

06

Влияние металлургических факторов на коррозионное растрескивание под напряжением различных сталей в агрессивной хлоридно-сульфидной среде

© А.И. Петров, М.В. Разуваева

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: An.Petrov@mail.ioffe.ru, M.Razuvaeva@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 17 июня 2020 г.
В окончательной редакции 8 июля 2020 г.
Принято к публикации 9 июля 2020 г.

Проведен анализ влияния металлургических факторов на коррозионное растрескивание под напряжением сталей разного класса в агрессивном растворе NACE при 25°C. Получены зависимости напряжения перехода от активной коррозии к механизму водородного охрупчивания (критического напряжения) от величины предела текучести и коэффициента концентрации напряжений. Выявлена связь между критическим напряжением, условным пределом текучести и величиной перенапряжения. Сделан вывод о том, что потеря коррозионного сопротивления для нелегированных сталей с пределом текучести ниже 500 МПа обусловлена увеличением концентрации водорода в процессе деформации материала в коррозионной среде.

Ключевые слова: коррозионное растрескивание под напряжением, водородное охрупчивание, предел текучести, коэффициент стойкости, сталь.

DOI: 10.21883/JTF.2020.12.50131.205-20

Введение

Известно, что в агрессивных $H_2S-CO_2-Cl^-$ средах металлургические факторы оказывают значительное влияние на локализованную коррозию [1,2], образование питтингов [3] и коррозионное растрескивание под напряжением (SCC) [4,5]. В литературе рассматривается влияние химического состава включений [6,7], их концентрации [8], прочностных характеристик сталей [9] и состояния поверхности [10] на восприимчивость сталей к различным видам коррозии в агрессивных средах. Однако некоторые аспекты влияния металлургических параметров, например, их влияние на кинетику коррозионных процессов под напряжением изучены недостаточно.

Анализ данных по коррозионному растрескиванию под напряжением (SCC) различных сталей в области активной коррозии в $H_2S-CO_2-Cl^-$ средах, проведенный в работе [11], позволил получить выражение для зависимости времени до разрушения t_f от внешних (концентрации агрессивных компонент и pH-раствора, температуры (T), величины растягивающего напряжения (σ)) и внутренних (концентрации легирующих элементов сплава $[SR]$ и условного предела текучести (σ_0)) параметров:

$$t_f(\sigma_0, [SR]) = AC_i^{m_i} \exp(E_a - \Delta V \sigma / RT), \quad (1)$$

где A — постоянная, C_i и m_i — концентрации и порядок реакции по i -й компоненте раствора, E_a — эффективная энергия активации, ΔV — коэффициент механохимической активности, $[SR]$ — параметр стойкости к действию

раствора, зависящей от процентного содержания основных легирующих элементов в нержавеющей сталях [12]:

$$[SR] = Cr + 0.56[Ni] + 6.83[Mo]. \quad (2)$$

Зависимость долговечности от величины параметра стойкости следует из данных работы [12], в которой проведено сравнение скорости коррозии (в том числе и локализованной коррозии) за время $t = 720$ h (при достижении безопасного напряжения σ_{th}) для нержавеющей сталей разного класса (мартенситных, аустенитных и дуплексных), отличающихся степенью легирования. В этой связи ясно, что для корректной оценки влияния металлургических факторов на коррозионное растрескивание под напряжением необходимо сравнить данные, полученные для образцов стали одного класса, отличающихся степенью легирования и величиной σ_0 . При этом способ механического испытания, температура и состав агрессивного раствора должны быть одинаковыми.

Из уравнения (1) следует, что влияние σ_0 и $[SR]$ может проявиться в изменении времени до разрушения, величины активационных параметров E_a и ΔV , а также критического напряжения (σ_{CR}) перехода от активной коррозии к коррозии, обусловленной водородным охрупчиванием. В настоящей работе рассматриваются данные для 13%Cr нержавеющей сталей, низколегированных и углеродистых (трубных) сталей. Целью настоящей работы является выяснение влияния металлургических факторов на параметры, определяющие зависимость долговечности от напряжения для сталей разного класса, испытанных в хлоридно-сульфидной среде в области активной коррозии.

Экспериментальные данные и их обсуждение

На рис. 1–5 в полулогарифмических координатах представлены зависимости времени до разрушения от величины растягивающего напряжения, нормированного на условный предел текучести для сталей разного класса при их испытании в растворе NACE при 25°C (стандарт MR-01-75, 5%NaCl, pH = 3.5, H₂S до насыщения) [13–20]. Из приведенных данных видно, что для всех типов сталей кривые коррозионного растрескивания под напряжением состоят из двух участков. Согласно [21], на линейном участке, наблюдаемом при больших напряжениях и малых временах испытания, превалирует механизм активного растворения, в то время как при малых напряжениях и больших временах испытания — механизм SCC, обусловленный водородным охрупчиванием. Точка излома кривых соответствует критическому напряжению σ_{CR}/σ_{02} , при котором происходит переход

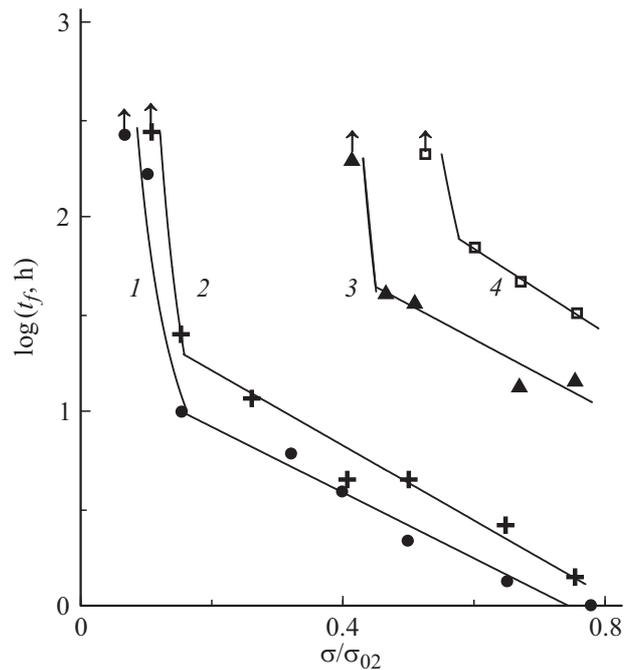


Рис. 3. Зависимость долговечности от приведенного напряжения для низколегированных сталей с мартенситной структурой (2.97%Ni+1.6%Cr+0.51%Mo) в растворе NACE при 25°C с различным пределом текучести σ_{02} : 1 — 1034, 2 — 951, 3 — 710, 4 — 655 МПа [13].

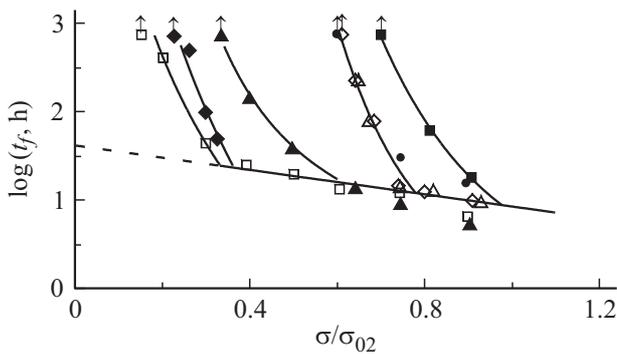


Рис. 1. Зависимость долговечности 13%Cr мартенситных сталей в растворе NACE при 25°C от приведенного напряжения с различным пределом текучести σ_{02} : □, ◆, ■ — CA-6NM (774, 690, 644) (CA-6NM — 12.63%Cr+4.11%Ni+0.74%Mo) [14,15]; ▲, ● — AISI 410 (621, 585 МПа) [14] (AISI 410 — 12%Cr+0.41%Ni+0.31Mo); △, ◇ — 0.2C-13Cr (600, 610 МПа) [16].

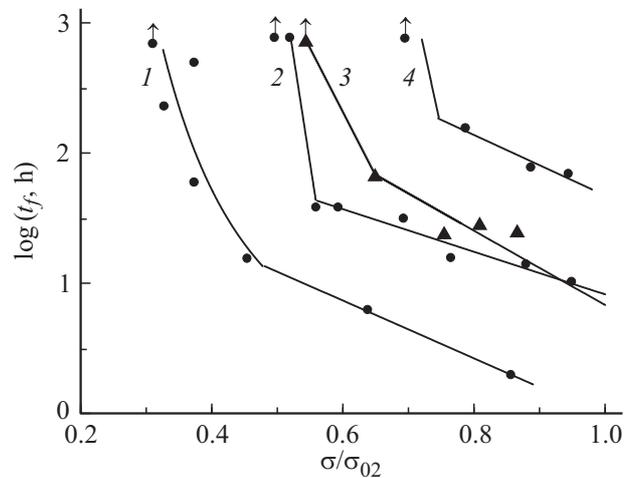


Рис. 4. Зависимость долговечности от приведенного напряжения для углеродистых сталей в растворе NACE при 25°C с различным пределом текучести σ_{02} : 1 — 760, 2 — 485, 3 — 425, 4 — 515 МПа [19,20].

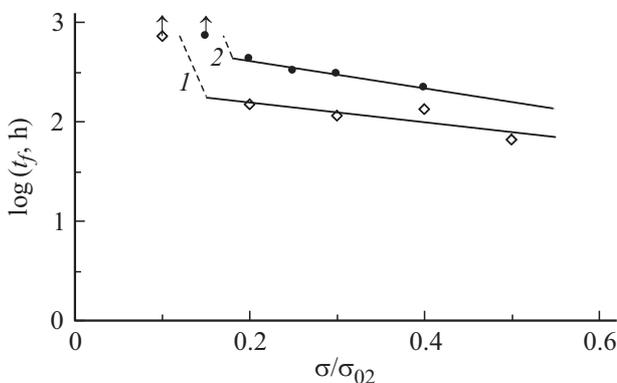


Рис. 2. Зависимость долговечности от приведенного напряжения для нержавеющей мартенситных сталей в растворе NACE при 25°C: 1 — AISI 410 ($\sigma_{02} = 670$ МПа, 12.5%Cr, 0.75%Ni), 2 — 17-4PH ($\sigma_{02} = 816$ МПа, 16.25% Cr, 4%Ni) [17].

от одного механизма SCC к другому. Из приведенных данных следует, что исходная прочность образцов σ_{02} оказывает заметное влияние на величину критического напряжения и наклон прямых $\alpha = \Delta \log t_f / \Delta \sigma$, т.е., согласно (1), на величину механохимического коэффициента ΔV :

$$\Delta V = 2.3kT\alpha. \tag{3}$$

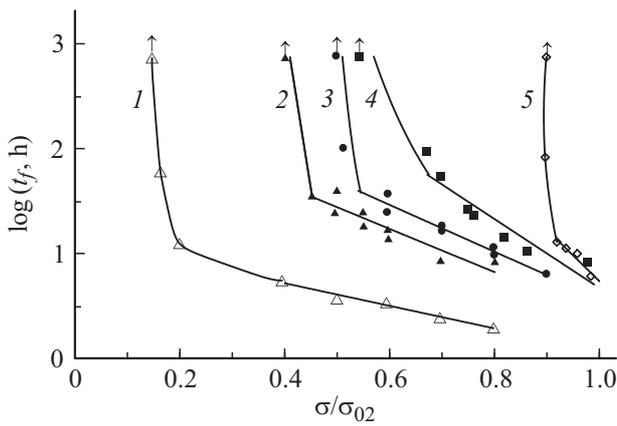


Рис. 5. Зависимость долговечности от приведенного напряжения для низколегированных сталей в растворе NACE при 25°C с различным пределом текучести σ_{02} : 1 — 730, 2 — 385, 3 — 375, 4 — 440, 5 — 510 МПа [18].

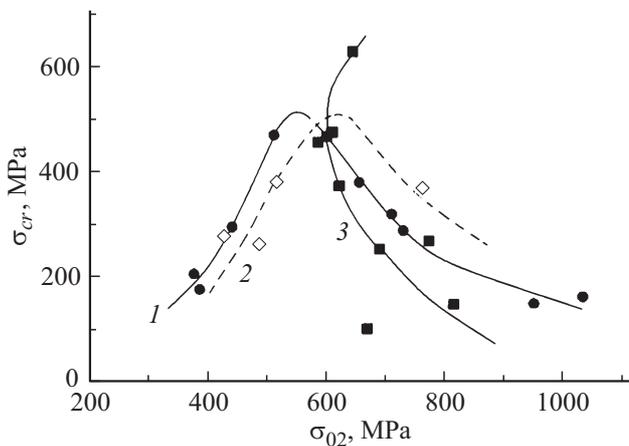


Рис. 6. Зависимость критического напряжения от величины предела текучести для сталей разного класса: 1 — низколегированные, 2 — углеродистые, 3 — мартенситные 13%Cr.

На рис. 6 приведены зависимости критического напряжения от величины σ_{02} для рассмотренных сталей. Для углеродистых и низколегированных сталей эта зависимость имеет колоколообразный характер; максимальное значение σ_{CR} наблюдается при пределе текучести около 550 МПа. Из данных рис. 6 следует, что зависимость σ_{CR} от σ_{02} для 13%Cr мартенситных сталей носит более сложный характер, хотя наблюдается тенденция к уменьшению величины σ_{CR} с ростом предела текучести. Причина аномального поведения 13%Cr нержавеющей сталей будет рассмотрена ниже.

Обработка данных для низколегированных сталей показала, что при $\sigma_{CR} > 550$ МПа имеет место обратно пропорциональная зависимость между σ_{CR} и σ_{02} . Аналогичная зависимость от предела текучести наблюдалась и для величины безопасного напряжения σ_{th} при испытании низколегированных сталей [9]. Таким образом, восприимчивость к SCC высокопрочных сталей

возрастает с увеличением их прочности как в области активного растворения при напряжениях $\sigma > \sigma_{CR}$, так и в области водородного охрупчивания при напряжениях $\sigma_{th} < \sigma < \sigma_{CR}$.

Рассмотрим особенности влияния предела текучести на величину критического напряжения в мартенситных 13%Cr сталях. Отметим, что рассмотренные мартенситные стали отличаются не только величиной σ_{02} , но и содержанием основных легирующих элементов. По этой причине для получения истинной зависимости σ_{CR} от σ_{02} величину σ_{02} необходимо нормировать на параметр стойкости к действию раствора [SR]. Из приведенных на рис. 7 данных видно, что зависимость критического напряжения от величины $\sigma_{02}/[SR]$ имеет два линейных участка. Прямая 1 относится к мартенситным сталям с пределом текучести от 669 до 816 МПа; прямая 2 относится к величинам σ_{02} в интервале от 585 до 644 МПа.

Таким образом, в случае низколегированных (и, вероятно, углеродистых) сталей при $\sigma_{02} > 550$ МПа величина критического напряжения обратно пропорциональна пределу текучести. Для 13%Cr мартенситных сталей изменение критического напряжения определяется величиной σ_{02} , нормированной на [SR].

Оценим влияние металлургических факторов на величину активационного объема ΔV в уравнении (1). На рис. 8 представлена зависимость относительного коэффициента $\gamma = \Delta V/V_a^{Fe}$, имеющего смысл коэффициента механического перенапряжения [11], от величины σ_{02} для всех рассмотренных видов сталей. Видно, что при значении $\sigma_{02} \cong 550$ МПа происходит скачок величины γ от 1.4 до 4.1. Перенапряжение $\gamma = 1.4$ практически одинаково для всех сталей, предел текучести которых

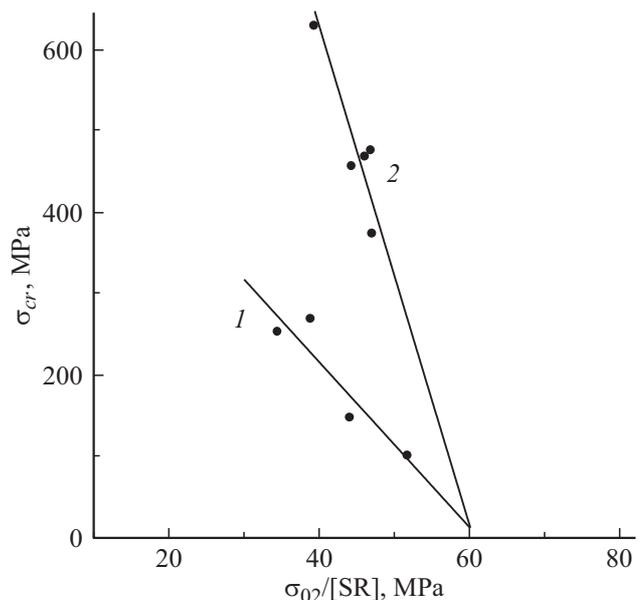


Рис. 7. Зависимость критического напряжения от нормированного на параметр стойкости предела текучести мартенситных 13%Cr сталей: 1 — с пределом текучести 669–816 МПа, 2 — с пределом текучести 585–644 МПа.

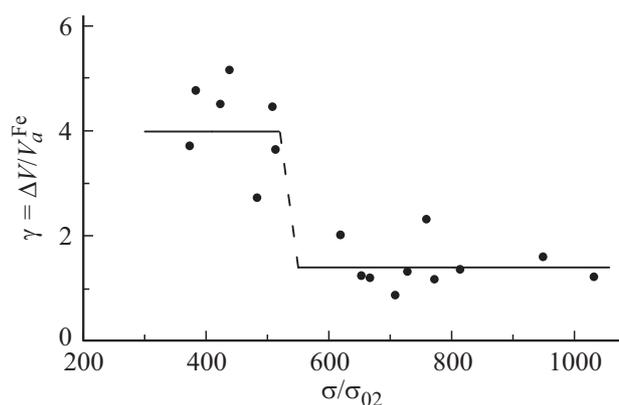


Рис. 8. Зависимость коэффициента перенапряжений от условного предела текучести для низкопрочных и высокопрочных сталей.

превышал 610 МПа, в то время как величина $\gamma = 4.1$ выявляется только для низколегированных и углеродистых сталей с пределом текучести меньше 510 МПа. Из сопоставления данных рис. 6 и 8 видно, что перенапряжение $\gamma = 1.4$ соответствует правой ветви зависимости критического напряжения от величины σ_{02} , а значение $\gamma = 4.1$ соответствует левой, „аномальной“ ветви этой зависимости.

Таким образом, полученные данные показывают, что одной из причин „аномального“ поведения низкопрочных сталей может быть высокое механическое перенапряжение в вершине растущей трещины. Известны работы, в которых делалась попытка оценить влияние концентрации напряжения на коррозионное поведение различных сталей. В работе [22] рассмотрено влияние перенапряжения в интервале от 2.6 до 5.7 на охрупчивание низколегированной мартенситной стали 4140 в среде газообразного водорода. Цилиндрические образцы с круговым надрезом демонстрировали хрупкое разрушение, при этом степень охрупчивания возрастала с увеличением коэффициента перенапряжения. Не ясен, однако, механизм этого явления. Авторы отмечают, что эффект охрупчивания может быть вызван увеличением концентрации водорода в области трехосного напряжения впереди вершины трещины, или же эффект охрупчивания связан с концентрацией водорода в материале, непосредственно примыкающим к вершине трещины. Отметим также, что данные [22] получены для закаленной высокопрочной стали ($\sigma_{02} = 1720$ МПа); влияние концентрации напряжения на водородное охрупчивание низкопрочных ($\sigma_{02} < 500$ МПа) сталей ранее не было обнаружено.

В работе [20] также сделан вывод, что поведение низколегированных низкопрочных сталей в растворе NACE определяется потерей пластичности, наступающей из-за водородного охрупчивания. В литературе рассматривают два способа доставки атомарного водорода в зону предразрушения при коррозионном растрескивании

под напряжением. В сравнительно пластичных сплавах доставка водорода осуществляется за счет движения дислокаций, в то время как диффузионный способ доставки водорода является контролирующим в случае высокопрочных сплавов [23,24]. Диффузия водорода в решетке идет либо с энергией активации 14.9 кДж/моль [25] и она осуществляется по ядрам дислокаций, являющимися обратимыми ловушками вследствие малой энергии взаимодействия с водородом, либо энергия активации диффузии водорода составляет большую величину 68.4 кДж/моль [25] вследствие наличия необратимых ловушек для водорода. К таким ловушкам, существенно замедляющим диффузию водорода, относят межфазные границы, частицы интерметаллидов, различные зернограницные наносегрегации [25]. В мягких сталях ($\sigma_{02} < 500$ МПа) плотность необратимых ловушек существенно меньше, чем в высокопрочных сталях, а плотность дислокаций выше, поэтому диффузия водорода по ядрам дислокаций более предпочтительна. Можно поэтому думать, что более быстрая диффузия водорода обеспечивает в низкопрочных сталях большую степень охрупчивания и, следовательно, большую величину концентрации напряжений, чем в более прочных сталях. Склонность низкопрочных сталей к водородному охрупчиванию особенно заметна в случае медленного растяжения образцов стали [20]. Наблюдаемая потеря пластичности заметно возрастает с уменьшением величины σ_{02} с 515 до 485 МПа. Из полученных данных следует, что при скорости деформации $3.9 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ в растворе NACE деформация разрушения и величина критического напряжения связаны простым соотношением $\varepsilon = 0.8\sigma_{SR}/\sigma_{02}$.

Другая возможная причина разупрочнения низкопрочных сталей может быть связана с образованием зон водородного охрупчивания микроструктуры в области, непосредственно примыкающей к вершине трещины. Вероятно, с этим процессом связано образование вторичных острых трещинок на фронте основной трещины [24].

В заключение оценим возможное влияние металлургических параметров на величину энергии активации SCC при активной коррозии. Величины энергии E_a оценивают обычно по данным измерения времени до разрушения при различных температурах испытания, по измерению тока коррозии или скорости прорастания коррозионной трещины. Выявлено, что величина E_a зависит от температуры испытания, химического состава и кислотности раствора. Она также заметно различается для углеродистых, слаболегированных и нержавеющей сталей. Измеренные на опыте значения E_a находятся в пределах от 28 до 58 кДж/моль [26–35].

Исходя из данных рис. 1–5, можно думать, что увеличение времени до разрушения, наблюдаемое при уменьшении предела текучести до ≈ 500 МПа для слаболегированных и углеродистых сталей, и значительное уменьшение t_f при $\sigma_{02} < 500$ МПа, приведет соответственно к росту или уменьшению величины энергии активации процесса разрушения при активной коррозии.

Отметим, что для проверки этого предположения необходимо прямое измерение величины E_d . В настоящее время имеющиеся в литературе данные не позволяют оценить влияние предела текучести и параметра стойкости на величину энергии активации коррозионного растрескивания под напряжением.

Заключение и выводы

Проведенный анализ коррозионного поведения под напряжением различных по химическому составу и прочностным характеристикам сталей в растворе NACE позволяет сделать следующее заключение.

Показано, что при вариации металлургических параметров изменяется величина критического напряжения σ_{CR} , определяющая переход от активной коррозии к механизму водородного охрупчивания, и величина коэффициента механического перенапряжения γ .

Для углеродистых и низколегированных сталей зависимость σ_{CR} от условного предела текучести носит колоколообразный характер, при этом максимальной величине σ_{CR} соответствует предел текучести $\sigma_{02} \approx 550$ МПа.

Показано, что потеря коррозионной стойкости, обусловленная систематическим уменьшением величины σ_{CR} для сталей с пределом текучести меньше 500 МПа, определяется высоким значением коэффициента перенапряжения $\gamma = 4.1$. В высокопрочных сталях в диапазоне σ_{02} от 515 до 1034 МПа величина перенапряжения примерно постоянная и составляет 1.4.

Показано, что зависимость σ_{CR} от величины σ_{02} для мартенситных 13%Сг сталей является не столь однозначной, как для простых сталей. Указанная зависимость существенно упрощается после нормировки предела текучести на величину параметра стойкости к действию раствора.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G.T. Burstein, C. Liu, R.M. Souto, S.P. Vines. Corrosion Engineering Science and Technology, **39** (1), 25 (2004). <https://doi.org/10.1179/147842204225016859>
- [2] J. Ning, Y. Zheng, B. Brown, D. Young, S. Nešić. Corrosion, **73** (2), 155 (2017). <https://doi.org/10.5006/2030>
- [3] K. Bonagani, V. Bathula, V. Kain. Corrosion Science, **131**, 340 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.12.012>
- [4] H.-Y. Li, C.-F. Dong, K. Xiao, X.-G. Li, P. Zhong. Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.), **29** (11), 1064 (2016). <https://doi.org/10.1007/s40195-016-0481-3>
- [5] L. Wang, J. Xin, L. Cheng, K. Zhao, B. Sun, J. Li, X. Wang, Z. Cui. Corrosion Science, **147**, 108 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.11.007>
- [6] И.Г. Родионова, О.Н. Бакланова, А.И. Зайцев, Металлы, **5**, 13 (2004). [I.G. Rodionova, O.N. Baklanova, A.I. Zaitsev. Russian metallurgy (Metally), **2004** (5), 414 (2004). <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=13462932>]
- [7] D.E. Williams, T.F. Mohiuddin, Y.Y. Zhu. J. Electrochem. Soc., **145**, 2664 (1998). <https://doi.org/10.1149/1.1838697> (<https://booksc.org/book/42875111/763d5b>)
- [8] И.И. Реформаторская, И.Г. Родионова, Ю.А. Бейлин, Л.А. Нисельсон, А.Н. Подобаев. Защита металлов, **40** (5), 498 (2004). [I.I. Reformatskaya, A.N. Podobaev, I.G. Rodionova, Yu.A. Beilin, L.A. Nisel'son. Protection of Metals, **40** (5), 447 (2004). <https://doi.org/10.1023/B:PROM.0000043062.19272.c5>]
- [9] R. Latypova, T. Kauppi, S. Mehtenen., H. Hänninen, D. Porter, J. Kömi. Mater. Corros., **70** (3), 521 (2018). DOI: 10.1002/maco.201810462
- [10] X. Wen, P. Bai, B. Luo, S. Zheng, C. Chen. Corrosion Science, **139**, 124 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.05.002>
- [11] А.И. Петров, М.В. Разуваева. ЖТФ, **89** (12), 1910 (2019). DOI: <http://dx.doi.org/10.21883/JTF.2019.12.48491.196-19>. [A.I. Petrov, M.V. Razuvaeva. Tech. Phys. **64** (12), 1814 (2019). DOI: <http://dx.doi.org/10.1134/S1063784219120211>]
- [12] F. Mancia. Corrosion Science, **27** (10/11), 1225 (1987). [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(87\)90111-9](https://doi.org/10.1016/0010-938X(87)90111-9)
- [13] C.D. Kim, A.W. Loginow. Corrosion, **24** (10), 313 (1968). DOI: <https://doi.org/10.5006/0010-9312-24.10.313>
- [14] D.R. Kane, M. Watkins, J.B. Greer. Corrosion, **33** (7), 231 (1977). DOI: <https://doi.org/10.5006/0010-9312-33.7.231>
- [15] T. Nakayama, K. Fajiwara, Y. Torii, T. Inoue. Corrosion, **45** (9), 749 (1989). DOI: <https://doi.org/10.5006/1.3585030>
- [16] H. Kurahashi, T. Kurisu, Y. Sone, K. Wada, Y. Nakai. Corrosion, **41** (4), 211 (1985). DOI: <https://doi.org/10.5006/1.3581993>
- [17] R.M. Thompson, G.B. Kohut, D.R. Confield, W.R. Bass. Corrosion, **43** (3), 216 (1991). DOI: <https://doi.org/10.5006/1.3585248>
- [18] H. Pircher, G. Sussek. Corrosion Science, **27** (10/11), 1183 (1987). DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(87\)90107-7](https://doi.org/10.1016/0010-938X(87)90107-7)
- [19] C. Christensen, R.T. Hill. Corrosion Science, **27** (10/11), 1137 (1987). DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(87\)90103-X](https://doi.org/10.1016/0010-938X(87)90103-X)
- [20] H. Margot-Marette, G. Bardou, J.C. Charbonnier. Corrosion Science, **27** (10/11), 1009 (1987). DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(87\)90095-3](https://doi.org/10.1016/0010-938X(87)90095-3)
- [21] F. Borik, O.R. Anselme, B. de Sivry, P. Bonssel, C. Bonnet. Material Performance, **22** (2), 31 (1983). https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=6&SID=E47wxS7pqxcV72Qcpkl&page=18&doc=173
- [22] D. Hardie, Su'e Liu. Corrosion Science, **38** (5), 721 (1996). <https://www.sciencedirect.com/journal/corrosion-science/vol/38/issue/5>
- [23] M. Henthorne. Corrosion, **72** (12), 1488 (2016). <https://doi.org/10.5006/2137>
- [24] Г.В. Пачурин. Фундаментальные исследования, **3** (1), 28 (2014). <http://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=33579>
- [25] M. Wang, E. Akiyama, K. Tsuzuki. Corrosion Science, **49**, 4081 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.038>
- [26] M. Asadian, M. Sabzi, S.H. Mousavi Anijdan. International Journal of Pressure Vessel and Piping, **171**, 184 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2019.02.019>

- [27] O.L. Riggs, R.M. Hard. Corrosion, **23** (8), 252 (1967).
<https://doi.org/10.5006/0010-9312-23.8.252>
- [28] E.B. Butler, J.J. Frost. Corrosion, **27** (6), 241 (1971).
<https://doi.org/10.5006/0010-9312-27.6.241>
- [29] A.I. Marshakov, Yo Tien, V.E. Ignatenko, A.V. Muradov. Int. J. Corros. Scale Inhib., **6** (2), 151 (2017).
DOI: 10.17675/2305-6894-2017-6-2-5
- [30] B.T. Lu. Engineering Fracture Mechanics, **131**, 296 (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2014.08.006>
- [31] M.A. Quraishi, K.R. Ansari, D.K. Yadov, E.E. Ebenso. Int. J. Electrochem Sci., **7** (12), 12301 (2012).
<http://www.electrochemsci.org/list12.htm#issue12>
- [32] R.S.A. Hameed. Portugaliae Electrochimica Acta, **29** (4), 273 (2011). DOI: 10.4152/pea.201104273
- [33] H. Zarrok, A. Zarrouk, R. Salghi, Y. Ramli, B. Hammouti, S.S. Al-Deyab, E.M. Essassi, H. Oudda. Int. J. Electrochim. Sci., **7** (9), 8958 (2012).
<http://www.electrochemsci.org/list12.htm#issue9>
- [34] S.A. Umorenime, B. Obot, A. Madhankumar, Z.M. Gasem. Carbohydrate. Polymers, **124**, 280 (2015).
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.02.036>
- [35] El.-S.M. Sherif, A.H. Seikh. Int. J. Electrochem. Sci., **10**, 209 (2015). <http://www.electrochemsci.org/list15.htm>