

JERZY GUBAŁA

Katedra Metaloznawstwa

ZMODYFIKOWANY MECHANIZM PĘKANIA KOROZYJNEGO STALI NISKOWĘGLOWEJ

Streszczenie. W oparciu o studia literatury i wyniki badań własnych zaproponowano zmodyfikowany mechanizm pękania stali niskowęglowej w warunkach korozji naprężeniowej. Propozycyjny mechanizm wyjaśnia obecność na przełomach korozyjnych kruczych transkryystalicznych pęknięć mechanicznych, ujawnionych w badaniach mikrofraktograficznych. Stanowi on modyfikację mechanizmu Keatinga-Evansa, zakładającego dwuetapowy elektrochemiczny-mechaniczny przebieg pękania korozyjnego.

1. Wstęp

Złożoność i różnorodność zjawisk korozji naprężeniowej uniemożliwiły opracowanie uniwersalnej teorii pękania korozyjnego, słusznej dla wszystkich metali i stopów i wszystkich środowisk korozyjnych. Przedstawiane w literaturze teorie zwykło się dzielić na tzw. teorie elektrochemiczne i mechaniczne.

Pierwsze z nich przypisują decydujący udział w procesie rozpręszniania się pęknięć zjawiskom elektrochemicznym, drugie natomiast podkreślają znaczenie zjawisk mechanicznych wyzwalanych przez korozję.

Teorie elektrochemiczne są chronologicznie dawniejsze. W 1940 r. Dix [1] przedstawił mechanizm elektrochemiczny pękania korozyjnego oparty o wyniki badań stopów Al-Mg, zawierających wydzielenia Mg_2Al_3 na granicach ziarn roztworu stałego. Teoria Dix'a, wymagająca m. innymi "obecności w metalu ciągłych dróg szczególnie podatnych na korozję" tłumaczyła w zasadzie zadowalająco proces międzykryształowego pękania korozyjnego stopów heterogenicznych posiadających wydzielenie faz anodowych względem osnowy na granicach ziarn, natomiast nie wyjaśniała występowania pęknięć międzykryształicznych w metalach i stopach jednofazowych.

Interesująca, jednak również nieadekwatna była teoria "wydzieleniowa" Wabera i Mc Donalda [2], wg której pękanie korozyjne jest związane z rozpadem przesyconych roztworów stałych pod wpływem naprężeń. Wysokie naprężenia na czole pęknięcia przyspieszają wydzielenie nowej fazy na granicach ziarn; w odniesieniu do stali niskowęglowej mają to być azotki żelaza oraz cementyt, przy czym decydujący wpływ na skłonność stali do pękania mają jakoby mieć wydzielenia azotków. Jakkolwiek wyniki późniejszych badań [3] nie potwierdziły słuszności takich przewidywań, istotną nowość-

cią teorii Wabera-Mo Donalda było zwrócenie uwagi na możliwość powstawania obszarów anodowych lub katodowych względem osnowy stopu pod wpływem odkształcenia plastycznego. Koncepcję taką poparł i rozwinął Uhlig [4], który w warunkach korozji naprężeniowej zakładał dyfuzję atomów C i N do dyslokacji powstałych w obszarze wierzchołka szczeliny korozyjnej w żelazie ("stress sorption mechanism"). Atmosfery utworzone przez te atomy stanowią obszary katodowe w odniesieniu do osnowy.

W 1948 r. Keating [5] oraz Evans [6] przedstawili niezależnie od siebie teorię, wg której pęknięcie korozyjne jest procesem mechanicznym, wywołanym przez korozję. Selektywny atak korozyjny powoduje powstanie szczeliny, które po osiągnięciu wielkości krytycznej wywołuje spiętrzenie naprężeń dostateczne dla wystąpienia kruchego pęknięcia. Pęknięcie kruche rozprzestrzenia się do chwili napotkania przeszkody zmniejszającej spiętrzenie naprężeń, co hamuje jego rozwój. Po zatrzymaniu pęknięcia czynnik korozyjny atakuje dno szczeliny powodując ponowne spiętrzenie naprężeń, co doprowadza do dalszego rozwoju szczeliny korozyjnej na drodze kruchego pęknięcia. Mechanizm Keatinga-Evansa podobnie jak mechanizm Dix'a tłumaczy rozwój pęknięć międzykrystalicznych i oparty jest na zblizonych założeniach. Wyniki badań Engella i Bäumela [7] potwierdziły możliwość skokowego rozwoju pęknięć korozyjnych. Stwierdzone przez nich skokowe zmiany potencjału w czasie interpretowano jako następujące po sobie okresy pęknięcia mechanicznego, umożliwiające kontakt z elektrolitem świeżo odsłoniętych powierzchni metalu, która zostaje następnie szybko spolaryzowana.

Harwood [8] wysunął sugestię, że w procesie korozji naprężeniowej naprężenie nie posiada podstawowego znaczenia i stanowi jedynie czynnik kinetyczny, przyspieszający penetrację czynnika korozyjnego. Według Harwooda działanie naprężeń polega na obniżaniu energii aktywacji procesu anodowego. Dopuszcza on także możliwość działania mechanizmu przedstawionego przez Uhliga [4].

Odrzucenie możliwości pęknięcia mechanicznego stwarza autorom teorii elektrochemicznych trudności wyjaśnienia bardzo dużej szybkości korozji w wierzchołku pęknięcia korozyjnego. Hoar i Hines [9] tłumaczą to płynięciem metalu w okolicy postępującego czoła pęknięcia, spowodowanym przez lokalnie spiętrzone naprężenie. Płynięcie to tak przyspiesza proces rozpuszczania anodowego powierzchniowych atomów metalu, że czoło pęknięcia postępuje z prędkością $0,14 - 0,7 \mu\text{m/s}$.

Evans [10] oraz Edeleanu [11] zwrócili uwagę na możliwość dyfuzji wodoru atomowego wydzielającego się w stali przy reakcji katodowej do silnie odkształconej strefy sąsiadującej z czołem pęknięcia. Wysokie ciśnienie wywołane obecnością wodoru w mikroporach stwarza warunki do rozwoju szczeliny korozyjnej na drodze stopniowego rozprzestrzeniania się pęknięć kruchych.

Wyniki badań przeprowadzonych przez Nielsena [12] nad korozją naprężeniową stali 18-8, metodami mikroskopii elektronowej, zwróciły uwagę na bardzo małą grubość wyizolowanych produktów korozji-rzędu kilkudziesięciu nanometrów, co wyklucza możliwość ich zaobserwowania na mikroskopie optycznym. Nielsen postuluje, że promień krzywizny na dnie szczeliny jest rzędu wymiarów atomowych, co powoduje tam ogromną koncentrację naprężeń. Ponadto ponieważ produkty korozji zajmują na ogół większą objętość, aniżeli objętość metalu zniszczonego przy ich wytworzeniu, uważa się, że wynikające stąd działania rozklinowujące nierozpuszczalnych produktów korozji wywołuje dodatkowe naprężenia, które sumując się z naprężeniami od obciążeń zewnętrznych osiągają wielkość dostateczną dla postępowania pęknięcia korozyjnego.

Robertson i Tetelman [13] na podstawie analizy szeregu danych doświadczalnych uzyskanych w badaniach stopów Cu oraz stali 18-8 przedstawili zmodyfikowany mechanizm strukturalny międzykrystalicznej i transkrystalicznej korozji naprężeniowej. Przyjmują oni, że istnieją dwa konieczne i wystarczające warunki dla wystąpienia korozji naprężeniowej:

- obecność dróg strukturalnych, wzdłuż których intensywność reagowania chemicznego jest duża w porównaniu z otaczającą je osnową;
- koncentracja naprężeń we wspomnianych obszarach podwyższonej aktywności chemicznej.

Robertson i Tetelman przypisują duże znaczenie energii błędu ułożenia stopu, uważając ją za czynnik łączący w przypadku korozji naprężeniowej skład chemiczny stopu, odkształcenie oraz reaktywność stopu. Przykładowo, w stopach Cu o wysokiej energii błędu ułożenia pęknięcia mają przebieg międzykrystaliczny, natomiast przy niskiej energii błędu ułożenia - transkrystaliczny.

Badania korozji naprężeniowej w atmosferze NH_3 przeprowadzone przez Tromansa i Nuttinga [14] na cienkich foliach wykonanych z jednofazowych stopów Cu (mosiądz 70/30, Cu - P i Cu-Al), które różnią się znacznie energią błędu ułożenia, doprowadziły do konkluzji, że mechanizm powstawania pęknięć korozyjnych jest w zasadzie identyczny tak dla pęknięć międzykrystalicznych jak i transkrystalicznych. Pęknięcie następuje w wyniku elektrochemicznego rozpuszczania stref o wysokiej lokalnej gęstości dyslokacji, którymi w przypadku pęknięcia międzykrystalicznego są granice ziarn, zaś przy pękaniu transkrystalicznym - spiętrzenia dyslokacji. Wydaje się jednak, że wyniki badań przeprowadzonych na cienkich foliach, szczególnie w odniesieniu do korozji naprężeniowej, nie mogą być przenoszone bez zastrzeżeń na materiały masywne.

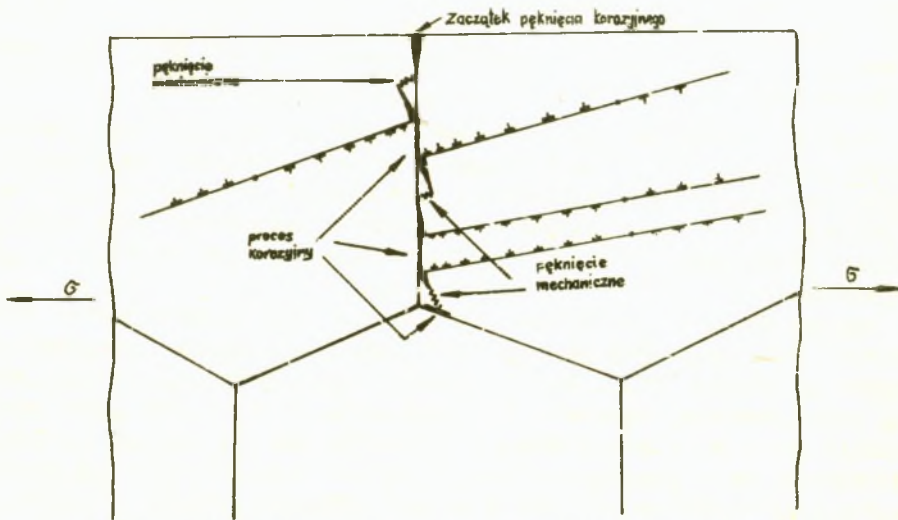
Badania mikrofraktograficzne przełomów korozyjnych stali niskowęglowej przeprowadzone na mikroskopie elektronowym [15, 16] ujawniły występowanie zarówno międzykrystalicznych pęknięć korozyjnych, jako skutku elektrochemicznego rozpuszczania metalu, jak i pęknięć mechanicznych. Jakkolwiek pę-

kanie korozyjne stali niskowęglowej w atmosferze roztworu NH_4NO_3 ma w skali makroskopowej, a także w skali mikroskopu optycznego, charakter międzykrystaliczny, ujawnione pęknięcia kruche mechaniczne charakteryzowały się przebiegiem transkrystalicznym. Ujawnione w badaniach transkrystaliczne pęknięcia ciągliwe odpowiadały strefom przełomów resztkowych próbek korozyjnych. Obecność kruchych pęknięć mechanicznych na powierzchni przełomu korozyjnego przemawia za słusnością mechanizmów zakładających etapowy, elektrochemiczno-mechaniczny przebieg korozji naprężeniowej w stali niskowęglowej.

2. Proponowany mechanizm pęknięcia korozyjnego stali niskowęglowej

Na podstawie wyników badań własnych [15, 16] wydaje się możliwe zmodyfikowanie przedstawionych w literaturze mechanizmów pęknięcia korozyjnego stali niskowęglowej [3, 7].

Proponowany mechanizm, którego model przedstawiono na rys. 1, wyjaśnia obecność kruchych pęknięć mechanicznych w stali poddanej korozji naprężeniowej.



Rys. 1. Model pęknięcia korozyjnego stali niskowęglowej

W wyniku procesu korozyjnego na wysokoenergetycznej granicy ziarn powstaje zaczątek pęknięcia. Pęknięcie to rozwija się wzdłuż granicy, przy czym w okolicy czoła pęknięcia, zakończonego promieniem rzędu średnic atomowych [12] występuje nadzwyczaj duże spiętrzenie naprężeń. Działanie obciążeń zewnętrznych uruchamia źródła dyslokacyjne wewnątrz ziarn ferrytu. Dyslokacje generowane przez te źródła spiętrzone są pod wpływem naprężeń

stycznych na efektywnych barierach-wysokokątowych granicach ziarn. W wyniku działania mechanizmu Zenera-Stroha [17, 18] w sąsiedztwie granic ziarn powstają mikropęknięcia powodujące również odpowiednie duże spiętrzenie naprężeń. Połączenie pęknięcia korozyjnego z mikropęknięciem dyslokacyjnym następuje na drodze pęknięcia mechanicznego, powodującego lokalną relaksację naprężeń i wyjście dyslokacji spiętrzonych na płaszczyźnie poślizgu na powierzchnię pęknięcia. Połączenie mikropęknięć umożliwia kontynuację procesu korozyjnego wzdłuż granicy ziarn, do chwili zbliżenia do kolejnego mikropęknięcia dyslokacyjnego, powstałego w miejscu styku aktywnej płaszczyzny poślizgu z granicą ziarna. W chwili połączenia pęknięć następuje gwałtowny wzrost spiętrzenia naprężeń na dnie mikropęknięcia dyslokacyjnego oraz nagłe zwiększenie szybkości odkształcania, co przy obecności składników interstycyjnych utrudniających ruch dyslokacji stwarza warunki do rozwoju kruchej pęknięcia mechanicznego. Pęknięcie takie może połączyć się z kolejnym mikropęknięciem dyslokacyjnym albo też może zatrzymać się - nie oddalając się zbyt daleko od granicy ziarna na skutek nierównomiernego przebiegu procesu w poszczególnych ziarnach. Następuje wówczas utworzenie warstewki tlenków na wierzchołku pęknięcia, która uniemożliwia kontynuację procesu korozyjnego w tym miejscu. W przypadku połączenia mikropęknięć ma miejsce relaksacja naprężeń, kolejny proces korozyjny połączenie pęknięcia z sąsiednim mikropęknięciem dyslokacyjnym, zatrzymanie pęknięcia na granicy ziarn itd.

W zasadzie, przedstawiony mechanizm korozji naprężeniowej jest zgodny z mechanizmem Keatinga-Evansa [5, 6], gdyż zakłada etapowy przebieg pęknięcia korozyjnego. Istotną jednak cechą zaproponowanego mechanizmu, różniącą go od dotychczas publikowanych, jest dopuszczenie możliwości rozwoju pęknięć korozyjnych w stali niskowęglowej nie tylko wzdłuż granic ziarn sensu stricto, ale także poprzez ziarna, w bezpośrednim sąsiedztwie granic ziarn ferrytu.

Proponowany mechanizm tłumaczy nierównomierną szybkość rozprzestrzeniania pęknięć korozyjnych wzdłuż granic wysokokątowych. Badania metalograficzne na mikroskopie optycznym wykazują w niektórych przypadkach zarodkowanie pęknięć korozyjnych na wszystkich wysokokątowych granicach ziarn ferrytu wychodzących na powierzchnię próbki, jednak rozprzestrzenianie ich w głąb ma charakter selektywny [15]. Pęknięcia postępują szybciej wzdłuż granic ziarn wykazujących takie różnice w orientacji krystalograficznej, które wykluczają przejście poślizgu do sąsiedniego ziarna. Umożliwia to spiętrzenie dyslokacji na granicy ziarn dostateczne dla powstania mikropęknięcia dyslokacyjnego i przyspiesza rozprzestrzenianie pęknięcia korozyjnego. Jeżeli natomiast orientacja ziarn umożliwia przechodzenie poślizgów, na granicy przebiega jedynie powolny proces elektrochemiczny.

Mechanizm wyjaśnia także większą odporność na korozję naprężeniową stali drobnoziarnistych. Jakkolwiek stale drobnoziarniste posiadają dużą sumaryczną powierzchnię wysokoenergetycznych granic ziarn, co zwiększa ich reaktywność i winno sprzyjać korozji naprężeniowej, obserwuje się w nich wyższą odporność na pękanie korozyjne niż w stalach gruboziarnistych. Wynika to ze zmniejszenia długości linii poślizgu w ziarnach, równoznacznego ze zmniejszeniem ilości dyslokacji spiętrzonych na granicach ziarn przy danym naprężeniu, co utrudnia zarodkowanie mikropęknięć dyslokacyjnych. Oczywiście zjawisko to wiąże się bezpośrednio z podwyższeniem granicy plastyczności w stalach drobnoziarnistych.

Przedstawiony mechanizm tłumaczy ponad to zjawisko zwiększonej odporności na pękanie korozyjne przesyconych stali ferrytycznych w porównaniu ze stalami starzonymi. W przypadku stali przesyconych wykazujących strukturę złożoną z ziarn ferrytu z nieznaczną tylko ilością wydzielań trzeciorzędowych, jedynymi efektywnymi barierami umożliwiającymi spiętrzenie dyslokacji są wysokokątowe granice ziarn o takiej orientacji, która uniemożliwia przechodzenie poślizgów z ziarna do ziarna. Ponieważ ilość tak zorientowanych ziarn jest mała, liczba mikropęknięć dyslokacyjnych jest niewielka. Liczbę tę zmniejsza ponad to zależność wielkości naprężeń stycznych w ziarnach od kierunku obciążenia próbki, co powoduje, że często nawet w przypadku obecności efektywnej bariery nie wystąpi na niej spiętrzenie dyslokacji dostateczne dla utworzenia mikropęknięcia ze względu na zbyt małą wielkość naprężenia stycznego. Powoduje to zmniejszenie szybkości rozprzestrzeniania pęknięć, która kontrolowana jest wówczas głównie przez szybkość procesu elektrochemicznego rozpuszczania granic ziarn.

W przypadku stali starzonych, obecność wydzielań trzeciorzędowych na granicach ziarn powoduje spadek odporności na pękanie korozyjne. Wydzielenia takie blokują skutecznie ruch dyslokacji, co wpływa na znaczny wzrost ilości mikropęknięć dyslokacyjnych i powoduje zwiększenie szybkości rozprzestrzeniania pęknięć. Czynnikiem sprzyjającym wzrostowi szybkości pęknięcia jest niewątpliwie również występowanie dużych naprężeń na granicach międzyfazowych ferryt-cementyt [49]. Zwiększonej skłonności stali starzonych do ulegania korozji naprężeniowej nie można tłumaczyć obecnością dużej ilości mikroogniw korozyjnych w strukturze stali. Wiadomo bowiem, że w miarę wzrostu zawartości węgla i rosnącej ilości perlitu w strukturze maleje skłonność stali do pęknięcia korozyjnego.

LITERATURA

- [1] Dix E.H.: Trans. AIME, 137, 1940, s. 11.
- [2] Waber J.T., Mc Donald H.J.: Stress Corrosion Cracking of Mild Steel, Corr. Publ. Co., Pittsburgh, 1947.
- [3] Parkins R.M.: Stress Corrosion Cracking and Embrittlement (red. W.D. Robertson), Wiley, New York, 1956, s. 140.
- [4] Uhlig H.H.: Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture (red. T.M. Rhodin), Interscience, New York, 1959, s. 1.
- [5] Keating F.H.: Internal Stresses in Metals and Alloys, Inst. of Metals, London, 1948, s. 311.
- [6] Evans U.R.: j.w., s. 291.
- [7] Engell H.J., Bäuml A.: lit. poz. 4, s. 341.
- [8] Harwood J.J.: dyskusja na konferencji H.J. Engella i A. Bäumela [7].
- [9] Hoar T.F., Hines J.G.: J. Iron Steel Inst., 162, 1956, s. 124.
- [10] Evans U.R.: lit. poz. 3, s. 158.
- [11] Edeleanu C.: j.w. s. 126.
- [12] Nielsen M.A.: j.w. s. 121.
- [13] Robertson W.D., Tetelman A.S.: Strengthening Mechanisms in Solids ASM, Metals Park, 1962, s. 217.
- [14] Tromans D., Nutting J.: Fracture of Solids (red. D.C. Drucker i J.J. Gilman), Interscience, New York, 1963, s. 637.
- [15] Gubała J.: Praca doktorska, Bibl. Pol. Śl., Gliwice, 1967.
- [16] Barton J., Gubała J.: Zeszyty Naukowe Pol. Śląskiej, Mechanika 45, Gliwice, 1971, s. 37.
- [17] Zener C.: Fracturing of Metals, ASM, 1948, s. 3.
- [18] Stroh A.N.: Adv. Phys., 6, 1957, s. 418.
- [19] Parkins R.M.: Korozyja, t. 1 (red. I.L. Shreir) WNT, Warszawa 1967, s. 939.

**МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕХАНИЗМ КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ
НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ****Р е з ю м е**

Опираясь на литературные данные и результаты собственных исследований был предложен модифицированный механизм растрескивания низкоуглеродистой стали в условиях коррозии под напряжением. Предлагаемый механизм объясняет существование на поверхности коррозионного излома хрупких транскристаллических механических трещин обнаруженных при микротректографических исследованиях. Этот механизм является модификацией механизма Keatinga-Evansa (Китинга-Иванса), предполагающего двухфазный электрохимическо-механический ход коррозионного растрескивания.

A MODIFIED MECHANISM OF THE STRESS CORROSION CRACKING OF MILD STEEL**S u m m a r y**

It has been presented a new mechanism of the stress corrosion cracking of mild steel, based on contemporary theories concerning to this phenomena and on the results of electron microscope studies of the corrosion fracture surfaces. Proposed mechanism gives an explanation of a presence of transcrystalline brittle mechanical cracks on the surface of intercrystalline stress corrosion fractures. The modified mechanism has many similarities with that of the Keating-Evans one, assuming electrochemical-mechanical process of the corrosion cracking.