Seria: MECHANIKA z. 22

Nr kol. 130

WLADYSŁAW ZĄBIK, EDWARD RUDY, JERZY SALBERT Katedra Metaloznawstwa Politechniki Śląskiej

## METALOGRAFIA PRZEBIEGU PROCESU PĘKANIA STALI NISKOWĘGLOWEJ, WYWOŁANEGO KOROZJĄ NAPRĘŻENIOWĄ

<u>Streszozenie</u>. Przedstawiono przyczyny i przebieg powstania pęknięć korozyjnych w stali oraz podano analizę metalograficzną tego rodzaju uszkodzeń. Omówiono warunki prób korozyjnych przeprowadzonych dla stali o zawartości 0,01% C celem ustalenia przebiegu zarodkowania pęknięć międzyziarnistych w stali. Przeanalizowano wyniki badań metalograficznych, przeprowadzonych za pomocą mikroskopu optycznego i elektronowego na próbkach uszkodzonych korozyjnie. Opracowano odpowiednie wnioski z badań.

## 1. Pekanie korozyjne stali - stan zagadnienia

Równoczesne oddziaływanie na metal mechanicznych naprężeń statycznych oraz czynników korozyjnych, w określonych warunkach może byó przyczyną zwiększenia szybkości ogólnego niszczenia korozyjnego metalu w porównaniu do przebiegu niszczenia, wywołanego działaniem na metal wyłącznie czynnika korozyjnego.Uintensywnienie tego rodzaju korozji ogólnej, powierzchniowej ujawnia się przyspieszeniem spadku wytrzymałości pracującego przekroju, na ogół proporcjonalnym do wielkości ubytku korozyj nego masy materiału [1].

Aktywność takiego niszczenia przy niezmiennym czynniku koro zyjnym zwiększa się w miarę wzrostu działających naprężeń, przy czym szczególnie wyraźnie obserwuje się ten proces w przypadku gdy poszczególne strefy (części) pracującego elementu podlegają naprężeniom różnej wielkości. Stan niejednakowych naprężeń w materiale może być wywołany m. in. czynnikami strukturalnymi (niejednorodnością), obecnością naprężeń wewnętrznych jak również warunkami pracy elementu, przy czym taki stan sprzyja wytworzeniu się ogniw elektrokorozyjnych o znacznej różnicy potencjału, nawet w jednofazowym stopie (metalu). Omawiane zjawiska związane są bezpośrednio z podwyższoną na skutek działania naprężeń energią wewnętrzną materiału, co wpływa na obniżenie jego potencjału elektrochemicznego, a przez to zwiększenie aktywności korozyjnej metalu. W warunkach działania czynni ków korozyjnych w czasie pracy aparatury i urządzeń przemysłowych szczególnie niebezpieczny przebieg mają jednakże zniszcze nia wywołane współdziałaniem ośrodka korozyjnego z naprężeniami statycznymi, głównie rozciągającymi, a ujawniające się w po staci tzw. pęknięć korozyjnych materiału.

Uszkodzenia te, jako wynik działania tzw. korozji naprężeniowej rozwijają się początkowo jako drobne uszkodzenia powierzchniowe w postaci wżer, które następnie w wyniku miejscowego spiętrzenia naprężeń rozciągających i uaktywnionego działania czynnika korozyjnego, szybko przemieszczają się w głąb materiału w postaci kruchych pęknięć.

Pogłębianie się pęknięć, a przez to zmniejszanie się pracującego przekroju prowadzi do jego nagłego zniszczenia z chwilą, gdy średnie naprężenia w pozostałej, pracującej jeszcze części, osiągną wartość odpowiadającą wytrzymałości materiału na rozciąganie.

Pęknięcia wywołane działeniem korozji naprężeniowej występują najczęściej w warunkach pracy urządzeń i aparatury przemy słu chemicznego, energetycznego, hutniczego i wielu innych (rys. 1, 2).

W urządzeniach kotłowych pęknięcia wywołane tego rodzaju korozją znane są w piśmiennictwie technicznym jako przejaw działania tzw. kruchości ługowej (alkalicznej) związanej z oddziaływaniem wody i pary kotłowej na ścianki urządzeń, będących pod naprężeniem ciśnienia roboczego.





Rys. 2



Rys. 3



Rys. 6











Nr rys.	Opis - struktura	Powiększenie x
1	Pęknięcie korozyjne kątownika stalowego, wywołane korozją naprężeniową	0,5
2	Pęknięcie korozyjne blachy kotłowej w strefie miejsca nitowania, wywołane tzw. kru- chością "ługową"	0,5
3	Międzyziarniste pęknięcia ko- rozyjne w stali o zawartości 0,01% C.	100
4	Śródziarniste pęknięcia koro- zyjne w stali chromowo-krze- mowej, powstałe w warunkach pracy pieca styrenowego.	100
6	Korozja międzyziarnista w sta- li niskowęglowej o zawartości ok. 0,05% C.	100
7	Pęknięcie korozyjne między- ziarniste w stali o zawartości 0,01% C.	100
8	Odkształcenie plastyczne ziern ferrytu w strefie korozyjnego pęknięcia stali niskowęglowej o zawartości ok. 0,2% C.	500
12	Struktura badanej stali o za- wartości 0,01% C ferryt o wy- raźnie zarysowanych liniach granic ziarn.	100

# 2. Analiza metalograficzna pęknięć korozyjnych

Występujące w metalach i stopach pęknięcia korozyjne mogą mieć charakter międzyziarnisty jak również - choć znacznie rzadziej - śródziarnisty, względnie mieszany (rys. 3 i 4). Zależy to za równo od budowy wewnętrznej materiału podlegającego korozji na prężeniowej, jak również od rodzaju działającego ośrodka oraz przebiegu zjawisk fizykochemicznych, zachodzących w czasie procesu.

Przemieszczanie się pęknięć w głąb pracującego przekroju nie przebiega w sposób ciągły, jednostajny, lecz ma charakter niszczenia okresowego, przerywanego, co zaobserwowano zarówno przy odpowiednich badaniach metalograficznych jak również ujaw niono to w czasie pomiarów zmiany potencjału elektrochemicznego metalu, podlegającego pękaniu korozyjnemu [3, 4, 5, 6] rys. 5.



Rys. 5. Zmiana potencjału elektrochemicznego elektrody wykonanej ze stali niskowęglowej - w miarę jej pękania w 55% roztworze Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> przy naprężeniach 0,65 x Rr (5)

Dotychczasowe badania i opublikowane wyniki dotyczące wpływu określonych czynników na przebieg pękania korozyjnego, pozwoliły na opracowanie pewnych sposobów zapobiegania takim

# Władysław Ząbik, Edward Rudy , Jerzy Salbert

zniszczeniom [6]. Niemniej jednak, mechanizm zarodkowania 1 rozprzestrzeniania się pęknięć korozyjnych nie jest jeszcze w takim stopniu zbadany i wyjaśniony, ażeby można było przewidzieć przebieg pękania nowych, jeszcze całkowicie nie rozpracowanych stopów w ośrodkach korozyjnych, których charakter działania jest na ogół dobrze znany. Podobnie trudne jest prze widywanie odnośnie zachowania się znanych i wszechstronnie zba danych metali i stopów lecz w nierozpracowanych całkowicie ośrodkach korozyjnych. Pewne jest jednak, że izolacja powierzchni metalu od bezpośredniego oddziaływania czynnika korozyjnie aktywnego np. przez pokrycie jej szczelną warstwą 0chronną, eliminuje możliwość wystąpienia pęknięć korozyjnych w metalu. Podobnie brak naprężeń w materiale, szczególnie rozciągających - w czasie działania czynnika korozyjnego, również nie stwarza warunków do powstania omawianych pęknięć. W tym ostatnim przypadku, materiał może ulec jednak niszczeniu korozyjnemu innego rodzaju jak np. korozji powierzchniowej równomiernej, punktowej, wżerowej, a nawet międzykrystalicznej na skutek wyłącznego działania czynnika korozyjnego. Zależeć to bedzie przede wszystkim od struktury niszczonego metalu oraz innych niekiedy bardzo złożonych zjawisk fizykochemicznych, występujących w czasie procesu.

Korozja międzyziarnista zachodzi wówczas, gdy granice ziarn na skutek ich stanu energetycznego i procesów wydzięleniowych w tych strefach - stają się anodami ogniwa elektrokorozyjnego i ulegają niszczeniu.

Metalograficzną cechą korozji międzyziarnistej przebiegającej bez udziału naprężeń jest występowanie jej raczej w warstwie powierzchniowej materiału przy małej intensywności przemieszczania się uszkodzenia w głąb przekroju, tak charakterystycznego dla przebiegu pęknięć korozyjnych międzyziarnistych, wywołanych korozją naprężeniową (rys. 6 i 7). Ponadto korozji międzyziarnistej nie towarzyszy odkształcenie plastyczne ziarn w strefie niszczenia, ujawniające się najczęściej w przypadku tworzenia się pęknięć korozyjnych (rys. 8). Zarówno korozja międzykrystaliczna jak i pękanie po granicach ziarn w swej i-

stocie związane są ze stanem energetycznym tych stref,będących naturalnym miejscem zapoczątkowania procesu elektrokorozyjnego i utworzenia się wżer. W przypadku korozji naprężeniowej, na skutek równoczesnego działania naprężeń rozciągających i ich spiętrzania, pęknięcia korozyjne rozwijają się z powstałych uprzednio wżer.

Granice ziarn w wielokrystalicznym metalu czy stopie kształ towane są w wyniku stykania się powierzchni kryształów, rozwijających się z oddzielnie usytuowanych zarodków w procesie kry stalizacji pierwotnej względnie wtórnej. Tworzący się wzajemny układ kryształów i ich granice są energetycznie nietrwałe, a przejście w stan bardziej trwały przez zmniejszenie energii we wnętrznej tych stref, może nastąpić m.in. przy przemieszczeniu się w określonych warunkach granicy ziarn, do położenia bardziej stabilnego. W idealnym przypadku nowo powstałą granicą między dwoma kryształami będzie powierzchnia płaska, prostopadła do zewnętrznej powierzchni kryształów [7] (rys. 9).

Rozważając z kolei bardziej stabilne usytuowanie się granicy dwóch kryształów A i B (rys. 9), należy uwzględnić jeszcze fakt, że atomy strefy podziału (granicy) wewnątrz metalu znajdują się w innym stanie energetycznym, aniżeli atomy na granicy ziarn bezpośrednio leżące w strefie powierzchniowej obu kryształów. Te ostatnie atomy bowiem, posiadając wyższą energię swo bodną, a przez to stan większej nierównowagi, w sprzyjających



Rys. 9. Przebieg granicy ziarn - 1, dla stanu nietrwałego oraz po przemieszczeniu się w stan bardziej trwały - 2, dla dwóch kryształów A i B (7). warunkach mogą ulec dyfuzyjnemu przemieszczeniu w głąb metalu względnie przejść do otaczającego ośrodka, w przypadku zaistnienia odpowiednich warun ków elektrochemicznych. To 0statnie zjawisko w zasadzie zachodzi np. przy metalograficznym wytrawieniu wypolerowanego zgładu, co m. in. D0zwala na ujawnienie graic ziarn.

Na skutek zaistnienia zjawiska rozpuszczania się granicy ziarn np. w początkowej fazie procesu korozyjnego, może wytwo-



Rys. 10. Wytworzony charakterystyczny rowek w strefie granicy dwóch kryształów A-B (7)

rzyć się charakterystyczny rowek, którego głębokość i szerokość uzależniona będzie nie tylko od czasu przebiegu procesu, lecz również od stanu energetycznego tej strefy oraz jej niejednorodności strukturalnej [7] (rys. 10).

W dalszej części artykułu podane zostaną badania własne, dotyczące metalografii począ-

tkowych uszkodzeń korozyjnych na granicy ziarn ferrytu w stali, o nieznacznej zawartości węgla, poddanej korozji naprężeniowej we mgle azotanu amonowego.

# Badania własne - zarodkowanie międzyziarnistych pęknięć korozyjnych

## 3.1. Materiał i warunki prób korozyjnych

Celem ujawnienia początkowej fazy międzykrystalicznego uszkodzenia korozyjnego, przeprowadzono badania metalograficzne na próbkach stali o zawartości węgla ok. 0,01% C. Do badań użyto stali "Armco" o początkowej zawartości ok. 0,05% C, poddanej długotrwałemu żarzeniu w wilgotnym wodorze w temperaturze ok. 830°C, co pozwoliło na obniżenie zawartości węgla do 0,01%.

Próbki okrągłe o średnicy  $d_0 = 3,2$  mm i długości pomiarowej  $l_0 = 13$  mm stosowane w badaniach, zeszlifowano z jednej strony wzdłuż pobocznicy na głębokość ok. 1 mm, co umożliwiło uzyskanie po jednej stronie próbki powierzchni płaskiej i wykonanie w tych miejscach zgładów metalograficznych (rys. 11).

Na całej powierzchni zewnętrznej – okrągłej i zeszlifowanej Płasko, próbki polerowano chemicznie i następnie mocowano w specjalnych uchwytach urządzenia dźwigniowego służącego do wywołania w próbkach jednoosiowych naprężeń statycznych rozciągających, o wielkości odpowiadającej  $\mathcal{O} = (1, 0 \div 1, 2)$ R<sub>sp0.01</sub> . Granica sprężystości badanego materiału wyznaczona za pomocą tenzometru Martensa wynosiła R<sub>sp0.01</sub>  $\approx 8,5$  kG/mm<sup>2</sup>. Urządzenie dźwigniowe z zamocowanymi pionowo próbkami umiesz-

Rys. 11. Wygląd próbki okrągłej zeszlifowanej wzdłuż pobocznicy oraz sposób jej zamocowania w uchwycie urządzenia dźwigniowego czano w komorze korozyjnej, w której co 1/2 godziny rozpylany był przez czas 3 minut - 45% roztwór wodny azotanu amonowego, przy temperaturze wewnętrznej komory ok. 95°C.

W zasadzie próbki były stale pod wizualną obserwacją prowadzącego badania, zaś okresowo co 2 godziny wyj mowano po jednej próbce z poszczegól nych uchwytów i wykonywano odpowiednie kontrolne badania metalograficzne. Badania te prowadzono bezpośrednio na zgładach próbek płaskich 1 walcowych za pomocą mikroskopu 0ptycznego oraz na replikach mowitalo wych, wykonanych w określonych miejscach powierzchni zgładów - za pomocą mikroskopu elektronowego.

# 3.2. Przebieg i analiza wyników badań metalograficznych

Struktura "wyjściowa" badanej stali 0,01% C, uzyskana po wytrawieniu 2% roztworem kwasu azotowego przedstawiała się jako ferryt o zmiennej wielkości ziarn, przy czym ich granice ujawniały się w postaci cienkich lecz wyraźnie zarysowanych linii (rys. 12). Już po około 4 godzinach przebiegu procesów korozji naprężeniowej stwierdzono na powierzchni zgładu próbki, że nie które granice uległy wyraźnemu "poszerzeniu" gdy inne pozostały bez zmian (rys. 13). W próbce poddanej naprężeniom powyżej granicy sprężystości ujawniono ponadto po dłuższym okresie działania procesu korozyjnego (około 12 godzin) nie tylko zwię kszenie szerokości granicy ziarn, lecz jej jakby schodkowe przemieszczenie, związane z odkształceniem plastycznym tej stre fy (rys. 14).

W miarę przedłużenia się czasu prób korozyjnych, charakterystyczne poszerzenie się granic ziarn występowało coraz wyraź niej (rys. 15). W obszarze zwiększonej szerokości granicy obserwowano nierównomierny, elektrokorozyjny proces rozpuszczania się materiału tej strefy. Struktury przedstawione na rys. 13 + 15 ujawnione zostały na próbkach poddanych procesowi korozyjnemu, następnie wypolerowanych i wytrawionych w 2% roztworze kwasu azotowego. Po dłuższym okresie trwania próby korozyj nej proces elektrokorozyjnego rozpuszczania się granicy ujawniał ją bez dodatkowego polerowania i trawienia (rys. 16).

W ostatnim omawianym przypadku widoczne są również charakterystyczne linie poślizgu w ziarnach ferrytu, wskazujące na współbieżnie przebiegający proces odkształcania plastycznego materiału.

W ostatecznym, końcowym przebiegu prób korozyjnych, w określonych miejscach próbki występowało międzykrystaliczne pęknięcie korozyjne (rys. 17). Proces rozpuszczania, a przez to poszerzenie się granic ziarn jako początkowe stadium międzyziarnistego pękania korozyjnego szczególnie wyraźnie obserwowany był za pomocą mikroskopu elektronowego na replikach mowitalowych, wykonanych w określonych miejscach zgładów.

Granice ziarn struktury stali pokazanej na rys. 13, a więc jeszcze bez procesu korozyjnego przy powiększeniu elektronowym 10000 x przedstawiały się w postaci charakterystycznego, dość wyraźnie zarysowanego wąskiego pasma (rys. 18).

Poszerzone procesem korozyjnym granice ziarn widoczne były odpowiednio jako szersze pasma strefy międzyziarnistej(rys. 19 1 20), przy czym w niektórych przypadkach granica uległa bardzo nierównomiernemu uszkodzeniu korozyjnemu.

Dla celów porównawczych przeprowadzono na identycznych prób kach stali proces korozyjny, lecz bez naprężeń rozciągających na próbki. Dla podobnych czasów trwania procesu, w których uzyskano zjawisko poszerzania się granic ziarn przy działaniu









Rys. 15













-	-		- 1
	R	-	
v	~	•	



Nr rys.	Opis - struktura	Powiększenie x
13	Charakterystyczne poszerzenie granicy ziarn badanej stali, w wy- niku zaistnienia procesu elektro- korozyjnego w tej stali.	500
14	Poszerzenie granic ziarn z cha- rakterystycznym schodkowym prze- mieszczeniem tej strefy, wywołany prawdopodobnie odkształceniem plas- tycznym stali.	500
15	Inny szczegół poszerzenia granic ziarn w wyniku elektrochemicznego rozpuszczania	500
16	Zarys granicy ziarn ujawniony wy- łącznie jej korozyjnym rozpuszcza- niem się; ponadto w ziarnach ferry- tu wystąpiły pasma poślizgu na sku- tek plastycznego odkształcenia ma- teriału.	1500
17	Typowe międzyziarniste pęknięcie korozyjne w badanej stali.	100
18	Strefa granicy ziarn ujawniona na mikroskopie elektronowym w próbce nie poddanej próbie korozyjnej – szczegół rys. 13.	10000
19	Poszerzenie obszaru granicy ziarn wywołane zjawiskiem elektrokoro- zyjnego rozpuszczania w procesie korozji naprężeniowej.	10000
20	Dalsze poszerzenie granicy ziarn na skutek procesú elektrokorozyj- nego przy współdziałaniu naprężeń	11000

korozji naprężeniowej, w przypadku działania tylko czynnika korozyjnego nie otrzymano żadnych zmian struktury, zaś dla cza sów wielokrotnie dłuższych, bo 3 + 4 razy, na próbkach miejsca mi wystąpiły warstwy produktów korozji, charakterystycznych dla rdzewienia stali. Niekiedy jednak obserwowano podobne zjawiska elektrokorozyjnego rozpuszczania się granic ziarn jak przy korozji naprężeniowej lecz efekty te były na ogół nieznaczne i nakładające się ze zjawiskami korozji powierzchniowej.

Próbki pokryte na całej powierzchni pomiarowej cienką warstwą żywicy epoksydowej i następnie poddane rozciąganiu w atmosferze azotanu amonowego nie wykazały żadnych zmian korozyjnych zarówno na granicach jak i również w samych ziarnach, mimo że czas próby był około 10-krotnie dłuższy.

### Wnioski:

- Z przeprowadzonych badań wynikają następujące wnioski:
  - a) Proces zarodkowania pęknięć korozyjnych w stali o nieznacznej zawartości węgla - w warunkach przeprowadzonych badań zaczyna się na granicach ziarn ferrytu.
  - b) Zarodkowanie pęknięć międzyziarnistych ujawnia się charakterystycznym rozpuszczaniem elektrokorozyjnym granic, co prowadzi do utworzenia się odpowiednich wżer - rowków w tych strefach. Sprzyja to stopniowemu miejscowemu spię trzaniu się naprężeń rozciągających w miejscach utworzonych wżer, działających jak karb.
  - c) Proces elektrokorozyjnego niszczenia badanej stali w roz tworze azotanu amonowego bez współdziałania naprężeń roz ciągających przebiega nierównomiernie i wielokrotnie wol niej, aniżeli w przypadku występowania korozji naprężeniowej.
  - d) Izolacja powierzchni metalu od czynnika korozyjnego całkowicie eliminuje proces korozyjny łącznie z pękaniem korozyjnym.

#### LITERATURA

- [1] Tomaszow N.D.: Teoria korozji i ochrony metali. PWT 1962, str. 330.
- [2] Ząbik W.: Korozja w urządzeniach kotłowych. Przegląd Mecha niczny. 1959, Zeszyt Nr 7. str. 195.
- [3] Śmiałowski M., Kopeć J.; Prace GIMO, 1. 1949, str. 1.
- [4] Champion F.A.: J. Inst, Metal. Nr 8. 1955, str. 385.
- [5] Engel H.J. and Bäumel A.: Physical Metallurgy of Corrosion Fracture ed. Th. N. Rhodin. New York. London, 1959, str. 341.
- [6] Ząbik W.: Korozja naprężeniowa stali niskowęglowej we mgle roztworu azotanu amonowego - metalografią pęknięć korozyjnych. Zeszyt Naukowy Nr 92 Politechniki Śląskiej. 1963 (Praca habilitacyjna).
- [7] Robertson W.D., Bakish R.in "Stress Corrosion Craching and Embrittlement" W.D.Rohertson ed. Wiley. New York 1956, (tłu maczenie rosyjskie). 1961, str. 35.

МЕТАЛОГРАФИЯ ПРОЦЕССА КОРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

Резюме

В статье представлены причины и ход возникновения коррозионных трещин в стали и приведён металлографической анализ этого рода повреждений. Обсуждаются условия коррозионных проб проведённых на стали содержащием 0,01% С, для установления хода процесса возникновения зародышей межкристалитных трещин в стали. Подвергаются анализу результать металлографических исследований, проведенных на оптическом и электронном микроскопе на образцах разрушенных коррозией. Разработаны соответствующие выводы вытекающие из исследований.

CORROSION CRACKS METALLOGRAPHY OF LOW CARBON STEEL

Summary

The causes and the development of corrosion cracks in steel as well as the metallographic analysis of corrosion dameges are presented. Conditions of the corrosion tests carried out for steel containing 0,01% C in order to establish development of nucleation of the intergranular cracks in mild steel are gi ven. Results of the metallographic examinations carried out by means of bath the light and electron microscopes on corrosion damaged steel specimens have been analysed.

The proper conclusions drawn from the investigations have been worked out.