

КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ АУСТЕНИТНЫХ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ

Р.Н. Кикичев

*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
г. Санкт-Петербург, Россия*

Рассматривается природа интеркристаллитного коррозионного растрескивания аустенитных хромоникелевых сталей и сплавов в температурно-временном интервале, предшествующем проявлению межкристаллитной коррозии. Высказано предположение, что обнаруженное интеркристаллитное коррозионное растрескивание обусловлено как процессами релаксации, протекающими по границам зерен, так и напряжениями, возникающими в период протекания ранних стадий распада твердых растворов.

1. ТРАНСКРИСТАЛЛИТНОЕ И ИНТЕРКРИСТАЛЛИТНОЕ КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ АУСТЕНИТНЫХ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ

Нейтронное облучение заметно снижает стойкость к коррозионному растрескиванию аустенитных хромоникелевых сталей и сплавов [1, 2]. Это особенно проявляется в кипящем 42 %-м водном растворе $MgCl_2$. При этом следует отметить, что увеличение в материале содержания никеля при соответствующем "оптимальном" легировании [1, 3] значительно повышает его сопротивляемость коррозионному растрескиванию.

Так, сквозное разрушение (образцы толщиной 1,5 мм) на облученных образцах из стали X16H15M3B отмечено через 10...20 ч, из стали X20H19M4B – через 100...125 ч, из сплава X20H32M3B – через 300...400 ч, сплава X20H40M5B – через 700...800 ч, из сплавов типа X20H45M4B – через 1400...1800 ч испытания ($t_{обл} = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $E \geq 1\text{ МэВ}$, $nvt = 8,1 \cdot 10^{19}$ нейтр/см²).

Металлографическое исследование микроструктуры показало, что разрушение как исходных, так и облученных нейтронами образцов имеет только транскристаллитный характер. Снижение стойкости к коррозионному растрескиванию после нейтронного облучения для рассматриваемых сталей и сплавов отмечается и в менее концентрированных по содержанию ионов хлора коррозионных средах [3]. Так, в среде из 25 % NaCl + 0,5 K₂Cr₂O₇ ($t_{исп} = 107\text{ }^\circ\text{C}$) отмечено аналогичное снижение стойкости против коррозионного растрескивания всех исследованных сталей и сплавов ($nvt \approx 1 \cdot 10^{20}$ нейтр/см², $t_{обл} = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $E \geq 1\text{ МэВ}$), кроме сплавов типа X20H45M4B (при длительности испытания 4500...4700 ч разрушения облученных образцов не было обнаружено). Однако при этом время до разрушения в данной коррозионной среде значительно больше, чем в 42 %-м растворе $MgCl_2$. Разрушение образцов в этой среде также имело транскристаллитный характер [3]. Автоклавные испытания аустенитных хромоникелевых ста-

лей и сплавов ($t_{исп} = 300...350\text{ }^\circ\text{C}$), проведенные в более слабоконцентрированной по содержанию ионов хлора водной среде ($\sim 1,8\text{ г/кг Cl}^-$), также выявили снижение стойкости против коррозионного растрескивания всех анализируемых материалов.

Следует указать еще и на то, что стойкость к коррозионному растрескиванию исследуемых материалов в указанной среде существенно снижается с увеличением повреждающей дозы нейтронов. Так, транскристаллитное разрушение стали X16H15M3B, облученной общим флюенсом около $3 \cdot 10^{20}$ нейтр/см² ($t_{обл} = 300\text{ }^\circ\text{C}$), отмечено через 1100 ч испытания. Для высоконикелевых сплавов в близких условиях эксперимента коррозионного растрескивания обнаружено не было.

Облучение флюенсом $1 \cdot 10^{21}$ нейтр/см² ($t_{обл} = 300\text{ }^\circ\text{C}$) привело к коррозионному транскристаллитному разрушению стали X16H15M3B уже через 380...530 ч, транскристаллитное разрушение сплава X20H45M4B выявилось через 1520 ч испытания, т.е. значительно позже.

Увеличение же напряжений в тех же условиях испытания ($\sigma < \sigma_{0,2}^{обл}$, $\epsilon = 1,5\text{--}2\text{ }%$) приводило не только к уменьшению времени до разрушения как стали X16H15M3B (290...390 ч), так и сплава X20H45M4B (810...850 ч), но и к появлению вместо транскристаллитного интеркристаллитного вида коррозионного разрушения (таблица).

Этот переход (температура испытания 300...350^oC) при наличии пластической деформации связан, по-видимому, с тем, что в условиях эксперимента уже ощутимо будут протекать процессы релаксации заданных высоких напряжений и преимущественное развитие этих процессов будет происходить по границам зерен. Приграничные объемы металла при этом становятся "анодными" по отношению к телу зерен и, следовательно, являются очагами ускоренного межзеренного разрушения при контакте с агрессивной средой [3, 4].

Действительно, в работе [5] было установлено, что процессы релаксации напряжений в стали марки 08X18H0T имеют место даже при температуре кипения

ния 42 %-го водного раствора $MgCl_2$, т.е. при температуре 144 °С. В условиях нейтронного облучения процессы релаксации (и ползучести), как известно, значительно интенсифицируются [1].

И.А. Одинг [6] показал, что процессы релаксации в начальный период (первая стадия кривой релаксации напряжений) протекают по границам зерен, т.е. предопределяются межзеренной пластичностью.

Результаты автоклавных испытаний облученных образцов из стали X16H15M3Б и сплава X20H45M4Б на сопротивляемость коррозионному растрескиванию в водной среде с содержанием хлор-иона ~ 1,8 г/кг Cl⁻

| Марка материала | Флюенс, нейтр/см ² | Температура облучения, °С | Уровень заданных напряжений, МПа | Время до разрушения, ч | Вид разрушения |
|----------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------------|------------------------|--------------------|
| X16H15M3Б | 6,6·10 ¹⁹ | 100 | 320 | >1800 | без разрушения |
| X20H45M4Б (плавка 1) | то же | то же | 330 | то же | то же |
| X20H45M4Б (плавка 2) | то же | то же | 310 | то же | то же |
| X16H15M3Б | 3·10 ²⁰ | 350±70 | 340 | >1100 | без разрушения |
| X20H45M4Б (плавка 1) | то же | то же | 330 | >1200 | то же |
| X20H45M4Б (плавка 2) | то же | то же | 350 | то же | то же |
| X16H15M3Б | 1·10 ²¹ | 300±70 | 350 | 380...530 | транскристаллитный |
| X16H15M3Б | то же | то же | 490...540 | 230...390 | интеркристаллитный |
| X20H45M4Б (плавка 1) | то же | то же | 370 | 1520 | транскристаллитный |
| X20H45M4Б (плавка 2) | то же | то же | 480...540 | 810...850 | интеркристаллитный |

В таком случае в сплавах типа X20H45M4Б как наиболее жаропрочных по сравнению со сталями типов 18–8, 15–15 и других подобных композиций процессы релаксации будут идти при более высоких температурах, либо при большем времени выдержки [1, 7]. Это значит, что высоконикелевые коррозионно-стойкие аустенитные сплавы должны обладать большей сопротивляемостью интеркристаллитному коррозионному растрескиванию, что и имеет место в действительности. Этот вывод должен распространяться на материалы, как предварительно подвергнутые нейтронному облучению, так и без облучения.

Дальнейшие условия проявления транс- и инертнокристаллитных коррозионных повреждений в аустенитных хромоникелевых материалах неизбежно требуют более широкого понимания вопросов релаксации напряжений с учетом особенностей их протекания в коррозионных средах.

2. ПРОТЕКАНИЕ ПРОЦЕССОВ РЕЛАКСАЦИИ НАРЯЖЕНИЙ В АУСТЕНИТНЫХ СПЛАВАХ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В практике термической обработки нагрев изделий из аустенитных сталей в напряженном состоянии получил довольно широкое распространение [7]. Сюда могут быть отнесены изделия, подвергающиеся термической обработке с целью стабилизации их размеров (термофиксация), снятия внутренних напряжений от неравномерной пластической деформации сварки и др. При этом материал изделий термически обрабатывается в упругом или упруго-пластическом напряженном состояниях.

Величина начальных внутренних напряжений в рассматриваемых условиях обусловлена деформаци-

Таким образом, наше предположение о природе перехода при определенных условиях (повышение температуры, увеличение времени выдержки и др.) от транскристаллитного (внутризеренного) коррозионного разрушения к интеркристаллитному (межзеренному) в аустенитных хромоникелевых сталях и сплавах [1–4] имеет убедительную основу.

ями металла при изготовлении изделий или процессом сварки. Максимальный уровень напряжений может достигать 45...55 кг/мм².

При термической обработке в напряженном состоянии изделий, изготовленных из аустенитных сталей марок 1X18H9Т и 1X18H10Б, в ряде случаев обнаруживались межзеренные трещины [7].

При нагреве изделий в напряженном состоянии происходит непрерывное падение длительной прочности и длительной пластичности (особенно выше 600 °С). Одновременно с этим происходит непрерывное снижение уровня напряжений [1, 2, 7]. Явление разрушения металла, работающего в условиях релаксации напряжений, объясняется большой скоростью течения процесса разупрочнения по сравнению с интенсивностью падения напряжений в металле в результате протекания процесса релаксации напряжений [1, 2, 7].

Наиболее опасным является пребывание изделий в напряженном состоянии при термической обработке в интервале температур 700...850 °С [7]. В этом критическом интервале температур, с одной стороны, резко падают длительная прочность и пластичность, а с другой, – еще могут сохраняться высокие напряжения из-за недостаточной их релаксации.

Температурно-временная зависимость релаксационной стойкости стали марки 1X18H9Т в зависимости от величины зерна приведена на рис. 1 [7].

Следует еще раз отметить, что явление релаксации напряжений определяется как процесс самопроизвольного падения напряжений в образцах и деталях [6]. При этом

$$\epsilon_0 = \epsilon_n + \epsilon_p = \text{const}, \quad (1)$$

где ϵ_0 – начальная деформация, а в процессе протекания релаксации – суммарная деформация; ϵ_{el} – упругая деформация; ϵ_p – пластическая деформация.

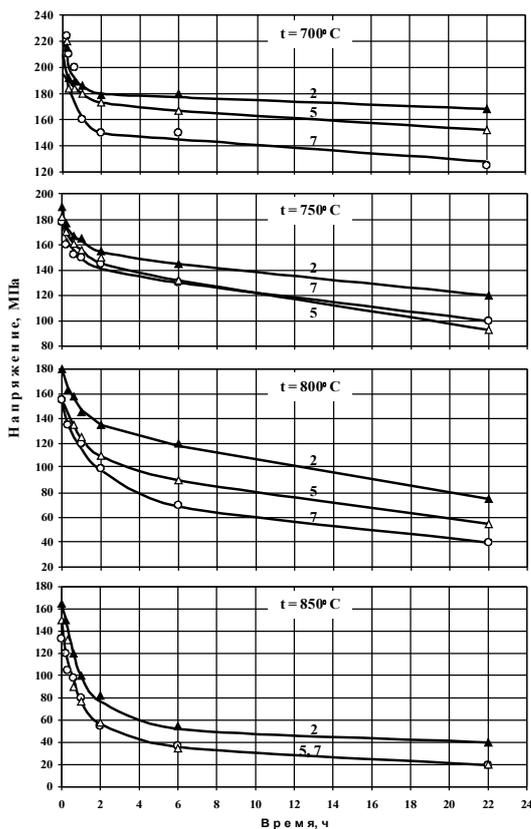


Рис.1. Релаксационная стойкость стали марки 1X18H9T в зависимости от величины зерна (цифры на кривых, балл) при различных температурах

Общепринятая схема кривой релаксации напряжений изображена на рис.2.

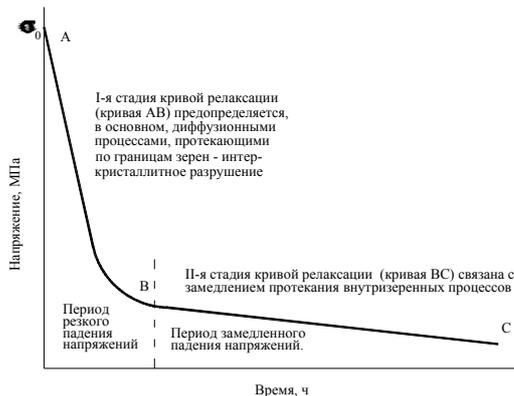


Рис.2. Схема кривой релаксации напряжений

Все экспериментально полученные кривые релаксации имеют два отчетливо выраженных участка: первый характеризуется резким падением напряжений (I) и второй – замедленным падением (II). Первая стадия кривой релаксации предопределяется в основном диффузионными процессами, протекающими по границам зерен - интеркристаллитное разрушение, а вторая стадия – это процесс замедленного падения напряжений (протекание внутризеренных процессов) [6, 7].

Приведенные экспериментальные данные и их анализ в основном касались работы изделий в условиях только релаксации напряжений (крепёж, термическая обработка изделий в заэволюционированном состоянии и др.).

В условиях протекания в основном коррозионных процессов фактор среды может оказывать, как уже показано нами, преимущественное влияние как на время разрушения, так и на характер его развития: транскристаллитное или интеркристаллитное разрушения. При этом повышении температуры испытания должно интенсифицировать процессы релаксации (испытание на сопротивляемость коррозионному растрескиванию на кольцах Одингга, U-образных заэволюционированных образцах, образцах "вал-втулка" и др.) и ползучести (испытание трубчатых нагруженных нагретых образцов, орошаемых морской водой).

Такая избирательность процесса деформации должна, в свою очередь, интенсифицировать межзеренное коррозионное растрескивание. В противоположность нашим выводам в литературе отмечается, что развитие интеркристаллитного растрескивания в большей мере свойственно высоконикелевым сплавам [8, 9]. В действительности эти выводы не противоречивы.

Ранее было показано, что высоконикелевые аустенитные сплавы имеют большую склонность к межкристаллитной коррозии. Испытание их на склонность к коррозионному растрескиванию в состоянии склонности к межкристаллитной коррозии безусловно вызовет интеркристаллитное разрушение в коррозионных средах при высоких температурах. Если же высоконикелевый аустенитный сплав имеет достаточное количество элементов-стабилизаторов (ниобия или титана), обеспечивающих подавление склонности его к межкристаллитной коррозии, то он проявит более высокое сопротивление интеркристаллитному разрушению в напряженном состоянии в агрессивных средах, по сравнению со сталями типа 18–8, 15–15, 15–20 и других композиций с пониженным содержанием никеля. Так, например, в высоконикелевом сплаве 03X20H45M4БЧ отношение Nb/C должно быть не 8...10-кратное, как это ранее предполагалось, а 30...40-кратное. Только в этом случае высоконикелевый сплав будет оказывать высокое сопротивление межзеренному коррозионному разрушению как при оценке сопротивляемости межкристаллитной коррозии, так и при интеркристаллитном растрескивании [1, 3, 4].

Далее будут рассмотрены некоторые специфические вопросы коррозионного растрескивания.

3. ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ СКЛОННОСТИ К МЕЖКРИСТАЛЛИНОЙ КОРРОЗИИ И ИНТЕРКРИСТАЛЛИТНОМУ КОРРОЗИОННОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ

Можно представить, что интеркристаллитное коррозионное растрескивание аустенитных хромо- никелевых сталей и сплавов вообще не разновидность коррозии под напряжением, протекающей

транскристаллитно, а самостоятельный тип коррозионного разрушения.

На рис.3 показано, что интеркристаллитное коррозионное растрескивание при контакте с хлорсодержащими средами в аустенитных сталях типа 18–8 начинает проявляться при довольно высоких температурах (400...550°C). Транскристаллитное же растрескивание этих сталей начинает ощущаться только при температурах выше 70°C.

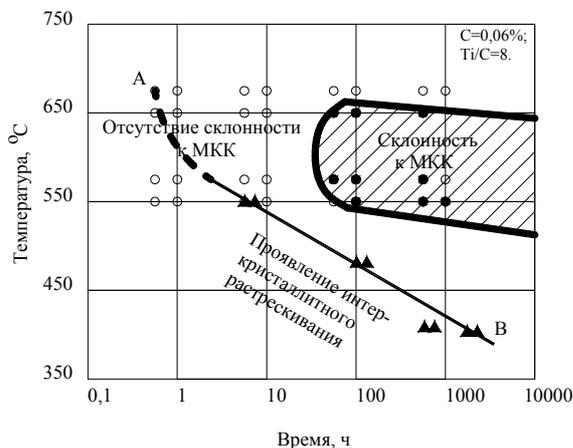


Рис.3. Склонность к межкристаллитной коррозии (общепринятая методика) и проявление интеркристаллитного коррозионного растрескивания (капание на наружную поверхность труб синтетической морской водой) в сталях типа 08X18H10T: отсутствие (λ) и наличие (λ , заштрихованная область) межкристаллитных трещин; σ - проявление интеркристаллитного коррозионного растрескивания (кривая АВ)

Анализируемые вопросы требуют детального рассмотрения. При установлении температурно-временной зависимости сопротивления коррозионному растрескиванию аустенитных сталей типа 18–8 при периодическом (капельном) контакте с морской водой были обнаружены аномалии, т.е. появление высокотемпературных интеркристаллитных трещин [3]. Известно, что если хромоникелевая сталь типа 08X18H10T склонна к межкристаллитной коррозии, то в напряженном состоянии в хлорсодержащей среде она подвержена коррозионному растрескиванию по границам зерен. В нашем случае исходный исследуемый материал при испытании по общепринятой методике не проявил склонности к межкристаллитной коррозии. Однако известно, что после старения при температуре 500...600°C в течение 50...100 ч сталь марки 08X18H10T проявляет склонность к межкристаллитной коррозии. Как показано на рис.3, склонность к межкристаллитной коррозии проявляется значительно позже проявления интеркристаллитного растрескивания и обнаруживается при более высокой температуре при длительности старения 5000 ч. В таком случае нельзя увязывать появление интеркристаллитного растрескивания с процессами межкристаллитной коррозии, обусловленной снижением содержания хрома в приграничных зо-

нах при формировании вторичных хромистых карбидов.

Следует отметить, что "анодность" границ зерен вызывается не только обеднением хромом, ушедшим на образование вторичных карбидов. Она вызывается и напряжениями, возникающими на границе раздела "матрица – карбид хрома" вследствие концентрационного и размерного несоответствия при формировании выпадающей вторичной фазы.

Наиболее важны при этом, по нашему мнению, те напряжения, которые возникают в период зарождения (предвыделения) карбидов (или интерметаллидов) [1–3]. Нам представляется, что напряжения, возникающие на ранних стадиях распада твердых растворов аустенитных сталей и сплавов, несут ответственность и за проявление интеркристаллитного разрушения. Но эти вопросы требуют специальных целенаправленных исследований.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Концепция локализованного анодного процесса, идущего с большой скоростью в напряженной аустенитной матрице, не только характеризует суть коррозионного растрескивания аустенитных сталей и сплавов, но и указывает пути повышения их сопротивляемости агрессивной среде. Особенно наглядно это проявляется на примере высоконикелевых аустенитных сплавов. Недооценка их повышенной склонности к межкристаллитной коррозии приводит не только к переходу от транскристаллитного коррозионного растрескивания к интеркристаллитному, но и к заметному ускорению течения этого процесса.

Ослабление условий локализации коррозионного процесса – подавление склонности к межкристаллитной коррозии высоконикелевых аустенитных сплавов путем оптимального их легирования титаном или ниобием предотвращает развитие интеркристаллитного растрескивания при относительно низких температурах (ниже 200...250°C); одновременно с этим увеличивается время до разрушения образца (детали).

Высказывается предположение, что интеркристаллитное коррозионное растрескивание аустенитных хромоникелевых сталей и сплавов, обнаруженное при достаточно высоких температурах в температурно-временном интервале, предшествующем проявлению межкристаллитной коррозии, обусловлено как процессами релаксации, протекающими по границам зерен, так и напряжениями, возникающими на ранних стадиях распада твердых растворов. В таком случае интеркристаллитное коррозионное растрескивание аустенитных сталей и сплавов, интенсифицируемое повышением температуры, агрессивностью среды, нейтронным облучением, представляет собой начальную стадию протекания обычной межкристаллитной коррозии, когда еще не происходит обособление хромсодержащих вторичных фаз, но уже идет процесс перемещения хрома (начало формирования хромистых карбидов) и воз-

нижнє значення при цьому значительних структурних напружень.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.М. Паршин. *Структура, прочность и радиационная повреждаемость коррозионно-стойких сталей и сплавов*. М.: «Металлургия», 1988, 656 с.
2. А.М. Parshin. *Structure, Strength and Radiation Damage of Corrosion Resistant Steels and Alloys*. American Nuclear Society. La Grange Park, Illinois USA, 1996, p. 361.
3. А.М. Паршин, А.Н. Тихонов, Р.Н. Кикичев. *Коррозия металлов в ядерном энергомашиностроении*. С-Пб.: «Политехника», 2000, 104 с.
4. И.В. Горьнин, О.А. Кожевников, К.А. Никишина и др. Влияние радиационно-химических воздействий на коррозионное растрескивание аустенитных хромоникелевых сплавов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия "Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение"*. 1983, вып. 3(26), с. 45–53.
5. Р.С. Левицкая, А.А. Крошкин, И.Л. Шимелевич, В.С. Шестакова. Влияние наклепа на склонность стали марки 1Х18Н9Т к коррозионному растрескиванию в кипящем растворе хлористого магния // *Металловедение*. Л.: «Судпромгиз», 1961, № 5, с. 29–34.
6. И.А. Одинг, В.С. Иванова, В.В. Бурдукский, В.Н. Геминев. *Теория ползучести и длительной прочности металлов*. М.: «Металлургиздат», 1959, 488 с.
7. А.М. Паршин. *Структура, прочность и пластичность нержавеющей и жаропрочных сталей и сплавов, применяемых в судостроении*. Л.: «Судострое-ние», 1972, 288 с.
8. В.В. Герасимов, А.С. Монахов. *Материалы ядерной энергетики*. М.: «Атомиздат», 1973, 336 с.
9. А.А. Назаров. Механизм коррозионного растрескивания хромоникелевой аустенитной стали в растворах хлоридов // *Вопросы судостроения. Серия "Металловедение"*. Л.: ЦНИИ "Румб", 1980, вып. 30, с. 80–88.

КОРОЗИЙНЕ РОЗТРИСКУВАННЯ АУСТЕНИТНИХ ХРОМОНІКЕЛЕВИХ СТАЛЕЙ ТА СПЛАВІВ

Р.Н. Кікічев

Розглянута природа інтеркристалітного корозійного розтріскування аустенітних хромонікелевих сталей та сплавів у температурно-часовому інтервалі, що передє прояву міжкристалітної корозії. Зроблено припущення, що виявлене інтеркристалітне корозійне розтріскування обумовлене як процесами релаксації, що протікають по границях зерен, так і напруженнями, що виникають під час протікання стадій розпаду твердих розчинів.

CORROSION CRACKING OF AUSTENITE CHROMIUM-NICKEL STEELS AND ALLOYS

R.N. Kikichev

The nature of intercrystalline corrosion cracking of austenite chromium steels and alloys is studied in the temperature-time range before the intercrystalline corrosion. It is assumed that the intercrystalline corrosion is due to the relaxation processes on the grain boundaries and also to the stresses that originate during the initial stages of solid solution decomposition.