

Південноукраїнський національний педагогічний університет
імені К.Д. Ушинського

На правах рукописи

Ткачук Елена Николаевна

УДК 539. 21+ 669–176

**ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНИЗОТРОПИИ РАЗРУШЕНИЯ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ В АГРЕССИВНЫХ
СРЕДАХ**

01.04.07 – физика твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель –
Шкатуляк Наталья Михайловна,
кандидат физико-математических наук,
приват-профессор

Одесса – 2012

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ОЦК – объемно центрированная кубическая;

НП – направление прокатки;

ПН – поперечное направление;

НН – направление нормали;

ДН – диагональное направление;

ПФ – полюсная фигура;

ОПФ – обратная полюсная фигура;

ФРО – функция распределения ориентаций;

H_c – коэрцитивная сила;

(||НП) – параллельно НП;

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	2
ВВЕДЕНИЕ.....	5
РАЗДЕЛ 1. КОРРОЗИЯ, ТЕКСТУРА, КОЭРЦИТИВНАЯ СИЛА.....	13
1.1. Коррозионное разрушение.....	13
1.1.1. Виды коррозионных повреждений.....	13
1.1.2. Химическая (или газовая) коррозия.....	19
1.1.3. Электрохимическая коррозия.....	20
1.1.4. Биохимическая коррозия.....	21
1.1.5. Механика коррозионного разрушения.....	21
1.1.6. Кристаллографическая ориентация, деформация, отжиг и коррозия.....	28
1.2. Кристаллографическая текстура и ее описание.....	34
1.2.1. Ориентация отдельного кристалла.....	34
1.2.2. Прямые и обратные полюсные фигуры.....	39
1.2.3. Трехмерная текстурная функция.....	42
1.3. Коэрцитивная сила и структура металла.....	43
Выводы к разделу 1.....	48
РАЗДЕЛ 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	50
2.1. Материалы и их подготовка для исследований.....	50
2.1.1. Горячекатаные стали 25Г2С и Ст3кп.....	50
2.1.2. Сталь 09Г2 с коррозионной трещиной.....	51
2.1.3. Сталь 15Х5М после сквозной коррозии.....	52
2.1.4. Легированная сталь 30ХГСА.....	54
2.1.5. Трубные образцы из стали 20.....	55
2.1.6. Рулонная сталь 05кп.....	56
2.2. Методы исследования текстуры и субструктуры.....	58
2.2.1. Исследование кристаллографической текстуры.....	58
2.2.2. Исследование микронапряжений и областей	

когерентного рассеяния.....	60
Выводы к разделу 2.....	64
РАЗДЕЛ 3. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНИЗОТРОПИИ РАЗРУШЕНИЯ	
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ	
В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ.....	66
3.1. Роль кристаллографической текстуры в анизотропии	
коррозии горячекатаных цилиндрических стержней	
из углеродистой стали.....	66
3.2. Развитие слоистых водородных трещин в конструкционной	
стали в связи с кристаллографической текстурой.....	76
3.3. Коррозионное разрушение и текстура стали трубы	
теплообменника из стали 15Х5М.....	80
3.4. Влияние внутреннего циклического давления на текстуру и	
разрушение трубы из низколегированной стали.....	82
3.5. Влияние кристаллографической текстуры на анизотропию	
коэрцитивной силы и разрушение деформируемой стали.....	88
3.6. Структурная релаксация стали 30ХГСА в технологии	
штампосварных конструкций.....	104
Выводы к разделу 3.....	110
ВЫВОДЫ.....	113
ЛИТЕРАТУРА.....	115

ВВЕДЕНИЕ

Прочность твердых тел при внешних воздействиях была и остается важной проблемой физики прочности и пластичности. Эта проблема еще более обостряется в связи с бурным развитием техники во всем широком диапазоне – от космических систем до микроэлектроники. Прямые исследования дефектов в твердых телах показали, что в структуре реальных твердых тел присутствуют разнообразные дефекты, распределяющиеся по объему тела неоднородно [1, 2]. Для характеристики такой неоднородности используют термин “структурная гетерогенность” [3], что подразумевает неоднородность, неравномерность локального расположения атомов в теле по сравнению с идеальной кристаллической решеткой. Опыт показывает, что реальная прочность твердых тел зависит еще от целого ряда факторов, таких как время действия нагрузки, ее скорость, температура, среда в которой происходит действие нагрузки. Приложение к телу внешней нагрузки вызывает напряжение межатомных связей. При этом за счет гетерогенности строения реальных тел на уровне надатомных размеров внешняя нагрузка распределяется неравномерно по связям между атомами, и возникают локальные перенапряжения. Именно в этих местах наиболее интенсивно идут процессы разрыва напряженных связей. Здесь формируются очаги разрушения, развитие которых и заканчивается распадом тела на части. Механизмы разрушения материалов закладываются в процессе их формирования. Структура большинства металлических конструкционных материалов имеет несколько характерных масштабов, на которых можно четко выявить существование обособленных структурных элементов. Представления о многомасштабности структуры металлов и тесной взаимосвязи и взаимовлияния различных масштабных уровней может позволить приблизиться к пониманию физической природы разрушения [4].

Условия разрушения твердых тел, несомненно, усложняются в случаях, когда на напряженный материал действуют такие факторы, как агрессивные

химические среды или различного рода излучения. Например, свыше 70% стальных конструкций эксплуатируются в атмосфере промышленных районов или подвержено непосредственному воздействию агрессивных сред. Установлено, что от коррозии ежегодно безвозвратно теряется около 10 % всех производимых металлов [5, 6]. Агрессивность среды во многих случаях предопределяет выбор материала и конструктивной формы, оптимальный вид защитных покрытий и правила эксплуатации конструкций [7]. Таким образом, задачи дальнейшего повышения прочности материалов и обеспечения их надежной работоспособности в условиях действия самых различных температур, вариации скорости нагружения, действия химических и радиационных факторов, то есть задачи повышения сопротивления коррозионному разрушению являются актуальными.

Основным эксплуатационным повреждением конструкционных сталей, применяемых для сосудов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности, является слоисто–водородное растрескивание [5 – 7]. При определении остаточного ресурса строительных металлоконструкций, эксплуатируемых в коррозионных средах, обычно рассматривают показатели диагностирования, оцениваемые путем статистического моделирования с учетом установленного уровня вероятности безотказной работы [8]. Анализ характерных особенностей слоисто–водородного повреждения нефтехимического оборудования из низколегированных сталей проведен в работе [9]. На этой основе показана принципиальная возможность решения проблемы достоверного мониторинга ответственного оборудования, работающего в водородосодержащих средах [9].

Одной из самых серьезных проблем, с которыми сталкиваются владельцы теплообменников, считается коррозия [10]. Однако влияние текстуры на коррозионное разрушение деталей теплообменников, работающих в агрессивных средах, например, при крекинге нефти, не исследовано.

Важной проблемой является предотвращение продолжающихся взрывов баллонов для энергоносителей высокого внутреннего давления, в частности, кислородных баллонов [11]. Если исключить человеческий фактор, то основной причиной взрывов является изношенность парка газобаллонов [11]. Подчеркивается, что в отдельных случаях баллоны эксплуатируются $50 \div 60$ лет вместо положенных 40 лет [11]. При этом существующие методы контроля не позволяют своевременно оценить возможность их дальнейшей эксплуатации [12, 13]. Это свидетельствует о том, что данной проблеме ещё не уделяется должного внимания [14, 15]. Разрушение баллонов вследствие изношенности начинается преимущественно из одного очага и заканчивается разделением корпуса на несколько частей. По существу такие разрушения инициируются участками металла, в которых произошли изменения в процессе эксплуатации. Например, уменьшение толщины стенки вследствие коррозии или деградация механических свойств из-за нарушения структурно-текстурных характеристик металла. Возможность отбраковки баллонов при освидетельствовании хотя бы по одному из этих показателей методами неразрушающего контроля (толщинометрией, коэрцитиметрией и т.п.) имела бы существенное значение в повышении безопасности при эксплуатации баллонов.

Для изготовления баллонов по ГОСТ 949-73 [13] применяют высокопрочные стали: сталь-45, сталь Д, 30ХГСА. Высокопрочные стали типа 30ХГСА обладают ограниченной свариваемостью, в первую очередь, вследствие возникновения холодных трещин, обусловленных образованием мартенсита, как в сварном шве, так и околошовной зоне [16]. Пластическое деформирование металла в холодном состоянии провоцирует возможность образования слоистых трещин, обусловленных кристаллографической текстурой холоднокатаного металла [17, 18]. Важной проблемой является поиск условий, которые позволили бы реализацию технологии изготовления тонкостенных штампосварных баллонов, предназначенных для хранения энергоносителей из сталей типа 30ХГСА на основе их структурной

релаксации. В последние годы в качестве одного из эффективных методов неразрушающего контроля структурного состояния стальных полуфабрикатов и изделий все чаще применяются данные измерений коэрцитивной силы, представленные в [19 – 23], где показана возможность оценки структурного состояния ферромагнитных конструкционных материалов, уровня накопленных ими усталостных повреждений, величины внутренних напряжений путем измерения коэрцитивной силы H_c . Однако взаимосвязь анизотропии механических, микроструктурных и текстурных характеристик ферромагнитных конструкционных материалов с анизотропией коэрцитивной силы изучена недостаточно. Ранее установлено, что одним из структурных факторов, ответственных за слоисто–хрупкие разрушения конструкций из сталей контролируемой прокатки, является неблагоприятная кристаллографическая текстура [13, 14, 24]. Для предсказания анизотропных эффектов разрушения, в том числе и в агрессивных средах, можно было бы использовать неразрушающий метод измерения коэрцитивной силы. Однако для этого необходимо установить закономерности влияния на коэрцитивную силу кристаллографической текстуры. В то же время данные о вкладе кристаллографической текстуры в анизотропию H_c ферромагнитных поликристаллических материалов практически отсутствуют.

Анизотропия механических свойств металлов, которая тесно связана с различными ориентациями индивидуальных зерен, является общеизвестной. Анизотропия коррозионных свойств намного менее широко изучена и часто полностью игнорируется в механической инженерной практике. Однако эксперименты показали, что коррозионные характеристики металла в данной коррозионной среде могут очень существенно зависеть от направления испытания даже в прокатанных ферромагнитных поликристаллах круглого сечения [25, 26]. В двух последних вышеупомянутых работах рассматривается влияние структурной текстуры (вытянутость волокон прокатанного поликристалла цилиндрической формы) на анизотропию

сопротивления коррозии, но кристаллографические аспекты остаются без внимания.

Установление физической природы перечисленных выше проблем является актуальным не только с теоретической точки зрения, что способствовало бы развитию физики твердого тела, но и практически позволило бы указать пути решения названных проблем

Связь работы с научными программами, планами, темами.

Диссертация является частью экспериментальных и теоретических исследований процессов формирования текстур и анизотропии свойств по общей теме «Исследование влияния напряженно-деформированного состояния на текстурообразование и анизотропию свойств твердого тела», Государственный регистрационный № 01090000216, проводимых на кафедре физики института физики и математики Пивденноукраинского национального педагогического университета имени К.Д.Ушинского. При выполнении этих научно-исследовательских работ роль автора диссертации заключалась в исследовании текстуры и эффектов анизотропии разрушения, закономерностей развития коррозионных трещин, оценки вклада в вышеупомянутые эффекты анизотропии дефектов кристаллической структуры и выявлению природы этого вклада в соответствующие характеристики поликристаллических образцов из низколегированных углеродистых сталей, изучения влияния текстуры и субструктуры кристаллов на анизотропию коэрцитивной силы, эффектов релаксации структуры рентгеновскими методами.

Цели и задачи исследования.

Целью данной работы явилось установление причин и закономерностей возникновения анизотропии разрушения конструкционных сталей в коррозионных средах в связи с кристаллографической текстурой, формирующейся в стальных поликристаллах в форме листов, цилиндрических стержней и труб, и разработка физических моделей развития анизотропии коэрцитивной силы и коррозионного разрушения.

Задачи исследования:

1. Установить закономерности развития кристаллографической текстуры в поликристаллах в форме листов цилиндрических стержней и труб из углеродистых и легированных конструкционных сталей.
2. Установить роль кристаллографической текстуры в анизотропии разрушения стальных изделий, работающих в агрессивных средах.
3. Установить вклад характеристик текстуры и микроструктуры в анизотропию коэрцитивной силы в конструкционной стали и на этой основе разработать рекомендации по улучшению эксплуатационных характеристик стальных изделий на основе создания оптимально ориентированной кристаллической структуры.

Объект исследования – физические явления, которые обуславливают возникновение ориентированного состояния кристаллитов.

Предмет исследования – физическая природа вклада текстуры и системы дефектов кристаллической структуры в соответствующие эффекты анизотропии разрушения металла.

Методы исследования – при теоретических расчетах – компьютерное моделирование и аналитические расчеты; при экспериментальных исследованиях – методы рентгеновской дифрактометрии, оптическая микроскопия, резонансный акустический метод измерения модулей упругости, статические и динамические механические испытания, методы измерения микротвердости и коэрцитивной силы.

Научная новизна

1. Показано, что основной причиной анизотропии электрохимической коррозии в горячекатаных низкоуглеродистых сталях является кристаллографическая текстура, а в средне- и высокоуглеродистых сталях главную роль в возникновении анизотропии коррозии играет структурная текстура, в частности, феррито-перлитная полосчатость.

2. Установлено, что анизотропия возникновения и развития в агрессивной среде слоистых водородных трещин в низколегированных

малоуглеродистых сталях связана с кристаллографической текстурой, которая формируется в листах при прокатке.

3. Экспериментально установлены закономерности формирования кристаллографической текстуры в трубах из низколегированных сталей: ст3кп, 05кп, 09Г2, стали 20, применяемых в нефтяном и газопроводном транспорте.

4. Экспериментально установлены закономерности формирования кристаллографической текстуры в трубах из легированных сталей 15Х5М, применяемых для изготовления корпусов и внутренних элементов аппаратуры нефтеперерабатывающих заводов и труб для крекинга, деталей насосов, задвижек, спецкрепежа, труб, и других деталей, от которых требуется сопротивляемость окислению при температуре до 600°C, для изготовления деталей трубопроводов и трубопроводной арматуры.

5. Экспериментально установлены закономерности формирования кристаллографической текстуры и структурной релаксации листов стали 30ХГСА, применяемых для производства различных улучшаемых деталей (валов, осей, зубчатых колес, фланцев, корпусов обшивки, лопаток компрессорных машин), работающих при температуре до +200°C; рычагов, толкателей, ответственных сварных конструкций, работающих при знакопеременных нагрузках; крепежных деталей, работающих при низких температурах; бесшовных труб для изготовления деталей и конструкций в мотовелостроении; проволоки, предназначенной для изготовления заклепок и болтов методом холодной высадки; наплавочной проволоки.

6. Установлены закономерности влияния деформационного воздействия на структуру, текстуру и коэрцитивную силу стальных оболочек емкостей высокого внутреннего давления и предложена модель возникновения анизотропии коэрцитивной силы на основе структурно-текстурных преобразований в процессе деформационного воздействия на металл.

7. Установлены значимые корреляционные связи (коэффициент надежности аппроксимации не менее 0,82) анизотропии коэрцитивной силы с кристаллографической текстурой и параметрами субструктуры (ОКР и микронапряжений) конструкционных сталей типа 05кп и 30ХГСМ.

Практическая значимость полученных результатов.

Установленная роль кристаллографической и структурной текстур в анизотропии разрушения сталей в агрессивных средах может быть использована для развития теории электрохимической коррозии.

Установленные закономерности анизотропии возникновения и развития слоисто – водородных трещин в низколегированных малоуглеродистых сталях в связи с кристаллографической текстурой, которая формируется в листах при прокатке, могут быть использованы при разработке передовых технологий получения листов и труб с улучшенными показателями коррозионной стойкости за счет создания оптимального структурно–текстурного состояния.

Установленные в диссертации закономерности формирования кристаллографической текстуры в трубах из низколегированных и легированных сталей пополняют базы данных о структуре конструкционных сталей.

На основе контроля коэрцитивной силы и установленной связи ее с кристаллографической текстурой разработаны рекомендации по технологии структурной релаксации стали 30ХГСА для изготовления тонкостенных штампосварных баллонов для хранения энергоносителей.

Предлагаемая модель возникновения анизотропии коэрцитивной силы на основе структурно–текстурных преобразований в процессе деформационного воздействия на металл может быть использована при прогнозировании вероятных очагов разрушения сталей, в том числе и в агрессивных средах.

Сформированные в диссертации представления о механизмах формирования кристаллографической текстуры, ее влиянии на развитие анизотропии коэрцитивной силы, использования результатов ее измерения на

предсказание разрушения, возникновения и развития коррозионных процессов в сталях послужат делу дальнейшего развития физики твердого тела.

Личный вклад соискателя заключается в том, что при его непосредственном участии:

1. Установлены закономерности формирования кристаллографической текстуры и микроструктуры в горячекатаных прутках из углеродистых сталей Ст3 и 25Г2С.

2. Экспериментально установлена анизотропия электрохимической коррозии в углеродистых сталях Ст3кп и 25Г2С и показано, что кристаллографическая текстура является главной причиной анизотропии электрохимической коррозии горячекатаных прутков круглого сечения из сталей с низким содержанием углерода.

3. Установлены закономерности формирования кристаллографической текстуры в трубах из низколегированных сталей Ст3кп, 05кп, 09Г2, сталь 20, листов стали 30ХГСА.

4. Показана роль кристаллографической текстуры в распространении слоистых водородных трещин в стали при эксплуатации в агрессивной среде.

5. Установлены закономерности формирования кристаллографической текстуры при монтаже трубки теплообменника из легированной стали 15Х5М и влияние текстуры на коррозионное разрушение.

6. Установлены закономерности возникновения и развития слоисто – водородных трещин в низколегированных малоуглеродистых сталях в связи с кристаллографической текстурой, которая формируется в листах при прокатке.

7. Найдены закономерности формирования кристаллографической текстуры в оболочках емкостей высокого давления и предложена модель возникновения анизотропии коэрцитивной силы на основе структурно–

текстурных преобразований в процессе деформационного воздействия на металл.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах:

IV–й и V–й Евразийских научно–практических конференциях «Прочность неоднородных структур» ПРОСТ (Москва–2008 и 2010); Міжнародній науково-практичній конференції "Структурна релаксація у твердих тілах" (Вінниця–2009); Міжнародній конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА (Львів–2009), VI и VII-ой Международных научно-технических конференциях «Механика микронеоднородных материалов и разрушение» (Екатеринбург – 2010 и 2012); V-ой Российской научно-технической конференции «Ресурс и диагностика материалов и конструкций» (Екатеринбург – 2011); а также на научных семинарах Института физики и математики Південноукраїнського національного університету імені К.Д. Ушинського.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 16 печатных работ, из них 6 статей – в рецензируемых периодических изданиях, в том числе 4 – в журналах, рекомендуемых МОНмолодьспорту Украины для публикации результатов диссертационных исследований по физико-математическим наукам, 2 статьи – в зарубежных периодических изданиях, реферируемых в SCOPUS. Остальные публикации – тезисы докладов на международных научно-технических конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех разделов, каждый из которых заканчивается краткими выводами, выводов и списка цитированной литературы. Общий объем диссертации составляет 126 страниц, включая 52 рисунков, 15 таблиц и список литературы, содержащий 105 наименований.

РАЗДЕЛ 1. КОРРОЗИЯ, ТЕКСТУРА, КОЭРЦИТИВНАЯ СИЛА

1.1. Коррозионное разрушение

1.1.1 Виды коррозионных повреждений

Коррозия (от лат. *corrosio* – разъедание и *corrodo* – грызу) – разрушение материалов под влиянием окружающей среды в результате ее химического или электрохимического воздействия.

Обычно рассматривают коррозию металлических материалов. Однако это явление характерно не только для металлов и сплавов, аналогичные процессы происходят и в неметаллических системах, например пластмассах или керамике. Примером такого коррозионного воздействия на неметаллические материалы может служить износ футеровки плавильных печей под действием жидкого, химически активного шлака.

Ущерб, причиняемый коррозией, может быть разделен на две категории. Первая – прямые потери: затраты при ремонте оборудования, замене поврежденных элементов и т. п.; вторая – косвенные потери, связанные с простым ремонтируемого и сопряженного с ним оборудования, ухудшением качества выпускаемой продукции в результате ее загрязнения, увеличением расхода топлива, материалов, энергии. Средние ежегодные потери, связанные с коррозионными повреждениями оборудования, для промышленно развитых стран достигают 3 – 10 % валового продукта. Влияние коррозионных повреждений на надежность и безопасную эксплуатацию оборудования можно проиллюстрировать следующим примером. По данным фирмы «Du Pont» (США) в 247 случаях выхода из строя оборудования этой фирмы из 313, или 79 % аварий, произошли по причине коррозионных повреждений. При этом на долю общей коррозии пришлось 31,5 % случаев, на

коррозионное растрескивание (стресс – коррозию) – 21,6 % случаев, питтинговая коррозия стала причиной 15,7 % выходов оборудования из строя, а межкристаллитная коррозия явилась причиной аварий в 10,2 % случаев [27].

Коррозию относят к поверхностным явлениям и классифицируют по тем изменениям, которые происходят с поверхностью материала в результате протекания процесса коррозии (рис. 1.1).

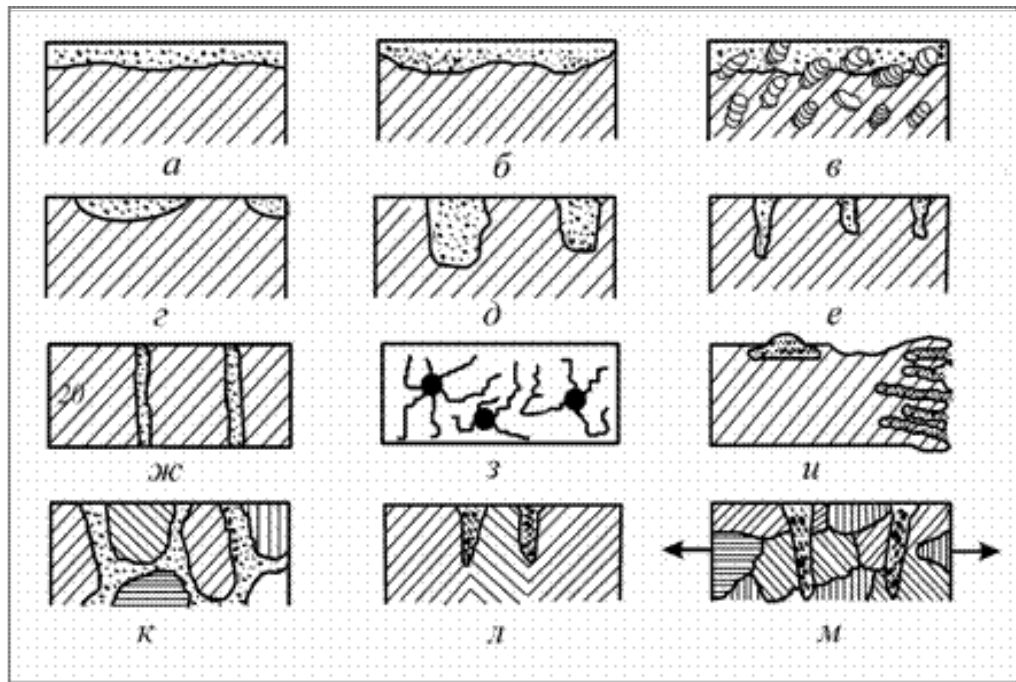


Рис. 1.1. Виды коррозионных повреждений металлов и сплавов: а)–в) общая коррозия: а) равномерная коррозия, б) неравномерная коррозия, в) избирательная коррозия; г–м) местная коррозия: г) коррозия пятнами, д) язвенная коррозия, е) питтинговая коррозия, ж) сквозная коррозия, з) нитевидная коррозия, и) подповерхностная коррозия, к) межкристаллитная коррозия, л) ножевая коррозия, м) транскристаллитное коррозионное растрескивание [27].

При взаимодействии всей поверхности материала с окружающей средой наблюдается общая или сплошная коррозия, при взаимодействии части поверхности – местная или локальная коррозия. Принято различать два вида общей коррозии. При равномерной коррозии вся поверхность металла

равномерно разъедается внешней средой без изменений в топографии поверхности. К такой коррозии, например, относится коррозия углеродистой стали в растворах серной кислоты (рис. 1.1, *а*). Второй тип общей коррозии — неравномерная коррозия, когда поверхность металла под слоем продуктов коррозии носит «изрытый» характер, т. е. на поверхности возникают места более глубоких повреждений — коррозионные каверны (например, коррозия углеродистой стали в морской воде — рис. 1.1, *б*). К неравномерной коррозии относится структурно – избирательная коррозия, когда одна из фаз или структурных составляющих сплава растворяется с большей скоростью, чем остальные, например, процесс обесцинкивания латуней (рис. 1.1, *в*). Местная, или локальная, коррозия характеризуется разрушением отдельных участков поверхности материала. Местная коррозия более опасна, чем общая, т. к. при сравнительно малых потерях массы материала возможен выход из строя дорогостоящей конструкции. Местная коррозия обычно разделяется на несколько групп: коррозия пятнами, когда поверхностные размеры пятна значительно превышают глубину проникновения коррозионного дефекта (например, коррозия латуни в морской воде – рис. 1.1, *г*); язвенная коррозия, когда размеры коррозионного повреждения на поверхности соизмеримы с глубиной повреждения (коррозия углеродистых сталей в грунте – рис. 1.1, *д*). Точечной или питтинговой коррозией называется такой вид коррозии, при котором глубина коррозионного дефекта значительно больше его поверхностных размеров, например коррозия аустенитной хромоникелевой стали в морской воде (рис. 1.1, *е*), в частности, к этому виду коррозии относится сквозное разъедание материала (рис. 1.1, *ж*). К местной коррозии также относятся нитевидная коррозия, распространенная в основном в материалах с неметаллическими защитными пленками (рис. 1.1, *з*) и подповерхностная коррозия (рис. 1.1, *и*). Этот вид коррозии начинается с поверхности материала, а затем распространяется под его поверхностью таким образом, что продукты коррозии оказываются сосредоточенными в некоторых зонах материала. Этот вид коррозии вызывает местное

вспучивание материала, приводит к его расслоению. Типичным примером такого вида коррозии может служить коррозия при травлении некачественного проката.

К локальной коррозии относится также межкристаллитная коррозия (рис. 1.1, *к*), когда коррозионные разрушения локализуются в пределах зерен материала. К типичным видам этого типа коррозии относится коррозия в некоторых средах нержавеющей хромоникелевых сталей после нагревов в диапазоне температур 550 – 700 С. Этот тип коррозии может быть признан наиболее опасным. Так, при одинаковой потере массы, например, в 5 мг/см² снижение временного сопротивления материала при общей коррозии составит примерно 10 – 15 %, при язвенной коррозии – до 40 %, а при межкристаллитной коррозии снижение прочности материала может достигать 80 %.

Еще одним типом местной коррозии является ножевая коррозия — локализованная коррозия металла, имеющая вид надреза острым предметом (рис. 1.1, *л*). Обычно очаги такой коррозии обнаруживаются в зонах сплавления сварного шва в сильноагрессивных средах (например, ножевая коррозия стали 12Х18Н10 в азотной кислоте).

В условиях эксплуатации оборудования достаточно часто возникает ситуация, когда кроме коррозионных сред на материал воздействуют внешние механические нагрузки или внутренние напряжения, что приводит к повышению скорости протекания коррозионных процессов. Такой вид коррозии получил название коррозионного растрескивания или стресс – коррозии и коррозионной усталости. Такая коррозия может распространяться как по телу зерна (рис. 1.1, *м*) – транскристаллитная трещина, так и по его границам – межкристаллитная трещина.

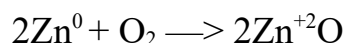
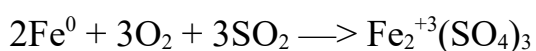
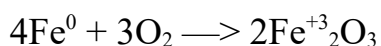
Коррозию принято классифицировать также по условиям контакта металла с агрессивной коррозионной средой [28]. В зависимости от условий контакта различают коррозию при полном погружении, когда объект полностью погружен в агрессивный коррозионный раствор, и коррозию при

неполном погружении – одним из примеров такой коррозии является коррозия по ватерлинии кораблей. Отмечают также такие виды коррозии, как коррозия при периодическом погружении и струйная коррозия.

В зависимости от того, как распространяются коррозионные трещины, коррозионное разрушение принято делить на транскристаллитное (разрушение протекает по телу зерен) и интеркристаллитное, или межкристаллитное (разрушение происходит по границам зерен).

1.1.2. Химическая (или газовая) коррозия

Химическая (или газовая) коррозия – это разрушение металлов в результате их химического взаимодействия с веществами окружающей среды. Химическая коррозия часто наблюдается в процессе обработки металлов при высоких температурах. Ей подвергаются арматура печей, детали двигателей внутреннего сгорания, аппаратура химических производств и т.д. При химической коррозии происходит взаимодействие металла с газами, находящимися в составе среды. Чаще всего это кислород. Металл окисляется, и на его поверхности образуются различные соединения:



Большинство металлов окисляется кислородом воздуха, образуя на поверхности оксидные пленки. Если эта пленка прочная, плотная, хорошо связана с металлом, то она защищает металл от дальнейшего разрушения. Такие защитные пленки появляются у Zn, Al, Cr, Ni, Sn, Pb, Nb и др. У железа она рыхлая, пористая, легко отделяется от поверхности металла и не способна защитить его от дальнейшего разрушения.

Для изготовления аппаратуры, подвергающейся газовой коррозии, применяют жаростойкие сплавы из чугуна и стали. В их состав вводят хром, кремний, алюминий; применяются также сплавы на основе никеля или

кобальта. Для предотвращения коррозии, поверхность изделия, в горячем состоянии насыщают некоторыми металлами, обладающими защитным действием (например, алюминием или хромом). Таким образом, создают на поверхности защитную пленку, т.е. металл пассивируют. Однако наибольший вред приносит электрохимическая коррозия.

Одним из главнейших способов классификации коррозии, который позволяет наиболее полно охарактеризовать процессы, протекающие при взаимодействии материалов и коррозионных сред, является классификация по механизму коррозионного процесса. По этому методу классификации коррозию принято делить на следующие виды: коррозия химическая, электрохимическая и биохимическая [28].

1.1.3. Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия – это процесс взаимодействия металла с коррозионной средой (раствором электролита), при котором ионизация атомов металла и восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекают в две различные стадии, а скорости процессов на этих стадиях могут быть различны, и зависимы от электродного потенциала. При этом виде коррозии одновременно протекают две реакции – анодная и катодная, локализованные на определенных участках поверхности корродирующего металла, причем участки протекания таких реакций могут меняться в процессе коррозии. К видам электрохимической коррозии относятся: атмосферная коррозия во влажной газовой или воздушной атмосфере; коррозия в жидких средах или электролитах; коррозия в расплавах солей; почвенная и подземная коррозии; электрокоррозия под действием внешнего источника тока и т. п. [28].

1.1.4 Биохимическая коррозия

Биохимическая коррозия – это процесс, связанный с воздействием на материал микроорганизмов. При этом металл может разрушаться вследствие того, что он служит для этих микроорганизмов питательной средой, или из-за воздействия на металл продуктов жизнедеятельности этих микроорганизмов. В чистом виде биохимическая коррозия встречается достаточно редко, поскольку в присутствии влаги происходит также процесс электрохимической коррозии материала. Поэтому при анализе причин и экспертизе разрушения различных конструкций, поврежденных коррозией, разрушения, связанные с биохимической коррозией, обычно относят к разрушениям, связанным с электрохимической коррозией.

1.1.5 Механика коррозионного разрушения

Показатели коррозии. Количественно коррозионное разрушение металла характеризуется несколькими показателями: показатель изменения массы образцов K_m , глубинный K_n , показатель склонности к коррозионному разрушению K_τ , объемный $K_{\text{объемн.}}$, очаговый показатель K_η , механический K_σ , плотность коррозионного тока i (токовый показатель коррозии), изменение электрического сопротивления K_R , оптический показатель коррозии (отражательный). Среди всех существующих показателей коррозии металлов наиболее часто используются следующие: глубинный, массовый (показатель изменения масс), объемный механический и некоторые другие [29].

Глубинный показатель K_d – отношение средней глубины разрушения поверхности образца h к промежутку времени, в течение которого происходило разрушение τ :

$$K_d = h/\tau.$$

Обычно r_d измеряется в миллиметрах в год (мм/год).

Кроме того, этот же процесс может характеризоваться массовым показателем K_m – убылью массы металла изделия Δm с единицы площади поверхности образца S за время, в течение которого происходило разрушение τ :

$$K_m = \Delta m / (S\tau).$$

Выражается, например, в граммах с квадратного метра в сутки – г/(м²·сут)

Объемный показатель коррозии записывается, как K_V и определяется количеством газа (ΔV), который выделился или поглотился при нормальных условиях в процессе коррозионного разрушения, отнесенным к единице поверхности металла и к единице времени.

$$K_V = \Delta V / (S\tau).$$

Выражается, например, в см³/(см²·ч).

Механический показатель коррозии записывается, как $K_{\text{мех}}$ и характеризует изменение механического свойства металла за период коррозионного процесса. Выражается в процентах. Например, показатель прочности: K_σ .

$$K_\sigma = \Delta \sigma_\tau / \Delta \sigma_{\tau_0}$$

где $\Delta \sigma_{\tau_0}$ – это предел прочности при растяжении перед началом коррозии, а σ_τ – изменение предела прочности при растяжении за время коррозионного процесса.

В начале 70-х годов прошлого века началось интенсивное развитие специального раздела механики разрушения, посвященного вопросам трещиностойкости металлов и сплавов в условиях совместного воздействия коррозионных сред и длительных нагрузок [30]. Оказалось, что коррозионные среды сильно снижают усталостную долговечность конструкционных материалов в первую очередь за счет ускорения процесса распространения имеющихся трещин. Это свидетельствовало о необходимости учета влияния рабочих сред на усталостный рост трещин при инженерном конструировании [31]. На первых этапах развития механики коррозионного разрушения трещиностойкость при статических нагрузках

обычно оценивали по зависимостям долговечности образцов с искусственными трещинами от значений коэффициента интенсивности напряжений в начальный момент испытания (K_0 или K_{I0}). При понижении K_0 время до разрушения образцов увеличивается. На основании такой диаграммы определяется значение K_{SCC} или K_{ISCC} , ниже которого докритический рост трещины отсутствует [32].

Величина K_{ISCC} – важный параметр системы материал – среда¹, позволяющий рассчитывать допускаемые напряжения в конструкции, содержащей трещиноподобные дефекты определенных размеров и подвергаемой совместному воздействию длительных статических нагрузок и коррозионных сред. Эта величина является структурно-чувствительным параметром, низкие его значения характерны для высокопрочных низкопластических материалов (для которых K_{ISCC} может быть в несколько раз меньше значения K_{IC}). При снижении прочности и повышении пластичности K_{ISCC} повышается (рис. 1.2) и достигает значения K_{IC} , что свидетельствует о нечувствительности материала к воздействию коррозионной среды [30, 32].

Долговечность образцов состоит из инкубационного периода и периода докритического роста трещин. Инкубационный период – это время от приложения к образцу нагрузки до начала докритического роста трещины, когда скорость превышает $4 \cdot 10^{-10}$ мм/с. Поэтому основной расчетной формулой для определения времени докритического роста трещины служит зависимость скорости роста трещины ν от коэффициента интенсивности напряжений K :

$$\frac{dl}{dt} = \nu(K).$$

График зависимости $\nu(K)$ называется кинетической диаграммой разрушения.

¹ Обозначение K_{ISCC} связано с английскими словами stress corrosion cracking (коррозионное растрескивание под напряжением).

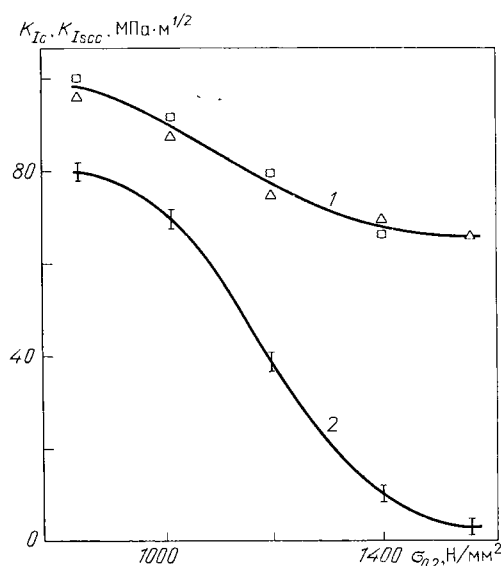


Рис. 1.2. Зависимость K_{IC} (линия 1) и K_{ISCC} (линия 2) от предела текучести стали AISI 4340 при испытаниях в морской воде (показаны экспериментальные точки) [32]

Коррозионная трещиностойкость металлов и сплавов при циклическом нагружении оценивается, как правило, на основании кинетических диаграмм усталости, на которых, как и в случае испытаний в инертных средах, строится зависимость скорости распространения трещины как функции амплитудных значений коэффициента интенсивности K_A (иногда максимального значения коэффициента интенсивности за цикл нагружения K_{max}). Из начального участка кинетической диаграммы определяют амплитудное пороговое значение K_{thc} исследуемой пары металл – среда для определенных условий испытания (частота и форма цикла нагружения).

Основные типы кинетических диаграмм коррозионно – усталостного роста трещин представлены на рис. 1.3. Из рисунка видно, что коррозионные среды могут существенно менять конфигурацию диаграмм, присущую испытаниям в инертной среде. Для сплавов, не склонных к коррозионному растрескиванию, кинетическая диаграмма имеет S-образный вид (рис. 1.3, а), а понижение частоты нагружения сдвигает ее в сторону более высоких скоростей роста. На диаграммах сплавов, чувствительных к воздействию длительных статических нагрузок и коррозионных сред, при $K_{max} = K_{ISCC}$ наблюдается резкое ускорение роста трещины (рис. 1.3, б, в) с последующим

выходом на пологий или даже горизонтальный участок, в зависимости от того, какой вид диаграммы характерен для статического растрескивания данной системы.

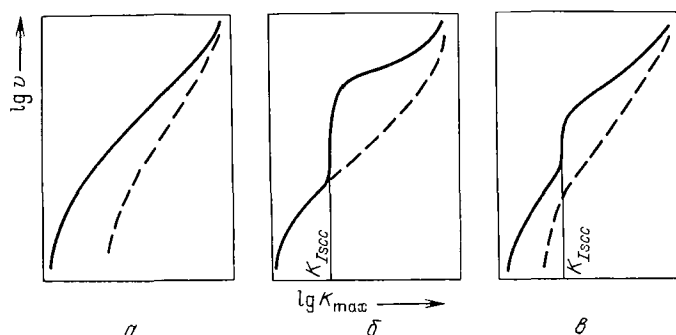


Рис. 1.3. Основные типы диаграмм коррозионно-усталостного разрушения. Пунктирами обозначены диаграммы в случае испытаний в инертной среде [30].

Различают три основных механизма влияния коррозионных сред на трещиностойкость конструкционных материалов: адсорбционное понижение прочности, водородное охрупчивание и коррозионное растворение.

Адсорбция поверхностно-активных веществ на поверхности высоконапряженного материала в кончике трещины приводит к понижению поверхностной энергии и облегчению разрушения (эффект Ребиндера).

Хорошо известно, что влияние влаги на металлы приводит к коррозии и разрушению. Эта старая проблема, возникшая уже тогда, когда человек научился выплавлять металл, приобрела в настоящее время особое значение в связи с многочисленными авариями и катастрофами, главной причиной которых было охрупчивающее действие влаги на высокопрочные стали. По современным представлениям, основным процессом, который ускоряет докритический рост трещин, приводящий к авариям, является водородное охрупчивание малой области вблизи вершин трещин. Атомарный водород, всегда содержащийся в чистом или связанном с нейтральными молекулами виде (например, в растворах электролитов и воде), в результате диффузии способен проникать в любые металлы. Растворимость водорода при

нормальной температуре и давлении составляет от 10 до 100 см³ на 1 кг металла, с ростом же температуры и давления растворимость существенно растет. Охрупчивание наблюдается уже при концентрации в 2 см³ на 1 кг металла, а с 10 см³ на 1 кг оно признается опасным. Наиболее уязвимым для проникновения водорода являются малые участки новой поверхности металла, не защищенные пленкой окисла.

Малые размеры зоны водородного охрупчивания во многих случаях позволяют вести расчеты докритического роста трещины, а значит, и долговечности металлической конструкции, взаимодействующей с водородом, исходя из зависимости скорости трещины от коэффициента интенсивности напряжений $\frac{dl}{dt} = v(K)$. На рис. 1.4 приведены результаты интегрирования уравнения диффузии водорода в окрестность вершины трещины для стали 4340 ($E = 2 \cdot 10^5$ Н/мм², $\sigma_T = 1581$ Н/мм²) при $K = 135$ Н·мм^{-3/2}.

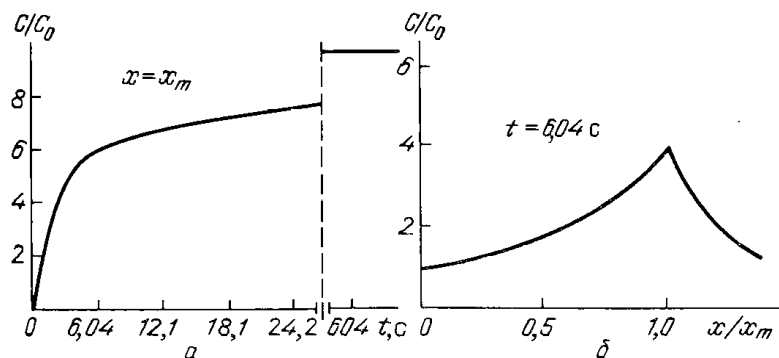


Рис. 1.4. Концентрация водорода в результате диффузии в вершину трещины: а) концентрация в конце пластической зоны при $x = x_m = 1,22 \frac{K^2}{E\sigma_T}$; б) распределение концентрации перед вершиной трещины ($x = 0$) в момент $t = 6,04$ с [30].

Уже в течение нескольких секунд в зоне предразрушения достигается концентрация водорода C , существенно превышающая поверхностную концентрацию C_0 . Обычно предполагают, что при достижении критической концентрации водорода C_{cr} на расстоянии x_c перед вершиной трещины

происходит локальное разрушение, и трещина скачком подрастает на величину x_c . Используя расчетные кривые концентрации водорода, можно найти интервал между скачками, а затем рассчитать и среднюю скорость v роста трещины. Водородное охрупчивание не всегда проявляется в чистом виде, картину могут существенно изменить другие факторы. Например, кислород уже в малой концентрации способен практически мгновенно прекратить докритический рост трещины в среде водорода за счет образования тонкой окисной пленки, защищающей поверхность металла (рис. 1.5). После прекращения подачи кислорода начинает брать верх процесс восстановления кислорода водородом или же растворение пленки водой. С практической точки зрения положительное влияние кислорода представляет счастливый случай, так как, вероятно, именно это влияние помогает обеспечить необходимую трещиностойкость высокопрочных сталей на открытом воздухе. Кривые докритического роста трещин в сталях практически одинаковы на воздухе и в инертном газе. Следует подчеркнуть, что такое защитное действие кислорода проявляется только при статичном нагружении и совершенно не сказывается при циклическом нагружении [32].

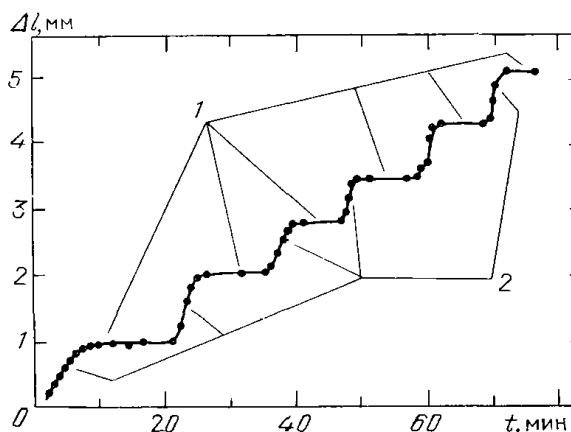


Рис. 1.5. Влияние кислорода на докритический рост трещины в стали в среде увлажненного водорода (зависимость прироста трещины Δl от времени t): 1 – увлажненный водород с 0,7 % кислорода, 2 – увлажненный водород [30].

В большинстве случаев коррозионного роста трещин процессы адсорбции, водородного охрупчивания и коррозионного растворения

взаимосвязаны между собой, и протекание одних обуславливает проявление других. Взаимосвязь этих процессов усложнена влиянием вида напряженного состояния, внешних условий нагружения, структуры металла.

Как следует из вышеизложенного, вопросы влияния кристаллографической текстуры на анизотропию коррозионного разрушения практически не исследовано.

1.1.6 Кристаллографическая ориентация, деформация, отжиг и коррозия

Кристаллографическая ориентация и коррозия. Выше (в 1.1.1) отмечалось, что одной из реакций коррозионного процесса может быть анодное растворение металлов. Примерами могут служить атмосферная коррозия во влажной газовой или воздушной атмосфере; коррозия в жидких средах или электролитах; коррозия в расплавах солей; почвенная и подземная коррозии; электрокоррозия под действием внешнего источника тока и т. п. В таком случае энергетические различия участков поверхности твердого тела имеют большое значение. Атомы металла, находящиеся на выступах микрорельефа поверхности, менее прочно связаны с решеткой [33]. На рис. 1.6 схематически показано расположение атомов в различных слоях кристаллографических плоскостей гранецентрированной (ГЦК) решетки.

При прочих равных условиях, чем меньше число ближайших соседей у атома и больше расстояние между атомами (длина связи), тем выше удельная поверхностная энергия. С другой стороны, чем меньше удельная поверхностная энергия грани, тем выше для нее работа выхода электрона, т.е. анизотропия свойств граней должна проявляться в их электрохимических характеристиках.

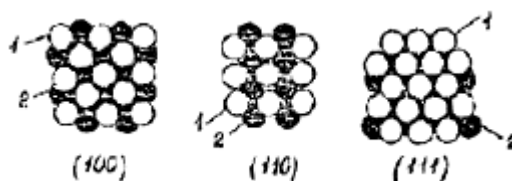


Рис. 1.6. Расположение атомов в плоскостях (100), (110), (111) ГЦК решетки: 1 – наружный слой атомов, 2 – второй слой атомов [33]

Так, стационарный потенциал коррозии наиболее “рыхлой” грани более отрицателен, чем стационарный потенциал плотноупакованной грани. То есть наиболее “рыхлая” грань растворяется с наибольшей скоростью. Отмечается также значительная анизотропия потенциалов нулевого заряда граней. Так, различие между значениями потенциалов нулевого заряда граней монокристалла цинка достигает 0,1 В, что ведет к анизотропии адсорбционных свойств разных граней. Совокупность перечисленных явлений ведет к анизотропии скорости коррозии различных граней. Так, грань с наибольшей плотностью атомов обладает наименьшей склонностью к питтинговой коррозии [33].

Деформация и коррозия. К усилению локального растворения металла за счет выхода на поверхность дислокаций ведут и упругая, и пластическая деформация. Коррозионная стойкость деформированных металлов снижается [34]. Экспериментально установлено преимущественное растворение металла в местах выхода дислокации на поверхность, по границам зерен, блоков, что лежит в основе металлографии [35]. Деформация ведет к росту плотности дислокаций. Согласно Коттреллу, атомы примесей собираются в виде атмосферы вокруг дислокаций, существенно увеличивая скорость коррозии металла [36].

Г.В. Акимов [37] считает, что у деформированного металла более низкая работа выхода электрона. Увеличивая плотность дислокаций, пластическая деформация ведет к увеличению адсорбции молекул растворителя и анионов на поверхности, в результате чего также может расти скорость разрушения решетки металла.

Повышение скорости растворения деформированного металла связывают с накоплением в нем потенциальной энергии в виде остаточных напряжений. Относительно причин влияния остаточных напряжений на коррозионное поведение металла существуют две точки зрения:

- снижение термической устойчивости металла;
- нарушение защитных свойств оксидных пленок вследствие их растрескивания и повышения дефектности оксида.

О термодинамическом состоянии металла можно судить по величине его равновесного потенциала, сдвиг которого в отрицательную сторону указывает на повышение термодинамической неустойчивости и склонности к растворению.

Так, для холоднокатаной меди смещение равновесного потенциала составило 0,01 мВ, а для стали типа 18–8–1,2 +2,5 мВ [33]. Такие малые величины смещения равновесного потенциала позволяют утверждать, что ускорение коррозионного процесса после деформирования металла лишь в малой степени определяется изменением термодинамической устойчивости, а главным образом – разрушением защитных оксидных пленок.

Известно, что процесс пластической деформации поликристаллических металлов вследствие беспорядочной ориентации кристаллов и анизотропии их свойств неоднороден и сопровождается локализацией пластической деформации. Это приводит к неодинаковому распределению микро – и субмикроструктурных изменений в различных слоях металла.

Рентгенографические исследования показывают, что энергия искривления кристаллической решетки при пластической деформации в основном сосредоточивается (99%) в тонких слоях возле плоскостей сдвига, охватывающих лишь 2–3% общего числа атомов. Это превращает зоны возле дислокаций и плоскостей сдвига в наиболее активные места при взаимодействии металла с внешней средой. Вследствие этого возникает известная форма локальной коррозии – послойная коррозия.

Таким образом, влияние пластической деформации на коррозионные процессы заключается не в усилении общей коррозии, а в значительном увеличении электрохимической неоднородности металла, приводящей к его локальному растворению.

Как упоминалось во введении, имеются экспериментальные данные об анизотропии сопротивлению коррозии в деформированных поликристаллических конструкционных сталях [25, 26]. Было показано, что в различных жидких агрессивных средах сопротивление коррозии образцов вырезанных из прокатанного стального прутка в радиальном, аксиальном и тангенциальном направлениях (рис. 1.7), существенно отличаются (рис. 1.8).

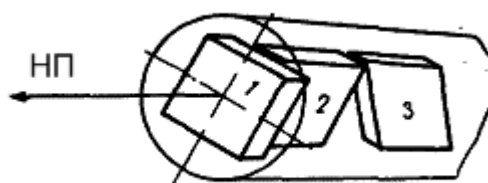


Рис. 1.7. Метод вырезки образцов для коррозионных испытаний из прокатанного прутка. Цифрами 1, 2 и 3 обозначены образцы, вырезанные в радиальном, аксиальном и тангенциальном направлениях [23].

Коррозионные испытания проводились в сильноагрессивной индустриальной маточной жидкости, применяемой в коксохимической промышленности ($\text{pH} \sim 1,1$). Такая жидкость представляет собой двухфазный раствор сульфата аммония в разведенной (6 %) серной кислоте, который содержит также небольшое количество смоляного наполнителя. Следующими агрессивными средами послужили регенерированный индустриальный раствор ($\text{pH} > 12$); 7,5 % раствор H_2SO_4 ; 10 % раствор NaOH .

Видно, что наименьшим сопротивлением коррозии обладают радиальные образцы, наибольшим – тангенциальный образец, а сопротивление коррозии аксиального образца немного меньше (на 0,5-1 %), чем тангенциального.

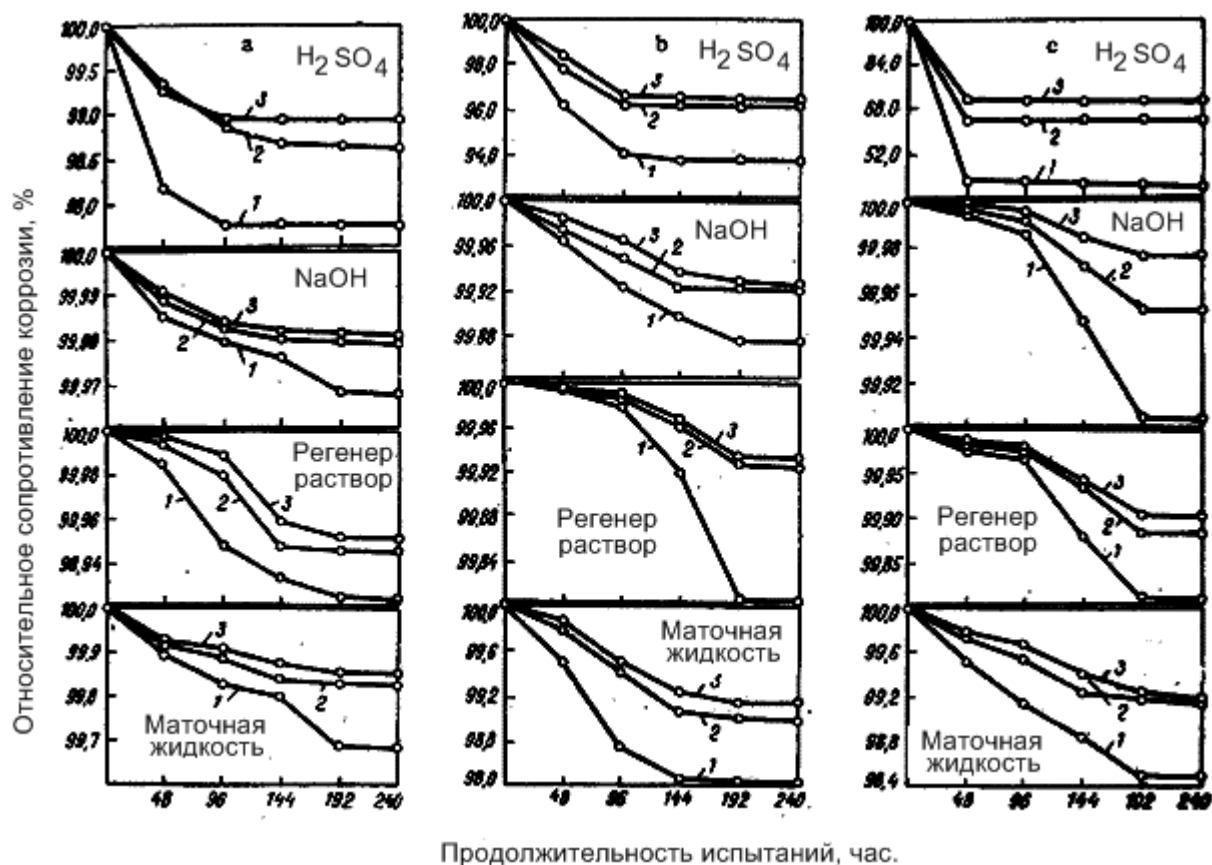


Рис. 1.8. Кинетика коррозии сталей: *a* – X17H5B3; *b* – Ст. 45; *c* – 45NMФА.

Различные кривые относятся к 1 – радиальному; 2 – аксиальному; 3 – тангенциальному образцам [26].

Авторы [25, 26] объяснили наблюдаемую анизотропию сопротивления коррозии сталей лишь расположением волокон металла, сформированным в процессе прокатки, то есть механической или структурной текстурой. Однако в свете вышеизложенного вероятно также влияние кристаллографической ориентации зерен металла. К этому вопросу мы вернемся ниже, когда будем анализировать текстуру деформации.

Термообработка и коррозия. Термическая обработка (отжиг), как правило, снижает скорость анодного растворения [30, 32]. Термический диффузионный отжиг приводит к исчезновению нарушений в кристаллической решетке, которые произошли при механической деформации, но полной релаксации не происходит. Кроме того, и термообработка может привести к нарушению структуры металла.

Изменения структуры металла, вызванные термической обработкой, существенно влияют на скорость его растворения. Так, после термической обработки углеродистых сталей скорость растворения повышается с ростом содержания ферритного зерна и при переходе от пластинчатого перлита к зернистому. Возрастание скорости анодного растворения закаленных сталей по сравнению с отожженными объясняется, в частности, уменьшением содержания цементита, обладающего низкой анодной растворимостью [30].

Обработка металла резанием, шлифованием, полированием изменяет поверхностный слой металла на некоторую глубину в результате пластической деформации – наклепа. Наклепанный слой обладает несколько иными механическими и физико-химическими свойствами. Он имеет, например, более высокую микротвердость.

Глубина наклепа может быть довольно велика. Так, для стали после проточки – 0,5–1 мм, при фрезеровании – до 10 мкм, при обработке абразивом – 0,03–0,1 мм, т.е. зависит от режима обработки.

Таким образом, поверхностный слой металла, прошедшего механическую обработку, приобретает некоторые новые свойства, которые могут влиять на его коррозионное поведение.

Своеобразные и глубокие изменения происходят на поверхности при механическом полировании. Вследствие химического взаимодействия полируемой поверхности с полирующим составом, а также под влиянием механического воздействия нарушается расположение атомов в решетке – наружный слой оказывается мелкокристаллическим и даже аморфным (только у очень пластичных металлов). Для хромоникелевой нержавеющей стали механическое полирование приводит к образованию измененного слоя толщиной около 25 нм. Вместе с тем обнаружено, что при полировании происходит превращение аустенита в феррит в поверхностном слое.

Срываемые абразивом высокодисперсные частицы металла могут легко окисляться кислородом воздуха, и слой, по-видимому, представляет собой смесь сильно измельченного металла и его оксидов. Несмотря на то, что

энергия частиц металла в слое должна быть повышена, коррозионная стойкость полированной поверхности часто выше, чем при обработке другими способами. Возможно, это объясняется сглаживанием микрорельефа поверхности и образованием более прочного и сплошного защитного слоя оксидов.

1.2. Кристаллографическая текстура и ее описание

Описание текстуры основано на определении ориентировки кристалла в какой-либо системе координат. Выбор системы координат определяет способ описания текстуры. В общем случае текстура поликристаллического агрегата описывается четырьмя координатами, три из которых определяют ориентировку, а четвертая – вероятность этой ориентировки. Однако наибольшее распространение получили трехмерные способы описания текстуры (например, прямые и обратные полюсные фигуры), которая объясняется меньшими методическими трудностями такого описания [38].

1.2.1. Описание ориентации отдельного кристалла

Понятие ориентации является одним из основных в анализе текстуры. Для того чтобы описать ориентацию кристалла, необходимо задать его координатную систему $K_{кр}$, связанную с определенными направлениями в кристалле, и систему координат, связанную с поликристаллическим образцом $K_{обр}$ (внешняя система координат), осями которой являются характерные направления в образце. В качестве осей системы координат $K_{кр}$ обычно, выбирают направления, связанные с элементами симметрии высшего порядка для рассмотренной кристаллической структуры. Для кубических кристаллов в качестве осей координат x, y, z обычно используют направления ребер куба, выраженные через индексы Миллера [39] $\langle 100 \rangle$, $\langle 010 \rangle$, $\langle 001 \rangle$. За направления осей координат, например, для листового образца, полученного

прокаткой, оси X , Y , Z – это направление прокатки (НП), поперечное направление (ПН) и направление нормали (НН) к листу (рис. 1.9).

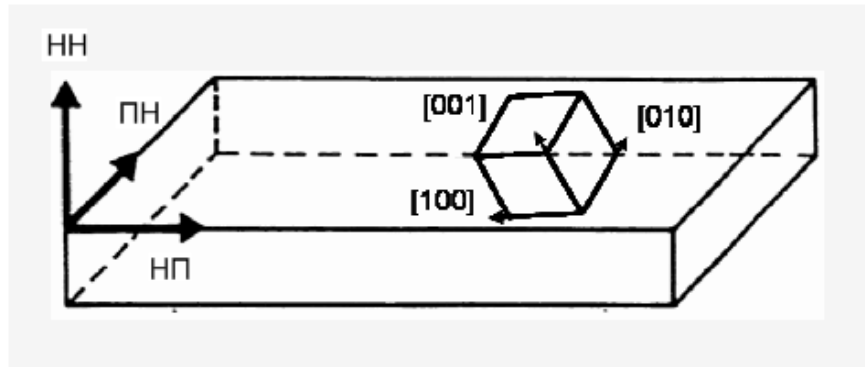


Рис. 1.9. Описание ориентации отдельного кристалла.

Описание вращения координатных систем, а, следовательно, и описание ориентации можно осуществить разными способами. Наибольшее распространение в текстурном анализе получило описание вращения посредством 1) матриц вращения, 2) посредством задания оси вращения и угла поворота вокруг этой оси, 3) посредством индексов Миллера и 4) посредством эйлеровых углов.

1) Описание ориентации посредством матриц вращения. Матрица вращения имеет вид:

$$g = \begin{pmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{21} & g_{22} & g_{23} \\ g_{31} & g_{32} & g_{33} \end{pmatrix}. \quad (1.1)$$

Если \vec{x} – некоторый вектор, который выходит из начала координат, то вращение переводит его в вектор \vec{x}' :

$$\vec{x}' = g\vec{x} \quad (1.2)$$

В фиксированной ортогональной системе координат вращение задается формулой:

$$x'_i = \sum_{k=1}^3 g_{ik} x_k \quad (1.3)$$

где x_k – координаты вектора \vec{x} ; x'_i – координаты вектора \vec{x}' . Матрица g_{ik} определяет данное вращение. Обычно матрица обозначается той же буквой,

что и вращение. Девять элементов g_{ik} матрицы g определяются только тремя независимыми параметрами. Обратное вращение, которое переводит вектор \vec{x}' в вектор \vec{x} , описывает транспонированная матрица g , то есть такая, в которой строки являются столбцами матрицы g . Если вращение g осуществлено последовательными вращениями g_1 и g_2 , то матрица g равняется произведению матриц g_1 и g_2 [40]:

$$g = g_1 \cdot g_2. \quad (1.4)$$

Таким образом, ортогональная матрица g позволяет описать любое вращение системы координат, а, следовательно, и ориентацию одной системы координат относительно другой.

2) Описание ориентации углом и осью поворота. Каждое вращение оставляет неизменным одно направление, а именно ось вращения. Поэтому наглядное представление ориентации можно получить, если задать ось вращения и угол поворота ω относительно этой оси. Положение оси вращения задается в кристалле направлением $[v_1, v_2, v_3]$, вокруг которого происходит вращение. Более наглядное положение оси вращения задавать полярным углом θ и азимутным углом ψ (рис. 1.10). В этом случае все три угла θ , ψ и ω являются независимыми параметрами вращения.

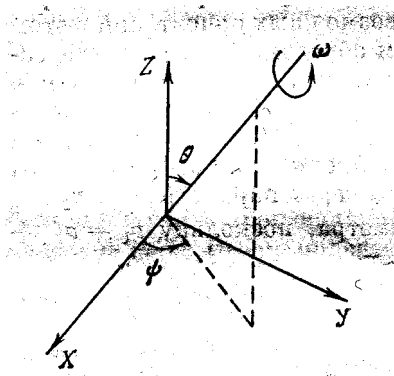


Рис. 1.10. Параметры θ , и ψ , что определяют ось вращения и угол поворота ω вокруг оси.

3) Описание ориентации посредством индексов Миллера. В аналитической геометрии одним из способов задания плоскости является способ ее задания в отрезках [40]. Для наглядного описания плоскостей

кристаллографий и нормалей к ним применяются индексы Миллера [39]. Индексы Миллера плоскости вводятся как числа, равные обратным величинам отрезков, что отсекается плоскостью на осях системы координат, связанной с кристаллом, выраженные в единицах периода решетки кристалла (рис. 1.11). Для описания ориентаций при анализе текстуры применяются индексы Миллера кристаллографической плоскости (hkl), перпендикулярной направлению Z системы координат образца, например, НН к плоскости листа, и индексами $[uvw]$ кристаллографического направления, которое совпадает с осью X внешней системы координат (с НП листа).

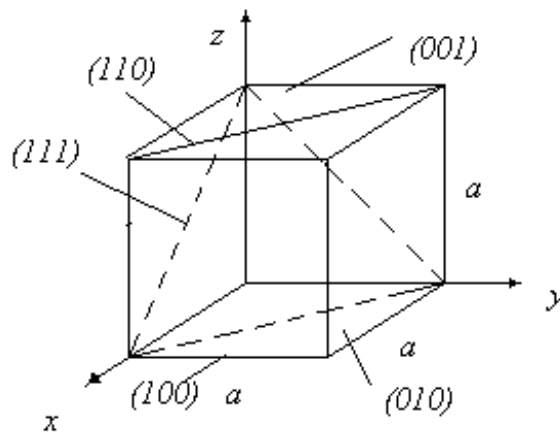


Рис. 1.11. Индексы Миллера.

Такое задание ориентации называется идеальной ориентировкой или идеальным положением кристалла в системе координат поликристалла [39]. Указание индексов $(hkl)[uvw]$, естественно, определяет и индексы поперечного направления листа. Эквивалентные в силу симметрии кристаллической решетки ориентации можно получить произвольной перестановкой и изменением знаков у индексов (hkl) . Выбор индексов $[uvw]$ при этом ограниченно условием:

$$h \cdot u + k \cdot v + l \cdot w = 0. \quad (1.5)$$

Матрицу вращения g можно выразить через $(hkl)[uvw]$ таким способом:

$$g = \begin{pmatrix} \frac{u}{R_1} & \frac{kw-lv}{R_1 R_2} & \frac{h}{R_2} \\ \frac{v}{R_1} & \frac{lu-hw}{R_1 R_2} & \frac{k}{R_2} \\ \frac{w}{R_1} & \frac{hv-ku}{R_1 R_2} & \frac{l}{R_2} \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

где $R_1 = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$, $R_2 = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$.

Индексы Миллера являются целочисленными, и любая функция от ориентации будет в таком случае функцией от шести целочисленных параметров h, k, l, u, v, w :

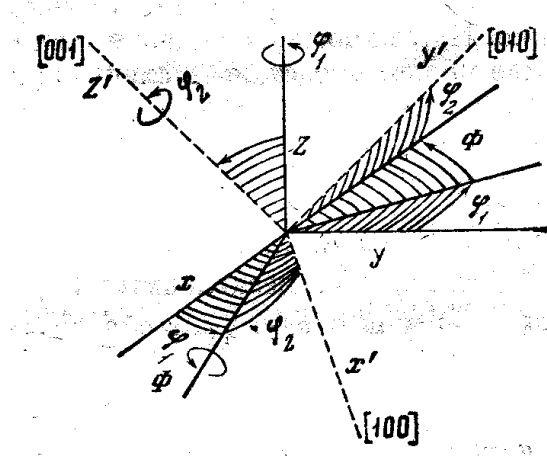
$$f(g) = F(h, k, l, u, v, w). \quad (1.7)$$

В этом заключается основной недостаток применения индексов Миллера для описания непрерывного распределения кристаллов по ориентациям. Для этой цели удобнее применять три независимых параметра, например, три угла Эйлера [41].

4) Описание ориентации посредством углов Эйлера. В текстурном анализе чаще всего применяют [41] эйлерово представление ориентаций. При этом система координат кристалла сначала вращается вокруг оси Z на угол φ_1 , потом вокруг оси X в новом ее положении на угол Φ и, наконец, еще раз вокруг оси Z в ее окончательном положении на угол φ_2 (рис. 1.12).

Углы φ_1 и φ_2 могут при этом изменяться от 0 до 2π . В то же время угол Φ (угол между первоначальным и новым положениями оси Z) изменяется в пределах от 0 до π . Различным значением φ_1 , Φ и φ_2 , которые изменяются в отмеченных пределах, отвечают разные вращения.

Исключениями являются случаи, когда $\Phi = 0$ или $\Phi = \pi$. При $\Phi = 0$ вращения представляет собой поворот вокруг оси Z на угол $\varphi_1 + \varphi_2$, а при $\Phi = \pi$ — на угол $\varphi_1 - \varphi_2$. Это означает, что на пространстве углов Эйлера не существует операции инверсии. Поэтому имеет место определенная неоднозначность в описании вращения, когда разным парам φ_1 и φ_2 может отвечать то же вращение.

Рис. 1.12. Ейлеровы углы φ_1, φ_2 .

Матрица вращения $g(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$ представляет собой умножение матриц последовательных вращений на углы $\varphi_1, \Phi, \varphi_2$:

$$g(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) = g(\varphi_1) \cdot g(\Phi) \cdot g(\varphi_2). \quad (1.8)$$

Матрицы поворотов $g(\varphi_1), g(\Phi), g(\varphi_2)$ имеют вид:

$$g(\varphi_1) = \begin{pmatrix} \cos \varphi_1 & \sin \varphi_1 & 0 \\ -\sin \varphi_1 & \cos \varphi_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad g(\Phi) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \Phi & \sin \Phi \\ 0 & -\sin \Phi & \cos \Phi \end{pmatrix},$$

$$g(\varphi_2) = \begin{pmatrix} \cos \varphi_2 & \sin \varphi_2 & 0 \\ -\sin \varphi_2 & \cos \varphi_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (1.9)$$

При последовательном выполнении вращений их матрицы перемножаются [41]. Поэтому:

$$g(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) = \begin{pmatrix} \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 - \sin \varphi_1 \sin \varphi_2 \cos \Phi & \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 + \cos \varphi_1 \sin \varphi_2 \cos \Phi & \sin \varphi_2 \sin \Phi \\ -\cos \varphi_1 \sin \varphi_2 - \sin \varphi_1 \cos \varphi_2 \cos \Phi & -\sin \varphi_1 \sin \varphi_2 + \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 \cos \Phi & \cos \varphi_2 \sin \Phi \\ \sin \varphi_1 \sin \Phi & -\sin \Phi \cos \varphi_1 & \cos \Phi \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

Если в матрице (1.10) подставить $\pi - \varphi_2$ вместо φ_2 и $\pi - \varphi_1$ вместо φ_1 , то матрица (1.10) заменится транспонированной матрицей. Поскольку матрица $g(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$ ортогональная, обратная матрица $g^{-1}(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$ совпадает с транспонированной матрицей $g^T(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$. Из этого вытекает, что

$$g^{-1}(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) = g(\pi - \varphi_1, \Phi, \pi - \varphi_2). \quad (1.11)$$

Углы Эйлера углы φ_1 , Φ , φ_2 широко используются для описания ориентаций при анализе текстуры [41, 42]. Иногда применяются углы Эйлера Φ , ψ , θ , [43] которые связаны с φ_1 , Φ , φ_2 простыми соотношениями:

$$\phi = \varphi_1 - \frac{\pi}{2}, \quad \Psi = \varphi_2 + \frac{\pi}{2}, \quad \theta = \phi \quad (1.12)$$

1.2.2. Прямые и обратные полюсные фигуры

В 1921 году Вефер предложил описывать текстуру посредством полюсных фигур [44].

Прямой полюсной фигурой (ППФ) называют [45] графическое изображение (стереографическую проекцию) функции плотности распределения P_{hkl} нормалей (полюсов) к определенной плоскости (hkl) монокристалла $K_{кр}$ кристаллографии в системе координат, связанной с поликристаллическим образцом $K_{обр}$ (рис. 1.13).

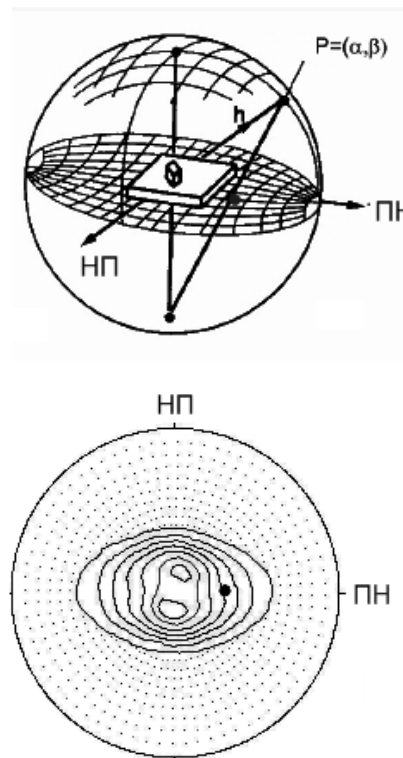


Рис. 1.13. Угловые параметры α , β , которые определяют положения нормали к плоскости (hkl).

Таким образом, каждая точка ППФ представляет собой плотность вероятности того, что выделенное направление в монокристалле совпадает с определенными направлениями в образце. Направление нормали к плоскости (hkl) в системе координат образца задается полярным углом α и азимутным β ($\beta = \varphi_1 - \pi$). Таким образом, функция распределения P_{hkl} задается в виде $P_{hkl}(\alpha, \beta)$.

Обратной полюсной фигурой (ОПФ) называют [45] графическое изображение (стереографическую проекцию) функции распределения T определенного направления в образце относительно системы координат, связанной с кристаллом (рис. 1.14, а).

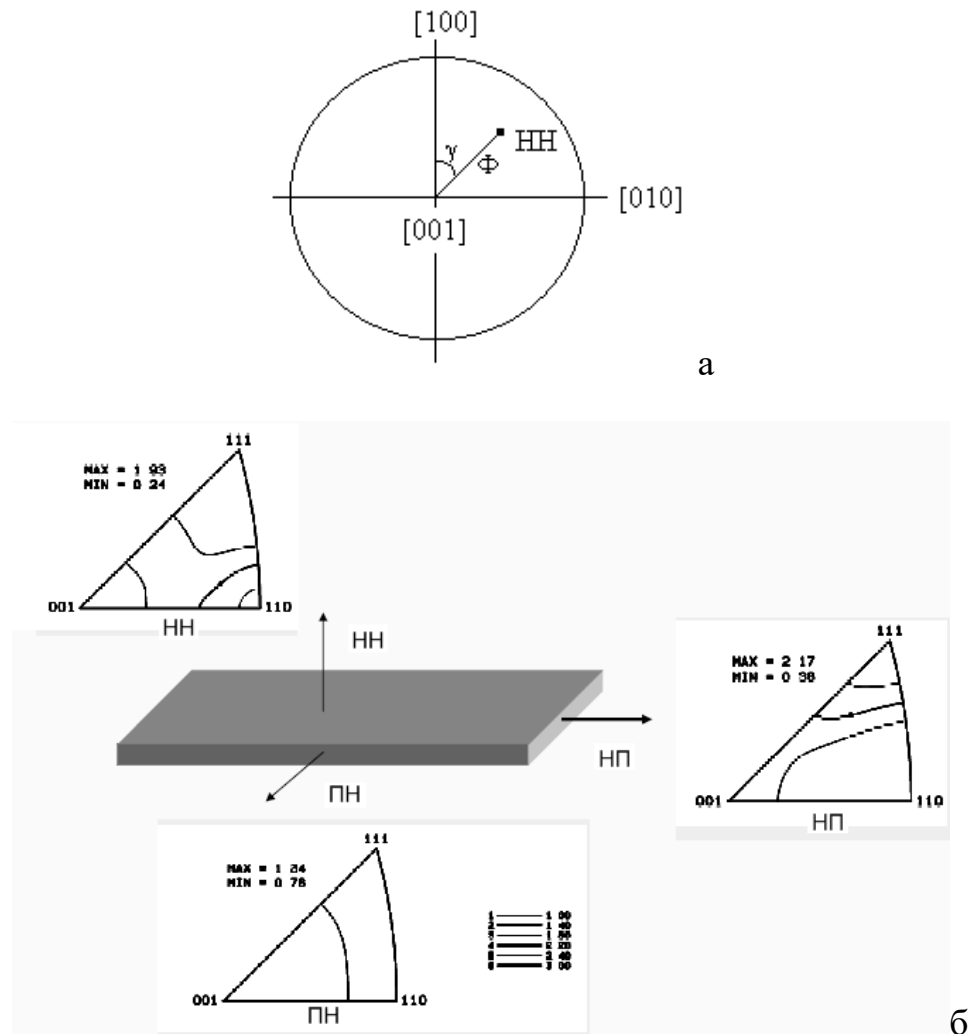


Рис. 1.14. Обратные полюсные фигуры.

Таким образом, каждая точка ОПФ представляет собой плотность вероятности того, что выделенное направление в образце совпадает с

разными направлениями в кристалле. Выделенное направление в образце в системе координат кристалла задается посредством полярного угла Φ и азимутного γ ($\gamma = \varphi_1 - \pi$). Таким образом, функция распределения T задается в виде $T(\Phi, \gamma)$.

Для листового поликристаллического образца различают T (НН) (обратная полюсная фигура направления нормали к листу), T (НП) (обратная полюсная фигура направления прокатки) и T (ПН) (обратная полюсная фигура поперечного направления) (рис. 1.14, б).

Сначала полюсные фигуры определялись посредством рентгеновского фото метода [39, 45]. С появлением рентгеновского дифрактометра выросли возможности получения количественных полюсных фигур [38]. Однако анализ полюсных фигур по-прежнему сводился к определению нескольких идеальных ориентировок (не более 10) [39, 45].

1.2.3. Трехмерная текстурная функция

Необходимость количественного определения анизотропии свойств поликристаллических материалов, исходя из их текстуры, привела к разработке анализа текстуры посредством трехмерной текстурной функции или функции распределения ориентаций (ФРО) кристаллов, данные о которой содержатся в полюсных фигурах в неявной форме. Впервые текстурную функцию ввел советский ученый А. Виглин в 1960 году [46]. Следуя А. Виглину, поликристаллических через dv совокупность объемов всех частей образца с ориентацией g (точка с координатами φ_1 Φ , φ_2 в эйлеревом пространстве ориентаций) в пределах элемента ориентаций dg . Через V обозначим общий объем образца. Тогда функция распределения ориентаций (текстурная функция по А. Виглину) будет определена как

$$\frac{dv}{V} = f(g)dg \quad (1.13)$$

где $f(g)$ – ФРО. Эта функция, что определенная в пространстве ориентаций эйлеровых углов, где каждой точке относится в соответствие вероятность присутствия в образце объема dv кристаллов с ориентацией, которая лежит в пределах ориентаций $g + dg$. Таким образом, $f(g)$ вполне и однозначно описывает текстуру материала. Функция $f(g)$ нормируемая так, что [41]

$$\int f(g) = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \int_0^{\pi} d\Phi \int_0^{2\pi} d\varphi_2 f(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) \sin \Phi = 1. \quad (1.14)$$

Функция от ориентации является функцией от трех переменных. Наглядное графическое изображение такой функции представлено на рис. 1.15, а.

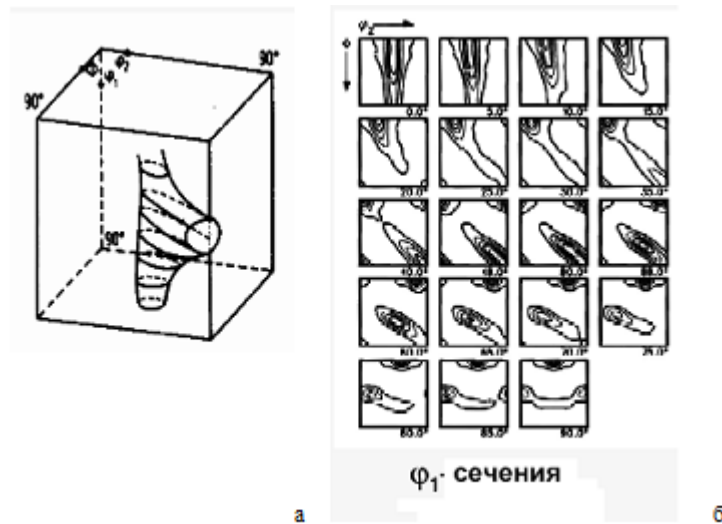


Рис. 1.15. Трехмерная ФРО.

Обычно ФРО изображают в виде плоских сечений, то есть функций от двух переменных при постоянном значении третьей переменной (рис. 1.15, б).

1.3. Коэрцитивная сила и структура металла

Магнитные свойства ферромагнетиков характеризуются [47] зависимостями магнитной индукции B или магнитного момента M от напряженности магнитного поля H . Зависимости $M = f(H)$ и $B = f(H)$ называют кривыми намагниченности (рис. 1.16) или петлями магнитного гистерезиса. Для разных значений H можно получить семейство петель

гистерезиса (рис. 1.16). Петля гистерезиса при B_s называется предельной. Если соединить вершины петель на рис. 1.16, б плавной линией, то получим основную кривую намагниченности (кривая ABC на рис. 16, а). К основным параметрам петли гистерезиса относятся:

- о B_s – индукция насыщения и M_s магнитный момент насыщения;
- о B_r – остаточная индукция и M_r остаточный магнитный момент;
- о H_c – коэрцитивная сила (*от лат. coërcitio — удерживание* –

напряженность размагничивающего поля, при которой остаточная магнитный момент M_r (рис. 1.16, а) или остаточная индукция B_r (рис. 1.16, б) становятся равными нулю. Название не очень удачное, никакой силы здесь нет, есть только магнитное поле [47, 48]. Измеряют коэрцитивную силу коэрцитиметрами [49].

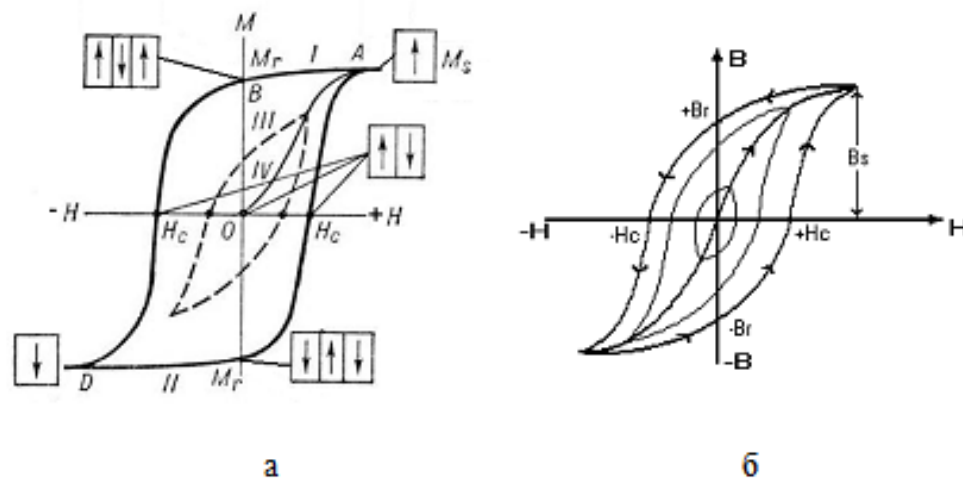


Рис. 1.16. Петля магнитного гистерезиса для ферромагнетика

$$M = f(H) \text{ (а) и } B = f(H) \text{ (б)}.$$

Коэрцитивная сила сильно зависит от структуры материала. Такие свойства могут значительно изменяться в результате небольших изменений металлургической обработки и химического состава материала. [50].

Величина коэрцитивной силы ферромагнетиков меняется в широких пределах от $8 \cdot 10^{-2}$ до $8 \cdot 10^5$ А/м. Для данного магнитного материала коэрцитивная сила в большой степени зависит от способа приготовления образца и его обработки, а также от внешних условий, например температуры. Магнитные материалы по величине коэрцитивной силы

подразделяют на магнито-мягкие (малое значение H_c) и магнито-жесткие (большое значение H_c) [48]. Значение коэрцитивной силы определяется факторами, препятствующими перемагничиванию образца. Наличие в образцах примесей, дефектов кристаллической решётки, различного рода неоднородностей затрудняет движение границ магнитных доменов и тем самым повышает H_c .

Явление магнитного гистерезиса обнаруживает сильную анизотропию. Тщательное опытное исследование этого вопроса на монокристаллических дисках кремнистого железа, проведённое Шуром [50], показало, что величина коэрцитивной силы монокристалла зависит от кристаллографических направлений. При этом в случае диска, минимальные значения H_c получаются для тех направлений в плоскости диска, для которых минимально значение энергии магнитной анизотропии. Простой теоретический анализ [50] этих опытов показал, что наблюдаемая анизотропия H_c в монокристаллах ферромагнетиков в основном определяется влиянием формы образца (размагничивающим действием поверхностей основания дисков).

Коэрцитивная сила позволяет контролировать структурные изменения в изделиях из ферромагнитных материалов, не разрушая их. Например, для заданного представительного участка поверхности образца определяли коэрцитивную силу для четырех направлений: два значения для осевых направлений, а также два значения для направлений, перпендикулярных осевому. После этого находили средние значения коэрцитивных сил в параллельном и перпендикулярном направлениях к оси образца. На начальных стадиях деформации (в упругой области) наблюдается заметный рост магнитной анизотропии, определяемой как отношение разности перпендикулярной и параллельной оси величин коэрцитивной силы к их сумме. Рост вышеупомянутой анизотропии прекращается при значениях напряжений, несколько превышающих величину предела текучести. При последующем пластическом деформировании указанные величины изменяются по нисходящей линии. [51].

Коэрцитивная сила, как сильно структурно-чувствительная характеристика, часто используется для анализа структурных и фазовых превращений в магнитных материалах, для изучения дефектов кристаллической решётки, образующихся при тех или иных воздействиях на металл (пластическая деформация, облучение и др.).

Как показали стендовые разрушающие испытания образцов, как подтвердила практика, если в качестве информационного параметра взять такую магнитную характеристику как коэрцитивная сила, то H_c возрастает в 2÷3 раза. Такой рост на 200÷300% (в зависимости от марки металла) позволяет использовать коэрцитивную силу для эффективного контроля усталостного состояния металла [52].

В процессе стендовых разрушающих испытаний образцов конструкционных сталей при статическом и циклическом (в режиме малоциклового усталости) режимах нагрузки установлено, что магнитная характеристика металла – коэрцитивная сила, H_c , – является эффективным параметром контроля усталостных изменений. Диаграмма нагружения в координатах ($H_c - \epsilon$) является столь же "достоверным портретом" марки металла, как и классическая диаграмма ($\sigma - \epsilon$, %). Величина H_c растет в два-три раза в зависимости от марки металла при продвижении испытываемого образца от исходного до состояния предразрушения. Подобной чувствительности нет у других параметров неразрушающего контроля. [53].

Показано, что коэрцитивная сила является информативным параметром для оценки уровня накопленных усталостных повреждений. При этом простота измерения коэрцитивной силы в производственных условиях позволяет использовать ее для оценки технического состояния оборудования, отработавшего нормативный срок эксплуатации [54].

Показана чувствительность коэрцитивной силы к изменению размера зерна стали Ст3сп. Установлена достаточно надежная линейная корреляционная связь механических свойств с коэрцитивной силой стали Ст3сп. Измерение коэрцитивной силы можно использовать как способ

экспресс – оценки повышения прочностных характеристик при измельчении зерна интенсивной пластической деформацией. [55].

Утверждается однозначность зависимостей магнитных характеристик трубной стали контролируемой прокатки (группы прочности Х70) от внутренних напряжений позволяет использовать эти характеристики для оценки внутренних напряжений в трубах из этой стали [56]. Однако, как это будет показано ниже, коэрцитивная сила зависит не только от внутренних напряжений в металле, но также от кристаллографической ориентации кристаллов, их вытянутости и размеров.

Подчеркивается, что работы последнего времени, направлены на изучение нестандартизированных магнитных характеристик и ставящих целью не столько обеспечение более эффективного промышленного контроля качества стали, сколько изучение особенностей, происходящих в металле процессов, способствующих развитию объективных представлений о физике перемагничивания. К таким характеристикам можно отнести, например, коэрцитивную силу (H_c), величину и характер анизотропии магнитных свойств, степень совершенства кристаллографической текстуры, величину и характер распределения внутренних механических напряжений и влияния на них электроизоляционных покрытий, потери энергии на вращательное перемагничивание и ряд других. [57].

В общем случае коэрцитивную силу можно представить как сумму трех составляющих: кристаллографической магнитной анизотропии H_c^K , внутренними упругими напряжениями H_c^σ , возникающими при наличии дефектов кристаллической решетки и измельчением кристаллов и их вытянутостью H_c^N [48]:

$$H_c = H_c^K + H_c^\sigma + H_c^N = a \frac{K_1}{\mu_0 I_s} + b \frac{\lambda_s \sigma}{\mu_0 I_s} + c |N_b - N_a| I_s, \quad (1.1)$$

где a , b , c – числовые коэффициенты; K_1 – константа магнитной анизотропии; μ_0 – магнитная постоянная; I_s – намагниченность насыщения; λ_s

– магнитострикция насыщения; σ – внутренние упругие напряжения; N_a – коэффициент размагничивания в направлении главной оси частицы в форме эллипсоида; N_b – коэффициент размагничивания в любом направлении, перпендикулярном главной оси. Максимально возможное для данного вещества значение H_c^N соответствует сильно вытянутой частице, для которой [48]

$$H_c^N = I_s / 2, \quad (1.2)$$

Из последнего соотношения видно, что одним из линейных вкладов в величину H_c является кристаллическая магнитная анизотропия, которая во многом определяется кристаллографической текстурой поликристаллического материала. Однако ее вклад и влияние на коэрцитивную силу в конструкционных ферромагнитных сталях практически не исследован. Поэтому установление соответствующих закономерностей, проведенное в данной диссертационной работе, является актуальным.

Выводы к разделу 1.

1. Коррозия – разрушение материалов под влиянием окружающей среды. Различают общую, местную, химическую, электрохимическую и биохимическую коррозию. Основными характеристиками коррозии являются коэффициент интенсивности напряжений при коррозионном растрескивании K_{ISCC} и кинетические диаграммы коррозионно-усталостного роста трещин.

2. Различают три основных механизма влияния коррозионных сред на трещиностойкость конструкционных материалов: адсорбционное понижение прочности, водородное охрупчивание и коррозионное растворение.

3. Пластическая деформация значительно увеличивает электрохимическую неоднородность металла, что приводит к его локальному растворению. Термическая обработка (отжиг), как правило, снижает скорость анодного растворения.

4. Грани кристаллов с наибольшей плотностью атомов обладают наименьшей склонностью к коррозии, что приводит к анизотропии скорости коррозии кристаллов.

5. Экспериментально наблюдаемую анизотропию коррозии поликристаллических материалов объясняют структурной текстурой – вытянутостью структурных составляющих в направлении силового воздействия. Влияние кристаллографической текстуры не исследовано.

6. Кристаллографическая текстура – преимущественная ориентация кристаллов по отношению к поликристаллу. Основным методом исследования кристаллографической текстуры является рентгенографический метод. Кристаллографическую текстуру описывают при помощи прямых и обратных полюсных фигур, а также посредством трехмерной функции распределения кристаллов по ориентациям.

7. Коэрцитивная сила сильно зависит от структуры металла, что позволяет использовать ее для неразрушающего контроля структурных изменений в процессе эксплуатации изделий из ферромагнитных материалов.

РАЗДЕЛ 2.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Материалы и их подготовка для исследований

Материалами для исследования послужили горячекатаные прутки круглого сечения из сталей СтЗкп и 25Г2С, трубные образцы сталей 09Г2, 05кп, ст. 20, 30ХГСА, 15Х5М. Химический состав исследуемых сталей приведен в табл. 2.1 – 2.7.

2.1.1. Горячекатаные стали 25Г2С и СтЗкп

Материалом для исследования влияния кристаллографической и структурной текстуры на анизотропию коррозии послужили горячекатаные образцы в виде стержней круглого сечения диаметром 16 и 25 мм, изготовленные соответственно из сталей 25Г2С и СтЗкп. Их химический состав представлен соответственно в табл. 2.1 и 2.2. Схема вырезки образцов показана на рис. 2.1.

Таблица 2.1.

Химический состав в масс. % материала сталь 25Г2С

С	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Mo	W	V	Ti	Cu
0,27	0,9	1,6	0,25	0,035	0,035	0,25	-	-	-	-	0,25

Таблица 2.2.

Химический состав в масс. % материала сталь СтЗкп

С	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Mo	W	V	Ti	Cu
0,17	0,04	0,5	0,25	0,035	0,035	0,25	-	-	-	-	0,25

Для коррозионных испытаний из стержней вырезали по три цилиндрических образца для каждой стали так, как показано на рис. 2.1. Толщина образцов была 5 мм, диаметр для стали 25Г2С составил 15 мм, а для стали СтЗкп – 25 мм. Образцы после вырезки тщательным образом обрабатывались. Шероховатость их поверхностей не превышала 6 мкм.

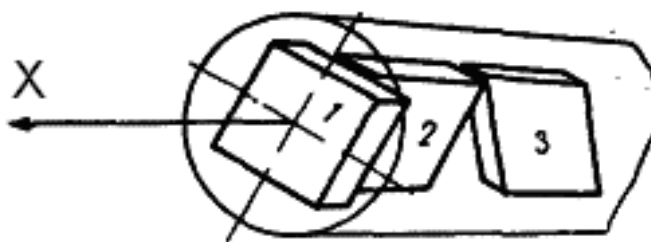


Рис. 2.1. Схема вырезки образцов из горячекатаных стержней круглого сечения из сталей 25Г2С и Ст3кп. X – направление протяжки; цифрами 1, 2, 3 обозначены образцы, вырезанные в радиальном, аксиальном и тангенциальном направлениях соответственно [23].

Образцы обезжировали, высушивали, взвешивали, а затем заливали бакелитом, оставляя свободной лишь одну соответствующую плоскую поверхность. Потом образцы погружали в 20 % водный раствор H_2SO_4 . Длительность коррозионных испытаний составила 6 часов при периодическом перемешивании. Через 1, 3 и 6 часов испытания перерывали, образцы вытаскивали из раствора, высушивали и взвешивали с точностью 0,1 мг. Относительную потерю массы находили как среднее арифметическое потери массы трех соответствующих образцов [58].

Микроструктуру стержней исследовали с помощью металлографического микроскопа МИМ-7 с использованием VEB-камеры E-TREK DEM 200 [58].

2.1.2. Сталь 09Г2 с коррозионной трещиной

Материалом для исследования развития слоистых водородных трещин в низколегированных малоуглеродистых сталях в связи с кристаллографической текстурой, которая формируется в листах при прокатке, послужили образцы трубной стали марки 09Г2, вырезанные из резервуара с толщиной стенки 12 мм, в котором происходили процессы синтеза аммиака, в результате образовалась коррозионная трещина [59]. Химический состав стали указан в табл. 2.3.

Таблица 2.3.

Химический состав в масс. % материала стали 09Г2

C	Mn	Si	S	P	Al	Ni	Mo	Ti	V	Nb	Cr
0,09	1,55	0,27	0,002	0,008	0,05	0,03	0,29	0,02	0,05	0,03	0,04

Схема вырезки образцов представлена на рис. 2.2. Изучение кристаллографической текстуры образцов стали 09Г2 проводили послойно, начиная от приповерхностного слоя (после снятия окалины).

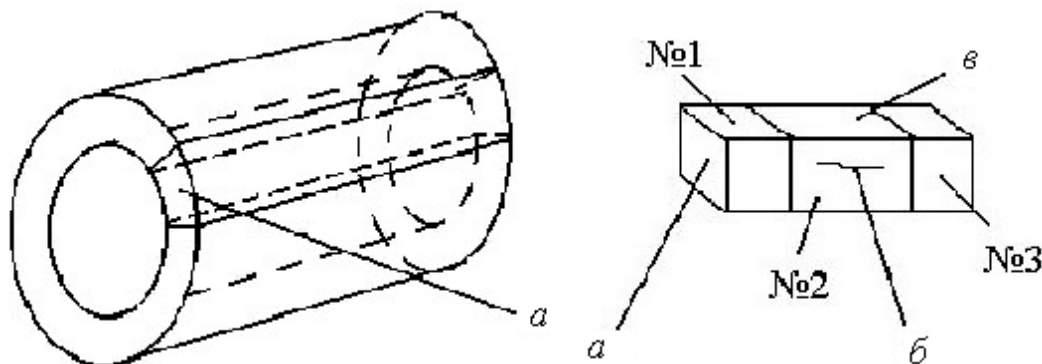


Рис. 2.2. Схема вырезки образцов стали 09Г2: *а* – вырезанный участок; *б* – коррозионная трещина; *в* – внешняя сторона вырезанного участка; показаны номера исследуемых образцов.

Слои, в которых исследовали текстуру, располагались параллельно внешней стороне вырезки. Исследовали текстуру приповерхностного слоя, потом слоев, расположенных от поверхности на расстояниях 2, 4 и 5,4 мм (последний слой отвечает месту расположения слоистой трещины), а также в сечениях, расположенных симметрично вышеуказанным, считая от внутренней поверхности вырезки (рис. 2.2).

2.1.3. Сталь 15Х5М после сквозной коррозии

Влияние текстуры на коррозионное разрушение теплообменника (рис.2.3) исследовали на отрезке трубки из стали 15Х5М [60]. Химический состав стали указан в табл. 2.4. Исследуемый отрезок (рис. 2.3) был разрезан вдоль оси трубки и выпрямлен на прессе. Отрезок состоял из двух участков 1 и 2. Участок 1 был практически без коррозии.

Таблица 2.4.

Химический состав в масс. % материала стали 15Х5М

С	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Mo	W	V	Ti	Cu
0,13	0,45	0,45	0,53	0,022	0,027	5,24	0,45	0,26	0,35	0,25	0,2

При эксплуатации он был запрессован в торцевой фланец (рис. 2.3).



Рис. 2.3. Общий вид теплообменника для перегонки нефти.

Участок 2, непосредственно примыкающий к предыдущему, был корродирован снаружи насквозь с образованием коррозионного отверстия (рис. 2.4). Для исследования текстуры из вышеуказанных участков были вырезаны образцы 1 и 2 диаметром 25 мм.

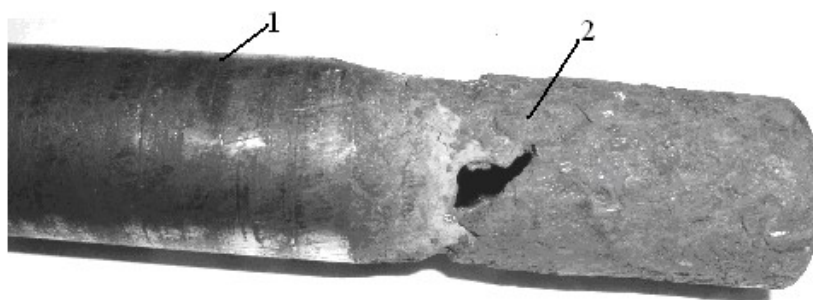


Рис. 2.4. Коррозионное разрушение трубки теплообменника из стали 15Х5М.

2.1.4. Легированная сталь 30ХГСА

Холоднокатаные листы стали 30ХГСА толщиной 2,5 мм в отожженном состоянии согласно ГОСТ 11268-76 послужили исходным материалом для исследования структурной релаксации в тонкостенных штампосварных баллонах емкостью 4,5 и 5,0 дм³, предназначенных для хранения энергоносителей при давлении 15 МПа [61]. Химический состав стали 30ХГСА в состоянии поставки приведен в табл. 2.5.

Таблица 2.5.

Химический состав в % стали 30ХГСА в состоянии поставки

C	Mn	Si	S	P	Ni	Cu	Cr	V	Mo	Ti	A _{с1} , °C	A _{с3} , °C
0,31	0,97	1,07	0,01	0,017	0,08	0,1	0,99	0,02	0,03	0,005	755,2	865,6

Основным типом сварных соединений баллонов из стали 30ХГСА были стыковые швы без скоса кромок. Сварные швы были получены аргонодуговой сваркой неплавящимся электродом по слою активирующего флюса за два прохода с полным проплавлением и поддувом аргоном с обратной стороны шва.

Механические свойства 30ХГСА изучали по стандартным методикам. Были выполнены также комплексные послойные исследования химического состава и фрактографические исследования поверхностей разрушения. Структуру стали изучали металлографическим методом. Дополнительно контролировали структуру основного металла и сварных соединений с

помощью измерения коэрцитивной силы H_c [11, 18, 61] на протяжении всего технологического цикла от формообразования металла до сварки и последующего испытания готового изделия. Значения H_c , полученные на металле в отожженном состоянии, были приняты за уровень, которому должен соответствовать металл при формообразовании и сварке.

2.1.5. Трубные образцы из стали 20

Материалом для исследования влияние внутреннего циклического давления на текстуру и разрушение трубы из низколегированной стали 20 [63 – 65] послужила бесшовная горячекатаная труба диаметром 325 мм с толщиной стенки 8 мм, приготовленная непосредственно из слитка. Химический состав указан в табл. 2.6.

Таблица 2.6.

Химический состав в масс. % материала сталь 20

C	Si	Mn	Ni	P	As	S	Cr	W	V	Ti	Cu
0,23	0,04	0,45	0,05	0,027	0,05	0,017	0,23	-	-	-	0,29

Испытания проводились на стенде Института электросварки имени Е.О. Патона НАН Украины (рис. 2.5). Для проведения испытаний к трубе из стали 20 были приварены два эллиптических днища с технологическими кольцами и два штуцера (один для подключения трубы к гидроагрегату, другой для подключения к манометрам, измеряющим давление в трубе). Подготовленный к испытанию образец трубы с помощью крана был помещен в стенд и установлен таким образом, чтобы после заполнения водой в нем не остался воздух. Для более полного удаления воздуха образец, заполненный водой, в течение одного часа не подключался к гидроагрегату.

Текстуру трубы изучали во внешней, внутренней, срединной части боковой стенки трубы и торцовой поверхности трубы вдоль ее оси, как в исходном состоянии, так и после деформации трубы циклическим внутренним гидравлическим давлением на 2 % и после ее разрушения.



Рис. 2.5. Стенд для испытаний на внутреннее гидравлическое давление.

Аналогичные исследования текстуры проведены и после деформации трубы на 4 % и последующего ее разрушения. Изучали также текстуру изломов.

2.1.6. Рулонная сталь 05кп.

Материалом для исследования влияния кристаллографической текстуры на анизотропию коэрцитивной силы и разрушения деформируемой стали послужила рулонная сталь 05кп толщиной 3 мм [66]. Химический состав стали приведен в табл. 2.7. Из данной стали были изготовлены сварные оболочечные образцы диаметром 136 мм и длиной 300 мм. Образцы заполняли листовой резиной, обработанной тальком. Деформирование осуществляли давлением на внутреннюю стенку оболочки путем сжатия резины пуансонами (рис. 2.6) на прессе сжатия П50.

Химический состав в масс. % материала сталь 05кп

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Mo	W	V	Ti	Cu
0,064	0,01	0,33	0,04	0,009	0,007	0,23	<0,03	-	<0,02	0.002	0,06

Коэрцитивную силу H_c измеряли коэрцитиметром КРЦ-Ц-К2М по базовым линиям (рис. 2.6, в) в направлении прокатки (НП) и в перпендикулярном ей направлении (ПН) в процессе испытания при фиксированной нагрузке и после ее снятия [66]. Одновременно определяли величину деформации ε образца.

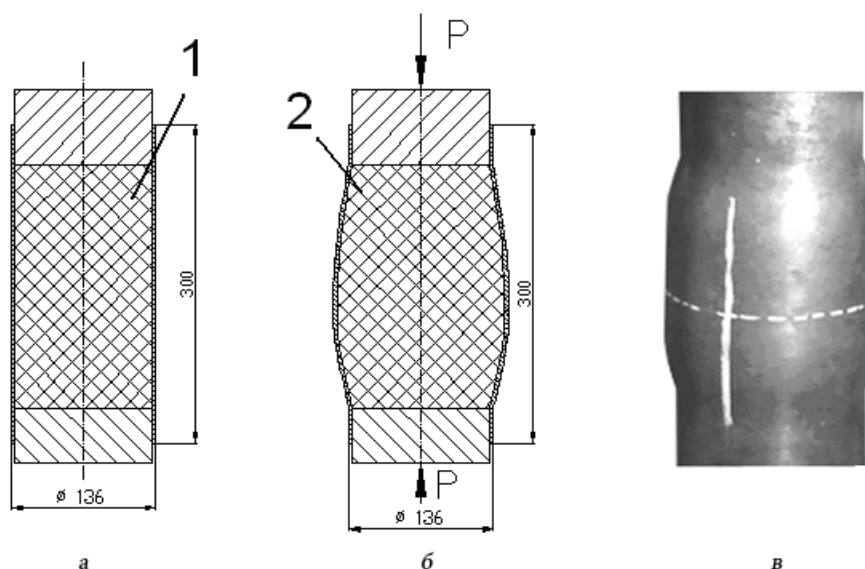


Рис. 2.6. Оболочечный образец из стали 05кп (а) и схема его нагружения (б);
в – базовые линии, в области которых измеряли коэрцитивную силу.

Металлографические исследования структуры проводили [67] с помощью металлографического микроскопа Neophot 2 на поперечных шлифах рулонной стали и оболочечных образцов (рис. 2.7) после травления в 4%-ном спиртовом растворе азотной кислоты. Твердость по Виккерсу [68] исследуемых шлифов измеряли при нагрузке 0,1 Н на твердомере HV-1000/HVS-1000.

Из прямоугольных фрагментов размерами 25×25×3 мм (рис. 2.7) вырезали полосы в направлении прокатки и перпендикулярно ему. Из полученных полос изготавливали наборные образцы для исследования текстуры.

Оценивали также величину уширения рентгеновских дифракционных линий $\{110\}$, $\{220\}$, $\{200\}$, $\{400\}$, $\{211\}$ и $\{222\}$ согласно [69] для различных степеней деформации в НП и ПН для эталона (образца без текстуры) и исследуемых образцов. При анализе принимали во внимание влияние уширения тех дифракционных линий, полюсная плотность которых превышала уровень образца без текстуры.

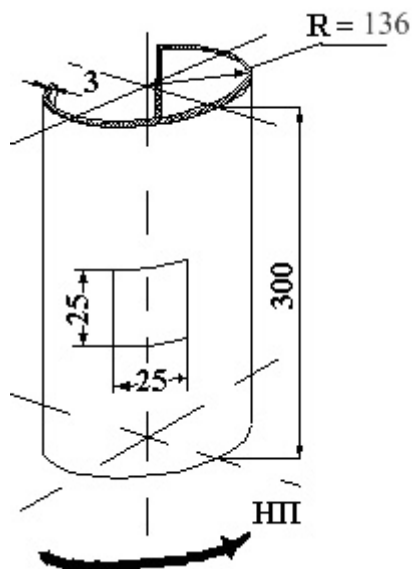


Рис. 2.7. Схема вырезки образцов из стали 05кп для структурных исследований и для измерения полюсных фигур

2.2. Методы исследования текстуры и субструктуры

2.2.1. Исследование кристаллографической текстуры

Кристаллографическую текстуру изучали рентгеновским методом [38, 69 – 71] с построением прямых и обратных полюсных фигур (ОПФ). Для листовых материалов строили ОПФ направления нормали (НН) и направления прокатки (НП). Для трубных образцов строили ОПФ направления оси трубы и радиального направления. Текстуру толстостенных трубных образцов (толщина 6...20 мм) в радиальном направлении

исследовали по толщине трубы: наружном приповерхностном, срединном и внутреннем приповерхностном слоях после разрезания.

Перед исследованием текстуры образцы химически полировали на глубину 0,1 мм для снятия искаженного обработкой слоя. Съемку кривых полюсной плотности осуществляли на дифрактометре ДРОН-3м в фильтрованном K_α - излучении молибдена. Образцы без текстуры изготовили из мелких рекристаллизованных опилок исследуемых металлов.

Образцы исследуемых материалов и соответствующих эталонов подвергали $\theta - 2\theta$ сканированию на дифрактометре ДРОН-3м по геометрии Брэгга-Брентано [38, 69] в одинаковых геометрических условиях съемки. Записывали дифрактограммы линий 110, 200, 211, 220, 310, 222, 321, 400. Находили отношения интегральных интенсивностей линий дифракции исследуемых образцов и эталона.

Нормировку ОПФ осуществляли по методике Морриса [70]. Согласно этой методике, приведенная полюсная плотность P_{hkl} пропорциональна отношению интенсивности линии (hkl) в текстурованном образце и образце без текстуры [70]:

$$P_{hkl} = \frac{I_{hkl}^T}{I_{hkl}^0} K. \quad (2.1)$$

По Моррису [70],

$$K = \frac{1}{\sum_{\Delta} A_{hkl} I_{hkl}^T / I_{hkl}^0} \quad (2.2)$$

где $\sum_{\Delta} A_{hkl} = 1$. Таким образом

$$P_{hkl} = \frac{I_{hkl}^T / I_{hkl}^0}{\sum_{\Delta} A_{hkl} I_{hkl}^T / I_{hkl}^0} \quad (2.3)$$

где I_{hkl}^T – интегральная интенсивность линии $\{hkl\}$ в текстурованном образце, I_{hkl}^0 – то же для образца без текстуры.

Значение коэффициентов A_{hkl} приведены в [70] (табл. 2.8). При этом для увеличения точности интегральные интенсивности дифракции от плоскостей

первого и высших порядков (например, от {110} и {220}) учитывали как среднее арифметическое.

Таблица 2.8.

Коэффициенты нормировки для расчета полюсной плотности P_{hkl}

ОПФ по Моррису

ОЦК-решетка						
hkl	110	200	211	310	222	321
A_{hkl}	0,126	0,052	0,109	0,27	0,074	0,37

2.2.2. Исследование микронапряжений и областей когерентного рассеяния

Под микронапряжениями обычно понимают напряжения, которые уравниваются в объеме отдельных кристаллов или частей кристаллов (областей когерентного рассеяния – ОКР). Расчет их основан на представлении о том, что они связаны с неоднородной упругой деформацией кристаллов и, как следствие этого, с закономерным неоднородным изменением межплоскостных расстояний. При наличии микронапряжений (напряжений 2-го рода) каждая система атомных плоскостей с одинаковыми индексами (hkl) имеет вместо строго определенного межплоскостного расстояния d (рис. 2.8, а) межплоскостные расстояния, лежащие в пределах $d \pm \Delta d$, как это схематично показано на рис. 2.8, б. Величину микронапряжений оценивают по величине относительной деформации (микродоформации)

$$\frac{\Delta d_{max}}{d} . \text{ Микронапряжения определяются по соотношению } \sigma \approx \frac{\Delta d_{max}}{d} \cdot E , \text{ где } E$$

– модуль упругости, поэтому $\frac{\Delta d}{d}$ и $\frac{\Delta a}{a}$ при анизотропном E зависят от направления.

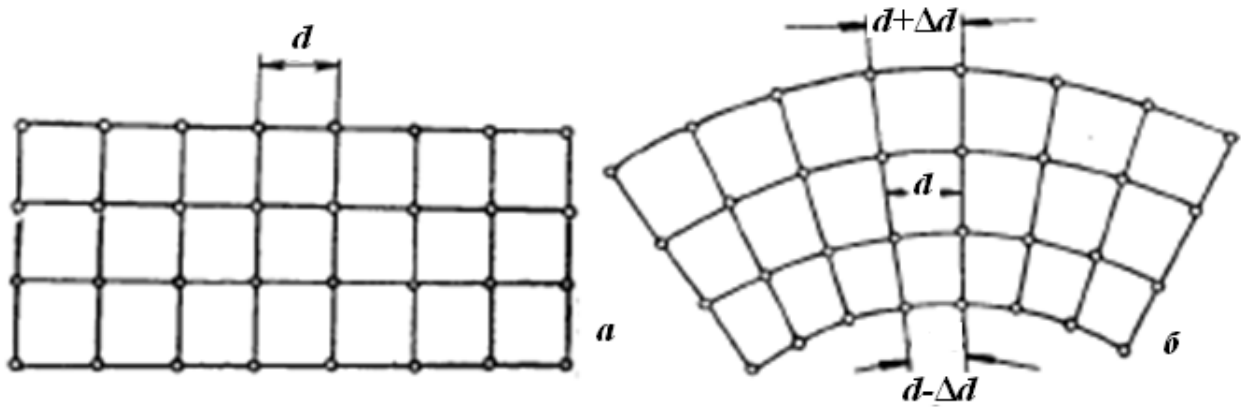


Рис. 2.8. Расположение семейства атомных плоскостей при отсутствии (а) и наличии (б) микроискажений.

Для кубической сингонии

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a}. \quad (2.4)$$

Соответственно значениям $d \pm \Delta d_{\max}$, углы θ для каждой из систем атомных плоскостей будут лежать в интервалах значений $\theta \pm \Delta\theta_{\max}$. Это приводит к расширению линий на рентгенограмме и тем большему, чем больше будут максимальные значения Δd и $\Delta\theta$. Эффект размытия линий на рентгенограмме вызывает также измельчение блоков мозаики до размеров $D < \sim 10^{-5}$ см.

Ширина интерференционной линии зависит также от геометрических условий съемки (расходимости первичного пучка), а также от собственной ширины спектральной линии характеристического излучения (геометрическое или инструментальное уширение) [45]. Так как ширина линии на дифрактограмме обусловлена, как правило, совместным влиянием физических и геометрических факторов, то для измерения микроискажений и размера ОКР проводили выделение истинного физического уширения β дифракционных линий. Для этой цели дополнительно снимали эталонный образец, приготовленный из мелких рекристаллизованных опилок исследуемого материала.

Снимали дифрактограммы от исследуемого и эталонного образцов. Затем определяли площади под кривыми соответствующих дифракционных линий, совпадающих с главными текстурными максимумами на ОПФ, двух

порядков отражений. Разделив соответствующие площади на высоту максимумов кривых, находили интегральную полуширину B' для исследуемого образца и b' для эталона. Уширение выражали в радианной мере с учетом масштаба дифрактограммы. При этом в полученные результаты вносили поправку на дублетность спектральной линии K_{α_1, α_2} , так как полученная интерференционная линия представляет собой наложение независимых α_1 и α_2 кривых.

Для получения величин истинных общих уширений b эталона и B рабочего образца воспользовались поправочным графиком [69], на котором

$\frac{B}{B'}$ дается в функции $\frac{b}{B'}$ (рис. 2.9).

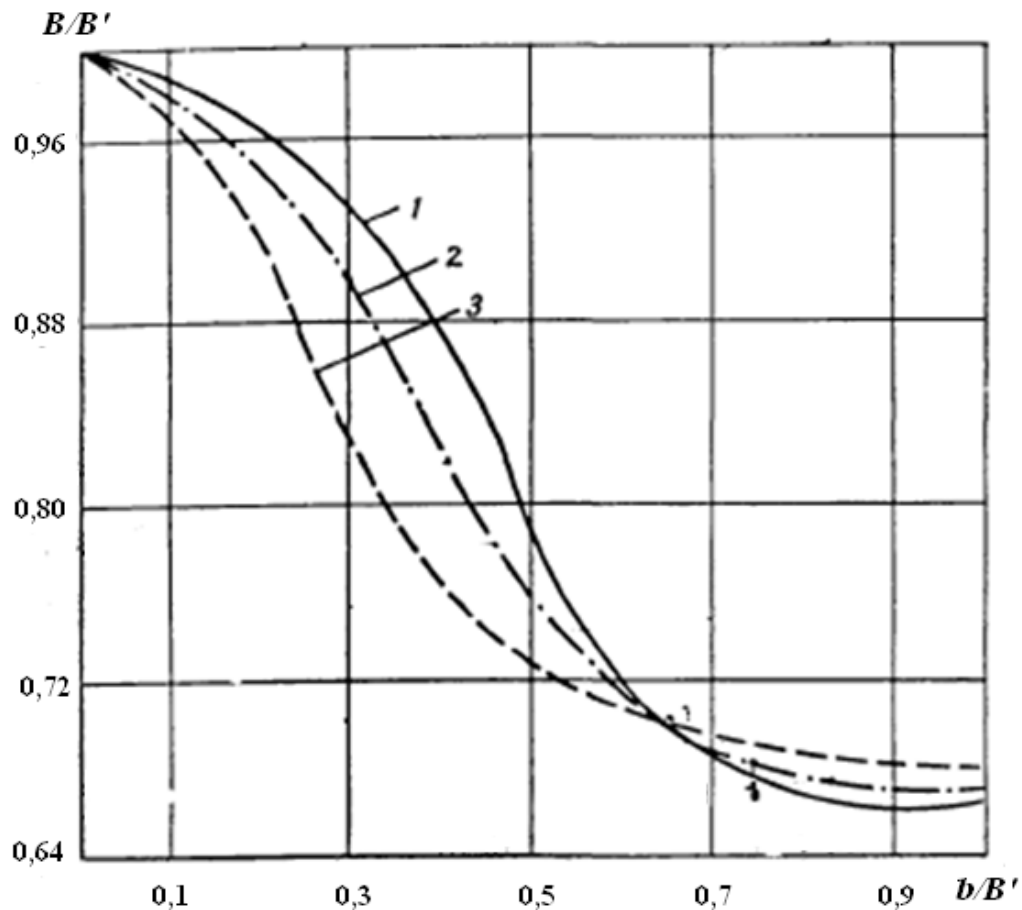


Рис. 2.9. График поправок на $\alpha_1 - \alpha_2$ дублет при

$$e^{-\kappa x^2} (1); \frac{1}{(1 + \kappa x^2)^2} (2); \frac{1}{1 + \kappa x^2} (3).$$

При этом использовали кривую 2, которая обычно применяют для металлов с кубической структурой с достаточной степенью приближения [69].

Далее по истинным физическим уширениям двух линий одного и того же вещества, проводили качественную оценку доли влияния факторов измельчения ОКР и микроискажений. Если уширение вызвано только микроискажениями, то для двух линий разного порядка отражений

$$\frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{\operatorname{tg}\theta_2}{\operatorname{tg}\theta_1}, \quad (2.5)$$

то есть уширения пропорциональны тангенсам углов отражения. Тогда для оценки микроискажений использовали соотношение

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\beta}{4\operatorname{tg}\theta_{hkl}}. \quad (2.6)$$

Если же в образце нет искажений, но ОКР малы (меньше 0,1 мк), то все уширение вызвано только измельчением ОКР, то

$$\frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{\cos\theta_1}{\cos\theta_2}, \quad (2.7)$$

то есть физические уширения линий двух порядков отражений обратно пропорциональны косинусам углов отражения. В этом случае для оценки для величины ОКР применяли соотношение

$$D_{hkl} = \frac{0,94\lambda}{\beta \cdot \cos\theta_{hkl}}. \quad (2.8)$$

Если же отношение истинных физических уширений $\frac{\beta_2}{\beta_1}$ находилось между отношением секансов и тангенсов

$$\frac{\cos\theta_1}{\cos\theta_2} < \frac{\beta_2}{\beta_1} < \frac{\operatorname{tg}\theta_2}{\operatorname{tg}\theta_1}, \quad (2.9)$$

то уширение вызвано как наличием микронапряжений, так и измельчением блоков. В таком случае эффекты влияния микроискажений и измельчения ОКР на физическое уширение линий разделяли, пользуясь

соответствующими номограммами, которые рассчитывали по соотношениям [69]

$$\frac{m_1}{\beta_1} = \frac{1}{2} \left(1 - 4 \frac{n_1}{\beta_1} + \sqrt{8 \frac{n_1}{\beta_1} + 1} \right), \quad (2.10)$$

$$\frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{\left\{ \frac{1}{2} \cdot \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2} \left(1 - 4 \frac{n_1}{\beta_1} + \sqrt{8 \frac{n_1}{\beta_1} + 1} \right) + 2 \frac{n_1}{\beta_1} \cdot \frac{\operatorname{tg} \theta_2}{\operatorname{tg} \theta_1} \right\}^2}{\frac{1}{2} \cdot \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2} \left(1 - 4 \frac{n_1}{\beta_1} + \sqrt{8 \frac{n_1}{\beta_1} + 1} \right) + 4 \frac{n_1}{\beta_1} \frac{\operatorname{tg} \theta_2}{\operatorname{tg} \theta_1}}. \quad (2.11)$$

Для составления номограмм уширений, вызванных микроискажениями и дисперсностью ОКР, рассчитывали $\frac{m_1}{\beta_1} = M_1$, задавая величине $\frac{n_1}{\beta_1} = N_1$ в соотношении (2.10) значения 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0. Затем находили отношение $\frac{\beta_2}{\beta_1}$ в соотношении (2.11), задавая величине N_1 те же значения. Вычисления выполняли с точностью до третьего знака после запятой. Величину m определяли по линиям с малыми индексами. Величину n находили по линиям с большими индексами. Величину $\frac{\Delta a}{a}$ определяли по линиям с большими индексами hkl , а размер ОКР – по линиям с меньшими индексами hkl [69].

Выводы к разделу 2

1. Материалами для исследования послужили горячекатаные прутки круглого сечения из сталей Ст3кп и 25Г2С, трубные образцы сталей 09Г2, 05кп, ст. 20, 30ХГСА, 15Х5М.

2. Влияние кристаллографической и структурной текстуры на анизотропию коррозии изучали на образцах горячекатаных прутков круглого сечения из сталей 25Г2С и Ст3кп.

3. Закономерности возникновения и развития анизотропии слоистых водородных трещин в связи с кристаллографической текстурой исследовали на образцах стали 09Г2.

4. Влияния текстуры на коррозионное разрушение изучали на образце стали 15Х5М из трубки теплообменника.

5. Структурную релаксацию исследовали в тонкостенных штамповарных баллонах из стали 30ХГСА.

6. Влияние внутреннего циклического давления на текстуру и разрушение исследовали на образцах трубы из стали 20.

7. Рулонная сталь 05кп послужила для исследования влияния кристаллографической текстуры на анизотропию коэрцитивной силы и разрушения деформируемой стали.

8. Кристаллографическую текстуру изучали рентгеновскими методами с построением прямых и обратных полюсных фигур.

9. Микроискажения решетки и размер областей когерентного рассеяния оценивали методом аппроксимации.

10. Микроструктуру изучали металлографическими методами.

РАЗДЕЛ 3.

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНИЗОТРОПИИ РАЗРУШЕНИЯ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

3.1. Роль кристаллографической текстуры в анизотропии коррозии
горячекатаных цилиндрических стержней из углеродистой стали

Экспериментальные обратные полюсные фигуры горячекатаных стержней стали 25Г2С и Ст3кп круглого сечения представлены на рис. 3.1.

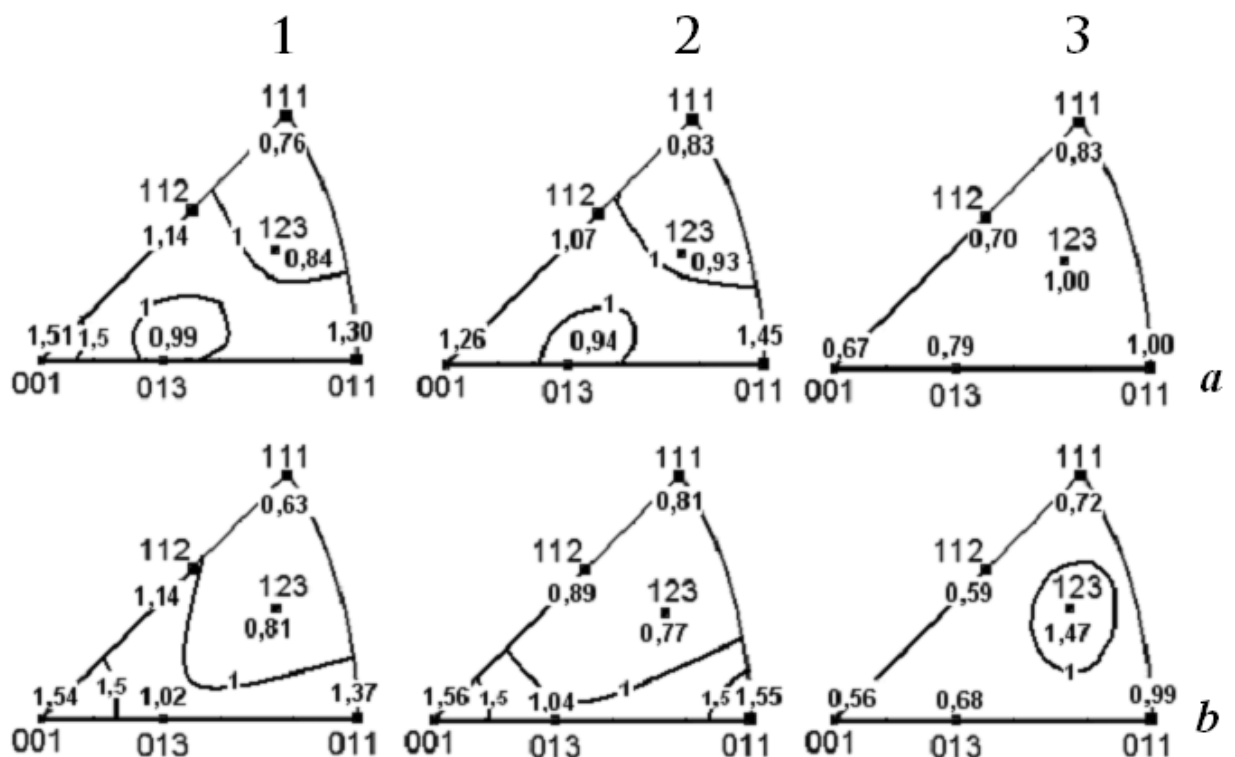


Рис. 3.1. Экспериментальные обратные полюсные фигуры горячекатаных стержней из стали 25Г2С (a) и Ст3кп (b); 1, 2, 3 - радиальный, аксиальный и тангенциальный образцы, соответственно.

В сечении, перпендикулярном оси стержней (образцы 1, радиальные), наблюдается широкий разброс полюсной плотности, превышающей значение полюсной плотности, равной 1 для хаотического распределения (состояние без текстуры) (рис. 3.1). Максимальная полюсная плотность соответствует полюсу $\langle 001 \rangle$. Второе по величине значение полюсной густоты наблюдается в полюсе $\langle 110 \rangle$, а в полюсе $\langle 112 \rangle$ полюсная плотность 1,14. В сечении,

параллельном оси стержня (образцы 2, аксиальные), полюсная плотность, превышающая 1, характеризуется также достаточно широким рассеянием в аналогичной вышеописанной области. При этом наблюдается противоположная тенденция: максимальные значения полюсной плотности соответствует полюсу $\langle 110 \rangle$, а второе по величине значения наблюдается для полюса $\langle 001 \rangle$, а в полюсе $\langle 112 \rangle$ полюсная плотность близка к 1. В тангенциальных образцах 3 (рис. 3.1) текстура выражена значительно слабее. Полюсная плотность либо меньше 1, либо равняется 1, за исключением полюса $\langle 123 \rangle$ для прутка из стали Ст3кп (рис.3.1, *b*).

На рис. 3.2 представлена микроструктура исследуемых образцов.

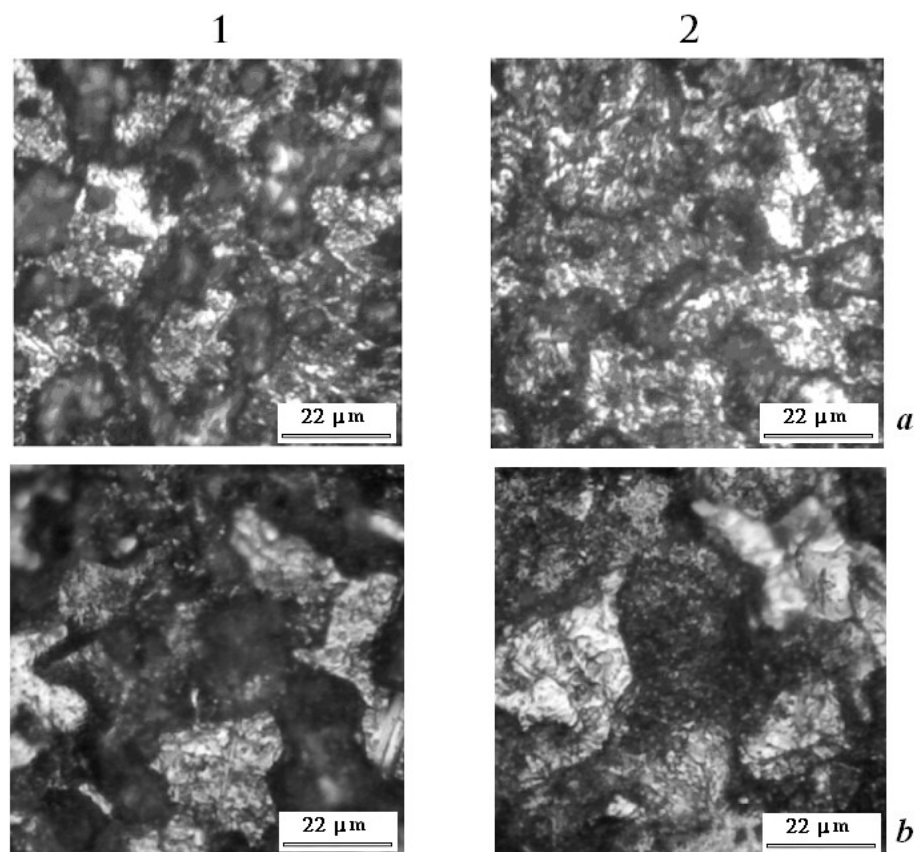


Рис. 3.2. Микроструктура стержней из стали 25Г2С (*a*) и Ст3кп (*b*). 1, 2 – радиальный и аксиальный образцы, соответственно.

На снимках микроструктуры видно, что границы зерен извилистые, проявляют тенденцию к закручиванию (рис. 3.2). В радиальных образцах (1, рис. 3.2, *a*, *b*), средний размер зерна в двух взаимно ортогональных направлениях составил приблизительно (18×22) мкм (25Г2С) и (22×25) мкм

(СтЗкп), а в аксиальных образцах (2, рис. 3.2, *a*, *b*), – (30×15) мкм (25Г2С) и (26×23) мкм (СтЗкп).

Результаты коррозионных испытаний представлены на рис. 3.3.

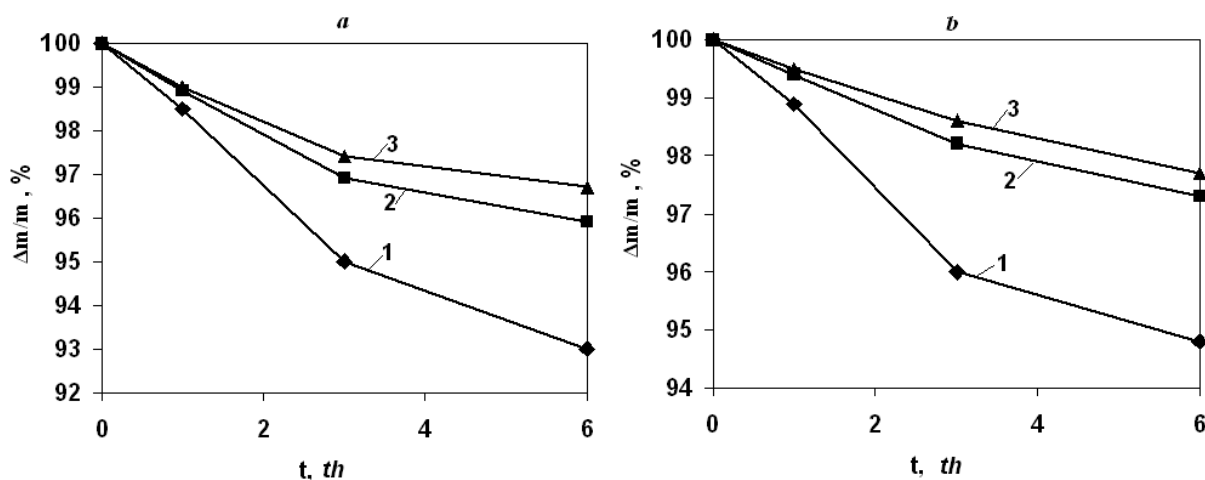


Рис. 3.3. Относительная потеря массы $\Delta m/m$ образцов, вырезанных из стержней стали 25Г2С (*a*) и СтЗкп (*b*) во время коррозии t в часах в 20 % водном растворе H_2SO_4 . 1, 2, 3 - радиальный, аксиальный и тангенциальный образцы, соответственно.

Видно, что радиальные образцы имеют наибольшую относительную потерю массы, а тангенциальные – наименьшую. Разница потери массы между аксиальным и радиальным образцами для стали 25Г2С составила приблизительно 3 %, а для стали СтЗкп – 2,5 %. Соответствующая разница между аксиальным и тангенциальным образцами значительно меньше – приблизительно возле 0,5-0,8 %.

Обычно при холодном волочении и одноосном растяжении в проволоках и стержнях круглого сечения из ОЦК металлов и сплавов формируется аксиальная текстура с осью $\langle 110 \rangle$ параллельной оси проволоки или стержня. При обычной аксиальной текстуре распределение ориентаций кристаллов вокруг оси текстуры полностью хаотическое, как это видно на примере аксиальной идеализированной текстуры $\langle 100 \rangle$ (рис. 3.4).

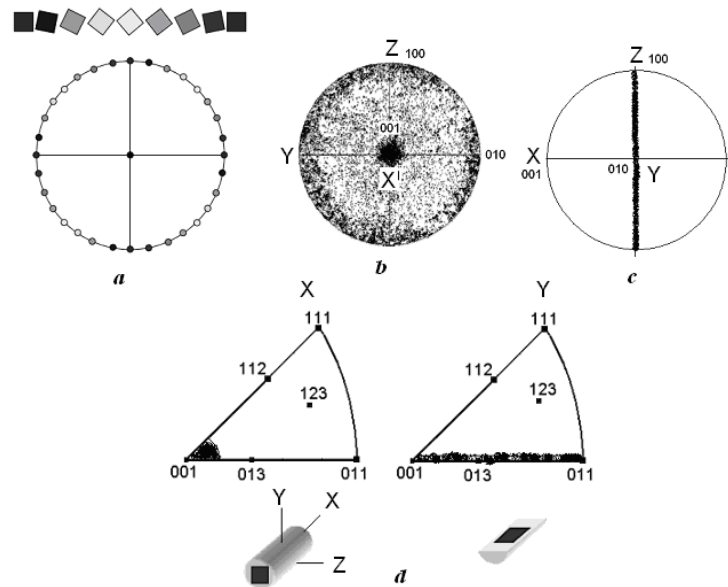


Рис. 3.4. Идеализированная аксиальная текстура с направлением $\langle 100 \rangle$ параллельным оси прутка. *a* – схема распределения кристаллов при рассмотрении со стороны оси прутка; *b* – ППФ $\{100\}$, ось прутка совпадает с направлением протяжки (волочения) (X); *c* – ППФ $\{100\}$, ось прутка совпадает с поперечным направлением (Y) к оси прутка; Z – направление нормали к оси прутка; *d* – ОПФ X и Y соответственно.

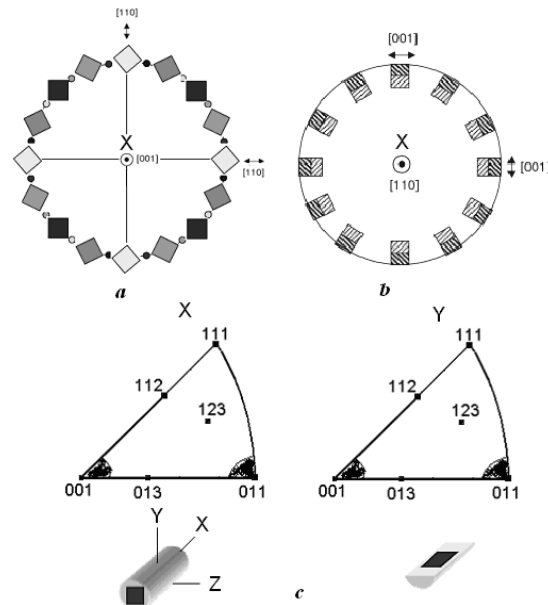


Рис. 3.5. Схематическое распределение кристаллов в прутке при цилиндрической текстуре: – ось прутка совпадает с кристаллографической осью $[001]$; *b* – ось прутка совпадает с кристаллографической осью $[110]$; *c* – идеальные обратные полюсные фигуры; X, Y, Z – то же, что и на рис. 3.4.

При «цилиндрической» аксиальной текстуре соответствующее кристаллографическое направление (ось текстуры) всегда совпадает с радиальным направлением в стержне, как это схематически показано на рис. 3.5.

Сравнение экспериментальных ОПФ (рис. 3.1) с теоретическими полюсными фигурами (рис. 3.4 и 3.5) позволяет прийти к выводу, что распределение ориентаций кристаллов, представленное на рис. 3.1, является специфическим и может быть описано как двойная «цилиндрическая» аксиальная текстура с направлениями $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ параллельными оси стержней (X).

Формирование цилиндрической аксиальной текстуры указанного выше типа ранее было установлено в ОЦК сплавах системы Fe-Al после экструзии через цилиндрическую волоку при достаточно высоких температурах (850°C – 1300°C) [72]. Образование вышеупомянутой цилиндрической аксиальной текстуры может быть объяснено, например, таким образом [73]. При осесимметричном растяжении во всех случаях развивается $\langle 110 \rangle$ волокнистая текстура. Зерна с осью растяжения $[011]$ имеют $[100]$ и $[0\bar{1}1]$ направления, перпендикулярные к ней (рис. 3.6).

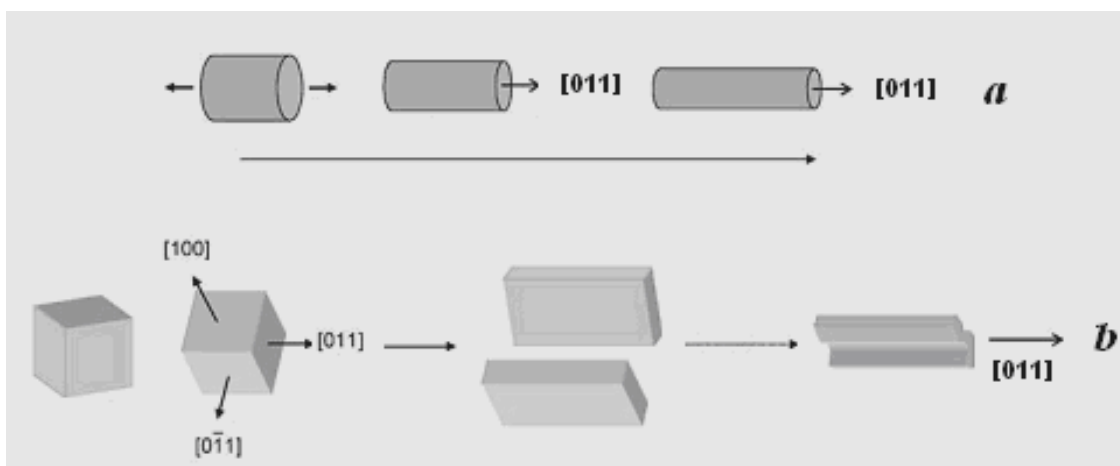


Рис. 3.6. Принцип «керлинга» (обертывание, завивание), который происходит в процессе аксиальной симметричной деформации образца вдоль $\langle 110 \rangle$ оси (a); b – деформация зерна.

Эти ортогональные направления механически ведут себя по-разному. Так, зерна с осью волокна $\langle 110 \rangle$ будут преимущественно деформироваться

чистым сдвигом, то есть, по крайней мере, путем плоской деформации. Однако поскольку общая деформация агрегатов имеет аксиальную симметрию, то для того чтобы ослабить напряжение несовместимости, может иметь место обертывание или завивание вокруг оси растяжения, то есть, так называемый "керлинг" (curling) (рис. 3.6) [72].

Аналогичный механизм обертывания или завивания зерен вокруг направления, параллельного оси стержня, так, что в радиальном направлении всегда располагаются оси $\langle 100 \rangle$ зерен, был экспериментально найден в холоднотянутой проволоке из перлитной стали [74].

Принимая во внимание экспериментальные полюсные фигуры (рис. 3.1) и микроструктуру (рис. 3.2), весьма вероятно реализация этого механизма формирования текстуры также в процессе изготовления исследуемых нами стержней.

Как упоминалось выше, в работах [25, 26] было показано, что в разных жидких агрессивных средах сопротивление коррозии образцов, вырезанных из стального стержня (рис. 2.1), зависит от ориентации образцов: наименьшим сопротивлением коррозии обладают радиальные образцы, наибольшим – тангенциальные образцы. Разница в сопротивлении коррозии радиальных и аксиальных образцах для легированной стали 12Х17 с низким содержанием углерода по данным работы [25] составила около 4 %. При этом сопротивление коррозии тангенциального образца превысило сопротивление аксиального образца лишь на $\approx 0,4$ %.

Однако для стали с большим содержанием углерода (например, 45ХМНФА) разница в сопротивлении коррозии радиального и аксиального образцов была значительно больше – около 24 % [26]. При этом сопротивление коррозии тангенциального образца превышало сопротивление аксиального приблизительно на 4 %.

Авторы [25, 26] объяснили анизотропию сопротивления коррозии сталей механической или структурной текстурой, сформированной в процессе прокатки. Сопротивление коррозии больше в тех сечениях, в которых волокна

металла параллельны фронту коррозии, то есть в аксиальном и тангенциальном образцах (рис. 2.1, образцы 2, 3). Действительно, после, например, холодной прокатки углеродистой стали наблюдаются сильно вытянутые зерна феррита [75, 76].

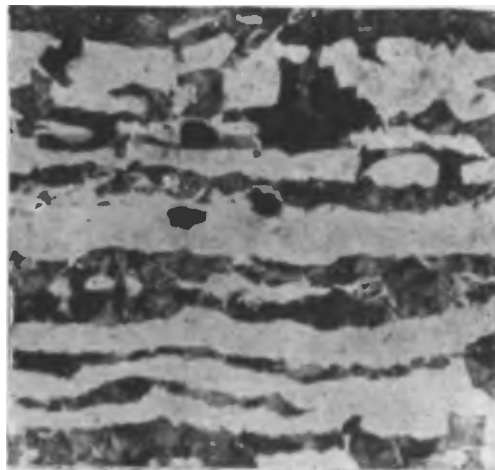


Рис. 3.7. Сталь 40 с грубой полосчатой структурой $\times 500$ [75]. Светлые полосы – феррит, темные – перлит – эвтектоид, состоящий из мелких пластинок цементита Fe_3C , расположенных в феррите.

Иногда после прокатки с последующим рекристаллизационным отжигом наблюдается строчечная структура, которая возникает вследствие медленного охлаждения и не устраняется рекристаллизационным отжигом [75].



Рис. 3.8. Строчечная структура стали $\times 200$ [77].

После горячей прокатки и охлаждения на воздухе стали 45 формируется полосчатая структура [77]. Таким образом, структурная текстура, которая формируется в деформированных сталях, может, в общем, объяснить результаты экспериментов в [25, 26].

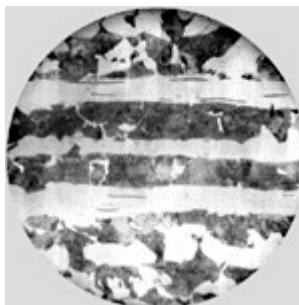


Рис. 3.9. Полосчатая структура в стали 45 после горячей деформации. Шлиф с боковой поверхности (направление прокатки горизонтально относительно фото; обжатие при прокатке - вертикально). Внутри светлого феррита видны удлиненные включения (строчки) сульфидов. Размер изображения 0,35 мм [77].

С другой стороны, согласно нашим микроструктурным исследованиям (рис. 3.2), зерна вследствие небольшого отличия их размеров в радиальных и аксиальных образцах нельзя назвать волокнами, преимущественно вытянутыми вдоль осей стержней. Вместе с тем в радиальных образцах стержней (образцы 1, рис. 3.1, *a*, *b*) величина полюсной плотности компонента текстуры $\langle 100 \rangle$ в 1,16 и 1,12 раз больше, чем для текстурного компонента $\langle 110 \rangle$, соответственно для сталей 25Г2С и Ст3кп. В аксиальном образце стали 25Г2С (образец 2, рис. 3.1, *a*) наблюдается противоположная тенденция. Полюсная плотность текстурного компонента $\langle 100 \rangle$ в 1,15 раза меньше, чем для текстурного компонента $\langle 110 \rangle$. В аксиальном образце стали Ст3кп полюсная плотность текстурных компонентов $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ практически одинаковая (образец 2, рис. 3.1, *b*).

Как следует из описания экспериментов, в [25, 26] протекали процессы электрохимической коррозии, к которым относится коррозия в жидких средах [29]. В работе [78] был проведен систематический количественный анализ скорости анодного растворения сплава Fe7,5Al7Cr, зависящей от ориентации, в большом количестве зерен. Максимальная степень растворения в активном состоянии $2,7 \times 10^{-10} \frac{\text{кг}^2}{\text{м}^2}$ наблюдалась для кристаллов с плоскостями $\{100\}$, параллельными фронту коррозии, тогда как для зерен с ориентациями $\{110\}$ и

$\{111\}$ степень растворения была в 2,7 раза меньше (приблизительно $1,0 \times 10^{-10} \frac{\text{кг}}{\text{м}^2}$).

Оценим гипотетически возможное влияние ориентировки кристаллов на анизотропию коррозии в исследуемых нами стальных стержнях. Будем считать, что в исследуемых нами сталях справедливо такое же соотношение для скоростей анодного растворения, как и для сплава Fe7,5Al7Cr. Найдем объемные части кристаллов с плоскостями $\{100\}$ и $\{110\}$, параллельными плоскостям радиального и аксиального образцов. Предположим, что полюсная плотность на ОПФ пропорциональна объему кристаллов с соответствующими индексами Миллера. Тогда объемную часть кристаллов с

ориентациями $\{100\}$ и $\{110\}$ можно найти по соотношениям $\frac{\Delta V}{V}\{100\} = \frac{P_{100}}{\sum_i P_i^{hkl}}$

и $\frac{\Delta V}{V}\{110\} = \frac{P_{110}}{\sum_i P_i^{hkl}}$, соответственно. С учетом результатов рис. 3.1,

получилось, что для стали 25Г2С объемные части кристаллов с ориентациями $\{100\}$ и $\{110\}$ составляют в радиальном образце 0,231 (или 23,1 %), и 0,198 (или 19,8 %). Разница составила 3,3 %. Для аксиального образца эти соответствующие значения получились равными 0,198 (или 19,8 %) и 0,223 (или 22,3 %). Разница составила 2,5 %.

Для стали СтЗкп объемные доли кристаллов с ориентациями $\{100\}$ и $\{110\}$ составили в радиальном образце 0,210 (или 21,0 %), и 0,237 (или 23,7 %). Разница составила 2,7 %. Для аксиального образца эти соответствующие значения получились равными 0,233 (или 23,3 %) и 0,236 (или 23,6 %). То есть общая разница составила $2,7 - 0,3 = 2,4$ %.

Следовательно, различие в коррозии радиального и аксиального образцов, обусловленное кристаллографической текстурой, по нашим оценкам могла бы составить для исследуемых нами низкоуглеродистых сталей приблизительно 2,5 – 3 %.

В тангенциальных образцах объемная часть кристаллов с ориентацией $\langle 100 \rangle$ в 1,49 и 1,78 раз меньше по сравнению с долей кристаллов с ориентацией $\langle 110 \rangle$ соответственно для сталей 25Г2С и Ст3кп. Поэтому их сопротивление коррозии может быть выше, чем у аксиальных.

Полученные выше оценки по анизотропии коррозии достаточно хорошо соответствуют нашим экспериментальным данным по анизотропии коррозии исследуемых сталей (рис. 3.3). Это оказалось также близким к экспериментальным значениям 3-4 % в [25, 26] для сталей 12Х17 и 08Х17Н5М3 с низким содержанием углерода.

Таким образом, анизотропия сопротивления коррозии 3-4 % горячекатаных стержней из сталей с низким содержанием углерода может быть обусловлена разной скоростью растворения кристаллов с ориентацией $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$, различие объемного содержания которых в радиальных и аксиальных образцах составило по нашим данным около 3 %.

Как упоминалось выше, по результатам исследований [25] в образцах стали со средним содержанием углерода величина анизотропии сопротивления коррозии больше, чем в низкоуглеродистых сталях. Это может быть обусловлено действием структурной текстуры наряду с кристаллографической, а именно, образованием ферритно-перлитных полос в процессе прокатки средне - и высокоуглеродистых сталей. Так, в [79, 80] изучали сопротивление коррозии высокопрочного чугуна с перлитными и ферритными матрицами. Перлитные образцы разъедались в два-три раза быстрее, чем ферритные. Это объясняется тем, что цементит перлита – самая эффективная катодная составляющая, и коррозия ускоряется с увеличением длины контакта его с ферритом, который действует как анод. Поэтому скорость коррозии деформированного чугуна мала в плоскости прокатки и сравнительно повышена в поперечных и продольных сечениях прокатываемых образцов. Анизотропия сопротивления коррозии чугуна в 20% водном растворе серной кислоты составила 230 % [79]. Авторы [80] это объясняют тем, что при прокатке чугуна образуется структура, подобная

перлиту, при которой вытянутые частицы графита располагаются параллельно внешней поверхности и не пересекают ее. Это препятствует перемещению фронта коррозии, которая сильнее всего проявляется в направлении, перпендикулярном плоскости прокатки. Именно такие поверхности, параллельные плоскости прокатки, имеют максимальное сопротивление коррозии [79].

Поскольку после горячей прокатки и охлаждения на воздухе в сталях со средним и высоким содержанием углерода также образуется полосчатая ферритно-перлитная структура [77], то достаточно вероятно, что высокое сопротивление коррозии аксиальных и тангенциальных образцов этих сталей по сравнению с их радиальными образцами [26] обусловлено действием вышеописанного механизма.

Таким образом, в горячекатаных стержнях из сталей с низким содержанием углерода анизотропию коррозии в пределах 3-4 % обеспечивает в основном кристаллографическая текстура. В горячекатаных прутках из сталей со средним и высоким содержанием углерода основной вклад в анизотропию коррозии обусловлен структурной текстурой.

3.2. Развитие слоистых водородных трещин в конструкционной стали в связи с кристаллографической текстурой

Обратные полюсные фигуры направления нормали к стенке резервуара для определенных сечений образцов (рис. 2.2) стали 09Г2, вырезанных из резервуара для синтеза аммиака представлены на рис. 3.10. Распределение определенных полюсных плотностей $P(hkl)$ на ОПФ (НН) по сечению исследованных образцов представлено на рис. 3.11. Видно, что кристаллографическая текстура металла неоднородна по сечению стенки резервуара. В приповерхностных слоях сформировалась необычная для ОЦК – металлов и сплавов текстура типа $\{110\} \langle 100 \rangle$ – текстура сдвига [81]. С

поверхностью образцов в этом случае совпадают, в основном, кристаллографические плоскости $\{110\}$.

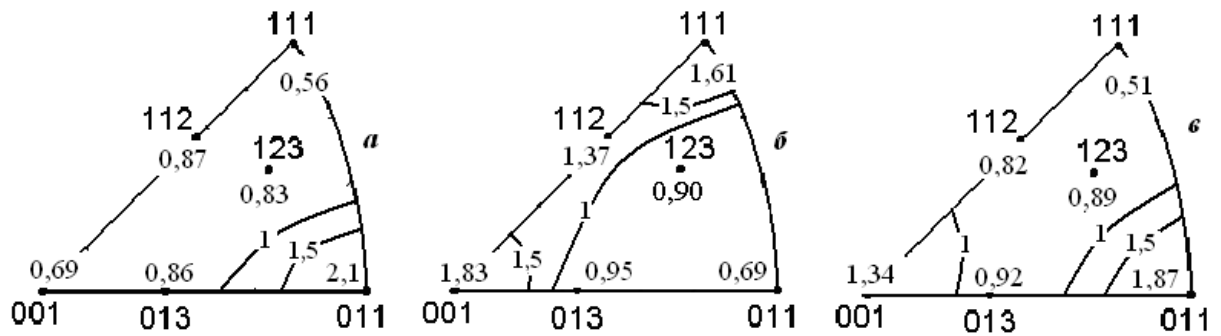


Рис. 3.10. Обратные полюсные фигуры образцов стали 09Г2. а - приповерхностный слой; б - слой в 5,4 мм от поверхности со слоистой трещиной.

На рис. рис. 3.10, а видно, что в приповерхностном слое с НН к образцу совпадают нормали к семейству кристаллографических плоскостей $\{110\}$, потому что интенсивность отраженных рентгеновских лучей в этом случае в 2,1 раза превышает ее значение для образца без текстуры. Значения полюсных плотностей других кристаллографических направлений остаются меньше единицы, которая соответствует образцу без текстуры.

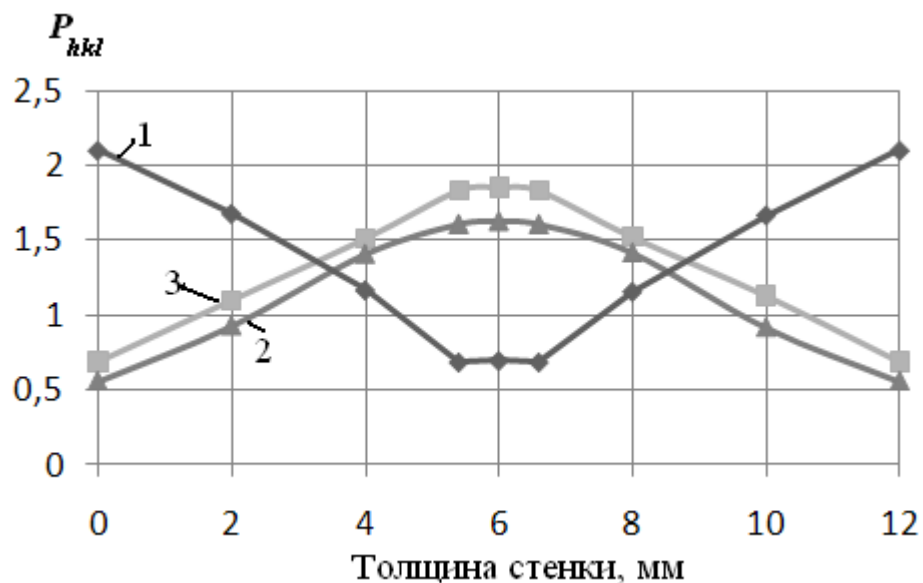


Рис. 3.11. Зависимость полюсной плотности P_{hkl} от расстояния от поверхности образцов стали 09Г2. 1, 2, 3 – соответственно для P_{110} , P_{100} , P_{111} .

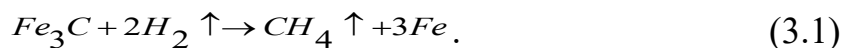
В слоях, где расположена плоскость трещины (на расстоянии 5,4 мм от поверхности образцов) (рис. 2.2, б), сформировалась типичная текстура прокатки ОЦК – металлов и сплавов [33, 58, 59, 69]. Такая текстура может быть описана как $\{001\}\langle 110\rangle + \{111\}\langle 110\rangle + \{112\}\langle 110\rangle$. В этом случае с плоскостью прокатки совпадают, в основном, кристаллографические плоскости $\{001\}$ и $\{111\}$. В то же время с направлением прокатки в отмеченном слое совпадают кристаллографические направления $\langle 110 \rangle$, которые лежат в вышеуказанных кристаллографических плоскостях.

Сопоставляя место расположения коррозионной трещины (рис. 2.2, б) с типом формирующейся текстуры (рис. 3.7, 3.8), можно заключить, что трещина развивается в слоях, где формируется типичная вышеуказанная текстура прокатки ОЦК – металлов и сплавов. Аналогичные результаты были ранее получены для резервуара, изготовленного из стали 3сп [82].

Модель возникновения и распространения коррозионных трещин в исследуемой стали 09Г2, вырезанной из резервуара с агрессивной средой, может быть следующей [82]. Заготовкой для изготовления сварных труб являются листовой материал. В процессе прокатки особенно, при снижении температуры прокатки [83], сульфидные включения и оксидные пленки начинают растрескиваться или отслаиваться от металлической матрицы. Эти процессы развиваются также при прокатке, штамповке, сварке конструкций. В результате возникающих при этих операциях напряжений и пластических деформаций, скопления неметаллических включений (часто сосредоточенные в центральной зоне слитка и, соответственно, листа) могут объединяться в большие полости. Далее происходит образование молярного водорода, что вызывает увеличение давления внутри полости [84]. Этот механизм является основным, но не единственным.

Хорошо известно, что проникновение водорода в сталь приводит к развитию процесса образования обезуглероженных зон не только за счет выхода атомов углерода из твердого раствора железа, но также и вследствие

выхода углерода из карбидных фаз [84]. Химическая реакция взаимодействия водорода с углеродом имеет следующий общий вид:



Именно этот механизм в ряде случаев является подавляющим в развитии процессов образования слоистых водородных трещин. На начальной стадии слоистое водородное растрескивание стенки корпуса сосуда, как правило, развивается в виде отдельных расслоений параллельно плоскости прокатки металла. По нашим и литературным данным кристаллиты текстурного компонента $\{111\}\langle 110 - 112 \rangle$ при прокатке искажаются сильнее, чем кристаллиты компонента текстуры $\{001\}\langle 110 \rangle$ [20, 21, 59]. Растворимость элементов внедрения (в частности, водорода и углерода) в более искаженных участках $\{111\}\langle 110 - 112 \rangle$ оказывается повышенной в сравнении с $\{001\}\langle 110 \rangle$ [21, 84]. На более поздней стадии близко расположенные и лежащие в разных плоскостях полости, взаимодействуя, соединяются с наклонными трещинами. Ступеньки, которые образуются, приводят к ослаблению рабочего сечения [85].

Развитие таких слоистых водородных трещин под давлением молярного водорода, что заполняет эти полости в процессе эксплуатации, существенно зависит от анизотропии характеристик пластичности и вязкости разрушения металла, обусловленной структурной и кристаллографической текстурой. Например, распространение такой трещины облегчено в слоях материала, параллельных плоскости прокатки, вдоль которой расположены кристаллографические плоскости $\{001\}$ [17, 24], которые являются основными плоскостями скола в ОЦК – металлах и сплавах [87].

Таким образом, показано, что
-кристаллографическая текстура исследуемых образцов стали 09Г2 неоднородна по сечению стенки резервуара, из которого они вырезаны. В приповерхностных слоях сформировалась текстура сдвига типа $\{110\}\langle 100 \rangle$;

-слоистые коррозионные трещины расположены в слоях с типичной текстурой прокатки ОЦК – металлов и сплавов $\{001\}\langle 110\rangle + \{111\}\langle 110\rangle + \{112\}\langle 110\rangle$;

-механизм зарождения коррозионной трещины обусловлен повышенной растворимостью элементов внедрения – в первую очередь, водорода и углерода – в более сильно искаженных кристаллитах текстурного компонента $\{111\}\langle 110\rangle$ и образованием метана;

-распространение возникшей трещины облегчено по плоскостям, параллельным плоскости прокатки, в которой лежат кристаллографические плоскости $\{001\}$, которые являются основными плоскостями скола в ОЦК – металлах и сплавах.

3.3. Коррозионное разрушение и текстура

стали трубы теплообменника из стали 15Х5М

Текстуру трубы теплообменника (рис. 2.3) после ее коррозионного разрушения исследовали на внутренней и внешней поверхности образцов 1 и 2 (см рис. 2.4) трубы. Соответствующие обратные полюсные фигуры представлены на рис. 3.12. На внутренней поверхности образца 1 трубы, который был запрессован в торцевом фланце теплообменника, сформировалась типичная текстура прокатки ОЦК – металлов и сплавов с преобладанием ориентировки кристаллов семейства $\{111\}$ параллельно боковой поверхности трубы ($P_{222} = 2,15$; $P_{112} = 1,12$; $P_{001} = 1,22$, рис. 3.11, а). Текстура может быть описана в основном как совокупность ориентировок $\{111\} \langle 110\rangle + \{001\} \langle 110\rangle + \{112\} \langle 110\rangle$ с преобладанием первой из вышеуказанных ориентировок.

Текстура внутренней поверхности образца 2 трубы, находящейся не в торцевом фланце теплообменника (рис. 3.12, б) подобна вышеописанной (рис. 3.12, а) и отличается только интенсивностью.

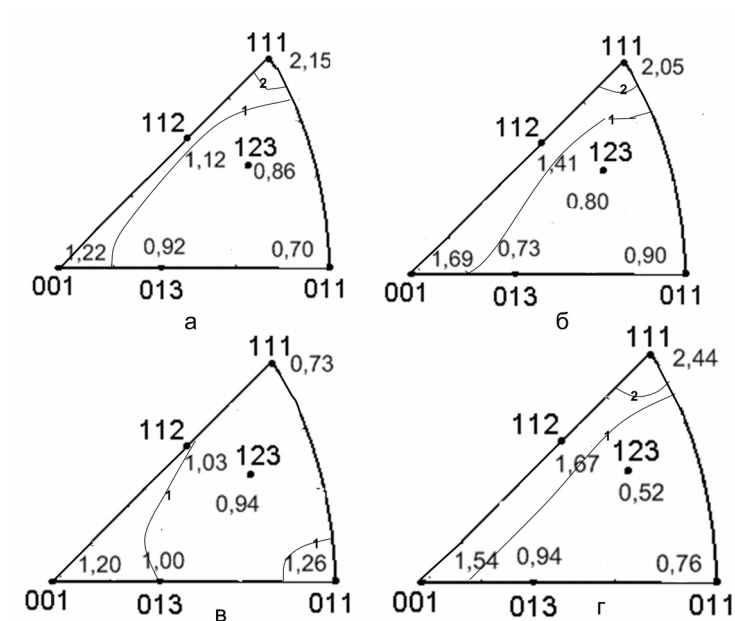


Рис. 3.12. Текстура трубки теплообменника из стали 15X5М. а, б относятся к внутренней стороне образцов 1 и 2; в, г соответствуют их внешней стороне.

На наружной поверхности образца 1 трубки, запрессованной в торцевой фланец теплообменника, текстура значительно отличается от вышеописанной. Она характеризуется ориентациями кристаллов семейств $\{110\}$, $\{100\}$, $\{211\}$, расположенных параллельно боковой поверхности трубки (значения полюсной плотности $P_{110} = 1,26$; $P_{200} = 1,20$; $P_{211} = 1,03$, рис. 3.12, в). Наиболее интенсивным является компонент текстуры $\{110\} \langle 001 \rangle$, характеризующийся расположением кристаллографических плоскостей семейства $\{110\}$ параллельно боковой поверхности трубки. В металлах и сплавах с ОЦК- решеткой этот компонент текстуры не является типичным для текстуры прокатки, но часто наблюдается при деформации кручением [81].

Текстура наружной поверхности образца 2 трубки, находящейся вне торцевого фланца теплообменника, (рис. 3.12, г) аналогична таковой для внутренней части трубки (рис. 3.12, б).

Визуально следует отметить незначительную равномерную коррозию внутренней части трубки, в отличие от наружной ее стороны (рис. 2.4, участок 2). Наружная сторона трубки на участке 2 подвержена коррозии в большей степени и имеет «ямочную» поверхность. При этом наибольшая

коррозия наблюдается на стыке участков 1 и 2. Компонент текстуры кручения $\{110\}$ в наружной части образца 2 мог образоваться в результате деформации кручением вследствие трения при установке с «прокруткой» трубы в торцевой фланец теплообменника. Следы такой деформации можно наблюдать на внешней поверхности образца 1 трубы, вынутой из торцевого фланца (рис. 2.4). Такая деформация с большой вероятностью привела к образованию области искаженной структуры кристаллов с переходными ориентациями от текстуры кручения с наружной поверхности трубы (рис. 3.12, в) к типичной текстуре прокатки с ее внутренней поверхности (рис. 3.12, г). Искаженные области структуры обладают большей скоростью коррозии [30 – 34], что и привело к преждевременному локальному коррозионному разрушению трубы теплообменника.

Таким образом, подтверждено, что неоднородная пластическая деформация значительно увеличивает электрохимическую неоднородность металла, что приводит к его локальному растворению.

3.4. Влияние внутреннего циклического давления на текстуру и разрушение трубы из низколегированной стали

Стальные трубы большого диаметра широко применяются в газо- и нефтепроводном транспорте. В процессе эксплуатации трубы подвергаются воздействию периодически меняющегося внутреннего давления. Упомянутое воздействие может приводить не только к упругой, но и пластической деформации трубопровода, что может вызвать изменение структурных характеристик металла. Изменение структуры, в частности, кристаллографической текстуры металла, может способствовать развитию слоисто-хрупких трещин и привести в итоге к наступлению аварийной ситуации с возможным катастрофическим разрушением трубопровода. Печальными примерами подобных ситуаций служат аварии на газопроводе Уренгой-Помары-Ужгород в 2007 году [88] или 2010 году [89].

Влияние кристаллографической текстуры на склонность к слоисто-хрупкому разрушению толстых листов низколегированных сталей было установлено ранее в [90]. Пластическая деформация металла при изготовлении и эксплуатации листов и труб, как правило, приводит к формированию текстуры деформации. В металлах и сплавах с объемно-центрируемой кубической (ОЦК) решеткой плоскости семейства $\{001\}$ кристаллографий являются основными плоскостями скола [87]. Формирование текстуры, при которой кристаллографические плоскости типа $\{001\}$ в листах параллельны плоскости прокатки, а в трубах – параллельны боковым поверхностям трубы, может провоцировать распространение хрупких слоистых трещин [17, 18]. Однако влияние внутреннего давления на характеристики структуры, в частности, кристаллографическую текстуру ранее не исследовалось. Ниже излагаются результаты исследования кристаллографической текстуры по сечению трубы из стали 20 в связи с циклической деформацией посредством внутреннего гидравлического давления и разрушением [63 - 65, 91]. Фото излома трубы после предварительной деформации внутренним давлением на 2 % и 4 % представлено на рис. 3.13, 3.14, а соответствующие ОПФ – на рис. 3.15.

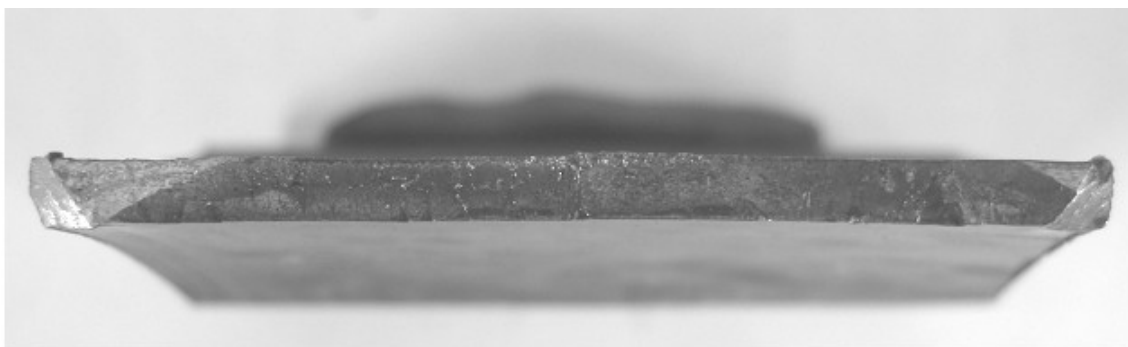


Рис. 3.13. Изломы трубы из стали 20 после деформации на 2 %

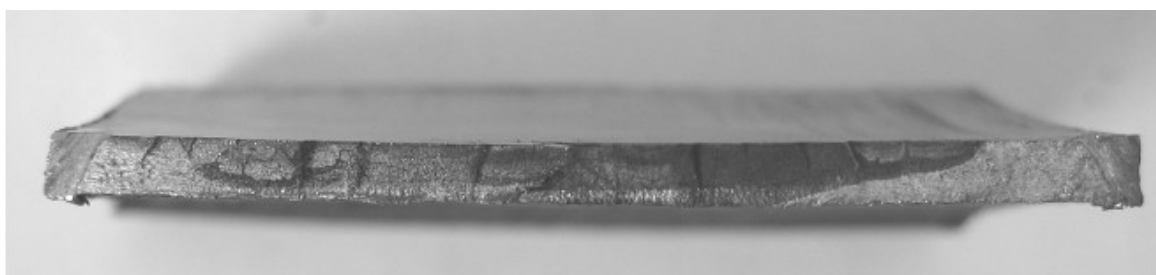


Рис. 3.14. Излом трубы из стали 20 после деформации на 4 %.

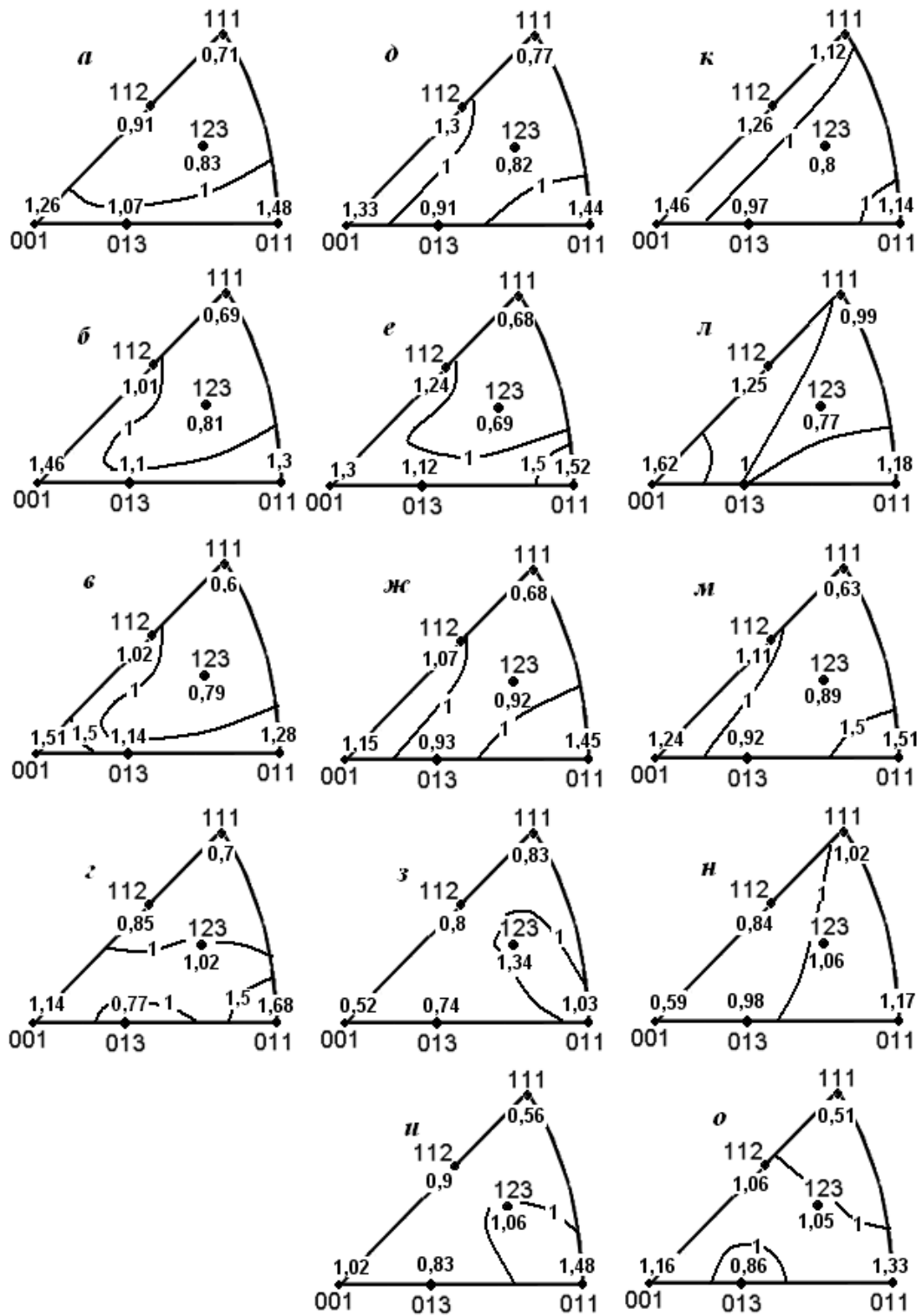


Рис. 3.15. ОПФ трубы из стали 20 соответственно от внешней, срединной, внутренней боковой поверхности и осевого направления (*a – г*); *д – и* – соответственно от внешней, внутренней боковой поверхности, осевого направления, поверхности разрушения, с «изнанки» поверхности разрушения после деформации на 2 %; *к – о* – то же после деформации на 4 %.

Механические свойства в условиях поставки: временное сопротивление $\sigma_B = 485$ МПа; условный предел текучести $\sigma_{0,2} = 335$ МПа; относительное удлинение $\Delta l/l = 28,0$ %.

Распределение полюсной плотности по сечению трубы в исходном состоянии представлено на рис. 3.16.

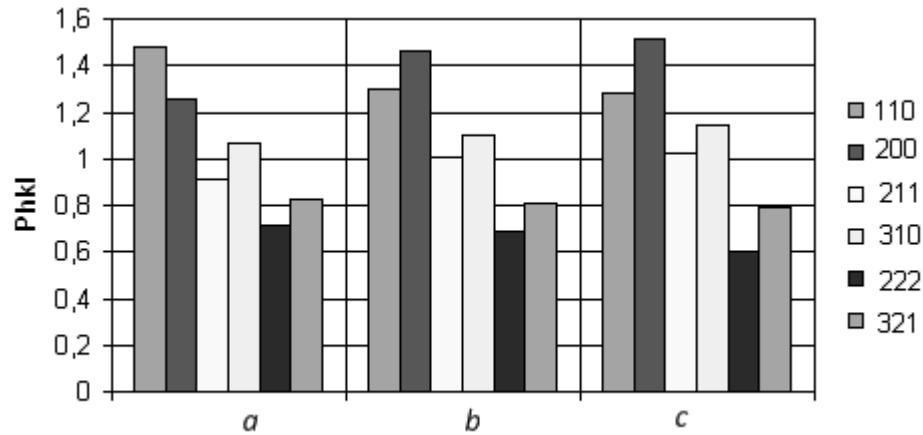


Рис. 3.16. Распределение полюсной плотности по сечению трубы в состоянии поставки: *a* – внешняя сторона; *b* – середина; *c* – внутренняя сторона.

Зависимости полюсной плотности от степени деформации внутренним гидравлическим давлением на внешней, внутренней стороне и вдоль оси трубы представлены на рис. 3.17, 3.18 и 3.19, соответственно.

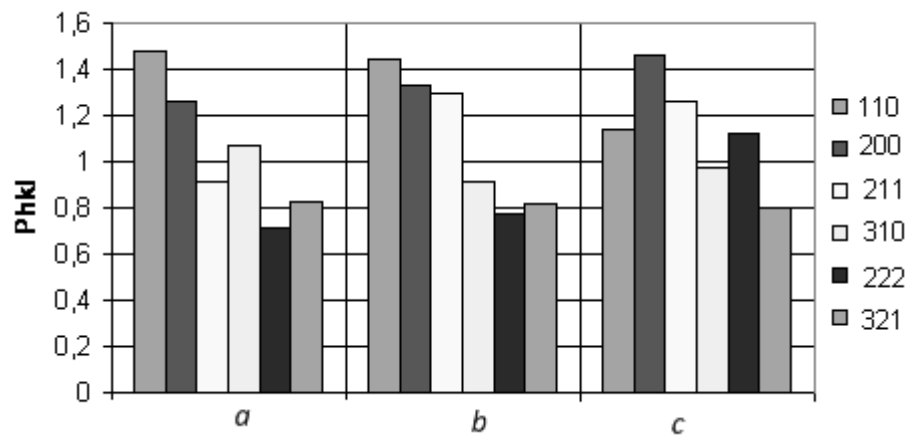


Рис. 3.17. Изменение полюсной плотности на внешней поверхности трубы под действием внутреннего гидравлического давления при деформации:

a – 0 %; *b* – 2 %; *c* – 4 %

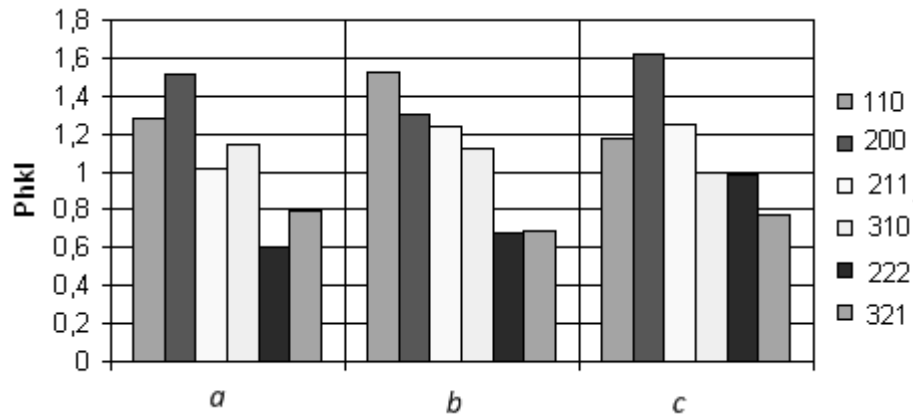


Рис. 3.18. Изменение полюсной плотности на внутренней поверхности трубы под действием внутреннего гидравлического давления при деформации:

$a - 0 \%$; $b - 2 \%$; $c - 4 \%$

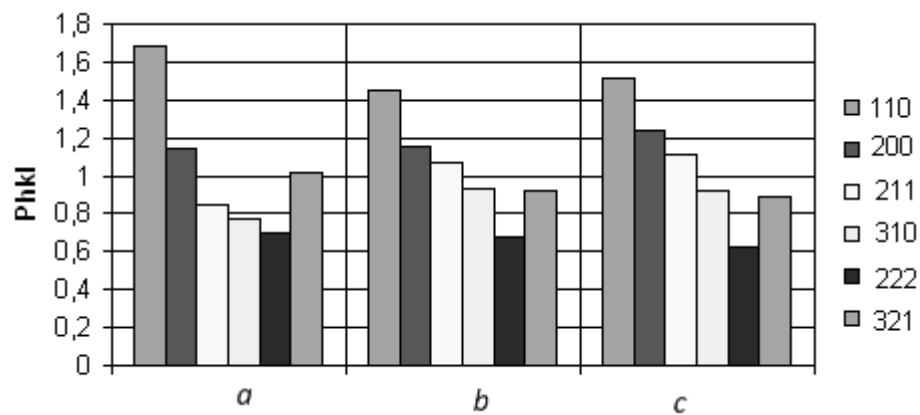


Рис. 3.19. Изменение полюсной плотности вдоль оси трубы под действием гидравлического давления при деформации: $a - 0 \%$; $b - 2 \%$; $c - 4 \%$

В приповерхностном слое трубы преобладает компонент текстуры чистого сдвига. При этом кристаллографические плоскости семейства $\{110\}$ располагаются параллельно боковой внешней поверхности, а кристаллографические направления $\langle 001 \rangle$ (рассеянные до $\langle 112 \rangle$) параллельны оси трубы. В кольцевом же направлении трубы располагаются кристаллографические направления $\langle 110 \rangle - \langle 111 \rangle$.

Вторым компонентом текстуры в данном слое является типичная текстура деформации объемно-центрированных (ОЦК) металлов. Основной ее компонент характерен тем, что параллельно боковой поверхности трубы располагаются кристаллографические плоскости семейства $\{001\}$. В то же время, кристаллографические направления $\langle 110 \rangle$ (рассеянные до $\langle 130 \rangle$)

располагаются параллельно как оси, так и образующей трубы. Дополнительный компонент текстуры прокатки характеризуется тем, что плоскости $\{112\}$ располагаются параллельно боковой поверхности трубы, а направления $\langle 110 \rangle$ совпадают с осью трубы.

Вдоль кольцевого направления трубы при этом лежат направления $\langle 111 \rangle$. По мере продвижения вглубь к внутренней поверхности изделия вышеупомянутый компонент текстуры сдвига ослабляется, а компоненты текстуры прокатки усиливаются. В срединном слое и внутренней поверхности трубы компоненты текстуры прокатки являются основными.

Деформация трубы на 2 % путем приложения внутреннего давления приводит к изменению текстуры (рис. 3.18, 3.19). На этом этапе деформации сдвиговый компонент текстуры является основным, как на внешней, так и на внутренней стороне трубы.

С увеличением степени деформации трубы до 4 % текстура сдвига ослабляется, а типичная текстура деформации усиливается. Причем интенсивность последней на внутренней поверхности трубы превышает ее значение на внешней поверхности в 1,11 раза.

Ориентация кристаллов по отношению к телу стенки трубы представлена на рис. 3.20, а фото траектории и схема ориентации излома – на рис. 3.21.

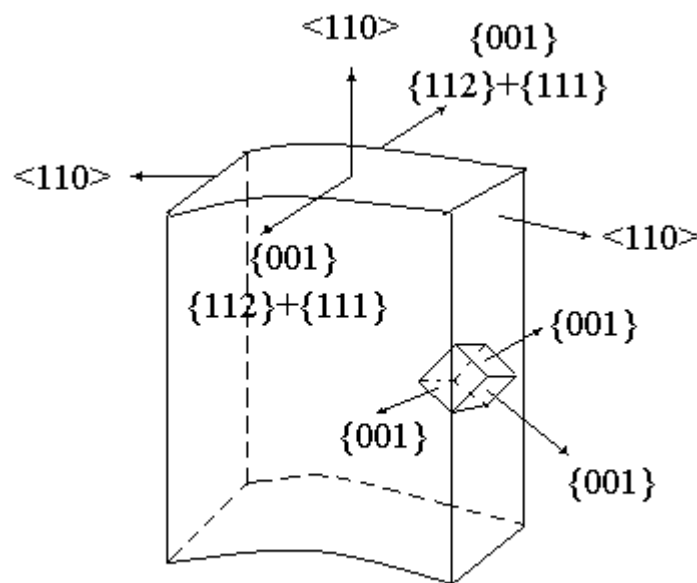


Рис. 3.20. Ориентация кристаллов в трубе из стали 20.

Текстура изломов при циклических испытаниях совпадает с текстурой, которая сформировалась в процессе предыдущей деформации гидравлическим внутренним давлением. Это может свидетельствовать, что в процессе разрушения пластическая деформация практически отсутствовала.

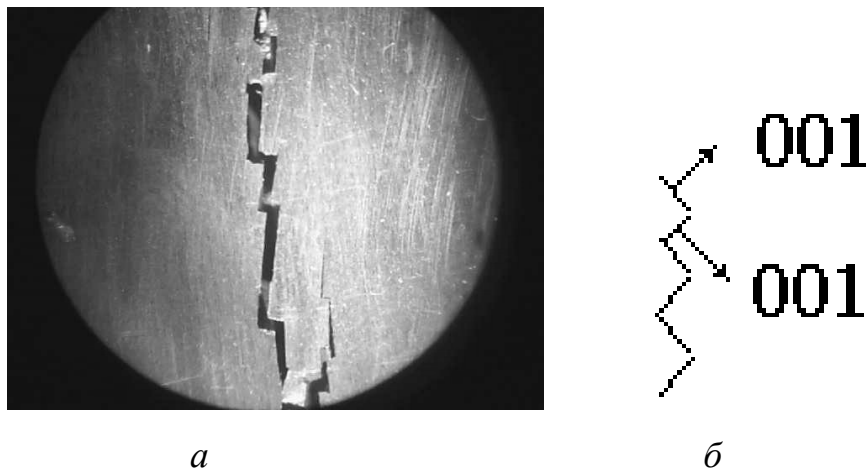


Рис. 3.21. Фото траектории излома (*а*) и схема ориентации излома (*б*).

Таким образом, было установлено, что кристаллографическая текстура, сформированная в процессе изготовления и испытаний внутренним давлением, является основным фактором хрупкого разрушения трубы из стали 20.

3.5. Влияние кристаллографической текстуры на анизотропию коэрцитивной силы и разрушения деформируемой стали

В данном пункте представлены результаты комплексных исследований кристаллографической текстуры, субструктуры (областей когерентного рассеяния, микроискажений решетки), микроструктуры и коэрцитивной силы при деформации внутренним давлением и разрушении листовых и изготовленных из листов оболочечных образцов конструкционной стали 05кп [66, 92].

Эффект анизотропии магнитных свойств ферромагнитных кристаллов, теоретически обоснованный Н.А. Акуловым в (1928) году [93], получил практическое применение. В ряде работ (например, [16, 53 – 57, 66]) показана

возможность оценки структурного состояния ферромагнитных конструкционных материалов, уровня накопленных ими усталостных повреждений, величины внутренних напряжений путем измерения коэрцитивной силы H_c . Однако взаимосвязь анизотропии механических и структурных характеристик ферромагнитных конструкционных материалов с анизотропией H_c изучена недостаточно.

Ранее установлено, что одним из структурных факторов, ответственных за слоисто-хрупкие разрушения конструкций из сталей контролируемой прокатки, является неблагоприятная кристаллографическая текстура [13, 14, 20]. В то же время данные о вкладе кристаллографической текстуры в анизотропию H_c ферромагнитных поликристаллических материалов практически отсутствуют.

Коэрцитивная сила. Установлена практически линейная зависимость между коэрцитивной силой и пластической деформацией (рис. 3.22).

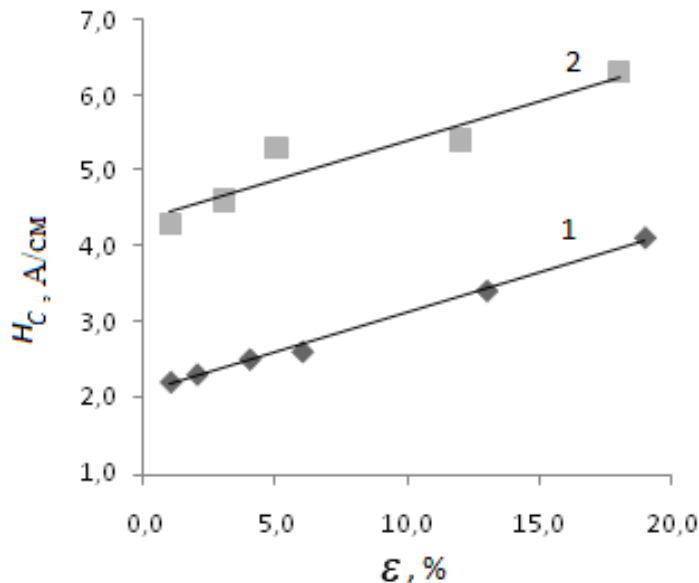


Рис. 3.22. Зависимость коэрцитивной силы стали 5кп от величины деформации: 1 – под нагрузкой, 2 – после ее снятия.

Полученные результаты хорошо согласуются с соотношением [81]:

$$H_c = H_c^0 + A\varepsilon, \quad (3.2)$$

где ε – остаточная деформация; H_c^0 – коэрцитивная сила материала образца перед испытанием; A – коэффициент, зависящий от химического состава стали.

Для исследуемых образцов измеренная величина $H_c^0 = 2,6$ А/см. На момент разрушения образца, которое произошло при величине деформации $\sim 18\%$, коэрцитивная сила, измеренная после снятия нагрузки (после освобождения от пуансонов), возросла в 2,4 раза.

Следует отметить, что с начала пластического деформирования и до разрушения образцов наблюдалось существенное различие между значениями H_c в нагруженном состоянии и после снятия нагрузки (см. рис. 3.22). Так, при наступлении текучести металла ($\varepsilon = 2\%$) под нагрузкой $H_c \approx 2,3$ А/см, после снятия нагрузки $H_c \approx 4,3$ А/см. Перед разрушением образца под нагрузкой $H_c \approx 4,1$ А/см, а после ее снятия $H_c \approx 6,3$ А/см.

Таким образом, коэрцитивная сила повышается с ростом пластической деформации металла, как под нагрузкой, так и после ее снятия. При одинаковой степени пластической деформации значения H_c после снятия нагрузки в 1,5 (в некоторых случаях в 2 раза (рис. 3.22)) выше, чем под нагрузкой.

Для дальнейших исследований были выбраны по 3 образца для четырех состояний: образцы рулонной стали, оболочечные образцы до деформации, а также после деформации на величину 8% и 18%.

Микроструктура. Микроструктура рулонной стали и оболочечного образца до деформации являлась ферритно-цементитной, с наиболее мелким зерном в плоскости, расположенной на половине толщины листа (см. рис. 3.23, а, в и табл. 3.1). В образцах, подвергнутых деформации на 8 и 18%, обнаружена преимущественная вытянутость зерен в кольцевом направлении (механическая текстура), особенно с наружной стороны (рис. 3.23, б, г). Во всех случаях зерна с внутренней стороны оболочки оказались крупнее, чем с наружной ее стороны.

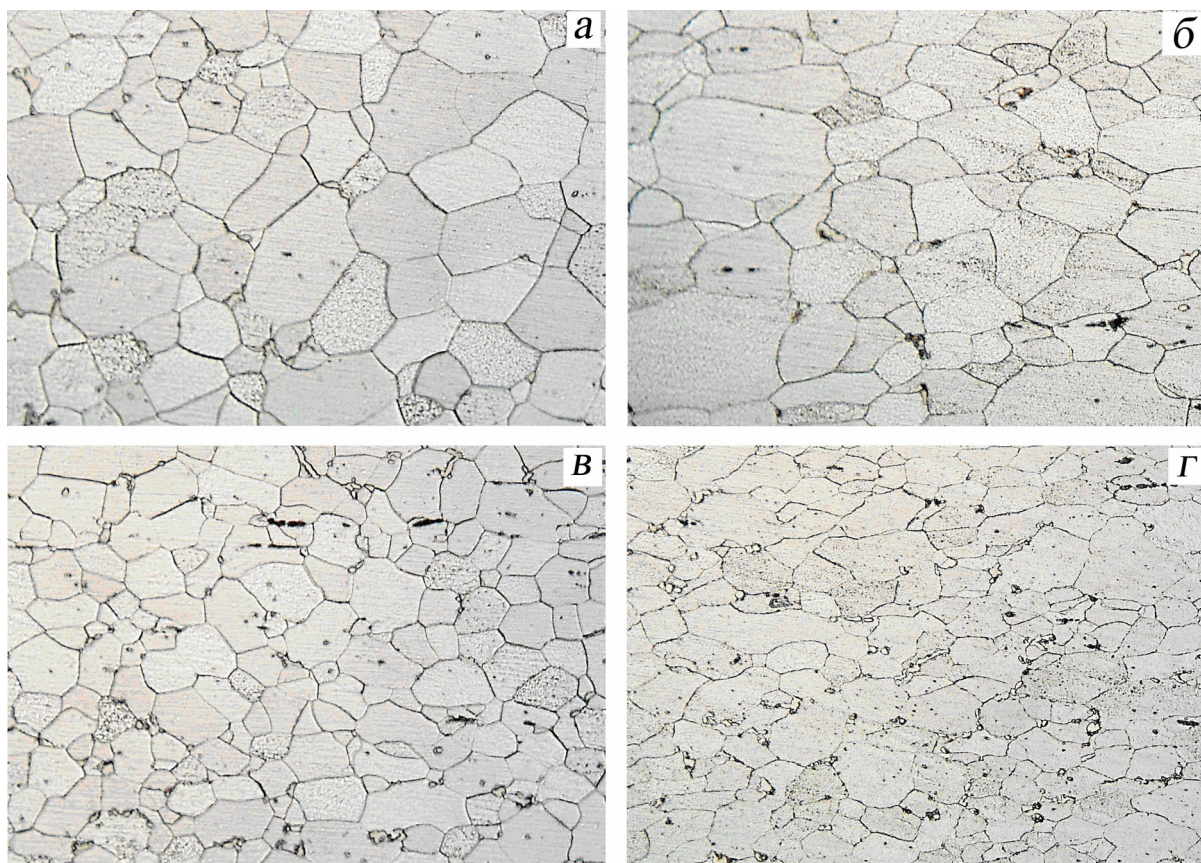


Рис. 3.23. Микроструктура стали 05кп в исходном состоянии (а, в) и после разрушения (б, г), $\times 400$; а, б – внутренняя, в, г – наружная стороны оболочки.

Таблица 3.1.

Размер зерна по толщине оболочки (ГОСТ 5639–82) и твердость стали 05кп в различном состоянии

Образец	Размер зерна, балл			HV, МПа
	внутренняя поверхность	середина	наружная поверхность	
	Ь		Ь	
Рулонная сталь	7	8	7–8	1226-1403
Оболочечный образец:				
до деформации	7	8	7–8	1294-1530
деформация 8%	7	7–8	7	1393-1668
деформация 18%	6–7	7–8	7	1570-1893

Твердость. Наиболее низкую твердость имел образец, вырезанный из рулонной стали (см. табл. 3.1). Твердость оболочечного образца без

деформации оказалась несколько большей. Самой высокой твердостью обладал образец после деформации на 18%.

Кристаллографическая текстура. Обратные полюсные фигуры листов и трубных оболочечных образцов до и после деформации и разрушения представлены на рис. 3.24. Видно, что области повышенной полюсной плотности на ОПФ НН листа стали 05кп занимают широкую область. Максимумы расположены вблизи полюсов 001, 112, 111 и 110 (рис. 3.24, а). Текстура исходных листов стали 05кп может быть описана как наложение типичной текстуры деформации ОЦК – металлов сплавов с главной ориентировкой $\{001\} \langle 110 \rangle$, дополнительными компонентами $\{112\} \langle 110 \rangle + \{111\} \langle 110 \rangle$, а также компонентом текстуры сдвига $\{011\} \langle 100 \rangle$ (рис. 3.24, а). Формирование компонента текстуры сдвига может быть обусловлено прокаткой с большими обжатиями за один проход. Механизм формирования текстуры сдвига в сталях ранее был исследован в работах [95].

Полюсная плотность P_{hkl} , измеренная в направлении прокатки и перпендикулярно ей представлена на рис. 3.25.

Из представленных результатов на рис. 3.24 и 3.25 видно, что с увеличением степени давления на внутреннюю стенку оболочки полюсная плотность в НП растет только лишь для кристаллографических направлений семейства $\langle 110 \rangle$ (рис. 3.25, а).

Полюсная плотность $\langle 200 \rangle$ и $\langle 310 \rangle$ росла после изготовления из листа трубной оболочки, а затем уменьшалась при ее деформации. Практически для всех остальных кристаллографических направлений в НП полюсная плотность остается меньше 1, ($P_{(hkl)} = 1$ соответствует образцу без текстуры). В поперечном направлении с увеличением степени деформации до 18% полюсная плотность семейства $\langle 110 \rangle$ уменьшалась, оставаясь на уровне 1,22 по сравнению с образцом без текстуры. При этом с ростом степени деформации полюсная плотность в ПН кристаллографических направлений семейств $\langle 100 \rangle$, $\langle 112 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ увеличивалась (рис. 3.25, б).

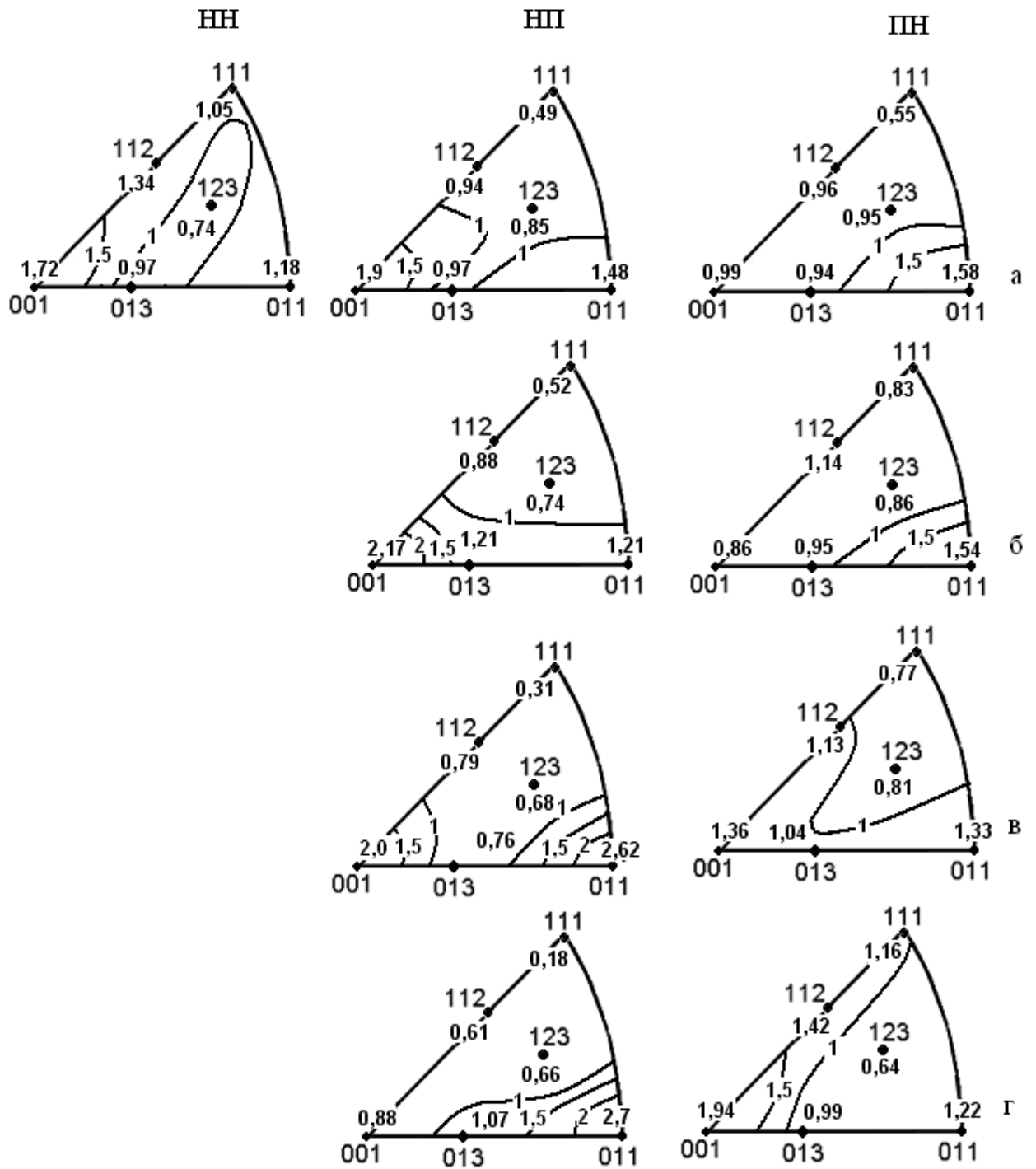


Рис. 3.24. Обратные полюсные фигуры листов и обечаек из стали 05кп.

а – рулонная сталь; б – оболочечный образец до деформации; в, г – оболочечный образец после деформации на величину 8% и 18% соответственно.

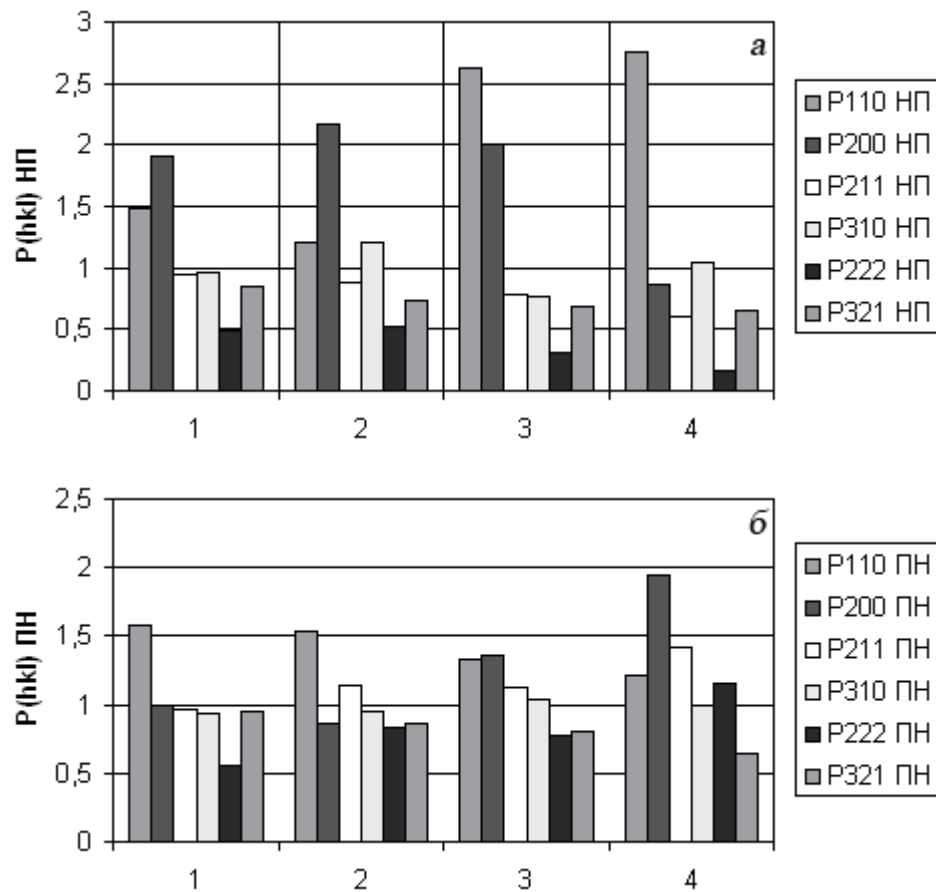


Рис. 3.25. Полюсная плотность P_{hkl} , измеренная в направлении прокатки (а) и перпендикулярно ей (б): 1 – рулонная сталь; 2 – оболочечный образец до деформации; 3, 4 – оболочечный образец после деформации на 8% и 18% соответственно.

Обсуждение результатов. В общем случае коэрцитивную силу можно представить как сумму составляющих, обусловленных кристаллографической магнитной анизотропией H_c^K , возникающими при наличии дефектов кристаллической решетки внутренними упругими напряжениями H_c^σ , и измельчением кристаллов и их вытянутостью H_c^N [48]:

$$H_c = H_c^K + H_c^\sigma + H_c^N = a \frac{K_1}{\mu_0 I_s} + b \frac{\lambda_s \sigma}{\mu_0 I_s} + c |N_b - N_a| I_s, \quad (3.3)$$

где a , b , c – числовые коэффициенты; K_1 – константа магнитной анизотропии; μ_0 – магнитная постоянная; I_s – намагниченность насыщения; λ_s – магнитострикция насыщения; σ – внутренние упругие напряжения; N_a – коэффициент размагничивания в направлении главной оси частицы в форме

эллипсоида; N_b – коэффициент размагничивания в любом перпендикулярном главной оси направлении.

Максимально возможное для данного вещества значение H_c^N соответствует сильно вытянутой частице, для которой [48]

$$H_c^N = I_s / 2. \quad (3.4)$$

Влияние кристаллографической текстуры. Поскольку кристаллографическая магнитная анизотропия вносит один из линейных вкладов в величину H_c , то представляется целесообразным провести линейный корреляционный анализ между значением H_c и величиной полюсной плотности P_{110} , определенной в НП. Выбор P_{110} связан с тем, что с увеличением степени деформации полюсная плотность в НП растет только для кристаллографических направлений семейства $\langle 110 \rangle$ (см. рис. 3.25, а). Значения полюсной плотности P_{110} и коэрцитивной силы H_c в НП представлены в табл. 3.2.

Таблица 3.2.

Значения полюсной плотности P_{hkl} и коэрцитивной силы H_c

для стали 05кп в различном состоянии

Образец	В направлении прокатки		Перпендикулярно направлению прокатки			
	P_{110}	H_c , А/см	P_{211}	P_{222}	P_{200}	H_c , А/см
Рулонная сталь	1,48	3,2	0,96	0,55	0,99	3,0
Оболочечный образец:						
до деформации	1,21	2,9	1,14	0,83	0,86	3,9
деформация 8%	2,62	4,7	1,13	0,77	1,36	4,3
деформация 18%	2,76	6,8	1,42	1,16	1,94	5,8

На основании результатов исследования (табл. 3.2) получено следующее уравнение регрессии

$$H_{c1} = 2,06P_{110} + 0,25. \quad (3.5)$$

Коэффициент достоверности аппроксимации $R^2 = 0,82$, что соответствует тесной линейной корреляции.

Коэрцитивная сила, измеренная в направлении, перпендикулярном НП, также возрастает с ростом степени деформации, но несколько в меньшей степени (табл. 3.2). Для этого случая уравнения регрессии имеют вид:

$$H_{c2} = 6,05P_{211} - 2,78, \quad (3.6)$$

$$H_{c2} = 4,50P_{222} + 0,53, \quad (3.7)$$

$$H_{c2} = 2,19P_{200} + 1,43. \quad (3.8)$$

Соответствующие коэффициенты достоверности аппроксимации составили $R_1^2 = 0,97$; $R_2^2 = 0,94$; $R_3^2 = 0,82$. Из табл. 3.2. видно, что с ростом деформации в исследуемых образцах в направлении прокатки увеличивается полюсная плотность P_{110} , а в перпендикулярном ему направлении растут полюсные плотности P_{211} , P_{222} и P_{200} . Следовательно, увеличивается и доля кристаллов с соответствующими ориентациями.

Рассмотрим процесс перемагничивания более подробно. Известно, что кривые намагничивания, измеренные в различных кристаллографических направлениях, имеют различный вид, то есть имеет место магнитокристаллическая анизотропия. На рис. 3.26 представлены кривые намагничивания монокристалла железа [96]. Кристаллографические направления для железа $\langle 100 \rangle$ являются осями легкого намагничивания. Разность в энергиях при намагничивании в направлениях трудного и легкого намагничивания (пропорциональная площадям под соответствующими кривыми на рис. 3.26) характеризуют энергию магнитной кристаллографической анизотропии.

Для упрощения рассмотрения, как и в [48], считаем, что монокристаллический образец имеет форму проволоки, намагничиваемой вдоль продольной оси, размагничивающее поле отсутствует, так как нет воздушного зазора и поэтому магнитостатической энергией можно пренебречь.

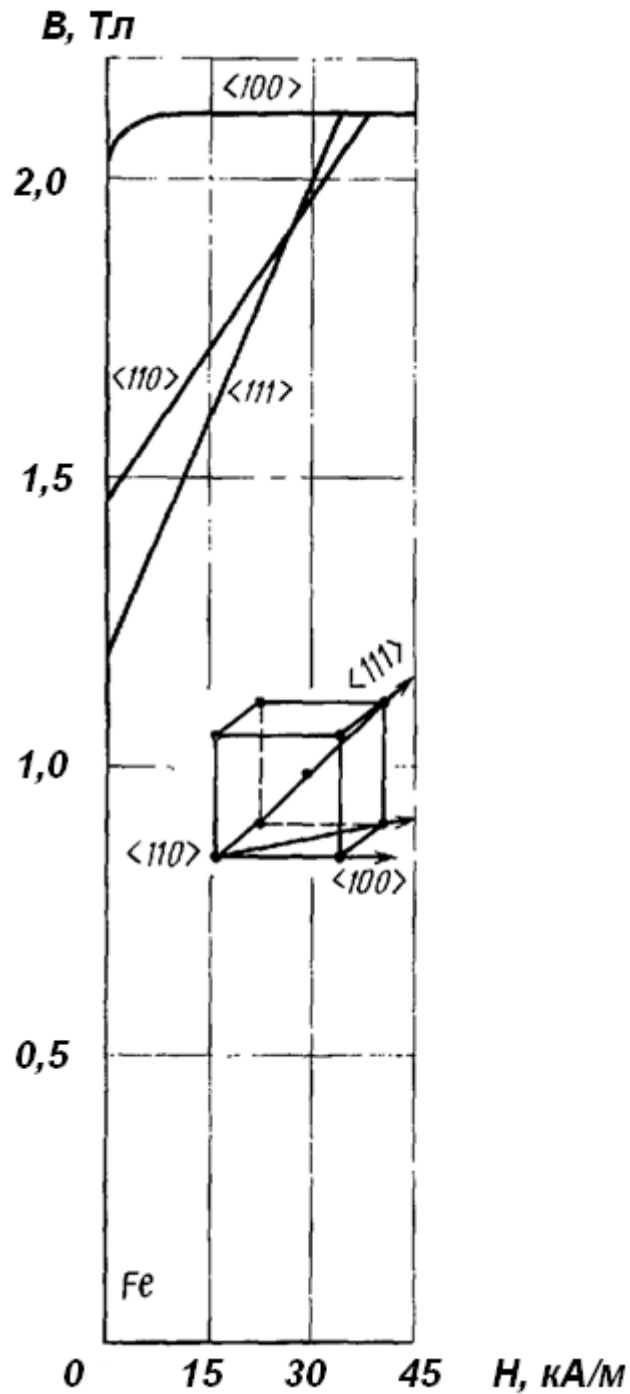


Рис. 3.26. Кривые намагничивания в различных направлениях монокристалла железа [96].

При этом намагниченность I_s направлена по осям легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$ и $\langle 010 \rangle$ (рис. 3.27), то есть процесс смещения границ доменов завершен (намагниченность по оси легкого намагничивания $\langle 001 \rangle$ равна нулю) и упругие напряжения отсутствуют, и, следовательно, магнитоупругая и магнитострикционная энергии равны нулю [48]. Пусть

направление внешнего поля совпадает с кристаллографическим направлением оси $[110]$ трудного намагничивания.

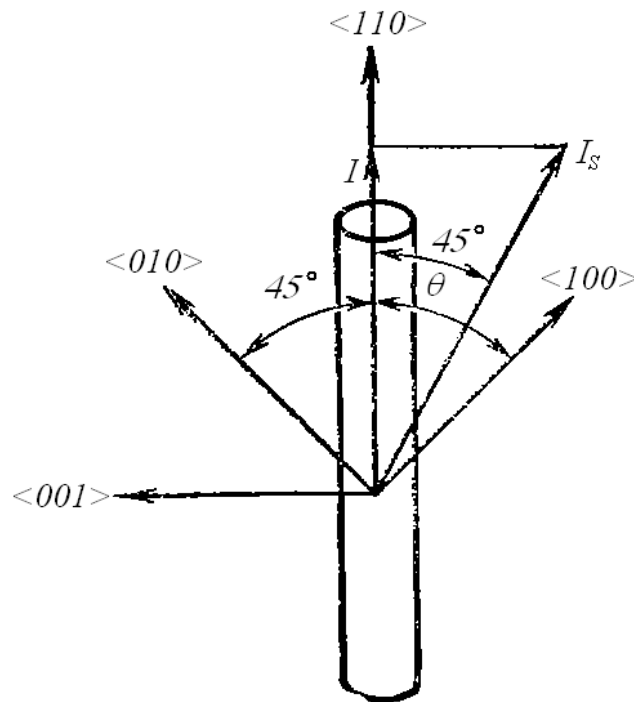


Рис. 3.27. Расположение образца в виде проволоки из монокристалла ферромагнетика с кубической ориентацией относительно кристаллических осей и направления внешнего магнитного поля [48].

При таком рассмотрении полная энергия образца, помещенного во внешнее магнитное поле, состоит из энергии кристаллографической магнитной анизотропии W_A и собственно магнитной энергии W_M . Энергия кристаллографической магнитной анизотропии W_A в первом приближении может быть выражена [97]

$$W_A = K_1 \alpha_1^2 \alpha_2^2, \quad (3.9)$$

где K_1 — константа магнитной анизотропии; α_1 и α_2 — направляющие косинусы вектора намагниченности по отношению к осям x , y , z , совпадающим с основными кристаллографическими направлениями кубической решетки.

Магнитная энергия может быть найдена как [48]

$$W_M = -\mu_0 H I_s \cos \theta, \quad (3.10)$$

где μ_0 – магнитная постоянная, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м; θ – угол между вектором намагниченности I_s и направлением внешнего поля H , совпадающим с осью $\langle 110 \rangle$ (условно будем считать, что вся намагниченность направлена по оси $[100]$, вследствие симметричного расположения осей $[100]$ $[010]$ относительно поля H).

Теперь рассмотрим процесс перемагничивания одного из кристаллитов. С этой целью начнем постепенно увеличивать внешнее поле. В микроскопическом объеме, примыкающем к границе кристаллита, происходит зарождение антифазного домена, отделенного от остальной части кристаллита стенкой. Для определенности рассмотрим 180-градусные доменные границы (рис. 3.28) [98].

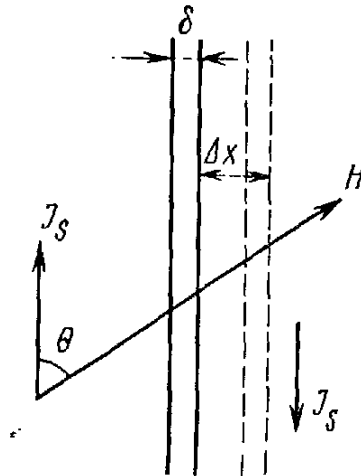


Рис. 3.28. Смещение 180-градусной доменной границы.

Процесс перемагничивания кристаллита начинается со смещения 180-градусных доменных границ под влиянием того же внешнего поля. Последующее изменение его намагниченности будет происходить за счет развития и роста зародышей перемагничивания. Это обстоятельство и приводит к увеличению свободной энергии кристаллита.

Допустим, что необходимо перемагнитить однодоменную частицу в направлении, противоположном тому, в котором она самопроизвольно намагничена при отсутствии внешнего магнитного поля, то есть в формуле (3.10) положим, что $\theta = 180$, тогда

$$W_M = \mu_0 H I_s. \quad (3.11)$$

Внешнее поле будет оказывать на доменную границу давление P , которое можно определить по формуле [99]:

$$P = \alpha I_s H \quad (3.12)$$

где $\alpha = 2$ для 180-градусной доменной границы, $\alpha = 1$ для 90-градусной доменной границы.

Таким образом, с увеличением напряженности магнитного поля доменная стенка все больше смещается в одну сторону, причем объем стенки непрерывно увеличивается. Такое положение и приводит к увеличению свободной энергии кристаллита. При определенной напряженности магнитного поля стенка займет положение, при котором объем ΔV правого домена будет равен объему левого домена, следовательно, результирующая намагниченность кристаллита станет равной нулю (рис. 3.28). Эта напряженность магнитного поля в соответствии с определением и будет коэрцитивной силой H_C .

Таким образом, доменная граница все больше и больше смещается в одну сторону на Δx (рис. 3.28) с ростом зародыша и постепенным уничтожением существующего домена, что приводит к увеличению свободной энергии кристаллита по следующей формуле:

$$W_M \cdot \Delta x = -\mu_0 I_s H_C \cdot \Delta x \quad (3.13)$$

Модель. На основании представленных выше результатов по исследованию текстуры и коэрцитивной силы может быть предложена следующая физическая модель установленных корреляционных зависимостей (3.5) – (3.8). В ферромагнитном образце, находящемся вне магнитного поля, вектор намагниченности кристаллов ориентирован параллельно оси легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$ [48]. Если при наложении внешнего магнитного поля в процессе измерения коэрцитивной силы направление поля не совпадает с направлением оси легкого намагничивания, то рост H_C связан с увеличением работы намагничивания, то есть работы по переориентации вектора намагниченности кристаллов к направлению трудного намагничивания. Таким кристаллографическим направлением в

случае НП является направление $\langle 110 \rangle$, а в случае ПН – кристаллографические направления $\langle 211 \rangle$ и $\langle 222 \rangle$. При этом увеличение H_c в ПН с ростом степени деформации менее значительно, чем в НП, так как доля кристаллов P_{200} с ориентацией вдоль оси легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$ увеличивается (см. табл. 3.2).

Аналогичный подход к объяснению намагничивания поликристаллического образца путем усреднения данных для монокристаллов ранее был рассмотрен еще Н.А. Акуловым [97]. Однако такого рода расчеты хорошо совпадают с экспериментом только в случае сильных полей, для которых намагничивание происходит за счет вращения векторов намагниченности доменов до совпадения с направлением внешнего поля, а процессы смещения границ доменов практически отсутствуют [48].

Влияние микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей. До сих пор предполагалось, что кристаллиты свободны от упругих деформаций. Известно, что с ростом степени деформации количество и плотность дефектов кристаллического строения в металле увеличивается. При этом увеличиваются также искажения кристаллической решетки, что приводит к возникновению микронапряжений, а зерно измельчается и вытягивается в направлении деформации (рис. 3.23), измельчаются при этом и ОКР. Наличие микронапряжений и измельчение ОКР приводит, как известно, к уширению рентгеновских дифракционных линий. При наличии механических напряжений кроме кристаллографической анизотропии возникает магнитоупругая анизотропия, вызванная дополнительным магнитным взаимодействием атомов в результате искажения решетки при деформации. Механические напряжения могут возникнуть в результате магнитострикции и внутренних микронапряжений в образце [48].

Истинные физические уширения линий и значения коэрцитивной силы H_c в НП и ПН для различных степеней и вида деформации представлены в табл. 3.3.

Поскольку напряжения и размеры зерен вносят, как отмечалось, линейные вклады в величину H_c , то нами был проведен линейный корреляционный анализ связи между значением коэрцитивной силы H_c в НП и ПН и уширением рентгеновских дифракционных линий.

Таблица 3.3.

Значения истинной физической ширины линий β и коэрцитивной силы H_c , измеренные в направлении прокатки (НП) и перпендикулярном ей направлении (ПН) для стали 5кп в различном состоянии

Параметр	Истинная ширина β , рад. $\times 10^3$			
	рулонная сталь	Оболочечный образец		
		до деформации	деформация 8%	деформация 18%
β_{110} НП	0,11	0	0,65	2,32
β_{220} НП	1,42	2,58	1,07	1,42
H_c НП, А/см	3,20	2,90	4,70	6,80
β_{200} ПН	0	0,07	0	1,94
β_{400} ПН	0	0	0	2,97
β_{211} ПН	1,48	1,48	1,47	1,57
β_{222} ПН	1,18	0	0	0
H_c ПН, А/см	3,0	3,9	4,3	5,8

Нами были получены следующие уравнения регрессии:

$$y_1 = 1,63x_1 + 3,14, R_1^2 = 0,96, \quad (3.6)$$

$$y_1 = -1,40x_2 + 6,67, R_2^2 = 0,27, \quad (3.7)$$

$$y_2 = 1,08x_3 + 3,71; R_3^2 = 0,79, \quad (3.8)$$

$$y_2 = 0,70x_4 + 3,73; R_4^2 = 0,78, \quad (3.9)$$

$$y_2 = 20,01x_5 - 25,79; R_5^2 = 0,72, \quad (3.10)$$

$$y_2 = -1,42x_6 + 4,67; R_6^2 = 0,51, \quad (3.11)$$

где через x_1, x_2 обозначены уширения линий семейств $\{110\}, \{220\}$ в НП, а через x_3, x_4, x_5, x_6 , – соответственно $\{200\}, \{400\}, \{211\}, \{222\}$ в ПН; y_1 и y_2 соответствуют H_c в НП и ПН соответственно. Коэффициенты достоверности

аппроксимации достаточно высокие, за исключением корреляционной связи между коэрцитивной силой и шириной линий семейств $\{220\}$ и $\{222\}$.

Считается, что влияние микронапряжений в образце сильнее сказывается на уширении дифракционных линий высших порядков отражения, в то время как измельчение ОКР значительно сказывается на уширении линий низших порядков [69]. Поскольку коэффициент достоверности аппроксимации R достаточно близок к единице для корреляционной связи H_c в НП с уширением дифракционных линий семейства $\{110\}$ (см. соотношение (3.7)), а для корреляционной связи $H_c(\parallel \text{НП})$ с уширением линий $\{220\}$ коэффициент R ближе к нулю, чем к единице (см. соотношение (3.6)), то можно предположить, что в величину $H_c(\parallel \text{НП})$ более значительный вклад в направлении прокатки вносит измельчение ОКР кристаллов семейства $\{110\}$, чем соответствующие остаточные микронапряжения.

Аналогично, в исследованном диапазоне степеней деформации в изменение величины H_c и уширения линий семейств кристаллов $\{200\}$ и $\{400\}$ в ПН практически одинаковые вклады могут вносить как измельчение ОКР соответствующих кристаллов, так и остаточные микронапряжения (см. соотношения (3.8) и (3.9)). На основании того, что R для корреляционной связи уширения линий семейства $\{222\}$ и H_c в ПН относительно мал (см. (3.7)), можно предположить, что изменение величины H_c в ПН в большей мере может быть обусловлено измельчением ОКР семейства $\{111\}$, чем остаточными микронапряжениями в соответствующих кристаллах.

Таким образом, на основании исследований распределения полюсной плотности P_{hkl} и оценивания обусловленного деформацией физического уширения β рентгеновских дифракционных линий в НП и ПН для рулонной стали, трубной заготовки и трубных образцов с деформацией внутренним давлением на 8 % и 18 % в трубных образцах обнаружена преимущественная вытянутость зерен в кольцевом направлении, совпадающем с НП листа (механическая текстура) и установлена линейная корреляция величины

коэрцитивной силы H_c в НП и ПН с полюсной плотностью и уширением соответствующих дифракционных линий с ростом степени деформации.

3.6. Структурная релаксация стали 30ХГСА в технологии штамповарных конструкций

Как упоминалось во введении, высокопрочные стали типа 30ХГСА обладают ограниченной свариваемостью, в первую очередь, из-за возникновения холодных трещин, обусловленных образованием мартенсита, как в сварном шве, так и околошовной зоне [12]. Пластическое деформирование металла в холодном состоянии провоцирует возможность образования слоистых трещин, обусловленных кристаллографической текстурой холоднокатаного металла [13, 14, 20, 101]. В данном разделе представлены результаты исследований, позволивших реализовать технологию изготовления тонкостенных штамповарных баллонов емкостью 4,5 и 5,0 дм³, предназначенных для хранения энергоносителей при давлении 15 МПа, из сталей типа 30ХГСА на основе их структурной релаксации.

Механические свойства металла в условиях поставки отвечали нормативным требованиям (табл. 3.4).

Высокое содержание углерода $\approx 0,3$ % (табл. 2.5) и значительная величина углеродного эквивалента $C_{\text{экв}} = 0,69$ свидетельствовали о склонности данного металла к образованию холодных трещин [102, 103]. Кроме того, высокое содержание кремния в стали (более 1%), способствует, как известно, обезуглероживанию, что также может ухудшить свойства сварного соединения. Структура основного металла представляла собой смесь феррита и бейнита. В приповерхностных сечениях обнаружены обезуглероженные зоны, твердость которых понижена в 1,7 раза по сравнению с твердостью срединных сечений. Глубина таких зон достигала местами величины 200 мкм.

Таблица 3.4.

Механические свойства исследуемой стали 30ХГСА

Марка стали	Состояние материала	Предел прочности	Предел текучести	Относительное удлинение	НВ
		МПа	МПа	%	
30ХГСА ГОСТ 4543	Закалка плюс отпуск	883÷1226	687	10	-
30ХГСА ГОСТ 11268	Отжиг	490÷740	-	20	≤229
Сертификат 41260	Отжиг	620	-	21	-
Металл баллона	Отжиг	595	390	28	≤200

В приповерхностных сечениях листов стали были обнаружены многочисленные микро расслоения, которые могут быть обусловлены наличием текстуры. Известно, что кристаллографические плоскости семейства $\{001\}$ являются основными плоскостями скола в ОЦК металлах и сплавах [104]. Результаты исследования текстуры представлены в табл. 3.5 и на рис. 3.29 и 3.30.

Таблица 3.5.

**Изменение полюсной плотности P_{hkl} в зависимости
от температуры нагрева**

Плоскости, hkl	Исходное состояние	После нагрева, °С		
		240	270	325
001	1,21	1,31	1,07	0,98
112	1,15	1,16	1,15	1,18
111	1,12	1,08	0,93	1,02
013	1,01	1,26	1,28	1,25
011	0,99	0,76	0,7	0,82
123	0,90	0,78	0,86	0,82
Поверхность		Середина листа		

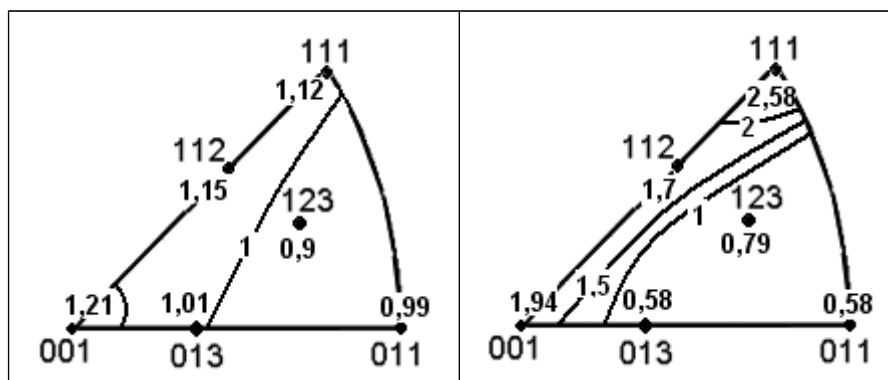


Рис. 3.29. ОПФ исходных листов стали 30ХГСА

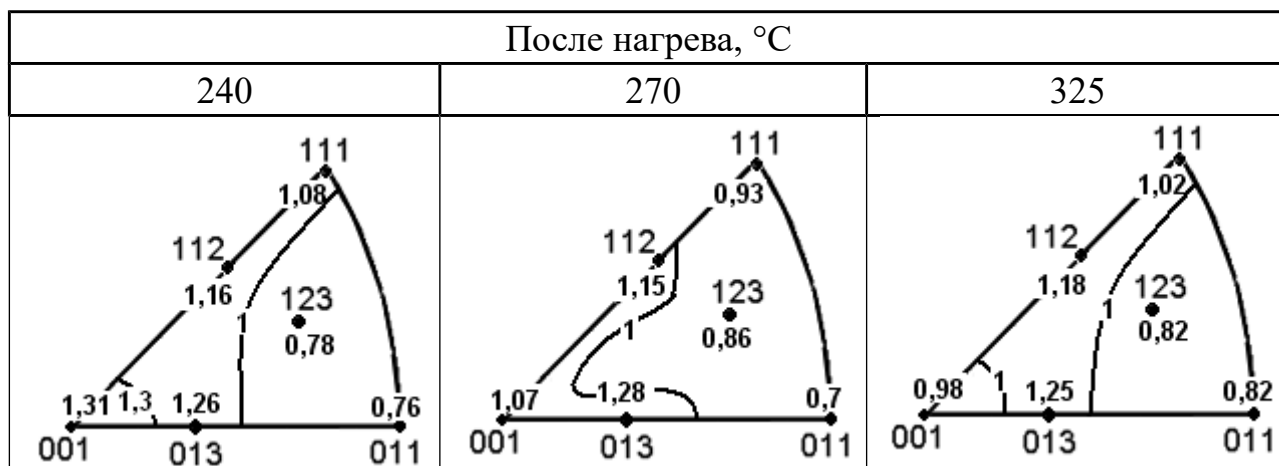


Рис. 3.30. ОПФ листов стали 30ХГСА после нагрева

Типичная текстура прокатки металлов и сплавов с ОЦК–решеткой сформировалась в металле в исходном состоянии. Основной компонент текстуры описывается как $\{001\} \langle 110 \rangle$. Дополнительные компоненты описываются как $\{112\} \langle 110 \rangle + \{111\} \langle 110 \rangle$ [71]. Это означает, что параллельно плоскости прокатки располагаются кристаллографические плоскости семейства $\{001\}$, $\{112\}$ и $\{111\}$ с направлениями $\langle 110 \rangle$, лежащими в этих плоскостях и параллельными направлению прокатки (НП). Интенсивность описанной текстуры увеличивается при приближении к середине толщины листа (табл. 3.5, рис. 3.30). Аналогичная тенденция ранее наблюдалась в листах низколегированных сталей [17, 18, 24, 97]. В тоже время при нагреве листов в ферритной области текстура сначала «обостряется» (при температурах $\approx 240 \div 270^\circ\text{C}$), а затем с увеличением температуры ($\approx 325^\circ\text{C}$) уменьшается (табл. 3.5, рис. 3.30).

Таким образом, кристаллографическая текстура основного металла является одной из основных причин, способствующих расслоению листов в процессе изготовления и дальнейшей эксплуатации обечаек.

В сварных соединениях обечаек баллонов были зафиксированы значения H_c на уровне $13,5 \div 15,5$ А/см при твердости металла HB $3000 \div 4000$ МПа и околошовной зоны HB $2500 \div 4000$ МПа. В то же время в основном металле значение H_c равнялось $9,5 \div 10,5$ А/см при твердости HB $1800 \div 2900$ МПа (табл. 3.6).

Таблица 3.6.

**Влияние термической обработки на коэрцитивную силу (А/см)
металла сварного соединения стали 30ХГСА**

Участок баллона	H_c в состоянии поставки	H_c после сварки	H_c после закалки 880°C , 30 мин, охл. Вод.	H_c после отпуска 680°C , 45 мин, охл. Возд.	H_c после отпуска 570°C , 30 мин, охл. Вод.
Основной металл	$9,5 \div 10,5$	$9,5 \div 10,5$	$26 \div 30$	$7,5 \div 8,5$	$10,5 \div 11,5$
Сварное соединение	-	$13,5 \div 15,5$	$28 \div 30$	$6,5 \div 10,0$	$9,5 \div 10,0$

Установлено, что после сварки металл шва и околошовная зона имеют преимущественно бейнитную структуру. Микротвердость HV_{0,1} составила 2970 МПа и $2790 \div 2870$ МПа в шве и околошовной зоне соответственно.

Слой без углерода обнаружен в сварном шве после закалки с отпуском, также как и в зоне около шва после сварки. Найдено пониженное значение микротвердости металла в таком слое (HV_{0,1} – 1760 МПа). Соотношение значений твердости основного металла и слоя без углерода остается на уровне 1,7, изменяется только их абсолютная величина. Так, после закалки в воде с температуры 880°C металл шва приобретает смешанную структуру бейнита и мартенсита с микротвердостью HV_{0,1} – $3570 \div 3830$ МПа. При этом

обезуглероженный слой со структурой зернистого феррита имеет микротвердость $HV_{0,1} = 2210 \div 2280$ МПа.

Таким образом, эксперименты по формообразованию оболочечных образцов с последующим выполнением продольных швов, показали, что в сварном соединении есть условия для образования холодных трещин. В околошовных зонах могут иметь место также и слоистые трещины, зарождающиеся, как правило, в приповерхностных обезуглероженных слоях.

Для предупреждения указанных выше дефектов требуется принятие мер по структурной релаксации стали для обеспечения оптимальных режимов сварки и термической обработки. Температурный диапазон существования аустенитной фазы был найден по химическому составу стали (табл. 3.4), используя методику, предложенную в [10]. Эти данные хорошо согласуются с результатами определения критических температур A_{C1} и A_{C3} методом дилатометрического анализа (табл. 3.7).

Было установлено, что наиболее благоприятное влияние на структуру сварного соединения оказывает высокий отпуск при температуре 680°C , в течение 45 мин, с последующим охлаждением на воздухе. Результаты определения коэрцитивной силы подтверждают такой вывод (табл. 3.6). Так, значения H_c были понижены до $6,5 \div 10,0$ А/см и $7,5 \div 8,5$ А/см в сварном шве и в основном металле, соответственно, благодаря отпуску при 680°C , который следовал за сваркой каждой обечайки. Структурная релаксация прокатанного металла при указанной выше температуре снимает остаточные напряжения и подавляет текстурный компонент скола $\{001\}$ [104, 105]. Структурная релаксация металла днищ и горловин, полученных глубокой холодной штамповкой, была скорректирована термообработкой, состоящей из закалки и отпуска. Все баллоны партии были обработаны в соответствии с уточненными режимами термообработки. При этом однородность структуры металла цилиндрической стенки, оцениваемая разбросом значений H_c , не превышала 1,0 А/см. Последующие технологические испытания на сплющивание колец, вырезанных из пробных обечаек, а также 100%

магнитопорошковый контроль, не обнаружили ни в шве, ни в околошовной зоне холодных трещин.

Таблица 3.7.

Критические температуры в металле исследованных партий
из стали 30ХГСА

Размеры, образцов, мм	Максимальная температура нагрева, °С	A_{c1} , °С	A_{c3} , °С
2×4×80	1000	780	865
2×4×80	950	770	850
2×4×80	960	755	840
2×7×80	960	770	855
2×7×80	950	795	870

Применение найденной технологии на макете позволило увеличить запас прочности баллона в 2,6 раза. На испытание макет поступил со следующими значениями коэрцитивной силы H_c 11,0÷12,0 А/см для основного металла и 10,5 ÷ 11,5 А/см для сварного соединения. При испытании макет разрушился при давлении 3910 МПа. При этом H_c основного металла, измеренная после разрушения, увеличилась до порогового значения 18,0÷19,0 А/см, соответствующего состоянию предразрушения стали 30ХГСА.

На завершающем этапе изготовления два баллона из партии с исходным значением H_c основного металла – 11,0÷12,0 А/см были испытаны однократной нагрузкой до разрушения.

Максимальные давления, которые выдержали баллоны, составили 3950 и 3980 МПа. При этом один баллон разрушился по основному металлу, а другой – по сварному шву. Разрушения были безосколочными. Максимальные относительные деформации, измеренные после разрушения баллонов, составили 2,3 и 2,2%. Коэрцитивная сила основного металла баллонов, измеренная в кольцевом направлении, оказалась на уровне 18,0÷19,0 А/см. Запас прочности обоих баллонов составил 2,63 и 2,65.

Таким образом, установлено, что компонент скола {001} кристаллографической текстуры прокатки листов стали типа 30ХГСА,

является одной из основных причин расслоения листов в процессе изготовления и дальнейшей эксплуатации обечаек. На основе структурной релаксации реализована технология штампосварных баллонов из сталей типа 30ХГСА. Показано, что контроль коэрцитивной силы на протяжении всей технологической цепочки получения готового изделия является эффективным неразрушающим средством оценки состояния структурной релаксации металла.

Выводы к разделу 3

1. Анизотропия электрохимической коррозии горячекатаных стержней круглого сечения из низкоуглеродистых сталей Ст3кп и 25Г2С в 20 % растворе серной кислоты составила 3...4 %. Максимальным сопротивлением коррозии обладают тангенциальные образцы, вырезанные вдоль оси прутков, а минимальным – радиальные образцы, вырезанные перпендикулярно оси.

2. В сталях с низким содержанием углерода анизотропия коррозии в пределах 3-4 % обусловлена, в основном, кристаллографической текстурой. В сталях со средним и высоким содержанием углерода основной вклад в анизотропию коррозии обусловлен структурной текстурой, в частности, феррито-перлитной полосчатостью.

3. Кристаллографическая текстура образцов стали 09Г2, вырезанных из резервуара, где синтезировался аммиак, неоднородна по сечению стенки резервуара. В приповерхностных слоях сформировалась текстура типа $\{110\} \langle 100 \rangle$, подобная текстуре сдвига в ОЦК – металлах и сплавах. Слоистые коррозионные трещины расположены в срединных слоях стенки, где формируется типичная текстура прокатки ОЦК – металлов и сплавов $\{001\} \langle 110 \rangle + \{111\} \langle 110 - 112 \rangle$. Зарождение коррозионной трещины обусловлено повышенной растворимостью элементов внедрения – в первую очередь, водорода и углерода – в более сильно искаженных кристаллитах текстурного компонента $\{111\} \langle 110 - 112 \rangle$ и образованием метана. Распространение

возникшей трещины облегчено вдоль кристаллографических плоскостей $\{001\}$, которые являются основными плоскостями скола в ОЦК – металлах и сплавах и формируют главный компонент текстуры прокатки стали.

4. При установке с «прокруткой» трубы из стали 15Х5М в торцевой фланец теплообменника для крекинга нефти возникла неоднородная пластическая деформация сдвигом, обусловившая формирование в наружном слое трубы текстуры сдвига $\{110\} \langle 100 \rangle$ и искажение кристаллической решетки в области границы выхода трубы из фланца, что привело к преждевременному локальному коррозионному разрушению трубы теплообменника.

5. В рулонной стали 05кп и изготовленных из нее трубных образцах формируется типичная текстура деформации объемно-центрированных металлов и сплавов, которая может быть описана как $\{001\} \langle 110 \rangle + \{111\} \langle 110 - 112 \rangle$.

6. После деформации оболочечных образцов стали 05кп внутренним давлением на 8 % и 18 % обнаружена преимущественная вытянутость зерен в кольцевом направлении, совпадающем с НП листа (механическая текстура), обострение кристаллографической текстуры, рост уширения рентгеновских дифракционных линий и коэрцитивной силы.

7. Установлены значимые линейные корреляционные связи и найдены линейные уравнения регрессии коэрцитивной силы H_c стали 05кп на полюсную плотность кристаллов, ориентированных в НП и ПН и уширение соответствующих дифракционных линий с ростом степени деформации.

8. Предложена физическая модель анизотропии коэрцитивной силы в стали 05кп. Модель основана на работе перемангничивания кристаллов при наложении внешнего магнитного поля от направления легкого намагничивания $\langle 100 \rangle$ до наложения внешнего поля в направлениях трудного намагничивания $\langle 110 \rangle$, ориентированных по направлению прокатки, и $\langle 222 \rangle$ и $\langle 211 \rangle$, ориентированных в перпендикулярном к НП направлении.

9. В листах стали 30ХГСА в процессе их изготовления формируется типичная текстура прокатки ОЦК – металлов, главный компонент которой $\{001\} \langle 110 \rangle$ является одной из основных причин слоистого хрупкого разрушения при изготовлении из листов трубных оболочек и дальнейшей их эксплуатации, так как плоскости $\{001\}$ являются основными плоскостями скола.

10. Высокий отпуск при 680°C в течение 45 минут приводит к ослаблению в них опасной текстуры $\{001\} \langle 110 \rangle$ и уменьшению внутренних напряжений.

11. Контроль коэрцитивной силы и кристаллографической текстуры является эффективным неразрушающим средством оценки структурного состояния стали и изделий на протяжении всей технологической цепочки получения штампосварных баллонов для хранения энергоносителей из сталей типа 30ХГСА.

ВЫВОДЫ

1. Анизотропия электрохимической коррозии горячекатаных стержней круглого сечения из низкоуглеродистых сталей Ст3кп и 25Г2С в 20 %

растворе серной кислоты составила 3...4 %. Максимальным сопротивлением электрохимической коррозии обладают тангенциальные образцы, а минимальным - радиальные образцы, вырезанные перпендикулярно оси прутков.

2. В сталях с низким содержанием углерода анизотропия коррозии в пределах 3-4 % обусловлена, в основном, кристаллографической текстурой. В сталях со средним и высоким содержанием углерода основной вклад в анизотропию коррозии вносит структурная текстура, в частности, ферритно-перлитная полосчатая структура.

3. Основной причиной анизотропии слоистых хрупких разрушений в листах и трубах из низкоуглеродистых и легированных сталей является компонент текстуры деформации $\{001\}\langle 110 \rangle$ вследствие того, что плоскости $\{001\}$ являются основными плоскостями скола, вдоль которых облегченно распространения хрупких слоистых и коррозионных трещин. Зарождение коррозионных трещин обусловлено повышенной растворимостью элементов внедрения — в первую очередь, водорода и углерода в искаженных кристаллитах текстурного компонента $\{111\}\langle 110 \rangle$ и образованием метана.

4. Неоднородность пластической деформации, возникшей при монтаже трубки из стали 15Х5М в торцевой фланец теплообменника, способствует формированию неоднородной текстуры по толщине трубки, дополнительному искажению кристаллической решетки и ведет к преждевременному локальному коррозионному разрушению теплообменника при крекинге нефти.

5. Для рулонной стали 05кп и изготовленных из нее трубных заготовок и трубных образцов, деформированных внутренним давлением на 8% и 18%, имеет место линейная корреляция между величиной коэрцитивной силы H_c , с одной стороны, и полюсной плотностью и расширением соответствующих дифракционных линий, с другой стороны, с увеличением степени деформации.

6. Рост коэрцитивной силы с деформацией стали 05кп обусловлен увеличением работы перемагничивания кристаллов при наложении внешнего магнитного поля в направлениях трудного намагничивания $\langle 110 \rangle$, ориентированных в направлении прокатки и $\langle 222 \rangle$ и $\langle 211 \rangle$, ориентированных в поперечном направлении, а также ростом микронапряжений и измельчением областей когерентного рассеяния в определенных кристаллографических направлениях.

7. Структурная релаксация прокатанных листов стали 30ХГСА в процессе высокого отпуска при температуре 680°C в течение 45 минут с последующим охлаждением на воздухе снимает остаточные напряжения и подавляет текстурный компонент скола $\{001\}$. Применение найденной технологии позволило увеличить запас прочности баллона в 2,6 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Усов В.В. О дислокационной структуре в различных компонентах текстуры деформированного сплава на основе железа / В.В. Усов // Металлофизика и новейшие технологии. – 1994. – Т.16, №3. – С. 85 – 88.
2. Усов В.В. Фрактальная природа дислокационной структуры низколегированной стали контролируемой прокатки / В.В. Усов, Н.М. Шкатуляк // Известия вузов. Физика. – 2004. – №11. – С.42 – 48.
3. Регель В.Р. Структурно-динамическая гетерогенность –основа физики разрушения твердых тел / В. Р. Регель, А. И. Слуцкер // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т., №1. – С. 86 – 92.
4. Введение в природу разрушения. – URL: <http://rusnauka.narod.ru/lib/phisic/destroy/glava2.htm>
5. Стеклов О.И. Стойкость материалов и конструкций к коррозии под напряжением. / О.И. Стеклов/ – М.: Машиностроение, 1990. – 384 с.
6. Atmosphere, Industrial Waste Gases Corrosion / Corrosion Handbook – Corrosive Agents and Their Interaction with Materials: Handbook, 2nd Edition. / G. Kreysa, M. Schütze (eds.); Vol. 6. – Weinheim: Wiley-VCH, 2006. – 380 p.
7. Рекомендации по проектированию защиты от коррозии строительных металлоконструкций. М.: ЦНИИпроектстальконструкция, 1988.
8. Королев В.П. Экспертное диагностирование коррозионного разрушения при определении остаточного ресурса строительных металлоконструкций в коррозионных средах / В.П. Королев, И.А. Волкова, Е.В. Шелихова // Техническая диагностика и неразрушающий контроль. – 2001. – № 2. – С. 6 – 10.
9. Давыдов Е.А. Некоторые аспекты диагностики слоисто-водородного повреждения нефтехимического оборудования / Е.А. Давыдов, В.П. Дядин, В.В. Кузьмин // Техническая диагностика и неразрушающий контроль. – 2001. – № 2. – С. 11 – 16.
10. Теплообменник. – URL: <http://krit-energo.ru/teploobmennik.htm>

11. Рубан А.Г. Международный опыт обновления газобаллонного парка производителей промышленных газов / А.Г. Рубан // Технические газы. – 2009. – №6 – С. 54-63.
12. ДНАОП 0.00-1.07-94. Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением (с изменениями и дополнениями). – URL: <http://3umf.com/doc/5373/>
13. Баллоны стальные малого и среднего объема для газов на Рр не более 19,6 МПа (200 кгс/см²). – URL: <http://www.pntz.ru/tables/gost949-73.rhtm>
14. Чижиченко В.П. Взрывобезопасность кислородных баллонов /В.П. Чижиченко // Технические газы. – 2009. – №6. – С. 64 – 65.
15. Долинский В.М. Анализ разрушений и возможности контроля состояния металла кислородных баллонов / В.М. Долинский, В.М. Стогний, В.Г. Новик, Д.Г. Ряузов, В.И. Черемская, Г.Я. Безлюдько, Е.И. Елкина, А.И. Ильинский // Техническая диагностика и неразрушающий контроль. – 2001. – №4. – С. 33 – 36.
16. Kulik V.M. Phase and structural transformations in welding and arc treatment of 30KhGSA steel joints / V.M. Kulik, V.G. Vasiliev, G.M. Grigorenko, M.M. Savitsky, L.K. Doroshenko // The Paton Welding Journal. – 2007. – No. 9. – P. 6-11.
17. Усов В.В. Влияние кристаллографической текстуры на анизотропию характеристик разрушения низколегированной стали контролируемой прокатки. /В.В. Усов, В.С. Гиренко, М.Д. Рабкина, А.В. Бернацкий // Физико-химическая механика материалов. - 1993. - Т.29, №2. – С. 47 – 52.
18. Лякишев Н.П. Текстура и особенности разрушения материала труб стали Х70 / Н.П. Лякишев, И.В. Эгиз, В.Ф. Шамрай // Металлы. – 2000. – № 2. – С. 68 – 72.
19. Безлюдько Г.Я. Эксплуатационный контроль усталостного состояния и ресурса металлоконструкции неразрушающим магнитным

(коэрцитиметрическим) методом / Г.Я. Безлюдько // Техническая диагностика и неразрушающий контроль. – 2003. – № 2. – С. 20 – 26.

20. Агинец Р.В. Применение магнитного метода для оценки напряженного состояния стальных конструкций / Р.В. Агинец, Ю.А. Теплинский, А.С. Кузьбожев, Н.П. Богданов // Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Сер. физ.-мат. науки. – 2004, вып. 27, С. 95 – 97.

21. Кулеев В.Г. Особенности зависимости коэрцитивной силы сталей от упругих растягивающих напряжений после пластических деформаций и термообработки / В.Г. Кулеев, Т.П. Царькова // Физика металлов и металловедение. – 2007. – Т. 104, № 5. – С. 479 – 486.

22. Лобанов Л.М. Оценка сварных конструкций магнитным методом (измерение коэрцитивной силы) для прогнозирования индивидуального остаточного ресурса / Л.М. Лобанов, А.Ю. Бондаренко, Ю.К. Бондаренко // Техническая диагностика и неразрушающий контроль. – 2004. – № 1. – С. 3 – 8.

23. Нехотящий В.А. Использование коэрцитивной силы для оценки технического состояния конструкций, работающих под давлением / В.А. Нехотящий, П.С. Юхимец, Г.Я. Безлюдько // Техническая диагностика и неразрушающий контроль. – 2010. – №1. – С. 49-53.

24. Усов В.В. Влияние кристаллографической текстуры на склонность к слоисто-хрупкому разрушению низколегированных малоperlитных сталей / В.В. Усов, Н.М. Шкатуляк, В.С. Гиренко, М.Д. Рабкина [и др.] // Изв. АН СССР. – 1990. – № 1. – С. 120 – 125.

25. Vladimirov L.P. Anisotropy of corrosion properties of alloyed steel. // Fisiko–Khimicheskaya mekhanika materialov. – 1966. – Vol. 2, No. 3. – P. 291 – 294.

26. Vladimirov L.P., Kargina E.I. Anisotropy of corrosion properties of carbon, low–alloyed and high–alloyed steels // Fisiko – Khimicheskaya mekhanika materialov. – 1969. – Vol. 5, No.1. – P. 57–59.

27. Новый справочник химика и технолога. Электродные процессы. Химическая кинетика и диффузия. Коллоидная химия. НПО "Профессионал", 2006. – URL:
http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/08_elektrodnye_protsessy_khimicheskaya_kinetika_i_diffuziya_kolloidnaya_khimiya/5003
28. Малахов А.И. Основы металловедения и теории коррозии. / А.И. Малахов, А.П. Жуков. – М.: Высш. школа, 1987. – 192 с.
29. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости ГОСТ 9.908-85. Межгосударственный стандарт. – URL:
<http://www.docload.ru/Basesdoc/35/35541/index.htm>
30. Партон В. 3. Механика разрушения от теории к практике. – М.: Наука, 1990. – 239 с.
31. Bertolini L. Corrosion of Steel in Concrete: / L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedferri, R. B. Polder. – Weinheim: Willey VHM-Verlag, 2004. – 392 p.
32. Петров Л.Н. Коррозионное разрушение металлов и сплавов / Л.Н. Петров, Н.Г. Сопрунюк. – Киев: Наукова думка, 1991. – 216 с.
33. Родников С.Н. Вопросы металловедения в гальванотехнике и коррозии: Учебное пособие. / С.Н. Родников, В. А. Лихачев, С.В. Шишкина, В.М. Кондратов. – Горький: изд. ГГУ, 1989. – 104 с.
34. Плешивцев В.Г. Анализ влияния скорости коррозии на изменение конструктивной прочности труб тепловых сетей и установление кинетических зависимостей влияния этих изменений на уровень напряжений при рабочих и испытательных давлениях. / В.Г. Плешивцев, Ю.А. Пак, М.В. Глухих, Г.А. Филиппов, О.Н. Чевская, О.В.Ливанова. – URL:
http://www.rosteplo.ru/Tech_stat/stat_shablon.php?id=2071
35. Способы металлографического травления: Справ. изд. Пер.с нем. – М.: Металлургия, 1988. – 400 с.
36. Коттрелл А.Х. Строение металлов и сплавов: Пер. с англ. / А.Х. Коттрелл. – М.: ГНТИ, 1961. – 288 с.

37. Акимов Г. В. Теория и методы исследования коррозии металлов. / Г. В. Акимов. – М.: Изд-во АН СССР, 1945. – 414 с.
38. Хейкер Д.М. Рентгеновская дифрактометрия. / Д.М. Хейкер, Л.С. Зевин. – М.: Физматгиз, 1962. – 534с.
39. Вассерман Г. Текстуры металлических материалов. / Г. Вассерман, И. Гревен. – М.: Металлургия, 1969. – 654 с.
40. Привалов И.И. Аналитическая геометрия / И.И. Привалов. – М.: Наука, 1966. – 272 с.
41. Bunge H.-J. Mathematische Methoden der Texturanalyse. - Berlin: Akademie - Verlag, 1969 - 325 s.
42. Брюханов А.А. Трехмерное представление текстуры холоднокатаной меди / А.А. Брюханов, В.В. Усов, В.Е. Поповкин // Физика металлов и металловедение. – 1981. – Т.52, вып. 2. – С. 337 – 342.
43. Roe R.I. Description of crystallite orientation in polycrystalline materials. General solution to pole figure inversion / R.I. Roe // J Appl. Phys. – 1965. – Vol. 36, No. 6. – P. 2024 – 2031.
44. Wever F. Über die Walzstruktur kubisch kristallisierender Metalle / F. Wever // Zeitschrift für Physik. – 1924 –Bd. 28. – P. – 69 – 90.
45. Русаков А. Рентгенография металлов. / А. Русаков. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.
46. Виглин А.С. Количественная мера текстуры поликристаллического материала / А.С. Виглин // Физика твердого тела. – 1960. – Т.2, вып. 10. – С. 2463 – 2476.
47. Вонсовский С. В. Магнетизм. / С. В. Вонсовский. – М.: Наука., 1984. – 208 с.
48. Преображенский А.А. Магнитные материалы и элементы / Преображенский А.А., Бишард Е.Г. – М.: Высш. шк. – 1986. – 352 с.
49. Измерения коэрцитивной. – URL: <http://hardprom.ru/mesh-trub/i/954/index.htm>

50. Китель К. Физическая теория доменной структуры ферромагнетиков / К. Китель // Успехи физических наук. – 1950. – Т. XLI, вып. 4. – С. 453 – 544.

51. Безлюдько Г.Я. Эксплуатационный контроль усталостного состояния и ресурса металлоконструкции неразрушающим магнитным (коэрцитиметрическим) методом / Г.Я. Безлюдько // Техническая диагностика и неразрушающий контроль. – 2003. – № 2. – С. 20 - 26.

52. Петрова М.К. Оценка степени поврежденности металла неразрушающими методами контроля. – URL: <http://www.misis.ru/Portals/38/Petrova.pdf>

53. Мужичкий В.Ф. Магнитный (коэрцитиметрический) метод как наиболее действенный путь повышения надежности традиционной экспертизы состояния и ресурса металлоконструкций / В.Ф. Мужичкий, Б.Е. Попов, Г.Я. Безлюдько. – URL: http://www.ndt-russia.ru/thesis_2006/4_13.doc

54. Прохоров А.В. Магнитный контроль (по коэрцитивной силе) уровня накопленных усталостных повреждений при циклических нагрузках в сварных соединениях сталей 09Г2С и в Ст3сп. – URL: www.ogbus.ru/authors/Prokhorov/prokh1.pdf

55. Иванов А.М. Прочность и коэрцитивная сила конструкционной стали, подвергнутой равноканальному угловому прессованию / А.М. Иванов, А.М. Горохов, Н.Д. Петрова, Е.С. Лукин. – URL: <http://www.imach.uran.ru/conf/rkd/doklad/n201.doc>

56. Горкунов Э.С., Задворкин С.М., Шершнева Л.С. Оценка внутренних напряжений в трубной стали контролируемой прокатки группы прочности Х70 / Э.С. Горкунов, С.М. Задворкин, Л.С. Шершнева. – URL: <http://book.uraic.ru/project/conf/txt/008/2009/dok/175-24.04.09.doc>.

57. Корзунин Г.С. Современное состояние контроля некоторых магнитных характеристик анизотропной электротехнической стали (обзор) / Г. С. Корзунин // Дефектоскопия. – 2005. – №10. – С. 23 – 57.

58. Шкатуляк Н.М. Про роль кристалографічної текстури в анізотропії корозії гарячetyгнутих прутків з вуглецевої сталі / Н.М. Шкатуляк, О.М. Ткачук // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2012. – № 2. – С. 31 – 38; Skatulyak N.M. A role played by the crystallographic texture in the process of corrosion of hot-rolled rods made of carbon steel / N.M. Skatulyak, E.N. Tkachuk // Materials Science. – 2012, Vol. 48, No. 2, P. 153 – 161.

59. Усов В.В. Текстура и разрушение стали в агрессивной среде / В.В. Усов, Н.М. Шкатуляк, Е.Н. Ткачук. – Тез. докл. IV-й Евразийск. научн.-практ. конф. «Прочность неоднородных структур» ПРОСТ 2008, 8-10 апр. 2008 г., Москва, МИСиС, С. 43.

60. Шкатуляк Н.М. Коррозионное разрушение и текстура стали трубы теплообменника / Н.М. Шкатуляк, Е.Н. Ткачук. – Тез. докл.V Российской научно-технической конференции «Ресурс и диагностика материалов и конструкций» 25-28 апр.2011г., Екатеринбург, Россия. – URL: <http://www.imach.uran.ru/conf/mmp/mp13.htm>

61. Усов В.В. Структурная релаксация стали 30ХГСА в технологии штамповварных конструкций / В.В. Усов, Н.М. Шкатуляк, М.Д. Рабкина, В.А. Нехотящий, Е.Н. Ткачук // Металлофизика и новейшие технологии. – 2010. – Т.32, №2. – С. 247 – 254.

62. Безлюдько Г. Я. Практика оценки состояния сварных швов по измерениям магнитной характеристики - коэрцитивной силы металла / Г. Я. Безлюдько // техническая диагностика и неразрушающий контроль. – 2004. – №1. – С. 20 – 22.

63. Шкатуляк Н.М. Вплив текстури на руйнування труби із сталі 20 / Н.М. Шкатуляк, О.М. Ткачук // Вісник Львів. ун-ту, Серія фізична. – 2010, вип. 45. – С. 226 – 231.

64. Усов В.В. Текстура и коэрцитивная сила при деформации и разрушении трубопровода из стали 20 / В.В. Усов, Н.М. Шкатуляк, Е.Н. Ткачук. – Тез. докл. 6-ой науч. техн. конф. «Механика микронеоднородных

материалов и разрушение», 24-28 мая 2010 г. Екатеринбург, Россия. – URL: <http://www.imach.uran.ru/conf/mmp/mp13.htm>

65. Шкатуляк Н.М. Влияние внутреннего циклического давления на текстуру и разрушение трубы из низколегированной стали / Н.М. Шкатуляк, О.М. Ткачук // Физика и техника высоких давлений. – 2012. – № 1. – С. 107 – 112.

66. Лобанов Л.М. Анизотропия коэрцитивной силы и текстура деформируемой стали / Л.М. Лобанов, В.А. Нехотящий, М.Д. Рабкина, В.В. Усов, Н.М., Шкатуляк, Е.Н. Ткачук // Деформация и разрушение материалов. – 2010. – №:10 – С. 19-24.

67. Вашуль Х. Практическая металлография. Методы изготовления образцов. Пер. с нем. / Х. Вашуль. – М.: Металлургия, 1988. – 320 с.

68. Золоторевский В.С. Механические свойства металлов / В.С. Золоторевский. – М.: Металлургия, 1983. – 352 с.

69. Горелик С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. – М.: Металлургия, 1970. – 366 с.

70. Вишняков Я.Д. Теория образования текстур в металлах и сплавах / Я.Д. Вишняков, А.А. Бабарэко, С.А. Владимиров, И.В. Эгиз. – М.: Наука, 1979. – 343 с.

71. Бородкина М.М. Рентгенографический анализ текстуры в металлах и сплавах / М.М. Бородкина, Э.Н. Спектор. – М.: Металлургия, 1982. – 272 с.

72. Skrotzki W. Deformation and Recrystallization Textures in Iron Aluminides / W. Skrotzki, R. Tamm, K. Kegler, C.-G. Oertel // Proceedings of the International Conference on Microstructure and Texture in Steels and Other Materials. – 2008, February 5–7, Jamshedpur, India, P. 379-390.

73. Onuki Y., Okayasu K, Fukutomi H. Formation of {001} Fiber Texture in Fe-3 mass. % Si Alloy during Uniaxial Compression Deformation at Elevated Temperatures / Y. Onuki, K. Okayasu, H. Fukutomi // ISIJ International. 2011. – Vol. 51, No. 9. – P. 1564–1565.

74. Zelin M. Microstructure evolution in pearlitic steels during wire drawing / M. Zelin // *Acta Materialia*. – 2002. – Vol. 50. – P. 4431–4447.
75. Йех Я. Термическая обработка стали. Справочник. Пер. с чешск. / Я. Йех. – М.: Металлургия, 1979. – 264 с.
76. Болховитинов Н.Ф. Атлас макро- и микроструктур металлов и сплавов / Н.Ф. Болховитинов, Е.Н. Болховитинова. – М.: Машгиз, 1959. – 88 с.
77. Микроструктуры сталей и сплавов. – URL: http://www.microstructure.ru/ruqview1/forshura_4184.aspx?page=3
78. Electrochemical investigation on the corrosion properties of new classes of light weight steels. – URL: <http://www-brs.ub.ruhr-uni-bochum.de/netahtml/HSS/Diss/LillKirstenAgnes/diss.pdf>
79. Baranov D.A. The Effect of Rolling on the Corrosion Resistance of High-Strength Cast Iron / D.A. Baranov, M.A. Lunichkina, A. I. Nesterova // *Protection of metals*. – 2003. – Vol. 39, No. 4. – P. 377-380.
80. Баранов Д.А. Влияние прокатки на сопротивление коррозии высокопрочного чугуна / Д.А. Баранов, М.А. Линичкина, А.И. Нестерова // *Защита металлов*. – 2003. – Т. 39, № 4. – С. 420-423.
81. Hu H. Texture of metals / H. Hu // *Texture*. – 1974. – Vol. 1. – P. 233-258; Baczynski J. Torsion textures produced by deformation and by dynamic recrystallization in α -iron and two if steels / J. Baczynski. – A Thesis Submitted to the Faculty of Graduate Studies and Research in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy. – Montreal: McGill University, 1996. – 208 p.
82. Усов В.В. Развитие слоистых водородных трещин в конструкционной стали / В.В. Усов, Н.М. Шкатуляк // *Деформация и разрушение материалов*. – 2006. – №11. – С. 36–40.
83. Потемкин В.К. Контролируемая прокатка: Термомеханическая обработка листов / В.К. Потемкин, В.А. Пешков // *Итоги науки и техники*. – ВИНТИ. – 1986. – Т. 14. – С. 3 – 35.

84. Гольдшмидт Х. Дж. Фазы внедрения. – Пер. с англ.: в 2-х ч. / Х. Дж. Гольдшмидт– М.: Мир, 1971: вып. 2. – 464 с.
85. Kotrechko S. Nucleation of micro-cracks for polycrystalline metal with anisotropy: micro-stress evaluation / S. Kotrechko, V. Dnieprenko // Theoretical and Applied Fracture Mechanics. – 2003. – Vol. 40, No. 3. – P. 271 – 277.
86. Трефилов В.И. Структура, текстура и механические свойства деформированных сплавов молибдена / В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, Р.К. Иващенко и др.; Под общ. ред. В.И. Трефилова. – Киев: Наук. думка, 1983. – 232 с.
87. Барретт Ч.С. Структура металлов. Пер. с англ.: в 2-х ч. / Ч.С. Баррет, Т.Б. Массальский. – М.: Металлургия, 1984: ч.2. – 344 с.
88. Аварии: причины и следствия - Взрыв на магистральном газопроводе "Уренгой-Помары-Ужгород" в Киевской области. – URL: http://sio.su/down_021_3_def.aspx
89. На газопроводе Уренгой-Помары-Ужгород произошла авария. – URL: <http://www.bagnet.org/news/summaries/ukraine/2010-08-03/58147>
90. Усов В.В. Фрактальна природа крихких зламів металу / В.В. Усов, Н.М. Шкатуляк // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2005. – №1. – С. 58 – 63.
91. Усов В.В. Текстура и коэрцитивная сила при деформации и разрушении трубопровода из стали 20 / В.В. Усов, Н.М. Шкатуляк, Е.Н. Ткачук. – Тез. докл. 6-ой науч. техн. конф. «Механика микронеоднородных материалов и разрушение», 24-28 мая 2010 г. Екатеринбург, Россия. – URL: <http://www.imach.uran.ru/conf/mmp/mp13.htm>
92. Лобанов Л.М. Влияние деформации на магнитные свойства и текстуру конструкционной стали / Л.М. Лобанов, М.Д. Рабкина, В.А. Нехотящий, Усов В.В., Н.М. Шкатуляк, Е.Н. Ткачук. – Тез докл. Междунар. науч.-практ. конф. «Прочность неоднородных структур» ПРОСТ 2010, Москва, 20-22 апреля 2010 г., С. 20.

93. Кондорский Е.И. К тридцатилетию советской физики. Работы учёных СССР по ферромагнетизму / Е. И. Кондорский // Успехи физических наук. – 1947. – Т. XXXIII, вып. 2. – С. 194-217.
94. Христенко И.М. Влияние пластической деформации на коэрцитивную силу малоуглеродистой стали / И.М. Христенко, В.В. Кривова // Дефектоскопия. – 1984. – № 6. – С. 90 – 92.
95. Усов В.В. Неоднородность текстуры при контролируемой прокатке толстолистовой стали 09Г2С / В.В. Усов, Н.М. Шкатуляк, А.Л. Дугарь. – Бернштейновские чтения по термической обработке, Тез. докл., 27-29 октября 1999. – Москва: МИСиС. – С. 31.
96. Chikazumi S. Physics of Magnetism. / S. Chikazumi. – Oxford University Press, USA. – 2 edition, 2009. – 669 p.
97. Акулов Н.С. Ферромагнетизм. / Н.С. Акулов. – М.-Л.: ГИТТЛ, 1939. – 188 с
98. Мишин Д.Д. Магнитные материалы: Учеб. Пособие. / Д.Д. Мишин. – М.: Высш. школа, 1981. – 335 с.
99. Тимофеев И.А. Инновационная теория процесса намагничивания и перемагничивания ферромагнетика // Современные наукоемкие технологии. – 2005. – № 11 – С. 84-86
100. Киттель К. Физическая теория доменной структуры ферромагнетиков / К. Киттель // Успехи физических наук. – 1950. – Т. XLI, вып. 4. – С. 453 – 544.
101. Usov V.V. Effect of the crystallographic texture on the anisotropy of fracture characteristics of control-rolled low-alloy steel / V.V. Usov, V. S. Girenko M. D. Rabkina, A. V. Bernatskii and N. M. Shkatulyak // Materials Science. – 1993. – Vol. 29, No. 2. – P. 146-150.
102. Бернштейн М.Л. Атлас дефектов стали. Пер. с нем. М. / М.Л. Бернштейн. – Металлургия. – 1979, 188 с.
103. Макаров Э.Л. Холодные трещины при сварке легированных сталей / Э.Л. Макаров. – М.: Машиностроение, 1981. – 247.

104. Барретт Ч.С. Структура металлов / Ч.С. Барретт. – М.: Металлургиздат, 1948. – 678 с.

105. Barrett C.S. Structure of metals / C.S. Barrett. – New York, London: McGraw-Hill Book Company Inc., 1943. – 567.