

06

Анализ влияния предела текучести на коррозионное растрескивание под напряжением мартенситных и ферритных сталей в кислых средах

© 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 13 июня 2022 г.
В окончательной редакции 3 июля 2022 г.
Принято к публикации 4 июля 2022 г.

Для оценки влияния предела текучести на водородное охрупчивание мартенситных и ферритных сталей рассмотрено влияние захвата водорода структурными неоднородностями (ловушками для водорода) и влияние пластической деформации и напряжения на механизм коррозионного растрескивания под напряжением. В присутствии водорода хрупкое разрушение высокопрочных мартенситных сталей состоит из плоских участков межзеренного разрушения на исходных аустенитных границах зерен и квази-хрупких трещин на границах блоков мартенсита. В низкопрочных сталях хрупкое разрушение проявляется в виде трансгранулярного разрушения ферритных зерен. Уменьшение характеристик мартенситных сталей с ростом предела текучести происходит из-за увеличения концентрации водорода на стадии анодного растворения за счет роста интерфазной поверхности раздела карбид/матрица. Причиной роста концентрации водорода в ферритных сталях является также большая величина механического перенапряжения, увеличение числа активных центров растворения, образование электрохимической пары перлит-феррит и увеличение шероховатости поверхности с ростом деформации. Делается вывод о том, что колоколообразные зависимости критического напряжения перехода от стадии анодного растворения к коррозионному растрескиванию под напряжением и других характеристик механических испытаний от величины предела текучести обусловлены различными механизмами накопления водорода в мартенситных и ферритных сталях.

Ключевые слова: водородное охрупчивание, высокоугловые границы, интерфейсы, ловушки, энергия связи водорода, структурные неоднородности, разрушение.

DOI: 10.21883/JTF.2022.10.53251.154-22

Введение

В предыдущей работе [1] было показано, что в растворе NACE в области активной коррозии при постоянном напряжении низколегированных мартенситных и ферритных трубных сталей величина коэффициента механического перенапряжения (K_T) в области значений предела текучести σ_{02} от 550 до 1100 МПа постоянна и составляет 1.4. При σ_{02} менее 550 МПа величина K_T скачком возрастает до значения, равного 4.1. Для указанных сталей выявлено также, что зависимость критического напряжения (σ_{CR}) перехода от активной коррозии к коррозии, обусловленной водородным охрупчиванием (HE) под напряжением (SCC), носит колоколообразный характер с максимумом при σ_{02} около 550 МПа (рис. 1). Настоящая работа является продолжением опубликованной ранее [1]. В работе анализируются данные по влиянию прочности (σ_{02}) на склонность мартенситных и ферритных сталей к HE. Рассмотрена связь водорода с микроскопическими неоднородностями, которые выступают в качестве ловушек для водорода, и их влияние на процесс разрушения, влияние напряжения и пластической деформации на электрохимические реакции, морфологию поверхности разрыва и другие особенности

структуры, которые влияют на восприимчивость стали к HE.

Целью настоящей работы является установление механизмов коррозионного растрескивания, ответствен-

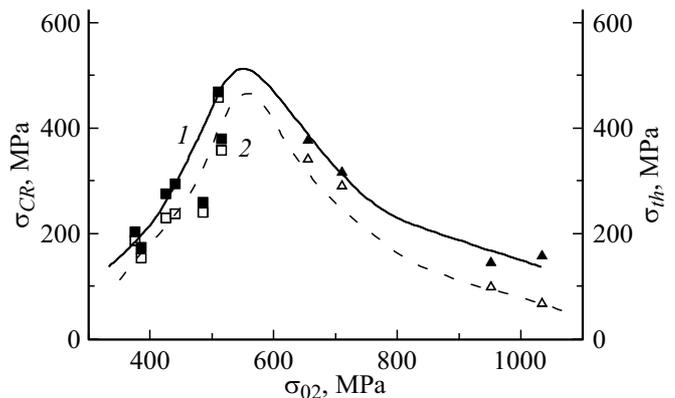


Рис. 1. Зависимости критического напряжения (σ_{CR}) перехода от стадии анодного растворения (AD) к стадии SCC и безопасного напряжения за время испытания 720 h (σ_{th}) в растворе NACE для ферритных (□, ■) и мартенситных (△, ▲) сталей от величины предела текучести (σ_{02}): кривая 1 (▲, ■) — σ_{CR} , кривая 2 (△, □) — σ_{th} .

ных за колоколообразный характер зависимости SCC, от величины σ_{02} высокопрочных среднелегированных Ni–Cr–Mo-мартенситных сталей, упрочненных наноразмерными частицами, и низколегированных ферритных трубных сталей в кислых средах, содержащих H_2S .

HE состоит в том, что водород, возникающий в процессе катодных реакций, или проникающий из окружающей среды, мигрирует в виде атомарного водорода к внутренним центрам высоких напряжений, приводя к разрушению. Предложены три основных механизма разрушения: усиленная водородом декогезия (HEDE) [2,3], усиленная водородом локализованная пластичность (HELP) [4,5], усиленный водородом механизм стабилизации вакансий (VM) [6]. Согласно механизму HEDE, накопление водорода на границах зерен или интерфейсах частиц второй фазы ведет к ослаблению когезионных связей и последующему разрушению. В механизме HELP показано, что введение водорода повышает подвижность дислокаций и вызывает локализацию пластической деформации. В случае VM показано, что деформация в присутствии водорода приводит к накоплению избыточных вакансий, образованию микропустот и последующему разрушению за счет их коалесценции.

Поврежденность стали в условиях наводороживания определяется количеством водорода, захваченного различными ловушками. Такими ловушками являются микроструктурные неоднородности: атомы замещения, вакансии, дислокации, различные включения, микропоры, упругие поля напряжений [7,8]. Места захвата характеризуются в основном энергией связи W_B . Ловушки с энергией связи $W_B > 60$ кДж/моль относятся к категории сильных и необратимых, ловушки с энергией связи $W_B < 30$ кДж/моль являются слабыми и обратимыми [9]. Установлено, что в первую очередь водород захватывается сильными ловушками; слабые ловушки не заполняются водородом до тех пор, пока не заполнятся сильные ловушки. Слабыми ловушками являются дислокации ($W_B = 20–30$ кДж/моль), когерентное включение M_2C и карбиды ($W_B = 11.5$ кДж/моль), интерфейсы цементита ($W_B = 11–18$ кДж/моль), границы ферритных зерен ($W_B = 32$ кДж/моль), решеточные ловушки со слабой заполняемостью — атомы Cr, Mo, V, Ti ($W_B = 26–27$ кДж/моль), растворенные в матрице, низкоугловые границы зерен пластин в мартенситных сталях, состоящих из краевых и винтовых дислокаций с энергией связи ($W_B = 15–35$ кДж/моль) [10]. Сильными ловушками являются высокоугловые исходные аустенитные границы зерен с энергией $W_B = 40–60$ кДж/моль, а также интерфейсы между частицами на границах зерен и матрицей [11]: MnS (72 кДж/моль), оксиды железа 51–70 кДж/моль. Сильными ловушками являются также вакансии $W_B = 49–51$ кДж/моль [12], ядра дислокаций 51.6 кДж/моль [10], вакансионные кластеры 68 кДж/моль [10,12].

Захваченный в ловушках водород находится в локальном равновесии с решеткой. Если W_B мало, то захваченный в ловушки водород может действовать при

комнатной температуре как дополнительный источник водорода. Источник начинает действовать в том случае, когда концентрация водорода в матрице ниже равновесного значения. Такой водород классифицируется как диффузионный, который может мигрировать, например, в область концентрации напряжений вблизи вершины трещины [13]. По этой причине увеличение в стали ловушек с низкой энергией связи увеличивает концентрацию водорода в матрице. Этот водород может захватываться дислокациями и перемещаться ими в различные места с большой энергией W_B . Наоборот, наличие в стали большого количества сильных ловушек, способных улавливать водород, например, тонкодисперсных карбидов, улучшает сопротивляемость стали к HE [11].

Для мартенситных сталей общее количество водорода увеличивается при закалке за счет образования большого количества карбидов [14]. Обнаружено, что способность карбидов захватывать водород зависит от их размера. Так, установлено, что карбиды TiC размером больше 70 нм не способны захватывать водород. Для карбидов $Cr_{23}C_6$ критическая величина составляет 100 нм, для Mo_2C — 75 нм, а для карбидов V_4C_3 и W_2C частицы с размером больше 20 нм не способны захватывать водород [15]. Помимо размера, сильным фактором, определяющим способность захватывать водород, является когерентность границы раздела карбид/матрица [8]. Так, для некогерентных частиц TiC в стали 0.42C–0.30Ti величина W_B составляет 85 кДж/моль, в то время как для когерентных частиц TiC в этой стали W_B составляет 35 кДж/моль [16].

Таким образом, необратимые ловушки функционируют при низких температурах как поглотители водорода, что улучшает коррозионные свойства сталей. Слабые ловушки обеспечивают резервуар подвижного водорода, который диффундирует в места повреждений и способствует охрупчиванию стали водородом.

Дислокации являются основным типом ловушек, обладающих максимальной заполняемостью, и величиной энергии связи, обеспечивающей возможность доставки водорода к местам повреждений. Движущиеся дислокации захватывают водород, растворенный в решетке, только в случае, когда скорость их движения примерно совпадает со скоростью диффузии атомов водорода в решетке [7,17]. По этой причине HE наблюдается только при скоростях деформации $\dot{\epsilon} \approx 10^{-5}–10^{-6}$ с⁻¹ и не наблюдается при скоростях деформации $\dot{\epsilon} \approx 10^{-3}$ с⁻¹. Следует отметить, что, если плотность ловушек на границах зерен и карбидов постоянна и не зависит от деформации, то плотность ловушек на дислокациях N_T^D увеличивается с ростом деформации пропорционально увеличению плотности дислокаций ρ : $N_T^D = \sqrt{2}\rho/a$ (a — параметр решетки). Установлено также, что при связывании атома водорода с ядрами дислокаций подвижность дислокаций возрастает на порядок, уменьшается энергия линии дислокации и напряжение Пайерлса. Присутствие водорода препятствует поперечному скольжению дислокаций за

счет увеличения расстояния между частичными дислокациями, что и способствует образованию локализованных полос сдвига. Вызванное водородом увеличение числа дислокаций в плоских скоплениях ведет к созданию высоких напряжений в голове скопления и тем самым к увеличению напряжения при столкновении скоплений с хрупкими включениями на границе зерен [18–20].

Высокопрочные мартенситные стали имеют четырехуровневую иерархию микроструктур, состоящую из границ зерен исходного аустенита, пакета, блока и границы пластин [21]. Среди этих границ высокоугловыми границами зерен, которые могут препятствовать движению дислокаций, приводя к скоплению дислокаций у границы, являются первоначально аустенитные границы зерен и границы блоков. Они являются границами с высоким углом разориентации со значением энергии связи с водородом, равным 47.4 kJ/mol [11]. Границы пластин являются низкоугловыми границами, состоящими из краевых и винтовых дислокаций с энергией связи как у дислокаций $W_B = 26$ kJ/mol [11]. Субструктура мартенситного сплава AISI 4340 с прочностью $\sigma_{02} = 1100$ МПа состоит из дислокаций, частиц цементита размером 90 nm, расположенных внутри пластин, наноразмерных частиц TiN, AlN, Al₂O₃ и MnS размером 6 nm, диспергированных в матрице [11]. Также наблюдаются частицы в виде карбидов (Ti, Mo)C.

Граница раздела цементит/матрица некогерентна и ее энергия связи с водородом составляет 10.9 kJ/mol [11]. При такой низкой величине W_B эти частицы размером ≈ 90 nm не могут повлиять на восприимчивость стали к HE. Наноразмерные частицы (Ti, Mo)C с энергией связи водорода $W_B = 30.5–52$ kJ/mol повышают устойчивость стали к HE, так как их наличие приводит к уменьшению водорода в решетке и в дислокациях. Частицы TiN, AlN, Al₂O₃, MnS также могут выступать в качестве ловушек водорода, однако, как полагают авторы [11], они оказывают незначительное влияние на улавливание водорода.

Таким образом, основными местами ловушек водорода в высокопрочной мартенситной стали являются границы с энергией связи 47.4 kJ/mol и дислокации. Плотность дислокаций в стали AISI 4340 в исходном состоянии составляет $7 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$, а после деформации $\varepsilon = 2\%$ она составляет $2.3 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ и остается постоянной при деформации до 28% [11]. Отмечается, что пластическая деформация стали с ОЦК решеткой определяется винтовыми, а не краевыми дислокациями [22]. По этой причине в мартенситных сталях захват водорода рассматривается в ядрах винтовых дислокаций.

Рассмотрим данные по изучению морфологии поверхности разрушения высокопрочной мартенситной стали. В отсутствие водорода при комнатной температуре разрушение происходит за счет коалесценции микропор. В присутствии водорода поверхность разрушения состоит из смеси „плоских“ областей, которые проходят вдоль исходных границ зерен аустенита и классифицируются как межзеренное разрушение, и поверхностей

квазирасщепления, которое проходит вдоль плоскостей скольжения $\{110\}$ в блоках мартенсита. При этом в отличие от плоских элементов разрушения поверхность квазирасщепления не является плоской; она изогнута и имеет мелкие зигзагообразные отметины [11,23,24]. Согласно [7], энергия расщепления равна удвоенной поверхностной энергии; энергия когезии линейно уменьшается с увеличением концентрации водорода. Показано также [23], что микроструктура непосредственно как под плоскими, так и под квазирасщепленными поверхностями содержит интенсивные локализованные полосы скольжения. Это обстоятельство позволяет сделать заключение [11] о том, что вызванное водородом разрушение в нагруженных мартенситных сталях может быть объяснено за счет одновременного действия механизма локализованной пластичности (HELP) и механизма декогезии (HEDE). Межзеренное разрушение происходит при столкновении дислокационных скоплений с исходными границами зерен аустенита, а квазирасщепление — при столкновении дислокационных скоплений с высокоугловыми границами блоков в мартенсите. Как отмечалось выше, водород увеличивает подвижность дислокаций, что приводит к интенсивной пластической деформации в зернах в форме полос скольжения и высокой плотности дислокаций. В свою очередь, рост плотности дислокаций увеличивает локальную концентрацию водорода на границах, что снижает энергию сцепления границ. К факторам, усиливающим процесс разрушения, можно отнести также и механические напряжения, которые локально усиливаются на высокоугловых границах.

Метод водородной печати [23], в котором AgBr восстанавливается до Ag водородом, использовался для визуализации распределения атомов водорода на поверхности разрушения. Показано, что накопление водорода происходит вблизи высокоугловых границ зерен аустенита и блоков мартенсита, что согласуется с переносом водорода к указанным границам за счет дислокационной активности.

Отметим, что в рассматриваемой работе [11] был существенно уточнен механизм разрушения мартенситных сталей, предложенный ранее Новаком [19]. Новак полагал, что разрушение происходит в результате декогезии на границе включение/матрица. В работе [11] было впервые обнаружено, что местом инициации разрушения являются либо высокоугловые исходные границы зерен аустенита, либо границы блоков мартенсита. Указанный механизм разрушения мартенситных сталей, основанный на одновременном действии механизмов HELP и HEDE, был подтвержден и в других работах [22].

Было также обнаружено, что на коррозионное растрескивание под напряжением заметное влияние оказывает микроструктура, состояние, в котором находится водород в стали (решеточный водород, водород в ловушках, водород в сильных ловушках), напряженное состояние материала, т. е. величина локального напряжения σ_m и величина эквивалентной пластической деформации ε_{peq} [25].

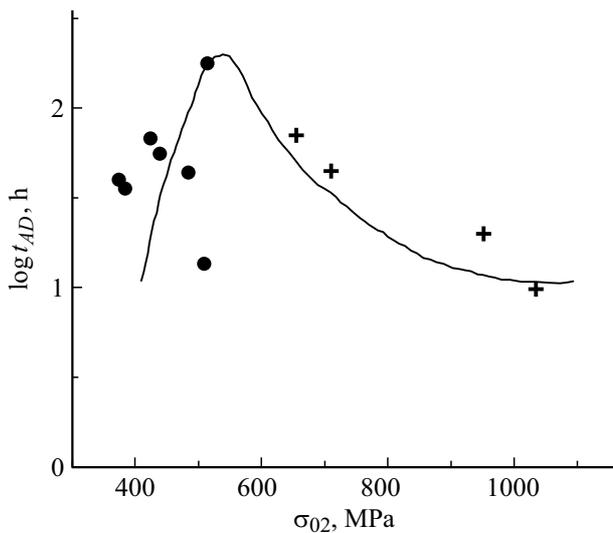


Рис. 2. Зависимость продолжительности стадии AD для низколегированных ферритных (●) и высокопрочных мартенситных сталей (+) от величины предела текучести (σ_{02}).

Влияние микроструктуры достаточно хорошо прослеживается при исследовании влияния отжига на величину условного предела текучести σ_{02} , количество захваченного водорода, склонность мартенситных сталей к НЕ и время наступления SCC (рис. 2). Показано [26], что в широком интервале изменения величины σ_{02} от 655 до 1030 МПа количество захваченного водорода, как и склонность к НЕ под напряжением, возрастает с увеличением прочности. Микроструктурные исследования показали, что в условиях высокой прочности размер карбидов меньше, чем в условиях меньшей прочности, но их концентрация значительно выше [26]. Последнее означает, что меньшие карбиды в высокопрочной мартенситной стали приведут к большей площади интерфазной поверхности раздела карбид/матрица и соответственно к большему количеству захваченного водорода. Большая склонность к НЕ мартенситных сталей в высокопрочном состоянии обнаруживается и в зависимости критического напряжения σ_{CR} перехода от стадии активной коррозии к стадии НЕ от величины σ_{02} (рис. 1). Особенностью этой зависимости является ее колоколообразный характер с максимумом при величине $\sigma_{02} \cong 550$ МПа, т.е. в точке перехода от мартенситных сталей к менее прочным трубным сталям с ферритной структурой.

Рассмотрим особенности, вызванные водородом, разрушения низкопрочных ферритных сталей. Механическое поведение ферритных сталей в присутствии водорода заметно отличается от поведения мартенситных сталей. Было выявлено, что в железе и ферритных сталях „хрупкое“ разрушение проявляется в виде трансгранулярного квазиразрушения [20]. Полный межкристаллитный разрыв за счет снижения когезивной прочности границы зерна в присутствии водорода обнаруживает-

ся только в условиях сильной катодной поляризации при большой плотности тока. При обычных условиях наводороживания границы зерен, частицы цементита и карбиды не участвуют в развитии разрушения. Это обусловливается низкой энергией связи водорода с границами ферритных зерен (18–20 кДж/мол), с цементитом (19–23 кДж/мол) по сравнению с энергией связи водорода с дислокациями (20–30 кДж/мол) [27]. Карбиды в ферритной стали также оказывают незначительное влияние на разрушение. Энергия связи водорода на интерфейсах феррит/ Fe_3C составляет всего 11–18 кДж/мол [27]. В то же время обнаружено влияние различного типа сложных включений на SCC низкопрочных трубопроводных ферритных сталей. Так, в [28] для стали X70 ($\sigma_{02} \approx 440$ МПа) при растяжении образцов в кислом растворе (рН = 4) с малой скоростью деформирования (SSRT) обнаружено разное поведение включений, обогащенных Al_2O_3 , и включений, обогащенных SiO_2 . Трещины возникают у включений, обогащенных алюминием. Отмечается, что такие включения являются твердыми, хрупкими, некогерентными к металлической матрице и склонны к механическому перенапряжению [28]. В то же время включения, обогащенные кремнием, легко деформируются и могут эффективно снимать, возникающие под нагрузкой перенапряжения, поэтому в условиях SCC трещины у таких включений не возникают [29].

Показано [30], что SCC в трубных сталях (X80, $\sigma_{02} = 550$ МПа), в кислых средах рН = 4 контролируется одновременно как анодным растворением, так и НЕ. Установлено, что первоначальными местами инициации SCC в трубных сталях являются включения MnS, иницирующие питтинги [28]. Концентрация напряжений на питтингах вызывает увеличение локального тока анодного растворения и, следовательно, дополнительную аккумуляцию водорода в стали [30]. Помимо этого, заметное ускорение процесса растворения может возникать за счет образования электрохимической пары феррит-перлит [31].

Для ферритных сталей, как и для мартенситных сталей, склонность НЕ также изменяется с увеличением прочности стали. Так, было отмечено [26], что при испытании круглых, предварительно наводороженных образцов, характеристики НЕ (деформация до разрыва ϵ_f и относительное изменение площади сечения образца в момент разрыва RA) существенно изменяются с изменением величины напряжения течения σ_{02} . В работе [27] исследовали влияние водорода на механическое поведение Cr–Mo-ферритной стали (2.5% Cr, 1% Mo) различной термообработки. Величина σ_{02} изменялась в интервале от 430 до 761 МПа. Основным механизмом разрушения низкопрочной стали (430 МПа) даже при минимальной скорости растяжения в присутствии водорода был пластичным, т.е. был обусловлен возникновением, ростом и коалесценцией микропор. В центральной области поверхности разрушения наблюдали мелкие поры, образование которых связано с механизмом локализованной пластичности (HELP). Для образцов с макси-

мальной прочностью 761 МПа при минимальной скорости нагружения, помимо указанных выше механизмов, наблюдали развитие разрушения по границам зерен (IG).

Рассмотрим механизм разрушения трубных сталей. В работе [32] исследовали поверхность разрушения образцов ферритной стали с прочностью $\sigma_{02} < 550$ МПа, предварительно заряженных водородом. Показано, что под поверхностью квазирасщепленных участков разрушения на расстоянии $< 2 \mu\text{m}$ от поверхности существует чрезвычайно высокая плотность дислокаций, которая простирается через все зерно. Наряду с высокой плотностью дислокаций обнаружена также развитая субзеренная структура с размером зерен 150–300 nm (исходный размер субзерен в незаряженной водородом стали составлял 1–3 μm). Это указывает на то, что водород активизирует многие системы скольжения в обширной области, как это и предполагается в механизме HELP. Обнаружено также, что поверхность разрушения покрыта наноразмерными порами размером 5–20 nm и глубиной 1–5 μm . Отмечается, что нанопоры возникли ранее момента разрушения вследствие накопления вакансий при интенсивной пластической деформации и образования водород-вакансионных агломераций [6]. Слияние водород-вакансионных кластеров и ведет к образованию нанопор. Такие нанопоры наблюдаются в виде ямок на сопряженных поверхностях квазихрупких областей разрушения. На базе результатов этой работы был предложен новый механизм HE (VM), основанный на вызванной водородом локализованной пластической деформации; образовании нанопор путем слияния водород-вакансионных кластеров; их коалесценции, приводящей к образованию микропор и последующему квазихрупкому разрушению. Таким образом, предложенный механизм объединяет все три модели разрушения HELP, HEDE и VM для объяснения HE в ферритных сталях.

Связь водорода с вакансионными кластерами и их влияние на HE исследовали не только для низкопрочных ферритных сталей, но и для высокопрочных мартенситных сталей. Показано [33], что под поверхностью квазирасщепленных элементов разрушения по границам блоков находятся многочисленные нанопоры, возникшие из вакансионно-водородных кластеров, которые инициируют внутризеренное разрушение.

Следует отметить, что предлагаемый водородно-вакансионный механизм образования микропор не ставит под сомнение выявленные ранее механизмы HELP и HEDE, а только уточняет механизм их действия.

Рассмотренные выше данные показывают заметное отличие коррозионного поведения низкопрочных ферритных сталей от поведения высокопрочных сталей. Основное отличие состоит в том, что в процессе коррозионного испытания ферритных низкопрочных сталей наблюдается ускорение как анодного растворения (AD), так и катодного процесса восстановления водорода. В этой связи рассмотрим данные по влиянию напряжения и пластической деформации на электрохимическое поведение низкопрочной стали X70 ($\sigma_{02} = 490$ МПа) [34].

Известно, что на потенциал электрохимической коррозии влияет внешняя нагрузка. Согласно [35], в области упругой деформации изменение электродного потенциала, вызванного нагрузкой, определяется как

$$\Delta\varphi = \frac{\Delta P \cdot V_m}{zF}, \quad (1)$$

где ΔP — избыточное давление, V_m — мольный объем сплава, z — валентность иона, F — постоянная Фарадея. В области пластической деформации зависимость между смещением потенциала и пластической деформацией определяется следующим образом [36]:

$$\Delta\varphi = \frac{TR}{zF} \ln\left(\frac{\vartheta\alpha}{N_0} \varepsilon_p + 1\right), \quad (2)$$

где ϑ — ориентационно-зависимый фактор, α — коэффициент, N_0 — плотность дислокаций до деформации, ε_p — пластическая деформация, T — температура, R — газовая постоянная.

Из экспериментальных данных следует [34], что как напряжение, так и пластическая деформация уменьшают потенциал электрода, что ведет к повышению коррозионной активности стали. Из [34] для стали X70, испытываемой при скорости деформации $1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ в нейтральном растворе, следует, что в области упругой деформации снижение потенциала коррозии незначительно и составляет $1 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. В области пластической деформации $\varepsilon_p = 20\%$ отрицательное смещение потенциала в 10 раз больше и составляет $11 \text{ mV}_{\text{SCE}}$. (Изменение потенциала $\Delta\varphi$ происходило линейно с ростом деформации). Ускорение катодной реакции связывается с увеличением площади катодных участков. В работе [34] также отмечается, что рост плотности дислокаций при пластической деформации дополнительно создает большое количество активных центров на поверхности (ступеньки скольжения и изгибы на поверхности), ускоряющих электрохимические реакции. Согласно [37], количество дислокаций, достигающих поверхности в одном зерне, связано с пластической деформацией и размером зерна

$$n = \frac{Ld}{r_0^2} \varepsilon_p, \quad (3)$$

где r_0 — атомный радиус, L и d — первоначальный размер и глубина зерна.

Отмечают, что на ускорение коррозии под напряжением влияют поверхностные дефекты, такие, как ступеньки скола, микротрещины и другие дефекты, генерируемые при пластической деформации. Интегральной характеристикой этих дефектов является шероховатость (R_a) поверхности образца, величина которой связана с пластической деформацией ε_p и размером зерна d_0 линейной зависимостью [38]:

$$R_a = R_{a0} + k \cdot d_0 \cdot \varepsilon_p, \quad (4)$$

где k — коэффициент.

Из (4) следует, что с ростом ε_p растёт и шероховатость поверхности стали. Согласно [39], рост R_a в процессе коррозии будет ускорять анодные и особенно катодные реакции в низкопрочных ферритных сталях.

Таким образом, установлено, что при пластической деформации стали в коррозионном растворе ускоряются как анодный, так и катодный процессы. Особенно заметно этот процесс будет наблюдаться в низкопрочных ферритных сталях с пределом текучести меньше 550 МПа, поскольку размер зерна L связан с величиной σ_{02} уравнением Холла–Петча: $\sigma_{02} \sim L^{-1/2}$.

Показано также, что НЕ нагруженных сталей разного состава в растворе хлорида натрия происходит уже на стадии анодного растворения независимо от величины анодного и катодного потенциала [40] вследствие подкисления раствора в области локализованной коррозии (дно питтинга или в зародившейся микротрещине) до значения рН, равного 3.8 [41].

Наконец, в пользу вывода об увеличении чувствительности сталей к НЕ с изменением величины σ_{02} свидетельствуют данные об изменении продолжительности стадии анодного растворения в растворе NACE (t_{AD}) (рис. 2). Так, можно предположить, что переход от стадии AD к стадии SCC происходит при накоплении водорода на начальной стадии испытания до некоторой критической величины. В этом случае наблюдаемое на рис. 2 уменьшение величины t_{AD} говорит об увеличении скорости накопления водорода при испытании сталей с пределом текучести, отличным от величины $\sigma_{02} = 550$ МПа, при которой скорость накопления водорода является минимальной.

Рассмотренные данные показывают, что пластическая деформация в трубных низкопрочных сталях увеличивает восприимчивость стали к коррозионному растрескиванию под напряжением за счет увеличения скорости анодного растворения и повышения содержания водорода в стали. Повышению степени НЕ способствует выход дислокаций на поверхность, что усиливает локальную коррозию и питтингообразование. В свою очередь, питтинги являются местами зарождения трещин вследствие концентрации напряжений, величина которых, как показали наши оценки для низколегированных сталей с прочностью σ_{02} ниже 550 МПа в растворе NACE, составляет 4.1. Пластическая деформация ускоряет восстановление ионов водорода вследствие образования свежей поверхности при пластической деформации. Увеличение плотности дислокаций ведет к увеличению количества обратимых ловушек для водорода. Проникающий в сталь вместе с дислокациями водород в случае создания шейки может притягиваться в область трехосных напряжений впереди вершины трещины и способствовать ее распространению.

На основании рассмотренных данных можно сделать следующие выводы.

1. Колоколообразный характер зависимости величины σ_{CR} перехода от стадии AD к стадии SCC обусловлен

активизацией катодного процесса восстановления водорода при увеличении или уменьшении предела текучести от величины $\sigma_{02} = 550$ МПа.

2. Величина предела текучести заметным образом влияет на коррозионное поведение ферритных и мартенситных сталей в растворе NACE: на механизм НЕ, на напряжение σ_{CR} и время t_{AD} перехода от активной коррозии к стадии коррозионного растрескивания под напряжением, а также на величину безопасного напряжения σ_{th} .

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.И. Петров, М.В. Разуваева. ЖТФ, **90** (12), 2127 (2020). DOI: 10.21883/JTF.2020.12.50131.205-20 [A.I. Petrov, M.V. Razuvaeva. Tech. Phys., **65** (12), 2035 (2020). DOI: 10.1134/S106378422012021X]
- [2] A.R. Troiano. Trans. Am. Soc. Met., **52**, 54 (1960). DOI: 10.1007/s13632-016-0319-4
- [3] W.W. Gerberich, R.A. Oriani, M.-J. Lji, X. Chen, T. Foecke. Philosophical Magazine A, **63** (2), 363 (1991). DOI: 10.1080/01418619108204854
- [4] R.A. Oriani. Corrosion, **43** (7), 390 (1987). DOI: 10.5006/1.3583875
- [5] H.K. Birnbaum, P. Sofronis. Mater. Sci. Engineer. A, **176** (1–2), 191 (1994). DOI: 10.1016/0921-5093(94)90975-X
- [6] M. Nagumo. ISIJ International, **41** (6), 590 (2001). DOI: 10.2355/isijinternational.41.590
- [7] L. Jemblie, V. Olden, O.M. Akselsen. Intern. J. Hydrogen Energy, **42**, 11980 (2017). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.211
- [8] R.L.S. Thomas, D. Li, R.P. Gangloff, J.R. Scully. Metallurgical and Mater. Transactions A, **33A**, 1991 (2002). DOI: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11661-002-0032-6>
- [9] M. Dadfarnia, P. Sofronis, T. Neeraj. Intern. J. Hydrogen Energy, **36**, 10141 (2011). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.05.027
- [10] H.K.D.H. Bhadeshia. ISIJ International, **56** (1), 24 (2016). DOI: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-430
- [11] A. Nagao, M. Dadfarnia, B.P. Somerday, P. Sofronis, R.O. Ritchie. J. Mechan. Phys. Solids, **112**, 403 (2018). DOI: 10.1016/j.jmps.2017.12.016
- [12] T. Doshida, K. Takai. Acta Mater., **79**, 93 (2014). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2014.07.008>
- [13] T. Depover, E. Wallaert, K. Verbeken. Mater. Sci. Engineer. A, **664**, 195 (2016). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2016.03.107>
- [14] C.D. Kim, A.W. Loginow. Corrosion, **24** (10), 313 (1968). DOI: 10.5006/0010-9312-24.10.313
- [15] T. Depover, K. Verbeken. Intern. J. Hydrogen Energy, **43**, 3050 (2018). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.12.109
- [16] Q. Liu, Q. Zhou, J. Venezuela, M. Zhang, A. Atrens. Corrosion Sci., **125**, 114 (2017). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2017.06.012>

- [17] M. Dadfarnia, M.L. Martin, A. Nagao, P. Sofronis, I.M. Robertson. *J. Mech. Phys. Solids*, **78**, 511 (2015). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmps.2015.03.002>
- [18] H.K. Birnbaum, P. Sofronis. *Mater. Sci. Engineer. A*, **176** (1–2), 191 (1994). DOI: 10.1016/0921-5093(94)90975-X
- [19] P. Novak, R. Yuan, B.P. Somerday, P. Sofronis, R.O. Ritchie. *J. Mechan. Phys. Solids*, **58**, 206 (2010). DOI: 10.1016/j.jmps.2009.10.005
- [20] M.L. Martin, M. Dadfarnia, A. Nagao, S. Wang, P. Sofronis. *Acta Mater.*, **165**, 734 (2019). DOI: 10.1016/j.actamat.2018.12.014
- [21] F.G. Wei, K. Tsuzaki. *Hydrogen Trapping Phenomena in Martensitic Steels*, in book *Gaseous HE of Materials in Energy Technologies*, ed. by R.P. Gangloff, B.P. Somerday. (Woodhead Publishing Limited, 2012), v. 2, p. 493–525. DOI: 10.1533/9780857093899.3.493
- [22] D. Guedes, L. Cupertino Malheiros, A. Oudriss, S. Cohendoz, J. Bouhattate, J.F. Thebault, M. Piette, X. Feaugas. *Acta Mater.*, **186**, 133 (2020). DOI: 10.1016/j.actamat.2019.12.045
- [23] A. Nagao, C.D. Smith, M. Dadfarnia, P. Sofronis, I.M. Robertson. *Acta Mater.*, **60** (13–14), 5182 (2012). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.06.040>
- [24] I.M. Robertson, P. Sofronis, A. Nagao, M.L. Martin, S. Wang, D.W. Gross, K.E. Nygren. *Metall. Mater. Trans.*, **46A**, 2323 (2015). DOI: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11661-015-2836-1>
- [25] A. Oudriss, A. Fleurentin, G. Courlit, E. Conforto, C. Berziou, C. Rébéré, S. Cohendoz, J.M. Sobrino, J. Creus, X. Feaugas. *Mater. Sci. Engineer. A*, **598**, 420 (2014). DOI: 10.1016/j.msea.2014.01.039
- [26] N. Nanninga, J. Grochowski, L. Heldt, K. Rundman. *Corrosion Sci.*, **52**, 1237 (2010). DOI: 10.1016/j.corsci.2009.12.020
- [27] L.B. Peral, A. Zafra, I. Ternandez-Pariente, C. Rodriguez, J. Belzunce. *Intern. J. Hydrogen Energy*, **45**, 22054 (2020). DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.05.228
- [28] L. Wang, J. Xin, L. Cheng, K. Zhao, B. Sun, J. Li, X. Wang, Z. Cui. *Corrosion Sci.*, **147**, 108 (2019). DOI: 10.1016/j.corsci.2018.11.007
- [29] Z.Y. Liu, X.G. Li, C.W. Du, L. Lu, Y.R. Zhang, Y.F. Cheng. *Corrosion Sci.*, **51**, 895 (2009). DOI: 10.1016/j.corsci.2009.01.007
- [30] L. Zhiyong, C. Zhongyu, L. Xiaogang, D. Cuiwei, X. Yunying. *Electrochem. Commun.*, **48**, 127 (2014). DOI: 10.1016/j.elecom.2014.08.016
- [31] A. Fragiell, S. Serna, J. Malo-Tamayo, P. Silva, B. Campillo, E. Martinez-Martinez, L. Cota, M.H. Staia, E.S. Puchi-Cabrera, R. Perez. *Engineer. Failure Analysis*, **105**, 1055 (2019). DOI: 10.1016/j.engfailanal.2019.06.028
- [32] T. Neeraj, R. Srinivasan, Ju Li. *Acta Mater.*, **60**, 5160 (2012). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.06.014>
- [33] M. Nagumo, K. Takai. *Acta Mater.*, **165**, 722 (2019). DOI: 10.1016/j.actamat.2018.12.013
- [34] Z. Cui, Z. Liu, L. Wang, X. Li, C. Du, X. Wang. *Mater. Sci. Engineer. A*, **677**, 259 (2016). DOI: 10.1016/j.msea.2016.09.033
- [35] E.M. Gutman. *Mechanochemistry of Materials* (Cambridge Int Science Publishing, Cambridge, UK, 1998, 211 p.)
- [36] L.Y. Xu, Y.F. Cheng. *Corros. Sci.*, **64**, 145 (2012). DOI: 10.1016/j.corsci.2012.07.012
- [37] Z.Y. Liu, X.G. Li, C.W. Du, Y.F. Cheng. *Corrosion Sci.*, **51**, 2863 (2009). DOI: 10.1016/j.corsci.2009.08.019
- [38] J. Dai, F. Chiang. *J. Eng. Mater. Technol.*, **114**, 432 (1992). DOI: 10.1115/1.2904196
- [39] H. Krawiec, V. Vignal, E. Schwarzenboeck, J. Banas. *Electrochim. Acta*, **104**, 400 (2013). DOI: 10.1016/j.electacta.2012.12.029
- [40] B.E. Wilde. *Corrosion*, **27** (8), 326 (1971). DOI: 10.5006/0010-9312-27.8.326
- [41] *Коррозия*, под ред. Л.Л. Шрайера (Металлургия, М., 1981, 632 с.) [*Corrosion*, ed. by L.L. Shreir (Newnes-Butterworths, London, Boston)]