — 0,05-н.; 2 — 0,1; 3 — 1,0; 4 — 3,0

Увеличение концентрации адсорбированных атомов водорода с повышением плотности тока не может происходить бесконечно: оно достигает при некоторой плотности тока предельного значения, соответствующего покрытию всех активных центров поверхности монослоем атомов водорода.

При этом концентрация адсорбированного водорода максимальна и время до появления трещин минимально.

При достаточно большом заполнении поверхности адсорбированными атомами водорода наряду с десорбцией водорода каталитическим путем возможна также десорбция и электрохимическая:



При электрохимическом механизме десорбции водорода концентрация адсорбированных атомов водорода с увеличением плотности тока уменьшается [203]. Это приводит к увеличению времени до появления трещин.

Таким образом, изменение механизма десорбции водорода от каталитического к электрохимическому приводит к уменьшению концентрации адсорбированных атомов водорода с увеличением плотности тока.

В. Н. Кудрявцев, Ю. П. Балакин, А. Т. Ваграмян [180] наблюдаемое ими уменьшение наводороживания стали при значительных плотностях тока в 0,1-н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  объясняют изменением механизма десорбции водорода — переходом от каталитического к электрохимическому механизму десорбции.

В полученных экспериментальных данных (см. рис. 57) плотность тока, при которой наблюдается увеличение времени до появления трещин, свидетельствующее об уменьшении концентрации адсорбированного водорода, зависит от концентрации серной кислоты: чем больше концентрация кислоты, тем больше плотность тока, при которой увеличивается время до появления трещин. Это убеждает нас в том, что уменьшение концентрации адсорбированного водорода при значительной плотности тока может быть связано также и с изменением концентрации ионов водорода в прикатодном слое.

Г. П. Дезидерьев и С. И. Березина [209, с. 672—676], используя металловодородный электрод, показали, что рН прикатодного слоя при катодной поляризации черненой платины в  $10^{-3}$ -н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  увеличивается от 3 до 11 при плотности тока  $70 \text{ A}/\text{M}^2$ .

При измерении рН прикатодного слоя в растворе серной кислоты [208] применяли металловодородный электрод, описанный в работе [210.] В качестве катода использовали черненую платину. Потенциал исследуемого электрода измеряли относительно черненой платины, помещенной в том же растворе серной кислоты. Значение рН прикатодного слоя рассчитывали по формуле водородного электрода  $\text{pH} = E_k/0,058$ , где  $E_k$  — потенциал электрода, найденный по кривой спада через 0,001 с.

Спад потенциала после выключения тока записывали на киноплентку с помощью шлейфового осциллографа И-102.

Перед измерением платиновый катод подвергали поляризации током заданной величины в течение 5 мин, после чего включали запись и отключали ток (табл. 43).

С увеличением плотности тока рН прикатодного слоя раствора серной кислоты увеличивается, причем тем больше, чем меньше концентрация кислоты. Данный метод определения рН прикатодного слоя не учитывает перенасыщения адсорбированным водородом поверхности катода, которое зависит от плотности тока, величины рН прикатодного слоя, времени, прошедшего с момента раз-

Таблица 43

Влияние катодной поляризации на рН прикатодного слоя в растворах серной кислоты

Концентрация $H_2SO_4$ , н.	Плотность тока $D_K$ , $A/m^2$	рН исходного раствора	рН прикатодного слоя
0,05	100	1,6	3,0
	300		3,4
	500		4,2
	1000		4,7
0,1	100	1,3	3,0
	500		4,0
	1000		4,3
1,0	100	0,35	1,55
	1200		2,15
	2500		2,75

мыкания тока [210]. Поэтому расчетные данные изменения рН прикатодного слоя меньше, чем действительные.

Увеличение рН прикатодного слоя оказывает влияние на электрохимические свойства стали. На рис. 58 приведена зависимость катодной поляризации ( $\Delta\phi$ ) стали 40ХГСНА в растворе серной кислоты различной концентрации от плотности тока. Каждую кривую снимали в течение 3 мин. Катодные поляризационные кривые в координатах  $\Delta\phi - \lg D_K$  при некоторой плотности тока ( $D_{п}$ ), зависящей от концентрации серной кислоты, имеют перегиб. Чем больше концентрация сер-

ной кислоты, тем при большей плотности тока ( $D_{п}$ ) наблюдается перегиб кривой.

Значение плотности тока  $D_{п}$  близко к плотности тока  $D_y$ , при которой начинается увеличение времени до растрескивания напряженных образцов стали при катодной поляризации, что видно из следующих данных:

Концентрация $H_2SO_4$ , нормальность	0,05	0,1	1,0	3,0
Плотность тока, $A/m^2$ :				
$D_{п}$ . . . . .	170	270	820	1300
$D_y$ . . . . .	200	300	1000	2000

При катодной поляризации в растворах серной кислоты при плотностях тока, близких к  $D_{п}$  и выше, на поверхности стальных образцов возникают тонкие темные пленки. Это, возможно, связано со значительным увеличением рН прикатодного слоя и присутствием в этом слое ионов железа. Весовым методом было показано, что в 3-н.  $H_2SO_4$  при плотности тока  $D_K = 1500 A/m^2$  скорость коррозии стали 30ХГСНА составляет 0,2—0,25 г/( $m^2 \cdot ч$ ).

При достаточно высоком рН прикатодного слоя на поверхности стали могут образовываться гидроокисные

или окисульфатные пленки, электронографические исследования которых показали, что они имеют аморфную структуру.

Образующиеся в процессе катодной поляризации пленки способствуют значительному увеличению истинной плотности тока в результате чего на кривой  $\Delta\varphi - \lg D_k$  появляется излом. Возможно, что при этих повы-

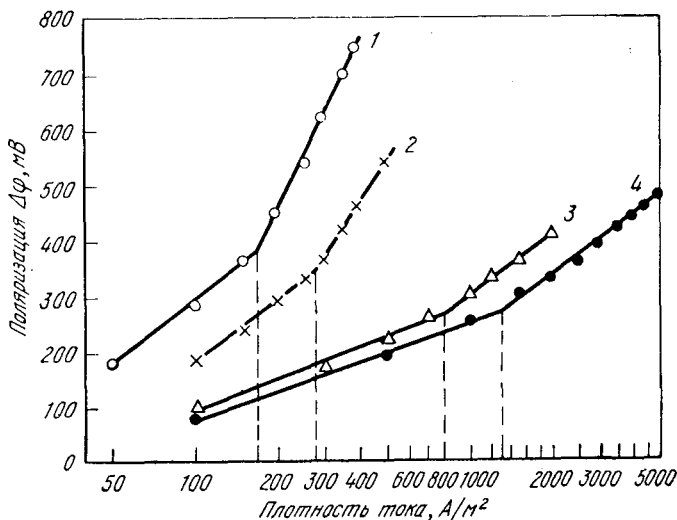


Рис. 58. Зависимость катодной поляризации  $\Delta\varphi$  стали 40ХГСНА от плотности тока в  $H_2SO_4$ :  
1 — 0,05-н.; 2 — 0,1; 3 — 1,0; 4 — 3,0

шенных плотностях тока десорбция водорода идет электрохимическим путем, в результате чего и концентрация адсорбированных атомов водорода с увеличением плотности тока уменьшается, а время до появления трещин увеличивается. Кроме того, пленка затрудняет контакт атомов водорода со сталью и проникновение их в металл.

Увеличение рН прикатодного слоя также способствует уменьшению концентрации адсорбированных атомов водорода, поскольку при этом затрудняется стадия разряда ионов водорода. В том случае, если достигается процесс разряда молекул воды, стадия разряда еще в большей степени затрудняется, что влечет за собой уменьшение концентрации адсорбированных атомов во-

дорода и увеличение времени до появления трещин. Действительно, при катодной поляризации образцов стали 40ХГСНА в воде при плотности тока  $50\text{--}100\text{ А/м}^2$ , когда происходит разряд молекул воды, водородного растрескивания не наблюдается. В работе Ю. В. Баймакова [211] также указывается на уменьшение наводороживания стали при уменьшении концентрации ионов водорода в растворе.

#### ВОДОРОДНОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ В РАСТВОРЕ ЕДКОГО НАТРА

Работ по изучению наводороживания при катодной поляризации в щелочных растворах сравнительно мало [188, 211, 212].

Отмечается [211], что наводороживание стали при катодной поляризации в растворах щелочи меньше, чем в растворе кислот.

В работе [212] исследовалось влияние плотности тока при катодной поляризации на водородное растрескивание высокопрочных сталей в щелочных растворах.

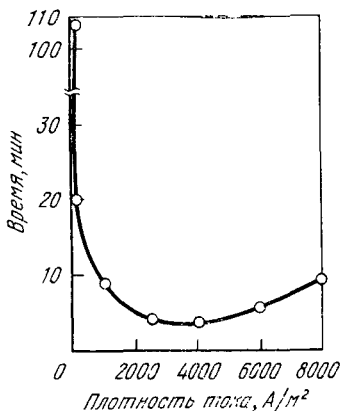


Рис. 59. Влияние плотности тока на время до растрескивания стали 40ХГСНА (NaOH+NaCN)

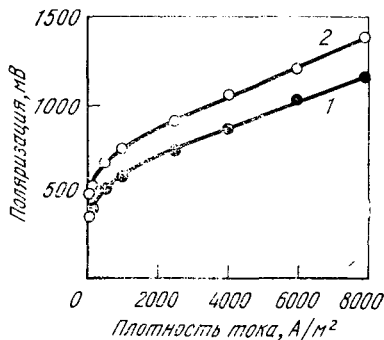


Рис. 60. Катодные поляризационные кривые стали 40ХГСНА в средах:  
1 — NaOH; 2 — NaOH+NaCN

На рис. 59 приведена зависимость времени до растрескивания образцов стали 40ХГСНА при растягивающем напряжении  $1000\text{ МН/м}^2$  ( $100\text{ кгс/мм}^2$ ) от плотности тока в растворе едкого натра ( $100\text{ кг/м}^3$ ) с добав-

кой цианистого натрия ( $10 \text{ кг/м}^3$ ). С увеличением плотности тока до  $2,5\text{—}4 \text{ кА/м}^2$  время до появления трещин на напряженных образцах уменьшается. Если при  $D_k=50 \text{ А/м}^2$  трещины появляются через 108 мин, то при  $D_k=100 \text{ А/м}^2$  через 20 мин, а при  $D_k=2,5\text{—}4 \text{ кА/м}^2$  через 4 мин. При дальнейшем увеличении плотности тока время до появления трещин увеличивается и при  $8 \text{ кА/м}^2$  составляет 10 мин.

Ход кривой на рис. 59 показывает также, что с увеличением плотности тока концентрация адсорбированных атомов водорода сначала повышается, достигая максимального значения при  $D_k=2,5\text{—}4 \text{ кА/м}^2$ , а при дальнейшем увеличении плотности тока — уменьшается, что, по-видимому, связано с изменением механизма десорбции водорода. Исследования, проведенные А. Н. Фрумкинским и сотрудниками [209, с. 7—26, 82—85], подтверждают это предположение и показывают, что в щелочных растворах на металлах группы железа при малых величинах перенапряжения удаление водорода происходит в основном рекомбинационным путем.

Увеличение времени до появления трещин при увеличении плотности тока выше  $2,5\text{—}4 \text{ кА/м}^2$  и, следовательно, уменьшение концентрации адсорбированных атомов водорода, в общем случае, может быть связано с десорбцией поверхностно активных веществ, затрудняющих стадию молизации водорода, и изменением механизма десорбции водорода.

Изменение концентрации ионов водорода в прикатодном слое, как это наблюдается в кислых растворах, не может привести к существенному изменению энергии активации процесса выделения водорода в щелочном растворе, так как в этом случае при малых и больших плотностях тока происходит разряд молекул воды. Присутствующие в растворе щелочи ионы  $\text{CN}^-$  адсорбируются на поверхности стали и тормозят молизацию водорода, в результате чего концентрация адсорбированных атомов водорода увеличивается. Время до появления трещин при введении в раствор едкого натра цианистого натрия в соответствии с этим должно уменьшиться. Действительно, если при катодной поляризации в растворе едкого натра ( $100 \text{ кг/м}^3$ ) без добавки цианистого натрия при плотности тока  $100 \text{ А/м}^2$  образцы при напряжении  $1000 \text{ МН/м}^2$  ( $100 \text{ кгс/мм}^2$ ) не растрескиваются в течение 360 мин, то в растворе едкого натра

(100 кг/м<sup>3</sup>) с добавкой цианистого натрия (10 кг/м<sup>3</sup>) трещины появляются через 20 мин.

Если при катодной поляризации происходит десорбция ионов  $CN^-$ , то это должно привести к увеличению времени до появления трещин. Однако ход поляризационных кривых стали в растворе едкого натра без добавки и с добавкой цианистого натрия указывает на незначительную десорбцию ионов  $CN^-$  при плотности тока 4—8 кА/м<sup>2</sup> (рис. 60). Следовательно, наблюдаемое увеличение времени до появления трещин на напряженной стали при больших плотностях тока не связано с десорбцией  $CN^-$ .

При удалении водорода электрохимическим путем с увеличением плотности тока концентрация адсорбированных атомов водорода уменьшается, а время до появления трещин увеличивается. А. Н. Фрумкин с сотрудниками [209, с. 7—26, 82—85] показали, что при большом перенапряжении на металлах группы железа удаление водорода происходит в основном электрохимическим путем. В связи с этим наблюдаемое увеличение времени до появления трещин в растворе едкого натра (100 кг/м<sup>3</sup>) с добавкой цианистого натрия (10 кг/м<sup>3</sup>) при увеличении плотности тока  $>4$  кА/м<sup>2</sup> можно объяснить изменением механизма десорбции водорода — переходом от каталитического к электрохимическому.

#### НАВОДОРОЖИВАНИЕ СТАЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

В процессе нанесения гальванических покрытий особенно сильное наводороживание стали происходит в цианистых электролитах. Гораздо меньшее наводороживание наблюдается в кислых электролитах, однако достаточное для ухудшения механических свойств высокопрочных сталей. !

На наводороживание сталей при нанесении гальванических покрытий определяющее влияние оказывают состав электролита, плотность тока, природа и структура покрытий.

При оценке изменения механических свойств стали необходимо учитывать возможность влияния самого покрытия. В ряде случаев влияние покрытия может оказаться более сильным, чем водорода, продифундиро-

вавшего в сталь. Известно, например, что с увеличением времени хромирования наводороживание стали увеличивается и пластичность стали при осевом растяжении уменьшается. Однако, если оценку изменения пластичности стали за счет наводороживания при хромировании производить испытанием хромированных образцов на изгиб, то окажется, что с увеличением толщины хромового покрытия и, следовательно, времени хромирования относительная хрупкость не увеличивается, а уменьшается [64].

Поэтому метод определения охрупчивания стали, связанного с наводороживанием, путем изгибающей деформации может быть использован только в случае мягких эластичных покрытий.

В случае твердых покрытий, как например, хромовых, метод изгибающей деформации может дать ошибочное представление о степени наводороживания основного металла — стали.

Поскольку на наводороживание стали основное влияние оказывает концентрация адсорбированных атомов водорода, то время до растрескивания напряженной высокопрочной стали в процессе нанесения гальванических покрытий является важным параметром при определении степени наводороживания стали в процессе электролиза.

Для определения этим методом степени наводороживания используют плоские образцы высокопрочных сталей 30ХГСНА, ЭИ643 и другие, которые после термической обработки (закалка в масле с низким отпуском) шлифуют на плоскошлифовальном станке до размера  $100 \times 8 \times 2$  мм. Растягивающие напряжения, не превышающие предела текучести, создают изгибом образцов в специальном приспособлении (см. рис. 9). Изгиб образцов в приспособлении производится с помощью винта с резьбой  $M6 \times 1,0$ . Использование лимба, разделенного на 10 частей, позволяет создавать стрелу прогиба с точностью 0,05 мм. Данная методика нагружения дает возможность создавать растягивающие напряжения с точностью  $\sim 3\%$ .

Растягивающие напряжения рассчитывают по формуле

$$\sigma = \frac{6 E h f}{l^2},$$

где  $\sigma$  — растягивающее напряжение;

$E$  — модуль упругости;

$h$  — толщина образца;

$f$  — стрела прогиба;

$l$  — расстояние между опорами в приспособлении (90 мм).

После подготовки образцов на них наносят гальваническое покрытие и определяют время до растрескивания при данном растягивающем напряжении в процессе электролиза.

Таким образом, для установления степени наводороживания стали в процессе нанесения гальванических покрытий целесообразно определять:

1) пластичность (относительное поперечное сужение  $\psi$  и удлинение  $\delta$ ) стали после нанесения гальванических покрытий; в качестве образцов могут использоваться стандартные гагаринские образцы;

2) время до разрушения напряженных плоских образцов высокопрочных сталей в процессе нанесения гальванических покрытий;

3) пластичность при изгибе ( $h$ ) плоских образцов из стали с мартенситной структурой (например, стали У8) после нанесения гальванических покрытий. Последний рекомендуется только для мягких покрытий, например, метод цинковых и кадмиевых.

#### наводороживание при цинковании

Для цинкования стальных деталей широкое применение находят кислые, цианистые и другие электролиты.

При цинковании в кислом электролите состава ( $\text{кг/м}^3$ ): 250 сернокислого цинка, 50 сернокислого натрия, 25 борной кислоты при рН, равном 4, не содержащем поверхностно активных веществ, при плотности тока  $100 \text{ А/м}^2$  происходит лишь небольшое наводороживание стали.

Так, если расстояние между зажимами приспособления  $h$  (см. рис. 51) для образцов стали У8А без покрытия составляет 10 мм, то после цинкования в кислом электролите, не содержащем поверхностно активных добавок, в течение 60 мин при плотности тока  $100 \text{ А/м}^2$   $h$  составляет 15 мм.

Введение в кислый цинковый электролит поверхностно активных добавок, как например, декстрина, сернокислого алюминия, при гидролизе которого в прика-

тодном слое образуется коллоидальная гидроокись алюминия, увеличивает наводороживание стали, причем добавка декстрина вызывает большее наводороживание стали, чем сернокислый алюминий (табл. 44).

Таблица 44

Влияние добавок декстрина и сернокислого алюминия в кислый электролит на охрупчивание стали У8А

Добавка]	Плотность тока, А/м <sup>2</sup>	Время цинкования, мин	h, мм	h <sub>ср</sub> , мм
Без добавок . . . . .	100	60	13—17	15
10 кг/м <sup>3</sup> декстрина . . . . .	100	60	28—32	30
30 » Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 18H <sub>2</sub> O . . . . .	100	60	18—27	22,5
То же . . . . .	50	60	13—22	17,5
0 кг/м <sup>3</sup> декстрина . . . . .	200	30	28—37	32,5

Повышение плотности тока при цинковании в кислом электролите также увеличивает наводороживание стали. Так, если после цинкования при плотности тока 100 А/м<sup>2</sup> в течение 60 мин в электролите с добавкой 30 кг/м<sup>3</sup> сернокислого алюминия h<sub>ср</sub> равно 22,5 мм, то после цинкования в том же электролите при плотности тока 200 А/м<sup>2</sup> в течение 30 мин h<sub>ср</sub> составляет 32,5 мм.

Повышение температуры электролита с добавкой декстрина (10 кг/м<sup>3</sup>) уменьшает наводороживание стали У8А.

Влияние температуры электролита на охрупчивание стали У8А при D<sub>к</sub>=100 А/м<sup>2</sup> и продолжительности цинкования 60 мин видно из следующих данных:

Температура электролита, °С . . . . .	20	40	80
h, мм . . . . .	28—32	13—17	13—17
h <sub>ср</sub> , мм . . . . .	30	15	15

В настоящее время широкое применение в практике находят цианистые цинковые электролиты, содержащие комплексную цианисто-натриевую или калиевую соль цинка, свободный цианистый натрий и едкий натр.

При цинковании в цианистом электролите состава (кг/м<sup>3</sup>): 30 ZnO, 100 NaCN, 90 NaOH, 1 Na<sub>2</sub>S (технический) происходит сильное наводороживание и связанное с этим уменьшение пластичности стали:

Продолжительность цинкования, мин ( $D_k =$ $=100 \text{ А/м}^2$ ) . . . . .	0	5	10	20	30
$h$ , мм . . . . .	8—12	28—32	38—42	48—52	48—52
$h_{\text{ср}}$ , мм . . . . .	10	30	40	50	50

С увеличением времени цинкования до 20 мин наводороживание и связанное с этим снижение пластичности стали увеличивается в первые моменты цинкования.

При цинковании в указанном электролите высокопрочные стали обнаруживают высокую склонность к водородному растрескиванию (табл. 45).

Таблица 45

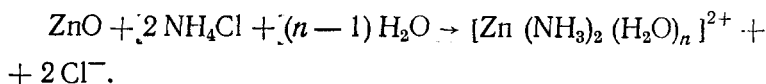
**Влияние плотности тока на время до появления трещин при цинковании напряженных образцов стали 40ХГСНА**

Растягивающее напряжение, МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	Время до появления трещин, мин, при $D_k$ , А/м <sup>2</sup>				
	50	100	200	500	1000
1450 (145)	2	2	2	1	0,5
1200 (120)	7	4	3	2	1,5
1000 (100)	120*	10	5	3	2,5
800 (80)	120*	120*	10	5	3
600 (60)	120*	120*	120*	10	4

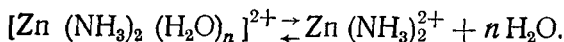
\* Трещины не обнаружены.

С увеличением плотности тока и растягивающих напряжений время до появления трещин уменьшается. Если при плотности тока 50 А/м<sup>2</sup> образцы растрескиваются при напряжении 1200 МН/м<sup>2</sup> (120 кгс/мм<sup>2</sup>), то при плотности тока 100 А/м<sup>2</sup> — при напряжении 1000 МН/м<sup>2</sup> (100 кгс/мм<sup>2</sup>), а при 1000 А/м<sup>2</sup> трещины образуются при 600 МН/м<sup>2</sup> (60 кгс/мм<sup>2</sup>).

С. Я. Попов [209, с. 561—564] разработал хлористо-аммонийный электролит, получаемый растворением окиси цинка в хлористом аммонии. При этом образуются комплексные соединения цинка:



При диссоциации такого комплексного иона отделяются молекулы воды и устанавливается равновесие



Структура цинковых покрытий значительно улучшается при введении в хлористоаммонийный цинковый электролит поверхностно активных добавок (декстрин, столярный клей и т. п.). В практике находят применение хлористоаммонийный цинковый электролит состава (кг/м<sup>3</sup>): 12 ZnO, 250 NH<sub>4</sub>Cl, 30 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 1—1,5 столярного клея при рН=5,9÷6,2.

Цинкование в указанном электролите при различных плотностях тока 50; 70; 100; 150 А/м<sup>2</sup> не вызывает водородного растрескивания образцов напряженной стали 40ХГСНА [ $\sigma=1450$  МН/м<sup>2</sup> (145 кгс/мм<sup>2</sup>)] в течение 120 мин.

Для увеличения растворимости окиси цинка и, следовательно, повышения допустимой плотности тока С. Я. Попов [209, с. 561—564] рекомендует в хлористоаммонийный электролит вводить роданистый аммоний.

При цинковании в хлористоаммонийном электролите с добавкой роданистого аммония состава (кг/м<sup>3</sup>): 20 ZnO, 250 NH<sub>4</sub>Cl, 20 NH<sub>4</sub>CNS, 2 столярного клея при рН=7 и плотности тока 100 А/м<sup>2</sup> наблюдается значительное наводороживание стали 40ХГСНА:

Напряжение, МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> ) . . . . .	1450	1200	1000	800	600
	(145)	(120)	(100)	(80)	(60)
Время до появления трещин, мин . . . . .	4	5	11	40	120*

\* Трещины не обнаружены.

Цинкование в борфтористоводородном электролите [60] состава (кг/м<sup>3</sup>): 250 Zn(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 25 NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, 1 солодкового корня при рН 4 и 5 и плотности тока 200 А/м<sup>2</sup> также вызывает наводороживание стали:

Напряжение, МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> ) . . . . .	1200(120)	1000(100)	800(80)
Время до появления трещин, мин:			
при рН = 4 . . . . .	12	15	120*
» рН = 5 . . . . .	10	120*	120*

\* Трещины не обнаружены.

Увеличение рН электролита от 4 до 5 уменьшает, но не устраняет наводороживание стали.

Приведенные данные по наводороживанию стали при цинковании показывают, что наибольшее наводороживание происходит в цианистом и хлористоаммонийном электролите с добавкой роданистого аммония, наи-

меньшее — при цинковании в кислом и хлористоаммонийном электролите без добавки роданистого аммония.

Введение в кислый цинковый электролит декстрина и сернокислого алюминия, способствующих измельчению зерна покрытия, увеличивает наводороживание стали. Повышение температуры кислого цинкового электролита с добавкой декстрина, приводящее к образованию крупнозернистого покрытия, уменьшает наводороживание стали.

#### наводороживание при кадмировании

Для защиты от коррозии стальных деталей, работающих в морских условиях, а также в условиях с повышенной влажностью и температурой (тропические условия) применяется кадмирование. Для кадмирования стальных деталей наиболее широко применяют цианистые электролиты, содержащие комплексную цианисто-натриевую или калиевую соль кадмия, свободный цианистый натрий, едкий натр и др.

В производственной практике широко используется кадмиевый электролит следующего состава (кг/м<sup>3</sup>): 40 CdO, 160 NaCN, 25 NaOH, 40 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10 декстрина.

При кадмировании в указанном электролите происходит значительное наводороживание и связанное с этим уменьшение пластичности, например стали У8А при  $D_K = 200 \text{ А/м}^2$ :

Время кадмирования, мин	0	5	15	30
$h$ , мм . . . . .	8—12	28—32	43—47	48—52
$h_{\text{ср}}$ , мм . . . . .	10	30	45	50

С увеличением времени кадмирования в цианистом электролите до 30 мин пластичность стали У8А при изгибе уменьшается. Особенно резкое уменьшение пластичности стали наблюдается в первые моменты кадмирования.

Определение содержания водорода в стали показывает также, что наиболее сильное наводороживание происходит в начале кадмирования [215]. Сильное наводороживание стали в цианистом электролите отчетливо проявляется при кадмировании напряженных образцов стали 40ХГСНА (табл. 46).

С увеличением плотности тока время до появления трещин и напряжение, при котором происходит водородное растрескивание, уменьшаются.

## Влияние плотности тока на время до появления трещин при кадмировании

Растягивающее напряжение, МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	Время до появления трещин, мин, при $D_k$ , А/м <sup>2</sup>			Растягивающее напряжение, МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	Время до появления трещин, мин, при $D_k$ , А/м <sup>2</sup>		
	50	100	200		50	100	200
1450 (145)	3	2	1,5	1000 (100)	120*	5	3
1200 (120)	4	3	2	800 (80)	120*	120*	120*

\* Трещины не обнаружены.

Кадмирование в цианистом электролите приводит к значительному уменьшению пластичности ( $\psi$  и  $\delta$ ) высокопрочных сталей (табл. 47). Пластичность стали 40ХГСНА после кадмирования в цианистом электролите уменьшается: относительное сужение от 38 до 7,8% и удлинение от 12,4 до 4,2%; аналогичное уменьшение пластичности наблюдается в случае стали 40ХНМА.

Таблица 47

Влияние кадмирования в цианистом электролите на механические свойства высокопрочных сталей (100 А/м<sup>2</sup>, толщина покрытия 10 мкм, отпуск при 200°С, 2 ч)

Сталь	Обработка	$\sigma_B$ , МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	$\psi$ и $\delta$	
			%	
40ХГСНА	Без кадмирования	2114 (211,4)	36,5—38,6	11,6—14
			38	12,4
	Кадмирование	2018 (201,8)	5—9,1	3,2—6
			7,8	4,2
40ХНМА	Без кадмирования	1970 (197)	40,2—46	10,4—12,4
			43,4	11
	Кадмирование	1950 (195)	10,7—43,6	5,6—10
			22,4	7,6

Примечание. В числителе указаны минимальные и максимальные значения  $\psi$  и  $\delta$ , в знаменателе — средние.

Для деталей, работающих на трение, широкое применение находит хромирование. Как известно, выход металла по току при хромировании из стандартного электролита сравнительно низкий, что и создает необходимые условия наводороживания основного металла — стали и покрытия.

На наводороживание стали при хромировании высокопрочных сталей в электролите состава (кг/м<sup>3</sup>): 250 CrO<sub>3</sub>, 2,5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 Cr<sup>3+</sup> большое влияние оказывают продолжительность хромирования, плотность тока и температура электролита.

При хромировании в указанном электролите при 55—60°C и плотности тока 5000 А/м<sup>2</sup> с увеличением времени электролиза наводороживание и связанное с этим ухудшение пластичности высокопрочной стали увеличиваются (табл. 48).

Таблица 48

Влияние продолжительности хромирования на пластичность стали 30ХГСНА (гагаринские образцы)

Продолжительность хромирования, мин	ψ, %	Уменьшение сужения Δψ, %	Продолжительность хромирования, мин	ψ, %	Уменьшение сужения Δψ, %
0	51,0	0	30	23,1	54,7
1	39,5	22,6	90	14,5	71,6
10	26,2	48,6	240	11,5	77,4

Особенно сильное наводороживание и уменьшение пластичности стали наблюдаются при хромировании в течение первых 10 мин. В дальнейшем, с увеличением времени хромирования, пластичность стали уменьшается менее интенсивно.

Важно отметить, что если при цинковании и кадмировании в цианистом электролите наводороживание стали происходит только в течение первых 20—30 мин, то при хромировании заметное наводороживание наблюдается даже через 240 мин.

С повышением температуры электролита при хромировании от 30 до 75°C и плотности тока 5000 и 7500 А/м<sup>2</sup> в течение 90 мин увеличивается наводороживание и уменьшается пластичность стали (рис. 61).

Показано, также, что с увеличением плотности тока от 2,5 до 7,5  $\text{кА/м}^2$ , температуре электролита 30 и 50°C и времени хромирования 90 мин наводороживание стали и связанное с этим ухудшение пластичности уменьшаются (рис. 62).

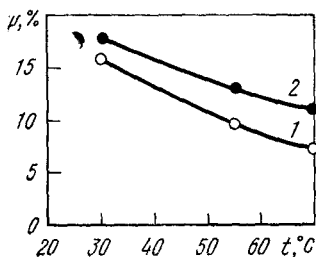


Рис. 61. Влияние температуры электролита на пластичность хромированной стали 30ХГСА при  $D_K, \text{А/м}^2$ :  
1 — 5000; 2 — 7500

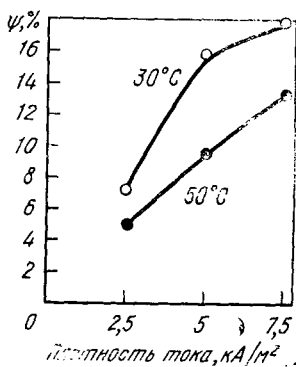


Рис. 62. Влияние плотности тока на пластичность хромированной стали 30ХГСА

Таким образом, повышение температуры электролита и понижение плотности тока приводят к увеличению наводороживания стали при хромировании.

Высокопрочные стали имеют большие внутренние напряжения, которые могут локализоваться в виде растягивающих на отдельных участках деталей. При одновременном воздействии растягивающих напряжений и водорода в процессе хромирования может происходить водородное растрескивание высокопрочной стали.

На рис. 63 приведена зависимость времени до растрескивания шлифованных образцов стали 30ХГСА от величины растягивающих напряжений в процессе хромирования при плотности тока 5  $\text{кА/м}^2$  и температуре электролита 55—60°C. Как видно, с увеличением растягивающих напряжений время до появления трещин уменьшается, причем зависимость *напряжение — время* имеет гиперболический характер, что указывает на наличие напряжения, ниже которого не происходит водородного растрескивания. Создание сжимающих напряжений в поверхностном слое гидропескоструйной обработкой или обдувкой кварцевым или корундовым песком после шлифования резко повышает сопротивле-

ние высокопрочной стали водородному растрескиванию: образцы из сталей 30ХГСНА и ЭИ643 при напряжении 1450 МН/м<sup>2</sup> (145 кгс/мм<sup>2</sup>) после пескоструйной обработки не обнаруживают водородного растрескивания в течение 300 мин.

Пескоструйная обработка также предотвращает водородное растрескивание сталей при хромировании в

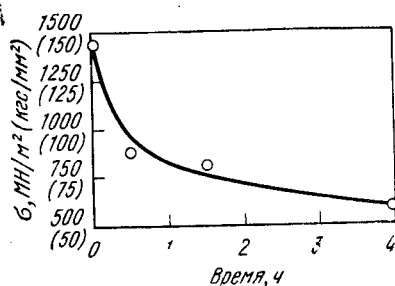


Рис. 63. Влияние растягивающих напряжений при хромировании на время до растрескивания стали 30ХГСНА

саморегулирующемся электролите, состоящем из хромового ангидрида с сернокислым стронцием и фторсиликатом калия; сернокислый стронций и фторсиликат калия вводят в электролит в количествах, превышающих их растворимость. В данном электролите участки стали, где не происходит осаждения хрома, подвержены коррозии.

При увеличении катодной плотности тока до 500 А/м<sup>2</sup> скорость коррозии увеличивается от 0,03 до 33 мкм/ч. При анодной поляризации коррозия стали с увеличением плотности тока до 10 А/м<sup>2</sup> уменьшается от 0,03 до 0,007 мкм/ч, а с повышением плотности тока до 50 А/м<sup>2</sup> несколько возрастает (до 0,013 мкм/ч). При дальнейшем увеличении плотности тока скорость коррозии стали резко увеличивается.

Наблюдающуюся коррозию стали при катодной поляризации в саморегулирующемся хромовом электролите можно объяснить уменьшением концентрации анионов шестивалентного хрома в прикатодном слое, прилегающем к стали. Это может быть достигнуто и без катодной поляризации — в условиях, затрудняющих доступ анионов шестивалентного хрома к поверхности стали. Так, например, скорость коррозии стали в зазоре при полном погружении в саморегулирующийся хромовый электролит без катодной поляризации составляет 13—14 мкм/ч.

Введение в этот электролит бихромата калия уменьшает концентрацию анионов  $\text{SiF}_6^{2-}$  и скорость коррозии стали при катодной поляризации. При введении

40 кг/м<sup>3</sup> бихромата калия концентрация SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> уменьшается от 8—10 до 4—6 кг/м<sup>3</sup>, а скорость коррозии в 3 раза.

По данным [99, 100], хромирование значительно снижает предел выносливости и статическую выносливость стали. В работе [100] было показано, что с увеличением прочности стали отрицательное влияние хромового покрытия на механические свойства увеличивается. С увеличением толщины хромового покрытия от 10—15 до 50—70 мкм также снижается усталостная прочность (на базе 10000 циклов) на ~ 20%.

При помощи гидropескоструйной обработки и обдувки кварцевым и корундовым песком деталей перед хромированием можно резко уменьшить вредное влияние хромового покрытия на свойства сталей (табл. 49).

Таблица 49

Влияние хромового покрытия (50—70 мкм) на механические свойства сталей [99, 100]

Обработка поверхности и покрытие	Предел выносливости сталей, МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )		Число циклов до разрушения стали 30ХГСА при $\sigma = 1000$ МН/м <sup>2</sup> (100 кгс/мм <sup>2</sup> )
	ЭИ415	30ХГСА	
Шлифование	500 (50)	460 (46)	37000
То же + хром	220 (22)	180 (18)	6950
То же + гидropескоструйная + хром	450 (45)	420 (42)	13000

В связи с этим основным и необходимым видом подготовки поверхности механически обработанных деталей из высокопрочных сталей перед хромированием является обдувка песком.

Создание сжимающих напряжений в поверхностном слое путем вибронаклепа, наклепа дробью также предотвращает водородное растрескивание высокопрочных сталей при хромировании.

Исследования С. И. Кишкиной с сотрудниками [100] показали, что поверхностное упрочнение вибронаклепом, дробью, алмазным выглаживанием является эффективным способом повышения долговечности в малоцикло-вой области деталей из высокопрочных сталей. Указанные виды обработки позволяют полностью исключить отрицательное влияние твердых хромовых покрытий.

Работами ряда исследователей [209, с. 502—505; 111] было установлено, что тонкие цинковые, медные, оловянные, никелевые и золотые покрытия препятствуют проникновению водорода в сталь при катодной поляризации в растворе серной кислоты. Однако влияние металлических подслоев на наводороживание стали в процессе нанесения гальванических покрытий в литературе освещено недостаточно.

Нами исследовалось влияние цинкового, кадмиевого, никелевого и свинцового подслоев на наводороживание стали в процессе цинкования и кадмирования в цианистых электролитах. Подслои металлов наносили на напряженные образцы стали 40ХГСНА из кислого (цинковый), борфтористоводородного (кадмиевый или свинцовый), сульфатного (никелевый) электролитов. Перед нанесением подслоев образцы обезжировали венской известью и декапировали в 10%-ном растворе соляной кислоты с уротропином (50 кг/м<sup>3</sup>) после предварительной выдержки раствора в течение суток.

Образцы с нанесенными подслоями в напряженном состоянии подвергали цинкованию в цианистом электролите при плотности тока 500 А/м<sup>2</sup> и кадмированию в цианистом электролите при плотности тока 200 А/м<sup>2</sup>.

На напряженных образцах стали 40ХГСНА определяли время до появления трещин в процессе цинкования (табл. 50).

Таблица 50

Влияние подслоев (толщиной 5 мкм) на наводороживание стали 40ХГСНА при цинковании в цианистом электролите

σ, МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	Время до появления трещин, мин				
	Без подслоя	Zn	Cd	Pb	Ni
1450 (145)	1	5	6	1	3
1200 (120)	2	240*	6	2	3
1000 (100)	3	240*	240*	3	4
800 (80)	5	240*	240*	240*	5
600 (60)	10	240*	240*	240*	240*

\* Трещины не обнаружены.

Полученные данные показывают, что наименьшее наводороживание стали наблюдается при наличии цинкового и кадмиевого подслоев; никелевый и свинцовый подслои менее эффективны.

Ни один из указанных подслоев при наличии значительных растягивающих напряжений не предотвращает полностью проникновения водорода в сталь.

Аналогичная зависимость наводороживания стали от природы подслоя наблюдается при кадмировании в цианистом электролите (табл. 51). Здесь также цинковый подслои более сильно тормозит проникновение водорода.

Таким образом, эффективность торможения наводороживания подслоями уменьшается в ряду Zn, Cd, Pb, Ni слева направо.

#### О МЕХАНИЗМЕ НАВОДОРОЖИВАНИЯ СТАЛИ В ПРОЦЕССЕ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Наводороживание стали в процессе нанесения гальванических покрытий может происходить только в том случае, когда выход металла по току меньше 100%.

Основным фактором, определяющим наводороживание стали при совместном разряде ионов водорода и металла, является концентрация адсорбированных атомов водорода. В первые моменты электролиза разряд ионов водорода и образование адсорбированных атомов водорода происходят на поверхности стали, а после того, как поверхность стали покроется металлом покрытия (цинком, кадмием и т. д.) — на покрытие.

В общем случае на концентрацию адсорбированных атомов водорода на поверхности стали и покрытия бу-

Таблица 51

Влияние подслоев (толщиной 5 мкм) на наводороживание стали при кадмировании в цианистом электролите

Растягивающее напряжение, МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	Время до появления трещин, мин			
	без под-слоя	Zn	Cd	Ni
1450 (145)	1	240*	10	5
1200 (120)	2	240*	20	60
1000 (100)	3	240*	240*	240*
800 (80)	240*	240*	240*	240*

\* Трещины не обнаружены.

дуг оказывать влияние состав электролита, условия электролиза, природа и структура покрытия.

Присутствие в электролите соединений, тормозящих процесс молизации водорода, приводит к увеличению концентрации адсорбированного водорода. Поэтому при цинковании и кадмировании в электролитах, содержащих анионы  $CN^-$  и  $CNS^-$ , наблюдается сильное наводороживание стали.

Как было показано выше, при каталитическом механизме десорбции водорода при катодной поляризации в кислых и щелочных средах с увеличением плотности тока до известного предела время до появления трещин при данном растягивающем напряжении уменьшается, что связано с увеличением концентрации адсорбированных атомов водорода. При цинковании и кадмировании наводороживание стали с увеличением плотности тока также увеличивается.

На концентрацию адсорбированных атомов водорода воздействует также адсорбционная способность покрытия, которая характеризуется величиной теплоты адсорбции и зависит от природы и структуры покрытия. Изменение энергии адсорбции при переходе от разряда ионов водорода на железе к разряду на цинке или кадмии вызывает изменение концентрации адсорбированных атомов водорода.

Наблюдаемое увеличение наводороживания стали при введении в кислый цинковый электролит сернокислого алюминия и особенно декстрина связано, вероятно, с измельчением зерна покрытия и увеличением его адсорбционной способности.

Уменьшение наводороживания стали при повышении температуры кислого цинкового электролита с добавкой декстрина можно объяснить увеличением размеров кристаллов цинка и уменьшением его адсорбционной способности.

При цинковании и кадмировании в цианистых электролитах образуются мелкокристаллические осадки. Возможно, что сильное наводороживание стали при нанесении этих покрытий из цианистых электролитов обусловлено присутствием анионов  $CN^-$ , тормозящих молизацию водорода, и высокой адсорбционной способностью покрытия.

При совместном выдслении металла и водорода могут

образоваться соединения типа гидридов, затрудняющие проникновение водорода в сталь.

Изучая влияние условий электролиза на свойства хромовых покрытий, Кнёдлер [128] установил, что при уменьшении температуры электролита содержание водорода в хромовом покрытии увеличивается; при низких температурах образуется хромовое покрытие с гексагональной структурой, приближающееся по составу к  $\text{CrH}$ . С увеличением плотности тока содержание водорода в хромовом покрытии повышается. В соответствии с этими данными следует ожидать, что уменьшение температуры электролита и увеличение плотности тока должны приводить к уменьшению наводороживания стали. Экспериментальные данные подтверждают этот вывод (см. рис. 61, 62).

Заслуживает внимание тот факт, что подслои цинка более эффективно тормозят проникновение водорода в сталь при катодной поляризации в серной кислоте, чем при цинковании и кадмировании. Это связано, по-видимому, с высокой энергией активации процесса перехода адсорбированных атомов водорода в цинк. В том случае, когда происходит одновременный разряд ионов водорода и металла (цинка, кадмия), адсорбированные на поверхности покрытия атомы водорода «закрываются» разряжающимися атомами цинка или кадмия, в результате чего водород оказывается в толще покрытия и диффундирует в сталь. Этим, вероятно, следует объяснить увеличение наводороживания при катодной поляризации в растворе едкого натра ( $100 \text{ кг/м}^3$ ) при введении окиси цинка ( $10 \text{ кг/м}^3$ ), что видно из следующих данных:

Состав электролита, $\text{кг/м}^3$	100 NaOH	100 NaOH + + 10 ZnO
$h_{\text{ср}}$ , мм . . . . .	15	42,5

Развиваемые представления о механизме наводороживания стали в процессе электролиза позволяют решить ряд практически важных вопросов, например выбрать наиболее оптимальные условия электролиза. Толщина покрытия определяется главным образом количеством пропущенного электричества. В случае, когда металл покрытия в процессе электролиза не образует гидридов и процесс десорбции водорода идет каталитическим путем, концентрация адсорбированных

атомов водорода ( $C_0$ ) с увеличением плотности тока ( $D_K$ ) увеличивается [203], причем

$$C_0 = k_1 \sqrt{D_K}, \quad (19)$$

где  $k_1$  — константа.

При водородном растрескивании зависимость времени до образования трещин ( $\tau$ ) при постоянном растягивающем напряжении ( $\sigma$ ) от концентрации адсорбированных атомов водорода ( $C_0$ ), как показано выше, описывается уравнением (18).

Из уравнений (18) и (19) получаем

$$\sqrt{Q} = \frac{B k_1 D_K}{k_1 \sqrt{D_K} - C}, \quad (20)$$

где  $Q$  — количество электричества, необходимое для водородного растрескивания стали.

При графическом изображении зависимости  $Q$  от  $D_K$  при каталитическом механизме десорбции получаем кривую с минимумом (рис. 64).

Нетрудно видеть, что при десорбции водорода электрохимическим путем необходимое для водородного растрескивания количество электричества увеличивается с повышением плотности тока.

Следовательно, наиболее целесообразно наносить покрытия заданной толщины, когда металл покрытия не образует гидридов, при высоких плотностях тока.

Экспериментальные данные по водородному растрескиванию стали 40ХГСНА при цин-

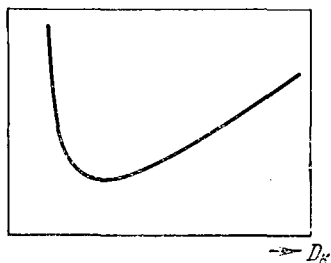


Рис. 64. Зависимость количества электричества  $Q$ , необходимого для водородного растрескивания, от плотности тока

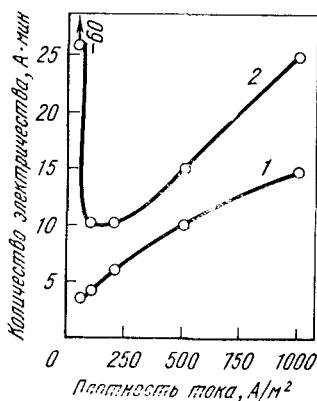


Рис. 65. Влияние плотности тока на количество электричества, необходимого для водородного растрескивания стали 40ХГСНА под напряжением, МН/м<sup>2</sup> (кгс/мм<sup>2</sup>), при цинковании в цианистом электролите:

1 — 1200 (120); 2 — 1000 (100)

ковании в цианистом электролите подтверждают этот вывод (рис. 65). Аналогичная зависимость количества электричества, необходимого для водородного растрескивания высокопрочных сталей, от плотности тока наблюдается при катодной поляризации в серной кислоте, растворе едкого натра с цианистым натрием, кадмировании в цианистом электролите.

## КАДМИРОВАНИЕ СТАЛЕЙ БЕЗ НАВОДОРОЖИВАНИЯ

Из развиваемых представлений по наводороживанию сталей в процессе нанесения гальванических покрытий кадмиевый электролит, позволяющий избежать существенного наводороживания, должен отвечать следующим требованиям: не содержать соединений, тормозящих молизию водорода ( $CN^-$ ,  $CNS^-$  и др.); осаждение кадмия из этого электролита не должно сопровождаться сильной катодной поляризацией и катодный выход металла по току должен быть близок к 100%.

Предварительные исследования нецианистых электролитов показали, что при кадмировании в хлористоаммонийном электролите не происходит значительного наводороживания высокопрочной стали. Кроме того, эти электролиты имеют более высокую рассеивающую способность, чем кислые и борфтористоводородные [213].

С. Я. Поповым [214] был разработан хлористоаммонийный кадмиевый электролит, в состав которого входит ( $кг/м^3$ ):  $16CdO$ ,  $200NH_4Cl$ ,  $20H_3BO_3$ , 1 клея столярного, 2,5 тиомочевины при  $pH=7\div 8$ .

Недостаток указанного электролита состоит в низкой плотности тока — всего  $50 А/м^2$ , что обусловлено главным образом низкой растворимостью окиси кадмия в растворе хлористого аммония.

Н. Т. Кудрявцевым с сотрудниками [129] был разработан сульфатно-аммониевый электролит состава,  $кг/м^3$ : 50 сернокислого кадмия, 250 сернокислого аммония, 0,05—0,1  $м^3/м^3$  диспергатора НФ, 15—20 уротропина, 0,7—1,2 ОП-10 при  $pH=4\div 6$ , который позволяет получать качественные кадмиевые покрытия при плотности тока  $150 А/м^2$ .

Однако при кадмировании в этом электролите происходит заметное наводороживание основного металла: со-

держание водорода в стали У9А после кадмирования в сульфатно-аммониевом электролите составляет  $\sim 4,4 \text{ см}^3/\text{кг}$  стали, а в цианистом электролите значительно больше— $21,2 \text{ см}^3/\text{кг}$  стали. Наблюдаемое наводороживание стали при кадмировании в сульфатно-аммониевом электролите связано, вероятно, с наличием в его составе поверхностно активных веществ, которые приводят к измельчению зерна осадка и повышению адсорбционной способности покрытия.

Автором исследовался кадмиевый электролит состава,  $\text{кг}/\text{м}^3$ : 50 хлористого кадмия, 200—250 хлористого аммония, 1 тиомочевины и 1 столярного клея.

Изучение влияния концентрации хлористого кадмия на допустимую плотность тока показало, что с увеличением количества хлористого кадмия от 20 до 150  $\text{кг}/\text{м}^3$  допустимая плотность тока повышается от 50 до 300  $\text{А}/\text{м}^2$ .

Рассеивающую способность этого электролита определяли способом Херинга и Блюма. Измерения проводили в прямоугольном сосуде длиной 275 и шириной 50 мм, который заполняли электролитом на 50 мм (рис. 66).

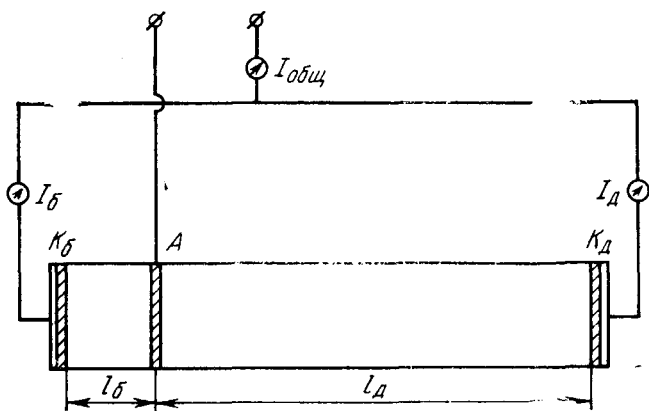


Рис. 66. Установка для определения рассеивающей способности (схема)

У двух торцовых стенок помещали плоские катоды ( $K_b$  и  $K_d$ ), перекрывающие все сечение электролита, а между катодами — плоский анод ( $A$ ) так, чтобы расстояние между дальним катодом и анодом ( $l_d$ ) в пять раз превышало расстояние между ближним катодом и анодом ( $l_b$ ).

Размер катодов  $50 \times 50$  мм; одну сторону катода изолировали нитролаком АК-20.

Рассеивающую способность электролита (Р·С) рассчитывали по формуле

$$P \cdot C = (K - M) / K \cdot 100\%,$$

где  $K = I_d / I_6$  и  $M = M_6 / M_d$ ;

$M_6$  — металл, выделившийся на ближнем катоде;

$M_d$  — металл, выделившийся на дальнем катоде.

Хлористоаммонийный кадмиевый электролит, содержащий 40—100 кг/м<sup>3</sup> хлористого кадмия, имеет выход по току, близкий к 100%, и поэтому

$$\frac{M_6}{M_d} = \frac{I_6}{I_d} \text{ и } P \cdot C = \frac{5 - \frac{I_6}{I_d}}{5} \cdot 100\%.$$

Отношение  $I_6 / I_d = R_d / R_6$ , где  $R_6$  — сопротивление в цепи ближнего катода,  $R_d$  — сопротивление в цепи дальнего катода, которые в свою очередь определяются суммой омического и поляризационного сопротивлений на электродах.

В общем случае катодное поляризационное сопротивление с увеличением плотности тока сначала уменьшается, а затем, по мере приближения к предельному диффузионному току, увеличивается. Из этого следует, что при выходе металла по току  $\sim 100\%$  рассеивающая способность с повышением плотности тока сначала уменьшается, а затем увеличивается. Экспериментальные данные по влиянию плотности тока на рассеивающую способность хлористоаммонийного кадмиевого электролита, содержащего, кг/м<sup>3</sup>: 50 хлористого кадмия, 250 хлористого аммония, 35 хлористого натрия, 2 столояного клея, тиомочевины: 1; 4; 10 и 15 при  $pH = 3,5$ , подтверждают этот вывод (рис. 67).

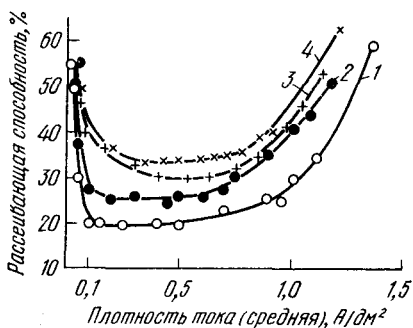


Рис. 67. Влияние плотности тока на рассеивающую способность хлористоаммонийного электролита с различным содержанием тиомочевины, кг/м<sup>3</sup>:

1 — 1; 2 — 4; 3 — 10; 4 — 15

При всех концентрациях тиомочевины с увеличением плотности тока рассеивающая способность сначала уменьшается, а затем увеличивается.

Увеличение содержания тиомочевины от 1 до 10 кг/м<sup>3</sup> повышает рассеивающую способность электролита. Однако при дальнейшем его увеличении до 15 кг/м<sup>3</sup> ухудшается качество кадмиевого покрытия: осадки становятся серыми.

Допустимая плотность тока электролита при 1—10 кг/м<sup>3</sup> тиомочевины уменьшается от 120—130 до 100—110 А/м<sup>2</sup>.

С точки зрения обеспечения более высокой рассеивающей способности и допустимой плотности тока оптимальное содержание тиомочевины 10 кг/м<sup>3</sup>.

Эффективность влияния тиомочевины на рассеивающую способность хлористоаммонийного электролита зависит от рН раствора (табл. 52).

Таблица 52

Влияние рН на рассеивающую способность кадмиевого электролита (тиомочевины 10 кг/м<sup>3</sup>)

Плотность тока (средняя), А/м <sup>2</sup>	Рассеивающая способность, %, при различных рН				Плотность тока (средняя), А/м <sup>2</sup>	Рассеивающая способность, %, при различных рН			
	1	3	4,5	6		1	3	4,5	6
50	30,8	28,8	40,2	25,6	87	28,8	29,3	37,0	28,0
65	29,6	28,6	37,2	27,0	96	28,8	30,0	36,4	28,0
74	28,4	29,1	37,1	26,4	130	33,2	41,6	48,7	45,6

Максимальную рассеивающую способность имеет электролит при рН=4,5; уменьшение рН до 3 и 1 и увеличение рН до 6 уменьшает рассеивающую способность электролита.

Ход катодных поляризационных кривых (рис. 68) показывает, что наибольшая поляризация наблюдается при содержании в электролите 10 кг/м<sup>3</sup> тиомочевины и рН=4.

С увеличением концентрации хлористого кадмия в электролите при рН=3,5, содержащем 10 кг/м<sup>3</sup> тиомочевины, рассеивающая способность уменьшается, а допустимая плотность тока увеличивается.

Приведенные экспериментальные данные показыва-

ют, что электролит состава,  $\text{кг/м}^3$ : 50 хлористого кадмия, 250 хлористого аммония, 30 хлористого натрия, 10 тиомочевины, 2 клея столярного при  $\text{pH}=4\div 4,5$  имеет  $\text{P}\cdot\text{C}\sim 40\%$  и обеспечивает получение качественных покрытий при плотности тока  $80\text{--}120 \text{ А/м}^2$ . Образующиеся в данном электролите осадки более крупнозернистые, чем осадки, получаемые из цианистых электролитов.

При кадмировании в хлористоаммонийном электролите шлифованных образцов высокопрочных сталей ЭИ643, 30ХГСНА, 40ХГСНА, ВКС-1 (закалка в масле, низкий отпуск) при растягивающем напряжении  $1450 \text{ МН/м}^2$  ( $145 \text{ кгс/мм}^2$ ) при плотности тока до  $200 \text{ А/м}^2$  в течение 240 мин не обна-

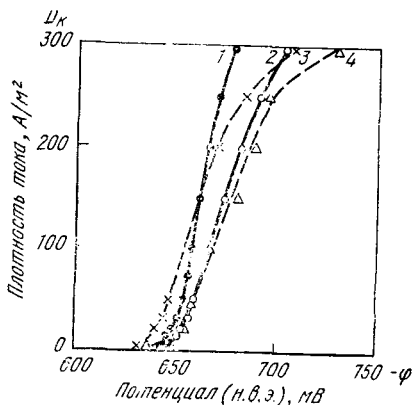


Рис. 68. Влияние количества тиомочевины и  $\text{pH}$  на катодную поляризацию:

1 — без тиомочевины при  $\text{pH}=6$ ; 2 —  $1 \text{ кг/м}^3$  при  $\text{pH}=6$ ; 3 —  $1 \text{ кг/м}^3$  при  $\text{pH}=4$ ; 4 —  $10 \text{ кг/м}^3$  при  $\text{pH}=4$

Таблица 53

**Влияние кадмирования в хлористоаммонийном электролите на механические свойства сталей ( $200 \text{ А/м}^2$ , толщина покрытия  $9\text{--}12 \text{ мкм}$ )**

Сталь	Обработка	$\sigma_{\text{в}}$ , $\text{МН/м}^2$ ( $\text{кгс/мм}^2$ )	$\psi$	$\delta$
			%	
40ХГСНА	Без кадмирования	2114 (211,4)	36,5—38,6	11,6—14
			38	12,4
	Кадмирование	2086 (208,6)	36—42,4	11,2—14
			39,4	12,3
40ХНМА	Без кадмирования	1970 (197)	40,2—46	10,4—12,4
			43,4	11
	Кадмирование	1970 (197)	37,9—47	10,8—12,0
			42,6	11,2

Примечание. В числителе приведены минимальные и максимальные (по 5 образцам) значения, в знаменателе — средние.

руживается водородного растрескивания. В стандартном цианистом кадмиевом электролите на напряженных образцах [ $1450 \text{ МН/м}^2$  ( $145 \text{ кгс/мм}^2$ )] указанных сталей трещины возникают через 1—5 мин.

Кадмирование в хлористоаммонийном электролите на толщину 9—12 мкм с предварительным декапированием в 10%-ном растворе соляной кислоты с уротропином ( $40\text{—}50 \text{ кг/м}^3$ ) не вызывает изменения стандартных механических свойств высокопрочных сталей (табл. 53).

#### ЗАМЕДЛЕННОЕ ХРУПКОЕ РАЗРУШЕНИЕ НАВОДОРОЖЕННЫХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ

Наводороживание, происходящее при нанесении гальванических покрытий, приводит к резкому уменьшению длительной прочности (сопротивления замедленному разрушению) высокопрочных сталей. Это особенно опасно, так как разрушение может начаться без заметной пластической деформации при напряжениях, намного меньших предела текучести. Механизм этого вида разрушения до сих пор не вполне ясен.

Существующие в настоящее время гипотезы связывают замедленное разрушение наводороженной стали с диффузией водорода (атомов или протонов), растворенного в кристаллической решетке, к вершине трещины или местам с максимальным трехосным растяжением.

Преимущественная диффузия растворенного водорода к указанным местам обусловлена изменением заряда этих областей.

Из условий постоянства уровня Ферми следует, что при неоднородной деформации решетки электроны перемещаются из сжатой области в растянутую, в результате чего растянутые области заряжаются отрицательно, а сжатые — положительно. При приложении растягивающих напряжений к образцу в месте надреза заряд становится более отрицательным по сравнению с соседними областями.

Водород, растворенный в кристаллической решетке стали, может находиться в виде атомов и протонов [202]. При неоднородной деформации стали протоны диффундируют к местам с максимальными растягивающими напряжениями, в результате чего концентрация водорода в этих областях становится больше, чем в близлежащих.

Диффузия водорода в обедненные области стали из соседних участков подчиняется закону Фика.

В работе [130] отмечается, что растягивающие напряжения увеличивают растворимость водорода, но не влияют на его коэффициент диффузии.

При данном растягивающем напряжении  $\sigma$  образование трещины в наиболее напряженной области происходит только через некоторый промежуток времени  $\tau$ , необходимый для достижения некоторой концентрации водорода  $C$ . Чем больше уровень растягивающих напряжений  $\sigma$ , тем меньше концентрация водорода  $C$ , при которой возможно развитие трещины. Таким образом, проникновение трещины в сталь аналогично перемещению во времени фронта диффузии водорода с концентрацией  $C$ .

Если принять, что сопротивление стали хрупкому разрушению линейно уменьшается с увеличением концентрации водорода, то, как показано выше, зависимость времени до растрескивания от величины извне приложенных напряжений описывается уравнением

$$(\sigma - A) \sqrt{\tau} = K_H \text{ или } \sigma = A + K_H \frac{1}{\sqrt{\tau}}, \quad (21)$$

где  $A$  — сопротивление стали хрупкому разрушению при данной концентрации водорода;

$K_H$  — константа.

Из этих уравнений следует, что с уменьшением растягивающих напряжений время до растрескивания увеличивается. Сопротивление хрупкому разрушению ( $A$ ) наводороженной стали численно равно максимальному напряжению, ниже которого не происходит растрескивания стали.

С целью определения влияния состава электролита кадмирования на наводороживание в работе [159] использовали круглые образцы высокопрочных сталей 30ХГСНА и ЭИ642 с V-образным надрезом. Окончательную механическую обработку образцов производили после термической обработки. Радиус надреза 0,1 мм. Прочность составляла, МН/м<sup>2</sup> (кгс/мм<sup>2</sup>):

Сталь 30ХГСНА

гладкие образцы . . . . . 1600—1700(160—170)  
образцы с надрезом . . . . . 2380—2400(238—240)

Сталь ЭИ642

гладкие образцы . . . . . 1920(192)  
образцы с надрезом . . . . . 2700(270)

Образцы с надрезом кадмировали в цианистом электролите по схеме: химическое обезжиривание в фосфатно-щелочном растворе; промывка в воде; декапирование в 10%-ном растворе соляной кислоты; промывка в воде; кадмирование на толщину покрытия 9—12 мкм при плотности тока 100 А/м<sup>2</sup>; промывка в холодной воде; выдержка в воде при 100°C в течение 30 мин; сушка.

При кадмировании в хлористоаммонийном электролите декапирование производили в 10%-ном растворе соляной кислоты с 50 кг/м<sup>3</sup> уротропина (предварительно раствор выдерживали в течение суток).

Кадмированные образцы выдерживали под напряжением в специальном приспособлении [159].

Приспособления с образцами помещали в сухую атмосферу при комнатной температуре и относительной

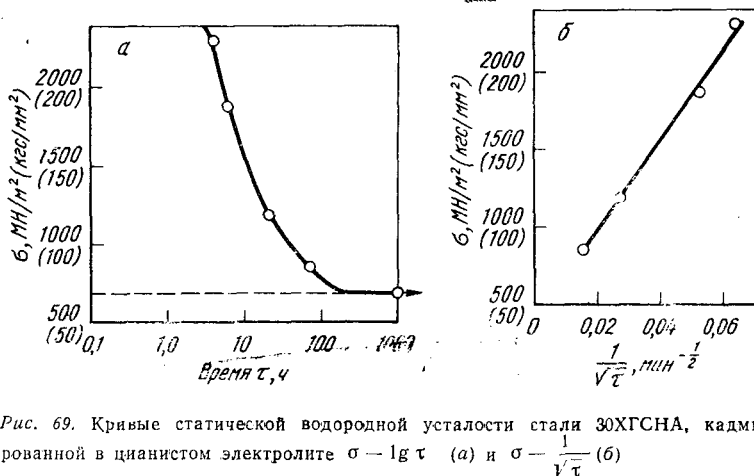


Рис. 69. Кривые статической водородной усталости стали 30ХГСНА, кадмированной в цианистом электролите  $\sigma - \lg \tau$  (а) и  $\sigma - \frac{1}{\sqrt{\tau}}$  (б)

влажности 60—65%. В процессе испытания определялась зависимость времени до разрушения образцов от уровня растягивающих напряжений.

На рис. 69,а приведены результаты испытаний надрезанных образцов стали 30ХГСНА, кадмированных в цианистом электролите. Кривая статической водородной усталости (длительной прочности) кадмированной стали в координатах  $\sigma - \lg \tau$  не отличается по своему характеру от кривых, описанных в литературе [16С].

При изображении экспериментальных данных в координатах  $\sigma - \frac{1}{\tau}$  (рис. 69,б) получаем прямую, что находится в полном соответствии с уравнением (21). Это доказывает справедливость основных положений о диффузионном механизме влияния водорода на статическую усталость высокопрочной стали.

Образцы стали 30ХГСНА, кадмированные в хлористоаммонийном электролите, не обнаруживают разрушения при напряжении, равном 75% от прочности образца с надрезом, в течение более 200 ч. Сталь ЭИ643 имеет более высокую прочность и поэтому влияние водорода на ее сопротивление замедленному разрушению также больше, чем 30ХГСНА.

Наличие обезуглероженного слоя, а также обдувка чугуном, кварцевым, корундовым песком и гидроспекоструйная обработка резко уменьшают влияние водорода на сопротивление высокопрочной стали замедленному разрушению.

Поэтому перед нанесением кадмиевых покрытий на детали из высокопрочных сталей после механической обработки целесообразна пескоструйная обработка.

Следует отметить, что при кадмировании высокопрочных сталей в производственных условиях при отступлении от технологического процесса возможно наводороживание и связанное с этим уменьшение сопротивления хрупкому разрушению. Поэтому после кадмирования в хлористоаммонийном электролите рекомендуется производить обезводороживание прогревом кадмированных деталей при 180—200°C.

Учитывая большую опасность водородного растрескивания высокопрочных сталей в процессе нанесения покрытия, необходим также, помимо химического анализа хлористоаммонийного кадмиевого электролита, технологический контроль на отсутствие наводороживания. Для этого используют плоские образцы из стали 30ХГСНА, которые после закалки в масле и низкого отпуска при 200—250°C в течение 2—3-х ч шлифуют на плоскошлифовальном станке до размера 100×8×2 мм. Прочность стали 30ХГСНА должна быть не менее 1700 МН/м<sup>2</sup> (170 кгс/мм<sup>2</sup>). В образцах путем изгиба в текстолитовом приспособлении создают растягивающие напряжения, равные 1450 МН/м<sup>2</sup> (145 кгс/мм<sup>2</sup>), затем образцы обезжиривают венской известью, дека-

пируют в растворе соляной кислоты ( $100 \text{ кг/м}^3$ ) с добавкой уротропина ( $4\text{С}—50 \text{ кг/м}^3$ ) в течение 2 мин и кадмируют в течение 60 мин в хлористоаммонийном электролите при плотности тока  $100 \text{ А/м}^2$ . При нормальной работе ванны хлористоаммонийного кадмирования на напряженных образцах не должны возникать трещины.

Как указывалось выше, диффузия водорода к местам с максимальными растягивающими напряжениями вызывается смещением их заряда в отрицательную сторону. После снятия растягивающих напряжений, величина которых не превышает предела текучести, происходит перераспределение электронов и содержание водорода в местах концентрации напряжения с течением времени за счет обратной диффузии уменьшается.

Чем больше время выдержки (время отдыха) наводороженных образцов стали с надрезом после снятия растягивающих напряжений, тем меньше содержание водорода около концентраторов напряжений.

В связи с тем что замедленное разрушение наводороженной стали при данном растягивающем напряжении происходит только по достижении некоторой концентрации водорода, увеличение времени отдыха должно приводить к увеличению суммарного времени до разрушения повторно заневоленных наводороженных надрезанных образцов.

Для подтверждения развиваемых представлений о механизме замедленного разрушения наводороженной стали испытывали надрезанные образцы стали 30ХГСНА (закалка в масле с низким отпускком) после кадмирования в цианистом электролите при плотности тока  $200 \text{ А/м}^2$  на толщину  $9 \text{ мкм}$  и выдержки их в кипящей воде в течение 30 мин. Испытание производили по следующей схеме.

1) выдержка образцов под нагрузкой при напряжении  $1700 \text{ МН/м}^2$  ( $170 \text{ кгс/мм}^2$ ) в течение 7 ч;

2) отдых — выдержка образцов в течение 8; 17; 33 и 41 ч в ненапряженном состоянии;

3) выдержка образцов под нагрузкой в течение 7 ч.

Чередувание выдержки образцов под нагрузкой и отдыха производили до наступления разрушения. Из рис. 70 видно, что с увеличением продолжительности отдыха время до разрушения образцов прогрессивно увеличивается. Если время до разрушения заневоленных образцов без отдыха составляет 20 ч, то при отдыхе в течение 41 ч оно увеличивается до 494 ч.

Перераспределение водорода в стали при приложении растягивающих напряжений отчетливо проявляется при исследовании влияния отрыва на пластичность наводороженной стали ЭИ643 (изотермическая закалка) без надреза на рабочей части; концентратором напряжений служила резьба на нерабочей части (рис. 71), которую выполняли до термической обработки. С целью

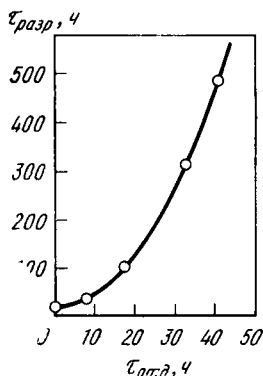


Рис. 70. Влияние продолжительности отрыва ( $\tau_{отд}$ ) на время до разрушения ( $\tau_{разр}$ ) кадмированных образцов с надрезом при  $\sigma = 1700 \text{ МН/м}^2$  (170 кгс/мм<sup>2</sup>)

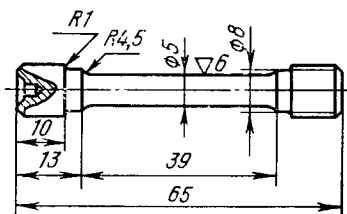


Рис. 71. Образец для испытания кадмированной стали

наводороживания образцы кадмировали в цианистом электролите при плотности тока  $200 \text{ А/м}^2$  на толщину  $9 \text{ мкм}$ , после чего выдерживали в кипящей воде в течение 30 мин. Кадмированные образцы предварительно выдерживали при растягивающем напряжении  $500$  и  $750 \text{ МН/м}^2$  ( $50$  и  $75 \text{ кгс/мм}^2$ ) в течение  $0$ ;  $4$ ;  $8$ ;  $15$ ;  $24$ ;  $37$ ;  $44$  и  $48$  ч, а затем

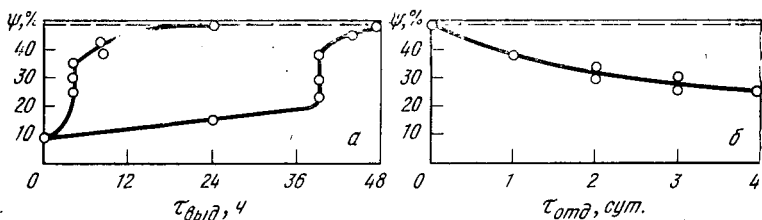


Рис. 72. Влияние времени заневоливания ( $\tau_{выд}$ ) (а) и отрыва ( $\tau_{отд}$ ) (б) на пластичность кадмированной стали ( $\psi$ )

они разрывались со скоростью  $4 \text{ мм/мин}$ . Образцы разрушались на гладкой части. Из рис. 72, а следует, что увеличение выдержки наводороженных образцов с надрезом на нерабочей части под нагрузкой приводит к повышению относительного поперечного сужения. При  $\sigma =$

$\approx 750 \text{ МН/м}^2$  ( $75 \text{ кгс/мм}^2$ ) и выдержке в течение 24 ч полностью восстанавливается относительное поперечное сужение. Это, по-видимому, связано с тем, что при заневоливании водород из гладкой части образца диффундирует к концентратору напряжений (резьбе). С уменьшением растягивающих напряжений при заневоливании скорость диффузии из гладкой части к надрезу (резьбе) уменьшается, в результате чего замедляется процесс восстановления пластичности стали в гладкой части образца.

Если после выдержки под нагрузкой снять напряжение, то водород будет диффундировать в обратном направлении — от надреза к гладкой части образца. С увеличением времени выдержки без нагрузки — отдыха концентрация водорода в гладкой части образца увеличивается, а пластичность — уменьшается (рис. 72, б).

С целью подтверждения приведенной схемы влияния нагрузки [ $500 \text{ МН/м}^2$  ( $50 \text{ кгс/мм}^2$ )] и отдыха на распределение водорода в стали определяли его содержание спектральным методом на гладкой части стального образца с резьбой:

Состояние образцов	Содержание водорода в стали, %
До кадмирования . . . . .	0,005
Кадмированные . . . . .	0,018
Кадмированные и заневоленные при $500 \text{ МН/м}^2$ ( $50 \text{ кгс/мм}^2$ ) в течение 2 суток . . . . .	0,008
То же, с последующим отдыхом в течение	
1 суток . . . . .	0,012
2 » . . . . .	0,014
3 » . . . . .	0,014
4 » . . . . .	0,015

Полученные экспериментальные данные находятся в соответствии с диффузионным механизмом влияния водорода на замедленное разрушение и пластичность наводороженной высокопрочной стали.

## ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ПОКРЫТИЯМИ

Для защиты от коррозии стальных деталей с прочностью до  $1400 \text{ МН/м}^2$  ( $140 \text{ кгс/мм}^2$ ) широко используют оксидирование, фосфатирование и т. п.

Оксидирование деталей производят путем их обработки в нагретых концентрированных растворах едкого натра с добавкой окислителей. В промышленности применяют растворы, содержащие едкий натр ( $550\text{--}800 \text{ кг/м}^3$ ), азотистокислый натрий ( $40\text{--}200 \text{ кг/м}^3$ ), азотнокислый натрий ( $100\text{--}250 \text{ кг/м}^3$ ). При обработке деталей в указанных растворах при  $135\text{--}145^\circ\text{C}$  на их поверхности образуется окисная пленка, состоящая из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , толщиной  $0,6\text{--}0,8 \text{ мкм}$ .

В процессе оксидирования происходит растворение стали и образование окисной пленки, которая замедляет процесс растворения стали. Все это создает предпосылки для коррозионного растрескивания высокопрочных сталей в процессе оксидирования.

Процесс взаимодействия оксидировочного раствора со сталью связан с адсорбцией на ее поверхности анионов  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ .

Как указывалось выше, при наличии растягивающих напряжений (внешних или внутренних) в области упругой деформации дно концентратора напряжений заряжается отрицательно, что затрудняет адсорбцию анионов. Это приводит к затруднению образования пленки на дне концентратора и к увеличению разницы скоростей коррозии на дне концентратора напряжения ( $v_1$ ) и на остальной поверхности ( $v_2$ ), в результате чего сопротивление высокопрочной стали коррозионному растрескиванию понижается.

Действительно, в растворе едкого натра ( $650 \text{ кг/м}^3$ ) с нитритом натрия ( $150 \text{ кг/м}^3$ ) при  $135^\circ\text{C}$  высокопрочная сталь 30ХГСА (закалка в масле, отпуск при  $200^\circ\text{C}$ ) обнаруживает коррозионное растрескивание при напряжении более  $730 \text{ МН/м}^2$  ( $73 \text{ кгс/мм}^2$ ).

Коррозионное растрескивание обнаруживают также цементованные стали в растворе для оксидирования. Поэтому не рекомендуются детали из высокопрочных сталей подвергать оксидированию в связи с их низким сопротивлением коррозионному растрескиванию.

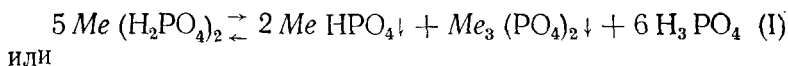
Наиболее перспективным для защиты от коррозии деталей из высокопрочных сталей является фосфатирование.

### ФОСФАТИРОВАНИЕ

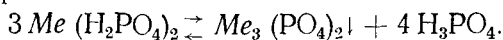
Значительный вклад в научное обоснование фосфатирования внесли В. С. Лапатухин [216], Г. М. Бадальян [217], Маху [65] и др.

Сущность этого метода состоит в обработке стальных деталей в кислых растворах однозамещенных фосфор-

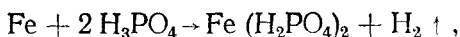
нокислых солей железа, марганца, цинка, кальция и др. Большинство исследователей считает, что процесс фосфатирования связан с гидролизом однозамещенных фосфатов металла, в результате чего в фосфатирующем растворе устанавливается равновесие между одно-, двух- и трехзамещенными фосфатами металла и ортофосфорной кислотой:



или

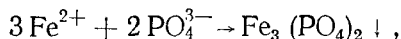
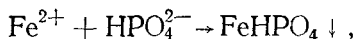


В процессе фосфатирования образующаяся за счет гидролиза свободная ортофосфорная кислота взаимодействует со сталью по схеме



в результате чего равновесие (1) смещается в сторону образования труднорастворимых двух- и трехзамещенных фосфатов металлов, являющихся основной составной частью фосфатных пленок.

Не исключена также возможность образования труднорастворимых фосфатов железа



о чем свидетельствует наличие этих соединений в фосфатных пленках, получаемых при обработке стали в растворах монофосфата цинка.

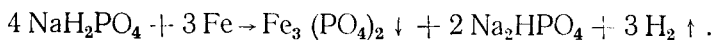
На состав фосфатных пленок, образующихся на стали, большое влияние оказывает природа катиона (табл. 54).

Таблица 54

Влияние природы катиона на фазовый состав фосфатных пленок [8]

Катион	Фазовый состав пленок	Катион	Фазовый состав пленок
Na <sup>+</sup>	Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 8 H <sub>2</sub> O	Mn <sup>2+</sup>	(Mn, Fe) <sub>5</sub> H <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 4 H <sub>2</sub> O
		Zn <sup>2+</sup>	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O
Fe <sup>2+</sup>	FePO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	Ca <sup>2+</sup>	Zn <sub>2</sub> Fe (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 4 H <sub>2</sub> O
	Fe <sub>5</sub> H <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 4 H <sub>2</sub> O		CaHPO <sub>4</sub> · 2 H <sub>2</sub> O
			CaHPO <sub>4</sub>

В растворах, содержащих фосфат натрия и ортофосфорную кислоту, процесс образования фосфатной пленки протекает по схеме



Таким образом, процесс фосфатирования сопровождается выделением водорода, растворением стали и образованием труднорастворимых фосфатов металлов, которые входят в состав фосфатных пленок. В связи с этим в процессе фосфатирования возможно коррозионное растрескивание и наводороживание высокопрочных сталей.

#### ВАННА МАЖЕФ

Для фосфатирования деталей с прочностью до  $1400 \text{ МПа/мм}^2$  ( $140 \text{ кгс/мм}^2$ ) широко применяется ванна мажеф.

Исходным материалом для составления ванны является препарат мажеф, представляющий собой дигидрофосфат марганца и железа. Наиболее совершенные по защитным свойствам фосфатные пленки на стали образуются в фосфатирующем растворе при концентрации препарата мажеф, равной  $27\text{--}33 \text{ кг/м}^3$ . При этом общая кислотность  $K_{\text{общ}}$  (число миллилитров 0,1-н. раствора едкого натра, необходимого для титрования 10 мл фосфатирующего раствора в присутствии фенолфталеина) должна составлять  $28\text{--}30$  точек и свободная кислотность  $K_{\text{св}}$  (число миллилитров 0,1-н. раствора едкого натра, необходимого для титрования 10 мл фосфатирующего раствора в присутствии метилоранжа)  $3\text{--}4$  точки. Оптимальное соотношение общей и свободной кислотности для ванны мажеф  $K_{\text{общ}}/K_{\text{своб}} = 7\text{--}8$  при температуре фосфатирующего раствора  $96\text{--}98^\circ\text{C}$ . В этих условиях процесс фосфатирования длится в среднем  $80\text{--}90$  мин и сопровождается значительным выделением водорода. На практике обычно процесс фосфатирования заканчивают через 10 мин после прекращения выделения водорода.

В ванне мажеф устанавливается равновесие между монофосфатом марганца, монофосфатом железа и нерастворимыми фосфатами железа, марганца и свободной ортофосфорной кислотой.

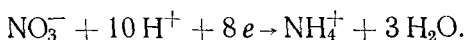
В процессе фосфатирования за счет взаимодействия железа со свободной ортофосфорной кислотой равновесие смещается в сторону образования нерастворимых фосфатов марганца и железа, которые частично осаждаются на поверхности обрабатываемого изделия (при этом возникает фосфатная пленка), а частично переходят в ванну, образуя шлам. Содержание марганца в фосфатной пленке превышает содержание железа более чем в 2 раза.

Таким образом, при фосфатировании в ванне мажеф сталь растворяется с выделением водорода и на ее поверхности образуется пленка, содержащая нерастворимые фосфаты марганца и железа. В связи с этим при обработке в ванне мажеф при  $96^\circ\text{C}$  шлифованные образцы стали 30ХГСНА при растягивающем напряжении, равном  $1450 \text{ МПа/мм}^2$  ( $145 \text{ кгс/мм}^2$ ), растрескиваются через несколько минут. Наводороживание в процессе фосфатирования в ванне мажеф приводит к значительному уменьшению пластичности и пони-

жению усталостной прочности сталей. Следовательно, такое фосфатирование непригодно для деталей из высокопрочных сталей.

#### ЦИНКОФОСФАТНАЯ ВАННА

Процесс образования фосфатной пленки может быть существенно ускорен введением в фосфатирующий раствор окислителей—нитратов, нитритов и т. п. Ускорение этого процесса объясняют превращением части анодных участков поверхности стали в катодные [65] и участием окислителей в катодном процессе:

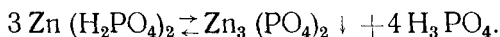


По мнению [12], первой стадией реакции является восстановление нитрата до нитрита  $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ .

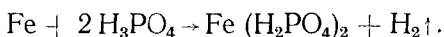
Как было показано выше, введение в кислый раствор нитрат-анионов повышает сопротивление высокопрочных сталей коррозионному растрескиванию. В связи с этим использование ванн фосфатирования с добавкой нитратов более перспективно для деталей из высокопрочных сталей.

В настоящее время применяют цинкофосфатную ванну состава (кг/м<sup>3</sup>): 33—35 монофосфата цинка, 49—53 азотнокислого цинка, 13—14 ортофосфорной кислоты.

В растворе монофосфата цинка устанавливается равновесие [65]



При обработке стали в растворе монофосфата цинка без добавки нитратов в нем накапливаются ионы  $\text{Fe}^{2+}$  за счет реакции



При достаточно большой концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в состав фосфатной пленки наряду с фосфатом цинка входят фосфаты двухвалентного железа  $\text{FeHPO}_4$  и  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ . Это приводит к уменьшению защитных свойств фосфатной пленки, так при взаимодействии с кислородом воздуха входящие в состав фосфатной пленки фосфаты двухвалентного железа окисляются до фосфата трехвалентного железа  $\text{FePO}_4$ , в результате чего изменяется структура фосфатной пленки и увеличивается ее пористость.

В нагретом растворе монофосфата цинка без добавок нитратов высокопрочная сталь обнаруживает низкое сопротивление коррозионному растрескиванию.

При введении в раствор монофосфата цинка окислителя — азотнокислого цинка ионы  $Fe^{2+}$  окисляются до  $Fe^{3+}$ , выпадает труднорастворимый фосфат железа, благодаря чему повышаются защитные свойства фосфатных пленок.

На кинетику роста фосфатной пленки в цинкофосфатной ванне большое влияние оказывают температура фосфатирующего раствора и время обработки (рис. 73, а).

С повышением температуры фосфатирующего раствора от 70 до 98°C толщина фосфатной пленки увеличивается в  $\sim 1,4$  раза. С увеличением времени фосфатирования масса фосфатной пленки также увеличивается, причем зависимость масса пленки — время имеет параболический характер (рис. 73, б).

Скорость роста фосфатной пленки с увеличением времени фосфатирования уменьшается. Основная часть фосфатной пленки образуется в течение первых 5—10 мин. При фосфатировании  $> 10$ —

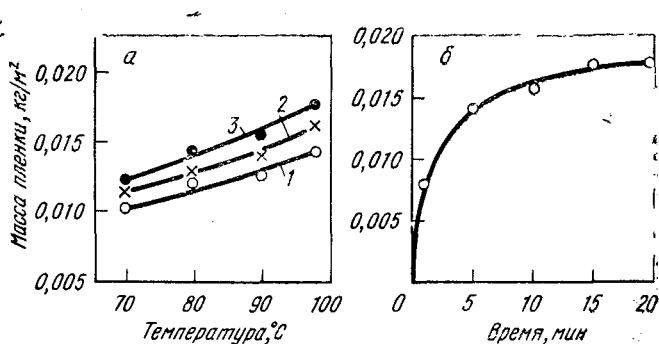


Рис. 73. Влияние температуры раствора на массу фосфатной пленки после обработки в течение: 1—5 мин, 2—10, 3—15 (а) и времени обработки на массу фосфатной пленки (б)

15 мин толщина пленки незначительно увеличивается. Это связано с тем, что процесс образования фосфатной пленки сопровождается растворением ее на внешней стороне, соприкасающейся с раствором.

С ростом толщины пленки скорость ее образования уменьшается, а скорость растворения увеличивается, в результате чего через некоторый промежуток времени скорость образования становится практически равной скорости ее растворения, после чего уже не наблюдается заметного роста пленки.

Процесс образования фосфатной пленки сопровождается растворением стали. С увеличением продолжительности фосфатирования скорость растворения стали уменьшается от 0,005 (при фосфатировании в течение 1 мин) до 0,00036 кг/(м<sup>2</sup>·мин) (в течение 20 мин).

Повышение температуры раствора с 70 до 98°C при фосфатировании в течение 15 мин приводит к увеличению скорости растворения стали в ~ 1,5 раза.

Проведенный химический анализ фосфатной пленки, полученной на стали в цинкофосфатной ванне при 95—98°C, показывает, что она состоит в основном из третичного фосфата цинка и частично фосфатов железа (вторичного и третичного), причем содержание в пленке фосфатов цинка в 19 раз больше, чем фосфатов железа.

На качество фосфатной пленки большое влияние оказывает подготовка поверхности деталей. Наилучшей подготовкой поверхности является обдувка чугуном, корундовым песком или гидropескоструйная обработка.

При фосфатировании в цинкофосфатной ванне при 92—98°C в течение 10—15 мин на поверхности стали, после пескоструйной обработки, образуется мелкозернистая фосфатная пленка толщиной ~ 8 мкм с удовлетворительными защитными свойствами: при неполном погружении в водопроводную воду коррозия стали по линии раздела наступает через ~ 4 суток. На шлифованной поверхности стали образуется крупнозернистая пленка с низкими защитными свойствами.

Как показано выше, высокопрочные стали обнаруживают низкое сопротивление коррозионному растрескиванию в растворах ортофосфорной кислоты: в 5%-ном растворе ортофосфорной кислоты сталь 30ХГСНА подвержена коррозионному растрескиванию при напряжениях выше 490 МН/м<sup>2</sup> (49 кгс/мм<sup>2</sup>).

В растворе монофосфата цинка (35 кг/м<sup>3</sup>) с ортофосфорной кислотой (14 кг/м<sup>3</sup>) возможно также коррозионное растрескивание высокопрочных сталей. Введение азотнокислого цинка в количестве 50 кг/м<sup>3</sup> способствует повышению сопротивления сталей коррозионному растрескиванию. В цинкофосфатной ванне при 92—98°C образцы высокопрочных сталей 30ХГСНА, ЭИ643 и 40ХГСНА после пескоструйной обработки не обнаруживают коррозионного растрескивания при растягивающем напряжении 1450 МН/м<sup>2</sup> (145 кгс/мм<sup>2</sup>) в течение 240 мин.

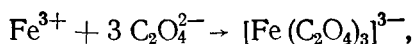
#### ВАННА ОКСАЛАТНОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ

Наличие на поверхности стальных деталей даже небольшого количества продуктов коррозии затрудняет образование качественных пленок при обработке в цинкофосфатной ванне. Поэтому технологическим процессом

предусмотрено проведение фосфатирования в цинк-фосфатной ванне непосредственно после пескоструйной очистки (не позже чем через 6 ч).

В то же время повышение концентрации свободной ортофосфорной кислоты в фосфатирующем растворе для удаления продуктов коррозии препятствует образованию сплошной фосфатной пленки, так как при этом равновесие смещается в сторону монофосфата цинка.

Известно, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$ , входящие в состав продуктов коррозии стали — ржавчины, образуют с анионами  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  растворимые комплексные соединения:



способствующие растворению продуктов коррозии стали в фосфатирующем растворе без увеличения концентрации свободной ортофосфорной кислоты.

Автором совместно с Л. И. Прибыловой было установлено, что введение в цинкфосфатную ванну оксалата цинка, растворимость которого составляет  $9 \cdot 10^{-5}$  кмоль/м<sup>3</sup>, способствует удалению продуктов коррозии стали в процессе фосфатирования. Это позволило разработать ванну оксалатного фосфатирования состава (кг/м<sup>3</sup>): 33—35 монофосфата цинка; 49—53 азотнокислого цинка, 13—14 ортофосфорной кислоты и оксалата цинка до насыщения. Общая кислотность фосфатирующего раствора должна быть 70—80 точек.

Оксалат цинка вводят в ванну в мешочках из капроновой ткани. По мере расходования оксалат цинка поступает из мешочков в фосфатирующий раствор.

Во время обработки в ванне оксалатного фосфатирования при 92—98°C в течение 15—30 мин удаляется свежееобразованная ржавчина и на поверхности стали возникает мелкозернистая фосфатная пленка с удовлетворительными защитными свойствами: при испытании фосфатированных образцов в водопроводной воде при неполном погружении коррозия стали обнаруживается через ~ 3 суток.

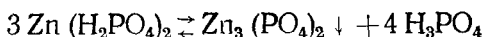
В 1 м<sup>3</sup> раствора ванны оксалатного фосфатирования до корректирования можно обрабатывать 300 м<sup>2</sup> стали.

Введение в фосфатирующий раствор оксалата цинка не понижает сопротивления высокопрочной стали коррозионному растрескиванию; в ванне оксалатного фосфатирования при 92—98°C образцы высокопрочных сталей

30ХГСНА и ЭИ643 после пескоструйной очистки при растягивающем напряжении  $1450 \text{ МН/м}^2$  ( $145 \text{ кгс/мм}^2$ ) не растрескиваются в течение 240 мин.

#### ВАННА ХОЛОДНОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ

Константа равновесия реакции



зависит от температуры: при  $98^\circ\text{C}$   $K=0,71$ , а при  $25^\circ\text{C}$   $K=0,013$ . Отсюда следует, что при данной концентрации монофосфата цинка с понижением температуры фосфатирующего раствора образование третичного фосфата цинка и, следовательно, фосфатной пленки будет происходить при меньшей концентрации ортофосфорной кислоты. Так, если концентрация монофосфата цинка составляет  $1 \text{ кмоль/м}^3$ , то при  $98^\circ\text{C}$  концентрация ортофосфорной кислоты в фосфатирующем растворе должна быть  $0,918$ , а при  $25^\circ\text{C}$   $0,338 \text{ кмоль/м}^3$ .

Для получения качественной фосфатной пленки на стали в ванне на основе монофосфата цинка при  $20^\circ\text{C}$  следует увеличить рН фосфатирующего раствора на 1,2 единиц по сравнению с рН при  $98^\circ\text{C}$  [216].

Однако повышение рН фосфатирующего раствора способствует уменьшению скорости взаимодействия железа с ортофосфорной кислотой и, следовательно, уменьшению скорости образования фосфатной пленки. Поэтому для ускорения процесса взаимодействия стали со свободной ортофосфорной кислотой необходимо в раствор монофосфата вводить эффективные деполяризаторы, как например, нитриты и т. п.

Автор совместно с Л. И. Прибыловой исследовал влияние концентрации монофосфата цинка, азотнокислого цинка, нитрита натрия на толщину и защитные свойства фосфатных пленок, образующихся на высокопрочных сталях при комнатной температуре.

Ниже приведено влияние концентрации монофосфата цинка на толщину фосфатной пленки, образующейся при комнатной температуре в течение 20 мин в растворе азотнокислого цинка ( $50 \text{ кг/м}^3$ ) и нитрита натрия ( $0,3 \text{ кг/м}^3$ ):

Количество монофосфата цинка, $\text{кг/м}^3$	10	20	40	60	100	200
Масса пленки, $\text{кг/м}^2$	0,0047	0,0081	0,0095	0,0106	0,0116	0,0115

С увеличением количества монофосфата цинка до  $100 \text{ кг/м}^3$  скорость образования фосфатной пленки увеличивается; при дальнейшем увеличении содержания монофосфата цинка толщина фосфатной пленки не увеличивается.

Монофосфат цинка оказывает также влияние на сплошность и структуру фосфатной пленки. При  $< 60 \text{ кг/м}^3$  монофосфата цинка на поверхности образцов стали после пескоструйной обработки получается несплошная пленка, а при  $> 100 \text{ кг/м}^3$  — рыхлая.

Введение монофосфата цинка в количестве  $60\text{--}100 \text{ кг/м}^3$  в раствор азотнокислого цинка ( $50 \text{ кг/м}^3$ ) и нитрита натрия ( $0,3 \text{ кг/м}^3$ ) способствует образованию на поверхности стали сплошной пленки с мелкозернистой структурой.

Влияние азотнокислого цинка на массу фосфатной пленки, образующейся в растворе монофосфата цинка ( $60 \text{ кг/м}^3$ ) и нитрита натрия ( $0,3 \text{ кг/м}^3$ ), видно из следующих данных:

Количество азотнокислого цинка, $\text{кг/м}^3$ . . . . .	0	5	20	60
Масса пленки, $\text{кг/м}^2$ . . . . .	0,0054	0,0089	0,106	0,106
Количество азотнокислого цинка, $\text{кг/м}^3$ . . . . .	75	100	200	
Масса пленки, $\text{кг/м}^2$ . . . . .	0,0102	0,0096	0,0080	

С повышением количества азотнокислого цинка скорость роста фосфатной пленки сначала увеличивается, а затем уменьшается. Максимальная скорость роста фосфатной пленки наблюдается при  $60 \text{ кг/м}^3$  азотнокислого цинка.

Содержание азотнокислого цинка оказывает большое влияние на качество фосфатной пленки: при добавке  $20 \text{ кг/м}^3$  образуется несплошная пленка, а увеличение его до  $75 \text{ кг/м}^3$  позволяет получать на образцах стали после пескоструйной обработки равномерную фосфатную пленку с мелкозернистой структурой. Наиболее качественные фосфатные пленки получаются при содержании азотнокислого цинка в количестве  $75\text{--}100 \text{ кг/м}^3$ .

Ниже приведено влияние содержания нитрита натрия на скорость роста фосфатной пленки в растворе монофосфата цинка ( $60 \text{ кг/м}^3$ ) и азотнокислого цинка ( $75 \text{ кг/м}^3$ ):

Количество нитрита натрия, $\text{кг/м}^3$ . . . . .	0	0,2	0,3
Масса пленки, $\text{кг/м}^2$ . . . . .	0,0101	0,0106	0,0102
Количество нитрита натрия, $\text{кг/м}^3$ . . . . .	0,5	1,0	5,0
Масса пленки, $\text{кг/м}^2$ . . . . .	0,0094	0,0074	0,0032

Скорость роста фосфатной пленки на стали после пескоструйной очистки с увеличением количества нитрита натрия увеличивается, достигая максимального значения при  $0,2\text{--}0,3 \text{ кг/м}^3$ ; при дальнейшем увеличении его содержания скорость роста фосфатной пленки понижается.

Проведенные коррозионные испытания в водопроводной воде при неполном погружении показали, что наиболее высокими защитными свойствами обладают фосфатные пленки, образующиеся в растворе состава ( $\text{кг/м}^3$ ):

60 монофосфата цинка, 75 азотнокислого цинка, 0,5 нитрита натрия.

В табл. 55 приведено влияние времени обработки на массу и защитные свойства фосфатной пленки, образующейся в указанном растворе при комнатной температуре. С увеличением времени обработки до 20 мин масса фосфатной пленки увеличивается; при дальнейшем увеличении времени обработки наблюдается некоторое уменьшение массы пленки. Защитные свойства фосфатной пленки при обработке в растворе в течение 10 мин низкие. Наиболее качественные фосфатные пленки образуются при фосфатировании в течение 20—30 мин.

Таблица 55

Влияние продолжительности фосфатирования на массу и защитные свойства фосфатных пленок

Время фосфатирования, мин	Масса пленки, кг/м <sup>2</sup>	Время до появления коррозии, ч (неполное погружение в воду)	Время фосфатирования, мин	Масса пленки, кг/м <sup>2</sup>	Время до появления коррозии, ч (неполное погружение в воду)
5	0,0049	3	20	0,009	24
10	0,0074	12	30	0,0085	32
15	0,0081	22	60	0,0072	32

Таким образом, для фосфатирования сталей при комнатной температуре целесообразно применять раствор состава, кг/м<sup>3</sup>: 60—75 монофосфата цинка, 75—100 азотнокислого цинка, 0,2—1,0 нитрита натрия при общей кислотности 75—95 точек и продолжительности фосфатирования 20—30 мин. В этом растворе образцы высокопрочных сталей после пескоструйной обработки не подвержены коррозионному растрескиванию при растягивающем напряжении 1450 МН/м<sup>2</sup> (145 кгс/мм<sup>2</sup>).

ванна оксидного фосфатирования

При фосфатировании в цинкфосфатной ванне мелкозернистая фосфатная пленка образуется только в том случае, если поверхность стали подвергают обдувке кварцевым, корундовым, металлическим песком или гидропескоструйной обработке.

Однако пескоструйная обработка понижает чистоту обработки поверхности с класса 9—7 до 7—6 и для многих деталей непригодна.

Характер кристаллов труднорастворимых фосфатов в сильной степени зависит от катиона фосфатирующего раствора. Известно, например, что ионы бария с ионами  $\text{HPO}_4^{2-}$  образуют мелкозернистый осадок  $\text{BaHPO}_4$ .

Автор совместно с Л. И. Прибыловой установили, что при обработке в нагретом растворе, содержащем 40—50  $\text{кг/м}^3$  азотнокислого бария и 10—20  $\text{кг/м}^3$  монофосфата цинка, на шлифованной и полированной поверхности высокопрочных сталей образуются мелкозернистые фосфатные пленки черного цвета.

На защитные свойства этих пленок большое влияние оказывают температура и время обработки:

Температура раствора, °С (обработка 15 мин) . . .	20	50	70
Время до появления коррозии (неполное погружение в воду) . . . . .	1—2 ч	1 сут.	2—3 сут.
Температура раствора, °С (обработка 15 мин) . . .	85	95	
Время до появления коррозии (неполное погружение в воду) . . . . .	9—12 сут.	9 сут.	

Наиболее высокими защитными свойствами обладают фосфатные пленки при температуре фосфатирующего раствора 85—95°С. С увеличением времени фосфатирования до 15 мин толщина фосфатной пленки и ее защитные свойства повышаются:

Время обработки, мин . . .	5	10	15	20	30
Масса пленки, $\text{кг/м}^2$ . . . .	0,0030	0,0036	0,0040	0,0039	0,0039
Время до появления коррозии (неполное погружение в воду), сутки . . . . .	5—6	7—10	9—12	9—13	9—13

При дальнейшем увеличении времени фосфатирования толщина и защитные свойства фосфатной пленки остаются практически постоянными.

Таким образом, оптимальным режимом фосфатирования в ванне указанного состава является 80—85°С, время обработки 10—15 мин.

Следует отметить, что фосфатирование стали в этом растворе сопровождается образованием шлама, состоящим главным образом из фосфатов бария. Чтобы уменьшить образование шлама при фосфатировании стальных деталей разработана ванна оксидного фосфатирования

состава, кг/м<sup>3</sup>: 30—40 азотнокислого бария, 20—10 азотнокислого цинка, 8—12 монофосфата цинка.

Ванна оксидного фосфатирования в отличие от цинк-фосфатной и ванны оксалатного фосфатирования позволяет получать на шлифованных деталях с мартенситной структурой темную тонкую мелкозернистую пленку; на деталях с перлитной или сорбитной структурой пленка, получаемая в ванне оксидного фосфатирования, имеет серый цвет.

Как и в предыдущих растворах, на защитные свойства фосфатных пленок большое влияние оказывают температура и время обработки.

Повышение температуры фосфатирующего раствора до 70—85°C приводит к увеличению защитных свойств фосфатных пленок, образующихся в ванне оксидного фосфатирования в течение 15 мин:

Температура раствора, °C	20	50	70	85	95
Время до появления коррозии (неполное погружение в воду), сутки . . . . .	2—3*	1—2	6—7	9—12	9—12

\* Часа.

Дальнейшее повышение температуры фосфатирующего раствора (выше 85°C) не влияет на защитные свойства фосфатных пленок. Обработка высокопрочных сталей в ванне оксидного фосфатирования при 85°C в течение 5—30 мин позволяет получать мелкозернистые пленки черного цвета с высокими защитными свойствами:

Время оксидного фосфатирования, мин . . . . .	5	10	15	20	30
Время до появления коррозии (неполное погружение в воду), сутки . . . . .	8—10	9—12	9—12	9—12	9—12

Толщина фосфатной пленки, образующейся на стали при обработке в ванне оксидного фосфатирования при 85°C в течение 10 мин, составляет ~ 6 мкм. Понижение температуры раствора до 73—78°C и времени обработки до 3—5 мин позволяет получать пленки на шлифованной и полированной поверхностях толщиной ~ 2 мкм с удовлетворительными защитными свойствами: при испытании в водопроводной воде (неполное погружение) коррозия стали наступает через 4—6 суток.

Шлифованные образцы сталей 30ХГСНА и ЭИ643, при обработке в ванне оксидного фосфатирования, не обнаруживают коррозионного растрескивания при напряжении  $1450 \text{ МН/м}^2$  ( $145 \text{ кгс/мм}^2$ ) в течение 60 мин.

Ванна оксидного фосфатирования позволяет также получать фосфатные пленки на цинке и кадмии, защитные свойства которых не ниже хроматных пленок.

Преимущество ванны оксидного фосфатирования состоит в том, что она позволяет получать фосфатные пленки на стальных деталях, частично покрытых кадмием и цинком. При обработке неполностью покрытых деталей в ванне оксидного фосфатирования образуется качественная фосфатная пленка на стальной поверхности и на поверхности, покрытой кадмием или цинком.

#### УНИВЕРСАЛЬНАЯ ВАННА ФОСФАТИРОВАНИЯ

При обработке стальных деталей в ванне оксидного фосфатирования образуется шлам, который может входить в состав фосфатной пленки и понижать ее защитные свойства.

Дальнейшее усовершенствование процесса фосфатирования высокопрочных сталей шло по пути разработки фосфатирующего раствора, который обеспечивал бы получение мелкозернистых фосфатных пленок с высокими защитными свойствами на полированных, шлифованных стальных деталях, а также на деталях, частично или полностью покрытых цинком и кадмием без образования шлама.

Известно, что в присутствии ионов  $\text{NH}_4^+$  в растворе фосфатов магния и цинка при увеличении рН могут образовываться труднорастворимые магний-аммоний фосфат  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  и цинк-аммоний фосфат  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  (растворимость магний-аммоний фосфата при комнатной температуре составляет всего  $6 \cdot 10^{-5} \text{ кмоль/м}^3$ ).

Автором совместно с Л. И. Прибыловой было установлено, что при обработке стали в растворе монофосфата цинка, монофосфата аммония и азотнокислого цинка образуется мелкозернистая фосфатная пленка; введение в указанный раствор оксалата цинка до насыщения предотвращает образование шлама.

Изучение влияния содержания компонентов на толщину, структуру и защитные свойства фосфатных пленок показало, что с увеличением количества монофосфата

цинка толщина фосфатной пленки увеличивается, причем зависимость *толщина пленки — содержание монофосфата цинка* имеет параболический характер. В отличие от монофосфата цинка увеличение содержания монофосфата аммония уменьшает скорость образования фосфатной пленки, а защитные свойства фосфатных пленок повышаются.

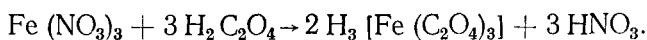
С увеличением количества азотнокислого магния в растворе монофосфата цинка и монофосфата аммония скорость образования фосфатной пленки увеличивается, достигая некоторого максимального значения, а затем уменьшается.

Показано, что при обработке в нагретом растворе состава, кг/м<sup>3</sup>: 10—15 монофосфата цинка, 50—70 азотнокислого магния, 10—15 монофосфата аммония, 0,004 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> моющего средства «Прогресс», оксалата цинка — до насыщения на шлифованной стали образуется тонкая мелкозернистая фосфатная пленка.

На структуру, толщину и защитные свойства фосфатных пленок в указанном растворе большое влияние оказывают температура и время обработки. При постоянном времени обработки повышение температуры фосфатирующего раствора от 50 до 75°C способствует увеличению толщины фосфатной пленки; при дальнейшем повышении температуры этого не наблюдается (рис. 74).

В табл. 56 приведено влияние температуры фосфатирующего раствора на защитные свойства фосфатных пленок, образующихся на высокопрочных сталях при времени обработки 15 мин. Повышение температуры раствора от 50 до 80°C приводит к увеличению защитных свойств фосфатных пленок. Наиболее высокими защитными свойствами обладают фосфатные пленки, образующиеся при температуре 70—90°C.

В указанной ванне тонкие мелкозернистые фосфатные пленки на цинке и кадмии получают при введении в нее комплексных анионов  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{-3}$ , образующихся при взаимодействии азотнокислого окисного железа с щавелевой кислотой:



При введении на 1 м<sup>3</sup> фосфатирующего раствора оксалатного комплекса железа, приготовленного из расчета по 1, 7—2,0 кг азотнокислого окисного железа и щавелевой кислоты, на поверхности цинкового и кадмиевого

покрытий образуются тонкие мелкозернистые фосфатные пленки.

Ванна, в состав которой входит (кг/м<sup>3</sup>): 10—15 монофосфата цинка, 10—15 монофосфата аммония и 50—70 азотнокислого магния, моющее средство «Прогресс» — 0,004 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, 1,7—2,0 азотнокислого окисного железа, 1,7—2,0 щавелевой кислоты и оксалат цинка

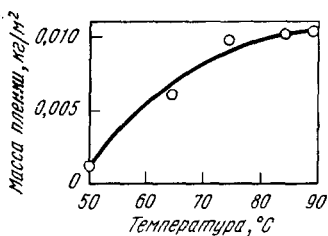


Рис. 74. Влияние температуры фосфатирующего раствора на массу пленки (время обработки 15 мин)

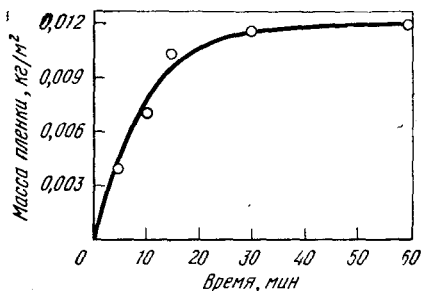


Рис. 75. Влияние времени обработки в универсальной ванне на массу фосфатной пленки при 80°C

до насыщения является универсальной ванной фосфатирования. Она позволяет получать мелкозернистые фосфатные пленки на шлифованных, полированных деталях из высокопрочных сталей, а также на оцинкованных и кадмированных деталях. В отличие от ванны оксидного фосфатирования при обработке в универсальной ванне шлам не образуется.

На толщину пленки большое влияние оказывает время обработки (рис. 75). С увеличением времени фосфатирования тол-

щина фосфатной пленки увеличивается, причем зависимость *толщина пленки — время фосфатирования* имеет параболический характер. Основная масса пленки образуется в течение первых 10—15 мин, а защитные свойства

Таблица 56

Влияние температуры на защитные свойства фосфатных пленок

Температура, °C	Внешний вид пленки	Время до появления коррозии (неполное по разрушению в воду), сутки
50	Светло-серая	6
60	Серая	6
70	»	8
80	Темно-серая	8—10
90	»	8—10

ва их при фосфатировании до 60 мин практически не изменяются. При испытании образцов в воде (неполное погружение) коррозия стали появляется через 8—10 суток.

Образцы из высокопрочных сталей 30ХГСНА, ЭИ643, 40ХГСНА при растягивающем напряжении 1450 МН/м<sup>2</sup> (145 кгс/мм<sup>2</sup>) в универсальной ванне фосфатирования не обнаруживают коррозионного растрескивания в течение 120 мин.

При обработке в универсальной ванне фосфатирования при 70—85°С в течение 5—15 мин на поверхности кадмиевого покрытия образуется мелкозернистая фосфатная пленка, обладающая более высокими защитными свойствами, чем хроматные.

Так, если при полном погружении в 3%-ный раствор хлористого натрия коррозия на кадмиевом покрытии появляется через 3 суток, хромированного кадмия через 40 суток, то фосфатированного в универсальной ванне через 110 суток.

Защитные свойства фосфатных покрытий, образующихся на цинке в универсальной ванне фосфатирования, также выше, чем хроматных.

В процессе фосфатирования в цинкофосфатной ванне, ванне оксалатного фосфатирования, оксидного фосфатирования и универсальной ванне фосфатирования не происходит заметного наводороживания и связанного с этим охрупчивания стали (табл. 57).

Таблица 57

Влияние фосфатирования на механические свойства стали ЭИ643

Фосфатирование	$\sigma_B$ , МН/м <sup>2</sup> (кгс/мм <sup>2</sup> )	$\psi$	$\delta$
			%
Шлифование без фосфатирования	2100 (210)	48,9	11,9
То же+ГПО <sup>1</sup>	2070 (207)	48,5	11,2
» +цинкофосфатное	2090 (209)	48,6	11,0
» +оксалатное	2050 (205)	48,7	11,1
Шлифование+оксидное	2060 (206)	48,5	10,9
То же+универсальное	2070 (207)	48,8	11,3

<sup>1</sup> Гидропескоструйная обработка.

Фосфатирование в указанных ваннах не оказывает влияния на усталостную прочность и долговечность при повторно статических нагрузках.

## ПОВЫШЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ФОСФАТНЫХ ПЛЕНОК

Для повышения защитных свойств фосфатных пленок фосфатированные детали подвергают обработке в растворе бихромата калия или натрия ( $50\text{--}80\text{ кг/м}^3$ ) при  $70\text{--}80^\circ\text{C}$  в течение  $10\text{--}15$  мин. Однако и после такой обработки защитные свойства фосфатных пленок сравнительно низкие, что определяется их пористостью и хорошей смачиваемостью.

Для получения высокой коррозионной стойкости фосфатированные детали обычно окрашивают. Защитные свойства системы *фосфатная пленка — лакокрасочное покрытие* гораздо выше, чем сумма защитных свойств отдельно фосфатного и лакокрасочного покрытия. Так, например, если в тропической камере на оксиднофосфатированной стали коррозия появляется через 10 суток, на стали, покрытой лаком, через  $10\text{--}15$  суток, то на оксиднофосфатированной стали, покрытой лаком, — через 90 суток.

Однако окраска для некоторых деталей непригодна. К ним в первую очередь относятся поверхности деталей 2-го и 3-го классов точности и т.п.

Одним из способов повышения защитных свойств фосфатных пленок является гидрофобная обработка, которой в настоящее время подвергают кабельную бумагу, некоторые керамические материалы и т. п. Обычно для этого используют кремнийорганические соединения.

Автором совместно с Л. И. Прибыловой установлено, что обработка раствором этилгидрополисилоксана (ГКЖ-94) в бензине сообщает фосфатным пленкам, а также некоторым металлическим покрытиям гидрофобные свойства, в результате чего их защитные свойства повышаются.

Ниже приведены результаты испытаний в водопроводной воде при неполном погружении фосфатированной стали, обработанной ГКЖ-94 в бензине, с последующей сушкой при  $110\text{--}130^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

Обработка раствором ГКЖ-94, % . . . . .	Без обра- ботки	3	10	50
Время до появления кор- розии, сутки . . . . .	4—5	36	60—90	>75

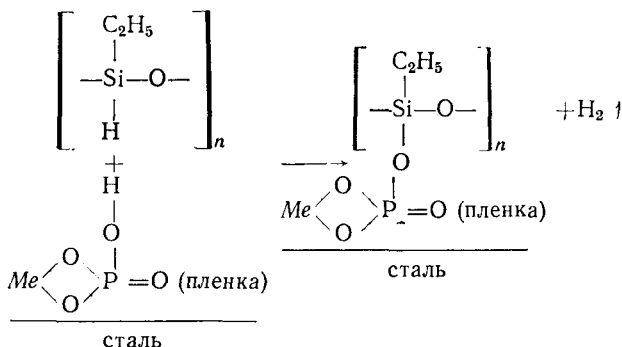
Эффективность обработки этилгидрополисилоксаном в сильной степени зависит от состава пленок на стали (табл. 58).

Таблица 58

Влияние состава пленок на эффективность гидрофобной обработки 10%-ным раствором ГКЖ-94

Обработка	Основная составная часть пленки	Время до появления коррозии [(неполное погружение в воду), сутки]	
		без обра- ботки	с гидро- фобной обработкой
Без обработки	Естественная окисная пленка	0,1	1
Оксидирование (щелочное)	$Fe_3O_4$	0,1	1
То же (холодное)	$FeS$	0,1	1
Фосфатирование в цинк-фосфатной ванне	$Zn_3(PO_4)_2$ , $FeHPO_4$	3—4	60—90
Оксидное фосфатирование	$BaHPO_4$	8—10	>75
Фосфатирование в универсальной ванне	$MgNH_4PO_4$ , $FeHPO_4$	8—10	>90

Обработка раствором этилгидрополисилоксана стали, покрытой естественной окисной пленкой, а также пленками, состоящими из  $Fe_3O_4$  и  $FeS$ , не увеличивает коррозионной стойкости. Однако стали, покрытые фосфатными пленками, в состав которых входят двух- и трехзамещенные фосфаты, резко повышают коррозионную стойкость. Это дает основание считать, что при обработке этилгидрополисилоксаном пленка вступает в химическое взаимодействие по схеме



В продукте взаимодействия радикал  $\text{C}_2\text{H}_5$  направлен в сторону от пленки, что и определяет ее гидрофобность.

Скорость взаимодействия этилгидрополисилоксана с кислыми фосфатами, входящими в состав пленки, с понижением температуры уменьшается, что приводит к увеличению продолжительности сушки, необходимой для обеспечения высоких защитных свойств фосфатной пленки (табл. 59).

Таблица 59

Влияние температуры и продолжительности сушки на эффективность обработки фосфатной пленки 10%-ным раствором этилгидрополисилоксана

Температура сушки, °С	Продолжительность сушки	Время до появления коррозии (неполное погружение в воду), сутки	Температура сушки, °С	Продолжительность сушки	Время до появления коррозии (неполное погружение в воду), сутки
20	1 сутки	10	100	30 мин	60
	3 »	10		60 »	76
	5 »	20		120 »	76
	10 »	33	150	30 мин	70
	20 »	50		60 »	76
30 »	70	120 »	76		

На эффективность гидрофобной обработки фосфатных пленок большое влияние оказывает состав кремнийорганических жидкостей (табл. 60). Из табл. 60 видно, что эффективность обработки зависит от характера и количества активных групп, характера связи кремния в линейной цепи.

Наиболее высокими защитными свойствами обладают фосфатные пленки, обработанные жидкостями ГКЖ-94 и ГКЖ-94М, имеющими большое число активных атомов водорода, органические радикалы  $\text{C}_2\text{H}_5$ , и  $\text{CH}_3$  и силоксанную связь кремния в линейной цепи.

Таблица 60

Влияние состава кремнийорганических жидкостей на эффективность гидрофобизирования фосфатной пленки (сушка 110—130°C, 1 ч)

Кремний-органическая жидкость	Структурная формула	Время до появления коррозии в воде, сутки, при концентрации жидкости, %				
		0	5	10	20	50
ГКЖ-91М	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{H} \end{array} \right]_n$	4	50	75	75—80	75—80
ГКЖ-12	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{Si}-\text{NH}- \\   \\ \text{H} \end{array} \right]_n$	4	8	30	30	30
ГКЖ-16	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{Si}-\text{NH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	4	5	8	8	15
-	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{Si}-\text{NH}- \\   \\ \text{H} \end{array} \right]_m$ <p style="text-align: center;"><math>n \gg m</math></p>					
ГКЖ-10	$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{ONa} \end{array} \right]_n$	4	1—3	—	—	—
ГКЖ-11	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{ONa} \end{array} \right]_n$	4	1—3	—	—	—

Уменьшение количества активных атомов водорода способствует уменьшению эффективности гидрофобной обработки. Это особенно отчетливо наблюдается при сравнении защитных свойств фосфатных пленок, обработанных растворами ГКЖ-12 и ГКЖ-16: ГКЖ-16 имеет меньше активных групп водорода, чем ГКЖ-12, что и определяет более высокие защитные свойства фосфатной пленки, обработанной ГКЖ-12.

Обработка фосфатной пленки ГКЖ-12 с аминосиланной связью в линейной цепи менее эффективна, чем жидкостью ГКЖ-94 с силоксанной связью. Это, очевидно, связано с гидролизом (взаимодействие аминогруппы с водой), в результате чего выделяется аммиак, частично разрушающий фосфатную пленку.

Большое влияние на эффективность гидрофобной обработки оказывает характер активной группы. Наибольшая эффективность гидрофобизирования фосфатных пленок достигается при обработке кремнийорганическими жидкостями, имеющими активные группы Н. Наблюдаемое уменьшение защитных свойств фосфатных пленок при обработке ГКЖ-10 и ГКЖ-11 связано с их разрушением продуктами гидролиза кремнийорганических жидкостей.

Защитные свойства фосфатных пленок, обработанных ГКЖ-94, повышаются также при испытании во влажной среде. Так, например, если время до образования коррозии в тропической камере на образцах, фосфатированных в цинкфосфатной ванне или ванне оксидного фосфатирования, без гидрофобной обработки составляет 12—14 суток, то после гидрофобной обработки коррозии не появляется через 180 суток.

#### КОМБИНИРОВАННОЕ ПОКРЫТИЕ

(хром + оксидный фосфат + гидрофобная обработка)

Для деталей, работающих на трение, широкое применение находит твердое хромирование. Твердое хромовое покрытие отличается пористостью. Было показано [155], что пористость такого покрытия, полученного из стандартного электролита при 50°С и плотности тока 5500 А/м<sup>2</sup>, с увеличением толщины сначала возрастает, а затем уменьшается (рис. 76). Поэтому для стальных деталей, к которым предъявляются одновременно требования по износостойкости и коррозионной стойкости, толщина хромового покрытия должна быть более 50 мкм. В то же время по износостойкости очень часто достаточно покрытие толщиной 9—15 мкм, однако такое покрытие имеет низкие защитные свойства. Вместе с тем понижение толщины с 50 до 10 мкм позволяет снизить вредное влияние хромового покрытия на статическую выносливость хромированной высокопрочной стали.

Предварительные эксперименты показали, что при обработке раствором этилгидрополисилоксана хромовые покрытия становятся гидрофобными и их защитные свойства резко возрастают. Однако в отдельных случаях за-

щитные свойства тонких хромовых покрытий после гидрофобной обработки остаются низкими. Это объясняется тем, что этилгидрополисилоксан взаимодействует с поверхностью хрома, в результате чего хромовое покрытие становится гидрофобным, а сталь в порах хромового покрытия не гидрофобизируется. Поэтому при наличии в

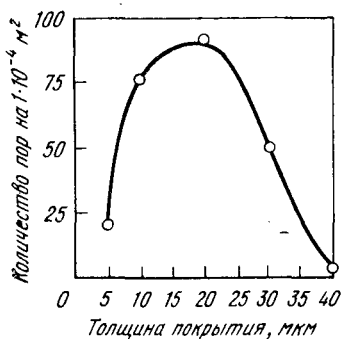


Рис. 76. Зависимость пористости хромового покрытия от толщины

хромовом покрытии пор значительных размеров во влажной среде быстро наступает коррозия.

В работе [99] было показано, что для обеспечения гидрофобизирования стали на дне пор хромового покрытия достаточно наличия фосфатной пленки, которая может гидрофобизироваться при обработке этилгидрополисилоксаном. Для повышения защитных свойств хромовых покрытий рекомендуется нанесение комбиниро-

ванных покрытий (хром+оксидный фосфат+гидрофобная обработка) по следующей схеме:

хромирование в стандартной ванне; промывка в горячей воде; оксидное фосфатирование; промывка в горячей воде; обработка в растворе бихромата калия ( $60 \text{ кг/м}^3$ ) при  $70^\circ\text{C}$  в течение 3—4 мин; промывка в горячей воде; обезводороживание в воздушной среде при  $200\text{—}230^\circ\text{C}$  в течение 2 ч; механическая обработка (в случае необходимости); обработка в 3—5%-ном растворе этилгидрополисилоксана в бензине; сушка при  $110\text{—}130^\circ\text{C}$  в течение 30 мин.

Результаты испытаний образцов с покрытием хром+оксидный фосфат+гидрофобизирование в тропической камере показывают, что обработка раствором этилгидрополисилоксана с предварительным оксидным фосфатированием резко повышает защитные свойства тонких хромовых покрытий. Если при толщине 3—15 мкм хромового покрытия сталь без дополнительной обработки обнаруживает коррозию через 1 сутки, то после дополнительного оксидного фосфатирования и гидрофобной обработки при толщине хромового покрытия 3 мкм — через 126 суток, а при 5—20 мкм коррозия не обнаруживается через 480 суток.

Как указывалось выше, гидropескоструйная обработка стали перед хромированием резко уменьшает вредное влияние твердого хромового покрытия на предел выносливости и статическую выносливость при повторном растяжении.

Проведенные исследования показали, что защитные свойства комбинированного покрытия хромом (10 мкм) + оксидный фосфат + гидрофобизирование, нанесенного на гидропескоструенную и шлифованную поверхность, практически одинаковы: коррозии стали в тропической камере не наблюдалось в течение 390 суток.

## *Глава XII*

### ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ДЕТАЛИ ИЗ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ

Исследование коррозионного и водородного растрескивания высокопрочных сталей в процессе подготовки и нанесения металлических и неметаллических неорганических покрытий дает возможность выбрать рациональную технологию их нанесения.

#### ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ

Для получения качественных покрытий большое значение имеет подготовка поверхности.

Обезжиривание деталей из высокопрочных сталей целесообразно производить либо органическими растворителями типа трихлорэтилен, перхлорэтилен, уайт-спирит и др., либо химическое обезжиривание в фосфатно-щелочных растворах, в состав которых входит фосфорнокислый натрий трехзамещенный, едкий натр, углекислый натрий, силикат натрия, ОП-7 или ОП-10.

Электрoхимическое катодное обезжиривание деталей из высокопрочных сталей в фосфатно-щелочных растворах не рекомендуется из-за опасности наводороживания и связанного с этим ухудшения механических свойств стали. Допускается обезжиривание на аноде.

Продукты коррозии с поверхности деталей из высокопрочных сталей наиболее целесообразно удалять пескоструйной обработкой. Для этих целей применяется также обдувка чугуном песком, который получают пу-

тем размола дроби и поставляют гранулами различного размера. Обычно используется чугунный песок гранулами  $\sim 0,3$  мм. Допускается добавка к этому песку некоторого количества более крупной фракции с размером частиц 0,5 мм. Соотношение этих фракций может изменяться в пределах от 1:1 до 2:1. Чугунный песок обычно используют для черновой очистки крупногабаритных деталей.

При обдувке чугунным песком грануляции 0,3—0,5 мм чистота поверхности стальных деталей снижается на 1—2 класса по сравнению с пескоструйной обработкой кварцевым песком.

Чугунный песок гранулами 0,3 мм также применяется для очистки внутренней поверхности стальных трубчатых деталей. На специальных герметичных пескочистительных установках пропускают под давлением песок через внутреннюю полость деталей из одной емкости в другую и обратно. Применение переходных штуцеров позволяет одновременно очищать несколько трубопроводов одного диаметра. Для очистки внутренней поверхности деталей типа баллонов от окалины и ржавчины может также применяться обдувка чугунным песком.

Преимущество обдувки чугунным песком состоит в высокой производительности и малой запыленности воздуха.

Как было показано, при обдувке чугунным песком в поверхностном слое деталей из высокопрочных сталей создаются сжимающие напряжения, способствующие повышению сопротивления коррозионному и водородному растрескиванию.

Однако этот метод очистки имеет недостатки; получается более шероховатая поверхность, чем при обдувке кварцевым песком, а также возможно внедрение частиц чугунного песка в обрабатываемую поверхность детали.

При обдувке корундовым песком в поверхностном слое стали также создаются сжимающие напряжения, в результате чего сопротивление коррозионному и водородному растрескиванию высокопрочных сталей сильно повышается. В отличие от чугунного песка внедрение частиц корунда в обдуваемую поверхность не происходит и чистота обработки при этом снижается на 1—2 класса.

В последнее время стальные детали подвергают гидropескоструйной обработке, которая позволяет устранить запыленность рабочей атмосферы кварцевым песком. При этом чистота обработки поверхности несколько выше, чем при обдувке сухим кварцевым песком. Так, если после обдувки сухим кварцевым песком при давлении 392—490 кПа (4—5 ат) средняя высота гребешков составляет 14 мкм, то после гидropескоструйной обработки при давлении от 343 до 686 кПа (3,5—7 ат) — всего 9 мкм.

Гидropескоструйная обработка так же, как и обдувка сухим кварцевым песком, повышает сопротивление высокопрочных сталей коррозионному растрескиванию. Однако без применения специальных защитных средств гидropескоструйная обработка вызывает коррозию углеродистых и низколегированных сталей, в том числе и вы-

сокопрочных Для предотвращения коррозии стали в процессе гидрореспекоструйной обработки в пульсу с песком добавляют до 1% углекислого натрия. После этого детали промывают в воде, а затем обрабатывают в содово-хромпиковом растворе (1,5—2,5 кг/м<sup>3</sup> углекислый натрий, 0,5—1,0 кг/м<sup>3</sup> хромпик калиевый или натриевый) или 7—10%-ном растворе нитрита натрия. После указанной обработки в процессе сушки сталь не корродирует.

Опыт работы показывает, что гидрореспекоструйная обработка пригодна для подготовки поверхности перед нанесением металлических покрытий электролитическим способом, а также неметаллических неорганических покрытий.

Для удаления окалины и ржавчины используют также химические методы. Проведенное исследование показало, что при травлении в растворе состава: 15% соляной кислоты, с присадкой 30 кг/м<sup>3</sup> БА-6 и 30 кг/м<sup>3</sup> уротропина высокопрочные стали не подвергаются ни коррозионному, ни водородному растрескиванию. При комнатной температуре в указанном растворе окалину средней толщины удаляют в течение 30—40 мин, ржавчину (например, полученную переменным погружением в водопроводную воду в течение 30 суток) — в течение 10 мин.

Корректировку травильного раствора производят добавкой 20—30% раствора соляной кислоты с таким же количеством ингибитора БА-6. Уротропин вводят непосредственно в травильный раствор. Данный раствор применяют для очистки от окалины и ржавчины пружин и других деталей.

Для обеспечения необходимой прочности сцепления металлических покрытий, наносимых электролитическим способом, после обдувки песком и травления необходимо производить декапирование в растворе соляной кислоты (100 кг/м<sup>3</sup>) с добавкой 40—50 кг/м<sup>3</sup> уротропина. Данный раствор можно использовать только после предварительной выдержки в течение 1 суток. За это время в растворе накапливаются поверхностно активные катионы, наличие которых предотвращает коррозионное и водородное растрескивание высокопрочных сталей.

## НАНЕСЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Металлические покрытия наносят на детали из сталей средней прочности электролитическим, химическим, горячим, диффузионным способами и металлизацией.

Для деталей из высокопрочных сталей нанесение металлических покрытий горячим и диффузионным способами непригодно из-за резкого ухудшения механических свойств.

Металлизация — наиболее приемлемый способ нанесения покрытий, поскольку при этом не происходит наводороживания и связанного с ним охрупчивания стали. Этот метод отличается простотой технологии, позволяет наносить практически покрытия любой толщины на различные металлы и сплавы, а также на детали больших размеров. Наиболее широкое распространение получила металлизация цинком, сплавом алюминий—цинк и алюминием. Следует отметить, что при нанесении указанных покрытий металлизацией не образуется поверхностных диффузионных слоев, наличие которых может приводить к ухудшению механических свойств сталей.

Для защиты от коррозии стальных деталей, работающих в обычных условиях, наносят цинковое покрытие толщиной ~40 мкм или алюминиевое — ~100 мкм. В последнее время начали применять покрытие сплавом алюминий—цинк. В сельской местности лучшей коррозионной стойкостью обладают покрытия с высоким содержанием цинка (~90%), а в атмосфере индустриального района — с высоким содержанием алюминия. Сплав, состоящий из 50% Zn и 50% Al, дает хорошие результаты во всех атмосферных условиях. При повышенной влажности (тропические условия) покрытия цинком и алюминием не обеспечивают надежной защиты от коррозии. Поэтому детали из высокопрочных сталей после металлизации цинком или алюминием рекомендуется окрашивать.

Прочность сцепления покрытий со сталью определяется главным образом шероховатостью и температурой поверхности детали. Перед нанесением покрытий металлизацией детали подвергают обдувке металлическим песком.

При этом в поверхностном слое высокопрочных сталей создаются значительные сжимающие напряжения, резко повышающие сопротивление коррозионному растрескиванию.

Однако металлизацию распылением нельзя использовать для деталей 2-го и 3-го классов точности.

В отличие от металлизации электролитический способ позволяет наносить тонкие металлические покрытия с высокими защитными свойствами. При выборе вида покрытия, состава электролита и режима электролиза необходимо в первую очередь учитывать возможность водородного растрескивания высокопрочных сталей в процессе нанесения, защитные свойства покрытия и его влияние на статическую и циклическую усталость стали.

В условиях повышенной влажности и температуры (тропические условия) наиболее высокой коррозионной стойкостью и защитными свойствами обладает кадмиевое покрытие.

При кадмировании в хлористоаммонийном электролите состава (кг/м<sup>3</sup>): 40—50 хлористого кадмия, 200—250 хлористого аммония, 30—40 хлористого натрия, 7—10

тиомочевины, 1—2 столярного клея при  $pH=4\div 4,5$  и плотности тока  $80\text{—}120\text{ А/м}^2$  не происходит водородного растрескивания высокопрочных сталей при растягивающем напряжении  $1450\text{ МН/м}^2$  ( $145\text{ кгс/мм}^2$ ). Перед кадмированием детали из высокопрочных сталей рекомендуется подвергать пескоструйной или гидропескоструйной обработке и декапированию в растворе соляной кислоты ( $100\text{ кг/м}^3$ ) с добавкой  $40\text{—}50\text{ кг/м}^3$  уротропина. Кадмирование в указанном хлористоаммонийном электролите не понижает статической и циклической усталости.

Для повышения коррозионной стойкости кадмированные детали подвергают хромированию или фосфатированию.

Для деталей из высокопрочных сталей, работающих на трение, широко используется хромирование.

Для предотвращения водородного растрескивания в процессе хромирования и уменьшения вредного влияния хромового покрытия на механические свойства высокопрочной стали детали перед хромированием подвергают обдувке корундовым песком или гидропескоструйной обработке при давлении  $392\text{—}490\text{ кПа}$  ( $4\text{—}5\text{ ат.}$ ) до выведения следов механической обработки. Хромированию подвергаются только гладкие участки поверхности, причем хромированный участок не должен доходить до радиусов переходов на детали на  $\sim 5\text{ мм}$ . Хромирование деталей из высокопрочных сталей рекомендуется производить в электролите состава ( $\text{кг/м}^3$ ):  $125\text{—}250$  хромового ангидрида,  $1,2\text{—}2,5$  серной кислоты,  $3,0\text{ Сг}^{3+}$  при температуре  $55\text{—}60^\circ\text{С}$  и плотности тока  $5\text{ кА/м}^2$ .

Для обеспечения прочного сцепления хромового покрытия стальные детали подвергают анодному декапированию в электролите, состоящем из хромового ангидрида ( $125\text{—}200\text{ кг/м}^3$ ) и серной кислоты ( $2,5\text{ кг/м}^3$ ).

Наряду с серноокислым хромовым электролитом для хромирования используют также саморегулирующийся хромовый электролит состава ( $\text{кг/м}^3$ ):  $200\text{—}275$  хромового ангидрида,  $20$  калия кремнефтористоводородного,  $6$  серноокислого стронция, температура электролита  $60^\circ\text{С}$ , плотность тока  $60\text{—}120\text{ кА/м}^2$ .

Перед хромированием в саморегулирующемся электролите также следует производить анодное декапирование.

Отличительная особенность саморегулирующегося электролита — его высокая коррозионная активность по отношению к стали на участках поверхности, где не про-

исходит осаждения хрома. Для уменьшения коррозионной активности в саморегулирующийся хромовый электролит целесообразно вводить 40 кг/м<sup>3</sup> бихромата калия.

После хромирования с целью обезводороживания детали прогревают в масляной ванне при 200°C в течение 3 ч, а затем производят механическую доводку хромированных участков до заданных размеров и чистоты.

Как показывают результаты коррозионных испытаний в тропических условиях, минимальная толщина хромового покрытия, обеспечивающая защиту сталей от коррозии, составляет 50 мкм. Толщина хромового покрытия может быть снижена, если наносить его по следующей схеме: хромирование (толщина покрытия ~ 20 мкм); прогрев в воздушной печи при 200°C в течение 2 ч; оксидное фосфатирование или фосфатирование в универсальной ванне; обработка в 3—5%-ном растворе этилгидрополисилоксана в бензине или другом органическом растворителе; сушка при 110—130°C в течение 1 ч. В случае необходимости механической доводки производится суперфинирование или хонингование.

## НАНЕСЕНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Наибольшее распространение из неметаллических неорганических покрытий для деталей из высокопрочных сталей получили фосфатные покрытия. Фосфатирование высокопрочных сталей рекомендуется производить в цинкфосфатной ванне, в ванне оксалатного, оксидного фосфатирования, и универсальной ванне фосфатирования. Перед фосфатированием детали из высокопрочных сталей необходимо подвергать обдувке песком или гидropескоструйной обработке. Ванна оксидного фосфатирования и универсальная ванна фосфатирования позволяют получать мелкозернистые фосфатные пленки на поверхности шлифованных и полированных деталей без предварительной пескоструйной обработки.

Фосфатирование после пескоструйной обработки деталей проводят по следующей схеме: монтаж; фосфатирование; промывка в холодной и теплой воде; обработка в растворе бихромата калия (50—80 кг/м<sup>3</sup>) при 70—80°C в течение 10—15 мин; промывка в теплой воде; сушка; дополнительная защита (окраска, промасливание или гидрофобная обработка).

Детали, пескоструйная обработка которых невозможна, фосфатируют в ванне оксидного фосфатирования или в универсальной ванне по следующей схеме: монтаж; химическое обезжиривание в фосфатно-щелочном растворе; промывка в теплой и холодной воде; декапирование в соляной кислоте с добавкой уротропина; промывка в холодной воде; фосфатирование; промывка в холодной и теплой воде; обработка в растворе бихромата калия (50—80 кг/м<sup>3</sup>) при 70—80°C в течение 3—5 мин; промывка в теплой воде; сушка; дополнительная защита.

Фосфатирование деталей из высокопрочных сталей в цинкфосфатной ванне состава, кг/м<sup>3</sup>: 33—35 монофосфата цинка, 49—53 азотнокислого цинка, 13—14 ортофосфорной кислоты производят при 92—98°C в течение 10—15 мин. Приготовление цинкофосфатной ванны рекомендуется производить следующим образом.

Предварительно готовят концентрат А состава, кг: 370—380 монофосфата цинка, 550—560 азотнокислого цинка, 140—150 ортофосфорной кислоты, 490—500 воды.

Раствор для фосфатирования составляют из девяти объемных частей концентрата А в 91 части воды. Приготовленный таким образом фосфатирующий раствор должен иметь общую кислотность 60—80 «точек». При снижении общей кислотности ниже 60 точек производится корректировка фосфатирующего раствора концентратом Б состава, кг: 460—470 монофосфата цинка, 470—480 азотнокислого цинка, 210—220 ортофосфорной кислоты, 520—530 воды.

Корректировку ванны производят из расчета: на каждую недостающую «точку» на 0,1 м<sup>3</sup> фосфатирующего раствора добавляют 108 см<sup>3</sup> концентрата Б.

Не рекомендуется производить фосфатирование в цинкфосфатной ванне при температуре кипения, так как при этом происходит взмучивание находящегося на дне осадка, который оседает на детали и нарушает сплошность фосфатной пленки.

Для фосфатирования стали при комнатной температуре (в течение 20—30 мин) целесообразно применять раствор следующего состава, кг/м<sup>3</sup>: 60—75 монофосфата цинка, 75—100 азотнокислого цинка, 0,2—1,0 нитрита натрия при общей кислотности 75—95 точек.

При холодном фосфатировании следует особо тщательно подготовить поверхность стальных деталей.

Оксидное фосфатирование деталей из высокопрочных

сталей рекомендуется производить при 80—85°C в течение 5—10 мин в растворе состава (кг/м<sup>3</sup>): 30—40 азотнокислого бария, 20—10 азотнокислого цинка, 8—12 монофосфата цинка.

Фосфатирование в универсальной ванне производят при 70—85°C в течение 5—15 мин в растворе состава, кг/м<sup>3</sup>: 50—70 азотнокислого магния, 10—15 монофосфата цинка, 10—15 монофосфата аммония, моющее средство «Прогресс» 0,004 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, оксалата цинка до насыщения, по 1,7—2,0 азотнокислого железа и щавелевой кислоты.

Для деталей 2-го класса точности время фосфатирования 3—5 мин.

В универсальной ванне и в ванне оксидного фосфатирования обрабатывают стальные, стальные кадмированные и оцинкованные детали, а также детали, полностью покрытые цинком или кадмием.

При изучении эффективности защиты металлическими и неметаллическими неорганическими покрытиями высокопрочных сталей от коррозионного растрескивания использовали плоские образцы 100×8×2 мм и болты. Плоские образцы после термической обработки шлифовали на плоскошлифовальном станке, болты подвергали обдувке песком с последующим шлифованием цилиндрической поверхности.

Растягивающие напряжения в образцах создавали после нанесения покрытий изгибом [ $\sigma = 1450 \text{ МН/м}^2$  (145 кгс/мм<sup>2</sup>)], а в болтах—затяжкой на плите с перекосом 8° (рис. 77).

Высота плит была выбрана с таким расчетом, чтобы при затяжке болтов гайка (из стали 30ХГСНА) не доходила до сбег резьбы на 1,5—2 витка.

Для получения перекоса под головку болтов подкладывали косые шайбы с углом перекоса 8°. Величину рас-

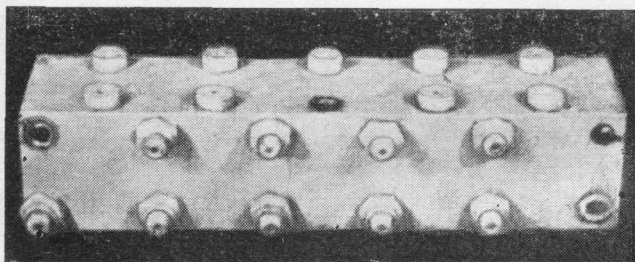


Рис. 77. Приспособление для создания растягивающих напряжений в болтах

тягивающих напряжений в болтах определяли по их удлинению, и она составила  $600 \text{ МН/м}^2$  ( $60 \text{ кгс/мм}^2$ ); на каждую точку испытывали не менее 5 плоских образцов и 15 болтов.

Испытание плоских образцов производилось в атмосфере индустриального района и в тропической камере; болтов — в атмосфере индустриального района.

Металлизация цинком с окрашиванием, фосфатирование в цинкфосфатной ванне и в ванне оксидного фосфатирования с окраской двумя слоями грунта АГ10С и двумя слоями эмали ХВ-16 и ЭП-140, а также кадмирование в хлористоаммонийном электролите на толщину  $9 \text{ мкм}$  с последующим хроматным пассивированием обеспечивает надежную защиту от коррозионного растрескивания сталей 25Х2ГНТА, 30ХГСНА и ЭИ643 в атмосферных условиях: плоские образцы с указанными защитными покрытиями при напряжении  $1450 \text{ МН/м}^2$  ( $145 \text{ кгс/мм}^2$ ) не подвержены коррозионному растрескиванию в течение 360 суток. Следует отметить, что без защитных покрытий шлифованные образцы сталей ЭИ643 и 30ХГСНА в тех же условиях обнаруживают коррозионное растрескивание через 60—110 суток. Фосфатирование опескоструенных болтов с постановкой на сыром грунте или на пушечной смазке и окраской головок и выступающих резьбовых частей болтов вместе с гайками также резко повышает их коррозионную стойкость.

Металлизация цинком с последующей окраской двумя слоями грунта АГ10С и двумя слоями эмали ХВ-16; кадмирование в хлористоаммонийном электролите на толщину  $9 \text{ мкм}$ ; оксидное фосфатирование и фосфатирование в универсальной ванне с последующей окраской двумя слоями грунта АГ10С и двумя слоями эмали ХВ-16 или двумя слоями грунта АГ10С и двумя слоями эмали ЭП140 или двумя слоями грунта ГФ031 и двумя слоями эмали ГФ820 обеспечивает надежную защиту от коррозионного растрескивания высокопрочных сталей в условиях с повышенной влажностью.

Фосфатирование в универсальной ванне с дополнительным гидрофобизированием 5%-ным раствором этилгидрополисилоксана (ГКЖ-94) резко увеличивает сопротивление высокопрочных сталей коррозионному растрескиванию: время до растрескивания при коррозии в тропической камере при растягивающем напряжении  $1450 \text{ МН/м}^2$  ( $145 \text{ кгс/мм}^2$ ) увеличивается в 5—7 раз.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шварц Г. Л., Кристаль М. М. Коррозия химической аппаратуры. М., Машгиз, 1958. 203 с. с ил.
2. Романов В. В. Коррозионное растрескивание металлов. М., Машгиз, 1960. 177 с. с ил.
3. Акользин П. А., Гуляев В. Н. Коррозионное растрескивание аустенитных сталей в теплоэнергетическом оборудовании. М.—Л., Госэнергоиздат, 1963. 270 с. с ил.
4. Логан Х. Л. Коррозия металлов под напряжением. Пер. с англ. М., «Металлургия», 1970. 339 с. с ил.
5. Карпенко Г. В., Василенко И. И. Коррозионное растрескивание сталей. Киев, «Техника», 1971. 190 с. с ил.
6. Энциклопедия современной техники. Конструкционные материалы. Т. 3. М., «Советская энциклопедия», 1965. 527 с. с ил.
7. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 2. М., Физматгиз, 1962. 982 с. с ил.
8. Gebhard de M., — «Farbe u. Lack», 1968, Bd 74, S. 217.
9. Sands J. W., Miller O. O. — «Materials and Methods», 1956, v. 43, № 3, p. 94.
10. Irvine K. J. — «Aircraft Production», 1956, v. 18, № 3, p. 84.
11. Ruff P. E. — «Metal Progress», 1959, v. 75, № 3, p. 103; 1959, v. 75, № 4, p. 97.
12. Мошгев Р. В., Христова Н. И. — В кн.: Труды третьего междунар. конгресса по коррозии металлов. Т. I. М., «Мир», 1968, с. 198—206 с ил.
13. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. М., Изд-во АН СССР, 1959. 591 с. с ил.
14. Эванс Ю. Р. Коррозия и окисление металлов. М., Машгиз, 1962. 855 с. с ил.
15. Улиг Г. — В кн.: Коррозия металлов. Л.—М., Госхимиздат, 1952, с. 14—36 с ил.
16. Томашов Н. Д., Стрекалов П. В. — В кн.: Коррозия и защита конструкционных материалов. М., Машгиз. 1961, с. 196—199 с ил.
17. Бокштейн С. З. Структура и механические свойства легированной стали. М., Металлургиздат, 1954. 280 с. с ил.
18. Батраков В. П. — В кн.: Коррозия и защита металлов. М., Оборонгиз, 1962, с. 33—81 с ил.
19. Иофа З. А., Батраков В. В., Хо Н гок Ба. — «Защита металлов», 1965, т. I, № 1, с. 55—62 с ил.
20. Маркович Л. А., Жук Н. П. — В кн.: Коррозия и защита конструкционных материалов. М., Машгиз, 1961, с. 93—107 с ил.
21. Иофа З. А., Рождественская Г. Б. — ДАН СССР, 1953, т. 91, № 5, с. 1159—1162 с ил.

22. Головина Г. В., Флорианович Г. М., Колотыркин Я. М. — «Защита металлов», 1966, т. 2, № 1, с. 41—45 с ил.
23. Колотыркин Я. М. — «Защита металлов», 1967, т. 3, № 2, с. 131—144 с ил.
24. Иофа З. А. — «Вестник МГУ, Сер. мат., мех. астр., физики, химии», 1956, № 2, с. 139—152 с ил.
25. Аязян Э. О. — ДАН СССР, 1955, т. 100, № 3, с. 473—476 с ил.
26. Воропаев Т. Н., Дерягин Б. В., Кабанов Б. Н. — «Изв. АН СССР. Отд-ние химических наук», 1963, № 2, с. 257—263 с ил.
27. Рябченков А. В., Сидоров В. П. — «Защита металлов», 1969, т. 5, № 4, с. 376—381 с ил.
28. Путилова И. Н., Балезин С. А., Баранник В. П. Ингибиторы коррозии металлов. М., Госхимиздат, 1958. 184 с. с ил.
29. Антропов Л. И. — «Защита металлов», 1966, т. 2, № 3, с. 279—289 с ил.
30. Балезин С. А., Новиков С. К. — ЖПХ, 1951, т. 24, № 3, с. 283—288 с ил.
31. Миндюк А. К., Гутман Э. М., Карпенко Г. В. — «Физико-химическая механика материалов», 1966, т. 2, № 4, с. 441—449 с ил.
32. Антропов Л. И. — В кн.: Ингибиторы коррозии. Вып. 2. М., Профиздат, 1957, с. 36—43 с ил.
33. Антропов Л. И. — ЖФХ, 1963, т. 37, № 5, с. 965—978 с ил.
34. Антропов Л. И. — ЖФХ, 1951, т. 25, № 12, с. 1494—1502 с ил.
35. Кабанов Б. Н. Электрохимия металлов и адсорбция. М., «Наука», 1966. 221 с ил.
36. Жук Н. П. Коррозия и защита металлов. М., Машгиз, 1957. 331 с. с ил.
37. Томашов Н. Д., Берукштис Г. К., Локатилов А. А. — «Заводская лаборатория», 1956, т. 22, № 3, с. 345—354 с ил.
38. Розенфельд И. Л. Атмосферная коррозия металлов. М., Изд-во АН СССР, 1960, 372 с. с ил.
39. Розенфельд И. Л., Павлуцкая Т. И. — ЖФХ. 1957, т. 31, № 2, с. 328—339 с ил.
40. Томашов Н. Д., Михайловский Ю. Н. ДАН СССР, 1956, т. 110, № 6, с. 1026—1029 с ил.
41. Луконина Т. И., Жигалова К. А., Розенфельд И. Л. — «Заводская лаборатория», 1956, т. 22, № 12, с. 1463—1467 с ил.
42. Кларк Г. Б., Михайловская М. И., Томашов Н. Д. — В кн.: Коррозия металлов и сплавов. М., Металлургиздат, 1963, с. 335—346 с ил.
43. Скорчеллетти В. В., Тукачинский С. Е. — ЖПХ, 1955, т. 28, № 6, с. 651—655 с ил.
44. Голубев А. И., Кадыров М. Х. Прогнозирование коррозии металлов в атмосферных условиях. № 3-67-487/13 (Передов. науч.-техн. и производ. опыт). ГОСИНТИ, 1967. 21 с.
45. Берукштис Г. К., Кларк Г. Б. — В кн.: Коррозия металлов и сплавов. М., Металлургиздат, 1963, с. 314—334 с ил.
46. Карпенко Г. В. Прочность стали в коррозионной среде. Москва — Киев, Машгиз, 1963. 186 с. с ил.
47. Рябченков А. В. Коррозионно-усталостная прочность стали. М., Машгиз, 1953. 179 с. с ил.

48. Leak J. S. — «Materials Protection and Performance», 1971, v. 10, № 1, p. 17.
49. Shank M. E., Spaeth C. E., Cooke V. M., Coyne J. E. — «Metal Progress», 1959, v. 76, № 6, p. 84.
50. Алексеев С. Н. Коррозия и защита арматуры в бетоне. М., Стройиздат, 1968. 230 с. с ил.
51. Михайлов К. В. Проволочная арматура для предварительно напряженного бетона. М., Стройиздат, 1964. 190 с ил.
52. Акользин П. А. Коррозия металла паровых котлов. М.—Л., Госэнергоиздат, 1957. 223 с. с ил.
53. Труды третьего междунар. конгресса по коррозии металлов. Т. 2. М., «Мир», 1968. 579 с ил.
54. Шрейдер А. В., Шпарбер И. С., Жук Н. П. — «Химическое и нефтяное машиностроение», 1965, № 9, с. 28—32 с ил.
55. Дьяков В. Г., Шрейдер А. В., Захарочкин Л. Д. — «Химическое и нефтяное машиностроение», 1965, № 8, с. 4—5 с ил.
56. Parkins R. N. — «J. Iron Steel Inst.», 1952, v. 172, № 2, p. 149.
57. Хитарашвили М. Г., Дикий И. И., Зюбрик А. И. и др. — «Физико-химическая механика материалов», 1971, т. 7, № 4, с. 19—23 с ил.
58. Ажотин Ф. Ф. — В кн.: Межкристаллитная коррозия и коррозия металлов в напряженном состоянии. М., Машгиз, 1960, с. 231—250 с ил.
59. Коррозионное растрескивание и хрупкость. М., Машгиз, 1961, 187 с. с ил.
60. Кудрявцев Н. Т., Мороз И. И. — «Металловедение и термическая обработка металлов», 1960, № 10, с. 36—40 с ил.
61. Гликман Л. А. Коррозионно-механическая прочность металлов. М., Машгиз, 1955. 175 с. с ил.
62. Szklarska—Smialowska L. — «Corrosion», 1964, v. 20, № 6, p. 198t.
63. Подгорный И. Г. — В кн.: Коррозия металлов. М., Оборонгиз, 1955, с. 87—113 с ил.
64. Фигельман М. А., Шрейдер А. В. Водородная хрупкость стали при катодной обработке и способы борьбы с ней. (Передовой науч.-техн. и произв. опыт. Тема 13, № М-57-259/14). ВИНТИ. М., 1957. 27 с. с ил.
65. Machu W., Werkstoffe und Korrosion», 1955, Bd. 6, № 2, S. 72.
66. Хитарашвили М. Г., Василенко И. И., Бабей Ю. И. — «Физико-химическая механика материалов», 1967, т. 3, № 2, с. 144—148 с ил.
67. Hughes P. C., Lamborn J. P., Liebert V. B. — «J. Iron Steel Inst.», 1965, v. 203, № 7, p. 728.
68. Münster R., Gräfen H. — «Arch. Eisenhüttenwesen», 1965, Bd 36, № 4, S. 277.
69. Koster W., Bangert L. — «Arch. Eisenhüttenwesen», 1954, Bd 25, S. 231.
70. Mears R. B., Brown R. H., Dix E. H. Symposium on Stress—Corrosion Cracking of Metals ASTM, 1944, p. 323.
71. Keating F. N. Symposium on International Stresses in Metals Alloys (London Inst. Met.), 1948, p. 311.
72. Hoar T. P. — «Corrosion», 1963, v. 19, № 10, p. 331.

73. Макдональд Х. Д., Вебер Д. Т. — В кн.: Коррозия металлов. М., ИЛ, 1953, с. 426—446 с ил.
74. Gräfen H. — «Arch. Eisenhüttenwesen», 1958, Bd 29, S. 225.
75. Новаковский В. М., Сорокина А. Н. — «Защита металлов», 1966, т. 2, № 4, с. 416—424 с ил.
76. Uhlig H. H., Sava J. P. — «Corrosion Sci», 1965, v. 5, № 4, p. 291.
77. Tromans D., Nutting J. — «Corrosion», 1965, v. 21, № 5, p. 143.
78. Тимонова М. А. Коррозия и защита магниевых сплавов. М., «Машиностроение», 1964. 286 с. с ил.
79. Голубев А. И. — В кн.: Межкристаллитная коррозия и коррозия металлов в напряженном состоянии. М., Машгиз, 1960. с. 15—26 с ил.
80. Faggel K. — «Corrosion», 1960, v. 26, № 3, p. 105.
81. Рябченков А. В., Никифорова В. М. — «Коррозия и защита металлов в машиностроении». М., Машгиз, 1959 (ЦНИИТМАШ. Кн. 92), с. 19—41 с ил.
82. Рябченков А. В., Никифорова В. М. — «Металловедение и термическая обработка металлов», 1956, № 8, с. 2—11 с ил.
83. Карпенко Г. В. ДАН СССР, 1957, т. 113, № 4, с. 850—852 с ил.
84. Улиг Г. Коррозия металлов. М., «Металлургия», 1968. 306 с. с ил.
85. Uhlig H. H., Sava J. P. — «Trans. ASM», 1963, v. 56, № 3, p. 361.
86. Рябченков А. В., Герасимов В. Н., Сидоров В. П. — «Защита металлов», 1966, т. 2, № 3, с. 257—278 с ил.
87. Сидоров В. П., Рябченков А. В. — «Коррозия и защита в машиностроении». М., Машгиз, 1959 (ЦНИИТМАШ. Кн. 92), с. 42—72 с ил.
88. Акимов Г. В. Основы учения о коррозии и защите металлов. М., Metallurgizdat, 1946. 463 с. с ил.
89. Зарецкий Е. М. — ЖПХ, 1951, т. 24, № 6, с. 614—623 с ил.
90. Ажогин Ф. Ф. — В кн.: Коррозия и защита металлов. М., Оборонгиз, 1957, с. 98—130 с ил.
91. Томашов Н. Д., Исаев Н. И. — «Заводская лаборатория», 1959, т. 25, № 6, с. 700—702 с ил.
92. Томашов Н. Д., Андреев Л. А., Исаев Н. И. Микроэлектрохимический метод исследования коррозионного растрескивания металлов, тема 13, № М-59-469/42. Передов. науч.-техн. и производ. опыт. ГОСИНТИ, 1959. 22 с. с ил.
93. Gerischer H. — «Werkstoffe u. Korrosion», 1957, № 7, S. 394.
94. Logan H. L. — «J. Res. Nat. Bur. Stand.», 1952, № 48, p. 99.
95. Гутман Э. М. — В кн.: Исследования по физико-химии контактных взаимодействий. Уфа, Книжное издательство, 1971, с. 14—44 с ил.
96. Гутман Э. М. — В кн.: Материалы всесоюз. науч.-техн. симпозиума по защите металлов от коррозионно-механических повреждений. М., Профиздат, 1970, с. 6—9.
97. Зинер К. — В кн.: Упругость и неупругость металлов. М., ИЛ, 1954, с. 9—168 с ил.

98. Атомный механизм разрушения. М., Металлургиздат, 1963. 660 с. с ил.
99. Ажогин Ф. Ф., Прибылова Л. И., Гаршина Н. В. — «Защита металлов», 1968, т. 4, № 4, с. 451—454 с ил.
100. Кишкина С. И., Анисимова Н. В., Рублев Я. А. — В кн.: Повышение эксплуатационных свойств деталей поверхностным пластическим деформированием. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1971, с. 102—108 с ил.
101. Коттрелл А. Х. — В кн.: Структура металлов и свойства. М., Metallurgizdat, 1957, с. 134—169 с ил.
102. Кульман-Вильсдорф Д. — В кн.: Физическое металлосведение. Вып. 3. М., «Мир», 1968, с. 9—86 с ил.
103. Fogouli L. A. — «Cognition Sci.», 1965, v. 5, № 1, p. 139.
104. Гутман Э. М. — «Физико-химическая механика материалов», 1968, т. 4, № 1, с. 87—88 с ил.
105. Томашов Н. Д., Титов В. А. — В кн.: Коррозия металлов. М., Оборонгиз, 1955, с. 26—51 с ил.
106. Зарецкий Е. М. — ЖПХ, 1951, т. 24, № 5, с. 477—484 с ил.
107. Шварц Г. Л. — В кн.: Конструкционные неметаллические материалы и коррозия металлов», М., Машгиз, 1954 (НИИХИММАШ, № 17), с. 133—142 с ил.
108. Fontana M. C., — «Corros. Technology», 1957, v. 4, № 12, p. 423.
109. Веденкин С. Г., Гладыревская С. А. — В кн.: Борьба с коррозией металлов на железнодорожном транспорте. М., Трансжелдориздат, 1952. 117—128 с ил.
110. Ажогин Ф. Ф. — «Физико-химическая механика материалов», 1967, т. 3, № 3, с. 273—281 с ил.
111. Matsushima I., Uhlig H. H. — «J. Electrochem. Soc.», 1966, v. 113, № 6, p. 555.
112. Миндюк А. К., Свист Е. И., Савицкая О. П. и др. — «Физико-химическая механика материалов», 1967, т. 3, № 2, с. 157—163 с ил.
113. Ажогин Ф. Ф., Павлов Ю. К. — «Защита металлов», 1966, т. 2, № 5, с. 533—538 с ил.
114. Жук Н. П., Опара Б. К. — «Защита металлов», 1966, т. 2, № 1, с. 95—100 с ил.
115. Stachle, Beck, Fontana. — «Corrosion», 1959, v. 15, № 7, p. 51.
116. Truman J. E., Perry R., Chapman G. N. — «J. Iron and Steel Inst.», 1964, v. 202, № 9, p. 745.
117. Василенко И. И., Ковчик С. Е., Карпенко Г. В. — «Физико-химическая механика материалов», 1967, т. 3, № 1, с. 77—79 с ил.
118. Рябченков А. В., Никифорова В. М. — В кн.: Влияние коррозионных сред на прочность стали. М., Машгиз, 1955 (ЦНИИТМАШ, Кн. 77), с. 41—49 с ил.
119. Розенфельд И. Л., Жигалова К. А. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. М., «Металлургия», 1966. 347 с ил.
120. Truman J. E., Perry R., Peaker G. D. — «Brit. Corros. J.», 1966, v. 1, № 9, p. 360.
121. Hoar T. P., Hines J. G. — «J. Iron Steel Inst.», 1956, v. 182, № 2, p. 124.

122. Романов В. В. Методы исследования коррозии металлов. М., «Металлургия», 1965. 280 с. с ил.
123. Ажогин Ф. Ф., Павлов Ю. К. — «Защита металлов», 1966, т. 2, № 2, с. 145—148 с ил.
124. Lissner O. — «Z. Metallkunde», 1952, Bd. 43, № 5, S. 147.
125. Aebi F. — «Z. Metallkunde», 1956, Bd 47, № 6, S. 421.
126. Скорчеллетти В. В., Титова В. А. — ЖПХ, 1953, т. 26, № 1, с. 41—49 с ил.
127. Нахимов Н. Д. — «Заводская лаборатория», 1947, № 7, с. 825—832 с ил.
128. Knödler A. — «Metalloberfläche», 1963, Bd 117, № 6, S. 161
129. Чванкин И. В., Кудрявцев Н. Т., Тютин К. М. и др. — В кн.: Наводороживание металлов и борьба с водородной хрупкостью. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, с. 85—87 с ил.
130. Beck W. — «Corrosion», 1970, v. 16, № 2, p. 86.
131. Карпенко Г. В., Хитаршвили М. Г., Василенко И. И. и др. — В кн.: Наводороживание металлов и борьба с водородной хрупкостью. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, с. 109—115 с ил.
132. Балезин С. А. — «Ученые записки МГПИ им. В. И. Ленина», 1957, № 99, с. 3—22 с ил.
133. Балезин С. А., Подобаев Н. И. — ЖПХ, 1960, т. 33, № 6, с. 1300—1311 с ил.
134. Гутман Э. М., Миндюк А. К., Карпенко Г. В. — «Физико-химическая механика материалов», 1965, т. I, № 5, с. 535—538 с ил.
135. Подобаев Н. И., Балезин С. А. — «Ученые записки Московского государственного заочного педагогического института», 1962, № 9, с. 67—82.
136. Балезин С. А., Романов В. В., Подобаев Н. И. — В кн.: Ингибиторы коррозии металлов. М., МГПИ им. В. И. Ленина, 1960, с. 183—192 с ил.
137. Балезин С. А. — В кн.: Ингибиторы коррозии. М., Сб. № 2. Профиздат, 1957, с. 4—13 с ил.
138. Gräfen H., Kugon D. — «Arch. Eisenhüttenwesen», 1965, Bd. 36, № 4, S. 285.
139. Smiałowski M., Szklarska — Smiałowska. — «Corrosion», 1962, v. 18, № 1, p. 1.
140. Акользин П. А., Либерман Г. Р. Межкристаллитная коррозия металлов паровых котлов. М., Изд-во М-ва коммунального хоз-ва РСФСР, 1955. 122 с. с ил.
141. Ажогин Ф. Ф., Павлов Ю. К. — В кн.: Коррозия и защита металлов. М., Оборонгиз, 1962, с. 112—117 с ил.
142. Розенфельд И. Л., Полтева М. Н., Персианцева В. П. и др. — ЖПХ, 1961, т. 34, № 9, с. 2056—2061 с ил.
143. Ажогин Ф. Ф., Самойлов А. И. — «Защита металлов», 1971, т. 7, № 4, с. 444—446 с ил.
144. Прыкин Б. В. Неупругие свойства арматуры железобетонных конструкций. Киев, «Будівельник», 1969, 170 с. с ил.
145. Манасевич А. О. Физические основы напряженного состояния и прочность металлов. Москва—Киев, Машгиз, 1962. 198 с. с ил.

146. Упрочнение стали механической обработкой. Киев, «Наукова думка», 1966. 201 с. с ил. Авт.: Г. В. Карпенко, Ю. А. Бабей, И. В. Карпенко, Э. М. Гутман.
147. Никифорова В. М., Решеткина Н. А. — В кн.: Влияние коррозионных сред на прочность стали. М., Машгиз, 1955 (ЦНИИТМАШ. Кн. 77), с. 79—102 с ил.
148. Баррет Ч. С. Структура металлов. М., Металлургиздат, 1948. 676 с. с ил.
149. Саверин М. М., Дробеструйный наклеп. М., Машгиз, 1955. 312 с. с ил.
150. Ажогин Ф. Ф., Прибылова Л. И. — «Защита металлов», 1966, т. 2, № 4, с. 425—428 с ил.
151. Phelps E. H., Loginow A. W. — «Corrosion», 1960, v. 16, p. 100.
152. Коттрелл А. Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах. М., Металлургиздат, 1958. 267 с. с ил.
153. Кишкин С. Т. — Изв. АН СССР, ОТН, 1946, № 12, с. 1799—1808 с ил.
154. Swapp P. R. — «Corrosion», 1963, v. 19, № 3, p. 102.
155. Тупицын Г. И., Мхитарян Л. С. — В кн.: Коррозия и защита металлов. М., Оборонгиз, 1957, с. 145—183 с ил.
156. Александров А. Я., Краснов Л. А., Кушнеров В. А. — ПМТФ, 1967, № 3, с. 76—82.
157. Ажогин Ф. Ф., Павлов Ю. К. — В кн.: Коррозия и защита металлов. М., Оборонгиз, 1962, с. 82—100 с ил.
158. Просвирин В. И. — В кн.: Азот в стали. М., Машгиз, 1950 (ЦНИИТМАШ. Кн. 29), с. 5—93 с ил.
159. Ажогин Ф. Ф., Горшков Ю. В., Сахаров А. В. — «Физико-химическая механика материалов», 1971, т. 7, № 6, с. 79—81 с ил.
160. Vagnet W., Troiano A. R. — «J. of Metals Trans. AIME», 1957, v. 9, p. 486.
161. Ажогин Ф. Ф. — «Металловедение и термическая обработка металлов», 1968, № 2, с. 45—48 с ил.
162. Курдюмов Г. В. Явление закалки и отпуска стали. М., Металлургиздат, 1960. 64 с. с ил.
163. Саррак В. И., Энтин Р. И. — «Изв. АН СССР. Отд.-ние техн. наук», 1959, № 6, с. 73—82 с ил.
164. Саррак В. И., Энтин Р. И. — «Металловедение и термическая обработка», 1960, № 10, с. 14—19 с ил.
165. Алексеенко М. Ф., Батраков В. П., Белоус В. Я. и др. — «Физико-химическая механика материалов», 1969, т. 5, № 4, с. 393—397 с ил.
166. Мелехов Р. К., Хитаршвили М. Г., Василенко И. И. и др. — «Физико-химическая механика материалов», 1969, т. 5, № 5, с. 624—626 с ил.
167. Певзнер Л. М., Кубышкина Т. Д., Ровенский Г. М. и др. — «Металловедение и термическая обработка металлов», 1956, № 10, с. 2—19 с ил.
168. Певзнер Л. М., Ровенский Г. М., Кубышкина Т. Д. — ДАН СССР, 1952, т. 85, № 4, с. 811—814 с ил.
169. Василенко И. И., Карпенко Г. В., Куслицкий А. Б. и др. — «Физико-химическая механика материалов», 1969, т. 5, № 2, с. 247—248, с ил.

170. Малкин В. И., Подкидышев В. В., Островский Г. А. — В кн.: Материалы Всесоюз. науч.-техн. симпозиума по защите металлов от коррозионно-механических повреждений. М., Профиздат, 1970, с. 50—54.
171. Sandoz G. — «Met. Trans.», 1971, v. 2, № 4, p. 1055.
172. Rädeler W., Mishra B. N. — «Werkstoffe u. Korrosion», 1970, Bd 21, № 9, S. 692.
173. Rädeler W., Mishra B. N. — «Werkstoffe u. Korrosion», 1966, Bd 17, № 3, S. 193.
174. Гутман Э. М. — «Физико-химическая механика материалов», 1967, т. 3, № 4, с. 404—410 с ил.
175. Tiner N. A., Gilpin C. B., Toy S. M. Environ. — Sensitive Mech. Behav. New York—London—Paris, Gordon and Breach Sci. Publ., 1966, p. 481.
176. Steigerwald E. A., Benjamin W. D. — «Met. Trans.», 1971, v. 2, № 2, p. 606.
177. Greene N. D., Saltzman G. A. — «Corrosion», 1964, v. 20, № 9, p. 293.
178. Потак Я. М. Хрупкие разрушения стали и стальных деталей. М., Оборонгиз, 1955. 389 с. с ил.
179. Склюев П. В., Кватер Л. И., Шарипов В. Е. — «Сталь», 1956, № 10, с. 909—915 с ил.
180. Кудрявцев В. Н., Балакин Ю. П., Ваграмян А. Т. — «Защита металлов», 1965, т. I, № 5, с. 477—481 с ил.
181. Дубовой В. Я., Романов В. А. — «Сталь», 1947, № 8, с. 727—731 с ил.
182. Насырева С. С. — «Сталь», 1948, № 6, с. 542—544 с ил.
183. Frohmberg R. D., Barnett W. J., Troiano A. R. — «Trans. ASM», 1955, v. 47, p. 892.
184. Крипьякевич Р. И. — В кн.: Вопросы машиноведения и прочности в машиностроении. Т. 6. Вып. 5. Киев. Изд-во АН УССР, 1960, с. 70—74 с ил.
185. Потак Я. М., Бреславцева О. П. — В кн.: Некоторые проблемы прочности твердого тела. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 152—164 с ил.
186. Troiano A. R. — «Corrosion», 1959, v. 15, № 4, p. 2071.
187. Карпенко Г. В., Крипьякевич Р. И. Влияние водорода на свойства стали. М., Металлургиздат, 1962. 196 с. с ил.
188. Ажогин Ф. Ф. — В кн.: Коррозия и защита металлов. М., Оборонгиз, 1962, с. 101—111 с ил.
189. Мороз Л. С., Мингин Т. Э. — В кн.: Металловедение. Вып. 2. Л., Судпромгиз, 1958, с. 3—24 с ил.
190. Мороз Л. С., Мингин Т. Э. — В кн.: Металловедение. Вып. 3. Л., Судпромгиз, 1959, с. 51—57 с ил.
191. Бастьен П., Амио П. — В кн.: Труды четвертого Междунар. нефтяного конгресса. М., Т. 8. Гостоптехиздат, 1956, с. 124—136 с ил.
192. Карпенко Г. В. Вплив водню на механічні властивості сталі. Киев, Вид. АН УРСР, 1960. 208 с. с ил.
193. Petch N. J. — «Phil. Mag.», 1956, v. 1, № 8, p. 331.
194. Никольский И. В. — «Ученые записки МГПИ им. В. И. Ленина», 1957, № 99, с. 95—97.
195. Бокштейн С. З. Строение и свойства металлических сплавов. М., Металлургиздат, 1971. 496 с. с ил.
196. Розенфельд И. Л., Шустова З. Ф., Конради М. В. и др. — «Защита металлов». 1967, т. 3, № 1, с. 43—49 с ил.

197. Василенко И. И., Яремченко Н. А., Похмурский В. И. — «Физико-химическая механика материалов», 1968, т. 4, № 1, с. 52—55 с ил.
198. Morlet J. G., Johnson H. H., Troiano A. R. — «J. Iron Steel Inst.», 1958, v. 5, p. 37.
199. Балезин С. А., Соловей Д. Я. — ДАН СССР, 1950, LXXV, № 6, с. 811—814 с ил.
200. Кузнецов В. В., Зинченко М. В. — В кн.: Защитные металлургические и оксидные покрытия, коррозия металлов и исследования в области электрохимии. М., «Наука», 1965, с. 353—361 с ил.
201. Розенфельд И. Л., Крамаренко Д. М., Ланцева Б. Н. — «Защита металлов», 1965, т. 1, № 2, с. 184—189, 1967, т. 3, № 2, с. 172—177 с ил.
202. Смяловски М. — «Защита металлов», 1967, т. 3, № 3, с. 267—291 с ил.
203. Кинетика электродных процессов. М., Изд-во МГУ, 1952, 318 с ил. Авт.: А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов.
204. Белоглазов С. М. — «Физико-химическая механика материалов», 1965, т. 1, № 3, с. 268—282; 1965, т. 1, № 3, с. 283—288 с ил.
205. Иофа З. А., Томашова Г. Н. «ЖФХ», 1960, т. 34, с. 1036—1043 с ил.
206. Кишкин С. Т. — «Исследование сплавов цветных металлов», Сб. № 4. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 39—47 с ил.
207. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. М., ИЛ, 1948. 504 с. с ил.
208. Ажогин Ф. Ф., Пласкеев Е. В., Глубенкова О. А. — «Физико-химическая механика материалов», 1971, т. 7, № 6, с. 45—47, с ил.
209. Труды четвертого совещания по электрохимии. М., Изд-во АН СССР, 1959.
210. Кудрявцев Н. Т., Ядлыков М. М., Мельникова М. М. — ЖПХ, 1965, № 3, с. 545—555 с ил.
211. Баймаков Ю. В., Замоторин М. И. — В кн.: Труды совещания по электрохимии. М., Изд-во АН СССР, 1953, с. 125—137 с ил.
212. Ажогин Ф. Ф. — «Защита металлов», 1966, т. 2, № 5, с. 584—585 с ил.
213. Фатх Алла М. И., Кудрявцев Н. Т., Тютин К. М. — «Защита металлов», 1965, т. 1, № 3, с. 308—313 с ил.
214. Попов С. Я. — «Труды Новочеркасского политехнического института», 1959, 79, с. 65—75 с ил.
215. Кудрявцев В. Н., Ваграмян А. Т., Педан К. С. — В кн.: Наводороживание металлов и борьба с водородной хрупкостью. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, с. 80—84 с ил.
216. Лопатухин В. С. Фосфатирование металлов. М., Машгиз, 1958. 263 с. с ил.
217. Бадальян Г. М. Защита металлов фосфатными и оксидными пленками. М., Судпромгиз, 1952. 160 с. с ил.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Введение . . . . .	5
<i>Глава I.</i>	
Состав и свойства высокопрочных сталей . . . . .	7
<i>Глава II.</i>	
Влияние коррозии на механические свойства сталей . . . . .	14
<i>Глава III.</i>	
Коррозионное растрескивание стальных изделий . . . . .	20
<i>Глава IV.</i>	
Теоретические основы коррозионного растрескивания . . . . .	25
<i>Глава V.</i>	
Электрохимические и коррозионные свойства напряженных сталей . . . . .	38
<i>Глава VI.</i>	
О механизме коррозионного растрескивания высокопрочных сталей . . . . .	53
Кинетика развития трещины . . . . .	53
Работа коррозионного элемента Fe—Fe (напряженное) . . . . .	59
Уравнение кривой коррозионного растрескивания . . . . .	62
<i>Глава VII.</i>	
Влияние состава среды на коррозионное растрескивание высокопрочных сталей . . . . .	76
Коррозионное растрескивание в растворах кислот . . . . .	76
Влияние ингибиторов на коррозионное растрескивание . . . . .	85
Коррозионное растрескивание в растворах нитратов . . . . .	95
Коррозионное растрескивание в растворах щелочей . . . . .	98
Коррозионное растрескивание при коррозии с кислородной деполяризацией . . . . .	102
Влияние состава среды на развитие трещин . . . . .	108
<i>Глава VIII.</i>	
Влияние внутренних напряжений на коррозионное растрескивание высокопрочных сталей . . . . .	112
Влияние состояния поверхностного слоя . . . . .	114
Влияние пластической деформации . . . . .	119
<i>Глава IX.</i>	
Влияние легирования, термической обработки и метода выплавки на коррозионное растрескивание высокопрочных сталей . . . . .	125
Влияние состава стали . . . . .	125
О механизме влияния легирующих элементов на коррозионное растрескивание высокопрочных сталей . . . . .	137
Влияние термической обработки . . . . .	141
Влияние способов выплавки . . . . .	153
	255

## Глава X.

<b>Защита высокопрочных сталей от коррозии гальваническими покрытиями</b> . . . . .	157
Влияние наводороживания на механические свойства сталей . . . . .	158
Наводороживание сталей при травлении . . . . .	163
Водородное растрескивание . . . . .	171
Влияние состава электролита и плотности тока на водородное растрескивание . . . . .	178
Наводороживание сталей в процессе нанесения гальванических покрытий . . . . .	186
О механизме наводороживания стали в процессе нанесения гальванических покрытий . . . . .	199
Кадмирование сталей без наводороживания . . . . .	203
Замедленное хрупкое разрушение наводороженных высокопрочных сталей . . . . .	208

## Глава XI.

<b>Защита от коррозии высокопрочных сталей неметаллическими неорганическими покрытиями</b> . . . . .	215
Фосфатирование . . . . .	215
Повышение защитных свойств фосфатных пленок	231
Комбинированное покрытие (хром+оксидный фосфат+гидрофобная обработка) . . . . .	235

## Глава XII.

<b>Технология нанесения защитных покрытий на детали из высокопрочных сталей</b> . . . . .	237
Подготовка поверхности . . . . .	237
Нанесение металлических покрытий . . . . .	239
Нанесение неметаллических неорганических покрытий . . . . .	242
Список литературы . . . . .	246

## **Федор Федорович АЖОГИН**

### **КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ И ЗАЩИТА ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ**

Редакторы издательства *А. А. Сальников, А. Л. Озерецкая*  
Художественный редактор *Д. В. Орлов*  
Технический редактор *Г. Н. Каляпина*  
Корректоры *Н. Л. Залуцкая, В. П. Крылова*  
Переплет художника *А. Н. Сорензон*

Сдано в набор 21/IX 1973 г. Подписано в печать 24/I 1974 г.  
Т-00444, формат бумаги 84×108<sup>1</sup>/<sub>32</sub>, бумага типографская № 2.  
Усл. печ. л. 13,44 Уч.-изд. л. 14,50 Тираж 5500 экз.  
Заказ 558 Изд. № 2468 Цена 84 коп.

Издательство «Металлургия», 119034,  
Москва Г-34, 2-й Обыденский пер., д. 14  
Подольская типография Союзполиграфпрома  
При Государственном комитете Совета Министров СССР  
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли  
г. Подольск, ул. Кирова, 25

### ПОПРАВКА

На стр. 96 строки 10 и 9 сл. следует читать:

.. данные укладываются на гиперболу  
( $\sigma - 573$ )  $\cdot \tau = 56800$  МН/м<sup>2</sup>·мин (5680 кгс/мм<sup>2</sup>·мин) и  $\sigma_{кр} \dots$

Зак. 558

84 коп.

209/37

44

21721



«МЕТАЛЛУРГИЯ»