

MECHANIKA z. 19



P.3361/63

WŁADYSŁAW ZĄBIK

**KOROZJA NAPRĘŻENIOWA STALI NISKOWĘGŁOWEJ
WE MGLE ROZTWORU AZOTANU AMONOWEGO
METALOGRAFIA PĘKNIĘĆ KOROZYJNYCH**

**P O L I T E C H N I K A Ś L Ą S K A
ZESZYT NAUKOWY Nr 92 – GLIWICE 1963**

SPIS TREŚCI

	Str.
1. Wstęp	5
2. Pękanie korozyjne — dotychczasowy stan zagadnienia	2
2.1. Pękanie korozyjne różnych stopów	6
2.2. Zarodkowanie i rozprzestrzanie się pęknięć	6
2.3. Wielkość naprężeń w procesie pękania korozyjnego	8
2.4. Wpływ ośrodka korozyjnego na rodzaj i charakter pękania	9
2.5. Pękanie korozyjne stali niskowęglowych w azotanach	10
2.6. Zarodkowanie pęknięć wewnętrznych w odkształconym metalu	14
2.7. Podsumowanie i uwagi	13
3. Badania własne	18
3.1. Cel i zakres pracy — teza robocza	18
3.2. Materiał, przygotowanie i warunki prób korozyjnych	19
3.3. Przebieg i wyniki prób korozyjnych	23
3.3.1. Próby korozyjne żelaza „Armco“	23
3.3.2. Próby korozyjne stali 0,14% C	27
3.3.3. Próby korozyjne stali 0,28% C	30
3.4. Badania metalograficzne	32
3.4.1. Struktury badanych stali	33
3.4.2. Badania makroskopowe próbek poddanych procesom korozyjnym	33
3.4.3. Badania mikroskopowe próbek uszkodzonych korozyjnie	34
3.5. Próby mikrotwardości	36
3.6. Analiza i dyskusja wyników przeprowadzonych badań	39
3.6.1. Wpływ wielkości naprężeń na czas pękania korozyjnego	39
3.6.2. Wpływ struktury stali na przebieg pękania korozyjnego	40
3.6.3. Wpływ czynników korozyjnych na przebieg pękania korozyjnego	41
3.7. Własna interpretacja mechanizmu powstawania i rozprzestrzelenia się pęknięć korozyjnych	41
Literatura	44
Atlas rysunków	47

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 92



P.3361 /63

WŁADYSŁAW ZĄBIK

**KOROZJA NAPRĘŻENIOWA STALI NISKOWĘGŁOWEJ
WE MGLE ROZTWORU AZOTANU AMONOWEGO
METALOGRAFIA PĘKNIĘĆ KOROZYJNYCH**

PRACA HABILITACYJNA Nr 31

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 27. V. 1963 r.

GLIWICE 1963

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Fryderyk Staub

REDAKTOR DZIAŁU

Ryszard Gryboś

SEKRETARZ REDAKCJI

Tadeusz Matula

Dział Nauki — Sekcja Wydawnictw Naukowych — Politechniki Śląskiej
Gliwice, ul. Konarskiego 23

P.J. 221/65

Nakład 200+45 egz.

Objętość ark. wyd. 3,6; ark. druk. 5

Papier offsetowy kl. V, 70x100, 70 g

Oddano do składania 18. VII. 1963 r.

Podpisano do druku 19. IX. 1963 r.

Druk ukończono 30. IX. 1963 r.

Zam. 1113

D-21

Cena zł 4,50

Zakład Graficzny Politechniki Śląskiej w Gliwicach

Przedmowa autora

Zagadnienie powstawania zniszczeń korozyjnych w urządzeniach i aparaturze przemysłowej było już wielokrotnie przedmiotem prac badawczych. Większość dotychczasowych badań podstawowych uwzględnia przede wszystkim zjawiska fizykochemiczne procesów korozyjnych przy mniej pełnym naświetleniu wpływu czynników strukturalnych na tego rodzaju zniszczenia.

W Katedrze Metaloznawstwa Politechniki Śląskiej przeprowadza się od szeregu lat liczne ekspertyzy naukowo-badawcze dla zakładów przemysłowych, w celu ujawnienia przyczyn powstania zniszczeń w warunkach eksploatacji urządzeń i aparatury. Wyniki ekspertyz pozwoliły potwierdzić niejednokrotnie znaczny wpływ struktury materiału na przebieg powstania pęknięć korozyjnych.

Ze względu na doraźny i usługowy charakter tego rodzaju badań, ograniczają się one najczęściej do stwierdzenia stanu faktycznego w uszkodzonym materiale, na ogół bez możliwości szczegółowego ustalenia wielkości i rodzaju czynników współdziałających w uszkodzeniu.

Praktyczne znaczenie opracowania skutecznych metod przeciwdziałania korozji naprężeniowej oraz szczególnie interesująca problematyka tego zagadnienia, skłoniły autora do przeprowadzenia celowo zaplanowanych badań metaloznawczych, celem prześledzenia mechanizmu powstania i rozprzestrzenienia się pęknięć korozyjnych w stali niskowęglowej, przy ściśle określonych warunkach działania czynników korozyjnych. Metaloznawczy charakter pracy znalazł wyraz zarówno w doborze metod badawczych, jak również przy interpretacji wyników na podstawie współczesnych teorii budowy wewnętrznej metali i stopów.

W Katedrze Metaloznawstwa Politechniki Śląskiej, w której prowadzono próby korozyjne i badania metaloznawcze wydatnej pomocy naukowej i organizacyjnej udzielał autorowi Kierownik Katedry - Prof. mgr inż. F. Staub, a w różnych pracach pomocniczych aktywnie współdziałali pracownicy naukowcy Katedry.

Cennej pomocy konsultacyjnej w zakresie zagadnień korozyjnych, doboru właściwych warunków prób i kierunku badań udzielał autorowi Prof. dr inż. M. Śmiałowski, członek rzeczywisty PAN, przewodniczący Komitetu d/s Ochrony Tworzyw przed Korozją - PAN.

Wszystkim tym, którzy swoją wiedzą i życzliwą pomocą przyczynili się do wykonania niniejszej pracy gorące słowa podziękowania składa

autor

1. Wstęp

Urządzenia przemysłowe, szczególnie w przemyśle chemicznym, energetycznym i górnictwym pracują najczęściej w warunkach działania ośrodków korozyjnych, powodujących niszczenie tych urządzeń.

Szczególnie charakterystyczny przebieg mają zniszczenia wywołane współdziałaniem czynników korozyjnych i naprężeń statycznych, zarówno zewnętrznych przyłożonych jak i wewnętrznych, pochodzących z procesów technologicznych wytwarzania. Zjawiska współdziałania naprężeń z korozją, określane mianem korozji naprężeniowej, są przyczyną powstawania kruchych pęknięć w materiale. Przy eksploatacji części maszyn, konstrukcji, aparatury oraz zbiorników ciśnieniowych, pęknięcia korozyjne są szczególnie niebezpieczne. Początkowo drobne uszkodzenia powierzchniowe, trudne do zauważenia w warunkach ruchowych, w miarę postępu korozji rozprzestrzeniają się od powierzchni w głąb pracującej ścianki, co w konsekwencji powoduje wzrost i spiętrzenie naprężeń w zmniejszonym przekroju, a w ostatniej fazie najczęściej nagłe zniszczenie urządzenia.

Zarówno obserwacje poczynione w praktyce przemysłowej, jak i wyniki badań laboratoryjnych wykazały, że dla zaistnienia pęknięć korozyjnych konieczne jest współdziałanie z korozją - naprężeń statycznych rozciągających. Imre naprężenia statyczne, wykazują na ogół mniejszy wpływ na powstanie tego rodzaju uszkodzeń, a nawet mogą przeciwdziałać ich powstaniu jak np. w przypadku występowania naprężeń ściskających. Osobnym zagadnieniem są uszkodzenia, związane z korozją zmęczeniową, a spowodowane współdziałaniem naprężeń cyklicznie - zmiennych z czynnikami korozyjnymi.

Badania przebiegu korozji naprężeniowej i warunków powstania pęknięć korozyjnych prowadzone są od szeregu lat, czego wyrazem są liczne publikacje oraz międzynarodowe konferencje poświęcone tym problemom. Różnorodność i wielostronność zjawisk związanych z procesem pęknięcia korozyjnego powoduje, że próby ich wyjaśnienia są ciągle jeszcze przedmiotem licznych, niekiedy kontrowersyjnych polemik, poglądów i tez.

2. Pękanie korozyjne - dotychczasowy stan zagadnienia

2.1. Pękanie korozyjne różnych stopów

Niemal wszystkie metale i stopy przemysłowe wykazują mniejszą lub większą skłonność do pęknięcia korozyjnego. Jak już wspomniano, pękanie to ma charakter zniszczenia kruchego i może występować nawet w materiałach o wysokich własnościach plastycznych.

Miejsce występowania, intensywność i sposób rozprzestrzeniania się pęknięć w materiale, jak również inne zjawiska związane z zaistnieniem korozji naprężeniowej, są spowodowane szeregiem czynników, uzależnionych zarówno od materiału podlegającego niszczeniu, jak również od ośrodka korozyjnego.

Rozpatrując zagadnienia związane z materiałem ulegającym pękaniu korozyjnemu, istotny wpływ na przebieg tego rodzaju zjawisk mają warunki metalurgicznego otrzymywania metalu względnie stopu, jego skład chemiczny, struktura, wielkość przyłożonych zewnętrznych oraz istniejących w nim wewnętrznych naprężeń. Odnośnie czynnika korozyjnego współdziałającego w procesie powstawania pęknięć, podstawowe znaczenie ma rodzaj, stężenie i warunki termodynamicznego działania czynnika. Uszkodzenia wywołane korozją naprężeniową mogą mieć zarówno charakter pęknięć międzyziarnistych, co jest najczęściej spotykane, jak również śródziarnistych względnie mieszanych.

Na ogół w określonych stopach przemysłowych, występuje skłonność do powstania typowego dla tych materiałów charakteru pęknięć. Na przykład stale nisko i średniowęglowe podlegają w zasadzie pęknięciom międzyziarnistym [1]. Niekiedy jednak w przypadku działania korozji naprężeniowej w ośrodkach zawierających siarkowodór, mogą wystąpić w tych stalach również pęknięcia śródziarniste [2] i [3].

Stopy Al-Cu oraz Al-Mg pękają najczęściej po granicach ziarn [4] natomiast w stopach magnezu, stalach kwasoodpornych 18-8 oraz mosiądzach beta, obserwuje się przeważnie pęknięcia korozyjne, śródziarniste.

Według L. Grafa [5], stopy których osnową są ziarna o budowie krystalicznej regularnej oraz heksagonalnej wypełnionej, wykazują na ogół skłonność do pęknięć śródziarnistych.

2.2. Zarodkowanie i rozprzestrzenianie się pęknięć

Mechanizm zarodkowania i rozprzestrzeniania się pęknięć międzyziarnistych jest najczęściej interpretowany na podstawie elektrochemicznej teorii korozji, przy uwzględnieniu współdziałających czynników mechanicznych.

P3n/221/65

J.J.Harwood [9] przyjmując za podstawę teorię elektrokorozyjnego niszczenia metali wg E.H.Dixa i jego współpracowników [6], przedstawił mechanizm powstawania i rozprzestrzeniania się pęknięć według następującego przebiegu:

Pierwszym zaczątkiem pęknięcia korozyjnego na powierzchni metalu jest utworzenie się wżery korozyjnej, w wyniku elektrochemicznego oddziaływania ośrodka korozyjnego na metal. Naprężenia statyczne rozciągające działające równocześnie na materiał, ulegają miejscowemu spiętrzeniu w strefie utworzenia się wżery, przy czym spiętrzenie to jest tym większe, im mniejszy jest promień zakończenia wierzchołka wżery. Według danych E.Orowana [10] oraz innych autorów, tego rodzaju miejscowa koncentracja naprężeń może osiągnąć znaczne wielkości, w zakresie do 3-krotnej wartości R_{pl} materiału.

Przy wystarczająco wysokim wzroście naprężeń u wierzchołka wżery może wystąpić miejscowe plastyczne odkształcenie metalu, a nawet jego pęknięcie [11, 12]. Częściowym potwierdzeniem tej tezy jest film wykonany przez D.K.Priesta, F.H.Bocka i M.G.Fontana [13], który ujawnił, że rozprzestrzenianie się pęknięć korozyjnych w stopach Mg-Al poprzedza zawsze fala miejscowego odkształcenia plastycznego.

Ilustracją takiego procesu zarodkowania pęknięć korozyjnych jest rys. 1, podany za N.D.Tomaszowem [14].

Odształcenie plastyczne oraz ewentualnie pierwsze pęknięcie korozyjne zaistniałe w strefie zakończenia wżery korozyjnej, powoduje również uszkodzenie w tej strefie warstewki pasywnej, wytworzonej na wewnętrznej powierzchni wżery, w wyniku procesów elektrokorozyjnych.

Naruszenie ciągłości takiej warstewki, wywołuje miejscowe odsłonięcie aktywnej powierzchni metalu, uintensywnienie procesu elektrokorozyjnego u wierzchołka wżery względnie powstałego już drobnego pęknięcia, co w konsekwencji staje się przyczyną dalszego pogłębienia i poszerzenia istniejącego uszkodzenia.

Specyficzne różnice budowy krystalograficznej granic ziarn, procesy wydzieleniowe w tych miejscach oraz obecność nawet minimalnych ilości domieszek powierzchniowo aktywnych, stwarza odmienny stan energetyczny granic w stosunku do osnowy ziarn [1, 6, 7, 8].

Uprzywilejowanym przeto miejscem dla zapoczątkowania wżer korozyjnych na powierzchni metalu, a później rozprzestrzeniania się pęknięć w głąb - są granice ziarn, charakteryzujące się szczególnie wysoką energią powierzchniową, a przez to spełniające w stosunku do samych ziarn rolę anod w układzie ogniwa elektrokorozyjnego [15].

Według F.A.Championa [16] warstewka pasywna utworzona w procesie korozyjnym na powierzchni metalu wykazuje w strefie granic ziarn mniejszą odporność na mechaniczne uszkodzenia powstałe np. w wyniku zjawisk cieplnych, co stwarza dodatkowe uaktywnione warunki zaistnienia korozji elektrochemicznej na granicach ziarn.

Zgodnie z badaniami F.A.Championa [16], E.L.Jonesa [17] oraz innych autorów, w przebiegu powstawania pęknięć korozyjnych można rozróżnić trzy charakterystyczne fazy tego zjawiska.

Pierwsza z nich, to okres inkubacyjny tworzenia się wżery i zaczątku pęknięcia. Następną fazą charakteryzuje się stopniowym, na ogół powolnym rozprzestrzenianiem się pęknięć. Ostatnia faza pęknięcia ujawnia się lawinowym niszczeniem materiału wzdłuż jednej, najintensywniej rozrastającej się szczeliny. Jest ona wynikiem coraz większego miejscowego spiętrzenia się naprężeń rozciągających i rozrastania się głównego pęknięcia korozyjnego kosztem innych, których wzrost ulega zahamowaniu.

Rozprzestrzenianie się korozyjnych pęknięć według podanego schematu jest możliwe tylko wówczas, gdy szybkość miejscowego niszczenia warstewki pasywnej jest większa aniżeli prędkość jej regeneracji. Ponadto konieczna jest odpowiednia wielkość naprężeń rozciągających oraz ich znaczne spiętrzenie w miejscu powstania wżery korozyjnej.

2.3. Wielkość naprężeń w procesie pęknięcia korozyjnego

Zagadnienie wielkości przyłożonego naprężenia i jego wpływ na przebieg powstania pęknięć korozyjnych jest ciągle przedmiotem licznych dyskusji. Na ogół uważa się [18,19,20] że dopiero naprężenia w zakresie i powyżej granicy plastyczności materiału wywołują uintensywniony przebieg pęknięcia korozyjnego.

W badaniach M.Śmiałowskiego [21] wykazano jednak, że stal niskowęglowa, poddana korozji naprężeniowej w 50% wrzącym roztworze azotanu amonowego ulegała pękaniu przy naprężeniach w zakresie $\sigma = 0,3x R_T$, a więc znacznie poniżej granicy R_{pl} jeśli przyjąć zgodnie z wartościami ustalonymi w praktyce, że stosunek R_{pl} do R_T wyraża się wielkością $0,5 \pm 0,9$.

Badania szeregu autorów [22,23] ujawniły istnienie określonych minimalnych wielkości naprężeń dla różnych materiałów, poniżej i w zakresie których stosowane naprężenia, nie wywo-

żują pęknięcia korozyjnego. Jednakże T.P.Hoar i J.G.Hines [24] w przeprowadzonych obserwacjach stali kwasoodpornych, celem ustalenia wpływu wielkości przyłożonych naprężeń na czas ich pęknięcia, nie stwierdzili takich zależności. Określone obniżenie naprężeń przyłożonych powoduje wg przypuszczeń tych autorów tylko odpowiednie zwiększenie czasu, do momentu pęknięcia materiału.

Dyskusyjny jest również przebieg graficznej zależności między czasem pęknięcia, a wielkością przyłożonego naprężenia. Na ogół podaje się prostoliniową zależność tych dwóch zmiennych parametrów, wyznaczonych w układzie podwójnej skali logarytmowej [25], nie mniej jednak ujawniono również pewne odchylenia od takiego prostoliniowego przebiegu [26] rys.2 i 3.

2.4. Wpływ ośrodka korozyjnego na rodzaj i charakter pęknięcia

Istotnym czynnikiem wpływającym na zaistnienie zjawiska pęknięcia korozyjnego jest ośrodek korozyjny i określone parametry jego oddziaływania.

Przeprowadzone odpowiednie próby laboratoryjne dobitnie wykazały, że izolacja powierzchni metalu poddanego naprężeniom rozciągającym od wpływu czynnika korozyjnego, uniemożliwia pojawienie i rozprzestrzenianie się pęknięć korozyjnych [17,18].

Zaistnienie wżer korozyjnych możliwe jest tylko wówczas, gdy na powierzchni metalu zachodzi elektrochemiczny proces korozyjny, przy czym rodzaj ośrodka ma istotny wpływ na powstanie pęknięć i sposób ich rozprzestrzeniania się w materiale.

W przeprowadzonych przez L.Grafa [27] badaniach stopów miedzi i srebra ujawniono np., że czynniki korozyjne słabo utleniające, wywołują pęknięcia międzykrystaliczne, natomiast ośrodki silnie utleniające, wpływają na powstanie pęknięć śródziarnistych obok międzyziarnistych.

Podobne wyniki, zmiany charakteru pęknięć korozyjnych w określonych stopach na skutek zmiany ośrodka uzyskali W.M.Nikiforowa, A.W.Riabczenkow i N.A.Reszетка [28]. W szczególności pęknięcia korozyjne w próbkach stali kotłowych-austenitycznych, w wodzie były śródziarniste, natomiast pęknięcia tych stali w roztworze siarkowodoru - międzykrystaliczne względnie mieszane.

Inne badania przeprowadzone przez R.B.Mearsa, R.H.Browna oraz E.H.Dixa [6] wykazały, że pęknięcie stopu magnezu (MA3)

w roztworze o składzie 20 g/l $K_2Cr_2O_7$ + 35 g/l NaCl wykazującym pH = 5,0 miało charakter pęknięć międzyziarnistych i po granicach płaszczyzn poślizgu, natomiast w roztworze 20 g/l K_2CrO_4 + 35 g/l NaCl o wielkości pH = 8,1, na ogół charakteryzowały się przebiegiem śródziarnistym. Zmianę charakteru pęknięć autorzy ci przypisują głównie zmianie wielkości pH roztworu. Jednakże obserwacje te nie pokrywają się z wynikami otrzymanymi przez D.K. Priesta [13] i innych, którzy stwierdzili, że w roztworze 20 g/l K_2CrO_4 + 35 g/l NaCl charakter powstających pęknięć zależał od wielkości ziarn i rodzaju przeprowadzonej uprzednio obróbki cieplnej materiału, a nie od wielkości pH ośrodka, którego wielkość zmieniano przez dodawanie do roztworu HCl względnie NaOH, nie stwierdzając przy tym wpływu tego czynnika na charakter pęknięć.

Niszczące działanie korozji naprężeniowej przypisywane jest niekiedy zjawiskom związanym z adsorpcyjno-rozkliniującym wpływem aktywnych czynników ośrodka. Zmniejszenie sił międzycząsteczkowych na powierzchni metalu, w wyniku adsorpcji atomów otaczającego ośrodka powoduje przy współdziałaniu przyłożonych naprężeń rozciągających, łatwiejsze utworzenie się wżer i pęknięć korozyjnych na powierzchni. Adsorbowana substancja, przenikając do szczeliny pęknięcia w wyniku zjawisk kapilarnych i współdziałając z naprężeniami, może spowodować dalsze powiększenie się pęknięcia [29].

2.5. Pekanie korozyjne stali niskowęglowych w azotanach

Stale niskowęglowe o zawartości do 0,3% C ze względu na swoje cenne własności technologiczne, w szczególności przydatność do przeróbki plastycznej i spawania, są szeroko stosowane w budowie konstrukcji i aparatury przemysłowej, mimo że ich odporność na działanie czynników korozyjnych jest niewystarczająca.

Własności stali węglowych, mechaniczne jak i technologiczne zależą zarówno od składu chemicznego stali, głównie zawartości węgla, jak również od struktury uzyskanej w wyniku przeprowadzonych zabiegów technologicznych, łącznie z obróbką cieplną.

Zawartość procentowa węgla oraz domieszek pochodzących z procesów metalurgicznych wytwarzania stali, w szczególności % Mn, Si, P i S, jest określana w konwencjonalnych analizach chemicznych, a wpływ tych składników na własności stali jest na ogół znany. Nie jest natomiast sprawdzana za-

wartość azotu, tlenu i wodoru, które to składniki wykazują bardzo istotny, niestety jeszcze nie wyjaśniony całkowicie wpływ na zachowanie się stali w warunkach pracy, zwłaszcza przy współdziałaniu czynników korozyjnych.

Stale niskowęglowe na przykład, otrzymane z procesów korwertorowych, nieuspokojone, zawierające 0,03 \pm 0,1% C oraz znaczne ilości azotu i tlenu wykazują wyraźnie podwyższoną wrażliwość na międzyziarniste pękanie korozyjne, w porównaniu do stali o podobnych zawartościach węgla, uspokoionych, otrzymanych w procesach martenowskich i elektrycznych. Związane to jest najprawdopodobniej z procesami wydzieleniowymi faz trzeciorzędowych (azotków, węglików) na granicach ziarn ferrytu i uaktywnieniem tych stref, przy czym z reguły wydzielienia spełniają funkcję katod w układzie elektrokorozyjnego ogniwa.

Obniżenie procentowej zawartości węgla w stali do ilości odpowiadającej jego maksymalnej rozpuszczalności w żelazie alfa, uzyskane np. przez wyżarzanie stali w wilgotnym wodorze (który to zabieg powoduje również odazotowanie stali) sprzyja na ogół uodpornieniu stali na korozję naprężeniową w roztworach azotanów [7].

Stale niskowęglowe, o zawartości powyżej 0,2% C, uspokoione i niestarzejące się, wykazują zwiększoną odporność na korozyjne pękanie [19]. Takie stale poddane jednak znacznym naprężeniom, zwłaszcza powyżej granicy plastyczności R_{p1} , ulegają również intensywnemu pękaniu korozyjnemu [18, 30]^{pl}.

Przeprowadzone próby korozji naprężeniowej [31] dla stali uspokoionej, o zawartości 0,24% C posiadającej granicę plastyczności $R_{p1} = 30,5 \text{ kg/mm}^2$ wykazały, że próbki (wykonane z odpowiednim nacięciem koncentratorom naprężeń) poddane naprężeniom rozciągającym $\sigma = 32,6 \text{ kg/mm}^2$, w 50% roztworze NH_4NO_3 , w temperaturze 85°C uległy urwaniu w czasie 350 godzin, zaś przy naprężeniach $\sigma = 39,4 \text{ kg/mm}^2$, pękały w tych samych warunkach korozyjnych w zakresie do 20 godzin - rys. 4.

Większą odporność na pękanie korozyjne można uzyskać przez zastosowanie stali z dodatkami stopowymi, w szczególności z Al, Ti, Mo i Cr, tworzącymi z węglem i azotem związki nierozpuszczalne, względnie trudno rozpuszczalne w żelazie alfa i gamma [18]. Zapobiega to przy określonych zabiegach technologicznych np. przeróbce plastycznej, spawaniu i obróbce cieplnej procesom wydzieleniowym, zwłaszcza na granicach ziarn, a przez to w warunkach pracy wpływa na mniejszą skłonność do pęknięcia korozyjnego.

Według danych E. Herzoga [18] stale o zawartości 0,1% C; 2,4% Cr oraz powyżej 0,8% Al, poddane odpowiednim zabiegom cieplnym, charakteryzują się wysoką odpornością na pęknięcia korozyjne.

Podobnie W. Rädcker [32] uzyskał po wyżarzeniu stali o zawartości 0,19% C oraz 0,053% Al, wysoką odporność na korozję naprężeniową w 64% roztworze mieszaniny azotanów - amonowego i wapnia.

Czynnikiem, który w istotny sposób wpływa na zachowanie się stali węglowej w warunkach korozji naprężeniowej w azotach jest jej struktura, otrzymana w wyniku celowych, względnie przypadkowych zabiegów obróbki cieplnej. Wszystkie zabiegi obróbki cieplnej wywołujące rozrost ziarn, zwiększają skłonność stali do pęknięć korozyjnych [19]. Również wyżarzanie zmiękczające, zwłaszcza długotrwałe, a wywołujące sferoidyzację perlitu i koagulację cementytu na granicach ziarn, powoduje znaczne zmniejszenie odporności korozyjnej stali [33], związane z elektrokorozyjnym naaktywnieniem granic.

Szczególnie duże uwrażliwienie stali na pękanie korozyjne, wywołuje jej zahartowanie. Potwierdzeniem tego są wyniki E. Herzoga [18], E. Hondremonta [19] i M. Śmiałowskiego [34] wykazujące, że stale uspokojone i niestarzejące się, posiadają na ogół w stanie wyżarzonym znaczną odporność na pękanie, ujawniają po hartowaniu wyraźne jej obniżenie. Związane to jest najprawdopodobniej z obecnością mikropęknięć hartowniczych oraz wysokich naprężeń wewnętrznych w stali, wywołanych szybkim oziębianiem. Ten stan stali szczególnie sprzyja tworzeniu się zaczątków pęknięć korozyjnych i koncentracji naprężeń w tych miejscach.

Obniżoną odporność na pękanie, wywołaną zahartowaniem stali uspokojonej o zawartości 0,11% C usunięto przez następną odpuszczanie [34], przy czym maksymalny wzrost odporności uzyskano po odpuszczeniu w temperaturze ok. 450°C. Dalsze podwyższenie temperatury odpuszczania tej stali, nie tylko nie spowodowało zwiększenia odporności, lecz bardzo znacznie ją obniżyło. Związane to jest prawdopodobnie z zaniknięciem koherencji wydzieleni węglików i osnowy oraz zmniejszeniem ich dyspersji, ponadto interesownymi procesami dyfuzyjnymi i koagulacją cementytu na granicach ziarn. Podobnie jak w innych stopach, znaczny wpływ na przebieg i czas pęknięcia stali wywiera ośrodek korozyjny i warunki jego działania.

Szczególnie wrażliwe na pękanie korozyjne są stale węglowe poddane korozji naprężeniowej w roztworach azotanu amonowego, wapnia oraz ich mieszaninach.

Badania prowadzone przez E. Herzoga [18] na próbkach stali niskowęglowej, uspokojonej Al, poddanych naprężeniom przez zgięcie wykazały, że w roztworze 60% NH_4NO_3 o temperaturze 100°C = pęknięcia występują już po 37 godzinach, w 60% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ w tej samej temperaturze po 93 godzinach, a w 60% NaNO_3 dopiero po 410 godzinach.

Duża aktywność azotanu amonowego obserwowana w zjawiskach korozji naprężeniowej stali niskowęglowych i innych, tłumaczona jest aktywnym udziałem w procesie elektrokorozyjnym zarówno anionu NO_3^- jak i kationu NH_4^+ [35]. Pierwszy z nich umożliwia proces katodowy przy braku tlenu w roztworze, drugi ułatwia przejście jonu Fe^{2+} do roztworu. Przeprowadzone badania korozyjne [36], celem ustalenia wpływu wielkości pH = 5n roztworu azotanu amonowego w temperaturze 95°C na czas pęknięcia drutów stali miękkiej, wykazały najniższą odporność stali przy wartościach pH w zakresie 3 ÷ 7; wielkość pH zmieniano przez dodawanie kwasu azotowego względnie amoniaku.

Ogólnie przypuszcza się, że czynniki sprzyjające pasywacji powierzchniowej stali (żelaza) mogą wywołać uaktywnienie procesu pęknięcia korozyjnego wzdłuż granic ziarn, natomiast są inhibitorami korozji ogólnej = powierzchniowej. Granice ziarn posiadają mniejszą skłonność do trwałej pasywacji w stosunku do samych ziarn, a uszkodzenie utworzonych warstewek w tych strefach następuje szybciej. Stwarza to stan uaktywnionych procesów elektrokorozyjnych w tych miejscach i skłonność stali do pęknięcia korozyjnego wzdłuż granic ziarn.

Wprowadzenie do roztworów azotanów nieznacznych ilości domieszek pasywujących jak: KMnO_4 , NaNO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ uaktywnia proces pęknięcia korozyjnego w wyniku zaistnienia omówionych już zjawisk różnej pasywacji ziarn i ich granic [37]. Również istotny wpływ na przebieg i czas pęknięcia korozyjnego wykazuje temperatura ośrodka korozyjnego. Badania przeprowadzone przez Rädekera [32] dla stali martenowskiej o zawartości 0,14% C, w roztworze 60% azotanu przy naprężeniach $\sigma = 39 \text{ kg/mm}^2$ wykazały, że ze wzrostem temperatury czas pęknięcia był coraz krótszy, a w układzie podwójnej skali logarytmowej zależność jest prostoliniowa - rys. 5. Obserwacje te zostały na ogół potwierdzone przez innych autorów, jednak i to zagadnienie znacznie komplikuje się przy uwzględnieniu aktywnego oddziaływania tlenu rozpuszczonego w roztworach korozyjnych. Zmniejszanie się jego ilości ze wzrostem temperatury roztworu, zmienia przebieg pęknięcia korozyjnego i prostoliniową zależność.

2.6. Zarodkowanie pęknięć wewnętrznych w odkształcanym metalu

Wytrzymałość metali i stopów otrzymana w próbach laboratoryjnych jest od $10 \div 1000$ -krotnie niższa, aniżeli wytrzymałość teoretyczna wyznaczona z wielkości sił wiązania metalicznego.

Uzyskano wprawdzie potwierdzenie obliczeń teoretycznych w próbach przeprowadzanych na kryształach niciowych o niemal idealnej budowie krystalicznej, uzyskując bardzo wysokie wytrzymałości zbliżone do teoretycznie wyznaczonych, jednak zwykle próby mechaniczne metali i stopów i innych ciał krystalicznych, dają wartości niewspółmiernie niższe.

Częściowo niezgodności te wyjaśniła opracowana dla ciał szklistych teoria Griffitha [38], uzasadniająca obniżoną wytrzymałość ciał stałych obecnością w nich mikropeknięć. U ich wierzchołków następuje znaczne spiętrzenie działających na materiał naprężeń, przy czym wielkość spiętrzenia może osiągnąć wartość wytrzymałości wyznaczonej teoretycznie, co uzasadniałoby również dalsze rozprzestrzenianie się pęknięć. Teoria Griffitha nie wyjaśnia jednak przyczyny zaistnienia tych mikropeknięć jak również nie uwzględnia faktu, że w materiałach plastycznych taka miejscowa koncentracja naprężeń, wywołać może zjawisko płynięcia (odkształcenia plastycznego) metalu i odpowiednią relaksację naprężeń.

Przebieg odkształcenia plastycznego i jego warunki powstania, ujawniają również istotne różnice między rozważaniami teoretycznymi i wynikami praktycznymi.

Mechanizm odkształcenia plastycznego przez analogię do ruchu laminarnego cieczy przedstawiany jest jako przemieszczanie się określonych części kryształu wzdłuż najbardziej uprzywilejowanych płaszczyzn poślizgu, co ujawnia się metalograficznie utworzeniem się tzw. pasm poślizgu. Poślizg zachodzi wówczas, gdy naprężenia styczne działające w danej płaszczyźnie lub określonym kierunku osiągną odpowiednią wielkość krytyczną.

Zakładając doskonałość struktury kryształu i sztywność przesunięcia płaszczyzn atomowych-Cottrell [39] po różnych założeniach i uproszczeniach, określa wielkość naprężenia stycznego wg wzoru:

$$\tau = \frac{1}{30} G$$

gdzie G jest modułem sprężystości poprzecznej, wynoszącym dla metali ok. $10^3 \div 10^4$ kg/mm^2 .

Obliczane wg podanej zależności naprężenia styczne, wielokrotnie przewyższają jednak wartości rzeczywistego naprężenia, potrzebnego do wywołania odkształcenia plastycznego.

Również zagadnienie określenia wielkości odkształceń sprężystych w metalach ocenianych wg rozważań teoretycznych w zakresie $11\pm 20\%$ [39], w praktyce nie osiągają nawet wielkości 0,5%, przechodząc w odkształcenia plastyczne.

Dla uniknięcia tych niezgodności, między rozważaniami teoretycznymi a wynikami praktycznymi, trzeba było zaniechać interpretacji omawianych zjawisk na przykładzie kryształów idealnych i uwzględnić zgodnie z rzeczywistością obecność wad budowy wewnętrznej ciał krystalicznych, a w szczególności metali i stopów.

Wady te wywołane głównie warunkami krystalizacji metali i zabiegami technologicznymi w stanie stałym, w zależności od wymiaru określane są jako:

a) punktowe jak np. nieobsadzone węzły siatek krystalograficznych (wakansy), niewłaściwie obsadzone przestrzenie międzywęzłowe (interstytucje) względnie ich kombinacje;

b) liniowe, których rozmiar jest mały tylko w dwóch kierunkach, określane jako tzw. dyslokacje,

c) płaszczyznowe jak np. granice ziarn, powierzchnie kryształów, wadliwe sekwensy płaszczyzn sieciowych;

d) przestrzenne, trójwymiarowe jak pory, wtrącenia.

Podstawowe i najbardziej istotne znaczenie dla wyjaśnienia rzeczywistej budowy metali i ich własności mają wady liniowe - dyslokacje. Charakteryzują one niedoskonałości budowy wewnętrznej kryształu na długości płaszczyzn sieciowych, ujawniając się m.in. jako realne przerwy, wynikające np. z liniowego nagromadzenia się wakansów. Frank i Read [40] założyli istnienie w metalach licznych naturalnych źródeł powstania takich defektów sieci, z których każde ma nieograniczone możliwości wyzwolania pętli dyslokacji, rozprzestrzeniających się pierścieniowo. Dyslokacje mogą przemieszczać się pod działaniem nawet nieznacznych naprężeń zewnętrznych, względnie w wyniku zjawisk związanych z procesami dyfuzyjnymi.

Naturalnym czynnikiem utrudniającym ruch dyslokacji są granice ziarn i podziarn, wytworzone pasma poślizgu oraz zawartości niewielkich ilości pierwiastków interstytucyjnych np. C, N, H.

Pierwiastki te mogą formować tzw. "atmosferę" Cottrella wokół dyslokacji, utrudniając jej przemieszczanie. Wyswo-

dzenie dyslokacji z takiej atmosfery wymaga zwiększenia naprężeń, co może ujawnić się wystąpieniem górnej granicy plastyczności np. w czasie rozciągania, natomiast po wyswobodzeniu z "atmosfery" Cottrella dyslokacja przemieszcza się pod działaniem niższych już naprężeń, ujawniając na wykresie dolną granicę plastyczności [41] - rys.6.

Na granicy ziarn względnie u zbiegu dwu kierunków przemieszczania, dyslokacje ulegają spiętrzeniu i koalescencji, co warunkuje powstanie mikropęknięcia, od którego w myśl założeń Graffitha następuje stopniowe niszczenie materiału rys.7. Schemat przemieszczania się dwu różnoimiennych dyslokacji z utworzeniem się liniowego rzędu wakansów, który może być zaczątkiem takiego mikropęknięcia wyjaśnia ponadto rysunek 8 [42].

J.A.Oding i W.S.Iwanowa [43] rozpatrując zagadnienia związane z procesem pęcznienia metali, poczynili szereg założeń istotnych dla wyjaśnienia procesu zniszczenia metali. Według rozważań tych autorów ilość wakansów istniejących w metalu jest niewystarczająca dla masowego utworzenia się szczelin. Nowe wakansy powstają w czasie pracy metali w wyniku jego odkształcenia, przez wzajemne oddziaływanie między dyslokacjami i przez ruch dyslokacji. Utworzone mikroszczeliny w strefie skupień wakansów, powodują w metalu rozciągającym spiętrzenie naprężeń w miejscu ich zakończenia, przy czym największe odkształcenie zaistnieje przy ostrym zakończeniu szczeliny, przy którym na skutek spiętrzenia, naprężenia rozciągające są największe. W tym też miejscu powstanie i ruchliwość dyslokacji, a więc możliwość tworzenia się nowych wakansów będzie najintensywniejsza, co z kolei powodować będzie dalsze rozszerzanie się szczeliny pęknięcia, aż do zniszczenia metalu.

2.7. Podsumowanie i uwagi

Ze względu na zakres niniejszej pracy przedstawiono tylko niektóre wyniki badań korozyjnych, z uwzględnieniem problemów pęknięcia stali niskowęglowych w roztworach azotanów.

Przytoczone dane mimo że nie są kompletne, dobitnie ilustrują wielostronność problematyki tego rodzaju korozji oraz ujawniają trudności jednoznacznego wyjaśnienia zjawisk, obserwowanych przez poszczególnych autorów. Omówiony już uprzednio mechanizm powstawania i rozprzestrzeniania się pęknięć korozyjnych wg J.J.Harwooda [9], opracowany na podstawie elektrochemicznej teorii E.H.Dixa [44] i współpracow-

ników [6] jest na ogół uznawany przez większość autorów i logicznie najbardziej przekonujący. Jednak i w tym zakresie ujawniają się różnice poglądów, zwłaszcza odnośnie istotnego wpływu poszczególnych czynników na przebieg pękania.

Powstanie wżer i szczelin korozyjnych w stopach wielofazowych w wyniku wyłącznego działania korozji elektrochemicznej jest zjawiskiem powszechnie obserwowanym i stwierdzonym. Przyłożone naprężenia rozciągające w miejscu utworzenia się wżer ulegają spiętrzeniu, co z kolei jak już uprzednio wyjaśniono, spowodować może rozwarcie się wżer i odsłonięcie nowych aktywnych części metalu, a tym samym uintensywnienie procesu korozyjnego. W sprzyjających warunkach, naprężenia rozciągające mogą również współdziałać w wydzielaniu się nowych faz strukturalnych (wydzielen) z przesyconych roztworów stałych, szczególnie w stopach metali nieżelaznych i przez to również uaktywniać proces pękania [45]. Występujące wydzielania, zwłaszcza na granicach ziarn spełniają podobnie jak same ziarna, funkcję katod w ogniwie elektrokorozyjnym w stosunku do anodowych granic ziarn, wzdłuż których najczęściej rozprzestrzeniają się pęknięcia. Niekiedy dopiero miejscowe mechaniczne uszkodzenie warstewki pasywnej, utworzonej na powierzchni metalu w wyniku ogólnej korozji równomiernej, może zapoczątkować powstanie aktywnego ogniwa elektrokorozyjnego i utworzenie się wżery [46].

Według przypuszczeń F. Keatinga [47] utworzona w procesie elektrokorozyjnym wżera rozprzestrzenia się najczęściej w postaci pęknięcia, wyłącznie na skutek mechanicznego działania naprężeń rozciągających, spiętrzonych u wierzchołka wżery do wielkości, odpowiadającej wytrzymałości materiału na rozciąganie. Mechaniczne pęknięcie metalu w tych warunkach, może ulec zahamowaniu dopiero przy niesprzyjającym usytuowaniu granicy ziarn w stosunku do kierunku rozprzestrzeniania się pęknięcia, ponadto w wyniku miejscowego zmniejszenia naprężeń lub wreszcie, przy zablokowaniu pęknięcia przez wtrącenia niemetaliczne, odpowiedniej wielkości i określonego rodzaju. Ośrodek korozyjny przenikając do dna pęknięcia spowodować może zapoczątkowanie nowej szczeliny (wżery) korozyjnej, o innym ukierunkowaniu aniżeli dotychczasowe, a skutkiem takich kilkakrotnych zmian występuje tak charakterystyczny dla tego rodzaju korozji naprężeniowej, wielokierunkowy przebieg pęknięć.

Przedstawione uogólnione tezy odnośnie mechanizmu pękania korozyjnego stopów metali nie pozwalają na wyjaśnienie wszystkich zjawisk tego rodzaju zniszczeń. Dotyczy to szczególnie warunków powstawania pęknięć w metalach czystych, w stopach

jednofazowych, a przede wszystkim pęknięć śródziarnistych, które nie znalazły dotychczas właściwego naświetlenia w piśmiennictwie.

Celowym jest jeszcze krótkie omówienie technicznych warunków prowadzenia badań laboratoryjnych. Stosowane często w próbach korozyjnych sprężyste odkształcanie próbek przez ich zgięcie względnie zamocowanie w odpowiednich uchwytych śrubowych czy sprężynowych dla otrzymania wymaganego stanu naprężeń, stwarza najczęściej nieustalone ściśle warunki prób. Wyznaczenie w takich warunkach wielkości, a nawet niekiedy rodzaju przyłożonych naprężeń - jest dość problematyczne, szczególnie jeśli uwzględni się możliwość zaistnienia trudnej do sprawdzenia, zmiany naprężeń już w czasie prowadzenia prób, w wyniku np. odkształceń plastycznych, zachodzących w próbce lub elemencie mocującym. Nismały wpływ na przebieg i wyniki badań korozyjnych mają warunki oddziaływania czynnika korozyjnego na badany materiał, szczególnie w przypadku stosowania roztworów płynnych. Najczęściej w tego rodzaju badaniach stosuje się stałe lub okresowe zanurzenie próbek w nieruchomym względnie przepływającym czynniku korozyjnym. Najbardziej aktywne oddziaływanie takich ośrodków jak wykazały obserwacje uzyskuje się jednak przez ich rozpylenie na mgłę w przestrzeni, w której umieszczono badane próbki. Ten też sposób oddziaływania roztworu azotanu amonowego na próbki stali węglowej zastosowano w niniejszej pracy.

3. Badania własne

3.1. Cel i zakres pracy - teza robocza

Celem niniejszej pracy jest próba własnego naświetlenia i określenia mechanizmu zarodkowania oraz przebiegu pęknięć korozyjnych w stali niskowęglowej, ustalenie zależności czasu pęknięcia próbek od wielkości przyłożonych naprężeń oraz analiza zmian strukturalnych wywołanych korozją naprężeniową.

Zaprojektowano i wykonano urządzenie dźwigniowe, umożliwiające uzyskanie w próbkach jednoosiowego stanu naprężeń, z możliwością prowadzenia równoczesnej obserwacji porównawczej na kilkunastu próbkach, znajdujących się w identycznych warunkach korozyjnych.

Początkowo przewidziano przeprowadzenie badań tylko na stali węglowej nieuspokojonej, drobno- i gruboziarnistej o

zawartości 0,14% C. Zaobserwowane w tych badaniach zjawisko wzrostu odporności tej stali na pękanie korozyjne przy zastosowaniu naprężeń nieznacznie wyższych od granicy sprężystości $R_{sp} C,01$, uwarunkowało konieczność sprawdzenia tych obserwacji na innych stalach. Rozszerzono przeto badania na żelazo "Armco" i stal 0,28% C.

Wyniki wstępnych badań korozyjnych uzyskane dla stali 0,14% C pozwoliły na sformułowanie tezy roboczej, że określony stan odkształcenia plastycznego stali, wywołany działaniem określonej wielkości naprężeń - powoduje wzrost jej odporności na pękanie. Teza ta w przebiegu dalszych badań znalazła całkowite potwierdzenie.

Dla uzyskania najbardziej aktywnych warunków przebiegu korozji naprężeniowej oraz wyeliminowania względnie zmniejszenia oddziaływania czynników wtórnych, jakie mogłyby zaistnieć przy zbyt długo trwających procesach korozyjnych, dokonano odpowiedniego doboru aktywnego ośrodka korozyjnego i parametrów jego działania. Omówiono je w następnym rozdziale.

3.2. Materiał, przygotowanie i warunki prób korozyjnych

Badania korozyjne przeprowadzono na trzech gatunkach stali węglowej a w szczególności:

a) martenowskiej stali węglowej, zwykłej jakości nieuspokojonej, o zawartości ok. 0,14% C, dostarczonej w postaci prętów walcowanych na gorąco, w stanie nieobrobionym cieplnie;

b) martenowskiego żelaza "Armco" dostarczonego w postaci prętów przekutych z kęsów, poddanych następnie wyżarzeniu w atmosferze wilgotnego wodoru w temperaturze 830°C, w czasie 25 godzin, celem maksymalnego obniżenia zawartości węgla i azotu w materiale;

c) elektrycznej stali węglowej, wyższej jakości, uspokojonej Al, o zawartości ok. 0,28% C, dostarczonej w stanie nieobrobionym cieplnie, w postaci płaskowników walcowanych na gorąco.

Wyniki analizy chemicznej badanych stali podano w tablicy 1.

Część dostarczonych prętów stali 0,14% C poddano wyżarzeniu w temperaturze 1200°C w czasie 2 godzin, dla uwydatnienia zwiększonej skłonności stali do pękania korozyjnego, spowodowanej rozrostem ziarna. Ze względu na to, że długotrwałe żarzenie żelaza "Armco" w atmosferze wodoru wywołało wybitną

gruboziarnistość materiału, pewną ilość prętów poddano wyżarzaniu normalizującemu w temperaturze 920°C, przy czym zabieg ten przeprowadzono dwukrotnie^{x)}, a następnie wszystkie pręty, normalizowane i przegrzane poddano zabiegowi przesycańca z temperatury 690°C i starzenia w temperaturze 165°C, celem uzyskania wyraźnej granicy plastyczności w tym materiale.

Tablica 1

Skład chemiczny badanych stali

Lp.	Oznaczenie	%C	%Mn	%Si	%P	%S	%AL	%N ₂	%O ₂	$\frac{ml}{100grH_2}$
1	Stal 0,14	0,14	0,53	0,00	0,071	0,028	n.o.zn.	0,0049	0,019	43
2	Armco ^{x)}	0,01	0,055	0,00	0,004	0,011	n.o.zn.	ślady	0,029	485
3	Stal 0,30	0,28	0,34	0,00	0,008	0,016	0,069	0,0016	0,0085	143

x) Armco po wyżarzeniu w wilgotnym wodorze w temperaturze 830°C w czasie 25 godzin.

Próby mechaniczne badanych stali, zarówno dla stamu surowego jak i po odpowiednich zabiegach obróbki cieplnej, przeprowadzono zgodnie z Polskimi Normami, na próbkach okrągłych o średnicy pomiarowej $d_0 = 8$ mm.

Granice sprężystości $R_{sp 0,01}$ wyznaczono za pomocą tensometru Martensa, na maszynie wytrzymałościowej firmy Amsler. Twardość stali określono na przekrojach prętów i płaskowników, metodą Brinella, na aparacie firmy Hauser.

Wyniki prób mechanicznych zestawiono w tablicy 2.

Do badań korozyjnych próbki stali 0,14% C i 0,28% C wykonano o średnicy pomiarowej $d_0 = 2 \pm 0,01$ mm, zaś dla prób żelaza "Armco"^{xx)} o średnicy $d_0 = 3,2 \pm 0,01$ mm, przy czym we wszystkich próbkach długość pomiarowa odpowiadała $l_0 = 13$ mm = rys.9 i 10.

x) Pierwszy zabieg normalizowania nie dał odpowiedniego rozdrobnienia ziarna.

xx) Wyjaśnienie na stronie 24.

Tablica 2

Własności mechaniczne badanych stali

Lp.	Cznaczenie	Stan stali	$R_{r 2}$ kg/mm ²	$R_{sp 0,01}$ kg/mm ²	$R_{pl 2}$ kg/mm ²	c %	HB ^{xx}	U w a g i
1	Stal 0,14	surowy (drobnoziarn.)	46,7	31,3	35,1	70,5	130	wyniki średnie z 3 pomiarów
2	Stal 0,14	wyżarzony (gruboziarn.)	44,2	25,3	29,8	67,3	120	wyniki średnie z 3 pomiarów
3	Armco	wyżarzony (gruboziarn.)	25,4	8,44	10,2	n.ozn. x)	82	wyniki jednego pomiaru
4	Armco	normalizow. (drobnoziarn.)	26,8	9,92	12,36	n.ozn. x)	86	wyniki jednego pomiaru
5	Stal 0,28	surowy (drobnoziarn.)	47,2	36,8	38,4	52,3	150	wyniki średnie z 3 pomiarów

x) Próbki żelaza "Armco" wykazały na ogół niesymetryczne odkształcenie w miejscu utworzonej szyjki, co utrudniało wyznaczenie przekroju A_1

xx) Wyniki prób twardości dla wszystkich stali podano jako średnie z 5 pomiarów.

Zasadnicze próby korozyjne przeprowadzono na próbkach polerowanych chemicznie w odczynniku o składzie: 80 ml wody, 28 ml kwasu szczawowego, 4 ml nadtlenu wodoru (30%) w czasie 15 minut w temperaturze 35°C [48]. Otrzymano błyszczące, gładkie powierzchnie próbek z częściowo ujawnioną strukturą stali. Dla porównania, pewną ilość prób korozyjnych stali 0,14% C przeprowadzono na próbkach tylko toczonych oraz toczonych i szlifowanych papierami ściernymi o ziarnistości 0/6.

Celem wyeliminowania przypadkowych pęknięć korozyjnych, próbki w części poza długością pomiarową $l_0 = 13$ mm pokrywały na powierzchni warstwą tworzywa sztucznego (żywicy epoksydowej).

W czasie prób korozyjnych w badanych próbkach uzyskiwano żądane naprężenia rozciągające przez umocowanie ich w odpowiednich uchwytach wycechowanego urządzenia dźwigniowego, specjalnie do tych badań zaprojektowanego i wykonanego - rys. 11 i 13. Kulisty kształt części główek próbek oraz siedlisk uchwytów, umożliwiał właściwe osiowe ustawienie próbek.

W pierwszym okresie badań tj. w próbkach stali 0,14% C naprężenia uzyskiwano przez przesuwanie ciężarów wzdłuż ramion dźwigni - rys.12. Następnie do prób korozyjnych żelaza "Armco" i stali 0,28% C urządzenie dźwigniowe przebudowano w ten sposób, że ciężary przesuwane po ramionach dźwigni, zastąpiono odpowiednio wycechowanymi ciężarkami, umieszczonymi na podstawkach ciężkich pionowych, zamocowanych na końcu ramion poszczególnych dźwigni - rys.13; umożliwiała to dokładniejsze regulowanie (zmianę) obciążenia. Dokładność nastawienia określonego obciążenia zawierała się w zakresie $\pm 2\%$.

Urządzenie dźwigniowe z zamocowanymi próbkami umieszczone było w komorze korozyjnej o objętości około $0,8\text{ m}^3$, ogrzewanej elektrycznie (oporowo) - rys.14.

Temperatura prób dla wszystkich badań była stała, w zakresie $95 \pm 1^{\circ}\text{C}$, regulowana za pomocą termometru rtęciowego kontaktowego, sprzężonego z przekaźnikami i wyłącznikiem elektrycznym.

Co pół godziny, przez okres 3 minut, w komorze rozpylano 45%-owy roztwór wodny azotanu amonowego, za pomocą dyszy inżektorowej, umieszczonej w środkowej części dna komory - rys.15.

Ilość powietrza, doprowadzana do dyszy, celem rozpylenia roztworu była niezmienna i uwarunkowana stałą wydajnością sprężarki, uruchomianej odpowiednim urządzeniem zegarowym.

Zbiornik zawierający roztwór azotanu amonowego znajdował się poza komorą korozyjną w temperaturze otoczenia - rys.13.

Zasadnicze badania korozyjne prowadzono dla ilości rozpylanego roztworu ok. 5 litrów na 24 godzin, zaś dla niektórych badań porównawczych również w ilościach 8 i 10 l/24h.

3.3. Przebieg i wyniki prób korozyjnych

Początkowo badania korozyjne prowadzono na próbkach stali 0,14% C przy naprężeniach wyznaczonych w stosunku do granicy plastyczności R_{p1} . Wstępne obserwacje mikroskopowe ujawniły jednak, że niekiedy pęknięcia korozyjne powstawały nie w strefie długości pomiarowej próbek o średnicy d_0 , ale w obszarze nieznacznie zwiększonej średnicy, na przejściu od cylindrycznej części do główki - rys.16. Szczególnie występowało to przy stosowaniu naprężeń bliskich granicy plastyczności stali (ok. $0,95 R_{p1}$) wyznaczonych w stosunku do średnicy pomiarowej d_0 . Rzeczywiste naprężenia istniejące w części nieco zwiększonego przekroju próbki tzn. w miejscu powstawania pęknięć były niższe i odpowiadały na ogół wielkości naprężeń na granicy sprężystości $R_{sp0,01}$ stali. Należało przeto przepuszczać, że nieco wyższe naprężenia występujące w przekroju średnicy pomiarowej d_0 wywołują stan pewnego uodpornienia stali na pękanie korozyjne, natomiast najbardziej istotnymi dla przebiegu zjawisk pęknięcia korozyjnego są wartości σ zbliżone lub równe $R_{sp0,01}$.

W związku z tymi obserwacjami, dalsze właściwe badania korozyjne stali 0,14% C, a następnie sprawdzające dla żelaza "Armco" i stali 0,28% C prowadzono przy naprężeniach odniesionych do granicy sprężystości. Otrzymane wyniki badań omówiono jednak w kolejności począwszy od żelaza "Armco", poprzez stal 0,14% C i 0,28% C ze względu na stwierdzoną ścisłą zależność, zaobserwowanych w dalszych badaniach zjawisk zmiennej odporności korozyjnej - od wzrastającej zawartości węgla.

3.3.1. Próby korozyjne żelaza "Armco"

Próby korozyjne żelaza "Armco" przeprowadzono w warunkach omówionych już na wstępie, przy zastosowaniu naprężeń rozciągających $\sigma = (0,7 \div 1,3) R_{sp0,01}$. Średnica pomiarowa pró-

bek tego materiału wynosiła $d_0 = 3,2 \pm 0,01$ mm i była większa od średnicy próbek pozostałych stali, stosowanych w badaniach. Zwiększenie przekroju pracującego próbek żelaza "Armco", podyktowane było koniecznością zachowania podobnych wielkości obciążeń, stosowanych na dźwigni dla stali 0,14 i 0,28% C, a posiadających znacznie wyższą granicę sprężystości. Ponadto przewidywane w szerszym zakresie dla tego materiału, badania za pomocą mikroskopu elektronowego, warunkowały większą średnicę próbek, ze względu na preparatykę replik.

Wszystkie próbki żelaza "Armco" pokrywano poza długością pomiarową ochronną warstwą żywicy epoksydowej, celem wyeliminowania procesów korozyjnych zachodzących w innych strefach próbki, zwłaszcza na przejściu od części walcowej do główki.

Początkowo badania korozyjne próbek żelaza "Armco" dawały bardzo duże rozrzuty czasów pęknięcia, niekiedy w zakresie kilkuset procent. Szczegółowa analiza warunków prowadzenia prób i wyników badań pozwoliła na stwierdzenie przyczyny tego zjawiska. Ujawniono mianowicie, że poszczególne pręty dostarczonego materiału, a otrzymane przez przekucie z kęsa, wykazują dość znaczne różnice własności mechanicznych - zwłaszcza na granicy sprężystości. Zdecydowano się przeto ograniczyć próby korozyjne do jednego tylko pręta żelaza "Armco" i w związku z tym, zaistniała konieczność zmniejszenia ilości identycznych próbek dla każdego parametru - do dwóch. Uzyskano większą stabilność wyników i zmniejszenie rozrzutów w zakresie do 100% granicznych wartości. Przy wyniku wyraźnie różniącym od przeciętnych, próbę powtarzano na dodatkowej próbce.

Wyniki prób korozyjnych dla żelaza "Armco" wyżarzonego gruboziarnistego i normalizowanego - drobnoziarnistego, zestawiono w tablicy 3 i 4 oraz na rysunkach 17 i 18.

Otrzymane wyniki prób korozyjnych zwłaszcza dla próbek żelaza "Armco" gruboziarnistego ujawniają szybki spadek odporności na pęknięcie w miarę wzrostu naprężeń do granicy sprężystości $R_{sp\ 0,01}$ oraz znaczny wzrost tej odporności dla $\sigma = (1,05 \pm 1,1)R_{sp}$. Dalsze zwiększenie przyłożonych naprężeń powyżej $1,1 R_{sp}$, a nawet w żelazie "Armco" drobnoziarnistym już powyżej $1,05 R_{sp}$ powoduje stały spadek odporności korozyjnej na pęknięcie.

Tablica 3

Zależność między wielkością przyłożonego naprężenia a czasem pęknięcia próbek
 Żelazo "Armco" odwęglone, gruboziarniste

$$\sigma_0 = 3,2 \pm 0,01 \text{ mm}; R_T = 25,4 \text{ kg/mm}^2; R_{sp0,01} = 8,44 \text{ kg/mm}^2; R_{p1} = 10,2 \text{ kg/mm}^2$$

Lp.	Stosunek $\sigma:R_{sp}$	Naprężenia w próbkach w kg/mm^2	Czas do momentu urwania się próbki w go- dzinach	Średni czas 2 próbek w godzinach	U w a g i
1	0.7	ok.5.8	>150	> 150	próbki L.1 i 2 nie urwały się - podda- wano je bad. metal.
2	0.7	ok.5.8	>150		
3	0.9	ok.7.6	136		
4	0.9	ok.7.6	48x)	ok.142	
5	0.9	ok.7.6	149		
6	1.0	ok.8.4	33	ok.40	
7	1.0	ok.8.4	47		
8	1.05	ok.8.9	68	ok.52	
9	1.05	ok.8.9	114x)		
10	1.05	ok.8.9	37		
11	1.1	ok.9.3	>150	> 129	próbka L.11 nie urwała się - podda- no ją bad. metalogr.
12	1.1	ok.9.3	46x)		
13	1.1	ok.9.3	109	ok.71	
14	1.2	ok.10.1	64		
15	1.2	ok.10.1	78		
16	1.3	ok.11.0	28	ok.37	
17	1.3	ok.11.0	47		

x) Nie uwzględniono tej wartości w średnim czasie 2 próbek i na rys.17

Zależność między wielkością przyłożonego naprężenia a czasem pękani próbek

Żelazo "Armco" odwęglone, normalizowane^{xx)}

$$d_0 = 3,2 \pm 0,01 \text{ mm}; R_T = 26,8 \text{ kg/mm}^2; R_{sp0,01} = 9,92 \text{ kg/mm}^2; R_{p1} = 12,36 \text{ kg/mm}^2$$

Lp.	Stosunek $\sigma : R_{sp}$	Naprężenia w próbkach w kg/mm^2	Czas do momentu urwania się próbki w godzinach	Średni czas 2 próbek w godzinach	U w a g i
1	0,9	ok. 8,9	49	ok. 45	
2	0,9	ok. 8,9	42		
3	1,0	ok. 9,9	17		
4	1,0	ok. 9,9	112 ^{x)}	ok. 22	
5	1,0	ok. 9,9	28		
6	1,05	ok. 10,4	116		
7	1,05	ok. 10,4	82	ok. 98	
8	1,1	ok. 10,9	47		
9	1,1	ok. 10,9	64	ok. 55	
10	1,3	ok. 12,9	62		
11	1,3	ok. 12,9	27	ok. 44	

^{x)} Nie uwzględniono tej wartości w średnim czasie dwóch próbek i na rys. 18.

^{xx)} Do prób korozyjnych wybrano tylko te próbki, które wykazały ściśle określone rozdrobnienie ziarn.

Ze względu na to, że zjawisko zwiększonej odporności korozyjnej było szczególnie interesujące pod względem metalograficznym, próbki, które nie urwały się w zakresie do 150 godzin zostały wycofane i po odpowiednim przygotowaniu, poddane badaniom za pomocą mikroskopu optycznego i elektronowego. Wyniki tych badań zamieszczono i omówiono w dalszej części pracy. W próbkach żelazo "Armco" normalizowanego nie ujawniono jak się należało spodziewać - zwiększoną odporność na pękanie, zarówno przy naprężeniach poniżej jak i powyżej granicy R_{sp} .

Prawdopodobną przyczyną ogólnie zmniejszonej odporności korozyjnej tych próbek na pękanie, były niekorzystne zjawiska wtórne, jakie zaistniały w związku z dwukrotnym przeprowadzeniem zabiegu normalizowania, przy zastosowaniu nagrzewania w zwykłym piecu komorowym, bez atmosfery ochronnej.

3.3.2. Próby korozyjne stali 0,14% C

Uprzednio już wspomniano, że wstępne próby korozyjne dla tej stali prowadzono przy zastosowaniu naprężeń uzależnionych od granicy plastyczności R_{pl} stali. Analiza metalograficzna zaobserwowanych zjawisk uwarunkowała prowadzenie dalszych badań przy naprężeniach odniesionych do granicy sprężystości $R_{sp0,01}$. Celem uzyskania średnich wartości pomiarowych, dla każdego parametru stosowano po 4 identyczne próbki o średnicy pomiarowej $d_0 = 2 \pm 0,01$ mm. W przypadku znacznych rozbieżności granicznych wyników czasów pękania, uzupełniano badania dodatkowymi próbkami.

Wyniki prób korozyjnych dla próbek ze stali surowej - drobnoziarnistej oraz wyżarzonej - gruboziarnistej, podano w tablicach 5 i 6.

Ujawniają one podobnie jak dla żelaza "Armco", lecz w mniejszym stopniu, charakterystyczną zmianę odporności na pękanie tej stali poddanej naprężeniom $\sigma = (0,7 \div 1,3) R_{sp0,01}$ - rys. 19 i 20.

Celem ujawnienia wpływu określonego naprężenia jako jednego tylko czynnika korozji naprężeniowej, część próbek poddano długotrwałym naprężeniom $\sigma = (0,7 \div 1,3) R_{sp}$ w temperaturze 95°C bez współdziałania czynnika korozyjnego. Pęknięć w próbkach nie stwierdzono nawet po 300 godzinnym działaniu naprężeń. Również dla stwierdzenia wpływu tylko atmosfery korozyjnej, przeprowadzono długotrwałe próby we

Tablica 5

Zależność między wielkością przyłożonego naprężenia a czasem pęknięcia próbek
Stal 0,14% C, stan: nieobrobiony cieplnie

$d_0 = 2,0 \text{ mm}$; $R_x = 46,7 \text{ kg/mm}^2$; $R_{sp} 0,01 = 31,3 \text{ kg/mm}^2$; $R_{pl} = 35,1 \text{ kg/mm}^2$

Lp.	Stosunek $\sigma : R_{sp}$	Naprężenia w próbkach w kg/mm^2	Czas do momentu urwania się próbki w godzinach	Średni czas 4 próbek w godzinach	U w a g i
1	0,7	ok.22	60	ok. 62	w próbce L.4 stwierdzono wadę materiałową (duże wtrącenia)
2	0,7	ok.22	67		
3	0,7	ok.22	48		
4	0,7	ok.22	12 ^{x)}		
5	0,7	ok.22	72		
6	0,9	ok.28	36	ok. 40	
7	0,9	ok.28	53		
8	0,9	ok.28	28		
9	0,9	ok.28	43		
10	1,0	ok.31,3	15	ok. 15	
11	1,0	ok.31,3	4 ^{x)}		
12	1,0	ok.31,3	12		
13	1,0	ok.31,3	16		
14	1,0	ok.31,3	17		
15	1,05	ok.33,0	20	ok. 20	próbki L.15 i 16 pokryto na szyjkach żywica epoksydowa
16	1,05	ok.33,0	21		
17	1,05	ok.33,0	21		
18	1,05	ok.33,0	18		
19	1,1	ok.34,5	17	ok. 16	próbki L.20 i 21 urwały się na przejęciu do główki próbki L.23 i 24 pokryto na szyjkach żywica epoksydowa
20	1,1	ok.34,5	20 ^{x)}		
21	1,1	ok.34,5	21 ^{x)}		
22	1,1	ok.34,5	31		
23	1,1	ok.34,5	24		
24	1,1	ok.34,5	32		
25	1,2	ok.37,5	14	ok. 16	próbki L.25 i 26 pokryto na szyjkach żywica epoksydowa
26	1,2	ok.37,5	18		
27	1,2	ok.37,5	21		
28	1,2	ok.37,5	11		
29	1,3	ok.40,5	14		
30	1,3	ok.40,5	9	ok. 11	
31	1,3	ok.40,5	9		
32	1,3	ok.40,5	3 ^{x)}		
33	1,3	ok.40,5	12		

x) Nie uwzględniono tej wartości w średnim czasie 4 próbek i na rys.19.

Tablica 6

Zależność między wielkością przyłożonego naprężenia a czasem pęknięcia próbek
Stal 0,14% C - stan: wyżarzony (przegrzany)

$$d_0 = 2 \pm 0,01 \text{ mm}; R_{\sigma} = 44,2 \text{ kG/mm}^2; R_{sp0,01} = 25,3 \text{ kG/mm}^2; R_{pl} = 29,8 \text{ kG/mm}^2$$

Lp.	Stosunek $\sigma : R_{sp}$	Naprężenia w próbkach w kG/mm ²	Czas do momentu urwania się próbki w godzinach	Średni czas 4 próbek w godzinach	U w a g i
1	0,7	ok.18,0	30	ok. 44	w próbce L.3 nie stwierdzono wi- docznej wady materiałowej
2	0,7	ok.18,0	39		
3	0,7	ok.18,0	54		
4	0,7	ok.18,0	57		
5	0,7	ok.18,0	48		
6	0,9	ok.23,0	44		
7	0,9	ok.23,0	35	ok. 40	
8	0,9	ok.23,0	14*		
9	0,9	ok.23,0	41		
10	0,9	ok.23,0	37		
11	1,0	ok.25,3	13	ok. 16	
12	1,0	ok.25,3	14		
13	1,0	ok.25,3	18		
14	1,0	ok.25,3	19		
15	1,05	ok.26,6	26	ok. 26	próbki L.17 i 18 pokryto na szyj- kach żywicą epoksydową
16	1,05	ok.26,6	23		
17	1,05	ok.26,6	36		
18	1,05	ok.26,6	22	ok. 33	próbki L.19 + 22 pokryto na szyj- kach żywicą epoksydową
19	1,1	ok.28,0	41		
20	1,1	ok.28,0	36		
21	1,1	ok.28,0	27		
22	1,1	ok.28,0	29	ok. 32	próbki L.25 + 26 pokryto na szyj- kach żywicą epoksydową
23	1,2	ok.30,3	27		
24	1,2	ok.30,3	28		
25	1,2	ok.30,3	39		
26	1,2	ok.30,3	33	ok. 9	
27	1,3	ok.33,0	6		
28	1,3	ok.33,0	11		
29	1,3	ok.33,0	9		
30	1,3	ok.33,0	12		

x) Nie uwzględniono tej wartości w średnim czasie 4 próbek i na rys.20

mgle 45% roztworu azotanu amonowego w temperaturze 95°C, bez udziału naprężeń - obserwacje nie ujawniły występowania pęknięć w stali, zaobserwowano jednak wytworzoną na powierzchni próbek nierównomierną warstwę produktów korozji (tlenków).

Porównawcze próby korozji naprężeniowej przeprowadzone na próbkach chemicznie polerowanych, szlifowanych i tylko toczonych wykazały, że dla identycznych warunków, największą odporność korozyjną posiadają próbki polerowane, najmniejszą toczono. Dla tych ostatnich wyniki prób wykazały jednak bardzo znaczne różnice czasów pęknięcia. Badania te przeprowadzono tylko fragmentarycznie i nie ujęto ich w konkretne dane liczbowe i tabelaryczne.

3.3.3. Próby korozyjne stali 0,28% C

Próbki stali 0,28% C nieobrobionej cieplnie, o średnicy pomiarowej $d_0 = 2 \pm 0,01$ mm podano podobnie jak stale poprzednie próbom korozyjnym przy naprężeniach $\sigma = (0,7 \div 1,3) R_{sp}$ tablica 7.

Naprężenia $1,3 R_{sp}$ odpowiadające konkretnej wartości $\sigma = 47,8$ kG/mm², powodowały rwanie się próbek niemal w momencie ich obciążenia, co jest zrozumiałe, gdyż wytrzymałość tej stali $R_T = 47,2$ kG/mm², była niższa od przyłożonego naprężenia. Na rys.21, ilustrującym zależność czasu pęknięcia próbek od przyłożonego naprężenia nie uwzględniono przede wszystkim czasów rwania się próbek, otrzymanych dla wielkości naprężeń $\sigma = 1,3 R_{sp}$. Uzyskane wyniki prób korozyjnych dla stali 0,28% C nie ujawniają zwiększonej odporności na pęknięcie korozyjne przy naprężeniach przyłożonych $\sigma = (1,05 \div 1,1) R_{sp}$, jak obserwuje się to w żelazie "Armco" i w mniejszym stopniu w stali 0,14% C.

Z uwagi na to, że warunki korozyjne prowadzonych badań były identyczne dla wszystkich prób, należało się spodziewać, że obserwowane zjawisko zmiennej odporności korozyjnej, występujące w różnym nasileniu w poszczególnych stalach, pozostaje w ścisłym związku ze strukturą stali. Przeprowadzone badania metalograficzne w znacznej mierze wyjaśniły zaobserwowane w próbach korozyjnych zjawiska.

Tablica 7

Zależność między wielkością przyłożonego naprężenia a czasem pęknięcia próbek

Stal 0,28% C - stan nieobrobiony cieplnie

$$d_0 = 2 \pm 0,01 \text{ mm}; R_T = 47,2 \text{ kg/mm}^2; R_{sp} = 0,01$$

$$= 36,8 \text{ kg/mm}^2; R_{p1} = 38,4 \text{ kg/mm}^2$$

Lp.	Stosunek $\sigma : R_{sp}$	Naprężenie w próbkach w kg/mm^2	Czas do momentu urwania się próbki w godzinach	Średni czas 2 próbek w godzinach	U w a g i
1	0,7	ok. 25,8	> 500	> 500	próbki L.1 i 2 nie urwały się, poddano je bad. metalograf.
2	0,7	ok. 25,8	> 500	> 500	próbki L.3 i 4 nie urwały się, poddano je bad. met.
3	0,9	ok. 33,1	> 500	> 500	
4	0,9	ok. 33,1	> 500	> 500	
5	1,0	ok. 36,8	347		
6	1,0	ok. 36,8	412	ok. 380	
7	1,0	ok. 36,8	62x)		
8	1,05	ok. 38,6	370	ok. 350	
9	1,05	ok. 38,6	332		
10	1,1	ok. 40,5	61	ok. 67	
11	1,1	ok. 40,5	74		
12	1,2	ok. 44,2	6	ok. 9	
13	1,2	ok. 44,2	12		
14	1,3	ok. 47,8	2 minuty		
15	1,3	ok. 47,8	30 sek.		

x) Nie uwzględniono tej wartości w średnim czasie dwóch próbek.

xx) Badania kontrolne wykazały pęknięcie próbek przy tych naprężeniach w czasie 700-800 h.

3,4. Badania metalograficzne

Obserwacje metalograficzne makroskopowe i mikroskopowe przeprowadzono na powierzchniach zewnętrznych próbek, chemicznie wypolerowanych do prób korozyjnych oraz na przekrojach wzdłużnych próbek, odpowiednio do badań metalograficznych przygotowanych. Badania mikroskopowe prowadzono za pomocą mikroskopu optycznego firmy Reichert - typu MeF oraz mikroskopu elektronowego VEB - NRD - typu SEM 2/1.

Do badań na mikroskopie optycznym próbki szlifowano i polerowano mechanicznie, a następnie trawiono 2% roztworem kwasu azotowego. Badania za pomocą mikroskopu elektronowego prowadzono na replikach matrycowych i mowitalowych. Przygotowanie replik do tych badań, ze względu na dość skomplikowaną preparatykę omówiono nieco szerzej.

Repliki matrycowe otrzymywano przez nałożenie triafolu, uprzednio zwilżonego w acetonie na chemicznie wypolerowaną, a następnie wytrawioną powierzchnię zewnętrzną próbki. Po wyparowaniu rozpuszczalnika, sztywną warstwę triafolu oddzielano mechanicznie od próbki, następnie mocowano w odpowiednim uchwycie i napyłano węglem w próżni rzędu $5 \cdot 10^{-2}$ mm Hg. Po osadzeniu się na kontaktowej powierzchni matrycy triafolowej, cienkiej warstewki węgla o grubości ok. 200 Å, preparat przecinano na kwadraty o boku 3 mm, nanoszono na siatki preparatowe (warstewką węgla ku górze) i nakładano na mostek z siatki miedzianej, po czym umieszczono w naczyniu z rozpuszczalnikiem. Po rozpuszczeniu się triafolu, repliki węglowe wraz z siatkami suszono w spokojnym powietrzu i w tym stanie poddawane były odpowiednim badaniom.

Repliki mowitalowe otrzymywano przez naniesienie na powierzchnię zglądu, wykonanego na przekroju wzdłużnym próbek, podobnie jak do badań na mikroskopie optycznym, kilku kropeł 1% roztworu mowitalu w chloroformie. W celu otrzymania wymaganej grubości błonki mowitalowej, wynoszącej ok. 250 Å zgląd odpowiednio pochylano i spływający nadmiar roztworu usuwano bibułą filtracyjną. Po wyparowaniu rozpuszczalnika, na utworzoną błonkę mowitalu nanoszono warstwę wzmacniającą (koloidową) 10% roztworu nitrocelulozy w octanie amyłowym, która umożliwiła mechaniczne oddzielenie preparatu od powierzchni zglądu. Dwuwarstwową błonkę przecinano na kwadraty o boku ok. 3 mm, nanoszono na siatki preparatowe i po rozpuszczeniu warstwy wzmacniającej, poddawano obserwacji na mikroskopie elektronowym.

3.4.1. Struktury badanych stali

Wstępne badania metalograficzne mikroskopowe przeprowadzone na próbkach badanych stali, ujawniły następujące struktury stanu "wyjściowego". Struktura mikroskopowa żelaza "Armeo" normalizowanego przedstawia się jako ferryt o średniej wielkości ziarn w zakresie Nr 4 skali ASTM - rys.22. Dla stanu wyżarzonego (przegrzanego) struktura żelaza "Armeo" ujawnia się w postaci ferrytu gruboziarnistego, odpowiadającego wielkości ziarn Nr 1 skali ASTM - rys.23.

W próbkach stali 0,14% C nieobrobionej cieplnie (dla stanu surowego) obserwuje się drobnoziarnistą strukturę stali niskowęglowej - ferryt z nieznaczną ilością perlitu ścisłego, częściowo w układzie pasowym; wielkość ziarn w skali ASTM odpowiada Nr 7 - rys.24. W próbkach tej samej stali, lecz wyżarzonej w 1200°C w czasie 2 godzin uwidacznia się wzrost wielkości ziarn do Nr 3 skali ASTM - rys.25. Przy dużych powiększeniach mikroskopowych (ok. 1500 x) na granicach ziarn ferrytu obserwuje się pewne ilości cementytu trzeciorzędowego oraz azotki - rys.26 i 27.

Badania mikroskopowe przeprowadzone na replikach metalowych za pomocą mikroskopu elektronowego ujawniły dalsze szczegóły struktury stali 0,14% C, w szczególności w ziarnach ferrytu uwidocznia się duża ilość wydzieleni trzeciorzędowych - rys.28.

Stal 0,28% C wykazuje strukturę drobnoziarnistego ferrytu z perlitem ścisłym w układzie pasowym, o wielkości ziarn w zakresie Nr 8 skali ASTM - rys.29.

3.4.2. Badania makroskopowe próbek poddanych procesom korozyjnym

Obserwacje makroskopowe zewnętrznej powierzchni próbek, poddanych procesom korozyjnym prowadzano okresowo w czasie trwania prób, a następnie, łącznie z badaniami mikroskopowymi po urwaniu się próbek. Wszystkie pęknięcia wywołane korozją naprężeniową, obserwowane na powierzchni zewnętrznej próbek w zasadzie są usytuowane w płaszczyznach prostopadłych do ich osi tj. kierunku działania naprężeń rozciągających. Pęknięcia te występują wyłącznie na powierzchni próbek od strony zamocowania i działania dyszy rozpylającej mgłę roztworu azotanu amonowego. W miejscach zaistnienia pęknięć uwidoczniała się ponadto zawsze pewna ilość osadzonej soli azotanu amonowego, o zmiennej grubości.

Pojawienie się pierwszych pęknięć w żelazie "Armco" i stali 0,14% C następowało na ogół po czasie odpowiadającym $1/2 \pm 2/3$ całkowitego okresu trwania próby korozyjnej, tzn. od zamocowania, do momentu urwania się próbki.

W stali 0,28% C ze względu na długotrwałość prób korozyjnych, szczególnie przy naprężeniach poniżej R_{sp} i tworzenie się na powierzchni zewnętrznej próbek warstewki produktów korozji (tlenków), odpowiednie obserwacje kontrolne prowadzone w czasie procesu korozyjnego dla ustalenia momentu powstania pierwszego pęknięcia były utrudnione i nie uzyskano danych porównawczych.

W żelazie "Armco" i stali 0,14% C stwierdzono również, że próbki poddane w czasie procesu naprężeniom niższym względnie w zakresie granicy sprężystości $R_{sp} 0,01$ oprócz pęknięcia głównego, w miejscu którego próbka ulegała później urwaniu, ujawnia się szereg innych, drobniejszych pęknięć występujących na długości pomiarowej próbki - rys.30,31. W próbkach tych stali poddanych naprężeniom powyżej granicy R_{sp} , najczęściej obserwuje się mniej pęknięć na długości pomiarowej, a niekiedy tylko jedno. W miejscu urwania wszystkie próbki wykazują na określonej części powierzchni - obszar złomu kruchego ziarnistego, o barwie ciemnej oraz na pozostałej części - złom ciągliwy matowy, o ziarnach plastycznie odkształconych - rys.32. Wielkość powierzchni złomu ciągliwego zwiększa się proporcjonalnie ze wzrostem przyłożonego naprężenia w próbie korozyjnej. W strefie urwania, zwłaszcza od strony utworzenia się złomu korozyjnego - próbki nie wykazują widocznego odkształcenia plastycznego i zmiany zewnętrznego kształtu walcowego - rys.33; dla porównania zamieszczono zdjęcie próbki tej samej stali 0,14% C urwanej w wyniku jej rozciągania, lecz bez współdziałania czynnika korozyjnego - widoczna jest utworzona charakterystyczna szyjka w miejscu urwania - rys.34.

3.4.3. Badania mikroskopowe próbek uszkodzonych korozyjnie

a) Żelazo "Armco"

Badania przeprowadzone za pomocą mikroskopu optycznego ujawniły na polerowanych zglądach przekrojów podłużnych próbek, poddanych w czasie procesów korozyjnych naprężeniom niższym od granicy sprężystości R_{sp} , typowe pęknięcia korozyjne z charakterystycznym rozwidleniem się w kilku kierunkach - rys.35 + 37. Na zglądach trawionych, wygląd pęknięć

występujących na granicach ziarn ferrytu wskazuje na wyraźne współdziałanie elektrokorozyjnego niszczenia granic, uwidoczniające się znacznym, nierównomiernym poszerzeniem linii pęknięcia - rys.38 i 40.

W próbkach żelaza "Armco" - gruboziarnistego, poddanych procesom korozyjnym przy naprężeniach $\sigma = 1,1 R_{sp}$, a więc w zakresie naprężeń wywołujących zwiększoną odporność korozyjną materiału - w ziarnach ferrytu obserwuje się wyraźne odkształcenie plastyczne i linie poślizgu - rys.41. Zarówno w próbkach poddanych w czasie prób korozyjnych naprężeniom poniżej granicy sprężystości R_{sp} jak również powyżej tej granicy, nie stwierdzono pęknięć korozyjnych w strefach pokrytych na powierzchni zewnętrznej warstwą ochronnej żywicy epoksydowej.

Uzupełniające badania mikroskopowe przeprowadzone za pomocą mikroskopu elektronowego na replikach mowitalowych, wykonanych na zglądach próbek uszkodzonych przy naprężeniach $\sigma = 1,1 R_{sp}$ potwierdzają uprzednio poczynione obserwacje i ujawniają jeszcze wyraźniej pasma poślizgu w ziarnach ferrytu oraz zaczątki pęknięć korozyjnych w miejscach spiętrzenia odkształceń - rys.42 i 43. Przeprowadzono również badania mikroskopowe na zglądach odpowiednio przygotowanych przed przeprowadzeniem próby korozyjnej. Zgłady wykonano w ten sposób, że próbki okrągłe, stosowane w próbach korozyjnych zeszlifowano wzdłuż tworzącej na głębokości ok. 1 mm i następnie po wypolerowaniu lecz bez trawienia, poddano działaniu procesów korozyjnych, przy naprężeniach $\sigma = 1,1 R_{sp}$, przy czym próbki mocowano w ten sposób, że powierzchnie zglądów zwrócone były w kierunku dyszy. Prowadzone w czasie procesu korozyjnego kontrolne badania mikroskopowe, pozwoliły na zaobserwowanie początkowego okresu tworzenia się wżer korozyjnych na granicach ziarn - rys.44 i 46. Linie poślizgu występujące w ziarnach ferrytu, jeszcze wyraźniej zaznaczyły się w tych próbkach.

Identycznych obserwacji dokonano za pomocą mikroskopu elektronowego na replikach triafolowych wykonywanych co kilka godzin na powierzchniach walcowych próbek, chemicznie polerowanych, poddanych procesom korozyjnym przy naprężeniach $\sigma = 1,1 R_{sp}$.

b) Stal 0,14% C

Uszkodzenia korozyjne występujące w tej stali, a obserwowane na polerowanych zglądach przekrojów podłużnych próbek

wykazują podobny, wielokierunkowy przebieg jak w żelazie "Armc" = rys.47. W pierwszej fazie uszkodzenia korozyjnego, międzyziarniste pęknięcia obserwowane na trawionych zglądach, występują na nieznacznej głębokości od powierzchni, w zakresie do kilkudziesięciu mikronów = rys.48. W miarę zwiększania się czasu trwania próby korozyjnej, pęknięcia przemieszczają się wzdłuż granic ziarn ferrytu, zaś ziarna perlitu hamują ich rozprzestrzenianie się. W dalszym przebiegu procesu korozji naprężeniowej następuje najczęściej śródziarniste pęknięcie ziarn perlitu oraz ich elektrokorozyjne niszczenie w całej masie = rys.49 i 51. Pęknięcia na granicach ziarn ferrytu stali 0,14% C i niekiedy śródziarniste w perlicie obserwuje się również za pomocą mikroskopu elektronowego na replikach mowitalowych = rys.52 i 53.

W próbkach poddanych w czasie procesów korozyjnych naprężeniom powyżej R_{sp} , obserwuje się w miejscu powstania pęknięcia podobnie jak w żelazie "Armc", lecz mniej wyraźnie, odkształcenie plastyczne ziarn ferrytu = rys.54.

c) Stal 0,28% C

Na polerowanych zglądach przekrojów podłużnych próbek stali 0,28% C, poddanych długotrwałym procesom korozyjnym przy różnych naprężeniach, w warstwie powierzchniowej widoczne są liczne pęknięcia korozyjne = rys.55. Na zglądach trawionych uwidocznia ją się niemal na każdej granicy ziarn pęknięcia korozyjne, których głębokość uzależniona jest od usytuowania ziarn perlitu względem przemieszczającego się pęknięcia = rys. 56 i 57. Perlit bowiem, jak już to stwierdzono w stali 0,14% C, utrudnia przemieszczanie się pęknięcia w głąb materiału i dopiero w określonych warunkach miejscowego spiętrzenia naprężeń, ulega śródziarnistemu pęknięciu = rys.58.

3.5. Próby mikrotwardości

Dla pełniejszego przeanalizowania zmian, jakie zachodzą w badanych stalach w wyniku działania korozji naprężeniowej, przeprowadzono odpowiednie próby mikrotwardości, metodą Vickersa, przy obciążeniu $P = 5 \text{ G}$ za pomocą odpowiednio przy stosowanego mikroskopu Reicherta. Odciski piramidką dokonano wyłącznie w ziarnach ferrytu w odległościach 5, 20 i 50 mikronów od granicy ziarn względnie od miejsca pęknięcia, występującego również na granicy ziarn ferrytu.

Mikrotwardość ferrytu badanych stali przed próbą korozyjną
Metoda Vickersa - P = 5 G

Rodzaj stali	Odległość od granicy ziarn w μ	Odczyty twardości HV kg/mm ²			Średnia twardość HV kg/mm ²		
Żelazo "Armco" (gruboziarniste)	5	115	112	108	93	112	108
	20	121	108	108	112	108	111
	50	112	112	121	115	121	113
Stal 0,14% C (gruboziarnista)	5	178	148	178	161	178	169
	20	161	178	178	161	178	170
	50	178	178	183	178	161	175
Stal 0,28% C ^{x)} (drobnoziarnista)	5	142	145	142	145	130	141
	20	136	142	148	148	145	144

x) Ze względu na drobnoziarnistość stali 0,28% C, odciski wykonano tylko w odległościach 5 i 20 mikronów od granicy ziarn ferrytu względnie od linii pęknięcia.

Tablica 9

Mikrotwardość ferrytu badanych stali w pobliżu pęknięć korozyjnych na granicach ziarn

Metoda Vickersa - P = 5 G

Rodzaj stali	Odległość od granicy ziarn w μ	Odczyty twardości HV kg/mm^2					Średnia twardość HV kg/mm^2
		108	112	100	108	93	
Żelazo "Armco" (gruboziarniste)	5	108	112	100	108	93	104
	20	100	112	103	115	112	108
	50	115	127	121	117	107	117
Stal 0,14% C (gruboziarnista)	5	148	161	161	155	178	161
	20	178	161	178	161	145	165
	50	183	183	161	148	183	171
Stal 0,28% C ^x (drobnoziarnista)	5	127	128	123	145	127	130
	20	130	145	148	145	145	142

x) Ze względu na drobnoziarnistość stali 0,28% C, odciski wykonano tylko w odległościach 5 i 20 mikronów od granicy ziarn ferrytu względnie od linii pęknięcia.

w próbkach nie poddanych procesom korozyjnym, obserwuje się stopniowe obniżanie się twardości w miarę zbliżenia się do granicy ziarn - tablica 8. Intensywniejszy jednak spadek twardości zaznacza się w próbkach uszkodzonych korozyjnie - tablica 9.

Srednia mikrotwardość ferrytu w skali 0,14% C jest najwyższa, natomiast w żelazie "Armco" najniższa. Pozostaje to prawdopodobnie w związku z ilością domieszek występujących w badanych stalach, w szczególności zawartością fosforu. Wielkość i kształt odcisków piramidki Vickiersa zilustrowano na rys.59 i 60; na zdjęciach tych podane w tablicach odległości odcisków od granic ziarn nie są zachowane.

3.6. Analiza i dyskusja wyników przeprowadzonych badań

3.6.1. Wpływ wielkości naprężeń na czas pękania korozyjnego

Publikowane w piśmiennictwie wyniki dotychczas prowadzonych badań, odnośnie wpływu wielkości przyłożonych naprężeń na czas korozyjnego pękania stali, wskazują na ogół na stały wzrost szybkości pękania, w miarę jak rośnie naprężenie. Przeprowadzone w niniejszej pracy próby korozyjne, ujawniają tylko w przypadku stali 0,28% C coraz mniejszą jej odporność na pękanie, w miarę jak wzrasta przyłożone naprężenie - rys.21. W stali 0,14% C, a szczególnie w żelazie "Armco", występuje charakterystyczny wzrost odporności korozyjnej, przy stosowaniu naprężeń nieznacznie wyższych od R_{sp} , lecz niższych od R_{p1} stali - rys.17 + 20. Dla celów porównawczych, wykreślono na rys.19 linię kreskowaną wyznaczoną dla naprężeń $\sigma = (0,5 + 0,8)R_r$, z wykorzystaniem punktów krzywej pomiarowej otrzymanej w próbach korozyjnych. Naniesiona linia kreskowana na inny przebieg aniżeli krzywa pomiarowa, przy czym w wyniku występowania większych odległości między punktami, zanikają na niej strefy charakterystycznej zmiennej odporności. W pewnym uproszczeniu może to być wyjaśnieniem przyczyny nieobserwowania tych zjawisk w dotychczas prowadzonych badaniach, w których naprężenia przyłożone wyznaczane są albo w stosunku do wytrzymałości na rozciąganie R_r , względnie do granicy plastyczności R_{p1} .

3.6.2. Wpływ struktury stali na przebieg pękania korozyjnego

Przeprowadzone badania metalograficzne pozwalają stwierdzić, że obserwowany wzrost odporności korozyjnej żelaza "Armco" i stali 0,14% C, przy naprężeniach $\sigma = (1,05 \div 1,1)R_{sp}$ pozostaje w ścisłym związku z wystąpieniem odkształceń ziarn ferrytu o określonej wielkości, natomiast ogólna odporność korozyjna badanych stali uwarunkowana jest ilością perlitu pasemkowego występującego w strukturze stali. Zmienna odporność korozyjna przy naprężeniach powyżej R_{sp} ujawnia się najwyraźniej w żelazie "Armco", w którym wyłącznie występująca struktura ferrytyczna i zachodzące w niej odkształcenia plastyczne, warunkują odpowiedni przebieg odporności. W stali 0,28% C obserwuje się dominujący wpływ perlitu pasemkowego na zwiększenie ogólnej odporności stali na pęknięcie korozyjne oraz brak wpływu struktury ferrytycznej na przebieg odporności.

Analiza metalograficzna charakteru pęknięć korozyjnych występujących w strukturze badanych stali wskazuje w zasadzie, na ich międzykrystaliczny przebieg, szczególnie w żelazie "Armco", w miarę jednak zwiększania się ilości perlitu obserwuje się również pęknięcia śródziarniste. Większa ilość drobnych pęknięć korozyjnych, występująca na długości pomiarowej próbek, przy stosowaniu w czasie prób naprężeń niższych względnie w zakresie R_{sp} , w porównaniu do ilości pęknięć ujawniających się przy naprężeniach wyższych od R_{sp} - pozwala na wyprowadzenie ogólnego wniosku, że naprężenia niższe od R_{sp} bardziej sprzyjają powstaniu pęknięć. Próbie wyjaśnienia zarówno tych zjawisk jak również poprzednio omawianych podano w ostatnim rozdziale L.3.7.

Występujący w ziarnach ferrytu wyraźniejszy spadek mikro-twardości w miarę zmniejszania się odległości od pęknięć na granicach ziarn - tablica 9, w porównaniu do spadku mikro-twardości w stali nie poddanej próbom korozyjnym - tablica 8, wskazuje na współdziałanie w zjawisku pęknięcia, procesów dyfuzyjnych przemieszczania się składników stali w kierunku miejsc zarodkowania pęknięć. Niższa twardość ferrytu w bezpośredniej bliskości pęknięcia pozwala ponadto przypuszczać, że pęknięcie korozyjne nie jest uwarunkowane miejscowym umocnieniem materiału.

3.6.3. Wpływ czynników korozyjnych na przebieg pęknięcia

Ścisły związek jaki zachodzi między powstaniem pęknięć w stali poddanej odpowiednim naprężeniom, a oddziaływaniem czynnika korozyjnego w czasie prób potwierdzony został szeregiem istotnych obserwacji w szczególności:

a) próbki stali 0,14% C, poddane naprężeniom $\sigma = (0,7 \pm 1,3)R_{sp}$, w temperaturze 95°C bez udziału czynnika korozyjnego, nie wykazały żadnych pęknięć mimo że czas trwania próby był wielokrotnie dłuższy od czasu, potrzebnego do powstania uszkodzenia w normalnej próbie korozyjnej,

b) w części powierzchni próbek, pokrytych warstwą ochronną żywicy, nie stwierdzono również żadnych pęknięć, podczas gdy próbki bez takiego pokrycia, przy określonych naprężeniach, wykazywały w tych strefach uszkodzenia,

c) pęknięcia w próbkach powstawały wyłącznie na części walcowej próbek po stronie zamocowania dyszy rozpylającej roztwór azotanu amonowego, co wskazuje na zasadniczy udział i aktywność czynnika korozyjnego po jednej stronie próbek i wcześniejsze powstawanie pęknięć i złomu korozyjnego w tych miejscach,

d) występującym na powierzchni próbek od strony zamocowania dyszy pęknięciom korozyjnym, towarzyszyła zawsze nagromadzona w tych miejscach pewna ilość soli azotanu amonowego, przy czym szczegółowe prześledzenie tego zjawiska wykazało, że osadzanie się soli poprzedzało wystąpienie pęknięcia; zjawisko to wskazuje również na współdziałanie czynników adsorbcyjnych w procesie zarodkowania wżer i pęknięć.

3.7. Własna interpretacja mechanizmu powstawania i rozprzestrzeniania się pęknięć korozyjnych - wnioski

Współczesne poglądy na budowę wewnętrzną metali i stopów oraz na zjawiska procesów elektrokorozyjnych niszczenia metali, jak również obserwacje poczynione w przeprowadzonych próbach korozyjnych stali o różnej zawartości węgla, pozwalają autorowi na podjęcie próby własnej interpretacji mechanizmu powstawania i rozprzestrzeniania się pęknięć korozyjnych.

Pęknięcia korozyjne w badanych stalach wywołane są współdziałaniem:

A) procesów elektrokorozyjnych, związanych z oddziaływaniem mgły azotanu amonowego;

B) zjawisk strukturalnych, zachodzących w stali pod wpływem działania czynników mechanicznych.

Udział poszczególnych procesów i zjawisk na zarodkowanie i rozprzestrzenianie się pęknięć przedstawia się następująco:

a) Budowę strukturalną granic ziarn charakteryzuje wąski obszar przejściowy między ziarnami, w którym atomy zajmują nie prawidłowe pozycje sieciowe. W związku z tym strefa ta wykazuje podwyższoną energię wewnętrzną i staje się w procesie korozyjnego niszczenia metali anodą ogniwa elektrokorozyjnego w stosunku do katodowej osnowy ziarn. Wydzielenia mikrowtrąceń względnie faz trzeciorzędowych w obszarze granic ziarn, wywołane warunkami krzepnięcia metalu względnie zabiegami technologicznymi, również uaktywniają anodowo te strefy. W badanych stalach niskowęglowych, podobnie jak w innych stalach i stopach, naturalnym miejscem zapoczątkowania wżer w procesie elektrokorozyjnego niszczenia stopów są za tym granice ziarn.

b) Proces pękania korozyjnego w miejscu utworzenia się wżer korozyjnych uwarunkowany jest działaniem odpowiednich statycznych naprężeń rozciągających w materiale. Pod wpływem tych naprężeń w osnowie ziarn stali, w szczególności w strukturze ferrytycznej, następuje przemieszczenie zarówno już istniejących, jak również nowo wytworzonych dyslokacji, przy czym miejscem ich zatrzymania i spiętrzenia są przede wszystkim granice ziarn.

c) Spiętrzenie a następnie koalescencja dyslokacji określonych znaków na granicach ziarn umożliwia lokalne nagromadzenie się w tych miejscach wakansów, jako zarodków mikropęknięć typu Griffitha. Koncentracja naprężeń rozciągających u wierzchołków utworzonych mikropęknięć, działających jak karb, powoduje rozwieranie się już wytworzonych mikropęknięć oraz warunkuje w tych miejscach aktywniejsze tworzenie nowych dyslokacji, ich dalsze spiętrzenie i koalescencję, a przez to powiększenie się mikropęknięć. W związku z tym zwiększa się również energia wewnętrzna tych stref, w wyniku czego granice ziarn uaktywniają się elektrokorozyjnie jeszcze bardziej. Ponadto, przemieszczanie się dyslokacji do granic ziarn może również wywołać dyfuzję obcych atomów i mikrowtrąceń w tym kierunku, a więc dalsze uaktywnienie elektrokorozyjne granic i zubożenie najbliższych obszarów w określone składniki.

d) W miarę wzrostu przyłożonych naprężeń do zakresu granicy sprężystości przemieszczanie, jak również tworzenie się nowych dyslokacji jest coraz energiczniejsze i pękanie korozyjne stali występuje coraz intensywniej.

e) Nieznaczne zwiększenie naprężeń w stali powyżej granicy sprężystości R_{sp} wywołuje wzrost odporności na pękanie korozyjne, zwłaszcza w wyżarzonych stopach jednofazowych jak np. w żelazie "Armco". Naprężenie w zakresie około $1,05 R_{sp}$ wywołują odkształcenie plastyczne ziarn ferrytu określonej wielkości i utworzenie się pasm poślizgu, które utrudniają przemieszczanie się dyslokacji do granic ziarn. Spiętrzenie i koalescencja dyslokacji na pasmach poślizgu zmniejsza efekt tych zjawisk na granicach ziarn, a zwiększa możliwość zaistnienia pęknięć korozyjnych wzdłuż tych płaszczyzn. W wyniku jednak pewnego rozpruszenia i zmniejszenia efektu spiętrzenia dyslokacji w poszczególnych pasmach poślizgu, obniża się możliwość utworzenia odpowiedniej wielkości mikropęknięć, co ujawnia się wzrostem odporności stali na pękanie. Również drobnoziarnistość stali w tych warunkach tworzenia się mikropęknięć, powodować będzie zwiększenie odporności korozyjnej na pękanie.

f) Zwiększenie naprężeń przyłożonych do zakresu względnie powyżej granicy plastyczności R_{pl} , a odpowiadających na ogół w badanych stalach wielkości większej niż $\sigma = 1,1 R_{sp}$, wyzwala nowe warunki przemieszczania się dyslokacji poprzez granice ziarn i płaszczyzny poślizgu, w wyniku większego stopnia odkształcenia plastycznego materiału. Powoduje to uaktywnienie procesu pękania i zmniejszenie odporności korozyjnej stali.

g) Występowanie w stali perlitu pasemkowego utrudnia tego rodzaju przemieszczenie i tworzenie się nowych dyslokacji. Stwarza to naturalne przeszkody dla zarodkowania mikropęknięć, dlatego też wzrost zawartości węgla w stali i występowanie coraz większej ilości perlitu pasemkowego wywołuje większą odporność stali na pękanie korozyjne.

Przedstawiony schemat zarodkowania i rozprzestrzeniania się pęknięć korozyjnych wyjaśnia w zasadzie zjawiska jakie zaistniały w toku badań korozyjnych stali niskowęglowej. Niemniej jednak pękanie korozyjne zachodzić może przy współdziałaniu jeszcze innych czynników warunkujących przebieg zjawisk nieco odmienny od przytoczonego.

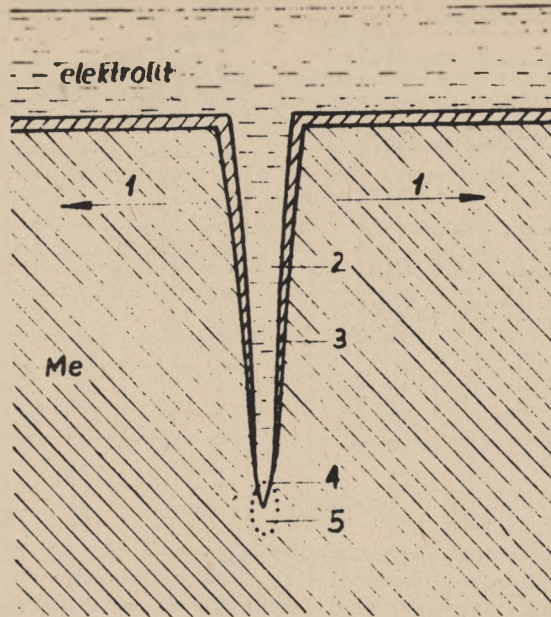
Zbadanie dalszych zjawisk wymagałoby jednak znacznego poszerzenia wariantów badań - wprowadzone więc sugestie dotyczące zatem warunków ściśle określonych programem.

LITERATURA

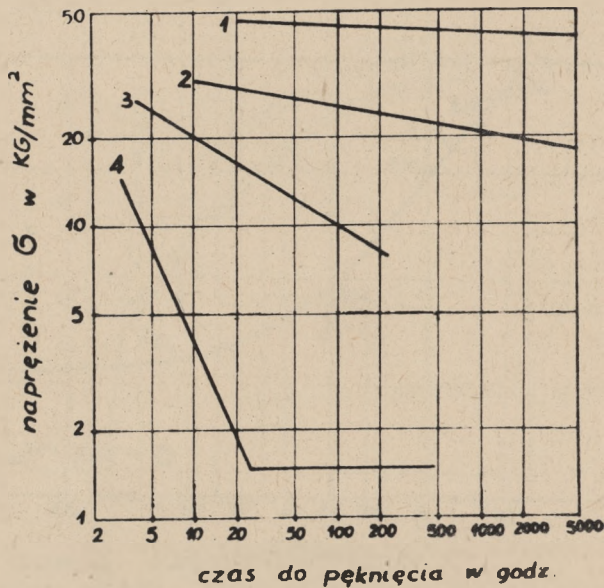
- [1] R.N.Parkins: J.Iron Steel Inst. 149 - 1952, str.172.
- [2] L.V.Vollmer: Corrosion. T.8, Nr 10 - 1952, str.326.
- [3] C.N.Bowers, J.W.Me.Guire, A.E.Wiche: Corrosion. T.8, Nr 10 - 1952, str.355.
- [4] P.T.Gilbert and S.E.Hadden: J.Inst.Metals. 77 - 1950, str.237.
- [5] L.Graf: Z.Metallkunde. T.40, Nr 7 - 1949, str.275.
- [6] R.B.Mears, R.H.Brown and E.H.Dix Jr: Symposium on Stress - Corrosion Cracking of Metals. ASTM - AIME Philadelphia - 1944, str.236.
- [7] J.T.Waber, H.J.Mc.Donald: Stress Corrosion Cracking of Mild Steel. Corrosion Publishing Co. - Pittsburg - 1947.
- [8] J.S.Umanskij, B.N.Finkelsztejn, M.E.Blanter, S.T.Kiszkin i inni: Fizyceskoje metalłowiedenijsje - Metalłurgizdat - 1955.
- [9] J.J.Horwood: The Phenomena and Mechanizm of Stress Corrosion Cracking in Stress Corrosion Cracking and Embrittlement. W.D.Robertson, ed.Wiley, New-York - 1956.
- [10] E.Orowan: Repts.Progr. in.Phys. 12 - 1949, str.185.
- [11] C.Zener: Fracturing - Am.Soc.Metals - Cleveland 1948, str.3.
- [12] E.Orowan: Conference on Brittle Fracture Mechanics. Nat. Research Council Rept. - May, 17 - 1954, str.201.
- [13] D.K.Priest, F.H.Beck and M.G.Fontana: Trans.Am.Soc. Metals. 47-1955. str.473.
- [14] N.D.Tomaszow: Teoria korozji i ochrony metali. PWN - 1962, str.240.

- [15] Hugh L. Logan: Stress Corrosion Cracking in Low Carbon Steel. Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture - 1959, str.295.
- [16] F.A.Champion: J.Inst.Metal. Nr 8 - 1955, str.385.
- [17] E.L.Jones: J.Appl.Chem. T.4 - 1954, str.7.
- [18] E.Horzog: Metaux corrosion ind. Nr 325 - 1952, str.329.
- [19] E.Houdremont, H.Benneck u.H.Wentrup: Stahl und Eisen T.60, 1940 - Nr 35, str.757, Nr 36, str.797.
- [20] N.D.Scholew: Zurnał techniczieskoj fizyki. T.22, Nr 10 - 1952, str.1630.
- [21] M.Śmiałowski: Korrosion u.Metallschutz. T.15, Nr 3 - 1939 - str.81.
- [22] E.Baerlecken und W.Hisch: Stahl und Eisen, H.18 - 4 Juni 13 - Jahr - 1953.
- [23] R.Chadwick, N.B.Muir, H.B.Crainger: J.Inst.Metals. 85 - No 5 - 1957.
- [24] T.P.Hear and J.Hines: Stress Corrosion Cracking and Embrittlement 1956, str.107.
- [25] K.Matthaes: Spannungskorrosion und Festigkeitstheorie Korrosion 9 Verl, Chemie - 1958, str.5.
- [26] M.Śmiałowski, B.Kopeć, i J.Michalik: Praca GIMO-I - 1949 str.1.
- [27] L.Graf und Fahrner: Z.Metallkunde. H.7 - Juli 1953, str.44.
- [28] W.M.Nikoforowa, A.W.Riabezenkow i N.A.Reszetkina: Wlijanije korroziionnych sred na procznost stali. CINTMASZ - bn.72 - 1955, str.58.
- [29] W.L.Lichtman, P.A.Rebinder i G.W.Karpienko: Wlijanije powierchnostno - aktywnoj sriedy na procesy dieformaczi metalkow - AN-SSSR - 1954.
- [30] G.L.Szwarc: Isledowanije korrozii statičieski nagružennych uglerodistych stalej w niekotorych agresiwnych sriedach - dySSERTacja 1947, za p.34.
- [31] G.L.Szwarc i M.M.Kristal: Korrozija chimiczieskoj apparatury - Maszgiz - 1958, str.58.

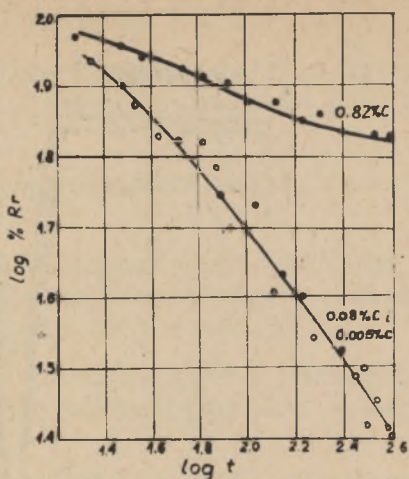
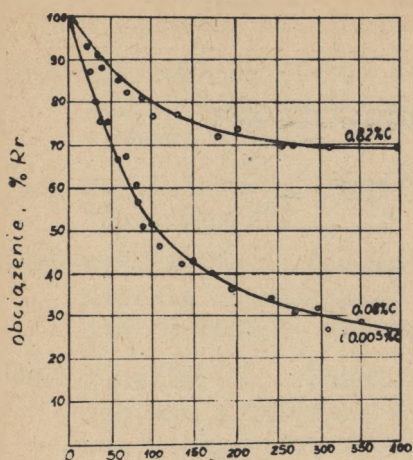
- [32] W.Rädeker: Stahl u.Eisen. T.73, Nr 4 - 1953, str.485.
- [33] R.N.Parkin: Stress Corrosion Cracking in Mild Steel in.W.D.Robertson - Stress Corrosion Cracking and Embrittlement - 1956, str.132.
- [34] M.Śmiałowski: Prace Głównego Ins.Metalurgii. T.3, Nr 1, 1951, str.17.
- [35] M.Śmiałowski: Corrosion of Iron and Mild Steel in Nitrate Solutions, 1st International Congress on Metallic Corrosion- London - April 1961 - str.357.
- [36] Z.Szklarska - Śmiałowska: Korozja stali w roztworze azotanu amonowego. Konferencja Korozyjna PAN - Luty 1963 materiały konferencyjne.
- [37] R.N.Parkins and R.Usher: The Effect of Nitrate Solutions in Producing Stress Corrosion Cracking in Mild Steel. 1st International Congress on Metallic Corrosion London - April 1961 - str.205.
- [38] A.A.Griffith: The Phenomena of Rapture and Flow in Solid Philosophical Trans., Royal Society Vol. A221 1961, str.163.
- [39] A.Cottrel: Dislocations and Plastic Flow in Crystals. Clarendon Press, Oxford, 1953.
- [40] F.C. Frank and W.T.Read: Multiplication Processes for Sloc Moving Dislocations, Physiological Review Vol 79 1950, str.722.
- [41] I.O.Oding, W.N.Geminow: Mietałkowiedienije i termiczeskaja obrabotka mietałkow - 1961 Nr 3 + 5.
- [42] I.A.Oding: Teoria dyslokacji w metalach i jej zastosowanie. PWT - 1961.
- [43] I.O.Oding, W.S.Iwanowa DAN - ZSRR: T.103 Wyp.1955, cytow, za p.41.
- [44] E.H.Dix: Trans. AJME. 137 - 1940, str.11.
- [45] J.T.Waber: A Generalized Theory of Stress Corrosion ASTM - 1949.
- [46] F.A.Champion: Symposium of Internal Stresses in Metals and Alloys. Inst. of Metals. London - 1948, str.416.
- [47] Keating: Symposium of Internal Stresses in Metals and Alloys. Inst. of Metals. London - 1948, str.331.
- [48] M.J.Mc. G.Tegart: Elektrolityczne i chemiczne polerowanie metali, WNT - Warszawa 1961.



Rys. 1. Schemat szczeliny korozyjnej [14] 1 — kierunek działania głównych naprężeń rozciągających; 2 — szczelina pierwotna wypełniona roztworem elektrolitu i produktami korozji; 3 — warstewka ochronna — katoda ogniwa korozyjnego; 4 — przemieszczające się ostrze szczeliny — anoda ogniwa korozyjnego; 5 — obszar maksymalnego naprężenia (strefa przedniszczeniowa)

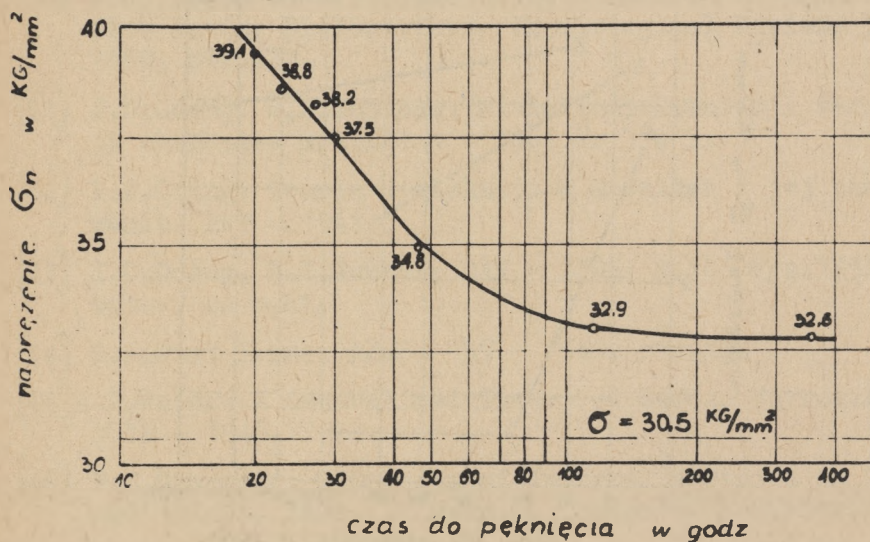


Rys. 2. Wpływ wielkości naprężeń na czas pęknięcia stopów w różnych osrodkach korozyjnych [25] 1 — stal martenowska o zawartości 0,1% C w mieszaninie $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$ w temp. 100 °C; 2 — stal tomasowska o zawartości 0,1% C dla warunków jak w p. 1; 3 — stop magnezu z 6% Al i 1% Zn w wodzie destylowanej; 4 — mosiądz (rekrytalizowany) w NH_3

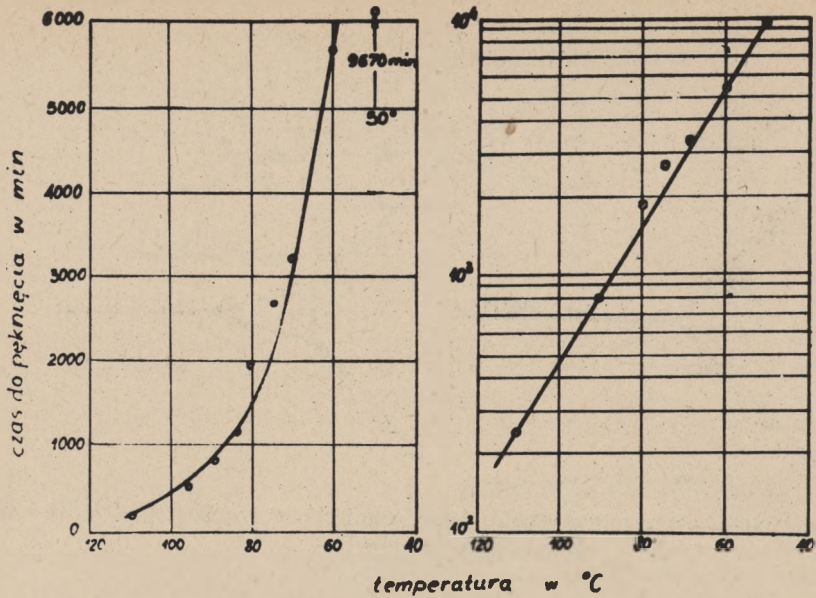


temperatura w °C

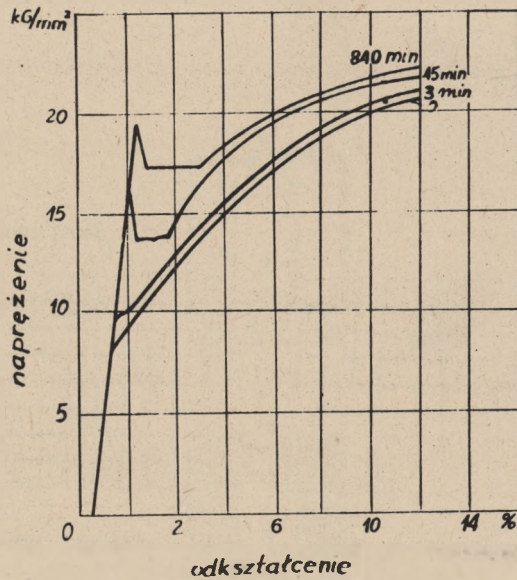
Rys. 3. Wpływ naprężeń mechanicznych rozciągających na czas potrzebny do wywołania pęknięć drutów z wyżarzanej stali perlitycznej (0,82% C), stali miękkiej (0,08% C) oraz żelaza elektrolitycznego (0,005% C) we wrzącym roztworze azotanu amonowego [26]. Po prawej stronie wykres wyznaczony w podwójnej skali logarytmowej



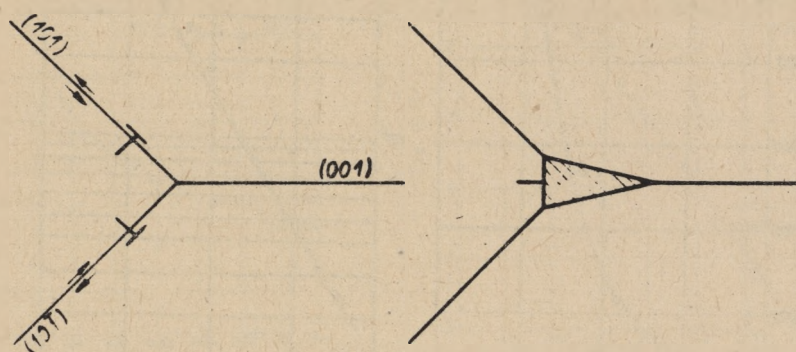
Rys. 4. Krzywa korozyjnego pęknięcia przy rozciąganiu próbek (z nacięciem) stali niskowęglowej, o zawartości 0,25% C w roztworze 50% azotanu amonowego [31]



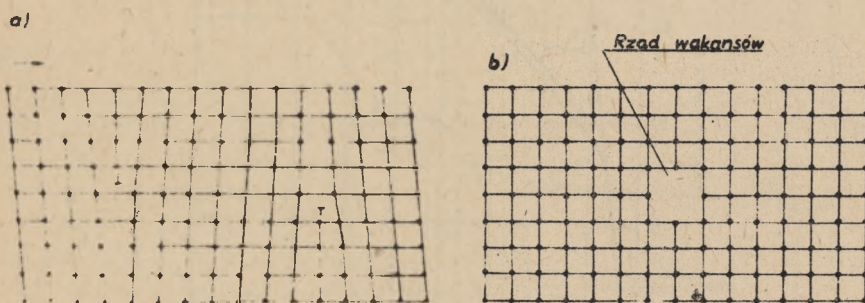
Rys. 5. Wpływ temperatury 64% roztworu mieszaniny azotanu amonowego i wapnia na czas pęknięcia korozyjnego stali martenowskiej o zawartości 0,14% C, przy naprężeniach $\sigma - 39 \text{ kG mm}^2$ [32]. Na wykresie po prawej stronie wyznaczono zależność w skali logarytmowej współrzędnej naprężeń



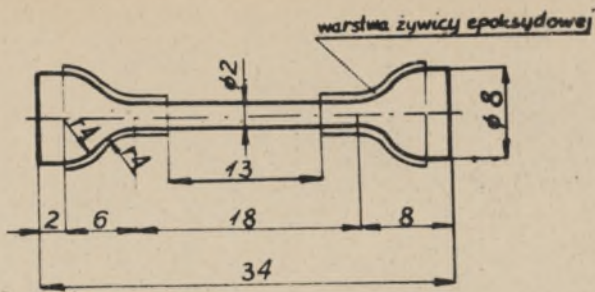
Rys. 6. Przebieg rozciągania żelaza (0,005% C) starzonego w 165 °C w różnych czasach — granica plastyczności jako przejaw działania atmosfery Cottrella [41]



Rys. 7. Schemat powstawania zaczątku mikropęknięcia w wyniku spiętrzenia i koalescencji dyslokacji [41]

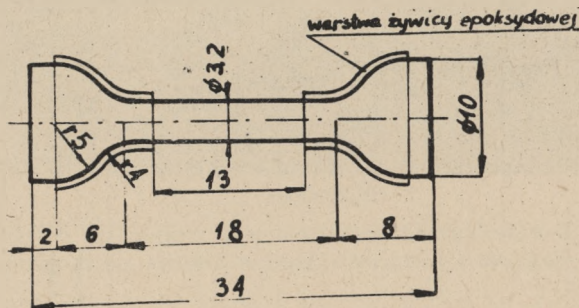


Rys. 8. Schemat utworzenia się liniowego rzędu wakansów, jako zaczątku mikropęknięcia [42]



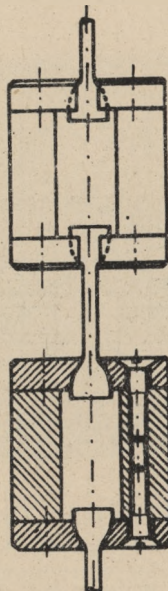
Pow. 2 X

Rys. 9. Szkic (wymiarowy) próbki stali 0,14% C i 0,28% C, stosowanej w próbach korozyjnych



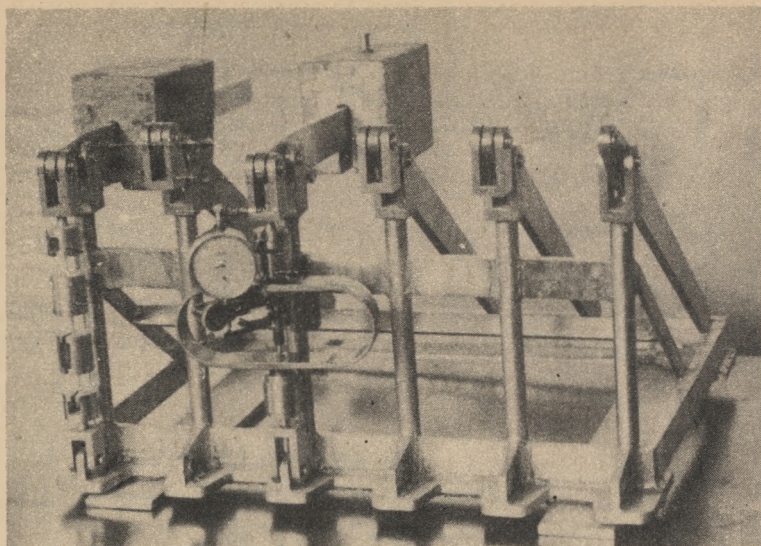
Pow. 2 X

Rys. 10. Szkic (wymiarowy) próbki żelaza „Armco” stosowanej w próbach korozyjnych



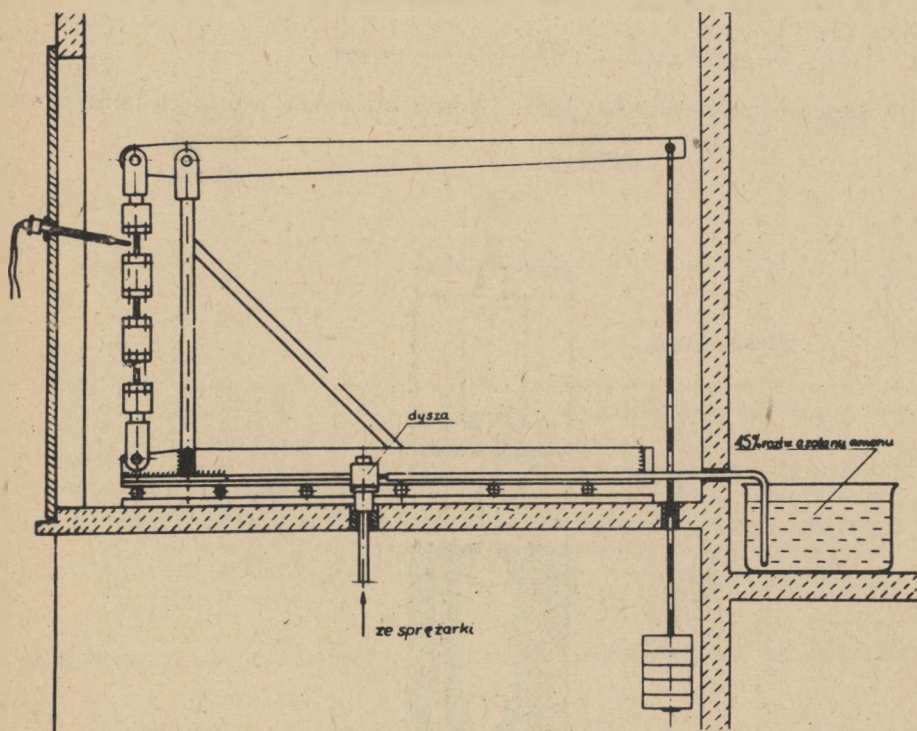
Wiel. natur.

Rys. 11. Schemat mocowania próbek w uchwytach urządzenia dźwigniowego



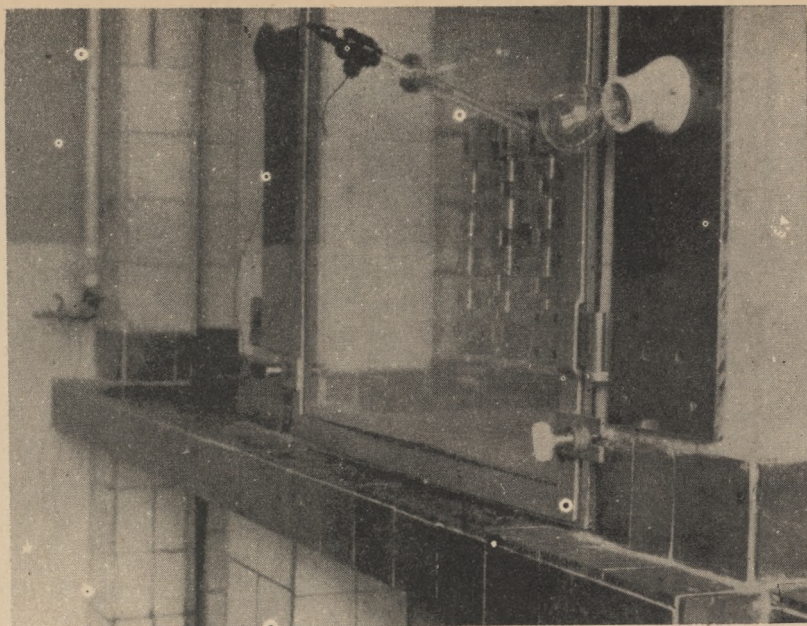
Pomn. 5 ×

Rys. 12. Urządzenie dźwigniowe w czasie ochowania za pomocą sprawdzianu kabłąkowego



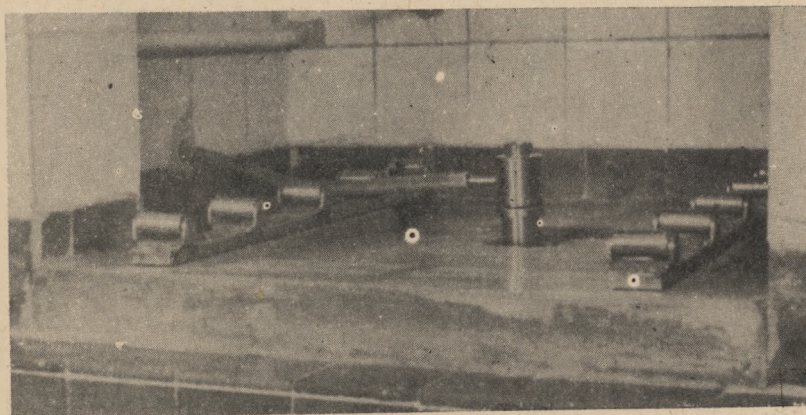
Pomn. 5 ×

Rys. 13. Schemat komory korozyjnej z urządzeniem dźwigniowym (przebudowanym)



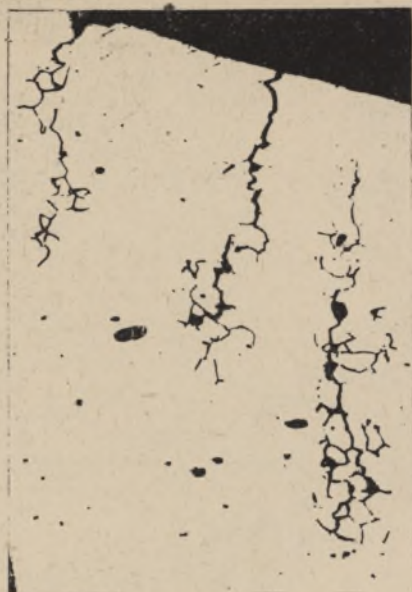
Pomn. 10 X

Rys. 14. Widok komory korozyjnej z urządzeniem dźwigniowym i zamocowanymi próbkami; w przedniej części komory widoczny termometr rtęciowy — kontaktowy



Pomn. 5 X

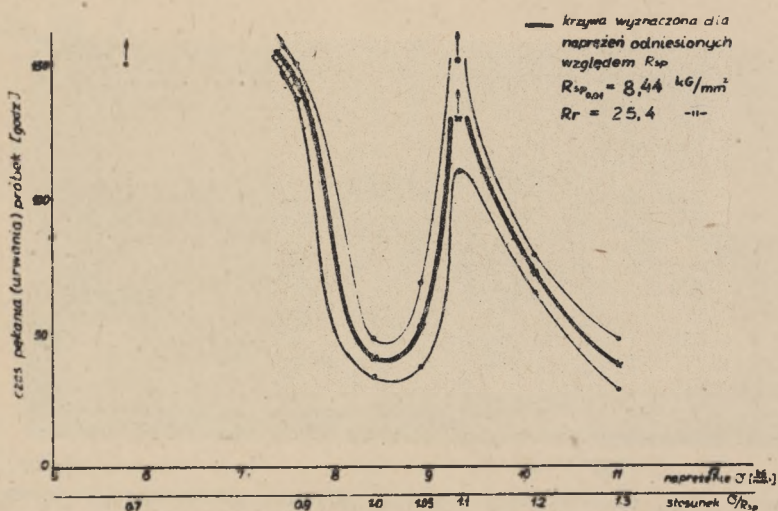
Rys. 15. Widok dyszy do rozpylania roztworu azotanowego, umieszczonej w środkowej części dna komory; po obu stronach dyszy widoczne wałeczki transportowe służące do przesuwania urządzenia dźwigniowego



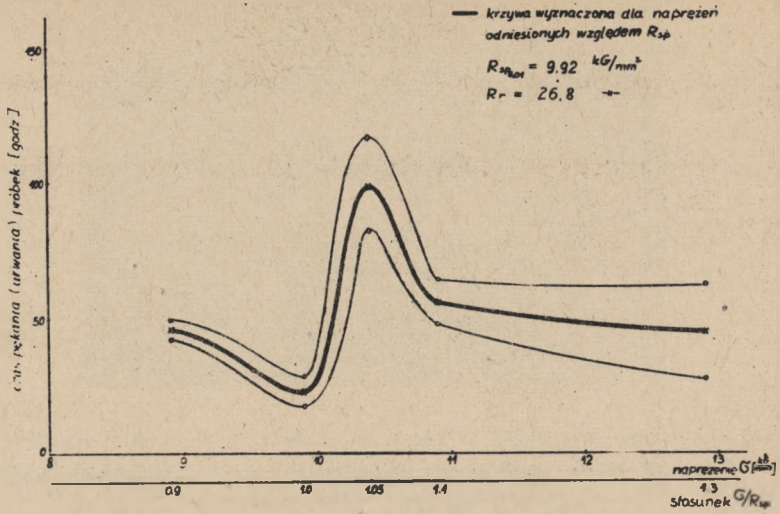
Nietraw.

Pow. 50 X

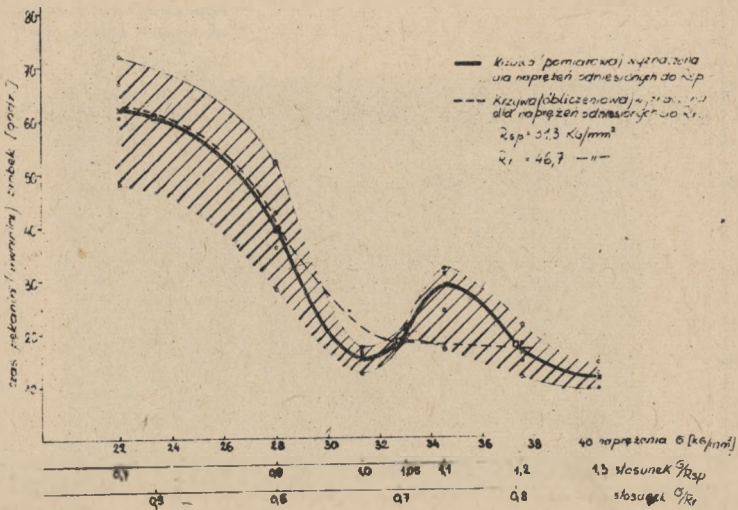
Rys. 16. Charakterystyczne pęknięcia korozyjne, występujące w strefie zwiększonej średnicy próbki, w miejscu przejścia od części walcowej do główki



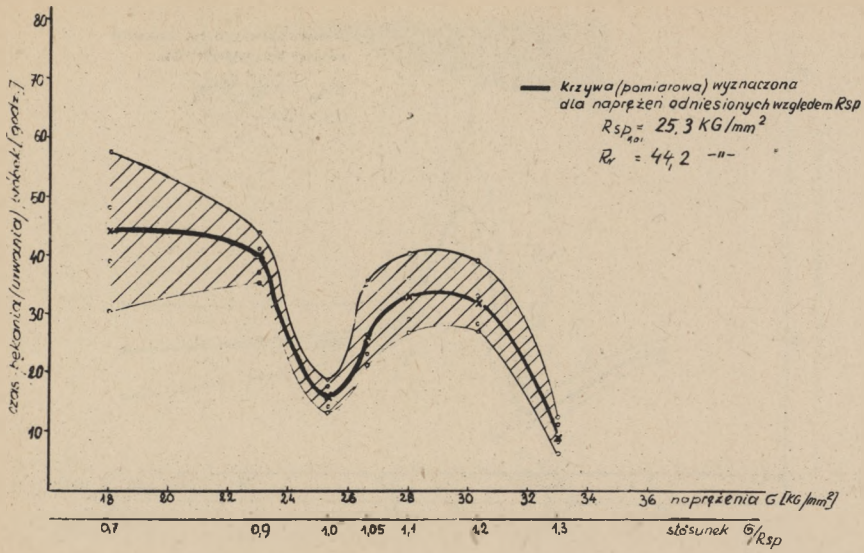
Rys. 17. Wpływ wielkości przyłożonych naprężeń rozciągających na czas pęknięcia próbek „Armco” — gruboziarnistego



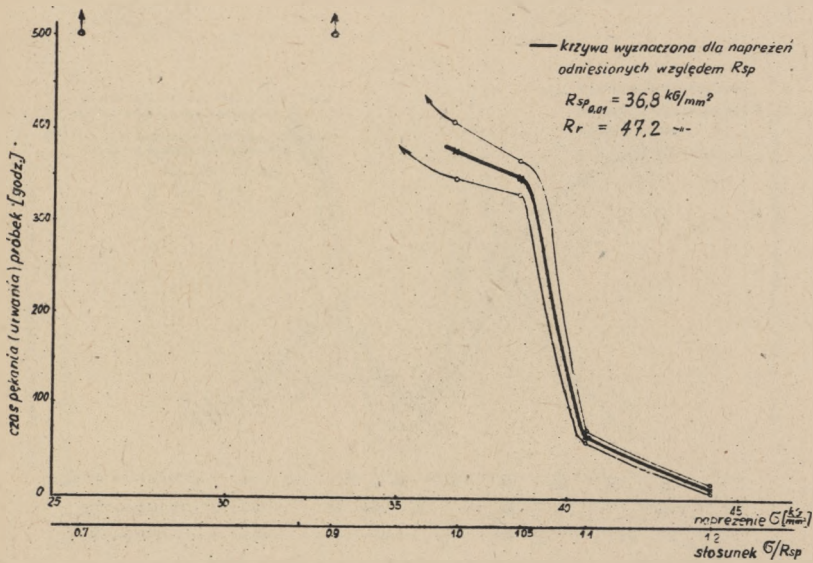
Rys. 18. Jak na rys. 17 tylko dla próbek żelaza „Armco” — drobnoziarnistego



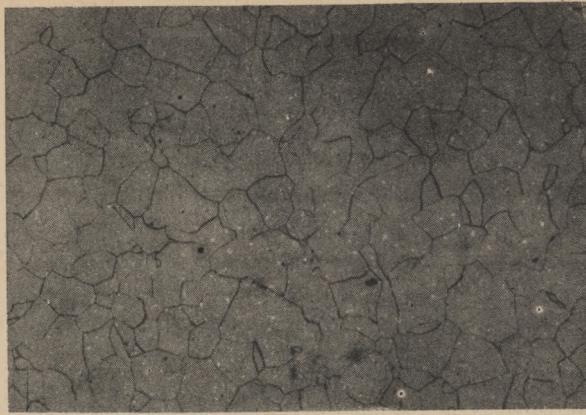
Rys. 19. Wpływ wielkości przyłożonych naprężeń rozciągających na czas pęknięcia próbek stali 0.14% C — stanu surowego; środkowa linia ciągła wyznaczona została dla średnich wartości otrzymanych z 4 próbek; linia przerywana naniesiona została z wartości przeliczonych w stosunku do R_r



Rys. 20. Jak na rys. 19 tylko dla prób stali 0.14% C, wyżarzanej w 1200 °C w czasie 2 godzin



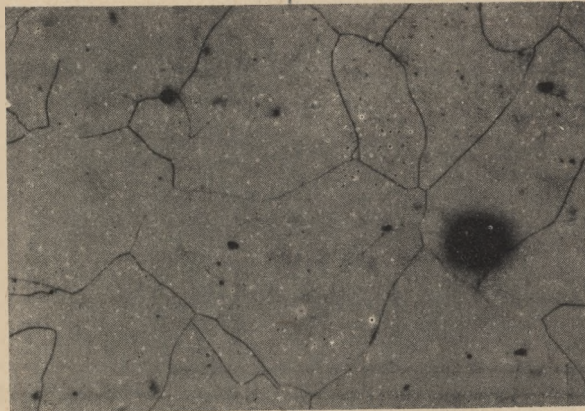
Rys. 21. Wpływ wielkości przyłożonych naprężeń rozciągających na czas pęknięcia próbek stali 0,28% C, nieobrobionej cieplnie



Traw. kw. azot.

Pow. 100 X

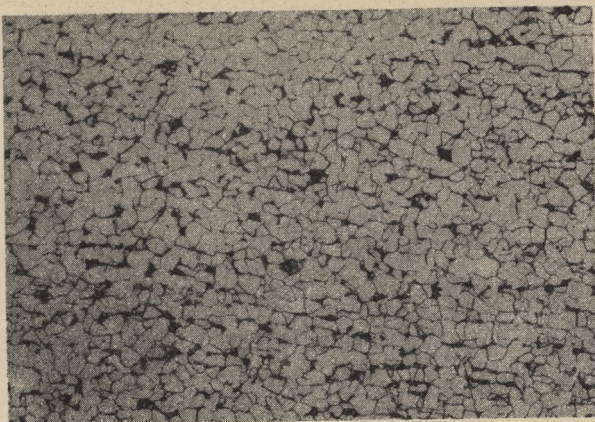
Rys. 22 Struktura żelaza „Armco” po wyżarzeniu w wilgotnym wodorze w temperaturze 830 °C w czasie 25 godzin i następnym wyżarzeniu normalizującym: średniej wielkości i drobne ziarna ferrytu



Traw. kw. azot.

Pow. 100 X

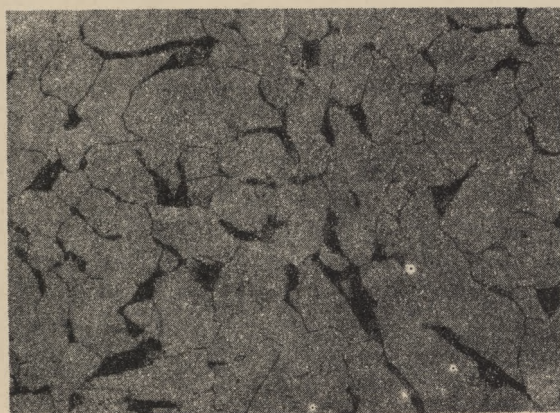
Rys. 23. Struktura żelaza „Armco” po wyżarzeniu w wilgotnym wodorze w temperaturze 830 °C w czasie 25 godzin, wybitnie gruboziarnisty ferryt; drobne wtrącenia niemetaliczne



Traw. kw. azot.

Pow. 100 ×

Rys. 24. Struktura badanej stali 0,14% C, nieobrobionej cieplnie (stan surowy); drobnoziarnisty ferryt z perlitem ścisłym, częściowo w układzie pasmowym



Traw. kw. azot.

Pow. 100 ×

Rys. 25. Struktura badanej stali 0,14% C, wyżarzonej w 1200 °C w czasie 2 godz.: ferryt o średniej wielkości ziarn z małą ilością perlitu ścisłego



Traw. kw. azot.

Pow. 1500 X

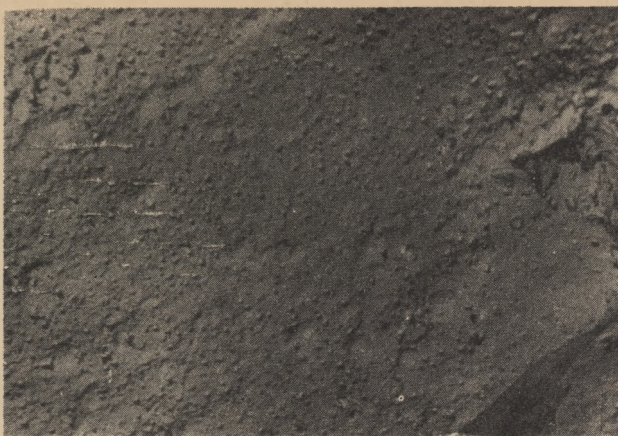
Rys. 26. Struktura jak na rys. 24 tylko przy dużym powiększeniu; na granicach ziarn ferrytu widoczny cementyt trzeciorzędowy



Traw. kw. azot.

Pow. 1500 X

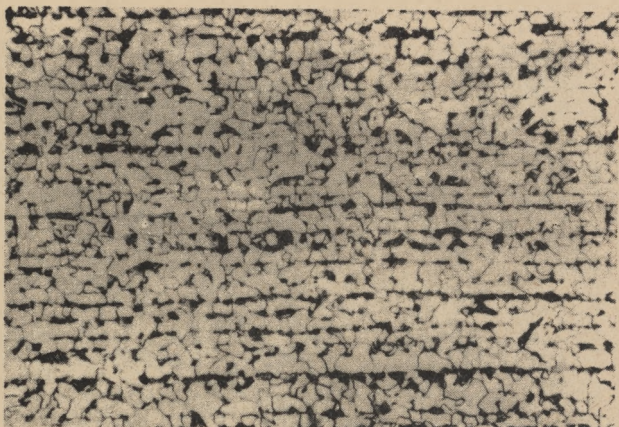
Rys. 27. Inny szczegół struktury rys. 24; charakterystyczny kształt wydzieliń cementytu trzeciorzędowego, w ziarnach ferrytu widoczne azotki



Replika mowitalowa

Pow. 10 000 ×

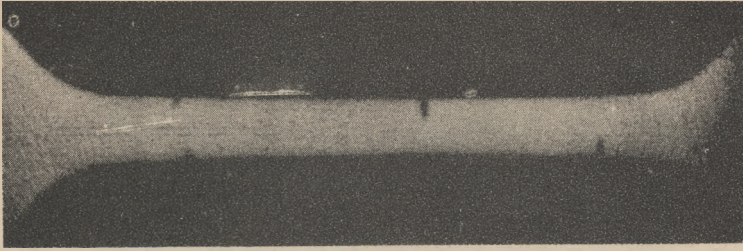
Rys. 28. Struktura stali 0,14% C, nieobrobionej cieplnie ujawniona na mikroskopie elektronowym: liczne wydzielenia trzeciorzędowe w ziarnie ferrytu



Traw kw. azot.

Pow. 100 ×

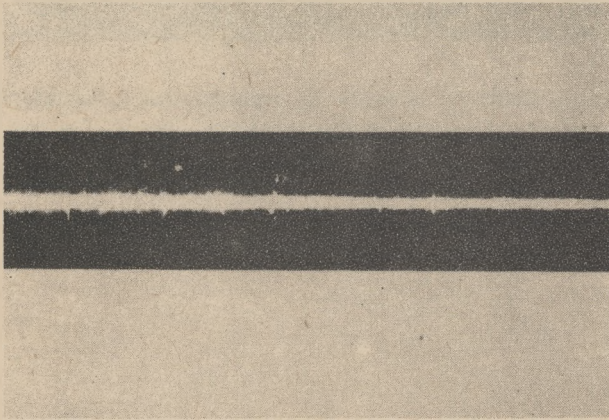
Rys. 29. Struktura stali 0,28% C, nieobrobionej cieplnie: drobnoziarnisty ferryt z perlitem ścisłym w układzie pasmowym



Traw. kw. azot.

Pow. 5 X

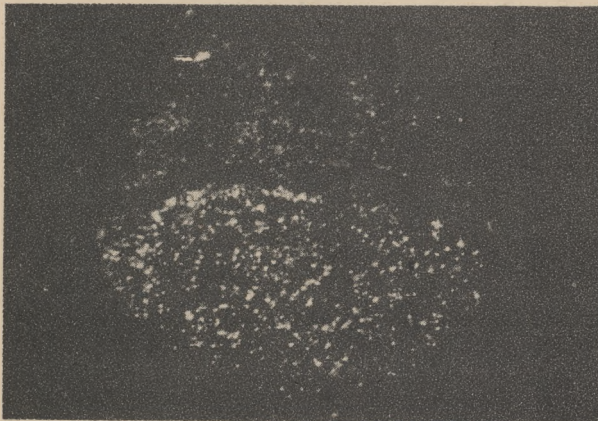
Rys. 30. Widok pęknięć korozyjnych na przekroju wzdłużnym próbki stali 0,14% C — stanu surowego



Nietraw.

Pow. 10 X

Rys. 31. Zaczątek głównego pęknięcia w środkowej części próbki stali 0,14% C (stan surowy) oraz liczne drobne pęknięcia na jej długości pomiarowej po ok. 12 godzinach próby korozyjnej prowadzonej przy naprężeniu $\sigma = 31,3 \text{ kG/mm}^2$, odpowiadających granicy sprężystości $R_{sp 0,01}$ stali



Nietraw.

Pow. 20 X

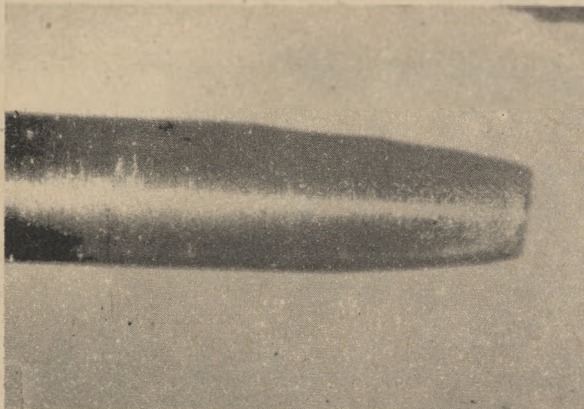
Rys. 32. Złom w miejscu urwania się próbki stali 0,14% C, wyżarzzonej (gruboziarnistej) — część powierzchni złomu o wyraźnej ziarnistości odpowiada strefie korozyjnego pęknięcia



Nietraw.

Pow. 10 X

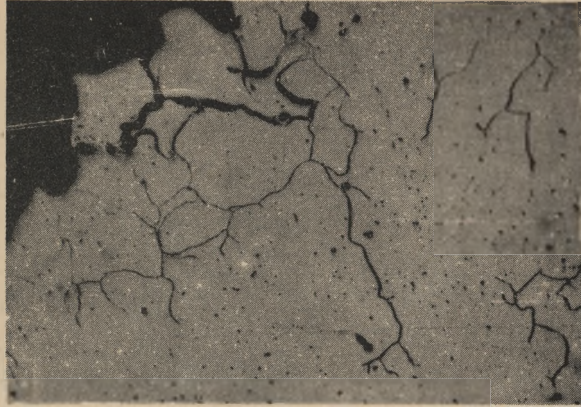
Rys. 33. Jak rys. 31 tylko po urwaniu się próbki; brak odkształcenia plastycznego w miejscu urwania



Nietraw.

Pow. 10 X

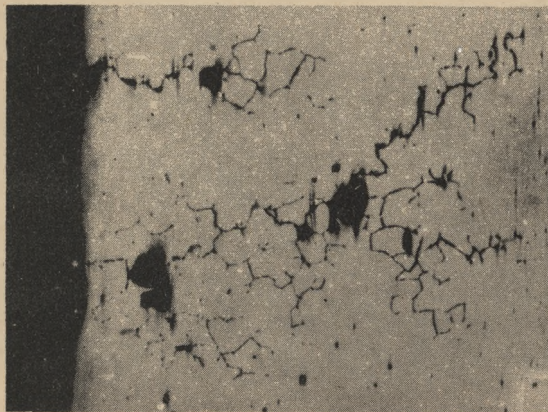
Rys. 34. Widok urwanej próbki stali 0,14% C. (nieobrobionej cieplnie) po próbie wytrzymałościowej rozciągania bez działania czynników korozyjnych; typowe przewężenie próbki (szyjka) w miejscu urwania



Nietraw.

Pow. 25 X

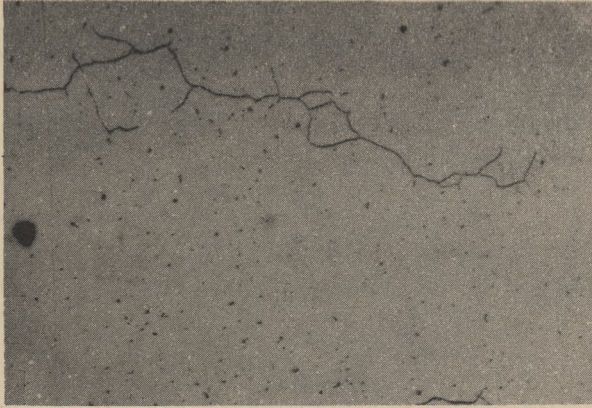
Rys. 35. Charakterystyczny rozwidlający się w różnych kierunkach przebieg pęknięć korozyjnych w żelazie „Armco” gruboziarnistym, ujawniony w strefie urwania się próbki



Nietraw.

Pow. 50 X

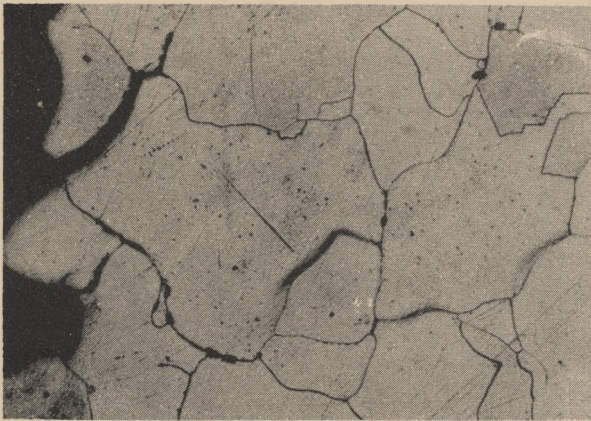
Rys. 36. Przebieg pęknięć korozyjnych w żelazie „Armco” drobnoziarnistym



Nietraw.

Pow. 100 ×

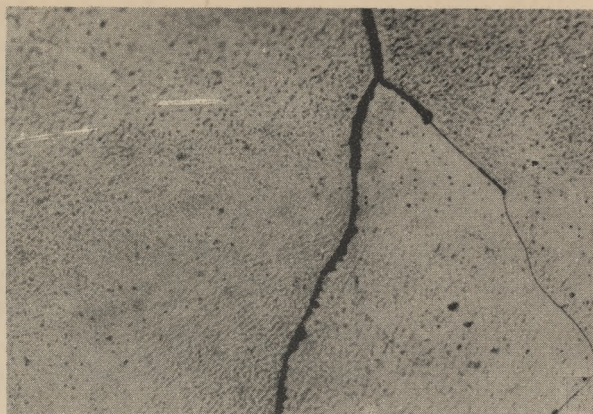
Rys. 37. Inny szczegół pęknięcia w żelazie „Armco” drobnoziarnistym



Traw. kw. azot.

Pow. 100 ×

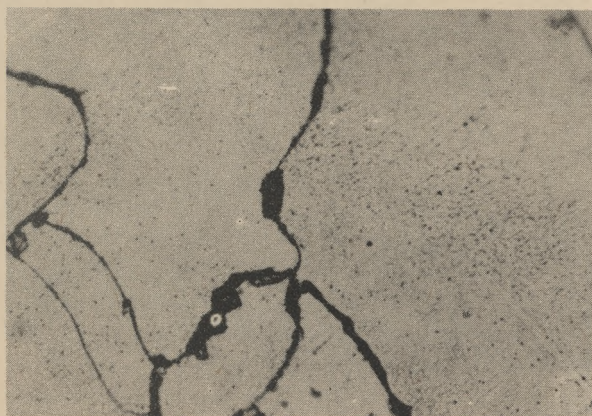
Rys. 38. Pęknięcia międzyziarniste w strefie urwania się próbki żelaza „Armco” gruboziarnistego, poddanej w czasie próby korozyjnej naprężeniom $\sigma = 0,9 R_{sp0,01}$



Traw. kw. azot.

Pow. 1500 X

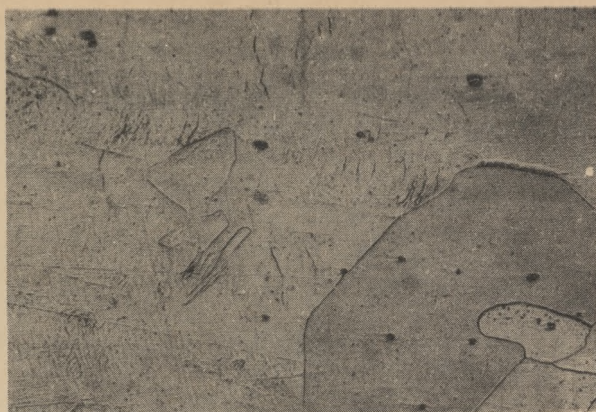
Rys. 39. Szczegół rys. 38 — widoczne charakterystyczne poszerzenie linii pęknięcia w wyniku współdziałających procesów elektrokorozyjnych



Traw. kw. azot.

Pow. 1500 X

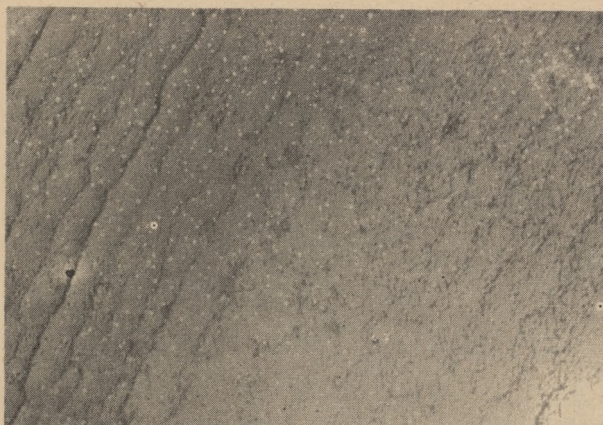
Rys. 40. Pęknięcie korozyjne jak na rys. 39 tylko intensywniejsze zniszczenia elektrokorozyjne w miejscu pęknięcia



Traw. kw. azot.

Pow. 1500 ×

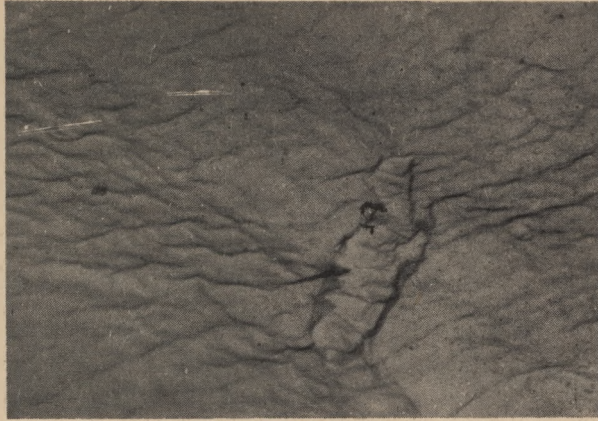
Rys. 41. Struktura ziarn ferrytu żelaza „Armco” gruboziarnistego, w próbce poddanej procesom korozyjnym przy naprężeniach $\sigma = 1,1 R_p$; widoczne odkształcenie plastyczne jednego ziarna oraz liczne, drobne linie poślizgu



Replika mowitalowa

Pow. 10 000 ×

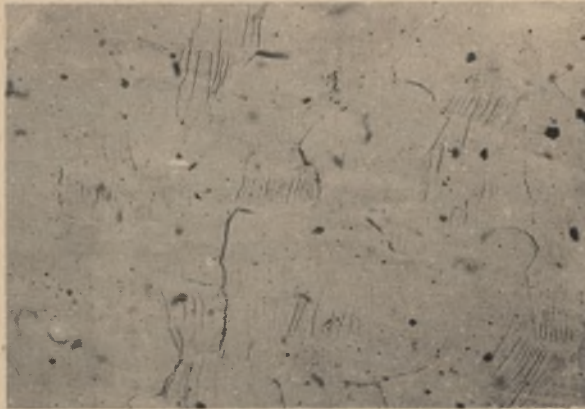
Rys. 42. Ujawnione za pomocą mikroskopu elektronowego pasma poślizgu w ziarnie ferrytu żelaza „Armco” gruboziarnistego, poddałego procesom korozyjnym przy naprężeniach $\sigma = 1,1 R_p$



Replika mowitalowa

Pow. 10 000 ×

Rys. 43. Jak rys. 41 — miejscowe spiętrzenie odkształceń plastycznych w ziarnie ferrytu



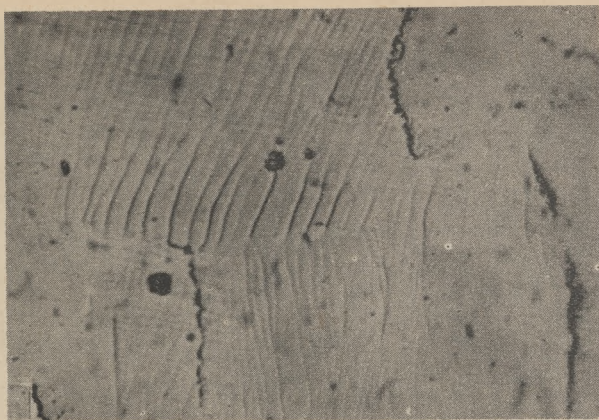
Nietraw.

Pow. 100 ×

Rys. 44. Ujawniony na wypolerowanej powierzchni próbki żelaza „Armco” proces inkubacyjny tworzenia się zaczątków pęknięć korozyjnych na granicach ziarn ferrytu; widoczne ponadto pasma poślizgu wywołane zjawiskiem odkształcenia się materiału.

Próbka żelaza „Armco” poddana została korozji naprężeniowej przy naprężeniach

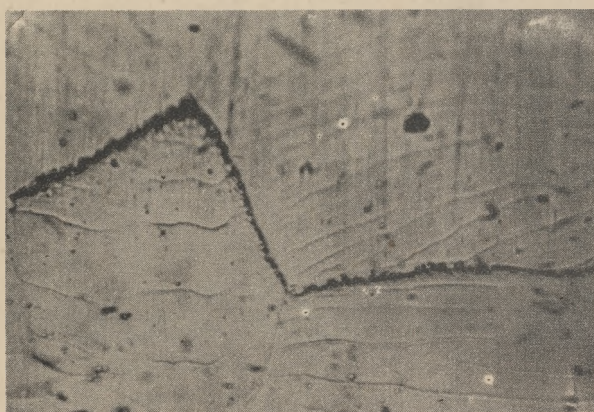
$$\sigma = 1,1 R_{s,p}$$



Nietraw.

Pow. 500 ×

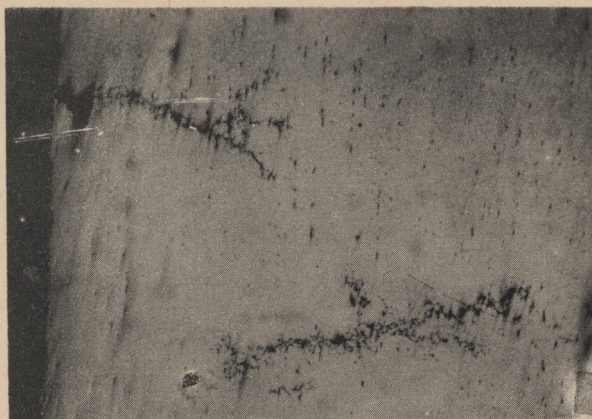
Rys. 45. Szczegół rysunku 44 przy większym powiększeniu



Nietraw.

Pow. 1500 ×

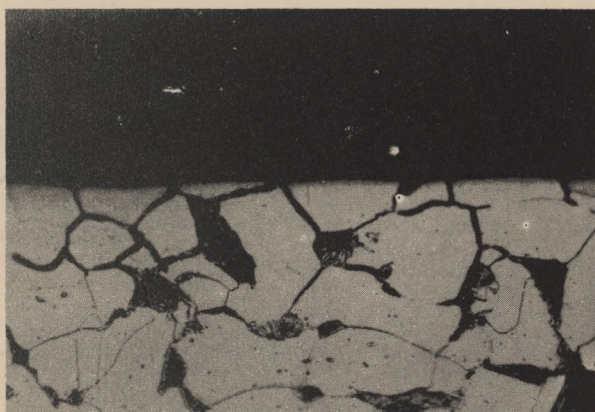
Rys. 46. Wyraźny proces elektrokorozyjny na granicy ziarn ferrytu, jako miejsca zapoczątkowania pęknięcia



Nietraw.

Pow. 25 ×

Rys. 47. Charakterystyczny przebieg pęknięć korozyjnych w warstwie powierzchniowej próbki stali 0,14% C, nieobrobionej cieplnie



Traw. kw. azot.

Pow. 500 ×

Rys. 48. Początkowy okres tworzenia się pęknięć korozyjnych na granicach ziarn ferrytu w warstwie powierzchniowej próbki stali 0,14% C, nieobrobionej cieplnie



Traw. kw. azot.

Pow. 1500 ×

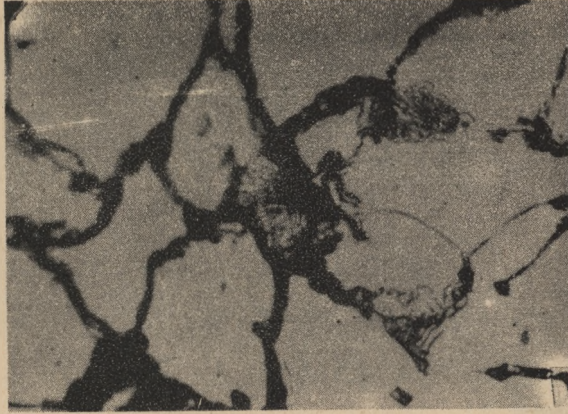
Rys. 49. Szczegół pęknięcia korozyjnego w próbce stali 0,14% C, nieobrobionej cieplnie; śródziarniste pęknięcia korozyjne w perlacie



Traw. kw. azot.

Pow. 1500 ×

Rys. 50. Inny szczegół przebiegu pęknięć oraz niszczenia korozyjnego ziarn perlitu; stal 0,14% C, nieobrobiona cieplnie



Traw. kw. azot.

Pow. 1500 X

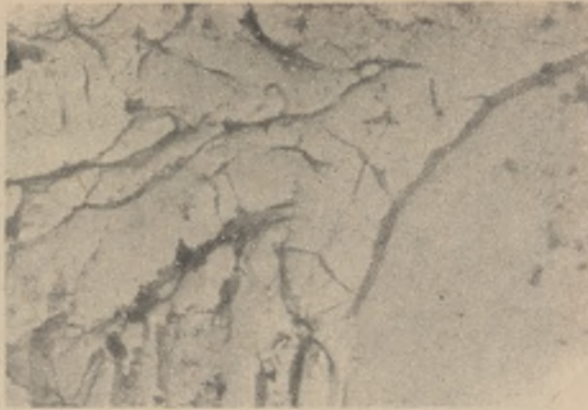
Rys. 51. Jak rys. 50 tylko większe nasilenie niszczenia korozyjnego



Replika mowitalowa

Pow. 10 000 X

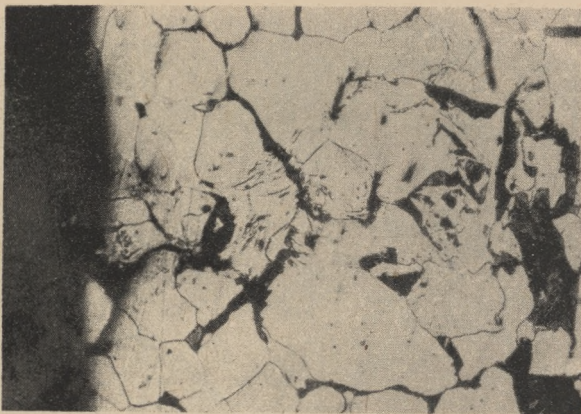
Rys. 52. Jak rys. 49 — liczne pęknięcia w ziarnie perlitu i na granicy z ziarnem ferrytu



Replika mowitalowa

Pow. 10 000 X

Rys. 53. Struktura jak na rys. 52



Traw. kw. azot.

Pow. 500 X

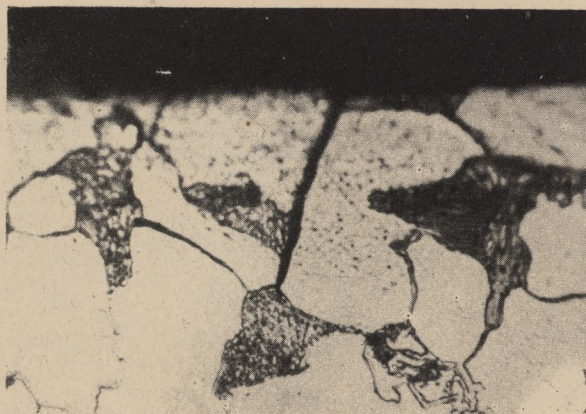
Rys. 54. Charakterystyczne odkształcenie plastyczne ziarn ferrytu w strefie pęknięcia korozyjnego stali 0,14% C, poddanej korozji przy naprężeniach $\sigma = 1,05 R_{\text{p}}$



Nietraw.

Pow. 100 ×

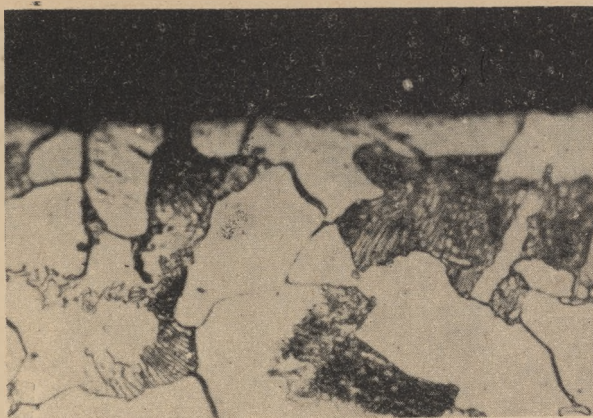
Rys. 55. Drobne pęknięcia korozyjne w warstwie powierzchniowej próbki stali 0,28% C, poddanej korozji naprężeniowej



Traw. kw. azot.

Pow. 1500 ×

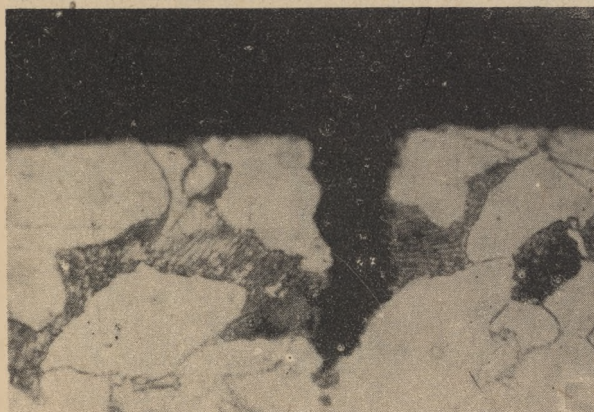
Rys. 56. Przemieszczanie się pęknięcia korozyjnego na granicy ziarn ferrytu w stali 0,28% C, zablokowane ziarnem perlitu



Traw. kw. azot.

Pow. 1500 ×

Rys. 57. Jak rys. 56



Traw. kw. azot.

Pow. 1500 ×

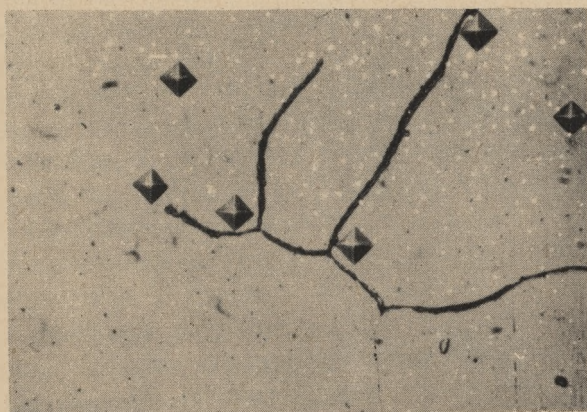
Rys. 58. Pęknięcie śródziarniste perlitu w próbce stali 0,58% C



Traw. kw. azot.

Pow. 500 ×

Rys. 59. Odciski z pomiaru mikrotwardości wykonane w ziarnach ferrytu żelaza „Armco” w pobliżu pęknięć korozyjnych



Traw. kw. azot.

Pow. 500 ×

Rys. 60. Jak rys. 59

КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ТУМАНЕ РАСТВОРА АЗОТНОКИСЛОГО АММОНИЯ — МЕТАЛЛОГРАФИЯ КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ

Р е з ю м е

Проводились лабораторные исследования для установления периода коррозионного растрескивания стали в зависимости от процентного содержания в ней углерода и величины приложенного напряжения, равно как и с целью наблюдения механизма образования зародышей и распространения коррозионных трещин.

Исследования коррозионных образцов малоуглеродистых сталей, отожжённых, содержанием углерода в 0,01, 0,14, и 0,28%, проводились в среде тумана 45% раствора нитрата аммония, с применением статических растягивающих напряжений в пределах (0,7 — 1,3) σ_u .

Исследования показали увеличения скорости коррозионного растрескивания образцов по мере роста напряжения до предела упругости σ_u исследуемой стали. Увеличение напряжения поверх предела упругости (однако ниже предела текучести σ_t) вызывало в стали 0,01% С и в меньшей степени в стали 0,14% С увеличение коррозионной стойкости образцов (падение скорости растрескивания), зато в случае стали 0,28% С при возрастании напряжения наступило дальнейшее падение коррозионной стойкости. При напряжениях выше предела упругости, все стали проявляли резкое занижение стойкости против коррозионному растрескиванию.

Проведенные микроскопические исследования с использованием оптического и электронного микроскопа проявили тесную связь между структурой стали и протеканием коррозионного растрескивания. Установлен межкристаллитный характер коррозионного растрескивания в феррите, а также межкристаллитный и транскристаллитный — в перлите. Замечено тоже, что увеличение коррозионной стойкости, особенно стали 0,01% С замеченное при напряжениях немногих выше предела упругости, тесно связано с величиной пластической деформации кристаллов феррита.

Приведена попытка собственного объяснения образования зародышей и распространения коррозионных трещин в исследованных сталях, на основании современных металлографических мнений, учитывающих истинное внутреннее строение металлов и сплавов.

STRESS CORROSION OF LOW CARBON STEEL IN THE MIST OF AMMONIUM NITRATE SOLUTION — CORROSION CRACKS METALLOGRAPHY

Summary

The laboratory investigations have been carried out to establish the relation between the time of steel corrosion cracking, the carbon content and the magnitude of external stress, and also to establish the mechanism of corrosion cracks nucleation and propagation.

Corrosion tests in the mist of 45% ammonium nitrate aqueous solution have been carried on the specimens stretched statically in the stress range of $0,7 \div 1,3$ of elastic limit. The annealed, low carbon steels containing 0,01%, 0,14% and 0,28% C, have been used.

It has been established that the corrosion crack-propagation velocity increases with the increase of stretching stress up to the elastic limit of the steel investigated. Stretching above the elastic limit (but below the plastic limit) caused the increase of corrosion cracking resistance of the steel containing 0,01% C and slightly less in steel 0,14% C and the decrease of the 0,28% C steel cracking resistance. Stretching above the plastic limit of the steels investigated always resulted in the decrease of cracking resistance.

Optical and electron microscopic examinations have been carried out in order to establish the relation between the steel structure and the development of cracks. Intergranular-cracks in ferrite and mixed, inter — and transgranular cracks in pearlite have been observed. It has been discovered that the increase of corrosion resistance, especially in 0,01% carbon steel, revealed at stretching slightly above the elastic limit is strictly related to the magnitude of plastic strain in ferrite grains.

An own interpretation of corrosion crack nucleation and propagation in the steels investigated has been offered. It has been based upon the contemporary concepts of the intrinsic structure of metals and alloys.

SPANNUNGSKORROSION IN NIEDRIGEN KOHLENSTOFFSTAHL IM NEBEL EINER SALPETERSAUERNAMMONIUMLÖSUNG- METALLOGRAFIE DER KORROSIONSBRÜCHE

Zusammenfassung

Es wurden Laboratoriumsversuche um den für die Korrosionsrissbildung im Stahl benötigten Zeitraum in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt des Stahles und Spannungsgrades zu bestimmen, sowie zwecks Erforschung des Keim- und Ausbreitungsvorganges der Korrosionsbrüche, durchgeführt. Die Korrosionsversuche wurden an geglühten Stählen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt von 0,01, 0,14 und 0,28% C in einer Nebelatmosphäre einer 45% salpetersauren Ammoniumlösung durchgeführt, bei Anwendung von statischen Zugspannungen in Bereich von 0,7 bis 1,3 σ_E für die betreffenden Proben.

Die Untersuchungsergebnisse weisen auf eine Geschwindigkeitserhöhung der Korrosionsrissbildung in Probestücken, bei ansteigenden Spannungen bis zur Elastizitätsgrenze σ_E des untersuchten Stahles, hin.

Ein Spannungsanstieg oberhalb der Elastizitätsgrenze (jedoch noch unterhalb der Plastizitätsgrenze σ_F) bewirkte im Stahl mit 0,01% C, sowie in kleinerem Mahse im Stahl mit 0,14% C eine Erhöhung der Korrosionswiderstandsfähigkeit (Geschwindigkeitsverminderung der Rissbildung), dagegen trat im Stahl mit 0,28% C bei erhöhten Spannungen eine weitere Verringerung der Korrosionswiderstandsfähigkeit auf. Bei Spannungen welche die Plastizitätsgrenze überschreiten zeigte sich in allen Stählen eine bedeutender Abfall der Korrosionsrissfestigkeit.

Mit Hilfe des Auflicht- und Elektronenmikroskopes durchgeführte Untersuchungen liessen einen engen Zusammenhang zwischen dem Gefüge des Stahles und dem Vorgang der Korrosionsbildung feststellen. Es wurde nachgewiesen, dass die Korrosionsrisse im Ferrit interkristallin und im Perlit inter- und transkristallin verlaufen. Ausserdem wurde beobachtet dass ein Anstieg der Korrosionsrissfestigkeit ins besonderes im Stahl mit 0,01% C, bei Spannungen etwas überhalb σ_E in strenger Abhängigkeit vom plastischen Verformungsgrad der Ferritkörner verbleibt. Eine eigene Erklärung über den keim- und Verbreitungsvorgang der Korrosionsbrüche in den untersuchten Stählen, in Anlehnung an die neuzeitlichen Anschauungen der Metallkunde, die den wirklichen Innenaufbau der Metalle und ihrer Legierungen berücksichtigen, wurde angegeben.

ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

ukazują się w następujących seriach:

- A. AUTOMATYKA
- B. BUDOWNICTWO
- Ch. CHEMIA
- E. ELEKTRYKA
- En. ENERGETYKA
- G. GÓRNICTWO
- IS. INŻYNIERIA SANITARNA
- MF. MATEMATYKA-FIZYKA
- M. MECHANIKA
- NS. NAUKI SPOŁECZNE

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty serii M:

- Mechanika z. 1, 1954 r., s. 90, zł 8,45
- Mechanika z. 2, 1955 r., s. 92, zł 13,50
- Mechanika z. 3, 1956 r., s. 88, zł 13,—
- Mechanika z. 4, 1957 r., s. 122, zł 27,—
- Mechanika z. 5, 1958 r., s. 169, zł 33,—
- Mechanika z. 6, 1960 r., s. 167, zł 43,35
- Mechanika z. 7, 1960 r., s. 48, zł 14,—
- Mechanika z. 8, 1961 r., s. 77, zł 15,30
- Mechanika z. 9, 1961 r., s. 86, zł 20,60
- Mechanika z. 10, 1962 r., s. 100, zł 7,45
- Mechanika z. 11, 1962 r., s. 152, zł 11,75
- Mechanika z. 12, 1962 r., s. 39, zł 2,90
- Mechanika z. 13, 1962 r., s. 83, zł 6,25
- Mechanika z. 14, 1962 r., s. 50, zł 3,75
- Mechanika z. 15, 1962 r., s. 83, zł 7,65
- Mechanika z. 16, 1962 r., s. 129, zł 10,95
- Mechanika z. 17, w druku
- Mechanika z. 18, 1963 r., s. 72, zł 5,50

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej

P.3361/63/19

Cena zł 4,50