

P O L S K A A K A D E M I A N A U K

INSTYTUT CHEMII FIZYCZNEJ

Jolanta Gust

PORÓWNANIE PRZEBIEGU KOROZJI WZEROWEJ I NAPRĘŻENIOWEJ
STALI CHROMONIKLOWEJ TYPU 18/8 W ROZTWORZE CHLORKU MAGNEZU

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem
Prof. dr Zuzanny Szklarskiej-Śmiałowskiej
w Zakładzie Elektrochemii i Korozji

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.157/77



70000000011982

W A R S Z A W A 1 9 7 7

<http://rcin.org.pl>



B 157 / 77

Chciałabym wyrazić swoją serdeczną wdzięczność
Pani Profesor dr ZUZANNIE SZKLARSKIEJ-ŚMIAŁOWSKIEJ
za zwrócenie mi uwagi na wiele interesujących pro-
blemów dotyczących zagadnień korozyjnych oraz
za opiekę i pomoc w czasie wykonywania niniejszej
pracy

Panu TADEUSZOWI KOWALSKIEMU bardzo dziękuję
za pomoc w pracach laboratoryjnych

Wszystkim KOLEŻANKOM I KOLEGOM z Zakładu Elek-
trochemii i Korozji Instytutu Chemii Fizycznej PAN
składam podziękowania za cenne uwagi dotyczące
problemów poruszanych w tej pracy

SPIS TREŚCI

	Strona
WSTĘP	1
I. PRZEGLĄD LITERATURY	3
1. Wpływ składu stali na jej skłonność do korozji wżerowej i korozji naprężeniowej	3
2. Wpływ czynników zewnętrznych na korozję wżerową i korozję naprężeniową	10
2.1. Wpływ środowiska agresywnego	10
2.2. Wpływ pH roztworu	13
2.3. Wpływ zawartości tlenu w roztworze	15
2.4. Wpływ temperatury roztworu	18
3. Charakterystyczne potencjały korozji wżerowej i korozji naprężeniowej	22
4. Wpływ naprężeń na proces korozji naprężeniowej	24
4.1. Wpływ naprężeń na czas do zerwania	24
4.2. Naprężenia krytyczne	25
5. Miejsca zarodkowania wżerów i szczelin	27
6. Okres indukcji i okres rozwoju korozji wżerowej i korozji naprężeniowej	29
7. Warunki panujące wewnątrz wżerów i szczelin	33
8. Teorie korozji wżerowej	35
9. Teorie korozji naprężeniowej	39
10. Istniejące poglądy na temat związku korozji wżerowej i korozji naprężeniowej	43
11. Podobieństwa i różnice korozji wżerowej i korozji naprężeniowej	48

II. CEL PRACY	50
III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	51
1. Materiały i metodyka badań korozji wżerowej i korozji naprężeniowej	51
1.1. Materiał do badań korozji wżerowej i korozji naprężeniowej	51
1.1.1. Próbki	53
1.2. Środowisko korozyjne	54
1.3. Aparatura	55
1.4. Sposób prowadzenia pomiarów korozji wżerowej i korozji naprężeniowej	57
1.5. Obserwacje mikroskopowe	59
1.6. Wyznaczanie błędów	59
2. Przebieg anodowych krzywych polaryzacji badanej stali w roztworach $MgCl_2$	60
2.1. Badania mikroskopowe próbek po polaryzacji anodowej w roztworach $MgCl_2$	62
3. Badanie korozji wżerowej na nienaprzężonych próbkach	65
3.1. Wpływ potencjału stali na przebieg zależności gęstości prądu od czasu	66
3.2. Zależność okresu indukcji tworzenia wżerów od potencjału	67
3.2.1. Określenie potencjałów zarodkowania wżerów	68
3.3. Badania mikroskopowe nienaprzężonych próbek po korozji w roztworach $MgCl_2$	69
3.4. Zakresy potencjałów, przy których występuje korozja wżerowa na nienaprzężonych próbkach	72

3.5. Wpływ stężenia i temperatury roztworu MgCl ₂ na proces korozji wżerowej	74
4. Badanie korozji naprężeniowej i korozji wżerowej na naprężonych próbkach	76
4.1. Pomiar wydluzenia próbek w funkcji czasu przy stałym obciążeniu i sta- łym potencjale	77
4.2. Zależność okresu indukcji tworzenia szczelin i czasu do zerwania próbek od potencjału	77
4.3. Wpływ potencjału stali na przebieg zależności gęstości prądu od czasu	79
4.4. Wpływ wielkości naprężeń na proces korozji naprężeniowej	80
4.5. Wpływ stężenia i temperatury roztworu MgCl ₂ na proces korozji naprężeniowej	81
4.6. Badania mikroskopowe próbek zerwanych w roztworach MgCl ₂	83
IV. DYSKUSJA WYNIKÓW	88
V. PODSUMOWANIE WYNIKÓW	102
VI. WNIOSKI	108
VII. SPIS LITERATURY	110
VIII. RYSUNKI	121
IX. FOTOGRAFIE	178

Spis symboli używanych w niniejszej pracy

- KW - korozja wżerowa
- KN - korozja naprężeniowa
- KS - korozja szczelinowa
- KO - korozja ogólna
- E - potencjał
- E_H - potencjał w skali elektrody wodorowej
- E_{SCE} - potencjał w skali nasyconej elektrody kalomelowej
- E_{kor} - potencjał korozyjny
- E_{np} - potencjał zarodkowania wżerów na nienaprężonych próbkach
- $E_{np/\sigma}$ - potencjał zarodkowania wżerów na naprężonych próbkach
- E_{cp} - krytyczny potencjał korozji wżerowej
- E_{KN} - krytyczny potencjał korozji naprężeniowej
- E_{og} - potencjał, przy którym pojawia się korozja ogólna na nienaprężonych próbkach
- $E_{og/\sigma}$ - potencjał, przy którym pojawia się korozja ogólna na naprężonych próbkach
- i - gęstość prądu
- $i_{t_{iW}}$ - gęstość prądu płynącego na nienaprężonych próbkach w czasie odgraniczającym okres indukcji od okresu rozwoju wżerów
- $i_{t_{pr}}$ - gęstość prądu płynącego na naprężonych próbkach w czasie odgraniczającym okres indukcji od okresu rozwoju wżerów
- σ - naprężenie

- $R_{0,2}$ - granica plastyczności
- R_m - granica wytrzymałości na rozciąganie
- Δl - wydłużenie próbki
- t_{iW} - okres indukcji tworzenia wżerów na nienaprzężonych próbkach
- t_{pr} - okres indukcji tworzenia wżerów na naprzężonych próbkach
- t_{iN} - okres indukcji tworzenia szczelin
- T_f - czas do zerwania próbek
- t - temperatura w $^{\circ}C$
- t - czas

WSTĘP

Korozja wżerowa /KW/ i naprężeniowa /KN/ należą obok korozji szczelinowej /KS/ do głównych rodzajów korozji lokalnej.

Wszystkie te rodzaje zniszczeń mają miejsce na metalach w stanie pasywnym. Środowiskiem wywołującym wymienione trzy rodzaje korozji lokalnej są roztwory chlorków, jednak KS i KN występują także w innych środowiskach.

W odróżnieniu od KW i KS, do wystąpienia korozji naprężeniowej oprócz środowiska agresywnego potrzebna jest dodatkowo jednoczesna obecność naprężeń rozciągających.

Między wymienionymi rodzajami korozji lokalnej występuje wiele podobieństw ale występują również różnice. Porównanie KW i KS przeprowadzone jest w pracach /1-3/. Porównanie wszystkich trzech rodzajów korozji lokalnej zawiera praca /4/.

Niektórzy badacze /5,6/ sądzą, że KW jest specyficzną formą korozji szczelinowej, inni /7/ uważają KN za szczególny przypadek korozji wżerowej.

Porównywanie i badanie wzajemnych zależności pomiędzy KW i KN jest utrudnione, ponieważ KW występuje już w temperaturze pokojowej, podczas gdy KN w warunkach laboratoryjnych obserwuje się na ogół dopiero w temperaturach powyżej

100°C. Pierwszy z wymienionych rodzajów korozji zachodzi najczęściej w rozcieńczonych roztworach chlorków a drugi - w stężonych.

Chociaż w literaturze można spotkać pogląd, że istnieje związek pomiędzy powstawaniem wżerów i pęknięć korozyjnych*, nie został on jednak dotychczas doświadczalnie potwierdzony.

* W dalszej części pracy używany jest termin - szczelina korozyjna; jest on nazwą równoznaczną z pęknięciem lub rysą korozyjną, powstałą w wyniku KN.

I. PRZEGLĄD LITERATURY

1. Wpływ składu stali na jej skłonność do korozji wżerowej i korozji naprężeniowej

Duży wpływ na odporność stali na KW i KN ma ich skład.

W przypadku KW bada się zwykle wpływ dodatków stopowych na wartość potencjału przebicia. Składnik stopowy zwiększa odporność stali na powstawanie wżerów wówczas, gdy przesuwając potencjał przebicia w stronę potencjałów dodatnich.

W przypadku KN bada się najczęściej wpływ składników stopowych na długość czasu do zerwania próbek. Im czas ten staje się dłuższy, tym bardziej korzystne jest działanie danego pierwiastka.

Molibden

Mo jest pierwiastkiem co do którego wszyscy są zgodni, że działa korzystnie na przebieg KW, natomiast zdania są podzielone co do jego wpływu na KN.

Dodatek 2-3% Mo do stali zwiększa jej odporność na KW, przesuwając potencjał tych stali w kierunku dodatnich wartości /8-13/.

Szkodliwy wpływ kilku % Mo na odporność stali na KN stwierdzony był przez wielu badaczy /14-19/.

Niektórzy jednak jak Herbsleb i Ternes /20/ stwierdzili, że przy wzroście zawartości Mo z 2 do 4% w stali 18Cr-9Ni wzrasta odporność stali na pękanie we wrzącym 42% roztworze $MgCl_2$.

Również Edstrom /21/ wykazał korzystny wpływ Mo na KN stali w wodzie w wysokich temperaturach.

Loginow i Bates /22/ stwierdzili szkodliwe działanie Mo na pękanie stali walcowanej na zimno przy zawartości w niej powyżej 0,015% Mo.

Podobnie Kowaka i Fujikawa /23/ badając wpływ Mo na KN austenitycznej stali nierdzewnej we wrzącym w temperaturze 154°C roztworze $MgCl_2$, znaleźli, że wrażliwość stali na pękanie jest niska, gdy ilość Mo jest mniejsza niż 0,01%. Dodatek 0,02% Mo już znacznie zmniejsza odporność na KN.

Według Okady i innych /24/ dodatek Mo do austenitycznej stali nierdzewnej wpływa na charakter pękania próbek, a mianowicie ze wzrostem zawartości Mo od 1 do 4% w stali 16Cr-15Ni zwiększała się tendencja przejścia od trans- do międzykrystalicznego pękania stali.

Chrom

Cr podobnie jak Mo zwiększa odporność stali na KW przesuwając potencjał przebicia w stronę dodatnich wartości /8,9, 13,25-27/.

Według Forchamera i Engella /13/ zwiększenie zawartości Cr w stali 18Cr-8Ni do 30% prowadzi do przesunięcia potencjału przebicia o 900 mV w dodatnim kierunku w 3% roztworze NaCl.

Z prac /9,25,26/ wynika, że przy dostatecznie wysokim stężeniu Cr w stopie Fe-Cr, w wodnych roztworach zawierających chlorki nie zachodzi tworzenie wżerów. To graniczne stężenie Cr, powyżej którego nie zachodzi pękanie wynosi 29% według Steigerwalda /9/, 30-35% według Kołotyrykina i innych /25/ i 57,8% według Horvatha i Uhliga /26/.

W literaturze istnieją sprzeczne dane dotyczące wpływu Cr na odporność stopów na pękanie korozyjne.

Według Douglassa i innych /28/ Cr wpływa ujemnie na odporność stali austenitycznej na KN. Autor jest zdania, że Cr obniża energię błędu ułożenia austenitu i przyczynia się do zmiany układu dyslokacji z komórkowego na równoległy.

Z prac /14,17/ wynika, że podwyższenie zawartości Cr w stopach niklowych powyżej 20% wpływa ujemnie na odporność stopu na pękanie.

Istnieją jednak dane o dodatnim wpływie chromu /29-31/. Z danych tych wynika, że najbardziej odporne na pękanie są stale austenityczne o zawartości powyżej 20% Cr.

Według Staehle'go i innych /32/ maksimum odporności na KN stopów Fe-Cr-Ni występuje przy zawartości chromu 10-15%.

Nikiel

Ni tak jak dwa poprzednie pierwiastki wpływa dodatnio na odporność stali na KW /13,25-27,33/; wpływ ten jest jednak słabszy.

Zwiększenie zawartości Ni w austenitycznych stalach nierdzewnych podwyższa także ich odporność na KN /29,34,35/.

Copson /36,37/ wykazał, że stopy Fe-Cr-Ni zawierające 18-25% Cr są całkowicie odporne na KN w roztworze $MgCl_2$ wrzącym w temperaturze $154^{\circ}C$, gdy zawartość Ni jest większa niż 45-50%. Według autora minimum odporności stali Fe-18Cr-Ni otrzymuje się w tych warunkach przy zawartości 8% Ni.

Denhard /29/ stwierdził natomiast, że przy zawartości w stali Fe-18Cr-Ni nawet 50% Ni nie uzyskuje się całkowitej odporności na KN, chociaż bardzo skraca się czas do zerwania

próbek.

Staeble i inni /32/ uważają, że maksimum wrażliwości stali Fe-Cr-Ni na KN we wrzącym roztworze $MgCl_2$ występuje przy zawartości 5-15% Ni.

Z badań Rjabczenkowa i Gierasimowa /35/ wynika, że zawartość Ni 20-45% w stalach Fe-Cr-Ni znacznie podwyższa odporność stali na KN w roztworze $MgCl_2$ wrzącym w temperaturze $154^{\circ}C$.

Według Swanna /38/ zwiększenie zawartości Ni w stalach austenitycznych wywołuje znaczny wpływ na układ dyslokacji podwyższając energię błędu ułożenia. Zmienia się wtedy układ dyslokacji z równoległego na komórkowy i rodzaj pęknięcia z trans- na międzykrystaliczny.

Mangan

Według Forchammera i Engella /13/ Mn wpływa dodatnio na odporność stali 18Cr-8Ni na KW w 3% roztworze NaCl.

Z pracy Shamsa i innych /33/ wynika natomiast, że ze wzrostem zawartości Mn w stali 17,2Cr-5,3Ni-Mn od 0,3 do 5,6 , 9,8 i 13,9% zmniejsza się odporność tej stali na KW w roztworze $0,1N H_2SO_4 + 0,9N Na_2SO_4 + 5 \cdot 10^{-1}M NaCl$.

Istnieją dane o braku wpływu Mn na odporność austenitycznych stali nierdzewnych 18Cr-8Ni i 16Cr-20Ni na pękanie korozyjne /40,41/.

Denhard /29/ stwierdził, że wprowadzenie 4,92% Mn do stali 18Cr-12Ni przyspiesza proces KN, natomiast wprowadzenie mniejszych ilości Mn /0,1-1,69/ wpływa nieznacznie na odporność stali na pękanie.

Z badań Rjabczenkowa i Gierasimowa /35/ wynika, że Mn

ujemnie wpływa na odporność wysokoniklowych stali na KN.

Tytan

Dane dotyczące wpływu Ti na KW są sprzeczne.

Według autorów pracy /42/ przy podwyższeniu zawartości Ti w stali 18Cr-12Ni-2Mo-Ti obniża się potencjał przebiccia tej stali. Istnieją jednak dane /12/, wskazujące na zwiększenie odporności stali 18Cr-2Mo na KW po dodaniu do niej 1% Ti.

Dodatek Ti do stali austenitycznej powoduje zmniejszenie odporności tej stali na KW /14,15,28,40/.

Ti dodawany jest do stali austenitycznej w celu związania C i zwiększenia odporności na korozję międzykrystaliczną.

Krzem

Z danych /43-45/ wynika, że dodatek Si do stali austenitycznej zwiększa jej odporność na KW.

Zwiększenie zawartości Si w stalach do kilku % znacznie zwiększa odporność na KN we wrzących, stężonych roztworach $MgCl_2$ /18,29,46,47/.

Inne pierwiastki

Tomaszow i inni /48/ badali wpływ różnych dodatków stopowych na KW stali 18Cr-14Ni w 0,5N roztworze $FeCl_3$. Stwierdzili oni, że Nb, Ta, Ti i Ce obniżają odporność stali na KW, natomiast Mo, V, Si i Re - zwiększają. W badanych warunkach stale z dodatkami 5% Mo, V i Si lub 2,5% Re były odporne na KW. Dodatki te utrudniają zarodkowanie wżerów i przyczyniają się do ich repasywacji. Według autorów zmniejszenie skłonności do zarodkowania wżerów spowodowane jest wzrostem

odporności warstwy pasywnej na skutek zwiększenia w niej zawartości dodatków stopowych. Wzrost skłonności stali do KW po dodaniu do niej Nb, Ta, Ti i Ce jest spowodowany zwiększeniem w niej ilości niemetalicznych wtrąceń.

Z pracy /49/ wynika, że zmniejszenie zawartości C wywołuje obniżenie skłonności stali do KW.

Staehele i inni /32/ badali wpływ szeregu pierwiastków dodanych do stali 20Cr-15Ni na jej KN we wrzącym roztworze $MgCl_2$. Stwierdzili oni, że platynowce /Pt, Ir, Os, Rh, Ru, Rd/, pierwiastki V grupy - N, P, As, Sb i Bi oraz Mo wpływają niekorzystnie na odporność badanej stali na KN. Korzystny natomiast wpływ miały dodatki Al, Be, C i Si. Dodawane były one w ilościach 0,1-2,0% a C - 0,05-0,2%.

Kowaka i Fujikawa /23/ badali wpływ dodatków P, N, Mo, C i As na KN stali austenitycznych we wrzącym roztworze $MgCl_2$. Stwierdzili oni, że szkodliwy wpływ P w stali staje się mniej wyraźny gdy maleje zawartość N. Wrażliwość stali na KN zwiększa się ze wzrostem ilości As i Mo gdy stal nierdzewna zawiera niedużą ilość P. Przy niedużej zawartości P /0,014%/ ewentualny dodatni wpływ As i Mo jest maskowany ujemnym wpływem P. Stal nierdzewna 18Cr-10Ni staje się odporna na KN przy zawartości 0,15% C. Przy zawartości 0,10% C - korzystny wpływ węgla jest znacznie mniejszy.

Montuelle i Da Cunha Belo /50/ prowadzili badania wpływu wielu dodatków stopowych do bardzo czystej stali austenitycznej. Stwierdzili oni, że C nie ma wpływu na KN badanej stali. Dodanie Mn do czystych stopów 18Cr-14Ni nie miało wpływu na KN, natomiast równoczesna obecność Mn i N jest niekorzystna. Szkodliwe stężenie N jest tym mniejsze, im większe jest stę-

żenie Mn. Dodatek 0,5-2% Mo do czystych stali 18Cr-14Ni powoduje pojawienie się skłonności do KN. Szczególnie niekorzystne jest jednoczesne dodanie Mo i Mn lub Mo i N. Według autorów połączone działanie składników metalicznych /Mn, Co, Mo, Ti/ jest bardziej niekorzystne niż działanie składników niemetalicznych /C, N, P/.

Według prac /15,46/ podwyższenie zawartości C w czysto austenitycznej stali Cr-Ni do około 0,1-0,2% zwiększa jej odporność na KN we wrzących, stężonych roztworach chlorków.

Z innych badań /29/ wynika, że odporność stali Cr-Ni na KN nie zmienia się ze zmianą zawartości C w zakresie 0,005%-0,110%.

Uhlig i White /46/ stwierdzili, że czas do zerwania próbek ze stali 18Cr-8Ni zwiększa się przy jednoczesnym obniżeniu zawartości N i C.

Z danych /15,51,52/ wynika, że dodatki azotu do stali 18Cr-8Ni ujemnie wpływają na odporność na KN.

Edeleanu /53/ i Denhard /29/ nie stwierdzili natomiast wpływu N na KN stali Cr-Ni w roztworach $MgCl_2$ przy zawartości azotu do 0,2% dla stali 18Cr-8Ni /53/ i do 0,15% dla stali 18Cr-12Ni /29/.

2. Wpływ czynników zewnętrznych na korozję wżerową i korozję naprężeniową

2.1. Wpływ środowiska agresywnego

Środowiskami wywołującymi KW są roztwory Cl^- , Br^- , J^- i ClO_4^- . Najbardziej agresywne są roztwory chlorków i bromków. Fluorki w odróżnieniu od innych halogenków nie wywołują KW.

Rozwój korozji wżerowej zachodzi tylko wtedy, gdy stężenie jonów halogenkowych w roztworze jest równe lub wyższe od stężenia krytycznego, zależącego od rodzaju stopu, jego obróbki termicznej a także temperatury roztworu i obecności innych anionów i utleniaczy.

Na podstawie badań przeprowadzonych na Fe w roztworach F^- , Cl^- , Br^- i J^- sodu i potasu o takich samych stężeniach autorzy pracy /54/ stwierdzili, że potencjał korozyjny Fe przesunął się w stronę dodatnich wartości przy przejściu od F^- do J^- .

Wielkość potencjału przebicia także zależy od rodzaju aktywującego anionu i staje się coraz bardziej dodatnia w szeregu: Cl^- , Br^- , J^- /55/.

Dodatki NaBr i NaJ do roztworu NaCl znacznie podwyższają potencjał KW stali typu 304, podczas gdy na stali typu 316 z Mo efekt ten jest słabszy /10/.

Zwiększenie stężenia jonu halogenkowego w roztworze wywołuje przesunięcie potencjału przebicia stali w stronę ujemną /25, 56-60/.

Na przebieg KW oprócz jonów agresywnych mają także wpływ

inne aniony obecne w roztworze, takie jak SO_4^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , NO_3^- . Aniony te dodane do roztworu w odpowiednim stężeniu działają jako inhibitory korozji. Wpływ tych anionów na proces KW opisany jest w pracy /61/.

Według panującej opinii kationy nie wpływają na proces KW. Wyjątek stanowi jon Ca^{2+} , który przesuwa potencjał przebiecia stali w stronę dodatnich wartości /33/.

W przemyśle KN stali nierdzewnych występuje w roztworach chlorków, w wodzie zawierającej jony Cl^- w wysokich temperaturach a także w środowiskach zasadowych.

Najbardziej agresywnym środowiskiem dla stali austenitycznych poddanych KN jest roztwór MgCl_2 , używany w badaniach laboratoryjnych. Najczęściej do pomiarów pęknięcia korozyjnego stosuje się stężone, wrzące roztwory MgCl_2 .

Casale /62/ badał KN stali austenitycznych we wrzących, stężonych roztworach MgCl_2 . Autor zaobserwował nieznaczny wpływ stężenia roztworu MgCl_2 w zakresie od 35 do 45% na czas do zerwania próbek $/T_f/$ w stałej temperaturze. Przy zmniejszeniu stężenia roztworu poniżej 35% - obserwuje się znaczny wzrost T_f .

Z pracy Wieganda i innych /63/ wynika, że zwiększenie stężenia wrzącego roztworu MgCl_2 od 10 do 30% znacznie skraca czas do zerwania próbek ze stali 18Cr-9Ni-Nb.

Spähn i Steinhoff /64/ stwierdzili, że przy przejściu od 15% roztworu MgCl_2 do roztworu 20% następuje znaczne zmniejszenie T_f próbek ze stali 18Cr-9Ni we wrzących roztworach, przy stałym obciążeniu. W zakresie stężeń od 20 do 30% MgCl_2 czas do zerwania zmienia się niewiele, natomiast powyżej 30% MgCl_2 następuje znowu wyraźny spadek T_f .

Kowaka i Kudo /65/ uważają, że przedział potencjałów, przy których występuje KN zwiększa się ze wzrostem stężenia roztworu $MgCl_2$. Według autorów, KN stali nierdzewnej nie występuje poniżej stężenia 20% $MgCl_2$ i w tych warunkach może być obserwowana tylko KW.

Takano /66/ jest zdania, że we wrzącym 42% roztworze $MgCl_2$ sposób pękania próbek ze stali 18Cr-10Ni zależy od prędkości deformacji. Przy niskich prędkościach deformacji przeważa pęknięcie transkryystaliczne a przy wysokich - międzykryystaliczne. We wrzącym 36% roztworze $MgCl_2$ przy wszystkich badanych prędkościach deformacji przeważało pęknięcie międzykryystaliczne.

Uprzedni zgniot stali podwyższa odporność próbek w 35% wrzącym roztworze $MgCl_2$. Odporność jest tym wyższa, im wyższy był zgniot. W 42% roztworze $MgCl_2$ efekt ten nie był obserwowany z powodu wysokiej agresywności środowiska /63/.

Korozja naprężeniowa austenitycznych stali nierdzewnych ma miejsce również w roztworach innych chlorków.

Edeleanu /34/ uważa, że oprócz najbardziej niebezpiecznych chlorków Mg, Ca i Zn, agresywność których związana jest z podwyższoną temperaturą wrzenia i kwasowością roztworów, niebezpieczne są również roztwory obojętnych chlorków Na, K, i Li. W porównaniu z kwaśnymi chlorkami, szczeliny w tych ostatnich roztworach rozwijały się znacznie wolniej.

Niektórzy badacze /67-69/ wiążą wysoką skłonność stali nierdzewnych do KN w roztworach chlorków Mg i Ca ze specyficznym działaniem kationów, inni natomiast uważają, że kationy roztworu chlorkowego nie mają wpływu na KN /70/.

Thomas i inni /68/ wykazali, że w jednakowych warunkach

stężenia, pH i temperatury odporność na pękanie korozyjne wzrasta w zależności od obecnego kationu w następującym szeregu: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ , Na^+ . KN zachodziła wolniej przy zmniejszeniu ładunku kationu roztworu chlorkowego a w przypadku takich samych ładunków - przy zwiększeniu promienia kationu.

Według Uhliga i Cooka /71/ niewielkie dodatki $NaNO_3$, NaJ czy octanu sodowego do wrzącego, stężonego roztworu $MgCl_2$ wywierają inhibitujący wpływ na proces KN stali 18Cr-8Ni.

Jak widać z powyższego przeglądu, KW i KN zachodzą głównie w roztworach chlorkowych. Leu i Helle /72/ podzielili roztwory chlorkowe na następujące grupy:

- 1/ roztwory, w których stale austenityczne korodują z bardzo małą prędkością - $MgCl_2$, $CaCl_2$ i $ZnCl_2$; przyłożenie naprężeń rozciągających do próbek, które znajdują się w tych roztworach, wywołuje szybką KN
- 2/ roztwory $NaCl$, KCl i NH_4Cl , w których zachodzi łatwo KW, natomiast KN obserwuje się dopiero po bardzo długim czasie
- 3/ roztwory $CrCl_3$, $FeCl_3$ i $HgCl_2$, które wywołują silną korozję ogólną i nie wywołują KN.

2.2. Wpływ pH roztworu

Z istniejących danych dotyczących wpływu pH na potencjał przebicia stali w roztworach chlorków wynika, że potencjał ten pozostaje stały w szerokim zakresie pH lub zwiększa się nieco ze wzrostem pH. W roztworach silnie alkalicznych znacznie zmniejsza się szybkość KW lub w ogóle nie obserwuje się

tworzenia wżerów.

Leckie i Uhlig /60/ stwierdzili, że potencjał przebicia stali 18Cr-8Ni w 0,1N roztworze NaCl nie zależy od pH w kwaśnych roztworach a w roztworach alkalicznych przesuwają się w kierunku dodatnich wartości.

Według Steenslanda /73,74/ zwiększenie pH roztworu zmniejsza skłonność stali do KW i przy dostatecznie wysokich wartościach pH korozja wżerowa może nie wystąpić.

W 5% roztworze NaCl ze wzrostem pH zmniejsza się wrażliwość stali 18Cr-8Ni na KW, natomiast potencjały przebicia stali 17Cr-Mo i 17Cr-7Ni w roztworze NaCl nie zależą od pH do wartości 8 /74/. Zdaniem autora wpływ pH na proces tworzenia wżerów szczególnie silnie przejawia się w rozcieńczonych roztworach CaCl_2 . Potencjał przebicia rośnie w tych roztworach ze wzrostem pH. Najbardziej jest to widoczne dla stali 17Cr-Mo. Powyższe dane otrzymano w temperaturze pokojowej. Przeprowadzono również badania w bardzo rozcieńczonych roztworach NaCl w temperaturze 300°C . Wykazały one zmniejszenie skłonności stali do przebicia z podwyższeniem pH.

Dla stali nierdzewnej 17Cr-Fe i 18Cr-10Ni potencjał przebicia zmienia się w zakresie pH od 2 do 11,5 o 10 mV na jednostkę pH, natomiast dla stali 18Cr-10Ni-0,3Mo w zakresie od 4 do 10 potencjał przebicia jest stały /75/.

Z innej pracy /55/ wynika, że dla stali 17Cr-14Ni-2Si w roztworze chlorków potencjał przebicia nie zależy od pH w przedziale 1-9,5 a dla stali 17Cr-14Ni - w przedziale 3-9,5.

Według Braunsa i Ternesa /76/ dodatek HCl do 42% roztworu MgCl_2 powoduje zwiększenie KW na naprężonych próbkach ze stali 18Cr-9Ni, natomiast po dodaniu NaOH korozja wżerowa nie

występuje. Również skłonność stali do KN rośnie po dodaniu HCl i maleje po dodaniu NaOH /cz.I, rozdz.10/.

W innych pracach /68,77,78/ także stwierdzono, że zakwaszenie roztworów chlorkowych kwasem solnym przyspiesza pękanie korozyjne stali.

Według Anderssona /79/ w zakresie pH od 2 do 9 występuje minimum czasu do zerwania próbek ze stali 18Cr-8Ni w 40% roztworze CaCl_2 przy pH 6.

Okres indukcji KN dla stali 18Cr-10Ni-Ti w roztworze chlorkowym nie zmienia się w zakresie pH 4-7. Przy dalszym obniżeniu pH okres indukcji znacznie się skraca i osiąga minimalne wartości przy pH 1-2 /80/.

W bardzo rozcieńczonych roztworach chlorków w wysokich temperaturach podwyższenie pH zwiększa odporność stali 18Cr-10Ni-Nb na KN /81/.

Również w pracy /82/ stwierdzono, że podwyższenie pH wody zawierającej chlorki do wartości 8,5 zmniejsza szybkość KN stali 18Cr-9Ni w temperaturze 260°C a przy pH 10,5 nie obserwuje się pękania.

Według Newmana i Griessa /17/ w rozcieńczonych roztworach chlorków z dużą zawartością tlenu w temperaturze 300°C zmiana pH od 2,8 do 10,5 niewiele wpływała na szybkość pękania stali 18Cr-10Ni-Nb.

2.3. Wpływ zawartości tlenu w roztworze

Warunkiem wystąpienia KW jest przesunięcie potencjału metalu do wartości bardziej dodatnich od potencjału przebi-

cia na skutek polaryzacji anodowej lub na skutek obecności utleniaczy w agresywnym roztworze. Takim utleniaczem może być również zawarty w roztworze tlen, który działa jako depolaryzator katodowy. Spełnia on jednak także rolę pasywatora.

Bardzo mało jest danych dotyczących wpływu ilości tlenu znajdującego się w środowisku chlorków na powstanie wżerów w warunkach polaryzacji anodowej.

Wilde i Williams /83/ prowadzili potencjostatyczne badania KW na stalach typu 430 i 304 w 1M roztworze NaCl w temperaturze 25°C, przepuszczając przez roztwór tlen, argon, azot i wodór. Stwierdzili oni, że potencjały przebicia badanych stali są bardziej dodatnie przy przepuszczaniu przez roztwór tlenu niż przy przepuszczaniu argonu, azotu czy wodoru. Przy tym samym potencjale, przy którym w roztworze nasyconym tlenem KW nie występowała w czasie ponad 100 godzin, w roztworze nasyconym wodorem - KW obserwowano po 16 godzinach. Otrzymane dane świadczą o dodatnim wpływie tlenu na odporność stali na KW.

W literaturze istnieją sprzeczne poglądy na temat wpływu tlenu we wrzących, stężonych roztworach $MgCl_2$ na KN. Niektórzy badacze /63,84,85/ zaobserwowali, że przy odpowietrzaniu roztworów $MgCl_2$ zmniejsza się szybkość KN. Inni /77,86/ natomiast nie stwierdzili zmiany szybkości procesu KN przy przejściu od napowietrzonych do odpowietrzonych roztworów.

Według Wieganda i innych /63/ doprowadzenie tlenu do stężonego roztworu $MgCl_2$ znacznie przyspiesza proces pęknięcia korozyjnego, natomiast przy przepuszczaniu przez roztwór azotu, prędkość rozwoju szczelin znacznie się zmniejsza.

Grafen /85/ stwierdził, że przy zmianie przepuszczanych

gazów przez 36,5% roztwór $MgCl_2$ z tlenu na powietrze a następnie na techniczny i oczyszczany azot, zwiększa się odporność stali na KN.

Według Uhliga i Lincolna /84/ przy całkowitym braku tlenu w roztworze $MgCl_2$ nie zachodzi pękanie korozyjne.

Brauns i Ternes /76/ są natomiast zdania, że nawet w odtlenionych roztworach może wystąpić KN.

Kowaka i Kudo /65/ stwierdzili, że stal nierdzewna typu 304 pęka w roztworze $MgCl_2$ w temperaturze powyżej $100^{\circ}C$, zarówno w roztworach odpowietrzonych jak i natlenionych, natomiast w temperaturze poniżej $100^{\circ}C$, KN tej stali występuje jedynie w natlenionych roztworach $MgCl_2$. Badacze ci zaobserwowali również, że KN stali nierdzewnej typu 316 zachodzi jedynie w temperaturach powyżej $120^{\circ}C$. W temperaturze poniżej $120^{\circ}C$ badana stal nie ulega KN ani w roztworach natlenionych ani odpowietrzonych. Według autorów w obojętnym roztworze chlorków, w którym szczeliny korozyjne rozpoczynają się od dna wżerów, mogą one powstać jedynie w natlenionych roztworach, natomiast we wrzącym 42% roztworze $MgCl_2$, który jest bardziej kwaśny i bardziej agresywny, szczeliny rozpoczynające się od powierzchni metalu bez wżerów mogą się utworzyć także w roztworach odtlenionych.

Z danych Williamsa i Eckela /87/ dotyczących wpływu tlenu na pękanie korozyjne stali austenitycznych w roztworach wodnych zawierających chlorki w temperaturach około $300^{\circ}C$ wynika, że w tych warunkach konieczna jest obecność nie tylko chlorków ale także i tlenu. Z badań tych można wysnuć wniosek, że istnieje wzajemny związek pomiędzy niebezpiecznymi stężeniami jonów Cl^- i tlenu. Im mniejsze jest stężenie

chlorków, tym większa zawartość tlenu jest potrzebna do wystąpienia KN i odwrotnie - w miarę zmniejszania ilości tlenu w roztworze, konieczne są większe stężenia chlorków /rys.1/.

2.4. Wpływ temperatury roztworu

Z istniejących danych dotyczących wpływu temperatury na KW wynika, że ze wzrostem temperatury zmniejsza się potencjał przebiccia.

Leckie i Uhlig /60/ stwierdzili, że potencjał przebiccia stali 18Cr-8Ni w 0,1N roztworze NaCl znacznie przesuwa się w stronę ujemnych wartości przy wzroście temperatury od 0 do 25°C, natomiast w zakresie temperatur od 25 do 50°C potencjał ten ulega tylko niewielkim zmianom.

Według Steenslanda /73,74/ temperatura w niejednakowy sposób wpływa na skłonność do przebiccia stali typu 316 i 304. Stal typu 316 z molibdenem jest bardziej wrażliwa na KW w temperaturach 50 i 70°C niż w temperaturze 25°C, natomiast stal 304 bez Mo ulega w podwyższonych temperaturach mniej intensywnej KW.

Z badań Rosenfelda i Daniłowa /5,88/ wykonanych na stali 18Cr-9Ni-Ti w roztworze zawierającym 3% NH_4Cl i $\text{FeNH}_4/\text{SO}_4/2$ wynika, że ze wzrostem temperatury od 20 do 70°C rośnie liczba wżerów, podczas gdy ich głębokość zmienia się niewiele.

Szklarska-Śmiałowska i Mańkowski /89/ badali stal nierdzewną 18Cr-12Ni-2Mo-Ti w roztworze 0,5N NaCl + 0,1N H_2SO_4 w temperaturach 20, 35 i 50°C. Stwierdzili oni, że ze wzrostem temperatury rośnie liczba wżerów. Z badań autorów wynika,

że wzrost wżerów zachodzi wolniej w wyższej temperaturze, co związane jest z faktem, że gęstość prądu we wżerach maleje szybciej w wysokich niż w niskich temperaturach.

Z badań Szklarskiej-Śmiałowskiej /75/ wynika, że dla stali nierdzewnej typu 18Cr-10Ni i 17Cr-Fe w 3% roztworze NaCl istnieje liniowa zależność pomiędzy potencjałem przebicia i temperaturą. Wzrost temperatury o 10°C przesuwają potencjał przebicia o około 30 mV w kierunku ujemnym. Dla stali 17Cr-13Ni-2Mo potencjał przebicia maleje ze wzrostem temperatury do 70°C, natomiast powyżej tej temperatury osiąga stałą wartość.

Badania Brigham i Tozera /90-92/ prowadzone na austenitycznych stalach nierdzewnych pozwoliły im wyznaczyć krytyczną temperaturę tworzenia wżerów, poniżej której w danych warunkach KW nie występuje a powyżej której zachodzi tworzenie wżerów.

Brigham /90/ badał stale 18Cr-20Ni-0,2N z różnymi zawartościami Mo od 3 do 7,5%. Próbki tych stali poddawano polaryzacji anodowej w różnych temperaturach od 10 do 90°C w 3,5% od powietrzanym roztworze NaCl zakwaszonym kwasem solnym do pH 3. Dla każdego stopu istnieje charakterystyczna temperatura, poniżej której nie obserwuje się tworzenia wżerów nawet przy przesunięciu potencjału w stronę dodatnich wartości. Według autorów /90,91/ ta charakterystyczna temperatura zwiększa się ze wzrostem zawartości Mo w stali. Autorzy ci /92/ badali również KW stali zawierających 17,3-19,9% Cr i różniących się dodatkami Mo, Cu, Ni, Mn, N i Si. Wrażliwość stali na KW oceniano na podstawie krytycznej temperatury tworzenia wżerów. Stwierdzono, że w szerokim zakresie potencjałów kry-

tyczna temperatura tworzenia wżerów pozostaje praktycznie stała. Wyznaczono zależność krytycznej temperatury tworzenia wżerów /KTP/ od zawartości dodanych do stali pierwiastków. Dla Mo zależność ta ma postać:

$$KTP /^{\circ}C/ = 5 + 7 \cdot \% Mo$$

Korozja naprężeniowa austenitycznych stali nierdzewnych badana jest najczęściej we wrzących, stężonych roztworach $MgCl_2$ i $CaCl_2$ albo też w wodzie zawierającej niewielkie ilości jonów chlorkowych w temperaturach od 150 do 300°C.

Z danych literaturowych wynika, że ze wzrostem temperatury stężonych roztworów chlorkowych wzrasta szybkość KN.

Według Hoara i Hinesa /77/ podwyższenie temperatury w zakresie 125-154°C powoduje w większym stopniu skrócenie okresu indukcji niż okresu rozwoju szczelin na stali 18Cr-8Ni w 44% roztworze $MgCl_2$. Energia aktywacji dla okresu indukcji wynosiła 40 kcal/mol a dla okresu rozwoju szczelin 19 kcal/mol.

Kohl /93/ w podobnych warunkach otrzymał znacznie niższe wartości energii aktywacji: 16 kcal/mol dla okresu indukcji i 23 kcal/mol dla okresu rozwoju szczelin.

Według Anderssona /79/ przy podwyższeniu temperatury od 60 do 115°C, KN stali 18Cr-8Ni w 40% roztworze $CaCl_2$ przy naprężeniu 15 kG/mm² przyspieszona zostaje 3-4 razy.

Casale /62/ stwierdził, że czas do zerwania próbek z austenitycznej stali nierdzewnej w 42% roztworze $MgCl_2$ zwiększał się 4 razy przy zmniejszeniu temperatury o 10°C w zakresie od 120 do 150°C.

W literaturze stosunkowo niewiele jest danych o zachodzeniu KN w temperaturach poniżej 100°C. Scharfstein i Brindley /81/ obserwowali KN stali 18Cr-8Ni w temperaturach od

74 do 93°C. Kowaka i Kudo /65/ stwierdzili tworzenie szczelin na stali typu 316 w temperaturze 80°C. Tworzenie się szczelin obserwowano także w temperaturze pokojowej /94-99/. Bianchi i inni /96/ na podstawie swoich badań uważają, że KN stali nierdzewnej typu 304 może występować w temperaturze pokojowej w roztworach HCl o stężeniu pomiędzy $5 \cdot 10^{-1} \text{M}$ i 1M.

Okada i inni /24/ badali wpływ temperatury na charakter pęknięcia stali nierdzewnych we wrzących roztworach MgCl_2 i w nasyconych roztworach CaCl_2 w temperaturach 90, 50 i 25°C. Pęknięcie korozyjne stali typu 304 i 310 w roztworze MgCl_2 wrzącym w temperaturze 143°C miało charakter transkrystaliczny, natomiast na stali typu 316 w początkowym stadium szczeliny rozwijały się transkrystalicznie a następnie rozgałęziały się wzdłuż granic ziaren. W temperaturach 125 i 115°C pęknięcie stali typu 304 w roztworze MgCl_2 miało mieszany charakter. Przejście od trans- do międzykrystalicznego pęknięcia w większym stopniu zachodziło w temperaturze 115°C. Tendencję do przejścia od trans- do międzykrystalicznego pęknięcia stali typu 304 obserwowano także przy badaniach w nasyconych roztworach CaCl_2 w temperaturach 90, 50 i 25°C. Według autorów obniżenie temperatury badań przyczynia się do przejścia od trans- do międzykrystalicznego pęknięcia.

Gierasimow i inni /100/ opierając się na wynikach badań Kohla /101/, który stwierdził, że w roztworze MgCl_2 w temperaturze 152-154°C austenityczne stale Cr-Ni ulegają pękaniu, natomiast stale austenityczne, w których Ni częściowo lub całkowicie zamieniony był przez Mn - nie pękają, prowadzili badania na stalach Cr-Ni i Cr-Mn w łagodniejszych warunkach, to znaczy w roztworze MgCl_2 wrzącym w temperaturze 125°C.

Autorzy zaobserwowali, że po 2 godzinach przetrzymywania próbek w wymienionym roztworze pod naprężeniem 20 kG/mm^2 na stali Cr-Mn powstała znaczna ilość szczelin, podczas gdy na stali Cr-Ni tworzenie szczelin nie zachodziło. Przedstawione rezultaty świadczą o tym, że wzrost temperatury roztworu MgCl_2 inaczej wpływa na KN stali Cr-Ni i stali Cr-Mn.

3. Charakterystyczne potencjały korozji wżerowej i korozji naprężeniowej

Potencjał jest bardzo ważnym czynnikiem zarówno w procesach korozji wżerowej jak i naprężeniowej.

Istnieją dwa charakterystyczne potencjały KW - potencjał zarodkowania wżerów E_{np} /dawniej nazywany potencjałem przebiecia/ i krytyczny potencjał korozji wżerowej E_{cp} /61,102,103/.

Potencjał zarodkowania wżerów jest to taka wartość potencjału, że przy $E \geq E_{np}$ zachodzi nukleacja wżerów, a przy $E < E_{np}$ nie mogą się tworzyć nowe wżery, chociaż mogą się dalej rozwijać wżery już istniejące.

Krytyczny potencjał KW jest to taka wartość potencjału, że przy $E \geq E_{cp}$ wżery mogą się rozwijać, ale przy $E < E_{cp}$ metal pozostaje pasywny.

Metody wyznaczania charakterystycznych potencjałów KW przedstawione są szczegółowo w pracy /102/.

Wielu autorów jest zdania, że istnieje również krytyczny potencjał korozji naprężeniowej.

Brauns i Ternes /76/ na podstawie wyników swoich badań na stali 18Cr-9Ni we wrzącym, odpowietrzonej 42% roztworze

$MgCl_2$ wyznaczyli katodowy potencjał ochronny dla KN. Według autorów krytyczny potencjał KN zależy od wielkości naprężeń rozciągających. W swojej pracy /76/ autorzy ci opisują sposób wyznaczania tego potencjału.

Herbsleb i Schwenk /104/ w oparciu o prace Braunsa i Ternesa /76/ i Herbsleba i Ternesa /20/ prowadzili badania na stali 18Cr-10Ni w 42%-wrzącym roztworze $MgCl_2$. Według autorów warunkiem zachodzenia KN austenitycznej stali Cr-Ni jest przekroczenie krytycznych wartości zarówno potencjału jak i naprężenia. Herbsleb i Schwenk uważają, że nie tylko krytyczny potencjał KN zależny jest od naprężenia, ale także krytyczne naprężenie zależne jest od potencjału.

Badania krytycznych potencjałów KN dotyczą również liczne prace Uhliga /60,71,105-107/. Uhlig i Cook /71/ wyznaczyli krytyczny potencjał KN dla stali nierdzewnej w roztworze $MgCl_2$ wrzącym w temperaturze $130^{\circ}C$. Krytyczne potencjały KN dla stali Cr-Ni wyznaczone są także w pracy /105/. Według Newberga i Uhliga /106/ krytyczny potencjał nie koniecznie musi się znajdować po stronie dodatnich wartości w stosunku do potencjału korozyjnego. Dla niektórych stopów potencjał korozyjny jest bardziej ujemny od potencjału krytycznego /106,107/.

W swojej pracy /107/ Uhlig podaje potencjały krytyczne KN dla różnych materiałów. Według autora dla niektórych stopów takich jak stal miękka we wrzącym roztworze NaOH i w roztworach węglanów, stal węglowa w 3% roztworze Na_2SO_4 i dla stopów Ti w roztworach NaCl i NaBr istnieje ograniczony przedział potencjałów, przy których zachodzi KN. Przy potencjałach z poza tego charakterystycznego przedziału KN, na wymie-

nionych materiałach korozja naprężeniowa nie zachodzi lub zachodzi z bardzo małą prędkością. Tak więc dla niektórych materiałów zarówno polaryzacja katodowa jak i anodowa mogą zapobiegać pękaniu korozyjnemu lub je opóźniać. Według Uhliga /107/ na potencjał krytyczny mają wpływ: stężenie jonów agresywnych, jonów nieagresywnych i inhibitorów, zawartość w stopie Ni a także temperatura.

Według Nowakowskiego i Serokiny /108/ zakres potencjałów KN dla stali 18Cr-10Ni-Ti we wrzącym roztworze $MgCl_2$ jest bardzo wąski /30-50 mV/. Przesunięcie potencjału w stronę katodową zabezpiecza według autorów stal przed KN, a przesunięcie w stronę anodową - wywołuje początkowo KW a przy bardziej dodatnich potencjałach - silną korozję ogólną.

4. Wpływ naprężeń na proces korozji naprężeniowej

4.1. Wpływ naprężeń na czas do zerwania

Z większości badań przedstawionych w literaturze wynika, że ze wzrostem naprężeń wyraźnie maleje czas do zerwania próbek. Takiego zdania są między innymi Hoar i Hines /77/, którzy stwierdzili, że zależność czasu do zerwania od naprężenia dla próbek ze stali 18Cr-8Ni we wrzącym 42% roztworze $MgCl_2$ wygląda tak jak przedstawiono to na rys. 2.

Według Braunsa i Ternesa /76/ charakter zależności czasu do zerwania od naprężenia zależy od momentu, w którym zosta-

ła naprężona próbka. Zależność ta może mieć postać równania potęgowego lub wykładniczego. Jeśli próbka została naprężona przed napełnieniem naczynia korozyjnego gorącym, agresywnym roztworem, to otrzymujemy zależność:

$$T_f = k \sigma^{-n}$$

Jeśli natomiast nienaprężoną próbkę umieszczano w agresywnym roztworze, który doprowadzano do wrzenia i dopiero wtedy przykładano obciążenie, to zależność między T_f i σ opisana jest równaniem:

$$T_f = k e^{-\sigma n}$$

gdzie: T_f - czas do zerwania, σ - naprężenie rozciągające, k , k' , n i n' - stałe.

Rychcik i Śmiałowski /109,110/ stwierdzili, że ze wzrostem naprężenia czas do zerwania stali 18Cr-9Ni we wrzącym 35% roztworze $MgCl_2$ początkowo maleje a po przejściu przez minimum dalszy wzrost naprężenia powoduje zwiększenie odporności na korozję. Czas do zerwania osiąga minimum przy naprężeniu 40 kG/mm^2 a następnie ze wzrostem naprężenia maleje. Według autorów wystąpienie maksimum na krzywej czas do zerwania - naprężenie związane jest ze zmianą układu dyslokacji. Przy wyższych naprężeniach wytwarzają się gęste sploty dyslokacji, które mogą stanowić przeszkodę dla przemieszczania się dyslokacji w płaszczyznach łatwego poślizgu.

4.2. Naprężenia krytyczne

Hoar i Hines /77/ badali wpływ naprężeń na KN stali austenitycznej 18Cr-8Ni w roztworze $MgCl_2$ wrzącym w temperatu-

rze 154°C. Autorzy są zdania, że nie istnieje jakikolwiek próg ani przedział naprężeń, poniżej którego nie zachodziłoby pękanie korozyjne.

Andersson /79/ obserwował pękanie stali 18Cr-9Ni we wrzącym 40% roztworze CaCl_2 przy naprężeniach od 2,5 do 40 kG/mm^2 .

Hawkes /111/ stwierdził, że stale 18Cr-9Ni, 18Cr-13Ni-Mo i 25Cr-12Ni w roztworze MgCl_2 wrzącym w temperaturze 154°C pękają w całym przedziale badanych naprężeń od 7 do 50 kG/mm^2 .

Według Braunsa i Ternesa /76/ dla stali 18Cr-9Ni we wrzącym 42% roztworze MgCl_2 w zakresie naprężeń od 2 do 30 kG/mm^2 nie występuje graniczna wartość naprężenia, poniżej której nie zachodzi KN. Autorzy są jednak zdania, że możliwe jest istnienie dolnej granicy naprężeń poniżej 2 kG/mm^2 .

Z pracy Denharda /29/ wynika, że dla wyżarzanych austenitycznych stali Cr-Ni istnieje próg niebezpiecznych naprężeń, który silnie zależy od składu stali. To graniczne naprężenie zmieniało się dla różnych stali od 7 do 25 kG/mm^2 .

Krafft i inni /112/ stwierdzili, że KN stali 18Cr-9Ni i 18Cr-12Ni-Mo w stanie niedużego zgniotu zachodziła nawet bez przyłożenia zewnętrznych naprężeń, natomiast przesycone próbki ulegały KN dopiero przy naprężeniu 7 kG/mm^2 a przy naprężeniu 3,5 kG/mm^2 zachodziła tylko korozja ogólna.

Również Spähn i Steinhoff /64/ uważają, że istnieją naprężenia krytyczne dla stali Cr-Ni.

Według Herbsleba i Schwenka /104/ graniczna wartość naprężeń zależy od potencjału.

Hirth i inni /113/ wyrażają pogląd, że każdy metal charakteryzuje się określonymi krytycznymi naprężeniami, po

przekroczeniu których możliwe jest pojawienie się szczelin korozyjnych. Naprężenie krytyczne zależy od metalu i jego struktury a także od temperatury, stężenia i pH środowiska agresywnego. Może się ono zmieniać wraz ze zmianami zachodzącymi na powierzchni metalu, np. w rezultacie pojawienia się wżerów.

5. Miejsca zarodkowania wżerów i szczelin

Z istniejących danych wynika, że uprzywilejowanymi miejscami zarodkowania wżerów są niehomogeniczności typu chemicznego. Najbardziej wrażliwymi miejscami dla nukleacji wżerów są wtrącenia siarczkowe /43,114-119/ a szczególnie siarczek Mn /13,43,114,116/.

Wpływ wtrąceń siarczkowych na KW żelaza i różnych stali opisany jest szczegółowo w pracy Szklarskiej-Śmiałowskiej /120/.

Siarczki występują często razem z wtrąceniami tlenkowymi, tworząc otoczki wokół cząstek tlenkowych /115/. Wżery mogą tworzyć się zarówno na mieszanych wtrąceniach tlenkowo-siarczkowych /115,116/ jak również na samych wtrąceniach MnS /115/. Miejscem nukleacji wżerów może być także FeS /116/. Stwierdzono natomiast /121/, że wtrącenia siarczku Ti nie są odpowiedzialne za inicjowanie KW.

W przypadku nieobecności siarczków, wżery mogą tworzyć się na wtrąceniach tlenkowych /55,113,122/.

KW może zachodzić również na bardzo czystym Fe, w którym początkowymi miejscami zarodkowania wżerów są granice ziaren

/123/.

Clarke i Gordon /124/ uważają, że istnieje zależność pomiędzy inicjowaniem pęknięć i wtrąceniami niemetalicznymi. Autorzy ci badali próbki ze stali nierdzewnej 18Cr-8Ni w napowietrzonej wodzie o wysokiej czystości w temperaturze 288°C, przy naprężeniach powyżej granicy plastyczności. Przy pomocy mikroskopu scanning'owego stwierdzili oni zaatakowanie stali na znaczną głębokość wokół wtrąceń. Były to pęknięcia międzykrystaliczne rozpoczynające się od szczeliny /KS/.

Lyle /125/ badając stal 18Cr-8Ni w odpowietrzonej wodzie o wysokiej czystości w temperaturze 332°C, nie stwierdził w ciągu 3 miesięcy uprzywilejowanego ataku wokół wtrąceń niemetalicznych. Wtrącenia zawarte w stali były głównie tlenkami i krzemianami Mn, Fe i Cr i nie zawierały S. Możliwe jest, że w tym przypadku dużą rolę odgrywa brak tlenu w roztworze.

Według wielu badaczy miejscami zarodkowania szczelin korozyjnych są schodki poślizgu, powstałe na skutek wyjścia płaszczyzn poślizgu na powierzchnię metalu /19,32,126-134/. Poruszające się dyslokacje mogą rozerwać warstewkę powierzchniową, stwarzając w ten sposób warunki do rozwoju korozji lokalnej. Rozerwanie warstewki jest tym łatwiejsze, im wyższy jest powstały schodek poślizgu.

Zarodkowanie i rozprzestrzenianie się szczelin bardzo często związane jest z układem dyslokacji występującym w danym metalu poddanym KN. Tendencja do pęknięcia transkrystalicznego charakterystyczna jest dla stopów posiadających równoległy układ dyslokacji. Taka struktura jest typowa dla materiałów z niską energią błędów ułożenia. W takim przypadku szeregi dyslokacji porusza się w jednej płaszczyźnie poślizgu

a poślizg poprzeczny jest utrudniony. Dyslokacje wychodzą wtedy na powierzchnię metalu w tym samym miejscu i tworzy się wysoki schodek poślizgu. Stopy posiadające komórkowy układ dyslokacji posiadają dużo wyższą odporność na pękanie transkryystaliczne, mogą natomiast przejawiać tendencję do pękania międzykryystalicznego. Komórkowy układ dyslokacji powstaje w materiałach o wysokiej energii błędów ułożenia, w których ułatwiony jest poślizg poprzeczny. W tym przypadku wychodzące na powierzchnię schodki poślizgu są niskie /38,132,134, 135/.

Tworzenie się równoległego lub komórkowego układu dyslokacji wiąże się ściśle ze składem danej stali /cz.I, rozdz.1/.

6. Okres indukcji i okres rozwoju korozji wżerowej i korozji naprężeniowej

Oba procesy, zarówno KW jak i KN możemy podzielić na okres indukcji i okres rozwoju wżerów lub szczelin.

Okres indukcji KW / t_{iW} / jest to czas potrzebny do utworzenia pierwszego wżeru.

Okres indukcji KN / t_{iN} / jest czasem potrzebnym do wystąpienia pierwszej szczeliny i jej wzrostu do wielkości krytycznej, która umożliwia dalszy rozwój pęknięcia.

Engell i Stolica /136,137/ wyznaczali okres indukcji KW z pomiarów gęstości prądu przy stałym potencjale metalu. Autorzy ci znaleźli, że odwrotność t_{iW} jest wprost proporcjonalnie zależna od stężenia jonów chlorkowych. Nie zaobserwowali natomiast zależności t_{iW} od potencjału.

W dalszych pracach szereg badaczy stwierdziło, że okres indukcji KW maleje ze wzrostem potencjału /57,138-142/.

Ammar i Darwish /143/ wyznaczali okres indukcji KW dla Fe w roztworach HCl. Według autorów charakterystyczna zależność: \lg gęstości prądu - \lg czasu, zależy od stężenia roztworu HCl i od narzuconego potencjału. Przy niskim potencjale prąd jest praktycznie stały. Przy potencjałach wyższych, gęstość prądu wzrasta po okresie indukcji, a przy jeszcze bardziej dodatnich potencjałach przepływający początkowo wysoki prąd, ma tendencję do spadku w czasie. Przy stałym stężeniu jonów Cl^- , okres indukcji KW maleje ze zwiększaniem się potencjału do pewnej wartości a następnie znowu wzrasta. Przy stałym potencjale, t_{iW} maleje ze wzrostem stężenia jonów chlorkowych. Okres indukcji tworzenia wżerów określali autorzy z przecięcia się dwóch prostych, składających się na zależność $\lg i = f/\lg t/$.

Gdy w środowisku agresywnym obecne są jony NO_3^- , ze wzrostem potencjału, okres indukcji KW osiąga minimalną wartość, po czym ponownie zwiększa się /139,144/.

Szklarska-Śmiałowska /144/ stwierdziła, że między okresem indukcji KW / t_{iW} / żelaza w roztworze $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Cl}^-$ i średnią gęstością prądu / i / przepływającego po utworzeniu pierwszego wżeru istnieje zależność: $i = a / \sqrt{t_{iW}}$, gdzie: a - stała.

Wyznaczanie okresu indukcji KN jest trudniejsze niż w przypadku KW. Różni badacze podali wiele kryteriów podziału procesu KN na okres indukcji i okres rozwoju szczelin.

Hoar i Hines /77/ przyjęli, że okres pękania próbek rozpoczyna się w momencie ostrego spadku potencjału na krzywej potencjał-czas w badaniach bezprądowych. Hines /145/ stwierdził jednak później, że szczeliny tworzą się już przed ostrym

spadkiem potencjału.

Eckel /146/ stwierdził istnienie liniowej zależności między głębokością szczeliny i logarytmem czasu trwania pomiaru. Głębokość szczeliny określana była przy pomocy obserwacji mikroskopowych. Okres indukcji wyznaczał autor przez ekstrapolację otrzymanej zależności do "zerowej głębokości" szczeliny.

Logan /147/ zaproponował mierzenie okresu indukcji KN z krzywych lg prędkości odkształcenia - lg czasu /prowadzono ciągły pomiar wydłużenia próbki/. Odchylenie od liniowej zależności świadczy o początku pęknięcia korozyjnego, natomiast proste odcinki krzywych charakteryzują warunki pełzania.

Green i Myers /148/ po przeprowadzonych badaniach KN na próbkach ze stali 18Cr-8Ni w 42% roztworze $MgCl_2$ wyznaczyli ilość szczelin i długość każdej z nich. Na podstawie wyników eksperymentalnych, otrzymywali oni liniową zależność średniej głębokości szczelin od czasu prowadzenia pomiaru. Ekstrapolując te zależności do osi czasu i określając ich nachylenie wyznaczano okres indukcji i prędkość rozprzestrzeniania się szczelin.

Kohl /149/ wyznaczył okres indukcji KN z krzywych wydłużenie - czas. Przegięcie na krzywej oznacza koniec okresu indukcji. Autor stwierdził, że w zależności od warunków prowadzenia eksperymentów, stosunek długości okresu indukcji do długości okresu tworzenia szczelin zmienia się od 4,5 : 1 do 1 : 12.

Petit i Desjerdins /150/ przeprowadzili podział procesu KN na okres indukcji i okres rozwoju szczelin również na podstawie wykresu: wydłużenie próbek - czas w układzie półloga-

rytmicznym /rys.3/. Autorzy stwierdzili, że w okresie indukcji wydłużenie próbki ze stali 18Cr-10Ni we wrzącym 44% roztworze $MgCl_2$ zmienia się podobnie jak wydłużenie w środowisku obojętnym według równania:

$$l_t = l_1 + \alpha \lg t$$

gdzie: l_t - wydłużenie próbki po czasie t , l_1 - wydłużenie próbki po pierwszej minucie.

Współczynnik α jest miarą szybkości odkształcania w okresie indukcji.

Według Bleckmanna i Zittera /151/ w procesie KN można wyróżnić trzy okresy /rys.4/. Pierwsza część wykresu t_I odpowiada przebiegowi krzywej pełzania na powietrzu lub w nieagresywnym środowisku. Okres ten przyjmuje się jako okres indukcji. Drugi okres t_2 oznacza początek podwyższenia prędkości wydłużenia w porównaniu z krzywą pełzania. W tej części prędkość wydłużenia zmienia się w sposób nieciągły, mniej lub bardziej przybliżając się do krzywej pełzania. Trzeci okres t_R - to okres zrywania próbki, dla którego charakterystyczny jest ciągły wzrost prędkości wydłużenia aż do momentu zerwania. Obserwowany charakter krzywej prędkość wydłużenia - czas w środkowym okresie autorzy tłumaczą przerywaniem wzrostu szczelin, co jest według nich związane z konkurencyjnością procesów repasywacji schodków poślizgu i ich tworzeniem. Gdy średnia prędkość wzrostu schodków poślizgu staje się większa niż ich średnia prędkość repasywacji, wówczas szczelina zaczyna się rozwijać. Ten moment odpowiada początkowi okresu zrywania.

7. Warunki panujące wewnątrz wżerów i szczelin

Warunki panujące we wżerach i szczelinach różnią się znacznie od warunków w głębi roztworu. Wewnątrz lokalnych uszkodzeń powierzchni metalu zmienia się skład środowiska i jego pH.

Szklarska-Śmiałowska i Mańkowski /89/ zmierzili pH roztworu we wżerze utworzonym na stali 18Cr-12Ni-2Mo-Ti w roztworze 0,5N NaCl + 0,1 N H₂SO₄ o pH 6,5. Wynosiło ono 1,3. Autorzy przypuszczają jednak, że na dnie wżeru wartość pH może być jeszcze niższa.

Suzuki i współautorzy /152/ wykonali pomiary pH roztworów w sztucznych wżerach powstałych na kilku stalach nierdzewnych w 0,5N roztworze NaCl w temperaturze 70°C. pH całego roztworu wynosiło 5,4. We wżerach utworzonych na stali typu 304L, pH miało wartość 0,60-0,80; na stali 316L - 0,06-0,17 a na stali 18Cr-16Ni-5Mo - 0,13-0,08.

Seys i inni /7/ stwierdzili, że pH w sztucznym wżerze na stali 17Cr-11Ni w roztworze 0,1M KHCO₃ + 0,1M KCl o pH 8,4 ma wartość w granicach 1-2.

Wykonano również pomiary pH wewnątrz szczelin korozyjnych, które powstały w austenitycznych stalach nierdzewnych.

Marek i Hochman /153/ mierząc pH przy wierzchołku szczeliny w stali typu 304 we wrzącym w temperaturze 154°C, stężonym roztworze MgCl₂ o pH 4,5 uzyskali wartość poniżej 1,0.

Baker i współautorzy /154/ na tym samym rodzaju stali we wrzącym w temperaturze 125°C roztworze MgCl₂ o pH 6,5 otrzymali wartość pH w pęknięciach 1,4-1,6.

Autorzy pracy /152/ zaobserwowali, że wewnątrz sztucznych wżerów, utworzonych na stali nierdzewnej, następuje wzrost stężenia jonów chlorkowych.

Mańkowski i Szklarska-Śmiałowska /155/ stwierdzili, że w przypadku powolnego wzrostu wżerów na stali 18Cr-12Ni-2Mo-Ti w roztworze 0,5N NaCl + 0,1N H₂SO₄ stężenie jonów chlorkowych we wżerach może osiągnąć wielkość 12N. Podczas dalszego wzrostu wżerów, stężenie jonów chlorkowych maleje, prawdopodobnie na skutek zmniejszenia się szczelności filmu pokrywającego wżery. Według autorów niskie pH roztworu wewnątrz wżerów jest rezultatem hydrolizy produktów korozji i wysokiego stężenia jonów chlorkowych. W obecności wysokich stężeń FeCl₂ i CrCl₃ aktywność jonów H⁺ znacznie wzrasta.

Nie ma natomiast pomiarów stężenia jonów chlorkowych wewnątrz szczelin korozyjnych. Można jednakże przypuszczać, że w tym przypadku panują podobne warunki jak we wnętrzu wżerów.

Herbsleb i Engell /156/ przypuszczają, że podczas KW żelaza i stali miękkiej w roztworze H₂SO₄ + Cl⁻, na dnie wżerów tworzy się warstewka przesyconego roztworu.

Nowakowskij i Sorokina /157/ obserwowali wytrącanie się soli na dnie sztucznego wżeru utworzonego na stali 18Cr-8Ni.

Strehblow i inni /158/ wykryli na dnie wżeru powstałego na czystym Fe obecność warstewki chlorkowej.

8. Teorie korozji wżerowej

Powstało wiele teorii KW, jednak żadna z nich nie jest w stanie wyjaśnić wszystkich znanych zjawisk związanych z KW. Część z tych teorii zajmuje się tłumaczeniem obu stadiów - zarodkowania i rozwoju wżerów, inne natomiast dotyczą tylko drugiego stadium. Z istniejących teorii można wymienić następujące: przemieszczenia adsorpcyjnego /5,6,8,56,60,88,159,160/, penetracji /161-163/, mechano-chemiczne /164/, polaryzacji oporowej /165/ i teorię termodynamiczną /166,167/. Przegląd teorii KW zawierają prace /61,168,169/.

Według teorii Kołotyrykina /8,56/ i Uhliga /60,159/ pasywny film jest warstwą zaadsorbowanego tlenu na powierzchni metalu. W miejscach, w których agresywne aniony wypierają zaadsorbowany tlen - następuje tworzenie wżerów.

Rosenfeld /5,88/ uważa, że tlen zostaje wymieniany na jony chlorkowe w miejscach najsłabszych wiązań metal-tlen. Jony agresywne wnikają następnie do pasywnego filmu i gromadzą się wewnątrz wżerów. Wżery są szczelinami przykrytymi porowatą warstwą powierzchniową. Według Rosenfelda /6/ korozja wżerowa jest szczególnym przypadkiem korozji szczelinowej.

Teoria Hoara i Jacoba /160/ przyjmuje, że na powierzchni filmu tlenkowego tworzy się wysokoenergetyczny kompleks. Powstaje on z 3 lub 4 agresywnych anionów zaadsorbowanych wokół kationu. Prawdopodobieństwo utworzenia takiego kompleksu jest małe, jednakże gdy zostanie utworzony, może on łatwo oddzielić się od powierzchni filmu. W miejscach, gdzie powstał pierwszy kompleks film staje się cieńszy i wytwarza się coraz silniejsze pole anodowe, przyciągające następne kationy, któ-

re za pomocą jonów halogenkowych przenoszone są do roztworu. Powtarzający się proces prowadzi do przebiccia.

Według teorii Hoara, Mearsa i Rothwella /161/ inicjowanie wżerów spowodowane jest adsorpcją agresywnych anionów na powierzchni warstwy tlenkowej i penetracją tych jonów w warstewkę pod wpływem pola elektrycznego. W tych miejscach filmu tlenkowego, w których znalazły się agresywne aniony - staje się on warstwą elektropolerowniczą o dużym przewodnictwie jonowym. Miejsca powierzchni metalu pokryte taką warstewką ulegają szybkiemu rozpuszczaniu tworząc wżery.

Zdaniem Richardsona i Wooda /162,163/ w pasywnym filmie istnieją zwykle pory i defekty. Pozwalają one na natychmiastową penetrację jonów Cl^- i wystąpienie KW.

Zgodnie z mechaniczną teorią Hoara /164/ agresywne aniony zaadsorbowane na powierzchni warstwy tlenkowej odpychają się. Na skutek tego, tlenek rozsuwa się tworząc pęknięcia, które stają się zarodkami wżerów.

Według teorii Francka /165/ na skutek polaryzacji stężeniowej, we wżerach wytwarzają się warunki podobne do warunków przy elektropolerowaniu. Warstwa elektropolerownicza ma postać przesyconego roztworu o wysokim oporze omowym. Prędkość rozpuszczania metalu zależy od dyfuzji jonów metalu z takiej warstwy do wnętrza roztworu. Gęstość prądu we wżerach nie zależy od potencjału. Przy zmianie potencjału zmienia się jedynie omowy spadek napięcia w omawianej warstwie w wyniku zmiany jej oporności.

Termodynamiczna teoria Vettera /166,167/ przyjmuje, że KW zachodzi w wyniku lokalnego tworzenia się cienkiej warstewki soli na powierzchni nieporowatego filmu tlenkowego.

Warstewki: solna i tlenkowa mogą znajdować się w równowadze, gdy obie posiadają taki sam potencjał, gdy istnieje równowaga między jonami metalu w obu warstewkach i równowaga między elektronami w obu warstewkach. Przy potencjałach bardziej dodatnich od potencjału przebicia, istnieje tendencja do tworzenia warstewki solnej na miejsce warstwy tlenkowej. W takim przypadku może wystąpić KW. Przy potencjałach bardziej ujemnych od potencjału przebicia - tlenek jest fazą trwalszą i w takim przypadku zachodzi repasywacja wżerów.

Szklarska-Śmiałowska /61/ analizując znane dotąd fakty doświadczalne związane z istnieniem KW i istniejące teorie KW, przedstawia następującą interpretację tego zjawiska:

Metal skłonny do KW pokryty jest pasywnym filmem tlenkowym. W filmie tym istnieją słabe miejsca odgrywające rolę centrów aktywnych dla adsorpcji jonów chlorkowych. Agresywne jony są rozmieszczone na powierzchni spasywowanego metalu w niejednakowy sposób. W tych warunkach, przy tym samym potencjale mogą wystąpić równocześnie dwa zjawiska:

- 1/ wzrost filmu tlenkowego spowodowany przepływem niskiego prądu w miejscach, w których prawie nie występuje adsorpcja jonów chlorkowych
- 2/ rozpuszczanie metalu w słabych miejscach pasywnego filmu i gromadzenie jonów chlorkowych

W zależności od rodzaju korodującego metalu i elektrolitu, istnieją dwie możliwości przebiegu procesu rozpuszczania metalu. Przedstawione jest to schematycznie na rys. 5 i 6. Rys. 5 odnosi się do trudno pasywującego się metalu. Krzywa 1 jest krzywą polaryzacji metalu ulegającego KW a krzywa 2 - krzywą polaryzacji słabych miejsc, w których już wystąpiła KW. Poten-

cjąłowi przebicia wyznaczonemu z krzywej 1 odpowiada potencjał metalu w stanie aktywnym na krzywej 2. Rys. 6 przedstawia zachowanie łatwo pasywującego się metalu. Potencjał przebicia wyznaczony z krzywej polaryzacji metalu /krzywa 1/ odpowiada potencjałowi w zakresie prądu granicznego na krzywej polaryzacji słabych miejsc /krzywa 2/. Na skutek lokalnego wzrostu stężenia jonów chlorkowych powyżej pewnej krytycznej wartości, krzywa polaryzacji "słabej" części elektrody zmienia swój przebieg z krzywej 1 na rys. 5 i 6 na krzywą 2 na rys. 5 i 6. W przypadkach przedstawionych na rys. 5 i 6 proces KW rozpoczyna się na niehomogenicznościach powierzchni. W czasie zachodzenia KW następuje tworzenie produktów korozji i powstaje różnica potencjałów pomiędzy powierzchnią metalu i dnem wżeru. Wewnątrz wżeru obok reakcji anodowego rozpuszczania metalu, zachodzą również procesy hydrolizy, migracji i dyfuzji. Roztwór wewnątrz wżeru osiąga bardzo niską wartość pH, w przypadku stali nierdzewnej mogącą wynosić poniżej 1 /cz.I, rozdz.7/. W obu przypadkach /1 i 2/ obserwowane jest powolne wydzielanie gazu. W pierwszym przypadku może to być wyjaśnione przez pewien nieznaczny udział reakcji katodowej w procesie rozpuszczania żelaza w wyniku działania mikroogniw. Natomiast w drugim przypadku najprawdopodobniej ma miejsce dodatkowa reakcja chemicznego rozpuszczania żelaza i chromu w kwaśnym roztworze. Na skutek wysokich prądów przepływających wewnątrz wżeru, może nastąpić znaczny lokalny wzrost temperatury i to może być przyczyną wzrostu hydrolizy i prędkości reakcji chemicznych.

Według Szklarskiej-Śmiałowskiej /61/ bardzo ważną rolę w procesach związanych z występowaniem KW odgrywają potencjał zarodkowania wżerów i krytyczny potencjał KW /cz.I, rozdz.3/.

Potencjały te powinny być rozważane jako czynniki charakteryzujące stopień niedoskonałości pasywnego filmu w roztworach chlorków.

9. Teorie korozji naprężeniowej

Od czasu przedstawienia przez Dixona /170/ w 1940 r. pierwszej hipotezy KN metali, powstało wiele różnych teorii dotyczących tego zjawiska. Najogólniej, istniejące teorie można podzielić na: elektrochemiczno-mechaniczne i elektrochemiczne.

Pierwsza grupa teorii zakładała kolejne występowanie elektrochemicznych i mechanicznych stadiów rozwoju szczelin. Niektórzy badacze /171, 172/ przypisywali podstawową rolę mechanicznemu stadium kruchego pęknięcia.

Forty /173/ uważa, że na skutek działania środowiska może powstać lokalna kruchość powierzchniowych warstw metalu. Po zarodkowaniu szczelin w warstwie powierzchniowej, następuje stadium szybkiego, kruchego pęknięcia aż do momentu dojścia szczeliny do plastycznego podłoża. Etapy wytwarzania kruchej warstwy materiału i kruchego pęknięcia powtarzają się aż do całkowitego zerwania. Teoria ta może opisywać nieciągły charakter pęknięcia mosiądzu, nie można jej jednak przenieść na austenityczne stale nierdzewne.

Według teorii adsorpcyjnej /71, 105, 174-176/ na skutek specyficznej adsorpcji pewnych jonów takich jak Cl^- , OH^- i NO_3^- zostaje obniżona energia powierzchniowa metalu. Prowadzi to do zmniejszenia naprężenia potrzebnego do kruchego pęknięcia. Następnym etapem jest stadium elektrochemicznego,

anodowego rozpuszczania. Procesy te powtarzają się cyklicznie.

Na podstawie swoich badań Hoar i Hines /77,177,178/ sformułowali elektrochemiczną teorię KN. Według tej teorii, na skutek koncentracji naprężeń przy wierzchołku szczeliny następuje szybka, plastyczna deformacja metalu w tym obszarze. Powoduje to zwiększenie anodowego rozpuszczania metalu przy wierzchołku szczeliny w porównaniu z jej bocznymi ściankami, co prowadzi do rozwoju szczelin w głąb materiału.

Badania Hoara i innych prowadzone na stali 18Cr-8Ni we wrzącym, stężonym roztworze $MgCl_2$ pozwoliły według autorów na potwierdzenie istnienia efektu mechano-chemicznego zarówno w warunkach galwanostatycznych /179/ jak i potencjostatycznych /180/, a mianowicie stwierdzono znaczny wzrost szybkości anodowego rozpuszczania metalu podczas jego plastycznej deformacji. W warunkach potencjostatycznych zaobserwowano bardzo duże różnice we wzroście prądu deformowanych materiałów wrażliwych i niewrażliwych na KN /180/.

Van Rooyen /181/ stwierdził, że szczeliny korozyjne w stali 18Cr-8Ni we wrzącym 42% roztworze $MgCl_2$ rozwijają się w sposób ciągły, bez skoków potencjału i wydłużenia i bez szybkich, kruchych stadiów. Przemawia to na korzyść elektrochemicznej teorii KN.

Hipotezę o ważnej roli rozłupującego działania produktów korozji w rozwoju szczelin wysunął pierwszy Nielsen /182/. Za pomocą mikroskopu elektronowego wykazał on obecność w szczelinach stałych produktów korozji i założył, że mogą one przyczyniać się do KN rozłupując szczelinę. Według Nielsena naprężenia wytwarzane przez produkty korozji mogą być wystarczające do rozprzestrzeniania się szczelin.

Pickering /183/ badał próbki z karbem ze stali 18Cr-9Ni i 18Cr-10Ni-Nb w roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $154^{\circ}C$ i w środowisku wodnym zawierającym $NaCl + HNO_3$ w temperaturze $204^{\circ}C$. Nagromadzenie produktów korozji w koncentratorze naprężeń wywoływało KN próbek nawet bez zewnętrznego naprężenia.

Zgodnie z warstewkową teorią Logana /184/ podczas plastycznej deformacji, przy koncentratorze naprężeń zostaje zerwana ochronna warstewka tlenkowa, bardziej krucha niż metal. W wyniku tego odsłonięty zostaje metal, anodowy w porównaniu z warstewką powierzchniową. Tworzenie się szczelin będzie miało miejsce, gdy prędkość tworzenia warstewki ochronnej jest niższa od prędkości jej niszczenia.

Zastosowanie metody mikroskopii elektronowej umożliwiło wykrycie wielu zjawisk związanych z przebiegiem KN i powstanie dyslokacyjnych teorii KN.

Pierwszym badaczem, który uważał, że tworzenie szczelin korozyjnych poprzedzone jest powstawaniem tuneli był Nielsen /182,185/. Swoje wnioski opierał on na badaniu replik tlenkowych przy pomocy mikroskopu elektronowego. Według Nielsena tunele są równoległymi, rurkowatymi obszarami rozpuszczania, wypełnionymi nierozpuszczalnymi produktami korozji. Autor uważa, że tworzenie tuneli jest ważnym stadium rozwoju szczelin w głąb metalu. Rozwój taki może zachodzić dzięki łączeniu się tuneli w mikroszczeliny.

Dean /186/ zauważył również tworzenie się tuneli w początkowym stadium KN stali austenitycznych we wrzących roztworach $MgCl_2$. Na stopach o wysokiej zawartości Ni, odpornych na KN, tunele nie tworzyły się.

Harston i Scully /187/ zwrócili uwagę, że próbki ze sta-

li nierdzewnej poddane działaniu wrzącego roztworu $MgCl_2$ nie wykazują tuneli, podczas gdy te same próbki w roztworze $H_2SO_4 + Cl^-$ tworzą tunele.

Staehle /130/ natomiast zaobserwował, że nie wszystkie stale zachowują się jednakowo pod względem tworzenia tuneli w roztworze $MgCl_2$. Stop 20Cr-15Ni-0,1N tworzy tunele, natomiast stopy 20Cr-15Ni-1,5Mo i 20Cr-15Ni-1,5Pt nie wykazują tuneli.

Swann /38/ i Dean /186/ są zdania, że tunele tworzą się w rezultacie przerwania warstwy tlenkowej przez poruszające się dyslokacje.

Harston i Scully /99/ badali KN stali typu 304 w temperaturze pokojowej w roztworze 5N $H_2SO_4 + 0,5N NaCl$. Na podstawie elektrono-mikroskopowych badań powierzchni, wykazali oni, że tunele są związane z rozprzestrzenianiem się pęknięć.

Według Staehle'go /130/ tworzenie się tuneli związane jest ze zjawiskiem KN w obu jej stadiach - zapoczątkowania i rozprzestrzeniania pęknięć. Autor sądzi, że jest to zjawisko często związane z pękaniem, jednakże jeżeli tunele nie powstają, nie znaczy to, że nie będzie zachodziło pęknięcie.

Zdaniem Staehle'go i innych /32,129,130,133/ zjawiska związane z KN dla stopów Fe-Cr-Ni najpełniej można wytłumaczyć za pomocą modelu rozpuszczania schodków poślizgu. Podstawowy proces w tym modelu przedstawiony jest na rys. 7. Według tego modelu dyslokacje wychodzące na powierzchnię metalu tworzą schodek poślizgu i przerywają warstewkę ochronną. W tym miejscu następuje lokalne rozpuszczanie metalu. Gdy świeża powierzchnia metalu poddana działaniu agresywnego roztworu ulega zbyt szybkiej repasywacji - powoduje to natychmiastowe zale-

czenie rozerwanej warstwy. Nie nastąpi w tym przypadku tworzenie się szczeliny. Przy zbyt wolnej repasywacji dochodzi do rozległego "bocznego" rozpuszczania i mamy do czynienia z KW /cz.I, rozdz.10/. Do powstania i rozwoju szczelin potrzebne są warunki pośrednie. Rozprzestrzenianie się pęknięcia przedstawione jest na rys. 8. Rozwój szczeliny zachodzi poprzez kolejne, następujące po sobie procesy: pojawiania się schodków poślizgu w wierzchołku szczeliny i lokalnego rozpuszczania metalu.

10. Istniejące poglądy na temat związku korozji wżerowej i korozji naprężeniowej

W literaturze niewiele jest danych dotyczących związku pomiędzy korozją wżerową i naprężeniową. Część badaczy sądzi, że szczeliny korozyjne mogą tworzyć się z wżerów, uważając te ostatnie za miejsca koncentracji naprężeń. Jednak w wielu przypadkach obserwowano szczeliny tworzące się z gładkiej powierzchni próbek.

Graf i Springe /188/ badali wpływ tworzenia wżerów na skłonność do KN austenitycznej stali nierdzewnej 18Cr-11Ni we wrzącym w temperaturze 142°C roztworze MgCl_2 . Autorzy zauważyli, że wżery utworzone na powierzchni próbek w roztworze MgCl_2 przed przyłożeniem naprężenia powodują wydłużanie czasów do pęknięcia.

Według Paxtona /135/ proces KN może być inicjowany przez powstawanie wżerów lub korozję międzykrystaliczną.

Hirth i inni /113/ są zdania, że szczeliny korozyjne two-

rzą się w miejscach na powierzchni metalu o podwyższonej koncentracji naprężeń. Miejsca takie mogą utworzyć się w wyniku mechanicznej obróbki powierzchni lub w wyniku korozji wżerowej czy też międzykrystalicznej.

Według Pickeringa i innych /183/ na powierzchni próbek bez specjalnych karbów lub bez pierwotnie utworzonych szczelin, rolę koncentratorów naprężeń mogą spełniać wżery, powstałe podczas elektrochemicznego oddziaływania środowiska.

Mc Collough i Scully /189/ uważają, że wżery tworzą się szybciej niż pęknięcia. Dno wżeru jest miejscem koncentracji naprężeń i w tym miejscu zostaje zapoczątkowana szczelina.

Według Engella i Speidel'a /134/ tworzenie się wżerów nie jest warunkiem koniecznym do powstania szczelin. Autorzy obserwowali również szczeliny na gładkich powierzchniach metalu.

Hoar i Hines /77/ wyrazili przypuszczenie, że chociaż w wielu przypadkach obserwuje się rozprzestrzenianie się szczelin od powstających wżerów, jednak znacznie częściej szczeliny tworzą się z gładkiej powierzchni metalu. Może to mieć miejsce w zakwaszonym, gorącym, stężonym roztworze $MgCl_2$ lub nawet w obojętnym roztworze przy wysokich naprężeniach, kiedy krucha warstwa tlenkowa pęka przy plastycznej deformacji metalu.

Nowakowski i Sorokina /108/ zwrócili uwagę na pokrewieństwo elektrochemicznych procesów aktywacji i rozpuszczania stali austenitycznej w szczelinie korozyjnej i we wżerze, czego oznaką jest według autorów podobieństwo i częściowa zgodność zakresu potencjałów występowania KW i KN. Autorzy uważają, że koniecznym warunkiem wystąpienia KN jest tworze-

nie ochronnej warstewki tlenkowej. W miejscach przypadkowego uszkodzenia warstwy ochronnej powstają warunki sprzyjające zachodzeniu korozji lokalnej.

Waard i inni /10/ prowadząc badania na stalach typu 304 i 316 w środowisku chlorków stwierdzili, że przy przesuwaniu się krytycznego potencjału KW w kierunku ujemnym zwiększała się skłonność stali do KN.

Brauns i Ternes /76/ zaobserwowali, że naprężenia rozciągające przesuwały potencjał tworzenia wżerów na stali 18Cr-9Ni we wrzącym 42% roztworze $MgCl_2$ w stronę ujemnych wartości. Autorzy stwierdzili, że ze wzrostem naprężeń następowała zmiana postaci zniszczenia korozyjnego od czystej KW, poprzez szereg form przejściowych do czystej KN.

Inni badacze /100,190/ również stwierdzili istnienie różnych potencjałów przebicia na naprężonych i nienaprężonych próbkach ze stali Cr-Ni w roztworach zawierających jony Cl^- .

Według Gierasimowa i innych /100/ różnice potencjałów przebicia stanu pasywnego na skutek działania korozji lokalnej na naprężonych i nienaprężonych próbkach ze stali austenitycznej są porównawczym elektrochemicznym kryterium ich odporności na KN w stężonych roztworach $MgCl_2$ w temperaturach wrzenia tych roztworów. Autorzy są zdania, że ze wzrostem wymienionej różnicy potencjałów wzrasta skłonność stali do KN.

W pracy /190/ stwierdzono, że dla stali 18Cr-10Ni-Ti w roztworze HCl o pH 3 potencjał przebicia nie zmienia się ze wzrostem naprężenia do wartości $17,5 \text{ kG/mm}^2$, która odpowiada w przybliżeniu granicy plastyczności. Przy dalszym zwiększaniu naprężeń - potencjał przebicia zmienia się w liniowy sposób w kierunku ujemnym. W przypadku stali 18Cr-45Ni naprężenia

prawie nie wpływają na szerokość zakresu pasywności. Autorzy zauważyli, że przy naprężeniach 30 i 40 kG/mm² potencjał przebicia jest tym wyższy, im więcej jest w stali Ni.

Grubitsch i inni /191/ zauważyli, że potencjał, przy którym rozpoczyna się pękanie korozyjne naprężonych próbek E_{KN} , określony potencjostatycznie na stali o strukturze martenzytycznej w roztworze Ca/OH/2 + 2% CaCl₂ przesuwana się ze zwiększeniem naprężeń w stronę ujemnych wartości w porównaniu z potencjałem przebicia. Różnica między potencjałem przebicia i E_{KN} wynosi przy naprężeniu 88% granicy wytrzymałości 36 mV w napowietrzonym roztworze i 84 mV w odpowietrzonym roztworze.

Z badań Braunsa i Ternesa /76/ wynika, że wpływ dodatków 2 g/l HCl lub NaOH do 42% roztworu MgCl₂ na czas do zerwania / T_f / próbek ze stali 18Cr-9Ni przy badaniach potencjostatycznych zależy od potencjału próbki. W zakresie potencjałów od -30 do 70 mV_H, czas do zerwania prawie się nie zmienia, podczas gdy przy bardziej ujemnych potencjałach dodatek HCl znacznie skraca T_f a dodatek NaOH zwiększa T_f . Dodatek HCl prowadzi do zwiększenia zaatakowania powierzchni przez korozję wżerową, podczas gdy przy dodaniu NaOH na powierzchni próbek nie tworzą się wżery. Według autorów wzajemne pojawienie się KN i KW zależy nie tylko od potencjału elektrody i stężenia agresywnego składnika ale i od wartości pH roztworu.

Seys i inni /7/ badali stal typu 304 w 42% roztworze MgCl₂ w temperaturze 130°C przy naprężeniu 10 kG/mm² i potencjale -50 mV_{SCE}. Stwierdzili oni, że pęknięcie rozpoczyna się od dna wżeru. Pęknięcie to składa się z szeregu mniejszych wżerów i szczelin, co według autorów wskazuje na identyczność procesów elektrochemicznych, które występują przy korozji

wżerowej i naprężeniowej. Autorzy sądzą, że korozję naprężeniową można uznać za szczególny przypadek korozji wżerowej. Tworzenie wżerów stwarza elektrochemiczne warunki dla przebiegu pęknięcia korozyjnego. Samo pęknięcie zachodzi przy tym pod działaniem czynników mechanicznych.

Brennert /192/ badał stal nierdzewną 18Cr-8Ni w 40% roztworze CaCl_2 w temperaturze 100°C przy naprężeniu 20 kg/mm^2 . Stwierdził on, że przy przesuwaniu potencjału próbek w stronę anodową następowało tworzenie szczelin korozyjnych. Przy dalszym przesuwaniu potencjału tworzyły się jednocześnie szczeliny i wżery, a przy jeszcze bardziej anodowych potencjałach występowała sama KW.

Według modelu rozpuszczania schodków poślizgu /130/ tworzenie się wżerów lub szczelin na naprężonych próbkach uzależnione jest od prędkości repasywacji /cz.I, rozdz.9/. Ponieważ prędkość ta maleje ze wzrostem stężenia jonów Cl^- i z przesuwaniem się potencjału w stronę anodową, zmniejsza się wtedy zdolność układu do hamowania "bocznego" rozpuszczania i następuje przejście od KN do KW.

Zdaniem Staehle'go /130/ w zależności od potencjału względnie stężenia jonów chlorkowych w roztworze zachodzi KW albo KN. Istnieje wąski zakres potencjałów /względnie stężenia jonów chlorkowych/, przy którym następuje przejście z jednej formy korozji w drugą. Przejście takie przedstawione jest na rys. 9. Autor badał naprężone próbki ze stali typu 316 i 347 w roztworze wodnym zawierającym jony Cl^- w temperaturze 315°C . Po 24 godzinach stwierdził on, że na powierzchni próbek powstały uszkodzenia materiałów, które miały kształty pośrednie pomiędzy wżerami i szczelinami.

Kowaka i Kudo /65/ badając KN na próbkach ze stali typu 304 w natlenionych roztworach $MgCl_2$ zaobserwowali, że w 25% roztworze w temperaturze $80^{\circ}C$ szczelina rozwija się od dna wżeru, natomiast w 45% roztworze w temperaturze $120^{\circ}C$ znaleziono szczelinę rozwijającą się z gładkiej powierzchni metalu. Autorzy ci obserwowali KN próbek przy naprężeniu 25 kG/mm^2 w zakresie potencjałów $-370 - -380 \text{ mV}_{SCE}$. Wżery tworzyły się przy bardziej dodatnich potencjałach, a przy bardziej ujemnych - nie zachodziła korozja lokalna. Według autorów koniecznym warunkiem występowania KN jest jednakowa szybkość procesów repasywacji i rozpuszczania. Gdy maleje szybkość repasywacji, zwiększa się rozpuszczanie ścianek bocznych szczeliny i KN przechodzi w KW.

11. Podobieństwa i różnice

korozji wżerowej i korozji naprężeniowej

Między dwoma omawianymi rodzajami zniszczeń korozyjnych istnieją następujące podobieństwa:

- 1/ występują w stanie pasywnym metali i stopów
- 2/ zachodzą w roztworach chlorkowych
- 3/ podobne są warunki panujące wewnątrz wżerów i szczelin
- 4/ całkowity proces obu rodzajów korozji możemy podzielić na:
okres indukcji i okres rozwoju

Do różnic między KW i KN należy zaliczyć:

- 1/ w odróżnieniu od KW, do wystąpienia KN oprócz środowiska agresywnego konieczna jest obecność naprężeń rozciągających

- 2/ KW zachodzi głównie w roztworach chlorków, podczas gdy KN może mieć miejsce również w roztworach H_2SO_4 i w roztworach zasadowych
- 3/ inne są miejsca zarodkowania wżerów i szczelin, dla wżerów są to niehomogeniczności powierzchni a dla szczelin - schodki poślizgu
- 4/ szczeliny w przeciwieństwie do wżerów rozwijają się daleko w głąb materiału, prędkość rozpuszczania wierzchołka szczeliny jest dużo większa w porównaniu z jej ściankami bocznymi
- 5/ odmienny jest wpływ na KW i KN niektórych składników stopowych

II. CEL PRACY

W rozdziale I niniejszej pracy przedstawiono wpływ różnych czynników na korozję wżerową i korozję naprężeniową, istniejące poglądy na temat związku między tymi dwoma rodzajami korozji oraz podobieństwa i różnice między nimi. Jak wynika z przedstawionego materiału, pomimo tego, że oba wymienione typy korozji zachodzą w środowisku chlorków na spawowanych metalach, nikomu nie udało się znaleźć istnienia korelacji pomiędzy KW i KN. Powodem tego stanu jest fakt, że większość laboratoryjnych badań KW prowadzono zwykle w rozcieńczonych roztworach chlorków w temperaturach zbliżonych do pokojowej a badania KN - najczęściej w stężonych roztworach chlorków w temperaturze wrzenia. Ażeby móc porównać te oba rodzaje korozji lokalnej należało znaleźć warunki, w których występują obydwa rodzaje korozji równocześnie.

Celem niniejszej pracy było:

- a/ znalezienie takich warunków doświadczalnych /temperatury, stężenia roztworu chlorkowego, naprężenia i potencjału/, w których występują oba omawiane typy korozji a w szczególności znalezienie korelacji pomiędzy zarodkowaniem szczelin i wżerów korozyjnych
- b/ wyjaśnienie znanego faktu zapoczątkowywania szczelin z wżerów korozyjnych

III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Materiały i metodyka badań korozji wżerowej i korozji naprężeniowej

1.1. Materiał do badań korozji wżerowej i korozji naprężeniowej

Do badań korozji wżerowej i korozji naprężeniowej użyto austenityczną stal 18Cr-11Ni. Badaną stal o symbolu ICN 472 BC otrzymano z Laboratorium Badawczego CAFL w Unieux /Francja/. Skład chemiczny tej stali przedstawiony jest w tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny stali ICN 472 BC

pier- wiastek	C	S	P	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
zawar- tość %	0,11	0,014	0,021	0,47	1,18	18,10	11,25	0,15

Próbki ze stali użyte do badań przesycone zostały w temperaturze 1050°C a atmosferze argonu.

Struktura badanej stali przedstawiona jest na fot. 1.
Szlif metalograficzny trawiono roztworem o składzie:

- 1 cz. obj. HNO₃
- 2 cz. obj. HF
- 3 cz. obj. gliceryny

Z fotografii widać, że badana stal posiada strukturę austeni-

tyczną o zmiennej wielkości ziarna. Widoczna jest również niewielka ilość wtrąceń niemetalicznych.

Na fot. 2 i 3 przedstawione są zdjęcia mikrostruktur badanej stali, uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego JEM + 5Y /napięcie przyspieszające 100 kV/ przy zastosowaniu metody cienkich folii. Na fot. 2 widoczna jest struktura austenityczna z lokalnym błędem ułożenia w postaci ciemnych pasm z wyraźnie zaznaczonymi równoległymi liniami i nieliczne pojedyncze dyslokacje częściowe, które nie są związane z granicami ziaren austenitu. Struktura widoczna na fot. 3 odpowiada przesyconej stali austenitycznej. Na fotografii widoczne są równoległe układy dyslokacji. Występujące węzły i przecięcia dyslokacji częściowych mogą być efektem naprężeniowym związanym z przygotowaniem cienkich folii.

Wyznaczono własności mechaniczne badanej stali tzn. umowną granicę plastyczności i granicę wytrzymałości na rozciąganie. Pomiarów wykonano na maszynie wytrzymałościowej Instron w temperaturze badań korozyjnych, to znaczy 40, 60 i 90°C w glicerynie na próbkach używanych do badań KN. Umowne granice plastyczności $R_{0,2}$ i granice wytrzymałości na rozciąganie R_m w tych temperaturach podane są w tabeli 2. Wykresy wytrzymałości na rozciąganie badanej stali w temperaturach 40, 60 i 90°C przedstawiono na rys. 10.

Tabela 2. Własności mechaniczne stali ICN 472 BC
wyznaczone w glicerynie w temperaturze badań korozyjnych

t /°C/	R _{0,2}		R _m	
	/N/mm ² /	/kG/mm ² /	/N/mm ² /	/kG/mm ² /
40	208,3	21,2	539,4	55,0
60	153,3	15,6	473,5	48,3
90	151,4	15,4	457,1	46,6

1.1.1. Próbkki

Próbkki do badań KW i KN wykonane były z tej samej taśmy stali ICN 472 BC o grubości 0,225 mm.

Korozję wżerową badano na próbkkach w postaci krążków o średnicy 12,5 mm. Zalane były one w epidianie, tak, że tylko jedna strona badanej próbki mogła stykać się z roztworem.

Do badań pęknięcia korozyjnego używane były próbki o kształcie przedstawionym na rys. 11. Otrzymywano je przez wycięcie z badanej stali pasków o szerokości 10 mm i długości 140 mm. Z pasków tych ułożonych w pakiety po 20 sztuk wyfrezowywano próbki o właściwym kształcie.

Próbkki do badań obu rodzajów korozji poddawano polerowaniu papierami ściernymi o coraz drobniejszym ziarnie /nr. 400, 600, 800/ a następnie polerowano je na suknie z tlenkiem glinu. Przed pomiarami próbki odtłuszczano w benzenie.

Powierzchnia próbek do badań KW wynosiła 1,2 cm²; powierzchnia próbek do badań KN, która stykała się z roztworem wynosiła 9 cm².

Początkowo próbki do badań pękania korozyjnego pokrywano lakierem silikonowym Silak 40 /produkcji Zakładów Chemicznych w Sarzynie/ lub Sylkyd 1400 /produkcji Dow Corning Co./ pozostawiając we wszystkich przypadkach stałą, niez izolowaną część powierzchni próbki. Warstwę lakieru Silak 40 utwardzano 6 godzin w temperaturze 200°C a Sylkyd 1400 - 1 godzinę w temperaturze 120°C. Jednakże w przypadku lakierowanych próbek, zrywanie następowało na granicy metalu i lakieru w miejscu o największym przekroju poprzecznym próbki na skutek występowania korozji szczelinowej. Korozja szczelinowa występowała również na granicy metal - lakier na nienapreżonych próbkach.

W celu wyeliminowania KS jako zjawiska towarzyszącego KW i KN - zrezygnowano z lakierowania próbek.

1.2. Środowisko korozyjne

Do badań obu rodzajów korozji stosowano roztwory MgCl₂ o stężeniach 5 i 35%. W niektórych przypadkach badania prowadzono także w roztworach 15 i 25% MgCl₂.

Do przygotowania roztworów używano sześciowodną sól MgCl₂·6H₂O cz.d.a. o zawartości 46,8% bezwodnego MgCl₂ i wodę destylowaną. Przygotowywano 35% roztwór a z niego otrzymywano pozostałe roztwory przez rozcieńczanie wodą destylowaną.

Stężenie roztworów kontrolowano mierząc ich temperaturę

wrzenia. Temperatury wrzenia roztworów $MgCl_2$ wynosiły: dla 5% roztworu - $100,7^{\circ}C$, dla 15% roztworu - $102,7^{\circ}C$, dla 25% roztworu - $109,2^{\circ}C$, dla 35% roztworu - $125,0^{\circ}C$. Wartości te zgodne są z danymi literaturowymi /62,149/.

pH badanych roztworów wynosiło 4,6. Wartość tę ustalano przez dodatek HCl lub MgO .

Badania prowadzono w napowietrzanych roztworach, w temperaturach 40, 60 i $90^{\circ}C$.

1.3. Aparatura

Badanie korozji naprężeniowej prowadzono na zestawie przedstawionym na rys. 12. Na tej samej aparaturze prowadzono również badania korozji wżerowej. W tym ostatnim przypadku nie stosowano obciążeń próbki i nie używano longometru.

Naczynka korozyjne /1/ przystosowane były do badań obu rodzajów próbek /do badania KW i KN/. Były one zamknięte od góry i od dołu korkami z kauczuku butylenowego[⌘], odpornego na działanie stężonych roztworów $MgCl_2$ w temperaturze ponad $100^{\circ}C$. Naczynka te umieszczano w uchwycie, w który wbudowana była jednocześnie grzałka /8/. Grzałka ta była częścią składową termostatu, mającego za zadanie utrzymywanie stałej temperatury badanego roztworu $MgCl_2$ /40, 60 lub $90^{\circ}C$ /.

Pomiary potencjostatyczne prowadzono stosując potencjostat /P/ amerykański model PEC - 1A z ręcznym przesuwem po-

[⌘] Korki wykonane były w Instytucie Przemysłu Gumowego

tencjału. Potencjostat ten posiadał 3 niezależnie od siebie pracujące segmenty, co umożliwiało jednoczesne prowadzenie trzech pomiarów.

Przy wyznaczaniu potencjokinetycznych krzywych polaryzacji używano potencjostatu francuskiej firmy "Tacussel" z automatycznym przesuwem potencjału.

Potencjał badanej próbki^{*} /2/ mierzono względem nasyconej elektrody kalomelowej /3/, połączonej z kapilarą Ługgina /5/ poprzez naczynka przejściowe /6/, z których jedno wypełnione było aktualnie badanym roztworem $MgCl_2$ a drugie - nasyconym roztworem KCl. Elektrode pomocniczą stanowiła elektroda Pt /4/.

Próbki do badania KN obciążano za pomocą zrywarki, posiadającej 4 jednakowe stanowiska, zmontowane na wspólnej podstawie i ramie metalowej. W tym celu końce próbki zamocowywano w uchwytych zrywarki /11/. Dolny uchwyt przymocowany jest nieruchomo do podstawy zrywarki a górny łączy się z dźwignią /12/ o przełożeniu 1 : 10, do końca której zawieszano ciężarki /13/. Przed rozpoczęciem badań zrywarke wykalibrowano za pomocą dynamometru.

Wydłużenie próbek w czasie badań mierzono za pomocą longometru^{**} - urządzenia wykonanego w oparciu o konstrukcję przetwornika magnetycznego w układzie transformatora różnicowego. Czułość aparatu umożliwiała zapis i odczyt wielkości

* Wszystkie potencjały badanej stali podawane są w niniejszej pracy w skali nasyconej elektrody kalomelowej

** Longometr wykonany został w Zakładzie Doświadczalnym

wydłużenia z dokładnością $\pm 0,002$ mm. Prowadzono ciągłą rejestrację wydłużeń. Dokładny opis działania longometru przedstawiony jest w pracy /193/.

Używano także liczników czasu, które wyznaczały czas do zerwania próbek. Miało to szczególne znaczenie przy długotrwałych pomiarach KN.

1.4. Sposób prowadzenia pomiarów korozji wżerowej i korozji naprężeniowej

Przygotowaną do pomiarów próbkę umieszczano w naczyniu korozyjnym. W przypadku badania KW bez naprężeń, próbka umocowana była w górnym korku a dolny korek szczelnie zamykał naczynie od dołu. Próbkę do badań KN wkładano do naczynia korozyjnego, które zamykano od góry i od dołu korkami. Przez korki te przechodziła próbka w taki sposób, że jej końce wystawały na zewnątrz naczynia. Końce próbki zamocowywano następnie w uchwytych zrywarki. Odległość między uchwytami zrywarki była taka sama dla wszystkich pomiarów.

Po zamontowaniu próbek /w obu przypadkach - badania KW na nienaprężonych próbkach a także KW i KN na próbkach pod naprężeniem/ do naczynka wlewano roztwór $MgCl_2$ /5 lub 35%/ o stałej objętości /130 ml/, który napowietrzano i ogrzewano do określonej temperatury.

Po osiągnięciu żądanej temperatury i ustaleniu się potencjału korozyjnego próbek, narzucano na nie odpowiedni potencjał anodowy za pomocą potencjostatu /zwykle po czasie około 1 godziny od momentu zanurzenia próbki do roztworu $MgCl_2$ /.

W przypadku badania KN, jednocześnie z narzuceniem potencjału - przykładano do próbki obciążenie, włączano longometr /po uprzednim jego wyzerowaniu/, licznik czasu i rejestratory.

Ze względu na to, że zrywarka posiadała 4 stanowiska a używany potencjostat składał się z 3 niezależnie od siebie pracujących części - można było prowadzić jednocześnie kilka pomiarów. Było to bardzo ważne w przypadku pomiarów KN, przy długich czasach do zerwania próbek.

Badania KN prowadzono przy stałym obciążeniu próbek. Naprężenia podawane w niniejszej pracy, stosowane w badaniach pęknięcia korozyjnego odnoszą się do naprężeń przeliczonych w stosunku do najmniejszego przekroju poprzecznego próbki w stanie wyjściowym. Naprężenia te podane są w tabeli 3.

Tabela 3. Naprężenia stosowane w badaniach KN

t /°C/	naprężenie		
	/% R _m /	/kG/mm ² /	/N/mm ² /
40	64	35,2	345,3
60	50	24,1	236,4
	64	30,9	303,1
	80	38,6	378,7
90	64	29,8	292,3

1.5. Obserwacje mikroskopowe

Obserwacje mikroskopowe próbek po korozji badanej stali w roztworach $MgCl_2$ /zarówno KW jak i KN/ a także fotografie zamieszczone w niniejszej pracy wykonano przy pomocy mikroskopu Union Optical Co, LTD, model UMG - Bi, mikroskopu metalograficznego firmy Reichert i mikroskopu scanning'owego JSM - 2 firmy Jeol /napiecie przyspieszające 25 kV/.

1.6. Wyznaczanie błędów

Wszystkie wielkości wyznaczone w niniejszej pracy są średnimi arytmetycznymi z 3-4 pomiarów. Zaznaczone na wykresach błędy są średnimi błędami średniej arytmetycznej i zostały wyznaczone wg. równania:

$$\bar{s} = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

gdzie:

\bar{s} - średni błąd średniej arytmetycznej

x_i - wielkość wyznaczona w danym pomiarze

\bar{x} - średnia arytmetyczna z n pomiarów

n - ilość pomiarów

2. Przebieg anodowych krzywych polaryzacji badanej stali w roztworach $MgCl_2$

W celu zbadania elektrochemicznego zachowania się badanej stali w roztworach $MgCl_2$ wyznaczono potencjokinetyczne, anodowe krzywe polaryzacji przy szybkości zmiany potencjału 2000 mV/godz. Badania te przeprowadzono na nienaprzężonych próbkach w 5 i 35% roztworach $MgCl_2$ w temperaturach 25, 40, 60 i 90°C a także w 15 i 25% roztworach $MgCl_2$ w temperaturze 60°C.

Na rys. 13 pokazane są anodowe krzywe polaryzacji otrzymane w 5, 15, 25 i 35% roztworach $MgCl_2$ w temperaturze 60°C. Jak widać z wykresu, ze zmianą stężenia roztworu $MgCl_2$ zmienia się przebieg anodowej krzywej polaryzacji. Przy potencjałach znajdujących się w niedużych odległościach od E_{kor}^* w bardziej stężonych roztworach $MgCl_2$ występują większe gęstości prądu, natomiast przy potencjałach bardziej oddalonych od E_{kor} pojawiają się prądy graniczne, których gęstość maleje ze wzrostem stężenia roztworu $MgCl_2$. W 5 i 15% roztworach pomiary przerywano przed wystąpieniem prądu granicznego, gdyż gęstość tego prądu była bardzo wysoka i dalsze polaryzowanie próbki powodowało szybkie rozpuszczanie badanej stali.

Anodowe krzywe polaryzacji badanej stali otrzymane w 5% roztworze $MgCl_2$ w różnych temperaturach, przedstawione są na

* Wartości potencjałów korozyjnych badanej stali zależą od stężenia i temperatury roztworu $MgCl_2$ i podane są w tabeli 5.

rys. 14. Gęstości prądów, które odpowiadają potencjałom jednako oddalonym od potencjałów korozyjnych[✱] w badanych warunkach, zwiększają się ze wzrostem temperatury roztworu. Na podstawie rys. 14 można przypuszczać, że ze wzrostem temperatury 5% roztworu $MgCl_2$ zmniejsza się wielkość prądu granicznego na badanej stali.

Na rys. 15 widoczne są anodowe krzywe polaryzacji badanej stali w 35% roztworze $MgCl_2$ w tych samych temperaturach, w których wyznaczono krzywe polaryzacji w 5% roztworze $MgCl_2$. W całym zakresie badanych potencjałów gęstości prądów odpowiadające potencjałom tak samo odległym od E_{kor} ^{✱✱} zwiększają się ze wzrostem temperatury roztworu. Przed wystąpieniem prądu granicznego na krzywych pojawia się pewien spadek gęstości prądu. Powstałe maksimum znajduje się w okolicy potencjału -150 mV. Wyraźniej zaznacza się ono w niższych temperaturach.

Anodowe krzywe polaryzacji w 5 i 35% roztworach $MgCl_2$ w temperaturze 60°C wykonano również przy innych szybkościach zmiany potencjału /1000 mV/min, 250 mV/min, 100 mV/min, 1000 mV/godz i 500 mV/godz/. Stwierdzono, że ze wzrostem szybkości zmian potencjału, zwiększają się gęstości prądu anodowego od-

✱, ✱✱ Potencjały korozyjne badanej stali w 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturach 60 i 90°C a także w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturach 40, 60 i 90°C podane są w tabeli 5.

E_{kor} w 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze 25°C wynosi: -254 ± 5 mV a w temperaturze 40°C - -260 ± 4 mV, natomiast w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze 25°C

$E_{kor} = -358 ± 5$ mV.

powiadające temu samemu potencjałowi ale charakter krzywej pozostaje taki sam. Przy dużych szybkościach zmiany potencjału maksimum na krzywej polaryzacji w 35% roztworze $MgCl_2$ staje się mniej wyraźne.

We wszystkich badanych temperaturach /przy szybkości zmiany potencjału 2000 mV/godz/ i przy wszystkich badanych szybkościach zmiany potencjału /w temperaturze 60°C/ w 35% roztworze $MgCl_2$ graniczne gęstości prądu występują w znacznie bliższej odległości od potencjałów korozyjnych i są o wiele niższe od granicznych gęstości prądu w 5% roztworze $MgCl_2$.

2.1. Badania mikroskopowe próbek po polaryzacji anodowej w roztworach $MgCl_2$

Na podstawie obserwacji mikroskopowych próbek, na których wyznaczano krzywe polaryzacji anodowej, stwierdzono, że we wszystkich badanych roztworach powierzchnia stali ulega znacznym zmianom w stosunku do jej stanu wyjściowego. Rodzaj zniszczenia powierzchni zależy ściśle od warunków w jakich przeprowadzona była polaryzacja.

W 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze 60°C powierzchnia próbek została zaatakowana przez KW. Gdy polaryzację przerywano przed wystąpieniem prądu granicznego / $E \approx 300$ mV/, na powierzchni próbek widoczne były liczne, połączone ze sobą wżery, które niszczyły w ten sposób całą powierzchnię próbki. Powierzchnia próbek badanych w tych warunkach jest bardzo nierówna, jednakże można na niej wyodrębnić poszczególne wżery. Jeżeli pomiar został przerwany przy bardziej katodowych

potencjałach, na powierzchni próbki stwierdzano obecność KW, jeżeli natomiast próbkę polaryzowano dalej do bardziej anodowych potencjałów - ulegała ona szybkiemu rozpuszczaniu.

Próbki, które były polaryzowane w 15% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $60^{\circ}C$ do potencjału, przy którym nie występuje jeszcze prąd graniczny /do $E \approx 100$ mV/, wyglądały podobnie do próbek polaryzowanych w 5% roztworze $MgCl_2$, gdy pomiar przerywano przed wystąpieniem prądu granicznego. W tym jednak przypadku na powierzchni próbek nie można już było wyróżnić poszczególnych wżerów.

Obraz powierzchni próbek, które były badane w 25% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $60^{\circ}C$, zarówno gdy polaryzację przerywano przed wystąpieniem prądu granicznego /przy $E \approx -100$ mV/ jak również przy potencjałach po wystąpieniu prądu granicznego, wskazuje na to, że ulegały one działaniu korozji ogólnej. Powierzchnia tych próbek jest nierówna, jednak w mniejszym stopniu jak powierzchnia próbek badanych w roztworach bardziej rozcieńczonych i nie widać na niej poszczególnych wżerów.

Na powierzchni próbek użytych do badań w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $60^{\circ}C$ pomimo zaatakowania korozyjnego całej powierzchni, w niektórych miejscach widać było pojedyncze wżery. Są one bardzo małe w porównaniu z wżerami wytworzonymi w 5% roztworze $MgCl_2$ w tej samej temperaturze. Taki obraz powierzchni próbek otrzymywano przy prądzie granicznym i w jego pobliżu.

Z powyższego opisu wynika, że stężenie roztworu chlorkowego ma bardzo duży wpływ na przebieg korozji badanej stali. W rozcieńczonych roztworach chlorkowych zachodzi KW, która przy wyższych anodowych potencjałach przekształca się w koro-

zję ogólną na skutek łączenia się wżerów a w stężonych roztworach chlorkowych występuje jednocześnie KW i KO.

Powierzchnie próbek polaryzowanych anodowo w 5% roztworze $MgCl_2$ do potencjałów tuż przed wystąpieniem prądu granicznego /rys. 14/ we wszystkich badanych temperaturach /25, 40, 60 i 90°C/ ulegają zniszczeniu na skutek działania KW i KO. Jednak ze wzrostem temperatury od 25 do 90°C zmienia się rodzaj zniszczenia stali. O ile w niższych temperaturach /25, 40 i 60°C/ powierzchnia stali ulegała zniszczeniu na skutek KO, będącej wynikiem łączenia się licznych wżerów, to w temperaturze 90°C na powierzchni próbek widoczna jest jednocześnie KW i KO, przy czym KO jest wynikiem rozpuszczania całej powierzchni stali a ilość utworzonych wżerów jak również ich wielkość jest mniejsza niż w temperaturach niższych.

Po wyznaczeniu krzywych polaryzacji anodowej na badanej stali w 35% roztworze $MgCl_2$, we wszystkich stosowanych temperaturach /25, 40, 60 i 90°C/ /rys. 15/ powierzchnie próbek zniszczone są przez korozję ogólną. Stwierdzono, że najbardziej nierówną powierzchnię posiadały próbki, które były polaryzowane w temperaturze 60°C.

Przy porównywaniu powierzchni próbek, które były polaryzowane anodowo do tego samego potencjału /do $E \approx 300$ mV/ w 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze 60°C ze wszystkimi badanymi szybkościami zmiany potencjału, zaobserwowano łączenie się wżerów ze sobą i niszczenie całej powierzchni próbki. Jednakże przy większych szybkościach zmiany potencjału wytwarzają się mniejsze wżery.

Na powierzchni próbek polaryzowanych anodowo w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze 60°C do potencjału 700 mV przy

najmniejszych badanych szybkościach zmiany potencjału /od 500 do 2000 mV/godz/ widoczna jest tylko KO. Przy szybszych zmianach potencjału /100 i 250 mV/min/ występuje KO i powstają pojedyncze wżery a przy najszybszej zmianie potencjału /1000 mV/min/ powierzchnia próbek ulega w znacznie mniejszym stopniu korozji ogólnej niż w poprzednich przypadkach a obok KO występuje KW.

3. Badanie korozji wżerowej na nienaprzężonych próbkach

Badanie korozji wżerowej na nienaprzężonych próbkach przeprowadzono w warunkach podanych w tabeli 4.

Tabela 4. Warunki stosowane w badaniach KW
na nienaprzężonych próbkach

Stężenie roztworu MgCl ₂ /%/	temperatura /°C/	narzucane potencjały /mV _{SCE} /
5	60	od -225 do 225
15	60	od -310 do -100
25	60	od -330 do -175
5	90	od -260 do -100
35	40	od -360 do -250
35	60	od -365 do -200
35	90	od -370 do -300

3.1. Wpływ potencjału stali na przebieg zależności gęstości prądu od czasu

Potencjostatyczne badania nienaprężonych próbek miały na celu wyznaczenie okresów indukcji tworzenia wżerów i określenie potencjałów zarodkowania wżerów w warunkach wymienionych w tabeli 4. Na próbkę narzucano stały potencjał i mierzono gęstość prądu w czasie.

Wykresy \lg gęstości prądów w funkcji \lg czasu przedstawione są na rys. 16-22. Z wykresów tych widać wyraźnie, że w 5 i 35% roztworach $MgCl_2$ we wszystkich badanych temperaturach, po takim samym czasie trwania pomiaru, gęstości prądów są tym wyższe, im bardziej dodatni jest potencjał próbki.

We wszystkich badanych warunkach, przy najbardziej ujemnych narzuconych potencjałach, gęstość prądu bardzo mało zwiększała się w czasie trwania pomiaru /360 min/. Przy bardziej anodowych potencjałach, po pewnym czasie, w którym gęstość prądu niewiele się zmienia - następuje wyraźny wzrost gęstości prądu. W niektórych przypadkach wzrasta ono do osiągnięcia pewnej wartości, która utrzymuje się w dalszej części pomiaru /rys. 18, 19, 21, 22/.

Czas, który upływa do momentu silnego wzrostu gęstości prądu jest okresem indukcji tworzenia wżerów.

Przy przesuwaniu się potencjału w stronę anodową, okresy indukcji stają się coraz krótsze i począwszy od pewnego potencjału gwałtowny wzrost gęstości prądu następuje od samego początku pomiaru, który rozpoczynano począwszy od 0,1 min po narzuceniu odpowiedniego potencjału. Na próbce poddawanej polaryzacji przy potencjale, przy którym nie obserwowano okresu

indukcji, stwierdzano obecność korozji ogólnej /w roztworach rozcieńczonych w temperaturze 60°C - łączenie się wżerów/.

Przy przejściu do jeszcze bardziej anodowych potencjałów nie stwierdzano gwałtownego wzrostu gęstości prądu w czasie, natomiast obserwowano wysokie gęstości prądu, niezmienną się w czasie lub zmieniającą się bardzo niewiele. W takim przypadku następowało szybkie rozpuszczanie próbki, spowodowane zachodzeniem korozji ogólnej.

3.2. Zależność okresu indukcji tworzenia wżerów od potencjału

Na podstawie wykresów $\lg i = f/\lg t$ przedstawionych na rys. 16-19 wyznaczono okresy indukcji tworzenia wżerów na nie-naprężonej stali w 5, 15, 25 i 35% roztworach $MgCl_2$ w temperaturze 60°C. Zależność t_{iW} od potencjału w wymienionych warunkach widoczna jest na rys. 23. We wszystkich badanych roztworach t_{iW} maleje przy przesuwaniu się potencjału próbki w stronę anodową, przy czym w roztworze o stężeniu 35%, spadek t_{iW} od czasów wynoszących około 100 min do czasów równych 0,2 min następuje w znacznie bardziej wąskim przedziale potencjałów /około 90 mV/ niż w 5% roztworze $MgCl_2$ /około 400 mV/. Przy najbardziej ujemnych z badanych potencjałów, przy których w danych warunkach jeszcze tworzą się wżery^{*}, t_{iW} stają się

* Obecność wżerów stwierdzano na podstawie obserwacji mikroskopowych próbek po polaryzacji

bardzo długie /kilkadziesiąt minut w roztworach 5, 15 i 25% $MgCl_2$ i ponad 100 min w 35% roztworze $MgCl_2$ /.

Na rys. 24 przedstawiono okresy indukcji tworzenia wżerów w funkcji potencjału w 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturach 60 i 90°C, wyznaczone na podstawie rys. 16 i 20. Z wykresu widać, że podobnie jak w temperaturze 60°C, również w temperaturze 90°C przy przesuwaniu się potencjału próbki w stronę dodatnich wartości, t_{iW} stają się coraz krótsze.

Na rys. 25 widoczne są zależności okresów indukcji tworzenia wżerów od potencjału w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturach 40, 60 i 90°C. t_{iW} przedstawione na wykresie wyznaczone zostały z wykresów na rys. 19, 21 i 22. Także tutaj we wszystkich badanych temperaturach t_{iW} maleją przy przesuwaniu się potencjału w stronę anodową.

3.2.1. Określenie potencjałów zarodkowania wżerów

Potencjały zarodkowania wżerów E_{np} wyznaczono na podstawie zależności okresów indukcji tworzenia wżerów od potencjału /rys. 23-25/. Przyjęto, że E_{np} znajduje się pomiędzy potencjałem, przy którym wżery nie tworzą się w ciągu 360 min i najbardziej katodowym z badanych potencjałów, przy którym zachodziła jeszcze KW. Tak np. w 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze 60°C przy potencjale -200 mV, średni okres indukcji tworzenia wżerów wynosił 68 min, natomiast przy potencjale -210 mV wżery nie tworzyły się nawet w ciągu 360 min trwania pomiaru. Przyjęto, że E_{np} wynosi w tych warunkach -205 mV.

Podobnie jak w 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze 60°C,

wyznaczono E_{np} w pozostałych badanych warunkach. Wartości E_{np} podane są w tabeli 5.

3.3. Badania mikroskopowe nienapreżonych próbek po korozji w roztworach $MgCl_2$

Na podstawie obserwacji mikroskopowych powierzchni nienapreżonych próbek po polaryzacji anodowej przy stałych potencjałach w roztworach $MgCl_2$ wyznaczono zakresy potencjałów, przy których występuje KW. E_{np} określone z tych obserwacji są zgodne z potencjałami wyznaczonymi na podstawie zależności $\lg i = f/\lg t/$. W oparciu o badania mikroskopowe dość trudno jest wyznaczyć potencjały, przy których w danych warunkach rozpoczyna się korozja ogólna, ponieważ przejście korozji wżerowej w KO nie następuje przy ściśle określonym potencjale, ale w sposób płynny.

Na powierzchni próbek polaryzowanych anodowo w 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $60^\circ C$, KW występuje przy $-200 \text{ mV} \ll E < 200 \text{ mV}$. Na fot. 4-6 przedstawiono fragmenty powierzchni próbek, które były polaryzowane przez 2 godziny w wymienionych warunkach przy potencjale $-175 \text{ mV} / E - E_{kor} = 88 \text{ mV}$. Jak widać z fotografii w tych warunkach na powierzchni badanej stali tworzą się liczne wżery. Przy bardziej anodowych potencjałach, po takim samym czasie polaryzacji, powierzchnia próbek staje się bardziej zniszczona. Począwszy od pewnego potencjału, który w omawianych warunkach wynosi około 200 mV , duże, głębokie wżery łączą się między sobą, powodując znaczne zniszczenia niektórych części powierzchni. Pozostałe miejsca

powierzchni /między wżerami/ pozostają nieuszkodzone.

W 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $90^\circ C$ KW występuje przy potencjałach z zakresu $-250\text{ mV} \leq E < -100\text{ mV}$. W porównaniu z KW w 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $60^\circ C$, w temperaturze $90^\circ C$ - tworzy się znacznie mniej wżerów /w podobnej odległości od E_{kor} i po takim samym czasie/ i są one płytsze. Jednakże w tych warunkach obok KW występuje łagodne rozpuszczanie całej powierzchni próbki. Widać to także z porównania fot. 4-6 z fot. 7-9, przedstawiającymi fragmenty powierzchni próbek polaryzowanych przez 2 godziny w 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $90^\circ C$ przy $E = -200\text{ mV}$ / $E - E_{kor} = 75\text{ mV}$ /. Korozja ogólna pojawia się w omawianych warunkach dość wyraźnie przy potencjale wynoszącym około -100 mV i nie jest wynikiem łączenia się wżerów jak w temperaturze $60^\circ C$, ale rezultatem znacznego rozpuszczania całej powierzchni próbki obok którego występuje jeszcze KW.

Obserwacje mikroskopowe powierzchni próbek badanych w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $40^\circ C$ wykazały, że w tych warunkach badana stal ulega KW /na powierzchni stali tworzą się niegłębokie wżery/ przy $-350\text{ mV} \leq E \leq -250\text{ mV}$, jednakże obok KW część powierzchni zostaje zaatakowana przez korozję ogólną. Widoczne jest to na fot. 10-12, które przedstawiają zniszczenia powierzchni próbek w omawianych warunkach przy potencjale -350 mV / $E - E_{kor} = 18\text{ mV}$ /. Stopień zaatakowania powierzchni próbek przez KO zwiększa się ze wzrostem potencjału i przy potencjale -250 mV cała powierzchnia ulega działaniu korozji ogólnej ale oprócz tego na powierzchni widoczne są dodatkowo drobne niegłębokie wżery.

W 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $60^\circ C$ przy

$-360 \text{ mV} \ll E \ll -325 \text{ mV}$ na powierzchni próbek wytwarza się dużo drobnych wżerów. Wżery wytworzone przy potencjale -350 mV przedstawione są na fot. 13-15 $/E - E_{\text{kor}} = 22 \text{ mV}/$. Przy potencjałach -300 i -275 mV część powierzchni próbek ulega KO a na pozostałej części tworzą się wżery, natomiast przy potencjale -250 mV na całej powierzchni próbki występuje korozja ogólna a także widoczna jest na powierzchni mała ilość niewielkich wżerów. Przy potencjałach bardziej dodatnich od -250 mV , jeżeli pomiar prowadzono przez krótki okres czasu - na powierzchni próbki obok korozji ogólnej widać jeszcze KW, natomiast po dłuższym czasie - na powierzchni widoczna jest tylko KO.

W 35% roztworze MgCl_2 w temperaturze 90°C , przy potencjałach -360 i -350 mV na powierzchni próbek tworzą się nieduże, płytkie wżery a jednocześnie obserwuje się zaatakowanie niewielkiej części powierzchni przez korozję ogólną. Obraz powierzchni próbek polaryzowanych przy potencjale -360 mV przedstawiony jest na fot. 16-18 $/E - E_{\text{kor}} = 20 \text{ mV}/$. Przy potencjale -325 mV prawie cała powierzchnia próbki ulega KO a na jej tle widoczne są drobne wżery, co przedstawione jest na fot. 19-21 $/E - E_{\text{kor}} = 55 \text{ mV}/$. Przy potencjałach -300 i -275 mV cała powierzchnia próbek ulega KO ale podobnie jak przy bardziej ujemnych potencjałach - na powierzchni widoczne są wżery.

W 15% roztworze MgCl_2 w temperaturze 60°C na badanej stali wżery tworzą się przy $-300 \text{ mV} \ll E < -100 \text{ mV}$. Przy $E \gg -100 \text{ mV}$ duże i małe wżery wytworzone na powierzchni próbki łączą się z sobą niszcząc znaczną część powierzchni próbki.

W 25% roztworze MgCl_2 w temperaturze 60°C przy $-320 \text{ mV} \ll E \ll -275 \text{ mV}$ na powierzchni próbek wytwarza się duża

ilość niewielkich wżerów. Wżery te są mniejsze od wżerów powstających w 5 i 15% roztworze $MgCl_2$ w tej samej temperaturze. Przy potencjałach -250 i -225 mV obok małych wżerów powstających na powierzchni próbek, część powierzchni ulega korozji ogólnej. KO i KW występują na różnych częściach powierzchni próbek niezależnie od siebie. Począwszy od potencjału -200 mV korozja ogólna atakuje całą powierzchnię próbek.

Dodatkowo przeprowadzono badania na nienaprzężonych próbkach w 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $40^{\circ}C$, przy potencjałach z zakresu -100 mV $\leq E \leq 100$ mV. Obserwacje mikroskopowe wykazały, że w tych warunkach na powierzchni próbek tworzą się większe wżery niż w temperaturach 60 i $90^{\circ}C$.

3.4. Zakresy potencjałów, przy których występuje korozja wżerowa na nienaprzężonych próbkach

Potencjały, przy których występuje KW w badanych warunkach zawarte są pomiędzy potencjałami zarodkowania wżerów $/E_{np}/$ i potencjałami, powyżej których zachodzi KO $/E_{og}/$.

Jak podano w poprzednich rozdziałach, potencjały zarodkowania wżerów zostały wyznaczone z dość dużą dokładnością $/\pm 5$ mV/, natomiast potencjały, przy których występuje korozja ogólna są tylko potencjałami orientacyjnymi.

Na podstawie wartości przedstawionych w tabeli 5 wykonano wykres zakresów potencjałów, przy których występuje KW badanej stali w roztworach $MgCl_2$ o różnych stężeniach w temperaturze $60^{\circ}C$ /rys. 26/.

Tabela 5. Wartości E_{kor} , E_{np} , E_{og} , $E_{np} - E_{kor}$, $E_{og} - E_{np}$

stęż. roztw. $MgCl_2$ /%/	t /°C/	E_{kor} /mV/	E_{np} /mV/	E_{og} /mV/	$E_{np} - E_{kor}$ /mV/	$E_{og} - E_{np}$ /mV/
5	60	-263 ± 3	-205	+200	58	405
15	60	-340 ± 5	-305	-100	35	205
25	60	-355 ± 4	-325	-200	30	125
5	90	-275 ± 5	-255	-100	20	155
35	40	-368 ± 3	-355	-250	13	105
35	60	-372 ± 2	-362,5	-250	9,5	112,5
35	90	-380 ± 4	-365	-275	15	90

Z tabeli 5 jak również z rys. 26 widać wyraźnie, że potencjały zarodkowania wżerów znajdują się po dodatniej stronie potencjałów korozyjnych stali w danych warunkach. Ze wzrostem stężenia roztworu $MgCl_2$ w temperaturze 60 jak też 90°C, potencjał E_{np} staje się coraz bardziej zbliżony do E_{kor} a zakres potencjałów, przy których występuje KW badanej stali ulega zmniejszeniu. Należy jednak zaznaczyć, że przy przejściu od 5 do 35% roztworu $MgCl_2$ w temperaturze 60°C różnice potencjałów $E_{np} - E_{kor}$ a także $E_{og} - E_{np}$ * zmniejszają się znacznie bardziej niż w temperaturze 90°C.

Z tabeli 5 widać również, że zakresy potencjałów, przy których występuje KW badanej stali zmniejszają się ze wzrostem temperatury zarówno 5 jak i 35% roztworu $MgCl_2$.

3.5. Wpływ stężenia i temperatury roztworu $MgCl_2$ na proces korozji wżerowej

Na podstawie tabeli 5 i rys. 27 można stwierdzić jaki jest wpływ stężenia i temperatury na przebieg KW.

Ze wzrostem stężenia roztworu $MgCl_2$ z 5 do 35% w temperaturach 60 i 90°C, wielkości potencjałów E_{kor} , E_{np} i E_{og} przesuwają się w kierunku ujemnych wartości. Większe przesunięcie wszystkich wymienionych potencjałów następuje w niższej z wymienionych temperatur. W obu temperaturach najmniej ulegają przesunięciu E_{kor} a najbardziej E_{og} /tabela 5/.

Potencjały, przy których występuje KW na badanej stali są inne w 5 i 35% roztworze $MgCl_2$. Niemożliwe jest dlatego porównywanie okresów indukcji tworzenia wżerów w tych roztworach przy tym samym potencjale. Można jedynie porównywać długość t_{iW} w obu roztworach w tej samej temperaturze, przy tej samej odległości narzuconego potencjału od E_{kor} badanej stali.

Na rys. 27 przedstawiono okresy indukcji tworzenia wżerów w obu roztworach we wszystkich badanych temperaturach w funkcji różnicy między potencjałem narzuconym na próbkę i potencjałem korozyjnym. Z rysunku tego widać, że przy takiej samej odległości od potencjału korozyjnego, okresy indukcji tworzenia wżerów w 5% roztworze są dużo dłuższe niż w 35% roztworze

* Ze wzrostem stężenia roztworu $MgCl_2$ z 5 do 35% w temperaturze 60°C zakres potencjałów, przy których występuje KW zmniejsza się 3,6 razy, podczas gdy w temperaturze 90°C tylko 1,7 razy.

$MgCl_2$. Taka sama zależność występuje także przy jednakowej odległości narzuconego potencjału od E_{np} .

Wzrost temperatury 5% roztworu $MgCl_2$ podobnie jak wzrost stężenia powoduje przesunięcie potencjałów E_{kor} , E_{np} i E_{og} w stronę ujemną. Z rys. 27 widać, że w omawianym roztworze ze wzrostem temperatury od 60 do 90°C znacznie zmniejsza się t_{iW} /od 8 razy - przy najbardziej ujemnych potencjałach do około 5 razy przy potencjałach najbardziej anodowych z badanego zakresu w temperaturze 90°C/.

W przypadku 35% roztworu $MgCl_2$ wpływ temperatury na potencjały E_{kor} , E_{np} i E_{og} i okresy indukcji tworzenia wżerów jest uwidoczony w znacznie mniejszym stopniu niż w roztworach rozcieńczonych. W roztworze tym ze wzrostem temperatury od 40 do 60°C, t_{iW} zmniejsza się od 5 razy - przy potencjałach najbliższych potencjałowi korozyjnemu do 2,3 razy - przy potencjałach najbardziej oddalonych od E_{kor} . Przy dalszym wzroście temperatury do 90°C, okresy indukcji tworzenia wżerów stają się nieco krótsze od t_{iW} w temperaturze 60°C, przy takiej samej różnicy potencjałów $E - E_{kor}$ w obu temperaturach. t_{iW} w temperaturze 90°C są dłuższe od t_{iW} w temperaturze 60°C /przy takiej samej różnicy $E - E_{kor}$ / około 1,25 razy.

Przy rozpatrywaniu natomiast zależności $t_{iW} = f/E - E_{np}$ /okazuje się, że przy takiej samej różnicy potencjałów $E - E_{np}$ okresy indukcji tworzenia wżerów ulegają skróceniu ze wzrostem temperatury zarówno w 5 jak i 35% roztworze $MgCl_2$.

4. Badanie korozji naprężeniowej
i korozji wżerowej na naprężonych próbkach

Badania korozji naprężeniowej a jednocześnie korozji wżerowej przeprowadzono w warunkach podanych w tabeli 6.

Tabela 6. Warunki stosowane w badaniach KN i KW
na naprężonych próbkach

stęż. roztw. MgCl ₂ /%/	t /°C/	naprężenie /% R _m /	narzucane potencjały /mV _{SCE} /
5	60	50, 64, 80	od -200 do -100
5	90	64	od -250 do -150
35	40	64	od -350 do -300
35	60	50, 64, 80	od -360 do -300
35	90	64	od -370 do -300

Wyrywkowo przeprowadzono kilka prób na zrywanie badanej stali w 5% roztworze MgCl₂ w temperaturze 40°C, naprężeniu 64% R_m i potencjałach z zakresu od -200 mV do -100 mV. Stwierdzono, że w tych warunkach badana stal ulega KN jak i KW.

4.1. Pomiaru wydłużenia próbek w funkcji czasu przy stałym obciążeniu i stałym potencjale

Pomiary wydłużenia naprężonych próbek w funkcji czasu prowadzono w celu wyznaczenia okresów indukcji tworzenia szczelin na badanej stali w warunkach podanych w tabeli 6. Badania te prowadzone były przy pomocy urządzenia do pomiaru wydłużeń z ciągłą rejestracją /cz.III, rozdz.1.3./.

Na rys. 28-32 podano przykładowo kilka zależności wydłużenie - czas, otrzymanych w różnych warunkach. Prostoliniowe odcinki na wykresach przedstawiają zmiany wydłużenia próbek w okresie indukcji a krzywoliniowe części wykresów odpowiadają okresowi rozwoju szczelin. Początek części krzywoliniowej wyznacza okres indukcji tworzenia szczelin na badanych próbkach.

4.2. Zależność okresu indukcji tworzenia szczelin i czasu do zerwania próbek od potencjału

Na podstawie zależności $\Delta l = f / \lg t /$ wyznaczono okresy indukcji tworzenia szczelin na badanych próbkach $/t_{iN}/$ we wszystkich warunkach podanych w tabeli 6. W warunkach tych wyznaczono również czasy do zerwania próbek $/T_f/$. Zależności $\lg t_{iN} = f/E/$ i $\lg T_f = f/E/$ przedstawione są na rys. 33-38. Z wymienionych rysunków widać wyraźnie, że we wszystkich badanych warunkach ze zwiększeniem się potencjału maleją zarówno t_{iN} jak i T_f .

Dodatkowo przeprowadzono badania na zrywanie próbek w 5

i 35% roztworach $MgCl_2$ w temperaturze $60^\circ C$ przy naprężeniu $64\% R_m$ bez zewnętrznej polaryzacji. W obu przypadkach próbki nie pękały w ciągu 15 000 min i nie tworzyły się w nich szczeliny ani wżery. Otrzymany rezultat świadczy o tym, że w badanych warunkach krytyczne potencjały KN i KW dla badanej stali znajdują się po anodowej stronie E_{kor} .

Czasy do zerwania próbek i okresy indukcji KN w obu badanych roztworach w temperaturze $60^\circ C$, przy naprężeniu próbek $64\% R_m$, przy najbardziej ujemnych z badanych potencjałów wynoszą:

w 5% roztworze $MgCl_2$ przy $E = -200$ mV $T_f = 1043$ min, $t_{iN} = 405$ min

w 35% roztworze $MgCl_2$ przy $E = -360$ mV $T_f = 1368$ min, $t_{iN} = 625$ min.

Czasy te są bardzo długie w porównaniu z T_f i t_{iN} przy potencjałach bardziej anodowych.

Z przedstawionych danych wynika, że przy naprężeniu próbek $64\% R_m$ krytyczny potencjał KN $/E_{KN}/$ dla badanej stali w 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $60^\circ C$ jest położony w przedziale pomiędzy potencjałem korozyjnym $/-263$ mV/ i potencjałem -200 mV. Na podstawie rys. 33 i 34 można przypuszczać, że E_{KN} znajduje się w bliskiej odległości od potencjału -200 mV po jego katodowej stronie. Najprawdopodobniej E_{KN} przy naprężeniu próbek $50\% R_m$ jest bardziej ujemny a przy naprężeniu $80\% R_m$ - bardziej dodatni od E_{KN} przy $\sigma = 64\% R_m$.

Na podstawie przeprowadzonych badań dokładniej można określić krytyczny potencjał KN w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $60^\circ C$ przy $\sigma = 64\% R_m$. Wyniki przedstawione w tym rozdziale i dane na rys. 35 i 36 wskazują na to, że E_{KN} musi się

znajdować w bardzo wąskim przedziale potencjałów, pomiędzy E_{kor} równym -372 mV i potencjałem -360 mV, najprawdopodobniej bliżej drugiego z wymienionych potencjałów. Można sądzić, że w omawianych warunkach różnice między E_{KN} przy naprężeniach 50 , 64 i 80% R_m wynoszą kilka mV lub E_{KN} przy wymienionych naprężeniach w ogóle nie różnią się od siebie.

Na podstawie wykresu $\lg T_f = f/E$ otrzymanego dla badanej stali w 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $90^\circ C$ przy $\sigma = 64\%$ R_m /rys. 37/ można przypuszczać że E_{KN} znajduje się pomiędzy E_{kor} $/-275$ mV/ i potencjałem -250 mV/.

W 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $40^\circ C$, przy $\sigma = 64\%$ R_m /rys. 38/ E_{KN} najprawdopodobniej znajduje się bardzo blisko potencjału -350 mV $/E_{kor}$ w tych warunkach wynosi -368 mV/.

W 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $90^\circ C$, przy $\sigma = 64\%$ R_m /rys. 38/, przy potencjale -370 mV średni T_f wynosi 116 min. Jest on bardzo krótki w porównaniu z T_f uzyskanymi w pozostałych warunkach, przy potencjałach, w pobliżu których najprawdopodobniej znajduje się E_{KN} . W tym przypadku można przypuszczać, że E_{KN} znajduje się blisko E_{kor} $/-380$ mV/ ale trudne jest powiedzieć czy po jego anodowej czy katodowej stronie.

4.3. Wpływ potencjału stali

na przebieg zależności gęstości prądu od czasu

Potencjostatyczne badania naprężonych próbek prowadzone były w warunkach podanych w tabeli 6.

Wyznaczone zależności $\lg i = f/\lg t$ przedstawione są na rys. 39-47. Z wykresów tych widać, że we wszystkich badanych

warunkach, po takim samym czasie trwania pomiaru, gęstości prądów są tym wyższe, im wyższy jest potencjał próbki.

We wszystkich badanych warunkach, po okresie niewielkiego wzrostu prądu w czasie $/t_{pr}/$, następuje okres, w którym gęstość prądu wzrasta znacznie szybciej. Podobnie jak przy badaniu nienaprzężonych próbek, również przy badaniu próbek naprzężonych, w niektórych przypadkach gęstość prądu wzrasta do osiągnięcia pewnej wartości, która utrzymuje się w dalszej części pomiaru /rys. 43-47/.

Przy najbardziej dodatnich z badanych potencjałów, w określonych warunkach okresy t_{pr} w ogóle nie występują. W takich przypadkach wyraźny wzrost gęstości prądu następuje od samego początku pomiaru /rys. 43, 46/ lub też od razu pojawia się wysoka gęstość prądu, niewiele zmieniająca się w czasie /rys. 47/.

Na podstawie omawianych wykresów /rys. 39-47/ wyznaczono okresy t_{pr} . Na rys. 48-51 przedstawiono zależności $\lg t_{pr} = f/E/$. Z wykresów tych widać, że we wszystkich badanych warunkach okresy t_{pr} maleją przy przesuwaniu się potencjału próbki w stronę anodową.

4.4. Wpływ wielkości naprężeń na proces korozji naprężeniowej

W 5 i 35% roztworach $MgCl_2$ w temperaturze $60^{\circ}C$ próbki badano przy trzech wielkościach naprężeń - 50, 64 i 80% granicy wytrzymałości.

Na podstawie wykresów $\Delta l = f/\lg t/$ stwierdzono, że

w temperaturze 60°C szybkość odkształcenia badanej stali w okresie indukcji wzrasta ze zwiększeniem się naprężenia próbek zarówno w 5 jak i 35% roztworze MgCl_2 w całym zakresie badanych potencjałów.

Z rys. 33-36 widać wyraźnie, że t_{iN} i T_f w obu roztworach maleją ze wzrostem naprężeń w całym zakresie badanych potencjałów.

W 5% roztworze MgCl_2 w temperaturze 60°C zwiększenie naprężenia z 50 do 64% R_m w mniejszym stopniu wpływa na zmianę zależności $\lg t_{pr}$ od potencjału niż wzrost naprężenia z 64 do 80% R_m /rys. 48/. W 35% roztworze MgCl_2 w tej samej temperaturze, zależność $\lg t_{pr} = f/E/$ bardziej zmienia się przy zmianie naprężenia z 50 na 64% R_m niż przy zwiększeniu σ od 64 do 80% R_m /rys. 49/. Z rys. 48 widać, że w 5% roztworze MgCl_2 ze wzrostem naprężenia zmniejszają się czasy t_{pr} . Jedynie przy najbardziej anodowych z badanych potencjałów czasy t_{pr} przy naprężeniu 64 i 80% R_m są dłuższe niż przy $\sigma = 50\% R_m$. Z rys. 49 wynika natomiast, że w 35% roztworze MgCl_2 czasy t_{pr} maleją ze wzrostem naprężenia próbek przy wszystkich badanych potencjałach.

4.5. Wpływ stężenia i temperatury roztworu MgCl_2 na proces korozji naprężeniowej

Na podstawie pomiarów wydłużenia naprężonych próbek w funkcji czasu we wszystkich badanych warunkach, stwierdzono, że w tych samych warunkach temperatury i naprężeń i przy podobnej różnicy potencjałów $E - E_{kor}$, nachylenia prostych

$\lg \Delta l = f / \lg t /$ w okresie indukcji są większe w 35 niż w 5% roztworze MgCl_2 . Świadczy to o tym, że szybkość odkształcania badanej stali w okresie indukcji zwiększa się ze wzrostem stężenia roztworu MgCl_2 . Wielkość ta zwiększa się również ze wzrostem temperatury zarówno w rozcieńczonych jak i stężonych roztworach MgCl_2 .

Potencjały występowania KN są inne w 5 niż w 35% roztworze MgCl_2 , dlatego też długość czasów t_{iN} , T_f i t_{pr} w obu roztworach można porównywać tylko w tych samych warunkach temperatury i naprężeń i przy tej samej odległości narzuconego potencjału od E_{kor} badanej stali.

Na rys. 52-54 przedstawiono t_{iN} , T_f i t_{pr} w obu badanych roztworach przy naprężeniu $64\% R_m$ w funkcji różnicy potencjałów $E - E_{kor}$. Na podstawie tych rysunków można stwierdzić, że ze wzrostem stężenia roztworu MgCl_2 z 5 do 35%, przy tej samej odległości od potencjału korozyjnego, w temperaturach 60 i 90°C - czasy t_{iN} , T_f i t_{pr} zmniejszają się.

Na podstawie rys. 52 i 53 można także stwierdzić, że w obu badanych roztworach przy naprężeniu $64\% R_m$ wzrost temperatury zwiększa szybkość zarówno procesu zarodkowania szczelin jak i całego procesu KN. Ze wzrostem temperatury 5% roztworu MgCl_2 z 60 do 90°C i 35% roztworu z 40 do 90°C , wielkości t_{iN} i T_f bardziej zmniejszają się przy potencjałach znajdujących się blisko E_{kor} badanej stali niż przy dużej różnicy $E - E_{kor}$.

Z rys. 54 widać natomiast, że wzrost temperatury 5% roztworu MgCl_2 od 60 do 90°C powoduje znaczne zmniejszenie okresów t_{pr} . Z rysunku tego wynika także, że w 35% roztworze MgCl_2 przy niedużej różnicy potencjałów $E - E_{kor}$ /do 40 mV/ wzrost temperatury od 40 do 60°C powoduje zmniejszenie wielkości t_{pr} ,

natomiast dalszy wzrost temperatury - od 60 do 90°C przyczynia się już tylko do niewielkiego wzrostu t_{pr} . Przy różnicy potencjałów $E - E_{kor} > 40$ mV okresy t_{pr} są krótsze w temperaturze 90 niż 60°C a przy $E - E_{kor} > 50$ mV wielkości t_{pr} w temperaturze 40°C są krótsze niż w temperaturze 60°C.

4.6. Badania mikroskopowe próbek zerwanych w roztworach $MgCl_2$

Obserwacje mikroskopowe próbek zerwanych w roztworach $MgCl_2$ w warunkach podanych w tabeli 6 przeprowadzono w celu zbadania rodzaju zniszczenia badanej stali w zależności od stosowanych warunków pomiarowych. Przeprowadzono obserwacje powierzchni zerwanych próbek, ich przekrojów równoległych do osi przykładanych naprężeń a także przełomów.

Na fot. 22-76 przedstawiono fragmenty powierzchni zerwanych próbek i ich przekroje równoległe do osi przykładanych naprężeń w wybranych warunkach.

Fot. 22 - 27 przedstawiają fragmenty powierzchni próbek zerwanych w 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze 60°C przy $\sigma = 64\% R_m$ i $E = -175$ mV a fot. 28-30 - przekroje tych próbek równoległe do osi naprężeń. Na fot. 22 i 23 widoczne są szczeliny wychodzące z wżerów a na fot. 24 - duże uszkodzenie powierzchni badanej stali, o którym trudno jest powiedzieć czy jest wżerem czy szczeliną i z którego wychodzą mniejsze szczeliny. Na fot. 25-27 widoczna jest cienka, zwarta warstwa tlenkowa oraz zniszczenia warstewki, przechodzące prawdopodobnie w głąb materiału. Zniszczenia te zlokalizowane są

głównie na granicach ziaren. Z fot. 28-30 widać natomiast wyraźnie, że powstałe szczeliny rozpoczynają się z dna wżerów.

Na fot. 31-36 widoczne są fragmenty powierzchni próbek zerwanych w 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $90^{\circ}C$ przy $\sigma = 64\% R_m$ i $E = -200$ mV a na fot. 37-39 - przekroje tych próbek, równoległe do osi naprężeń. Na fot. 31 widoczne są szczeliny wychodzące z wżeru a na fot. 32 i 33 zniszczenia, o których trudno jest powiedzieć czy są wżerami czy szczelinami. Na fot. 34-36 widoczna jest natomiast zwarta warstwa tlenkowa z licznymi, dość równomiernie rozłożonymi jej uszkodzeniami. Z fotografii tych widać, że warstwa powierzchniowa jest bardziej zniszczona niż w temperaturze $60^{\circ}C$. Fot. 37-39 wskazują, że w omawianych warunkach szczeliny rozpoczynają się od dna wżerów.

Na fot. 40-45 przedstawione są fragmenty powierzchni próbek zerwanych w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $40^{\circ}C$ przy $\sigma = 64\% R_m$ i $E = -350$ mV a na fot. 46-48 widoczne są przekroje tych próbek, równoległe do osi naprężeń. Na fot. 40 i 41 widoczne są szczeliny wychodzące z wżerów a na fot. 42 widać szczelinę przecinającą wżer. Na fot. 43-45 widoczna jest zwarta warstwa tlenkowa z lokalnymi obszarami nieciągłości. Zniszczenia warstwy tlenkowej w tych warunkach mogą być trzech rodzajów:

- 1/ głębokie zniszczenia materiału, o których trudno jest powiedzieć czy są wżerami czy szczelinami /fot. 43/
- 2/ duże wżery pokryte produktami korozji, na skutek czego wytwarza się lokalna porowatość warstwy zewnętrznej /fot. 44/
- 3/ drobne pęknięcia warstwy powierzchniowej

Na podstawie fot. 46-48 można wyciągnąć wniosek, że w omawianych warunkach szczeliny rozpoczynają się od dna wżerów.

Na fot. 49-54 przedstawiono fragmenty powierzchni próbek zerwanych w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $60^{\circ}C$ przy $\sigma = 64\% R_m$ i $E = -350$ mV a na fot. 55-59 - ich przekroje równoległe do osi naprężeń. Na fot. 49 i 50 widoczne są szczeliny wychodzące z wżerów. O zniszczeniach takiego typu jak przedstawione na fot. 51, które powstały na brzegu próbki, trudno jest powiedzieć czy są szczelinami czy "szczelinowżerami". Na fot. 52-54 widoczna jest gruba, zwarta warstwa tlenkowa, posiadająca lokalne uszkodzenia. Uszkodzenia te mogą być czterech rodzajów::

- 1/ wżery typu zakrytego ze zwartą lub nieco popękaną pokrywającą wżer warstewką /fot. 52 i 53/
- 2/ głębokie pęknięcia materiału, znajdujące się na dnie zakrytego wżeru /fot. 52/ lub przecinające cały wżer /fot. 53/
- 3/ głębokie pęknięcia, wokół których warstwa tlenkowa jest silnie zdeformowaną /fot. 54/
- 4/ drobne pęknięcia warstwy powierzchniowej, znajdujące się wokół głównej szczeliny

Z fot. 55-59 widać, że w tych warunkach podobnie jak w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $40^{\circ}C$, szczeliny rozpoczynają się od dna wżerów.

Na fot. 60-62 pokazane są fragmenty powierzchni próbek zerwanych w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $90^{\circ}C$ przy $\sigma = 64\% R_m$ i $E = -360$ mV a na fot. 63-67 ich przekroje równoległe do osi naprężeń. Na fot. 60-62 widoczna jest gruba, porowata warstwa i szczeliny o różnej wielkości. Część szczelin jest bardzo głęboka. Morfologia tej warstwy zdecydowanie róż-

ni się od poprzednio omawianych przypadków. Zaznacza się tu znaczne pofałdowanie powierzchni. Z fot. 63-67 widać natomiast, że w omawianych warunkach szczeliny rozpoczynają się z gładkiej powierzchni metalu.

Na fot. 68-70 widoczne są fragmenty powierzchni próbek zerwanych w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $90^{\circ}C$ przy $\sigma = 64\% R_m$ i $E = -325$ mV a na fot. 71-76 - przekroje próbek, równoległe do osi naprężeń. Z fot. 68-70 widać podobnie jak przy $E = -360$ mV /fot. 60-62/ porowatą warstwę produktów korozji. W omawianych warunkach szczeliny układają się wzdłuż granic ziaren. W porównaniu ze zniszczeniem powierzchni badanych próbek przy $E = -360$ mV, przy $E = -325$ mV szczelin jest więcej lecz są one płytsze. Z fot. 71-76 widać, że przy $E = -325$ mV obok szczelin wychodzących z gładkiej powierzchni metalu, powstają również szczeliny rozpoczynające się od uszkodzeń utworzonych na powierzchni próbki.

Omówione fotografie przedstawiają najbardziej charakterystyczne uszkodzenia badanej stali w wymienionych warunkach spowodowane działaniem KW i KN. Należy zaznaczyć, że w 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturach 60 i $90^{\circ}C$ i w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturach 40 i $60^{\circ}C$ w całym zakresie badanych potencjałów, charakter zniszczenia badanej stali pozostaje taki sam; ze wzrostem stężenia roztworu $MgCl_2$ zwiększa się jedynie stopień zaatakowania próbek przez korozję lokalną. W wymienionych warunkach szczeliny rozpoczynają się z dna wżerów. W 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $90^{\circ}C$ potencjał ma duży wpływ na rodzaj zniszczenia badanej stali. Przy $E \leq -350$ mV wżery rozpoczynają się od gładkiej powierzchni metalu, natomiast przy $E > -350$ mV szczeliny rozpoczynają się zarówno od gładkiej

powierzchni metalu jak i z dna powierzchniowych uszkodzeń próbki.

Przy zmianie potencjału w kierunku dodatnich wartości, zwiększa się oczywiście ilość powstających szczelin.

Na podstawie obserwacji mikroskopowych stwierdzono również, że charakter zniszczenia badanej stali w 5 i 35% roztworach $MgCl_2$ w temperaturze $60^{\circ}C$ nie zmienia się również w zakresie badanych naprężeń. Ze wzrostem naprężeń zwiększa się jedynie stopień zniszczenia próbek przez korozję lokalną.

Obserwacje przełomów próbek zerwanych w różnych badanych warunkach pozwoliły stwierdzić, że we wszystkich przypadkach były to przełomy plastyczne.

IV. DYSKUSJA WYNIKÓW

Z przedstawionych badań wynika, że stal ICN 472 BC jest wrażliwa w roztworach $MgCl_2$ o stężeniach 5-35% w temperaturach 40-90°C zarówno na KW na nienaprzężonych próbkach jak również na KW i KN na próbkach pod naprężeniem 64% R_m /w 5 i 35% roztworach $MgCl_2$ w temperaturze 60°C stwierdzono występowanie KW i KN przy naprężeniach 50-80% R_m /. Zakresy potencjałów, przy których zachodzą wymienione rodzaje korozji odpowiadają tym częściom anodowych krzywych polaryzacji, które poprzedzają wystąpienie prądu granicznego.

Na rys. 55-59 przedstawione zostały wartości okresów indukcji KW na nienaprzężonych próbkach $/t_{iW}/$, okresów indukcji KN $/t_{iN}/$ i okresów, po których następuje wzrost gęstości prądu na naprzężonych próbkach $/t_{pr}/$ w zależności od potencjału, natomiast w tabeli 7 przeprowadzono porównanie wymienionych okresów. Można zauważyć, że w 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturach 60 i 90°C i w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturach 40 i 60°C przy wszystkich badanych naprężeniach okresy t_{iW} i t_{pr} są dużo krótsze od okresów t_{iN} . Wynika stąd, że w omawianych przypadkach okresy t_{pr} nie mogą być okresami indukcji tworzenia szczelin. Ponieważ wyniki te wykazują, że okresy t_{iW} i t_{pr} są do siebie zbliżone, można więc sądzić, że w wymienionych wyżej warunkach czasy t_{pr} odpowiadają okresom indukcji tworzenia wżerów na naprzężonych próbkach. Badania mikroskopowe potwierdzają ten punkt widzenia. Obserwacje powierzchni próbek zerwanych w 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturach 60 i 90°C i w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturach 40 i 60°C

Tabela 7. Porównanie wartości t_{iW} , t_{pr} i t_{iN}

stęż. roztw. MgCl ₂ /%/	t /°C/	$\sigma^{\#}$ /‰ R _m /	$E^{\#}$ /mV/	E - E _{kor} /mV/	porów. t_{iW} , t_{pr} i t_{iN}	
5	60	50	<-175	< 88	$t_{iW} < t_{pr} < t_{iN}$	
			>-175	> 88	$t_{pr} < t_{iW} < t_{iN}$	
		64	od -200 do -100	od 63 do 163	$t_{pr} < t_{iW} < t_{iN}$	
		80	od -200 do -100	od 63 do 163	$t_{pr} < t_{iW} < t_{iN}$	
	90	64	<-225	< 50	$t_{iW} < t_{pr} < t_{iN}$	
			>-225	> 50	$t_{pr} < t_{iW} < t_{iN}$	
	35	40	64	<-335	< 33	$t_{iW} < t_{pr} < t_{iN}$
				>-335	> 33	$t_{pr} < t_{iW} < t_{iN}$
60		50	od -360 do -300	od 12 do 72	$t_{iW} < t_{pr} < t_{iN}$	
			64	<-355	< 17	$t_{iW} < t_{pr} < t_{iN}$
		>-355		> 17	$t_{pr} < t_{iW} < t_{iN}$	
		80	<-360	< 12	$t_{iW} < t_{pr} < t_{iN}$	
			>-360	> 12	$t_{pr} < t_{iW} < t_{iN}$	
		90	64	<-360	< 20	$t_{iN} < t_{pr} < t_{iW}$
od -360 do -350				od 20 do 30	$t_{iN} < t_{iW} \approx t_{pr}$	
>-350				> 30	$t_{pr} < t_{iW} < t_{iN}$	

[#] odnosi się do wartości t_{pr} i t_{iN} ; [#] przy oznaczaniu wartości potencjałów: "A < B" oznacza, że potencjał A jest bardziej katodowy niż B a "A > B", że potencjał A jest bardziej anodowy niż B

oraz powierzchni przekrojów równoległych do osi przykładanych naprężeń wykazały, że w badanej stali szczeliny tworzyły się z wżerów.

Z zależności przedstawionych na rys. 59 widać, że w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $90^{\circ}C$ przy naprężeniu $64\% R_m$ i potencjałach bardziej katodowych od -350 mV okresy t_{iN} są krótsze od t_{iW} i t_{pr} . Obserwacje mikroskopowe powierzchni próbek zerwanych w tych warunkach wykazały, że została ona zaatakowana przez korozję ogólną a jednocześnie widać na niej dużo szczelin /fot. 60-62/. Wżery można znaleźć jedynie w większej odległości od miejsca zerwania próbek, na tle korozji ogólnej, gdzie nie tworzą się już szczeliny. Z obserwacji powierzchni przekrojów próbek równoległych do osi przykładanych naprężeń widać, że w tych warunkach szczeliny tworzyły się z gładkiej powierzchni metalu. Można przypuszczać, że w omawianych warunkach wżery tworzą się już po uformowaniu szczelin i są one podobne do wżerów powstających na nienaprzężonych próbkach, to znaczy są one małe i dość płytkie. Jednocześnie obok KW pojawia się KO, która w czasie zrywania próbek atakuje stopniowo całą powierzchnię. Atak ten jest niezbyt głęboki, tym niemniej zdecydowanie przeważa nad KW, co szczególnie uwidacznia się w pobliżu miejsca zerwania próbek, gdzie następowała najsilniejsza deformacja metalu a po zerwaniu widoczne były jedynie KO i szczeliny.

W 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $90^{\circ}C$ przy naprężeniu $64\% R_m$ i potencjałach bardziej anodowych od -350 mV /rys. 59/ okresy t_{iN} są dłuższe od t_{iW} i t_{pr} . Z obserwacji mikroskopowych próbek zerwanych w tych warunkach wynika, że ich powierzchnia została zaatakowana przez KO, obok której występują

liczne szczeliny. Szczelin tych jest znacznie więcej niż szczelin utworzonych przy bardziej ujemnych potencjałach. Wydaje się, że w omawianych warunkach następuje bardzo szybkie przejście KW w KO, które zachodzi jeszcze przed utworzeniem się szczelin. Obserwacje powierzchni przekrojów próbek równoległych do osi naprężeń wykazały natomiast, że szczeliny tworzą się zarówno z gładkiej powierzchni metalu jak również z występujących na powierzchni zagłębień. Ponieważ obserwacje mikroskopowe nie wykazały obecności wżerów na powierzchni próbek zerwanych w wymienionych warunkach, dlatego też można przypuszczać, że zagłębienia obserwowane na przekrojach próbek są nie wżerami a niezbyt głębokimi szczelinami, które ulegają rozgałęzianiu się. Z rezultatów tych można więc wyciągnąć wniosek, że powierzchnia próbki w czasie tworzenia szczelin znajduje się w stanie aktywnym.

Zaobserwowano, że w zależności od stosowanych warunków badań okresy t_{pr} mogą być dłuższe lub krótsze od t_{iW} . Widoczne jest to na rys. 55-59 a także w tabeli 7. W 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $60^{\circ}C$ przy wszystkich stosowanych naprężeniach $t_{pr} < t_{iW}$ ale przy $\sigma = 50\% R_m$ i najbardziej katodowych z badanych potencjałów istnieje odwrotna zależność, natomiast w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $60^{\circ}C$ przy $\sigma = 50\% R_m$ w całym zakresie badanych potencjałów $t_{pr} > t_{iW}$ a przy naprężeniach 64 i 80% R_m zależność taka występuje tylko przy najbardziej katodowych potencjałach, podczas gdy przy bardziej anodowych potencjałach $t_{pr} < t_{iW}$. Z tabeli 7 widać także, że brak jest wpływu temperatury na to czy okres t_{pr} jest krótszy czy dłuższy od t_{iW} .

Z rys. 60, który przedstawia zależności $lg t_{pr} =$

$f/\lg t_{iW}$ otrzymane w 5 i 35% roztworach $MgCl_2$ w temperaturze $60^\circ C$ przy różnych naprężeniach /50, 64 i 80% R_m / można zauważyć, że zwiększenie przykładanych naprężeń do badanej stali w tych samych warunkach stężenia i temperatury roztworu $MgCl_2$ a także narzuconego potencjału, powoduje skrócenie okresów t_{pr} zarówno w 5 jak i w 35% roztworze $MgCl_2$, tym większe, im większe są naprężenia.

Wydawałoby się, że naprężenia powinny wpływać na jakość warstwy ochronnej, a mianowicie im wyższe jest naprężenie, tym warstwa powinna być bardziej zdeformowana i tym słabsze powinny być jej własności ochronne. Należałoby więc oczekiwać, że im większe będzie naprężenie, tym wyższe powinny płynąć prądy w okresach indukcji KW i w zasadzie okres t_{pr} powinien być krótszy niż t_{iW} , ponieważ więcej jest miejsc zdefektowanych na powierzchni metalu a także w warstwie pasywnej.

W związku z tym wykreślono zależności gęstości prądu płynącego na naprężonych próbkach w czasie odgraniczającym okres indukcji tworzenia wżerów od okresu ich rozwoju $/i_{t_{pr}} /$ dla pomiarów w 5 i 35% roztworach $MgCl_2$ w temperaturze $60^\circ C$ przy różnych naprężeniach od potencjału $/\lg i_{t_{pr}} = f/E//$. Równocześnie dla porównania wykreślono taką samą zależność dla próbek nienaprężonych $/\lg i_{t_{iW}} = f/E//$. Wykresy te przedstawione są na rys. 61 i 62. Okazało się, że prądy na nienaprężonych próbkach są niższe niż na naprężonych za wyjątkiem najbardziej katodowych potencjałów w 5% roztworze $MgCl_2$. Nie stwierdzono natomiast zależności między wielkością przyłożonego naprężenia a wielkością prądu przepływającego w okresie indukcji. Wprawdzie przy zwiększeniu naprężenia z 64 do 80% R_m w obu badanych roztworach zwiększa się gęstość prądu, odpowiadająca okresowi t_{pr} ,

jednakże w 5% roztworze $MgCl_2$ przy $\sigma = 50\% R_m$, przy niektórych potencjałach gęstość prądu $i_{t_{pr}}$ jest wyższa a przy innych niższa od gęstości prądu $i_{t_{pr}}$ przy $\sigma = 64\% R_m$. W 35% roztworze $MgCl_2$ przy naprężeniu $50\% R_m$ gęstość prądu $i_{t_{pr}}$ jest wyższa niż przy naprężeniach 64 i $80\% R_m$. Brak jest wytłumaczenia tej anomalii. Być może w tym przypadku już w okresie indukcji a więc przed utworzeniem się wżerów zachodzi łagodne rozpuszczanie całej powierzchni próbki.

Jest charakterystyczne, że w badanym zakresie potencjałów w 5 i 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $60^\circ C$ gęstości prądów $i_{t_{iw}}$ są tego samego rzędu, podczas gdy gęstości prądów $i_{t_{pr}}$ w tym samym zakresie potencjałów w 35% roztworze $MgCl_2$ są o rząd wielkości większe niż w 5% roztworze $MgCl_2$. Świadczy to o znacznie większym zaatakowaniu naprężonej stali przez KW w 35% roztworze $MgCl_2$, co zostało potwierdzone przez obserwacje mikroskopowe. Podobne zależności między gęstościami prądu w 5 i 35% roztworach $MgCl_2$ w temperaturze $60^\circ C$ występują również w okresach rozwoju wżerów zarówno na nienaprzężonych jak i na naprzężonych próbkach. Na nienaprzężonych próbkach gęstości te są tego samego rzędu o czym można się przekonać porównując rys. 16 i 19, natomiast na próbkach naprzężonych, gęstości prądu są znacznie wyższe w 35% niż w 5% roztworze $MgCl_2$, a jedynie przy najbardziej katodowych z badanych potencjałów gęstości prądów w obu roztworach są tego samego rzędu. Należy zauważyć, że w przypadku badania stali pod naprężeniem, mierzony wypadkowy prąd w okresie rozwoju wżerów składa się z prądów pochodzących zarówno z rozpuszczania się metalu we wżerach i szczelinach jak i z prądu rozpuszczania stali na skutek KO. Jak wykazały obserwacje mikroskopowe próbek po zerwaniu, zniszczenie

badanej stali w wymienionych zakresach potencjałów w 35% roztworze $MgCl_2$ na skutek tworzenia się zarówno wżerów jak i szczelin jest znacznie większe niż w 5% roztworze $MgCl_2$. Szczególnie uwidacznia się to przy najbardziej anodowych badanych potencjałach, przy których w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $60^{\circ}C$ obok KW i KN pojawia się KO, podczas gdy w 5% roztworze $MgCl_2$ w badanym zakresie potencjałów w tej temperaturze KO w ogóle nie występuje.

Wielkość prądu w okresie indukcji KW na naprężonych próbkach nie daje informacji o tym czy okres t_{pr} jest dłuższy czy krótszy od t_{iW} . O ile można jeszcze wytłumaczyć fakt, że okres t_{pr} jest dłuższy od t_{iW} w przypadku potencjałów bliskich E_{kor} . tym, że warstwa pasywna jest ujednolicona na skutek przyłożenia naprężeń a szybkość korozji jest niewielka i w związku z tym prądy na próbkach bez naprężeń i pod naprężeniem są zbliżone do siebie, o tyle trudno jest wytłumaczyć dlaczego w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $60^{\circ}C$, przy $\sigma = 50\% R_m$ istnieje taka sama zależność $\langle t_{pr} \rangle / t_{iW}$ w całym zakresie badanych potencjałów.

Porównując długości okresów t_{iW} , t_{pr} i t_{iN} /rys. 55-59 i tabela 7/ stwierdzono, że istnieje korelacja pomiędzy KW i KN. Najlepiej się ona uwidacznia gdy przedstawi się zależności typu $\lg t_{iN} = f / \lg t_{iW}$ /rys. 63 i 64/ i $\lg t_{iN} = f / \lg t_{pr}$ /rys. 65-67/.

Na rys. 63 przedstawiono zależności okresów indukcji tworzenia szczelin na badanej stali pod naprężeniami 50, 64 i 80% R_m w 5 i 35% roztworach $MgCl_2$ w temperaturze $60^{\circ}C$ w funkcji okresów indukcji tworzenia wżerów na nienaprężonych próbkach w takich samych warunkach stężenia i temperatury roztworu

MgCl₂ oraz potencjału. Jak widać z wykresu, istnieją zależności potęgowe między okresami indukcji tworzenia szczelin na naprężonej stali a okresami indukcji tworzenia wżerów na stali nienaprężonej. Zależności te opisane są następującymi równaniami:

$$t_{iN} = 11,0 t_{iW}^{0,93} \quad \text{w 5 i 35\% roztworach MgCl}_2$$

przy $\sigma = 50\% R_m$

$$t_{iN} = 6,5 t_{iW}^{0,93} \quad \text{w 5 i 35\% roztworach MgCl}_2$$

przy $\sigma = 64\% R_m$

$$t_{iN} = 4,2 t_{iW}^{0,93} \quad \text{w 5 i 35\% roztworach MgCl}_2$$

przy $\sigma = 80\% R_m$

Na zależności te nie ma wpływu stężenie roztworu MgCl₂. W 5 i 35% roztworach MgCl₂ w temperaturze 60°C otrzymujemy takie same proste /w układzie podwójnie logarytmicznym/. Z tego może wynikać wniosek, że proces zarodkowania wżerów odbywa się gdy na powierzchni w miejscu gdzie następuje zarodkowanie, stężenie jonów Cl⁻ jest we wszystkich przypadkach takie samo. Ze wzrostem naprężenia maleją okresy indukcji tworzenia szczelin, odpowiadające takim samym t_{iW}, jednakże nachylenie prostych $\lg t_{iN} = f / \lg t_{iW}$ pozostaje stałe, niezależnie od naprężenia.

Na rys. 64 przedstawione są zależności $\lg t_{iN} = f / \lg t_{iW}$ dla badanej stali w 5% roztworze MgCl₂ w temperaturach 60 i 90°C i w 35% roztworze MgCl₂ w temperaturach 40, 60 i 90°C przy naprężeniu 64% R_m. Z wykresu widać, że w 5% roztworze MgCl₂ w temperaturach 60 i 90°C i w 35% roztworze MgCl₂ w temperaturze 60°C otrzymuje się jedną prostą w układzie podwójnie logarytmicznym. Wzrost temperatury 5% roztworu

MgCl₂ nie wpływa więc na przebieg uzyskanej zależności. W 35% roztworze MgCl₂ w temperaturach 40 i 90°C uzyskuje się inne zależności, które można opisać równaniami:

$$t_{iN} = 6,2 t_{iW}^{1,63} \quad \text{w temperaturze } 40^{\circ}\text{C}$$
$$t_{iN} = 2,1 t_{iW}^{0,47} \quad \text{w temperaturze } 90^{\circ}\text{C}$$

Zmieniony charakter omawianych zależności w temperaturze 40°C w stosunku do tych zależności w temperaturze 60°C można wytłumaczyć tworzeniem się innego rodzaju wżerów na nienaprzężonych próbkach w temperaturach 40 i 60°C, a mianowicie na podstawie obserwacji mikroskopowych stwierdzono, że w temperaturze 40°C tworzą się na powierzchni stali bardziej płytkie wżery niż w temperaturze 60°C. Do tych niezbyt głębokich wżerów, dostęp elektrolitu zewnętrznego jest stosunkowo łatwy i utrudnione jest w nich utworzenie agresywnego środowiska /niskie pH i wysokie stężenie jonów Cl⁻/. Inna zależność $\lg t_{iN} = f/\lg t_{iW}$ w temperaturze 90°C jest przypuszczalnie wynikiem tworzenia się innego rodzaju warstwy na powierzchni stali. Badania elipsometryczne /194/ wykazały, że w 35% roztworze MgCl₂ w temperaturze 90°C na powierzchni stali 18Cr-8Ni-Ti tworzy się mało ochronna warstwa, która jest najprawdopodobniej przebudowaną warstwą tlenkowo-solną i której własności optyczne bardzo różnią się od własności optycznych warstw pasywnych, które są obecne w 5% roztworze MgCl₂ w temperaturach 60 i 90°C i w 35% roztworze MgCl₂ w temperaturach 40 i 60°C. Z rys. 64 widać, że nachylenie prostej $\lg t_{iN} = f/\lg t_{iW}$ zmniejsza się ze wzrostem temperatury 35% roztworu MgCl₂.

Na rys. 65 przedstawione są zależności jakie istnieją

między okresami indukcji tworzenia szczelin i okresami indukcji tworzenia wżerów na naprężonych próbkach w 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturach 60 i 90°C. Jak widać z wykresu, prawie wszystkie punkty odpowiadające badanym potencjałom znajdują się w pewnym obszarze, który można ograniczyć za pomocą równań:

$$t_{iN} = 8,4 t_{pr}^{0,85} \quad \text{i} \quad t_{iN} = 17,0 t_{pr}^{0,85}$$

Na rys. 66 widoczne są podobne zależności otrzymane w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturach 40, 60 i 90°C. W dwóch pierwszych z wymienionych temperatur prawie wszystkie punkty otrzymane przy badanych potencjałach znajdują się w obszarze ograniczonym równaniami:

$$t_{iN} = 6,6 t_{pr}^{0,77} \quad \text{i} \quad t_{iN} = 30,8 t_{pr}^{0,77}$$

Nachylenie prostych $\lg t_{iN} = f/\lg t_{pr}$ pozostaje stałe niezależnie od naprężenia w temperaturze 60°C jak również przy naprężeniu 64% R_m , przy zmianie temperatury z 60 na 40°C.

Inną zależność opisaną równaniem:

$$t_{iN} = 2,9 t_{pr}^{0,40}$$

otrzymano w temperaturze 90°C.

Zależności $\lg t_{iN} = f/\lg t_{pr}$ uzyskane we wszystkich warunkach, w których badano naprężone próbki przedstawione są na rys. 67. Z wykresu widać wyraźnie, że zależność otrzymana w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze 90°C, przy naprężeniu 64% R_m zupełnie różni się od omawianych zależności, uzyskanych w pozostałych warunkach. Punkty odpowiadające pozostałym warunkom mieszczą się w pewnym obszarze, który można ograni-

czyć za pomocą równań:

$$t_{iN} = 5,3 t_{pr}^{0,8} \quad \text{i} \quad t_{iN} = 35,0 t_{pr}^{0,8}$$

Nachylenia wszystkich zależności $\lg t_{iN} = f/\lg t_{pr}$ w tym obszarze są podobne.

Jeżeli porówna się wykresy na rys. 63 i 64 z wykresami na rys. 65-67, można zauważyć, że przebiegi zależności między okresami indukcji tworzenia szczelin i okresami indukcji tworzenia wżerów na naprężonych i na nienaprężonych próbkach są bardzo podobne. Wynika z tego raz jeszcze, że wielkości t_{pr} i t_{iW} opisują ten sam proces korozji wżerowej.

Gdy porównamy natomiast wielkości potencjałów zarodkowania wżerów na nienaprężonych próbkach $/E_{np}/$, potencjałów zarodkowania wżerów na naprężonych próbkach $/E_{np}/\sigma/^{**}$ a także krytyczne potencjały KN $/E_{KN}/^{***}$ /tabela 8/, można zauważyć, że wymienione potencjały są do siebie zbliżone. Są one bardziej anodowe od E_{kor} . Jedynie w przypadku E_{KN} w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $90^\circ C$ $/\sigma = 64\% R_m/$ trudno jest określić, po której stronie E_{kor} znajduje się ten potencjał. Z tabeli 8 wynika również, że przyłożenie naprężeń do próbek ma niewielki wpływ na potencjał zarodkowania wżerów.

Jak wynika z przedstawionych w niniejszej pracy badań, w większości omawianych warunków szczeliny zapoczątkowały

* Przybliżone wartości $E_{np}/\sigma/$ wyznaczone zostały na podstawie zależności $\lg t_{pr} = f/t/$

** Przybliżone wartości E_{KN} wyznaczone zostały na podstawie zależności $\lg T_f = f/t/$ i $\lg t_{iN} = f/t/$

Tabela 8. Porównanie wielkości E_{kor} , E_{np} , E_{np}/σ i E_{KN}

stęż. roztw. $HgCl_2$ /‰/	t °C/	E_{kor} /mV/	E_{np} /mV/	E_{og} /mV/	σ /‰ R_m /	E_{np}/σ /mV/	E_{KN} /mV/	E_{og}/σ /mV/	porównanie E_{kor} , E_{np} , E_{np}/σ i E_{KN}
5	60	-263	-205	+200	50	$-263 < E_{np}/\sigma < -200$ Powyższe nierówności są prawdziwe dla wszystkich badanych σ , jednakże E_{np}/σ jak i E_{KN} ze wzrostem naprężenia przesuwają się w stronę katodową	$-263 < E_{KN} < -200$	> -100	$E_{kor} < E_{KN} \approx E_{np}/\sigma \approx E_{np}$
					64				$E_{kor} < E_{KN} \approx E_{np}/\sigma < E_{np}$
					80				$E_{kor} < E_{KN} \approx E_{np}/\sigma < E_{np}$
	90	-275	-255	-100	64	$-275 < E_{np}/\sigma < -250$	$-275 < E_{KN} < -250$	≈ -100	$E_{kor} < E_{KN} \approx E_{np}/\sigma \approx E_{np}$
35	40	-368	-355	-250	64	$-368 < E_{np}/\sigma < -350$	$-368 < E_{KN} < -350$	≈ -325	$E_{kor} < E_{np} < E_{np}/\sigma \approx E_{KN}$
	60	-372	-362,5	-250	50	$-372 < E_{np}/\sigma < -360$ Powyższe nierówności są prawdziwe dla wszystkich badanych σ , zarówno E_{np}/σ jak i E_{KN} przy wszystkich badanych naprężeniach są bardzo do siebie zbliżone lub są sobie równe	$-372 < E_{KN} < -360$	≈ -325	$E_{kor} < E_{KN} \approx E_{np}/\sigma \approx E_{np}$
					64				
80									
90	-380	-365	-275	64	$-380 < E_{np}/\sigma < -370$	Można przypuszczać, że $E_{KN} \approx E_{kor}$; trudno jest jednak określić na podstawie przeprowadzonych pomiarów po której stronie E_{kor} znajduje się E_{KN}	≈ -370	$E_{kor} \approx E_{KN} < E_{np}/\sigma < E_{np}$	

"A < B" oznacza, że A jest potencjałem bardziej katodowym niż B; "A > B" oznacza, że A jest potencjałem bardziej anodowym niż B

się we wżerach korozyjnych, tylko w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $90^{\circ}C$ szczeliny powstawały od gładkiej powierzchni metalu. Na podstawie stanu obecnej wiedzy na temat składu elektrolitu we wnętrzu wżerów korozyjnych, nie ulega wątpliwości, że dno wżeru pokryte jest produktami korozji /w przypadku stali - chlorkami Fe i Cr/ a roztwór we wnętrzu wżeru posiada pH około 1 a nawet niższe /89/ i bardzo wysokie stężenie jonów chlorkowych /do 12N/ /155/ i w związku z tym powierzchnia dna wżeru znajduje się w stanie aktywnym, a więc w przypadku gdy na spasywowanej powierzchni metalu znajdują się wżery, to szczeliny zarodkują się na dnie wżerów w miejscach aktywnych. W 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $90^{\circ}C$ zostało natomiast stwierdzone przy pomocy badań elipsometrycznych /194/, że cała powierzchnia stali pokryta jest zmodyfikowaną warstwą tlenkową lub tlenkowo-solną i nie jest ona typową tlenkową warstwą pasywną. Jak wykazały badania Wieganda i innych /195/, we wrzących stężonych roztworach $MgCl_2$ w warstwie znajdującej się na powierzchni stali 18Cr-10Ni występuje Mg. Podobnie Gras i Da Cunha Belo /196/ stwierdzili obecność Mg na całym przekroju warstwy pokrywającej powierzchnię takiej samej stali po zanurzeniu jej w roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $142^{\circ}C$. Przypuszczalnie w obu wymienionych przypadkach - zarówno na dnie wżerów korozyjnych, powstałych na stali pokrytej warstwą pasywną oraz na powierzchni stali pokrytej przebudowaną warstwą tlenkowo-solną, tworzą się schodki poślizgu, które są miejscami zarodkowania szczelin. Utworzone schodki poślizgu nie ulegają repasywacji, gdyż metal znajduje się w tym miejscu w stanie aktywnym ale najprawdopodobniej warstwa solna na dnie wżeru jak też "przebudo-

wana warstwa" tlenkowo-solna na całej powierzchni stali w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $90^{\circ}C$ tworzą pewną ochronę powierzchni metalu i dlatego utworzony schodek poślizgu koroduje szybciej niż sąsiednie miejsca metalu.

Wyniki niniejszej pracy wskazują, że we wszystkich badanych warunkach szczeliny zarodkują się nie na skutek pęknięcia warstwy pasywnej pod wpływem naprężeń i odsłanianiu się schodków poślizgu, ale w wyniku odsłaniania się schodków poślizgu na skutek rozrywania warstw produktów korozji, które wprawdzie stanowią pewną barierę ochronną dla metalu, ale w nieporównywalnie mniejszym stopniu niż tlenkowe warstwy pasywne.

V. PODSUMOWANIE WYNIKÓW

- I. Na podstawie badań przeprowadzonych na nienaprężonej stali ICN 472 BC stwierdzono, że:
- 1/ badana stal ulega KW w roztworach $MgCl_2$ o stężeniach 5-35% w temperaturach 25-90°C, przy potencjałach, które mieszczą się w przedziale od E_{np} do E_{og} w danych warunkach, przy czym zakresy te znajdują się po anodowej stronie E_{kor} i odpowiadają tym częściom anodowych krzywych polaryzacji, które poprzedzają wystąpienie prądu granicznego
 - 2/ ze wzrostem stężenia roztworu $MgCl_2$ od 5 do 35% w temperaturze zarówno 60 jak i 90°C
 - a/ wielkości potencjałów E_{kor} , E_{np} i E_{og} przesuwają się w kierunku ujemnych wartości
 - b/ zmniejsza się zakres potencjałów, przy których występuje KW i zwiększa się tendencja do przechodzenia KW w KO
 - c/ przy takiej samej różnicy potencjałów $E - E_{kor}$ /a także $E - E_{np}$ / okresy indukcji tworzenia wżerów $/t_{iW}/$ ulegają skróceniu
 - 3/ ze wzrostem temperatury rozcieńczonego /5%/ roztworu $MgCl_2$ od 60 do 90°C
 - a/ wielkości potencjałów E_{kor} , E_{np} i E_{og} przesuwają się w kierunku ujemnych wartości
 - b/ zmniejsza się zakres potencjałów, przy których występuje KW i zwiększa się tendencja do przechodzenia KW w KO
 - c/ przy takiej samej różnicy potencjałów $E - E_{kor}$ /a także $E - E_{np}$ / okresy indukcji tworzenia wżerów $/t_{iW}/$ ulegają skróceniu

- d/ przy podobnej różnicy potencjałów $E - E_{kor}$ i po takim samym czasie polaryzacji powstaje mniej wżerów i są one płytsze ale w zakresie potencjałów, przy których występuje KW, obok wżerów pojawia się łagodne rozpuszczanie powierzchni próbki
- 4/ ze wzrostem temperatury stężonego /35%/ roztworu $MgCl_2$ od 40 do 90°C
- a/ wielkości potencjałów E_{kor} , E_{np} i E_{og} bardzo mało się zmieniają /ulegają one niewielkiemu przesunięciu w stronę ujemnych wartości/
- b/ wielkości zakresów potencjałów, przy których występuje KW ulegają tylko niewielkim zmianom /wpływ temperatury jest minimalny/
- c/ przy takiej samej różnicy potencjałów $E - E_{np}$ okresy indukcji tworzenia wżerów / t_{iW} / ulegają skróceniu, natomiast przy takiej samej różnicy potencjałów $E - E_{kor}$ $t_{iW/60^\circ C} < t_{iW/90^\circ C} < t_{iW/40^\circ C}$
- d/ przy podobnej różnicy potencjałów $E - E_{kor}$ i po takim samym czasie polaryzacji zmienia się rodzaj powstających wżerów: wżery utworzone w temperaturach 40 i 90°C są płytsze niż utworzone w temperaturze 60°C
- 5/ przesunięcie potencjału w stronę anodową powoduje zarówno w rozcieńczonych jak i stężonych roztworach $MgCl_2$ /5 i 35%/ we wszystkich badanych temperaturach
- a/ skrócenie okresów indukcji t_{iW}
- b/ zwiększenie zniszczenia powierzchni badanej stali po takim samym czasie polaryzacji
- c/ wcześniejsze przechodzenie KW w KO

II. Na podstawie badań przeprowadzonych na naprężonej stali ICN 472 BC stwierdzono, że:

- 1/ ulega ona zarówno KW jak i KN w roztworach $MgCl_2$ o stężeniach 5 i 35% w temperaturach 40-90°C przy naprężeniu 64% R_m /w obu wymienionych roztworach w temperaturze 60°C stwierdzono występowanie KW i KN przy naprężeniach 50-80% R_m / i potencjałach podobnych po potencjałów, przy których występuje KW na nienaprężonych próbkach, z tym, że w 35% roztworze $MgCl_2$ przejście do KO następuje przy bardziej katodowych potencjałach
- 2/ w większości badanych warunków potencjały $E_{np}/\sigma/$ i E_{KN} są do siebie bardzo zbliżone lub nawet sobie równe, ich wartości są podobne także od E_{np} , wszystkie wymienione potencjały są bardziej anodowe od E_{kor} , jedynie E_{KN} w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze 90°C może być bardziej ujemny od E_{kor}
- 3/ ze wzrostem stężenia roztworu $MgCl_2$ od 5 do 35% w temperaturze 60 jak i 90°C przy takim samym naprężeniu próbek /64% R_m /
 - a/ wielkości potencjałów $E_{np}/\sigma/$, E_{KN} i $E_{og}/\sigma/$ przesuwają się w kierunku ujemnych wartości
 - b/ przy takiej samej różnicy potencjałów $E - E_{kor}$ okresy indukcji tworzenia wżerów / t_{pr} /, okresy indukcji tworzenia szczelin / t_{iN} / a także czasy do zerwania próbek / T_f / ulegają skróceniu
 - c/ w całym zakresie badanych potencjałów i naprężeń w temperaturze 60°C zwiększa się zniszczenie badanej stali spowodowane zarówno KW jak i KN /powstaje więcej zarówno wżerów jak i szczelin/ a w temperaturze 90°C -

zwiększa się znacznie ilość szczelin a KW przechodzi w KO

- 4/ ze wzrostem temperatury rozcieńczonego /5%/ roztworu $MgCl_2$ od 60 do 90°C przy takim samym naprężeniu próbek /64% R_m /
- a/ wielkości potencjałów $E_{np}/\sigma/$ i E_{KN} przesuwają się w kierunku ujemnych wartości
- b/ przy takiej samej różnicy potencjałów $E - E_{kor}$ okresy indukcji t_{pr} i t_{iN} a także czasy do zerwania $/T_f/$ ulegają skróceniu.
- c/ przy podobnej różnicy potencjałów $E - E_{kor}$ ilość powstałych wżerów jak również szczelin nie ulega wyraźnym zmianom, jednak w temperaturze 90°C pojawia się dodatkowo nieznaczne rozpuszczanie całej powierzchni próbki
- d/ rodzaj zniszczenia badanej stali pozostaje taki sam - powstałe szczeliny rozpoczynają się od dna wżerów
- 5/ ze wzrostem temperatury stężonego /35%/ roztworu $MgCl_2$ od 40 do 90°C przy takim samym naprężeniu próbek /64% R_m /
- a/ wielkości potencjałów $E_{np}/\sigma/$, E_{KN} i $E_{og}/\sigma/$ ulegają przesunięciu w kierunku ujemnych wartości
- b/ zmniejsza się zakres potencjałów, przy których występuje KW i zwiększa się tendencja do przechodzenia KW w KO
- c/ przy takiej samej różnicy potencjałów $E - E_{kor}$ okresy indukcji tworzenia szczelin $/t_{iN}/$ a także czasy do zerwania $/T_f/$ ulegają skróceniu
- d/ przy takiej samej różnicy potencjałów $E - E_{kor}$ okresy indukcji tworzenia wżerów $/t_{pr}/$ na ogół zmniejszają się, jedynie przy najbardziej anodowych badanych potencjałach pojawiają się odchylenia od tej zależności
- e/ zmienia się morfologia warstwy powierzchniowej, co

stwierdzono na podstawie obserwacji mikroskopowych

- f/ w całym zakresie badanych potencjałów zwiększa się ilość utworzonych szczelin jak również wżerów /w temperaturze 90°C KW całkowicie przechodzi w KO/
 - g/ zmienia się rodzaj zniszczenia stali: szczeliny utworzone w temperaturze 90°C nie wychodzą z wżerów tak jak w niższych temperaturach ale z gładkiej powierzchni metalu a przy najbardziej anodowych badanych potencjałach obserwuje się rozgałęzianie się szczelin
- 6/ przesunięcie potencjału w stronę anodową powoduje zarówno w rozcieńczonych jak i stężonych roztworach MgCl_2 /5 i 35%/ we wszystkich badanych temperaturach i przy wszystkich badanych naprężeniach
- a/ skrócenie okresów indukcji t_{pr} i t_{iN} oraz czasów do zerwania $/T_f/$
 - b/ zwiększenie zniszczenia badanej stali - tworzy się większa ilość zarówno wżerów jak i szczelin
 - c/ przechodzenie KW w KO /zjawisko to zostało zaobserwowane w 35% roztworze MgCl_2 we wszystkich badanych temperaturach i w 5% roztworze MgCl_2 w temperaturze 90°C , natomiast w 5% roztworze MgCl_2 w temperaturze 60°C potencjał, przy którym występuje KO $/E_{og}/\sigma/$ znajduje się poza zakresem badanych potencjałów, po jego anodowej stronie
- 7/ ze wzrostem naprężeń przykładanych do próbek z badanej stali w temperaturze 60°C
- a/ w 5% roztworze MgCl_2 potencjały $E_{np}/\sigma/$ i E_{KN} przesuwają się w stronę ujemnych wartości
 - b/ w 5 i 35% roztworach MgCl_2 w całym zakresie badanych potencjałów okresy indukcji t_{pr} i t_{iN} a także czasy do

zerwania T_f ulegają skróceniu, jedynie przy najbardziej anodowych badanych potencjałach w 5% roztworze występują odchylenia od tej zależności

c/ zwiększa się ilość szczelin zarówno w 5 jak i 35% roztworze $MgCl_2$

VI. WNIOSKI

Wyniki niniejszej pracy wskazują, że w roztworach $MgCl_2$ w pewnym zakresie temperatur i potencjałów może zachodzić korozja wżerowa na nienaprzężonych próbkach jak również korozja wżerowa i korozja naprężeniowa na próbkach naprzężonych.

W przypadku gdy cała powierzchnia naprężonego metalu znajduje się w stanie pasywnym a jednocześnie występują wyrunki do tworzenia się wżerów korozyjnych, wówczas szczeliny zarodkowują się od dna wżerów. Dzieje się tak w rozcieńczonych roztworach chlorkowych w temperaturach, które nie przewyższają $90^{\circ}C$ a także w stężonych roztworach $MgCl_2$ ale w temperaturach poniżej $90^{\circ}C$ /np. w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturach 40 i $90^{\circ}C$ /. Jeżeli natomiast na powierzchni metalu tworzy się warstwa nie typu pasywnego a przypuszczalnie tlenkowo-solna, wówczas obserwuje się tworzenie wżerów z gładkiej powierzchni metalu. Stan taki występuje w warunkach wysokiego stężenia jonów chlorkowych i wysokiej temperatury /w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $90^{\circ}C$ />.

Z rezultatów tych wynika, że aby mogła zachodzić korozja naprężeniowa, w miejscach zarodkowania szczelin metal musi być w stanie aktywnym, pokrytym produktami korozji o ograniczonej zdolności ochronnej, które utrudniają w tym miejscu jego spasywowanie się. Miejscami zarodkowania szczelin są przypuszczalnie schodki poślizgu. Można przypuszczać, że schodki poślizgu łatwiej przebijają się przez warstwę o mniej zwartej budowie niż tlenkowa warstwa pasywna. Również można sądzić, że jeżeli nawet schodki poślizgu utworzyłyby się na

powierzchni metalu pokrytego warstwą tlenkową, to ulegałyby one bardzo łatwo repasywacji i nie prowadziły do zarodkowania szczelin. Tłumaczy to fakt, dlaczego na spasywowanej powierzchni metalu, na której znajdują się wżery, tworzy się znacznie mniej szczelin /i to tylko od dna wżerów/ niż wówczas gdy cała powierzchnia metalu pokryta jest warstwą tlenkowo-solną.

VII. SPIS LITERATURY

1. Z. Szklarska-Śmiałowska, Ochrona przed korozją, 16 , 65 /1973/
2. H. H. Uhlig, Mater. Prot. and Perform, 12 , 42 /1973/
3. Y. Hisamatsu, The JAPAN-USA Seminar on Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys, Honolulu 1975
4. Z. Szklarska-Smiałowska, Brit. Corr. J., 10 , 11 /1975/
5. I. L. Rosenfeld, I. S. Daniłow, Z. Phys. Chem., 226 , 257 /1964/
6. I. L. Rosenfeld, I. K. Marshakow, Corrosion, 20 , 115 /1964/
7. A. A. Seys, M. J. Brabers, A. A. Van Haute, Corrosion, 30 , 47 /1974/
8. Ja. M. Kolotyrkin, Corrosion, 19 , 261 /1963/
9. R. F. Steigerwald, Corrosion, 22 , 107 /1966/
10. C. de Waard, J. W. Nicholson, W. Posch, Werkst. und Korros., 19 , 782 /1968/
11. A. P. Bond, E. A. Lizlovs, J. Electrochem. Soc., 115 , 1130 /1968/
12. E. A. Lizlovs, A. P. Bond, J. Electrochem. Soc., 116 , 574 /1969/
13. P. Forchhammer, H. J. Engell, Werkst. und Korros., 20 , 1 /1969/
14. H. R. Copson, C. F. Cheng, Corrosion, 13 , 397 /1957/
15. D. Van Rooyen, I International Congress on Metallic Corrosion, London 1961
16. R. Stickler, S. Barnartt, J. Electrochem. Soc., 109 , 343

/1962/

17. J. H. Newman, J. C. Griess, Corrosion, 19 , 345 /1963/
18. A. Desestret, G. H. Wagner, Werkst. und Korros., 20 , 300 /1969/
19. R. M. Latanision, R. W. Staehle, Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, Houston 1969 /NACE/
20. G. Herbsleb, H. Ternes, Werkst. und Korros., 20 , 379 /1969/
21. J. O. Edstrom, III International Congress on Metallic Corrosion, Moskwa 1966
22. A. W. Loginow, J. F. Bates, Corrosion, 25 , 15 /1969/
23. M. Kowaka, H. Fujikawa, The U. R. Evans International Conference on Localized Corrosion, Williamsburg 1971
24. H. Okada, Y. Hosoi, S. Abe, Corrosion, 27 , 424 /1971/
25. Ja. M. Kołotyrykin, G. W. Gołowina, G. M. Florianowicz, Dokł. Akad. Nauk SSSR, 148 , 1106 /1963/
26. J. Horvath, H. H. Uhlig, J. Electrochem. Soc., 115 , 791 /1968/
27. L. I. Freiman, Lap Le Min, Ja. M. Kolotyrykin, Z. Phys. Chem., 252 , 76 /1973/
28. D. L. Douglass, G. Thomas, W. R. Roser, Corrosion, 20 , 15 /1964/
29. E. E. Denhard, Corrosion, 16 , 359 /1960/
30. J. Truman, R. Perry, Brit. Corr. J., 1 , 60 /1966/
31. T. E. Evans, D. J. Burr, Brit. Corr. J., 1 , 192 /1966/
32. R. W. Staehle, J. J. Royuela, T. L. Raredon, E. Serrate, C. R. Morin, R. V. Farrar, Corrosion, 26 , 451 /1970/
33. V. Hospodaruk, J. V. Petrocelli, J. Electroche. Soc., 113 , 878 /1966/

34. C. J. Edeleanu, J. Iron and Steel Inst., 173 , 140 /1953/
35. A. W. Rjabczenkow, W. I. Gierasimow, Zaszczita metaliów, 1 , 48 /1965/
36. H. R. Copson, Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture, New York, Inter. Publ. 1959
37. H. R. Copson, poz. 15
38. P. R. Swann, Corrosion, 19 , 102 /1963/
39. A. M. Shams El Din, M. M. Badran, S. E. Khalil, Werkst. und Korros., 24 , 290 /1973/
40. S. Barnartt, Corrosion, 18 , 322 /1962/
41. A. W. Rjabczenkow, W. I. Gierasimow, W. P. Sidorow, Zaszczita metaliów, 2 , 257 /1966/
42. J. Tousek, V. Čihal, M. Pražák, Corr. Sci., 6 , 105 /1966/
43. M. A. Streicher, J. Electrochem. Soc., 103 , 375 /1956/
44. T. N. Rhodin, Corrosion, 12 , 123t /1956/
45. S. M. Nowokszczzenowa, A. A. Babakow, W. M. Kniażewa, Zaszczita metaliów, 4 , 665 /1968/
46. H. H. Uhlig, R. A. White, Trans. ASM, 52 , 830 /1960/
47. G. H. Wagner, P. H. Bergé, A. Bodart, J. Demestre, J. Hochman, J. Leveque, P. Poyet, IV International Congress on Metallic Corrosion, Amsterdam 1969
48. N. D. Tomaszow, G. P. Czernowa, O. N. Markowa, Zaszczita metaliów, 7 , 104 /1971/
49. N. D. Greene, M. G. Fontana, Corrosion, 15 , 33 /1959/
50. J. Montuelle, M. Da Cunha Belo, International Conference Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Base Alloys, Firminy 1973
51. D. A. Vaghan, D. I. Phalen, C. L. Peterson, W. K. Boyd,

Corrosion, 19 , 315 /1963/

52. P. R. Swann, H. W. Pickering, Corrosion, 19 , 369 /1963/
53. C. Edeleanu, P. J. Snowden, J. Iron and Steel Inst.,
186 , 406 /1957/
54. A. J. Arvia, J. J. Podestá, Corr. Sci., 8 , 203 /1968/
55. S. A. Głazkowa, L. I. Freiman, G. S. Raskin, G. L. Szwarz,
Zaszczyta metaliów, 8 , 660 /1972/
56. Ja. M. Kolotyrykin, J. Electrochem. Soc., 108 , 209 /1961/
57. E. Brauns, W. Schwenk, Werkst. und Korros., 12 , 73 /1961/
58. L. I. Freiman, Ja. M. Kolotyrykin, Dokł. Akad. Nauk SSSR,
153 , 886 /1963/
59. Ja. M. Kolotyrykin, L. I. Freiman, Corr. Sci., 5 , 199
/1965/
60. H. P. Leckie, H. H. Uhlig, J. Electrochem. Soc., 113 ,
1262 /1966/
61. Z. Szklarska-Smiałowska, poz. 23
62. B. Casale, Corrosion, 23 , 314 /1967/
63. H. Wiegand, F. W. Hirth, R. Naumann, H. Speckhardt,
Werkst. und Korros., 21 , 473 /1970/
64. H. Spähn, U. Steinhoff, Werkst. und Korros., 20 , 733
/1969/
65. M. Kowaka, T. Kudo, poz. 3
66. M. Takano, Corrosion, 30 , 441 /1974/
67. E. G. Colemas, D. Weinstein, W. Rostoker, Acta metallur-
gica, 9 , 491 /1961/
68. K. C. Thomas, H. M. Ferrari, R. J. Allio, Corrosion,
20 , 89 /1964/
69. A. N. Lebediew, Zaszczyta metaliów, 7 , 181 /1971/
70. W. M. Nowakowski, Electrochim. Acta, 10 , 353 /1965/

71. H. H. Uhlig, E. W. Cook, J. Electrochem. Soc., 116 , 173 /1969/
72. K. W. Leu, J. N. Helle, Corrosion, 14 , 249t /1958/
73. O. Steensland, Anti-Corros. Meth. and Mater., 15 , 8 /1968/
74. O. Steensland, Corros. Prevent. and Control, 15 , 25 /1968/
75. Z. Szklarska-Smiałowska, Corrosion, 27 , 223 /1971/
76. E. Brauns, H. Ternes, Werkst. und Korros., 19 , 1 /1968/
77. T. P. Hoar, J. G. Hines, J. Iron and Steel Inst., 182 , 124 /1956/
78. H. H. Uhlig, J. Lincoln, J. Electrochem. Soc., 104 , 1670 /1957/
79. B. Andersson, Corrosion, 18 , 425 /1962/
80. A. W. Rjabczenkow, W. P. Sidorow, Zaszczita metaliow, 5 , 376 /1969/
81. L. R. Sharfstein, W. E. Brindley, Corrosion, 14 , 60 /1958/
82. J. H. Philips, W. J. Singley, Corrosion, 15 , 18 /1959/
83. B. E. Wilde, E. Williams, J. Electrochem. Soc., 117 , 775 /1970/
84. H. H. Uhlig, J. Lincoln, J. Electrochem. Soc., 105 , 325 /1958/
85. H. Grafen, Arch. Eisenhüttenw., 29 , 225 /1958/
86. S. Barnartt, D. Van Rooyen, J. Electrochem. Soc., 108 , 222 /1961/
87. W. L. Williams, J. F. Eckel, J. Amer. Soc. Naval Engrs., 68 , 93 /1956/
88. I. L. Rosenfeld, I. S. Danilov, Corr. Sci., 7 , 129 /1967/

89. Z. Szklarska-Smiałowska, J. Mańkowski, *Corr. Sci.*, 12 ,
925 /1972/
90. R. J. Brigham, *Corrosion*, 28 , 177 /1972/
91. R. J. Brigham, E. W. Tozer, *Corrosion*, 29 , 33 /1973/
92. R. J. Brigham, E. W. Tozer, *Corrosion*, 30 , 161 /1974/
93. H. Kohl, *Corrosion*, 32 , 39 /1967/
94. E. H. Phelps, R. B. Mears, poz. 15
95. E. B. Backensto, A. N. Yurick, *Corrosion*, 18 , 169 /1962/
96. G. Bianchi, F. Mazza, S. Torchio, *Corr. Sci.*, 13 , 165
/1973/
97. S. J. Acello, N. D. Greene, *Corrosion*, 18 , 286 /1962/
98. I. S. Mc Collough, J. C. Scully, *Corr. Sci.*, 9 , 707
/1969/
99. J. D. Harston, J. C. Scully, *Corrosion*, 25 , 493 /1969/
100. W. W. Gierasimow, W. A. Timonin, M. N. Fokin, *Zaszczyta
mietałłow*, 7 , 591 /1971/
101. H. Kohl, *Werkst. und Korros.*, 14 , 10 /1963/
102. Z. Szklarska-Smiałowska, M. Janik-Czachor, *Corr. Sci.*,
11 , 901 /1971/
103. Z. Szklarska-Smiałowska, M. Janik-Czachor, *Brit. Corr. J.*,
4 , 138 /1969/
104. G. Herbsleb, W. Schwenk, *Werkst. und Korros.*, 21 , 1
/1970/
105. H. H. Lee, H. H. Uhlig, *J. Electrochem. Soc.*, 117 , 18
/1970/
106. R. Newberg, H. H. Uhlig, *J. Electrochem. Soc.*, 119 , 981
/1972/
107. H. H. Uhlig, poz. 50.
108. W. M. Nowakowski, A. N. Sorokina, *Zaszczyta mietałłow*,

- 2 , 416 /1966/
109. M. Rychcik, Praca doktorska, Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa 1968
110. M. Smiałowski, M. Rychcik, Corrosion, 23 , 218 /1967/
111. H. Hawkes, Corrosion, 19 , 247 /1963/
112. G. H. Krafft, J. Z. Amacker, R. K. Saxer, I. R. Myers, Corrosion, 21 , 188 /1965/
113. F. W. Hirth, R. Naumann, H. Speckhardt, Werkst. und Korros., 24 , 349 /1973/
114. B. E. Wilde, I. S. Armijo, Corrosion, 23 , 208 /1967/
115. M. Smiałowski, Z. Szklarska-Smiałowska, M. Rychcik, A. Szummer, Corr. Sci., 9 , 123 /1969/
116. G. Wranglen, Corr. Sci., 9 , 585 /1969/
117. Z. Szklarska-Smiałowska, A. Szummer, M. Janik-Czachor, Brit. Corr. J., 5 , 159 /1970/
118. G. S. Eklund, J. Electrochem. Soc., 121 , 467 /1974/
119. G. Wranglen, Corr. Sci., 14 , 331 /1974/
120. Z. Szklarska-Smiałowska, Sulfide Inclusions in Steel, Proceeding of an International Symposium, Port Chester, New York 1974
121. W. Čihal, I. Kasowa, J. Kubelka, Zaszczita metali, 8 , 19 /1972/
122. A. Szummer, Z. Szklarska-Smiałowska, M. Janik-Czachor, Corr. Sci., 8 , 827 /1968/
123. M. Janik-Czachor, Brit. Corr. J., 6 ; 57 /1971/
124. W. L. Clarke, G. M. Gordon, Corrosion, 29 , 86 /1973/
125. F. L. Lyle, Corrosion, 29 , 86 /1973/
126. H. W. Pickering, P. R. Swann, Corrosion, 19 , 373 /1963/
127. N. A. Nielsen, Corrosion, 20 , 104 /1964/

128. D. Tromans, J. Nutting, Corrosion, 21 , 143 /1965/
129. T. J. Smith, R. W. Staehle, Corrosion, 23 , 117 /1967/
130. R. W. Staehle, The Theory of Stress Corrosion Cracking
in Alloys, Brussels 1971 /NATO/
131. R. W. Staehle, poz. 50
132. J. C. Scully, Corr. Sci., 7 , 197 /1967/
133. J. C. Scully, Corr. Sci., 8 , 513 /1968/
134. H. J. Engell, M. O. Speidel, Werkst. und Korros., 20 ,
281 /1969/
135. H. E. Paxton, R. E. Reed, R. D. Legget, poz. 36
136. H. J. Engell, N. D. Stolica, Z. phys. Chem. NF, 20 , 113
/1959/
137. H. J. Engell, N. D. Stolica, Arch. Eisenhüttenw., 30 ,
239 /1959/
138. E. Brauns, W. Schwenk, Arch. Eisenhüttenw., 32 , 387
/1961/
139. W. Schwenk, Corrosion, 20 , 129 /1964/
140. W. Schwenk, Corr. Sci., 5 , 245 /1965/
141. G. Herbsleb, Werkst. und Korros., 16 , 929 /1965/
142. N. D. Stolica, Corr. Sci., 9 , 205 /1969/
143. J. A. Ammar, S. Darwish, Electrochim. Acta, 13 , 781
/1968/
144. Z. Szklarska-Smiałowska, Bull. Acad. Polon. Sci., ser.
sci. chim., 13 , 221 /1965/
145. J. G. Hines, Corr. Sci., 1 , 2 /1961/
146. J. F. Eckel, Corrosion, 18 , 270 /1962/
147. H. L. Logan, J. Res. Nat. Bur. Stand., 61 , 503 /1958/
148. R. J. Green, J. R. Myers, Corrosion, 24 , 137 /1968/
149. H. Kohl, Werkst. und Korros., 19 , 97 /1968/

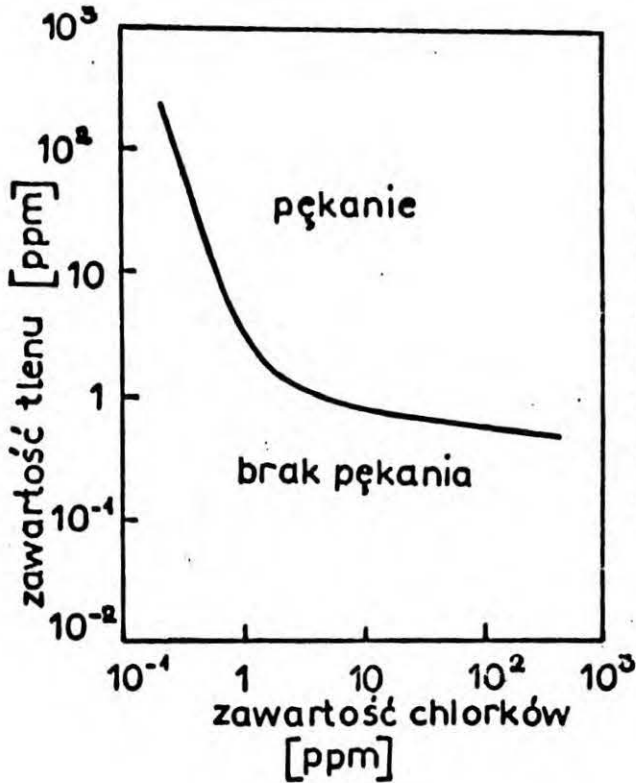
150. M. C. Petit, D. Desjardins, poz. 50
151. I. Bleckmann, H. Zitter, Werkst. und Korros., 25 , 93
/1974/
152. T. Suzuki, M. Yamabe, Y. Kitamura, Corrosion, 29 , 18
/1973/
153. M. Marek, R. F. Hochman, Corrosion, 26 , 5 /1970/
154. H. R. Baker, M. C. Bloom, R. N. Blöster, C. R. Singletery,
Corrosion, 26 , 420 /1970/
155. J. Mańkowski, Z. Szklarska-Smiałowska, Corr. Sci., 15 ,
493 /1975/
156. G. Herbsleb, H. J. Engell, Werkst. und Korros., 17 , 356
/1966/
157. W. M. Nowakowski, A. N. Sorokina, Corr. Sci., 6 , 227
/1966/
158. H. H. Strehblow, K. J. Vetter, A. Willgallis, Ber. Bunsenges.
phys. Chem., 75 , 822 /1971/
159. H. Bohni, H. H. Uhlig, J. Electrochem. Soc., 116 , 906
/1969/
160. T. P. Hoar, W. R. Jacob, Nature, 216 , 1299 /1967/
161. T. P. Hoar, R. B. Mears, J. P. Rothwell, Corr. Sci., 5 ,
279 /1965/
162. J. A. Richardson, G. C. Wood, Corr. Sci., 10 , 313 /1970/
163. J. A. Richardson, G. C. Wood, J. Electrochem. Soc., 120 ,
/1973/
164. T. P. Hoar, Corr. Sci., 7 , 341 /1967/
165. U. F. Franck, Werkst. und Korros., 11 , 401 /1960/
166. K. J. Vetter, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 69 , 589
/1965/
167. K. J. Vetter, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 69 , 683

/1965/

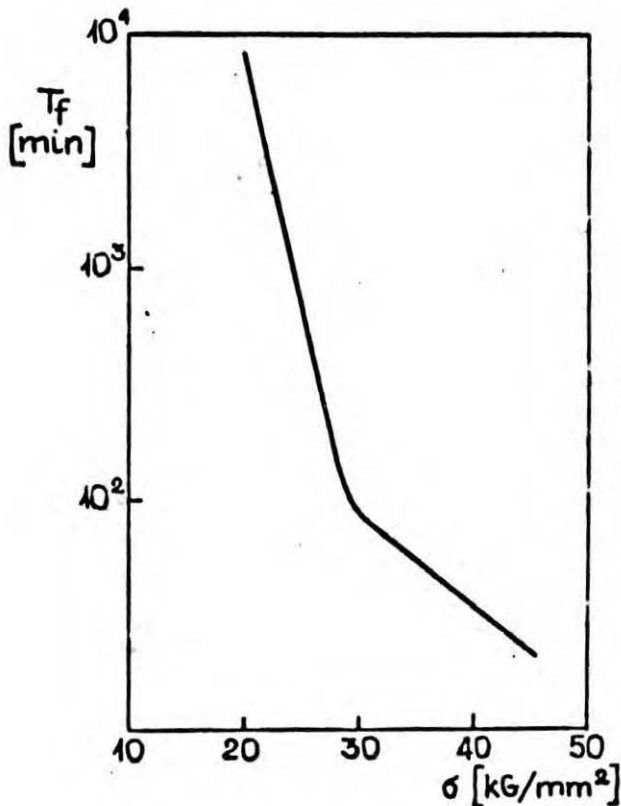
168. M. Janik-Czachor, Praca doktorska, Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa 1968
169. J. Kruger, poz. 3
170. E. H. Dix, Trans. AIME, 137 , 11 /1940/
171. F. H. Keating, Symposium on Internal Stresses in Metals and Alloys, Inst. of Metals, London 1948
172. U. R. Evans, Corrosion, 7 , 238 /1951/
173. A. J. Forty, poz. 36
174. H. H. Uhlig, poz. 36
175. H. H. Uhlig, poz. 19
176. E. G. Coleman, D. Wienstein, W. Rostoker, Acta Metallurgica, 9 , 491 /1961/
177. T. P. Hoar, J. G. Hines, J. Iron Steel Inst., 177 , 148 /1954/
178. T. P. Hoar, J. G. Hines, J. Iron and Steel Inst., 184 , 166 /1956/
179. T. P. Hoar, J. M. West, Nature, 181 , 835 /1958/
180. T. P. Hoar, J. C. Scully, J. Electrochem. Soc., 111 , 348 /1964/
181. D. Van Rooyen, Corrosion, 16 , 93 /1960/
182. N. A. Nielsen, poz. 36
183. H. Pickering, F. H. Beck, M. G. Fontana, Corrosion, 18 , 230 /1962/
184. H. L. Logan, The Stress Corrosion of Metals, John Wiley and Sons, Inc., New York 1966
185. N. A. Nielsen, Corrosion, 20 , 199 /1964/
186. M. F. Dean, Corrosion, 23 , 192 /1967/
187. J. D. Harston, J. C. Scully, Corrosion, 26 , 387 /1970/

188. L. Graf, G. Springe, poz. 19
189. I. S. Mc Collough, J. C. Scully, Corr. Sci., 9, 651
/1969/
190. W. W. Gierasimow, W. A. Szuwałow, Z. I. Jemieljancewa,
Zaszczita metali, 7, 178 /1971/
191. H. Grubitsch, H. Miklautz, F. Hilbert, Werkst. und Korros., 21, 485 /1970/
192. S. Brennert, Recent Advances in Stress Corrosion, Royal Swedish Academy of Engineering Sciences, Stockholm 1961
193. A. Górecki, Praca doktorska, Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa 1972
194. N. Łukomski, Praca doktorska, Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa 1977
195. H. Wiegand, F. W. Hirth, T. Cress, K. Schwitzgebel, Metalloberfläche, 22, 353 /1968/
196. J. M. Gras, M. Da Cunha Belo, Corr. Sci., 15, 455
/1975/

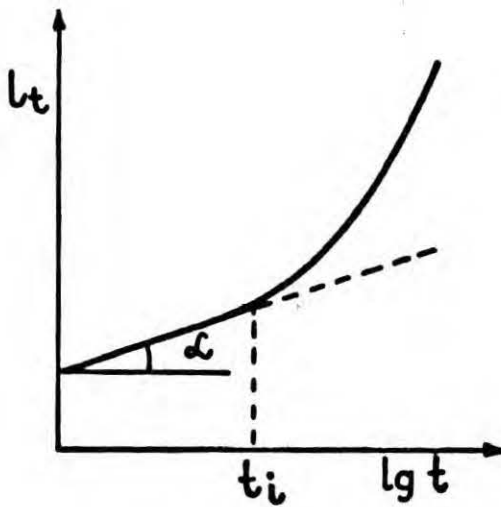
VIII. RYSUNKI



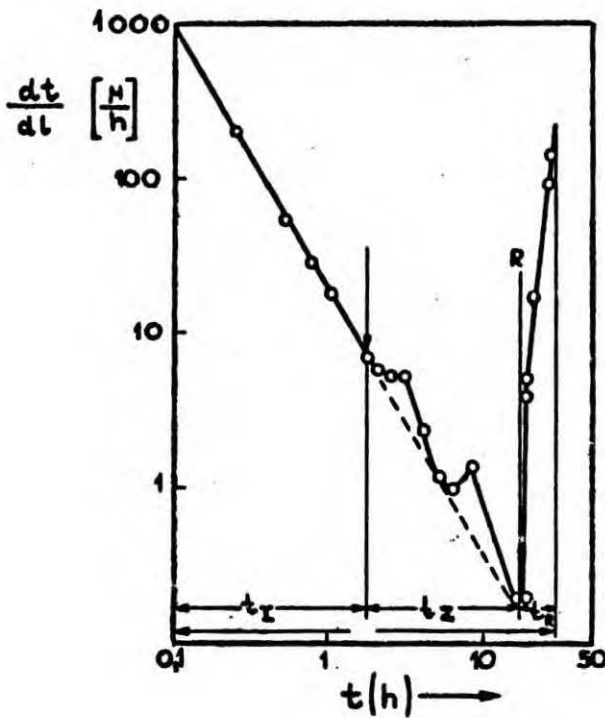
Rys. 1.
Wpływ stężenia jonów chlor-
kowych i tlenu na skłonność
do pęknięcia austenitycznych
stali nierdzewnych w roz-
tworach wodnych w tempera-
turach około 300°C /87/



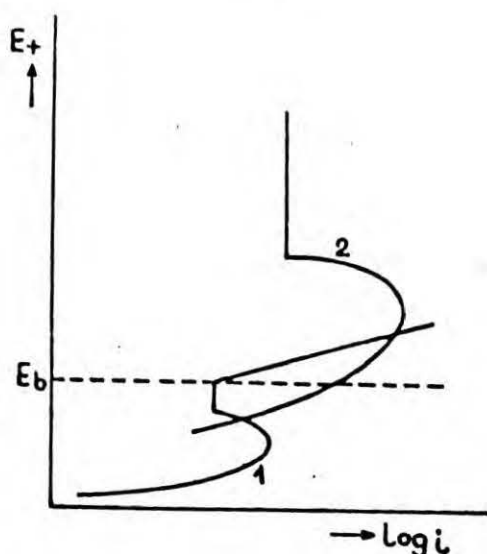
Rys. 2.
Zależność czasu do zerwania
próbek ze stali 18Cr-8Ni od
przyłożonych naprężeń we
wrzącym 42% roztworze MgCl_2
/77/



Rys. 3. Zależność wydłużenia próbki od czasu działania przyłożonych naprężeń /147/

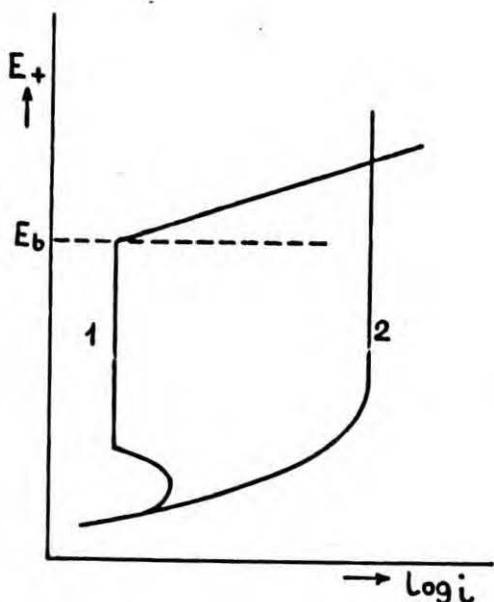


Rys. 4. Zależność prędkości wydłużenia od czasu działania przyłożonych naprężeń
 t_I - okres indukcji
 t_Z - okres przejściowy
 t_R - okres zrywania próbki /151/



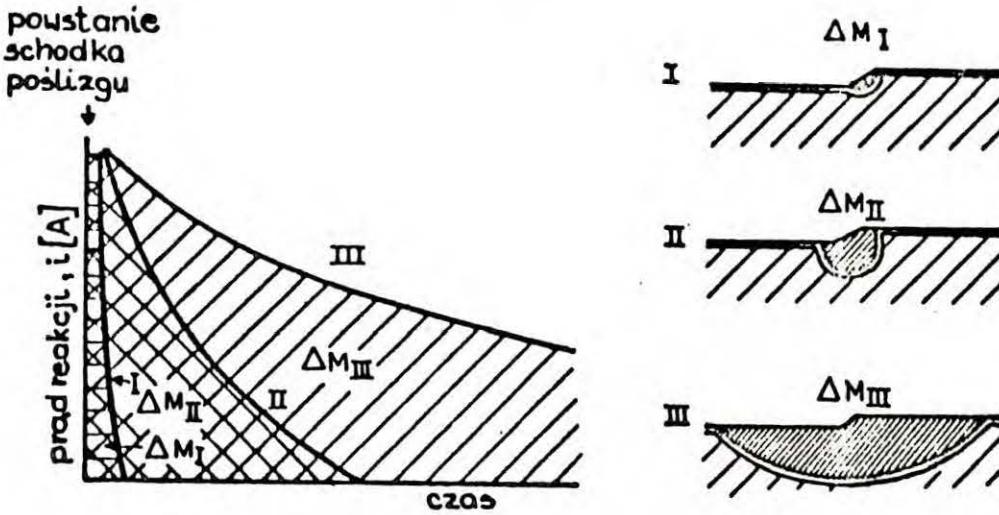
Rys. 5. Schematyczne przedstawienie krzywych polaryzacji trudno pasywującego się metalu

- 1 - krzywa polaryzacji metalu ulegającego KW
- 2 - krzywa polaryzacji słabych miejsc na powierzchni metalu, w których już wystąpiła KW
/pH/1/ pH/2/
- E_b - potencjał przebicia /61/



Rys. 6. Schematyczne przedstawienie krzywych polaryzacji łatwo pasywującego się metalu

- 1 - krzywa polaryzacji całego metalu
- 2 - krzywa polaryzacji słabych miejsc na powierzchni metalu
- E_b - potencjał przebicia /61/



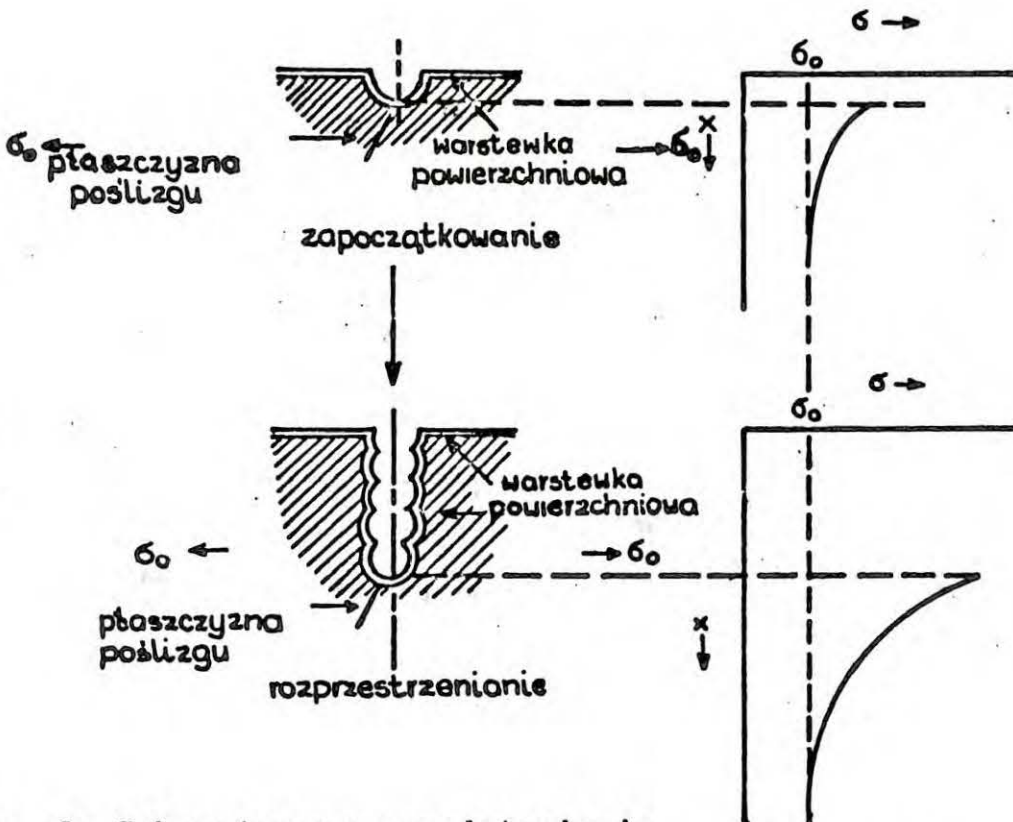
Rys. 7. Podstawowy proces jednostkowy w modelu rozpuszczania schodków poślizgu

Typ I odpowiada bezpośredniej repasywacji

Typ II odpowiada umiarkowanej szybkości repasywacji, sprzyjającej zachodzeniu pęknięcia

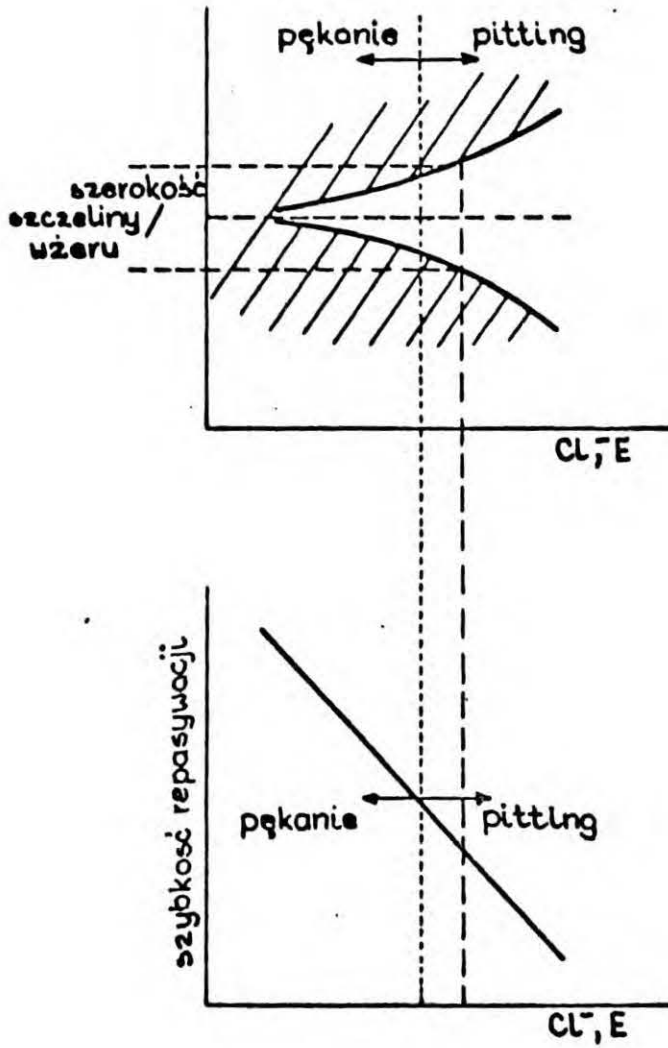
Typ III odpowiada wolnej repasywacji, prowadzącej do rozległego "bocznego" rozpuszczania

/32,130/

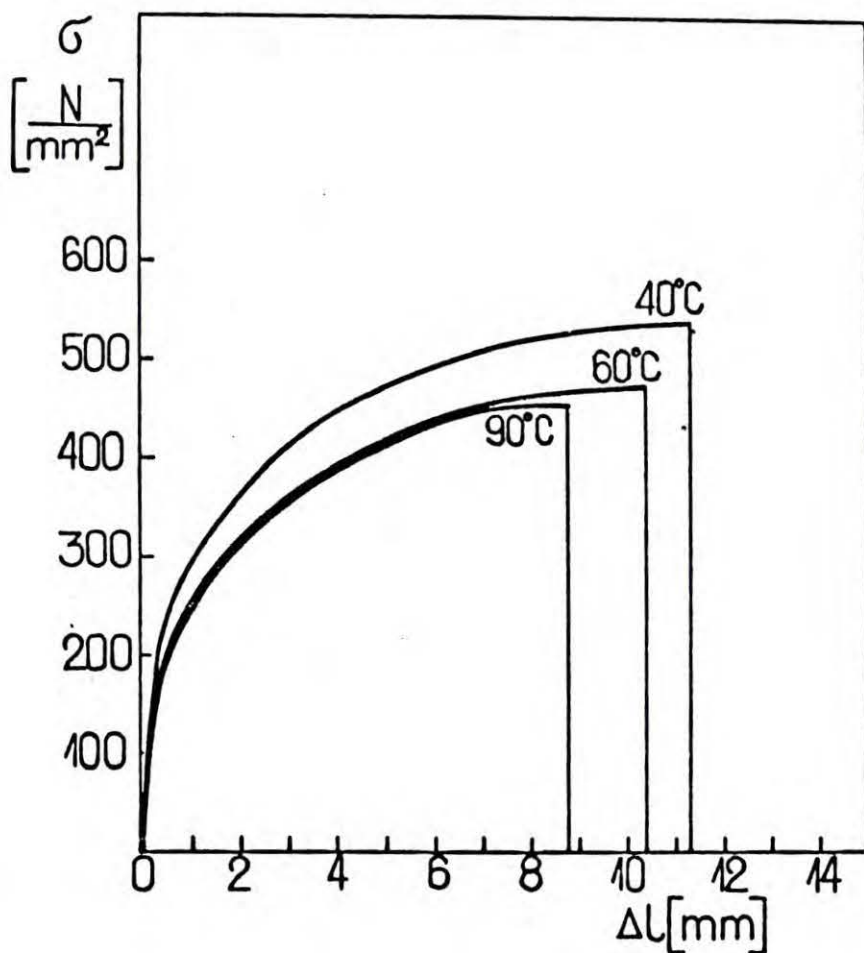


Rys. 8. Schematyczne przedstawienie rozprzestrzeniania się pęknięcia

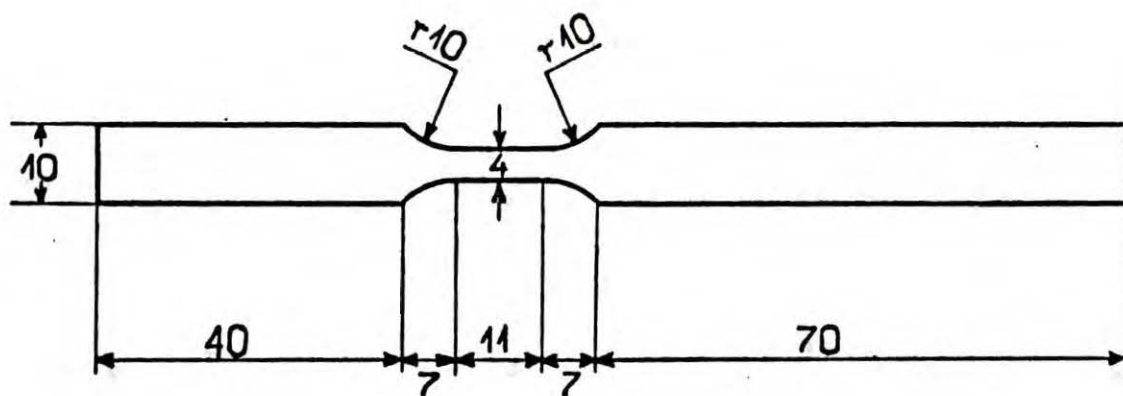
/32,130/



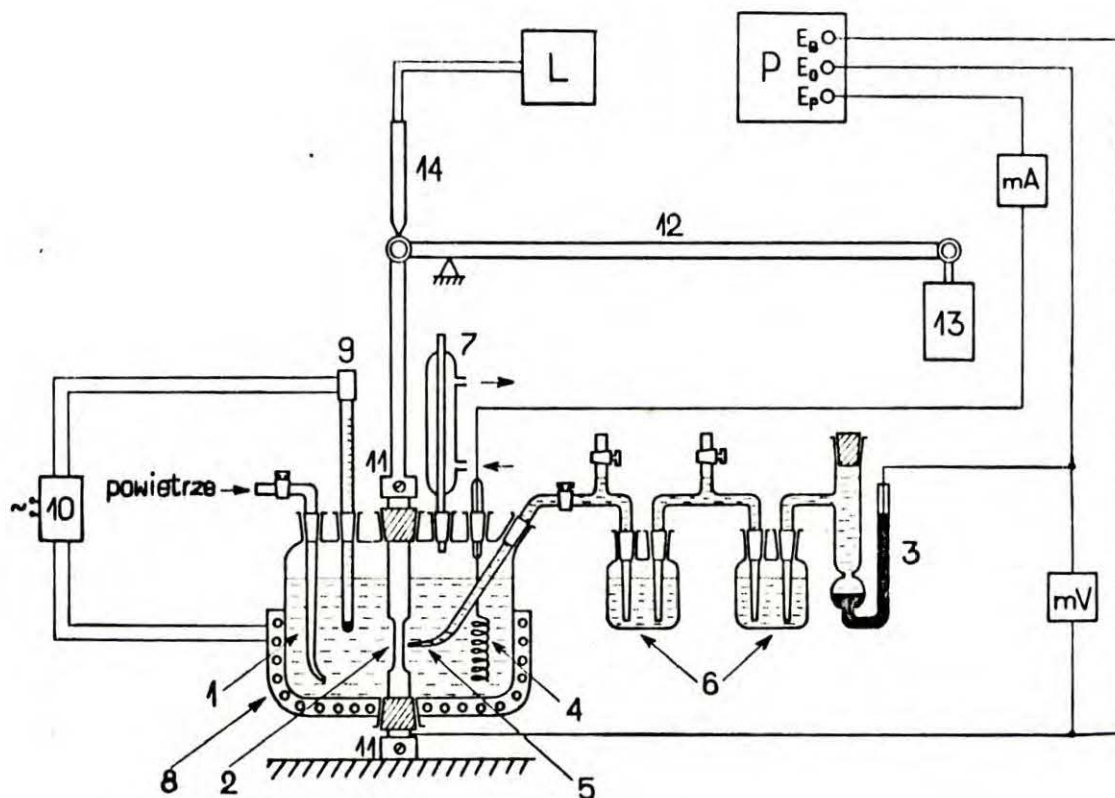
Rys. 9. Zależność szerokości szczeliny lub wżeru a także szybkości repasywacji od stężenia w roztworze jonów chlorkowych i potencjału /130/



Rys. 10. Wykresy wytrzymałości na rozciąganie badanej stali w temperaturach 40, 60 i 90°C

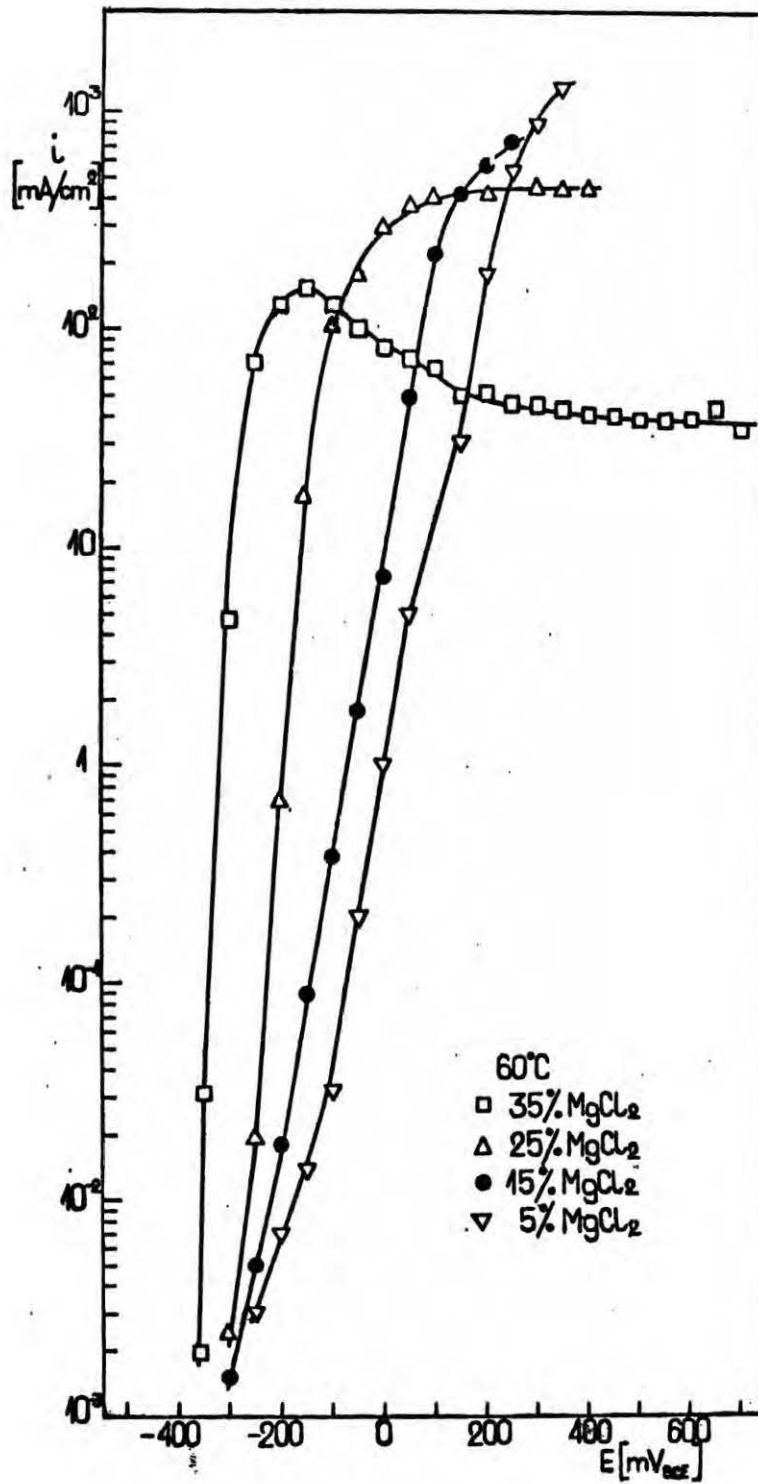


Rys. 11. Kształt próbek używanych do badań KN

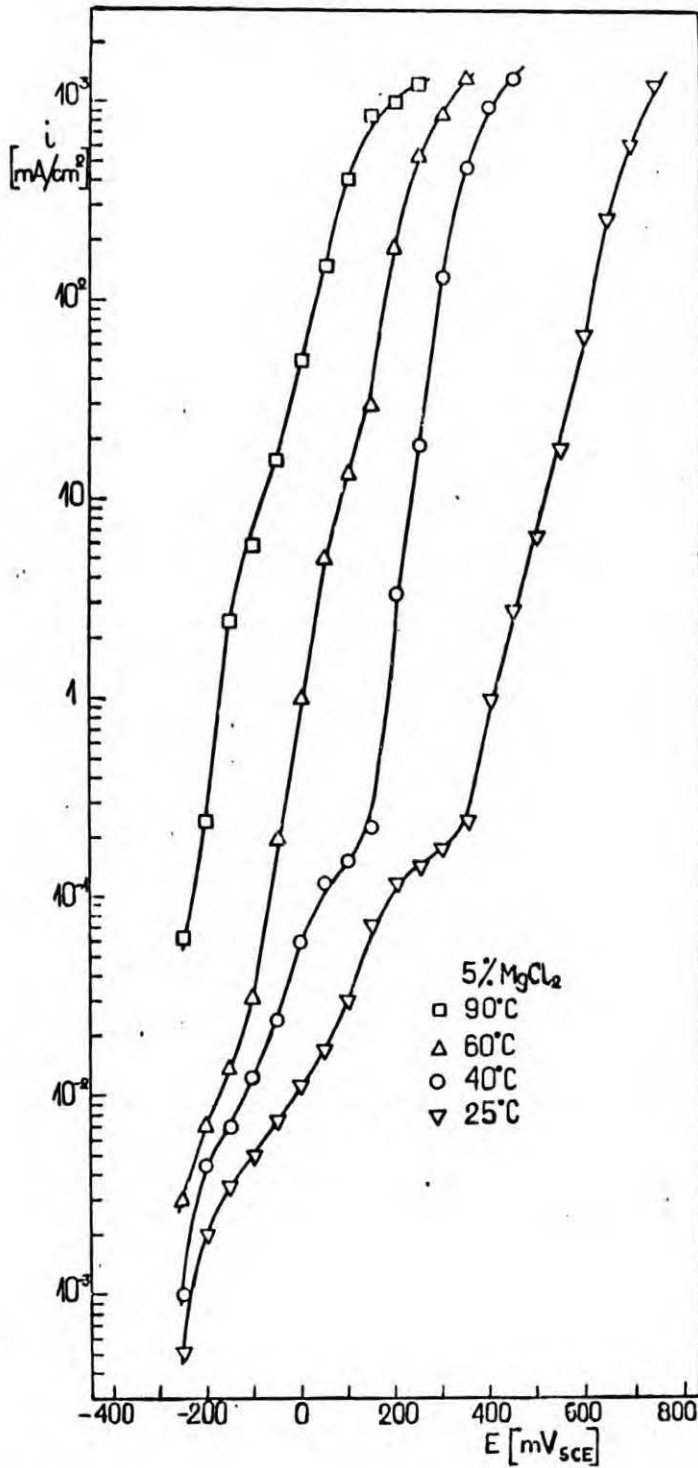


Rys. 12. Zestaw do pomiarów KN i KW

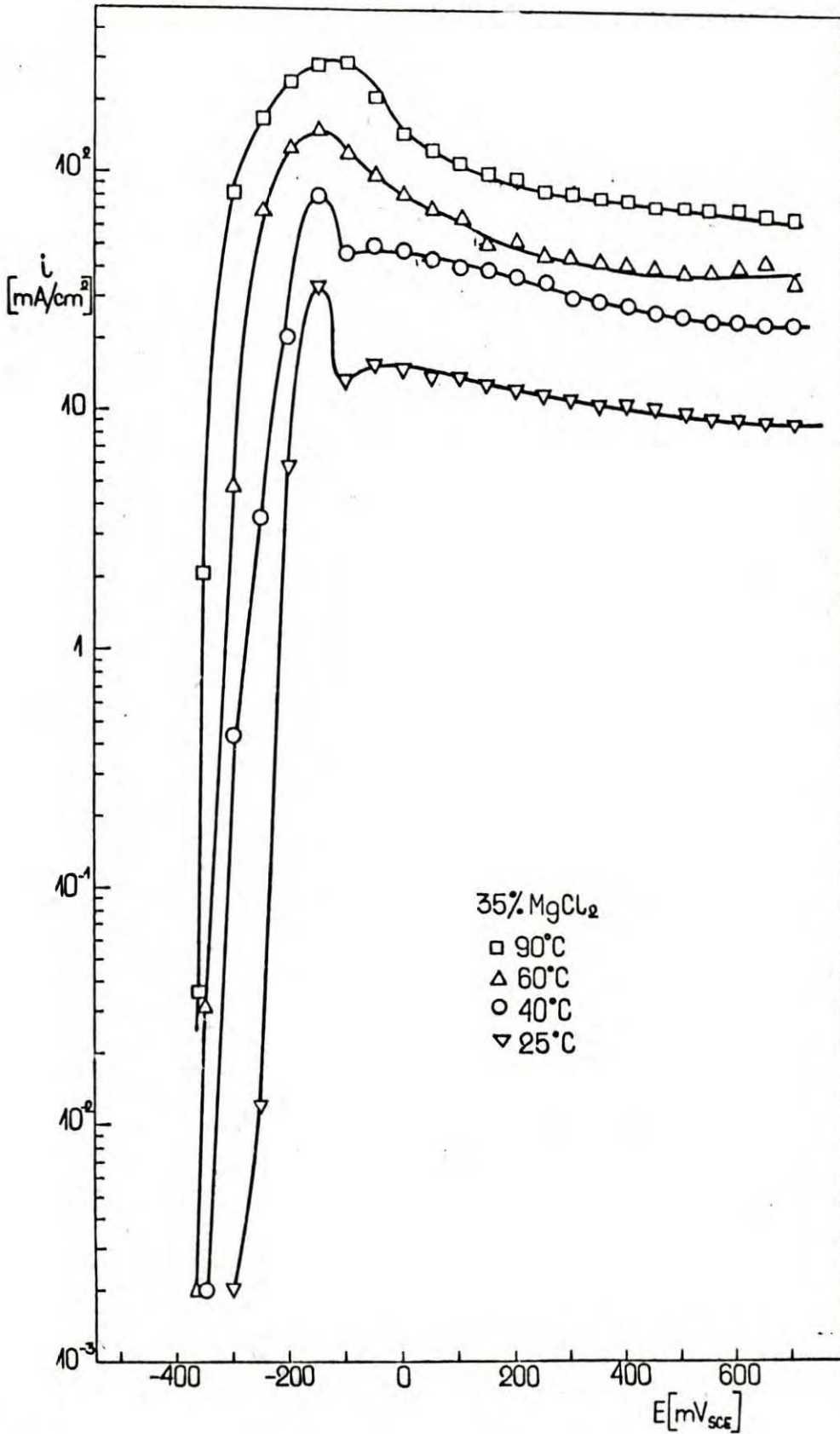
- | | |
|---------------------------|-------------------------------------|
| 1 - naczynie korozyjne | 10 - przekaźnik |
| 2 - badana próbka | 11 - uchwyty do próbki |
| 3 - elektroda odniesienia | 12 - dźwignia |
| 4 - elektroda pomocnicza | 13 - ciężarki |
| 5 - kapilara Ługgina | 14 - czujnik do pomiaru
wydłużeń |
| 6 - naczynka przejściowe | L - longometr |
| 7 - chłodnica | P - potencjostat |
| 8 - grzałka | mV - miliwoltomierz |
| 9 - termometr kontaktowy | mA - miliamperomierz |



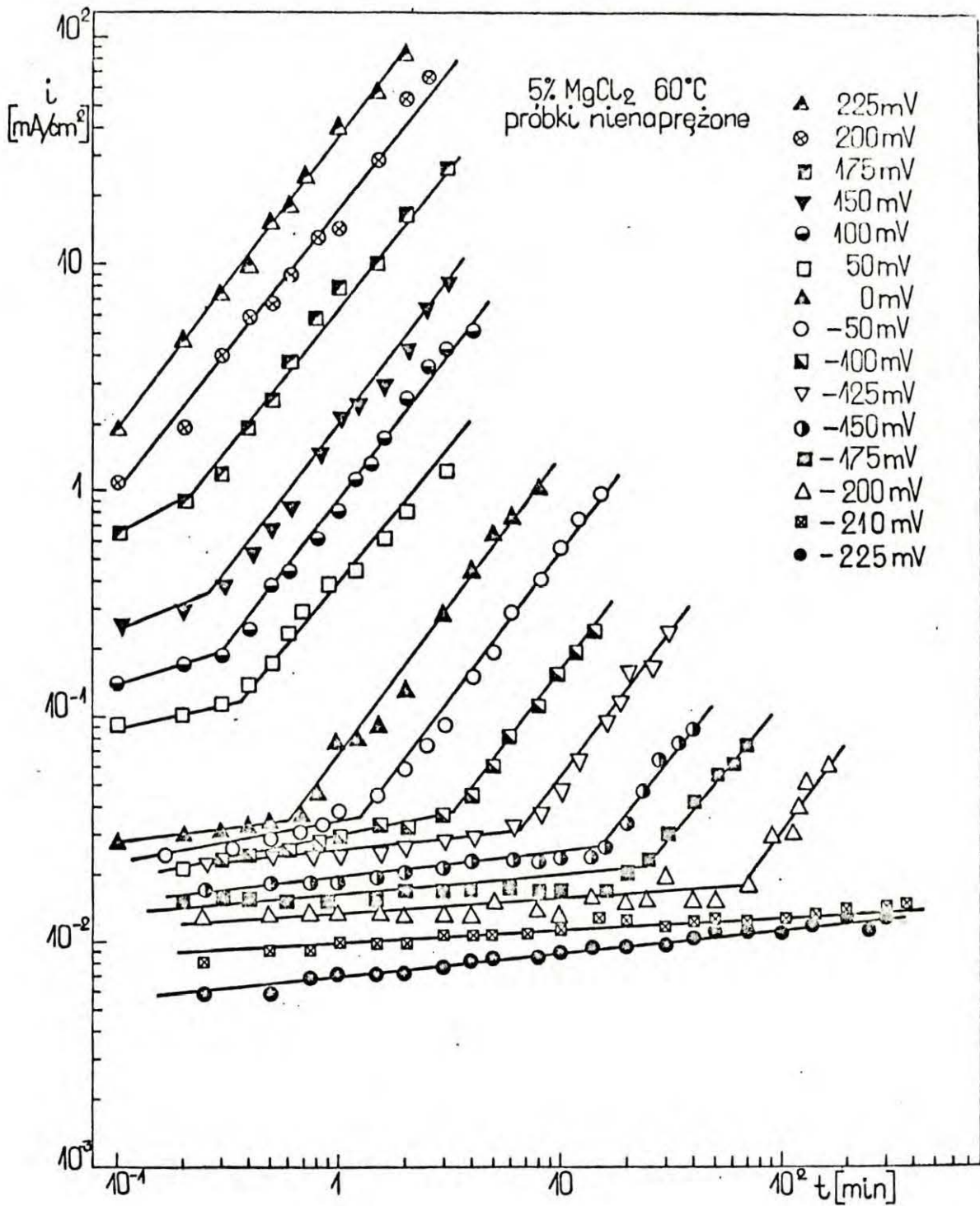
Rys. 13. Potencjostatyczne krzywe polaryzacji anodowej otrzymane na badanej stali w roztworach MgCl₂ o stężeniach 5, 15, 25 i 35% w temperaturze 60°C przy szybkości zmiany potencjału 2000 mV/godz.



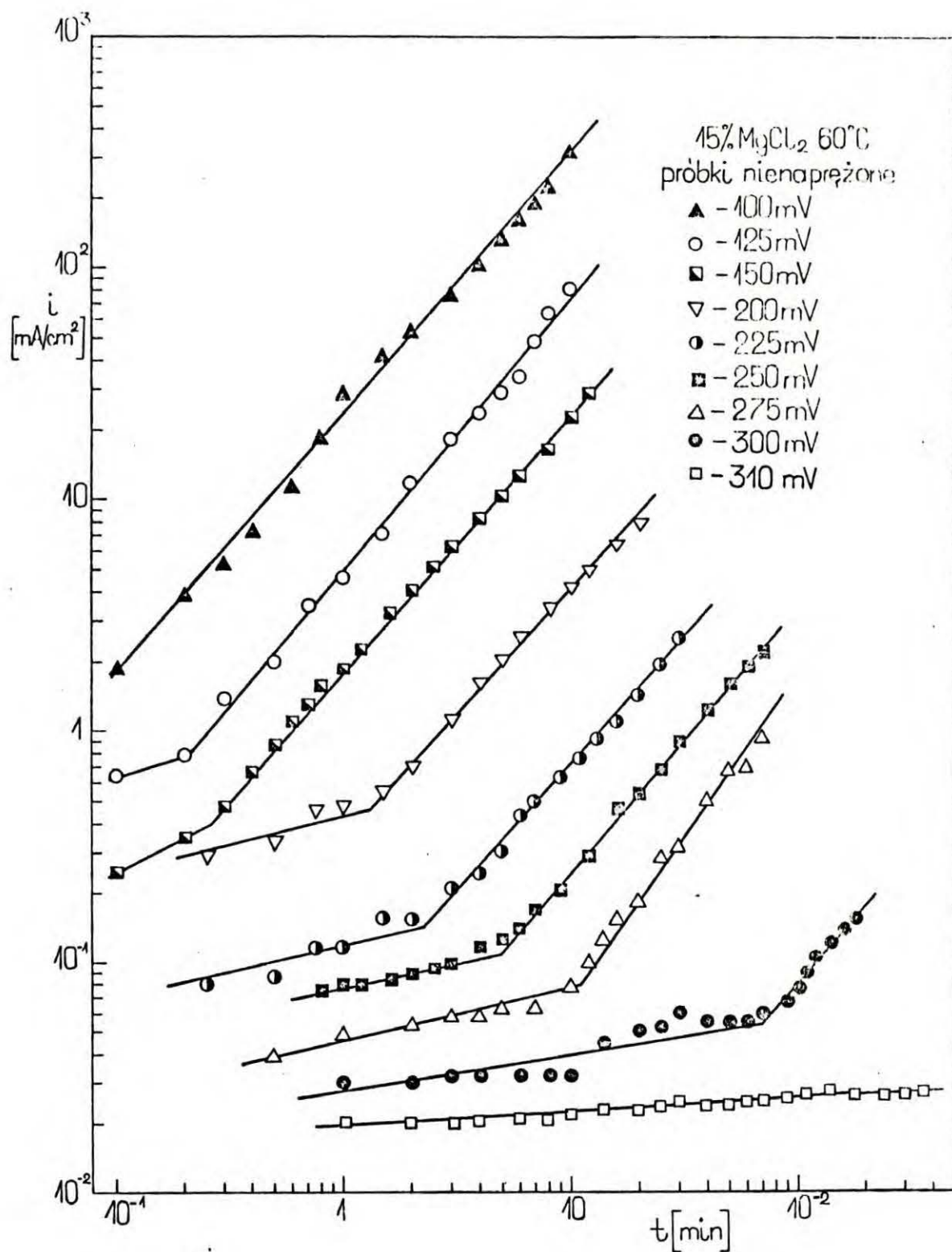
Rys. 14. Potencjostatyczne krzywe polaryzacji anodowej otrzymane na badanej stali w 5% roztworze MgCl₂ w temperaturach 25, 40, 60 i 90°C przy szybkości zmiany potencjału 2000 mV/godz.



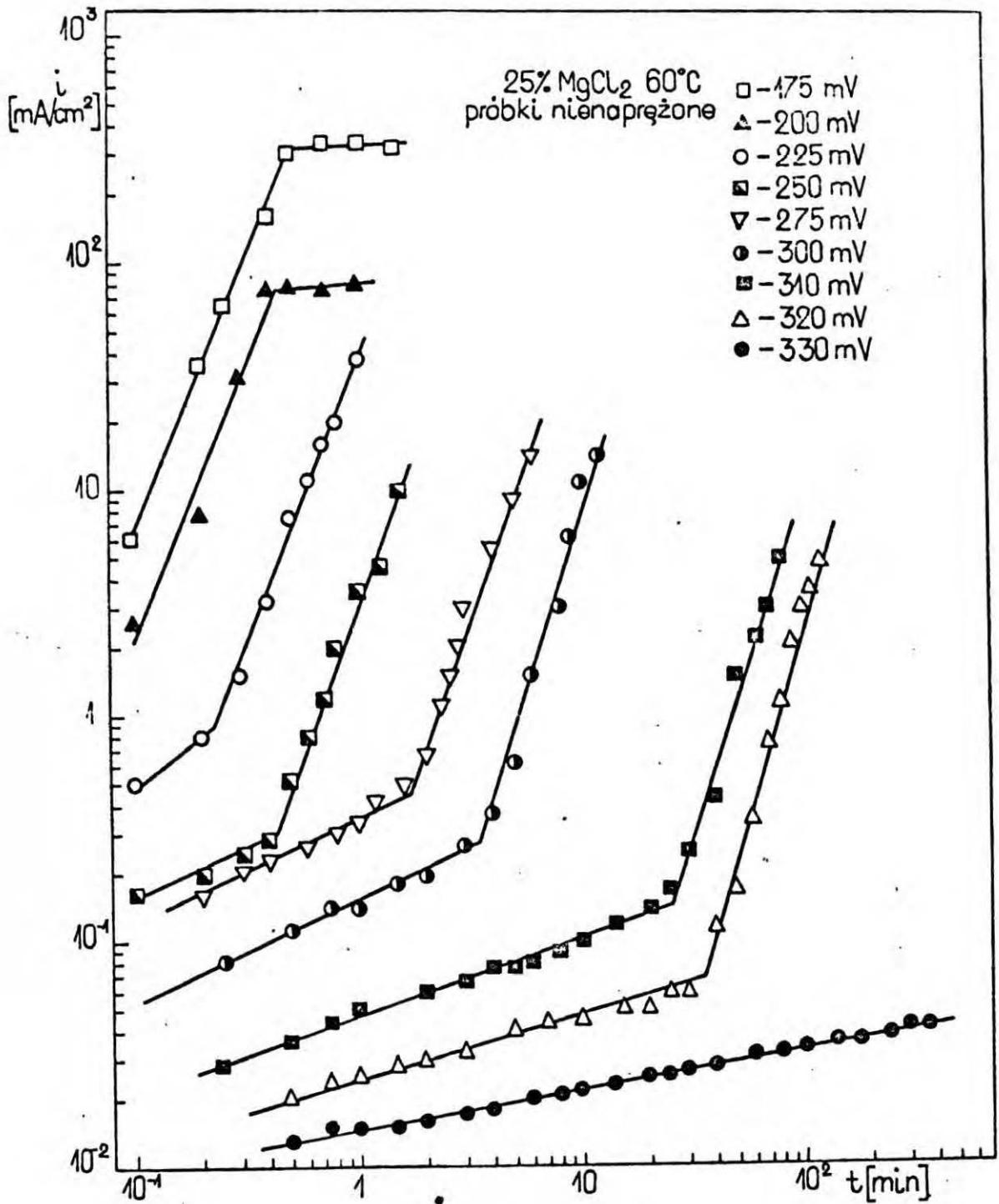
Rys. 15. Potencjostatyczne krzywe polaryzacji anodowej otrzymane na badanej stali w 35% roztworze MgCl₂ w temperaturach 25, 40, 60 i 90°C przy szybkości zmiany potencjału 2000 mV/godz



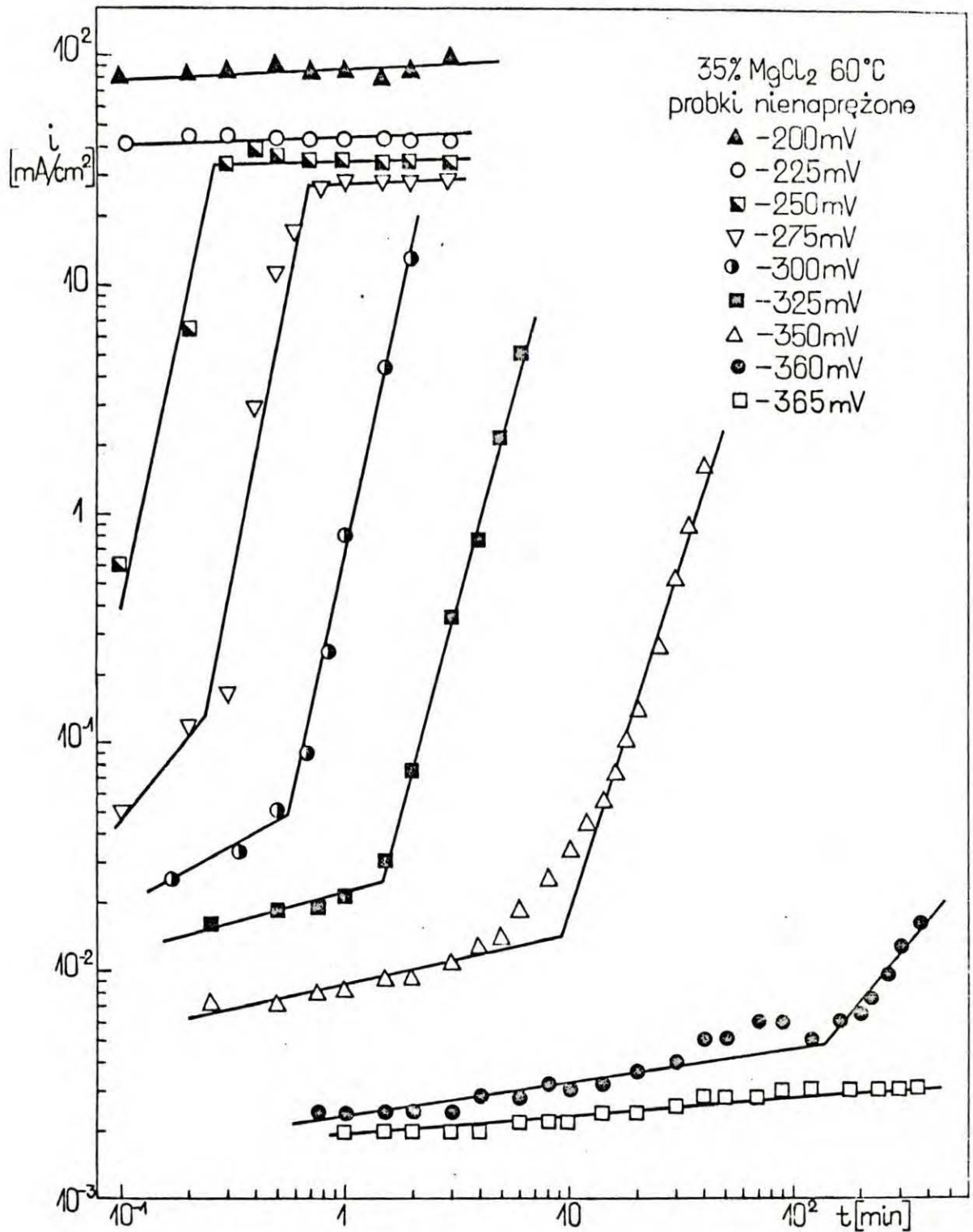
Rys. 16. Zależność gęstości prądu od czasu trwania polaryzacji badanej stali w 5% roztworze MgCl₂ w temperaturze 60°C przy różnych potencjałach anodowych



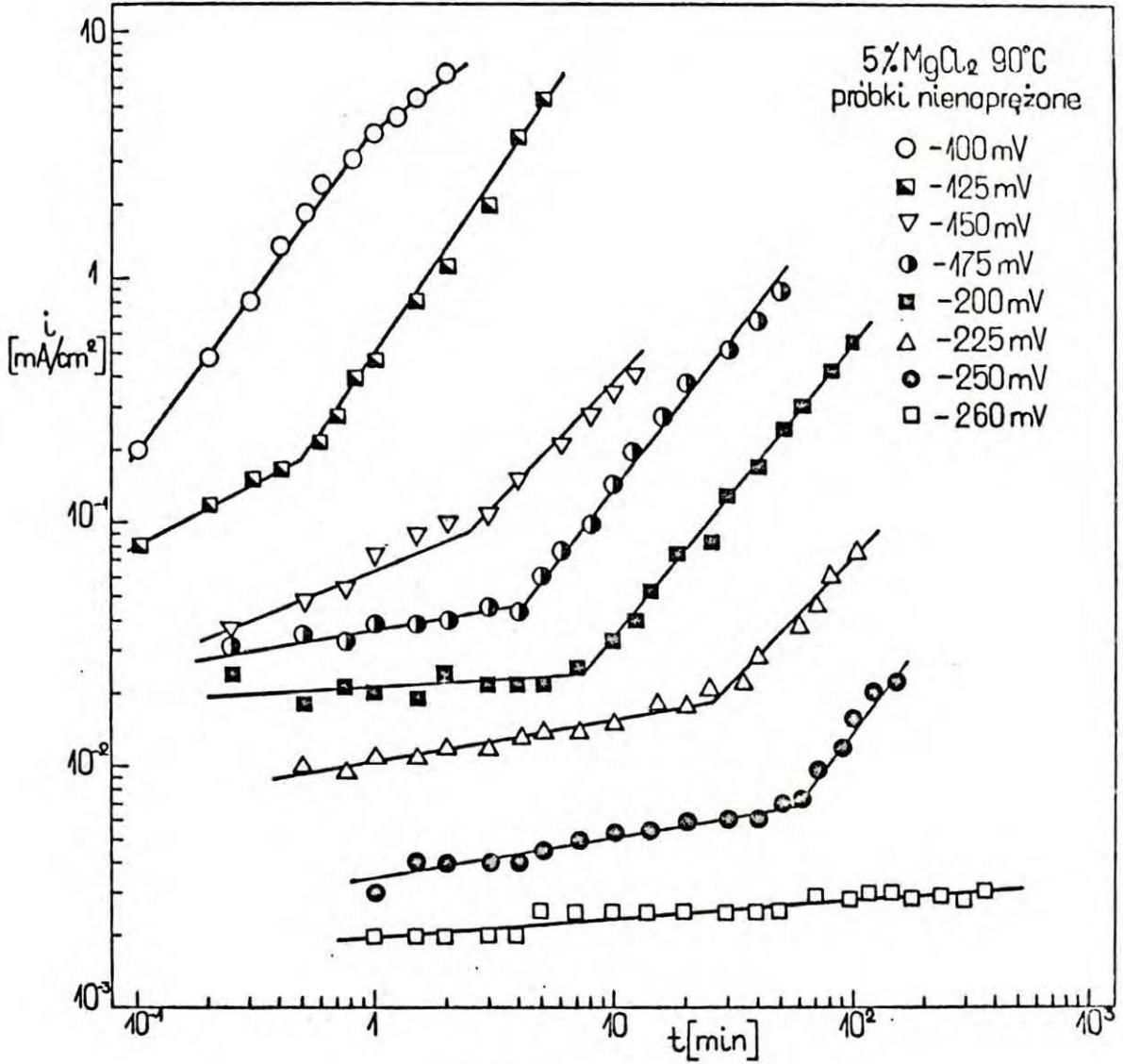
Rys. 17. Zależność gęstości prądu od czasu trwania polaryzacji badanej stali w 15% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze 60°C, przy różnych potencjałach anodowych



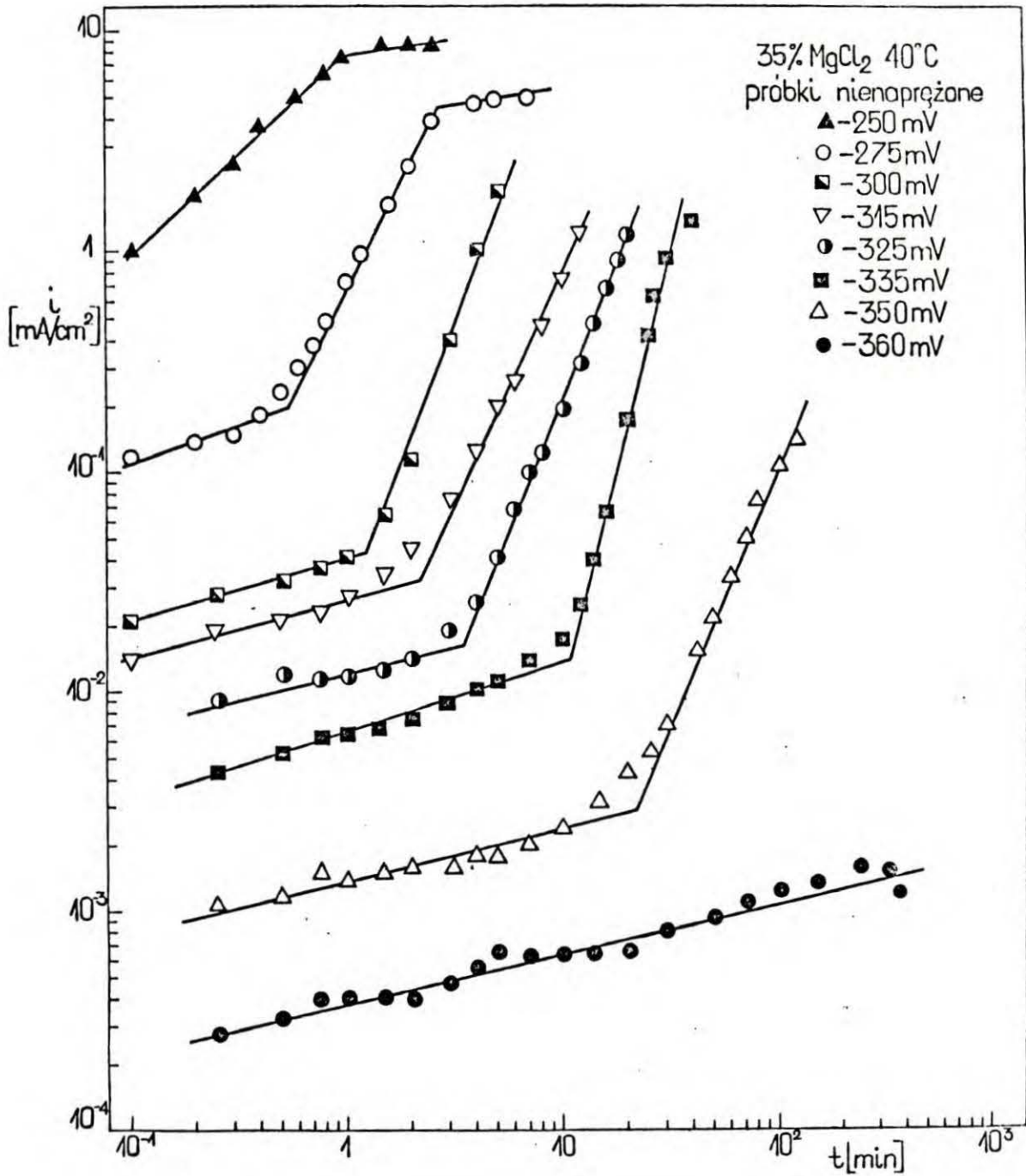
Rys. 18. Zależność gęstości prądu od czasu trwania polaryzacji badanej stali w 25% roztworze MgCl₂ w temperaturze 60°C przy różnych potencjałach anodowych



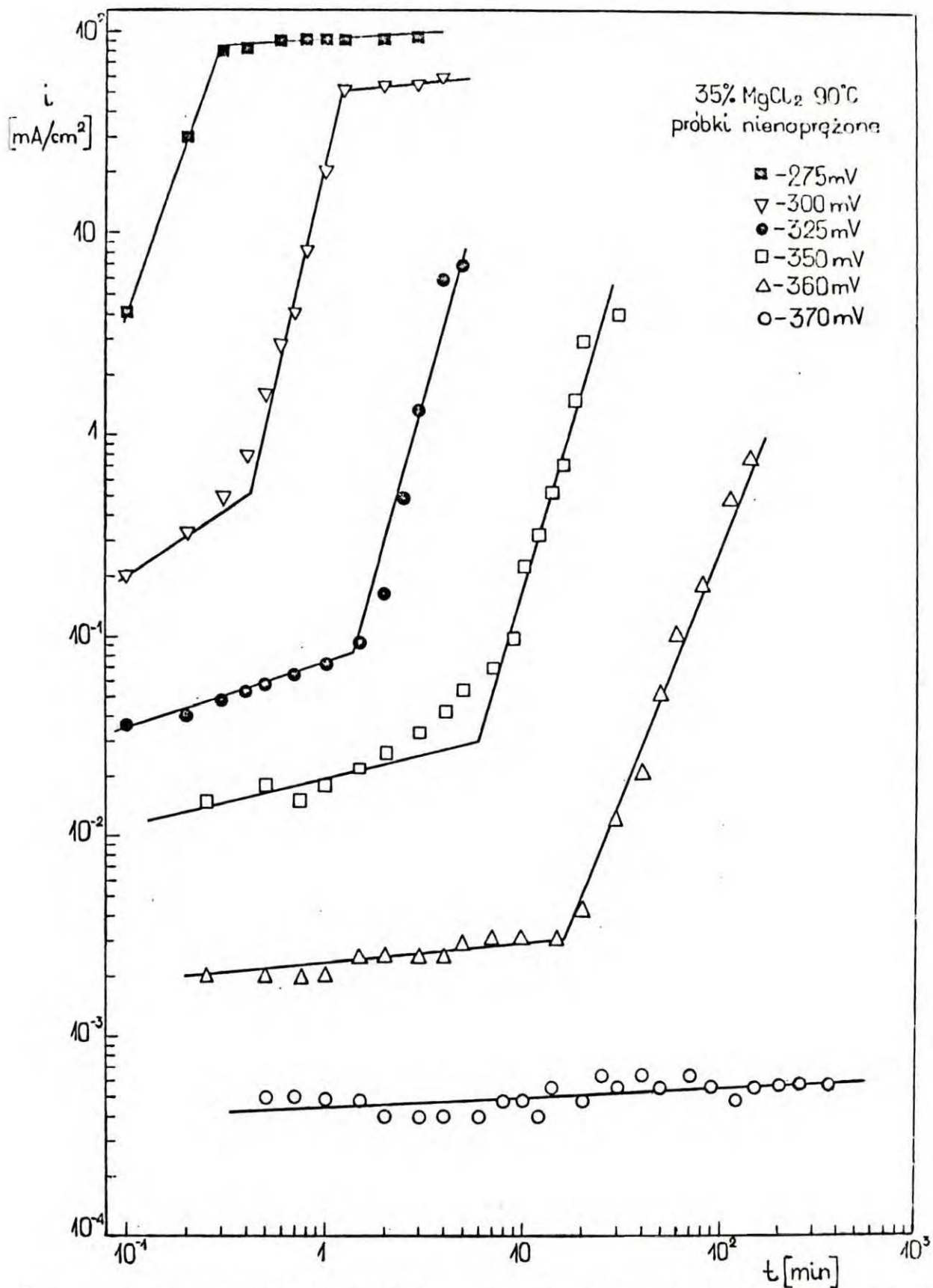
Rys. 19. Zależność gęstości prądu od czasu trwania polaryzacji badanej stali w 35% roztworze MgCl₂ w temperaturze 60°C przy różnych potencjałach anodowych



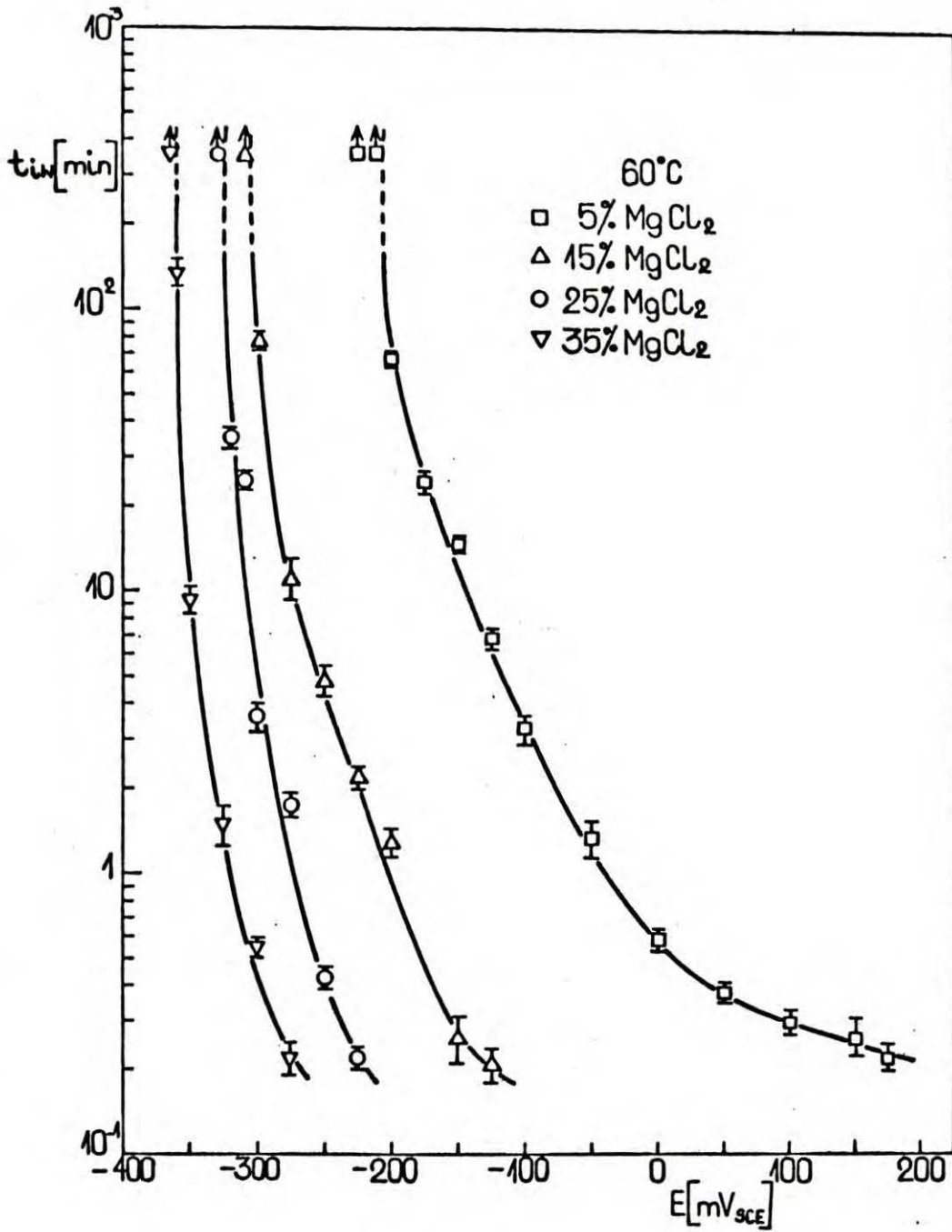
Rys. 20. Zależność gęstości prądu od czasu trwania polaryzacji badanej stali w 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze 90°C przy różnych potencjałach anodowych



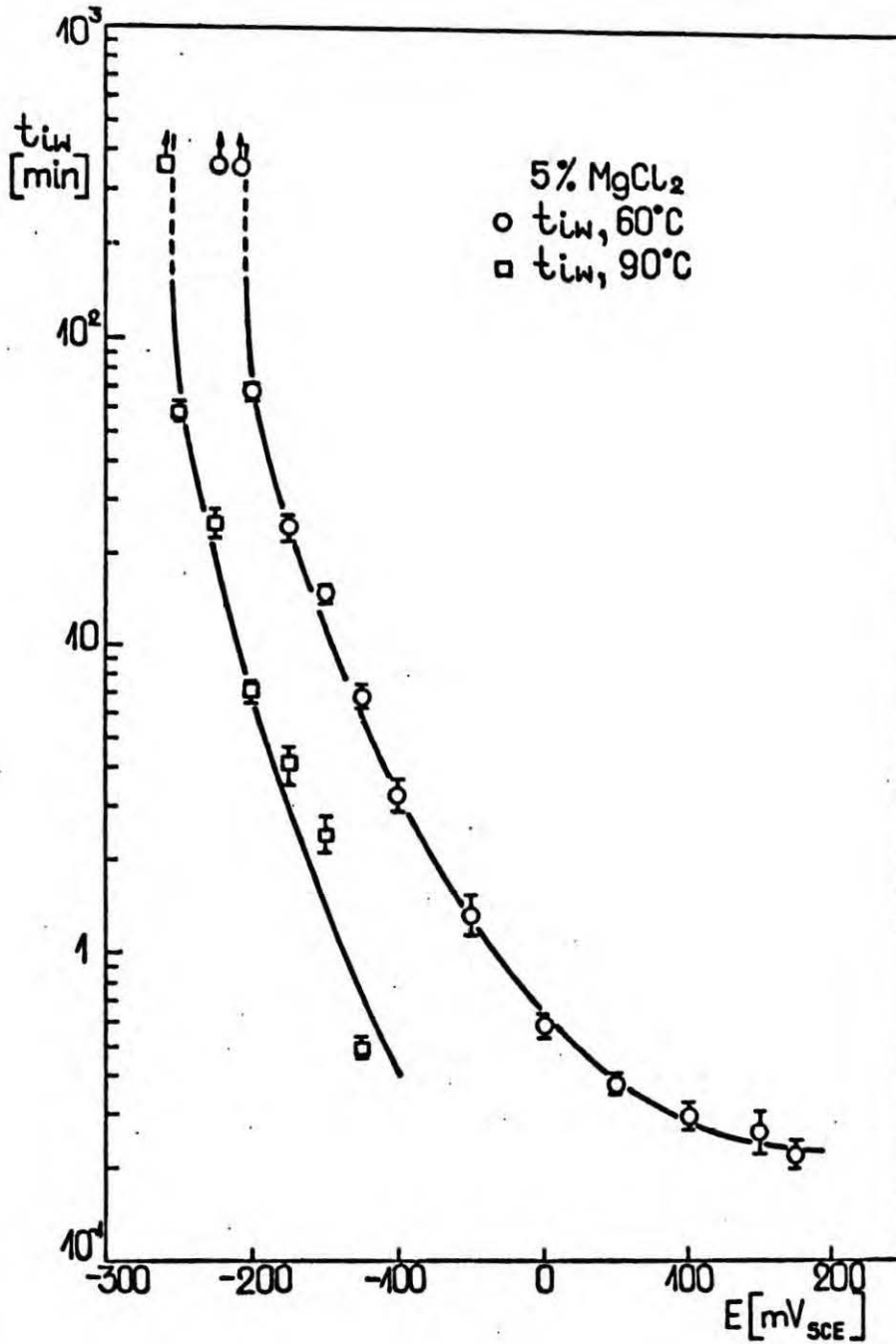
Rys. 21. Zależność gęstości prądu od czasu trwania polaryzacji badanej stali w 35% roztworze MgCl₂ w temperaturze 40°C przy różnych potencjałach anodowych



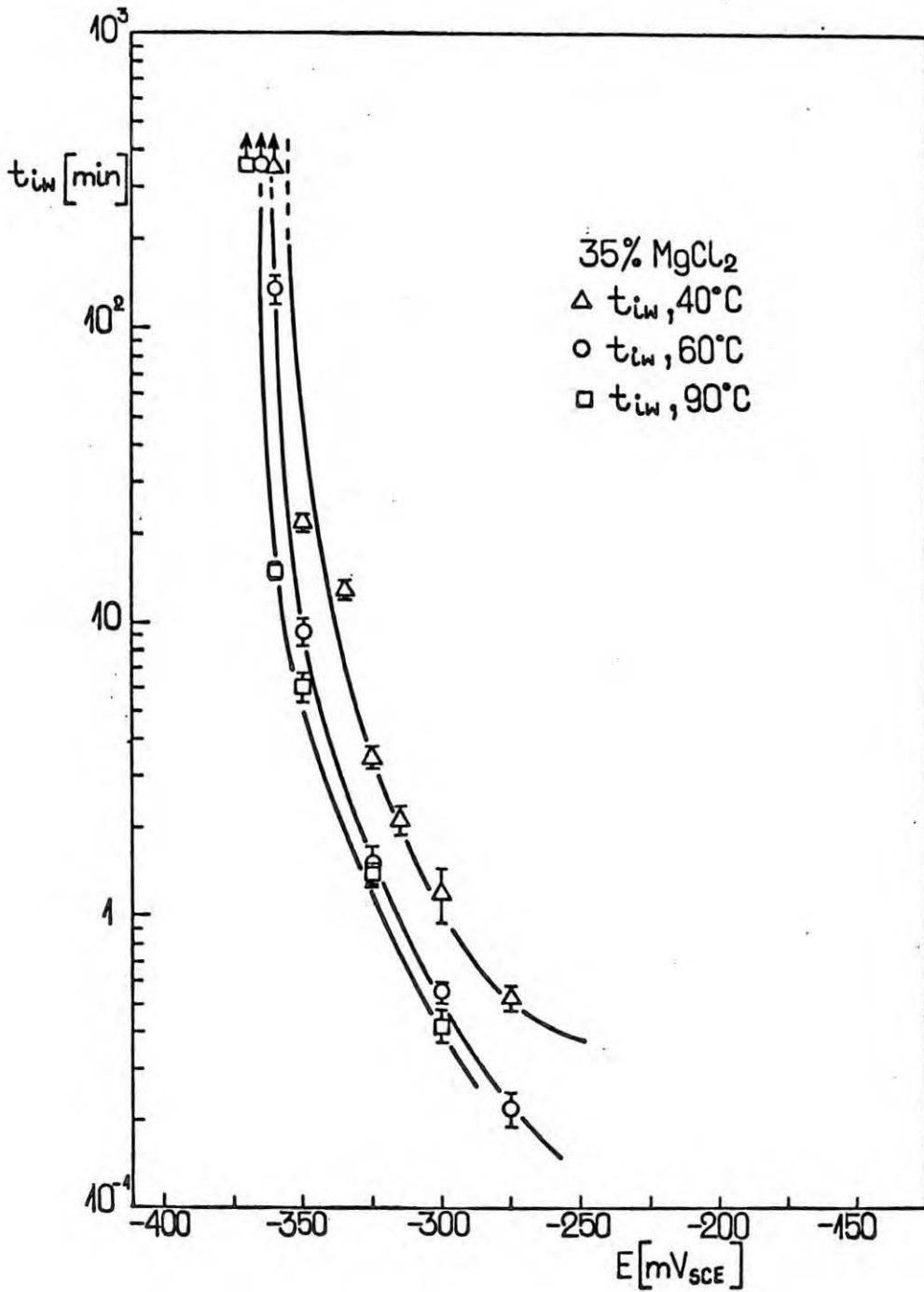
Rys. 22. Zależność gęstości prądu od czasu trwania polaryzacji badanej stali w 35% roztworze MgCl₂ w temperaturze 90°C przy różnych potencjałach anodowych



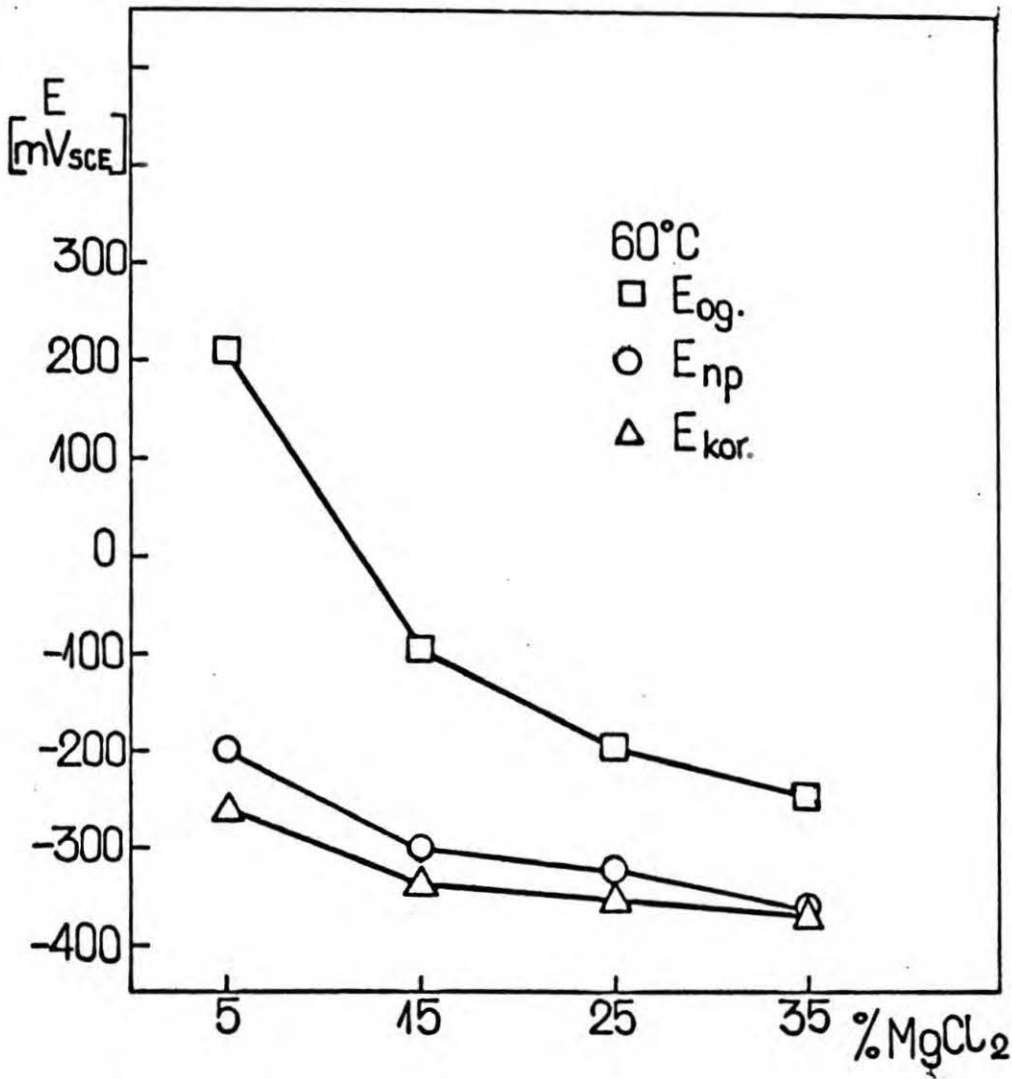
Rys. 23. Zależność okresów indukcji tworzenia wżerów na nienaprężonej stali od potencjału w roztworach MgCl₂ o stężeniach 5, 15, 25 i 35% w temperaturze 60°C



Rys. 24. Zależność okresów indukcji tworzenia wżerów na nienaprężonej stali od potencjału w 5% roztworze MgCl₂ w temperaturach 60 i 90°C



Řys. 25. Zależność okresów indukcji tworzenia wżerów na nienaprężonej stali od potencjału w 35% roztworze MgCl₂ w temperaturach 40, 60 i 90°C

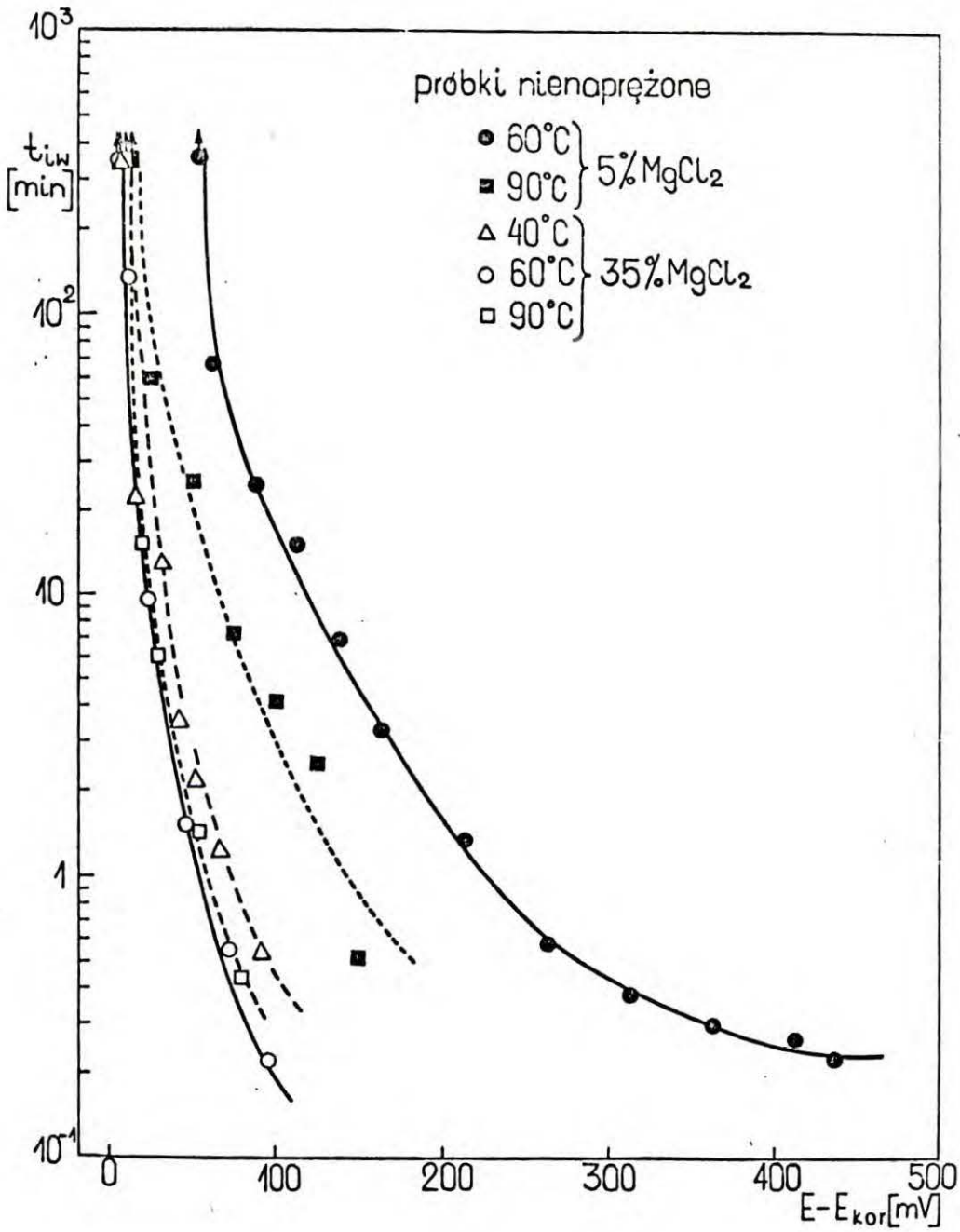


Rys. 26. Zależności charakterystycznych potencjałów badanej stali od stężenia roztworu MgCl₂ w temperaturze 60°C

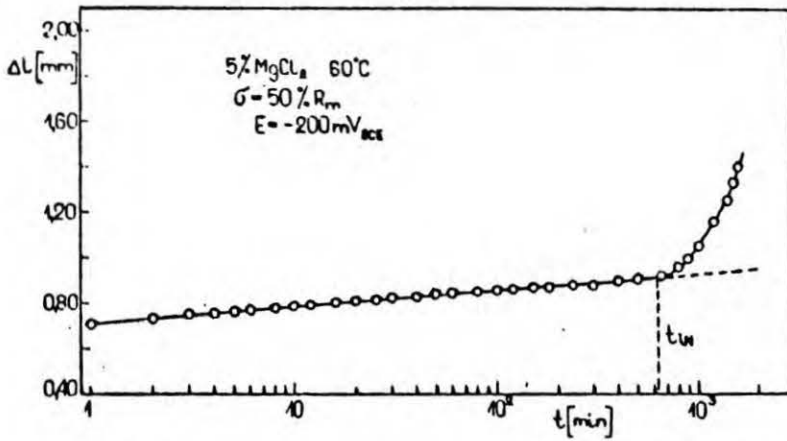
E_{kor} - potencjał korozyjny

E_{np} - potencjał zarodkowania wżerów na nienaprężonej stali

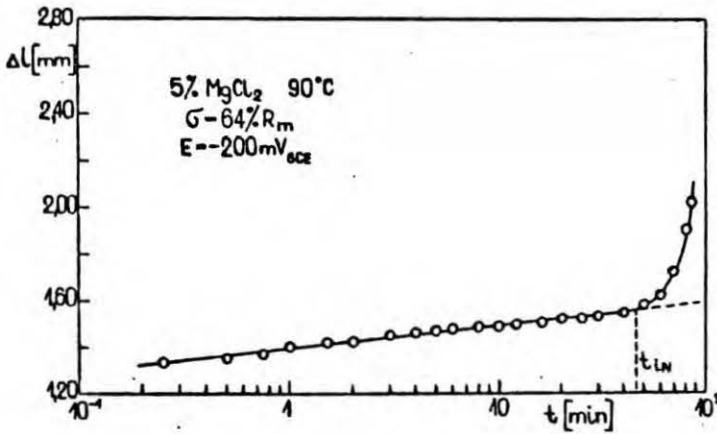
E_{og} - potencjał, przy którym na nienaprężonej stali pojawia się korozja ogólna



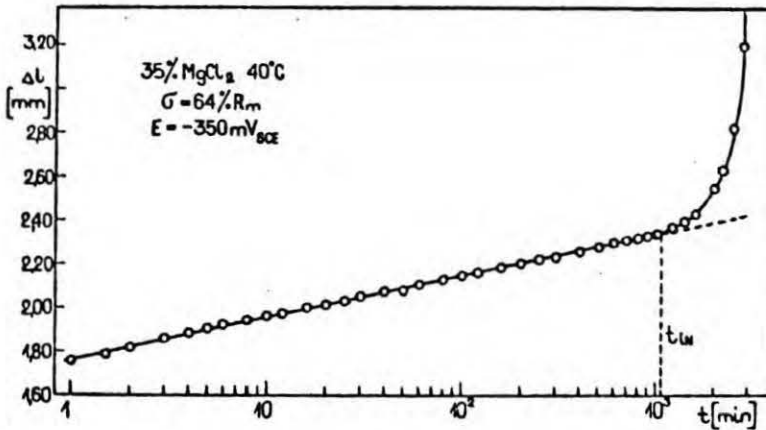
Rys. 27. Zależność okresów indukcji tworzenia wżerów na nienapężonej stali od różnicy potencjałów $E - E_{kor}$ w badanych warunkach



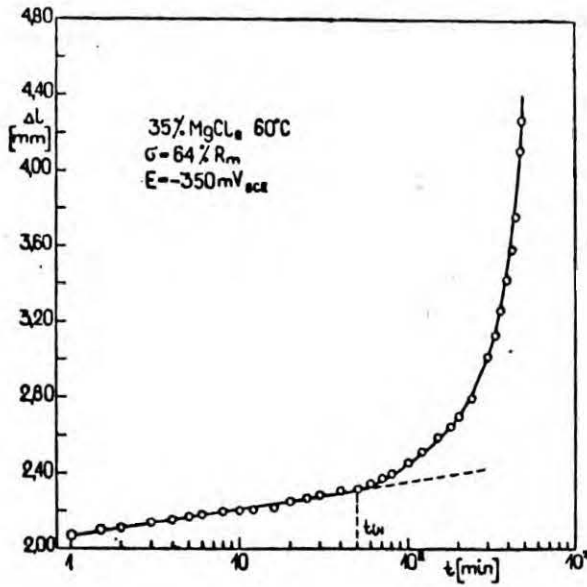
Rys. 28. Zależność wydłużenia badanych próbek od czasu trwania pomiaru w 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $60^\circ C$, przy naprężeniu $50\% R_m$ i potencjale $-200 mV$



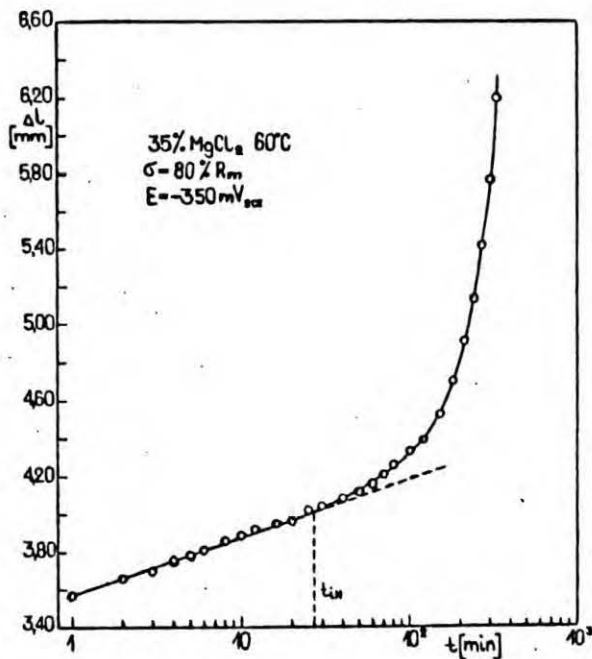
Rys. 29. Zależność wydłużenia badanych próbek od czasu trwania pomiaru w 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $90^\circ C$, przy naprężeniu $64\% R_m$ i potencjale $-200 mV$



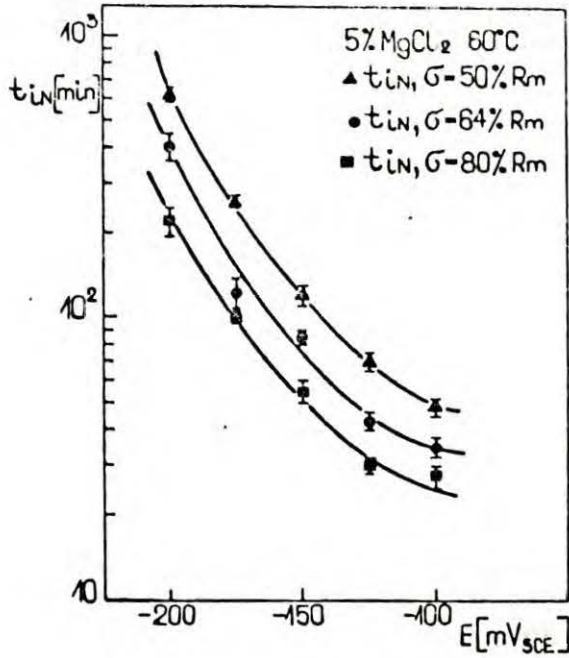
Rys. 30. Zależność wydłużenia badanych próbek od czasu trwania pomiaru w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $40^\circ C$, przy naprężeniu $64\% R_m$ i potencjale $-350 mV$



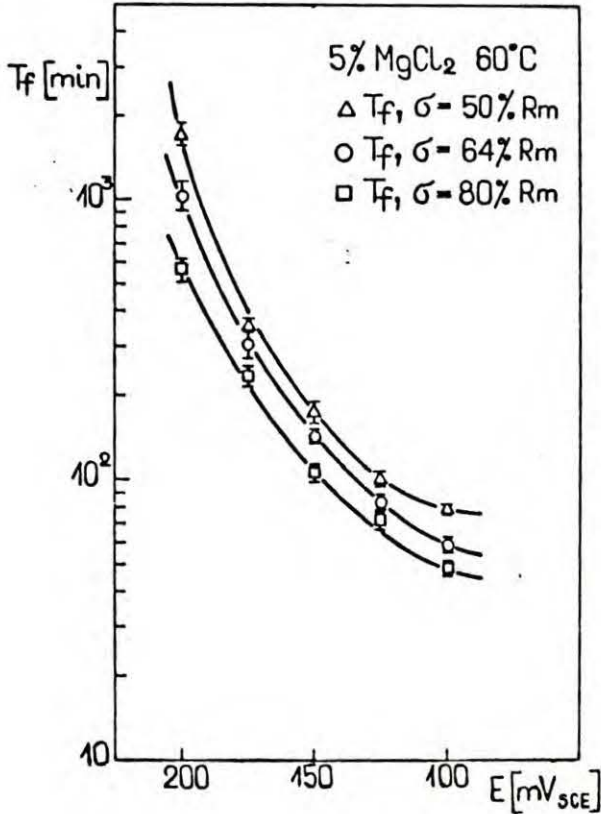
Rys. 31. Zależność wydłużenia badanych próbek od czasu trwania pomiaru w 35% roztworze MgCl₂ w temperaturze 60°C, przy naprężeniu 64% R_m i potencjale -350 mV



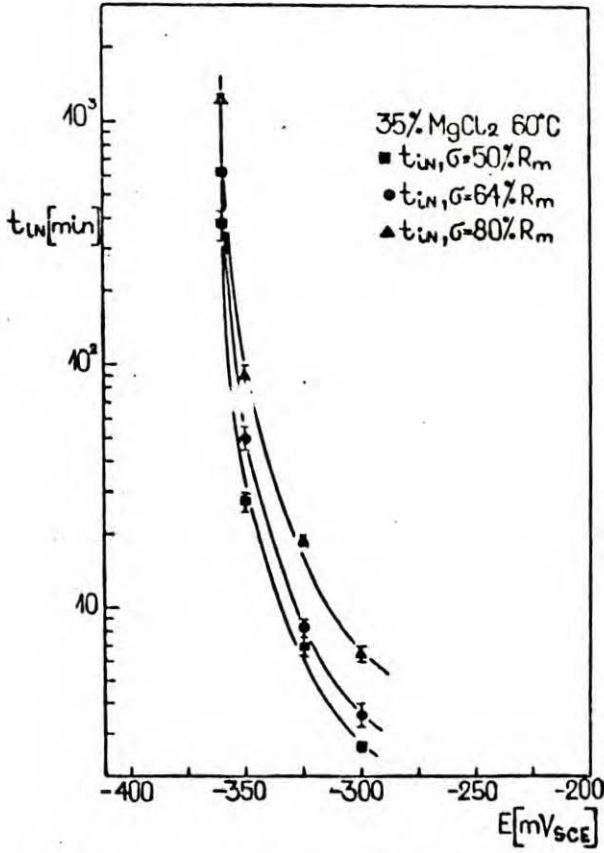
Rys. 32. Zależność wydłużenia badanych próbek od czasu trwania pomiaru w 35% roztworze MgCl₂ w temperaturze 60°C, przy naprężeniu 80% R_m i potencjale -350 mV



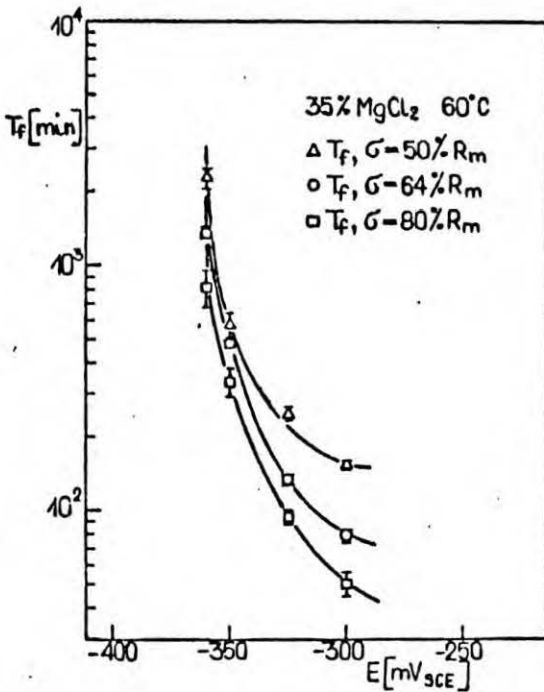
Rys. 33. Zależność okresów indukcji tworzenia szczelin od potencjału w 5% roztworze MgCl₂ w temperaturze 60°C, przy naprężeniach 50, 64 i 80% R_m



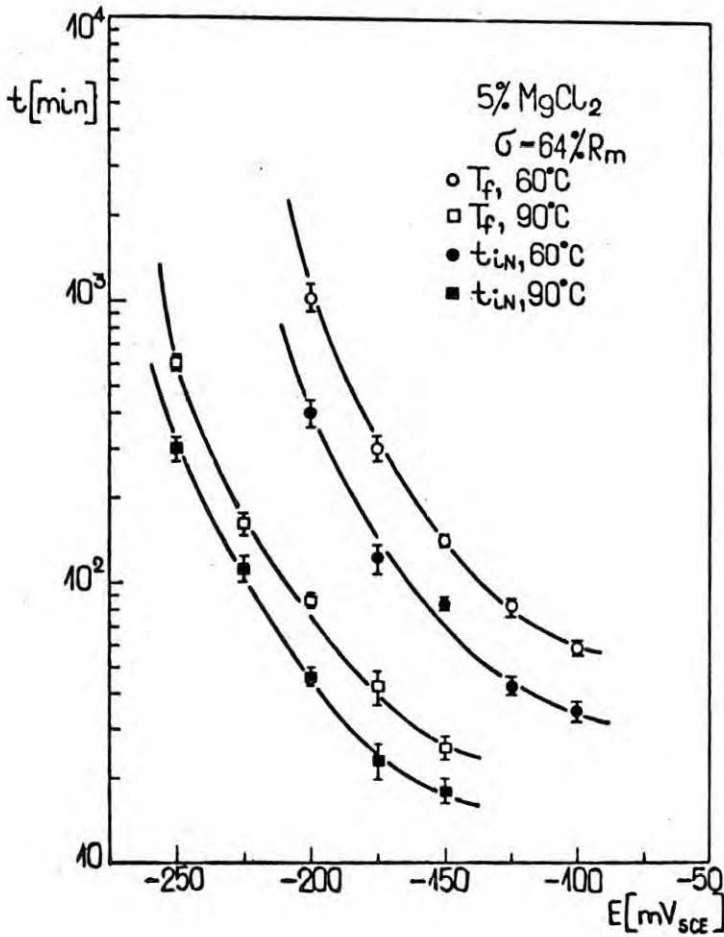
Rys. 34. Zależność czasów do zerwania próbek z badanej stali od potencjału w 5% roztworze MgCl₂ w temperaturze 60°C, przy naprężeniach 50, 64 i 80% R_m



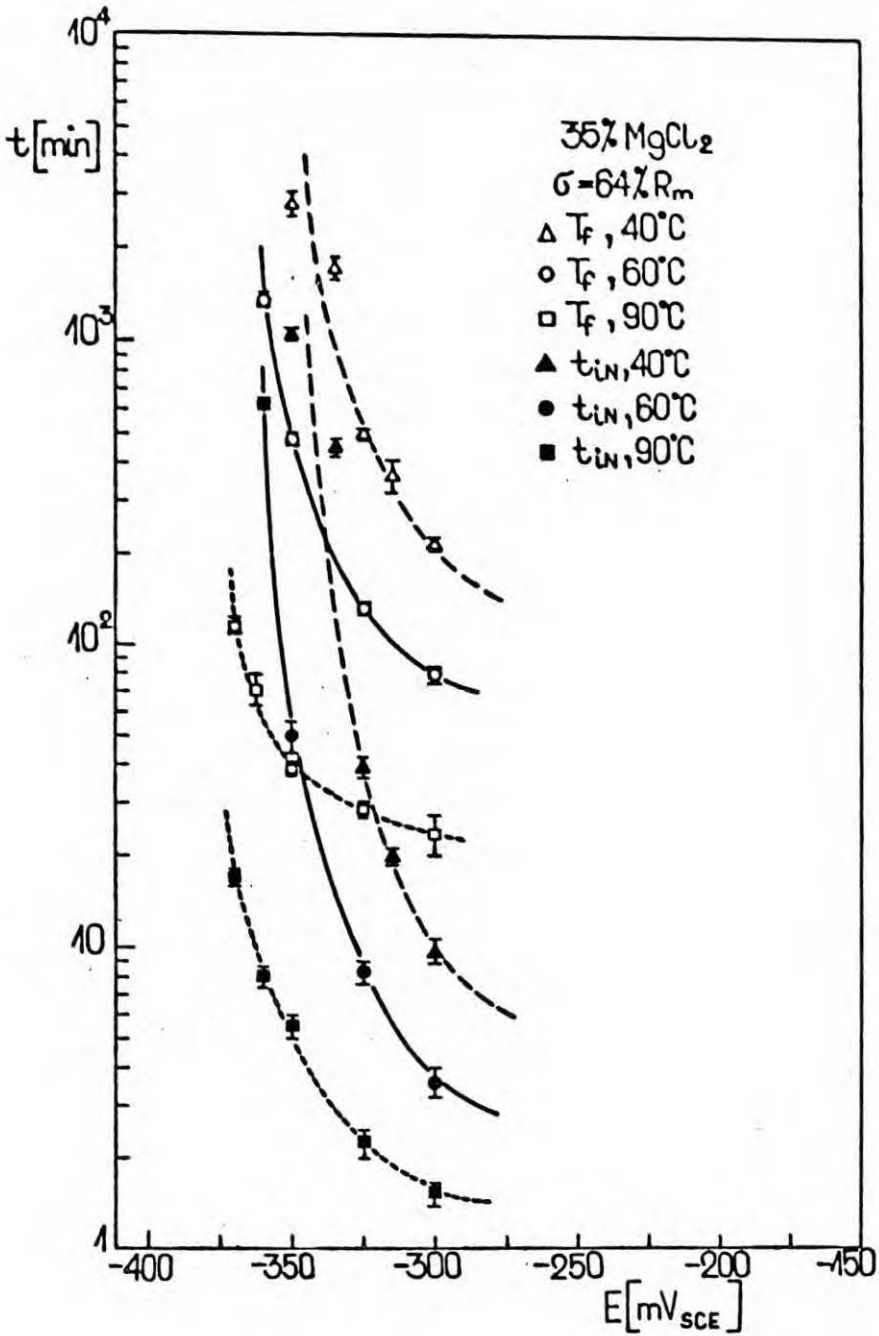
Rys. 35. Zależność okresów indukcji tworzenia szczelin od potencjału w 35% roztworze MgCl₂ w temperaturze 60°C, przy naprężeniach 50, 64 i 80% R_m



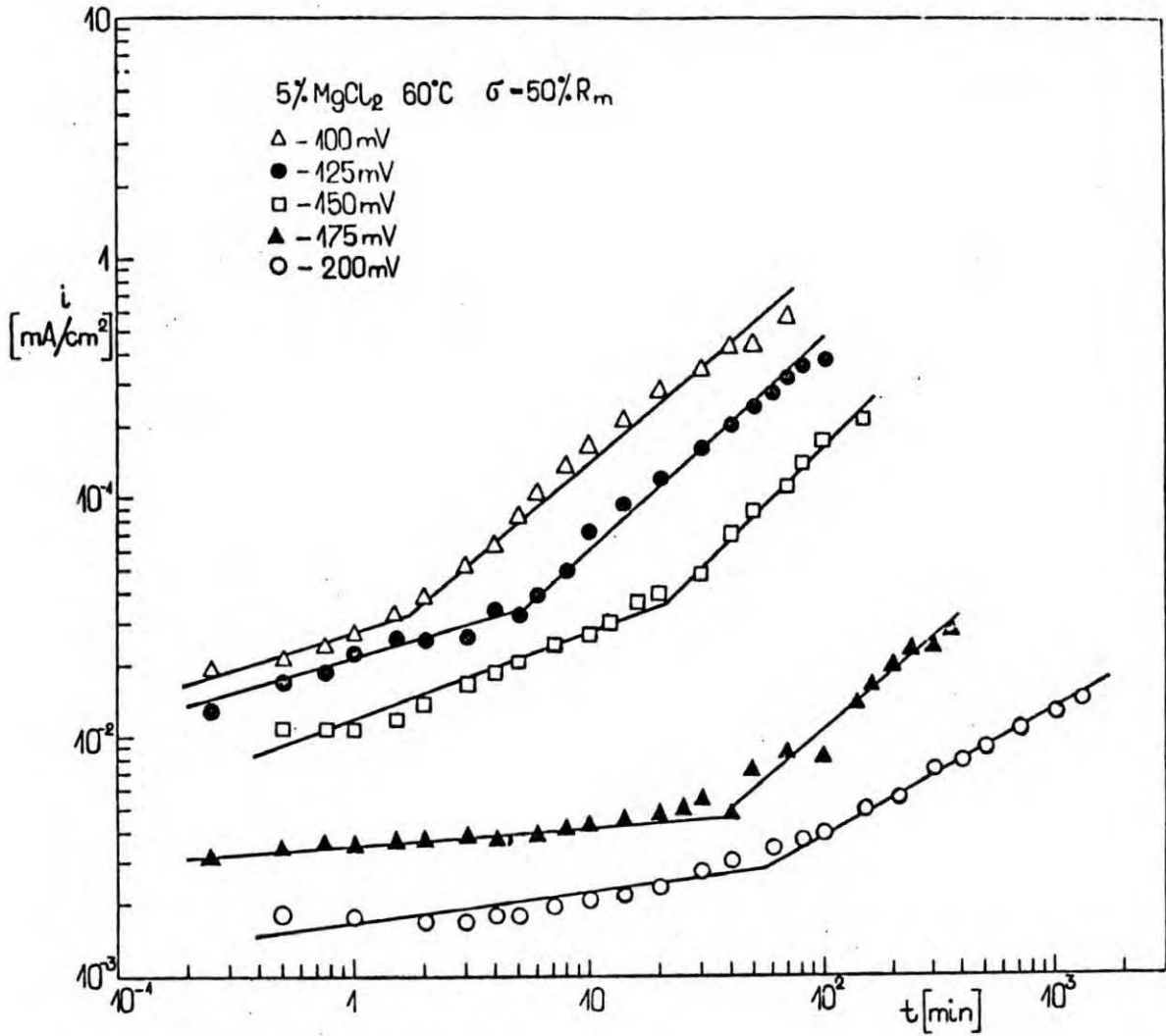
Rys. 36. Zależność czasów do zerwania próbek z badanej stali od potencjału w 35% roztworze MgCl₂ w temperaturze 60°C, przy naprężeniach 50, 64 i 80% R_m



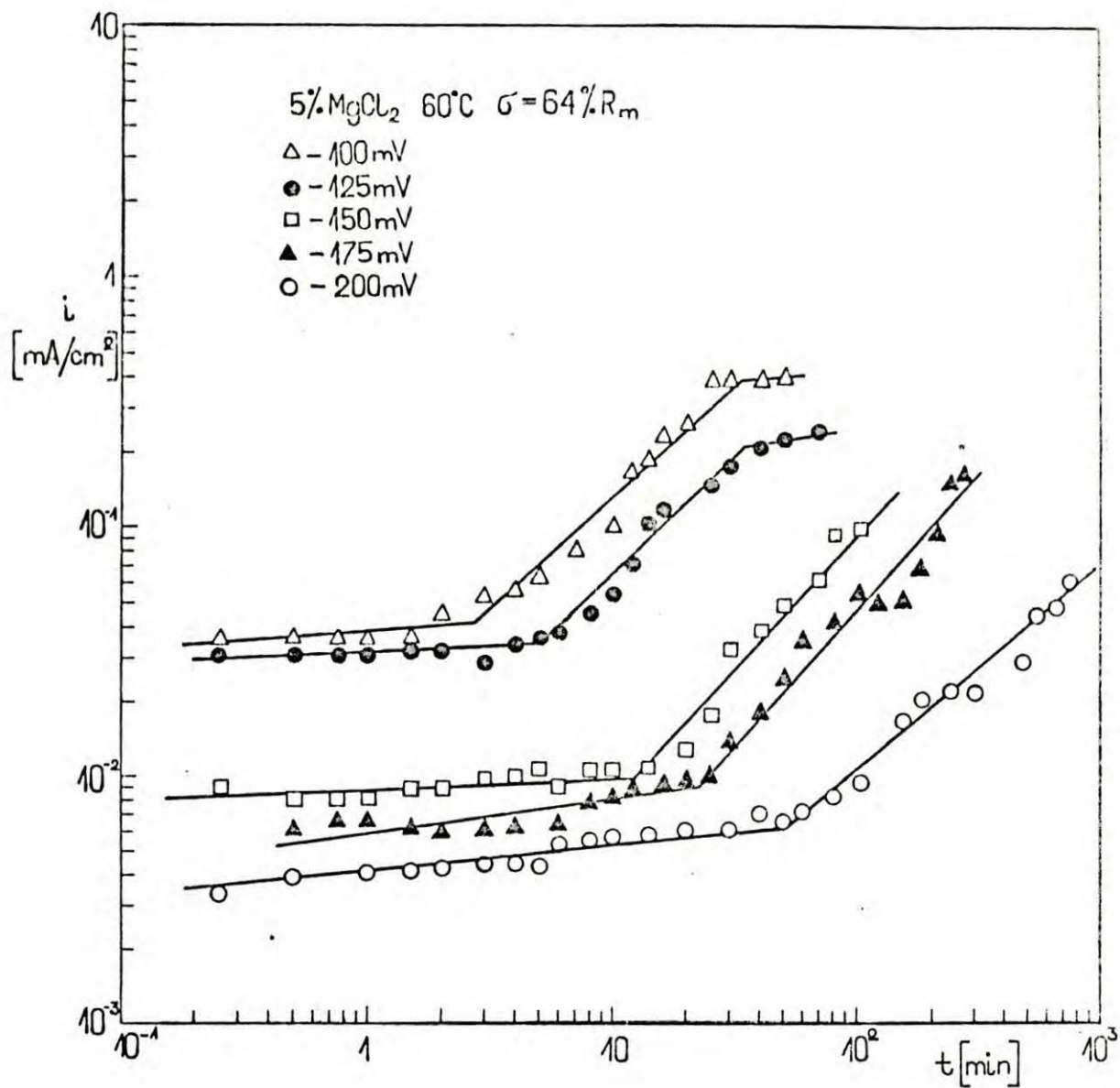
Rys. 37. Zależność okresów indukcji tworzenia szczelin t_{iN} i czasów do zerwania próbek z badanej stali T_f od potencjału w 5% roztworze MgCl₂ w temperaturach 60 i 90°C przy naprężeniu 64% R_m



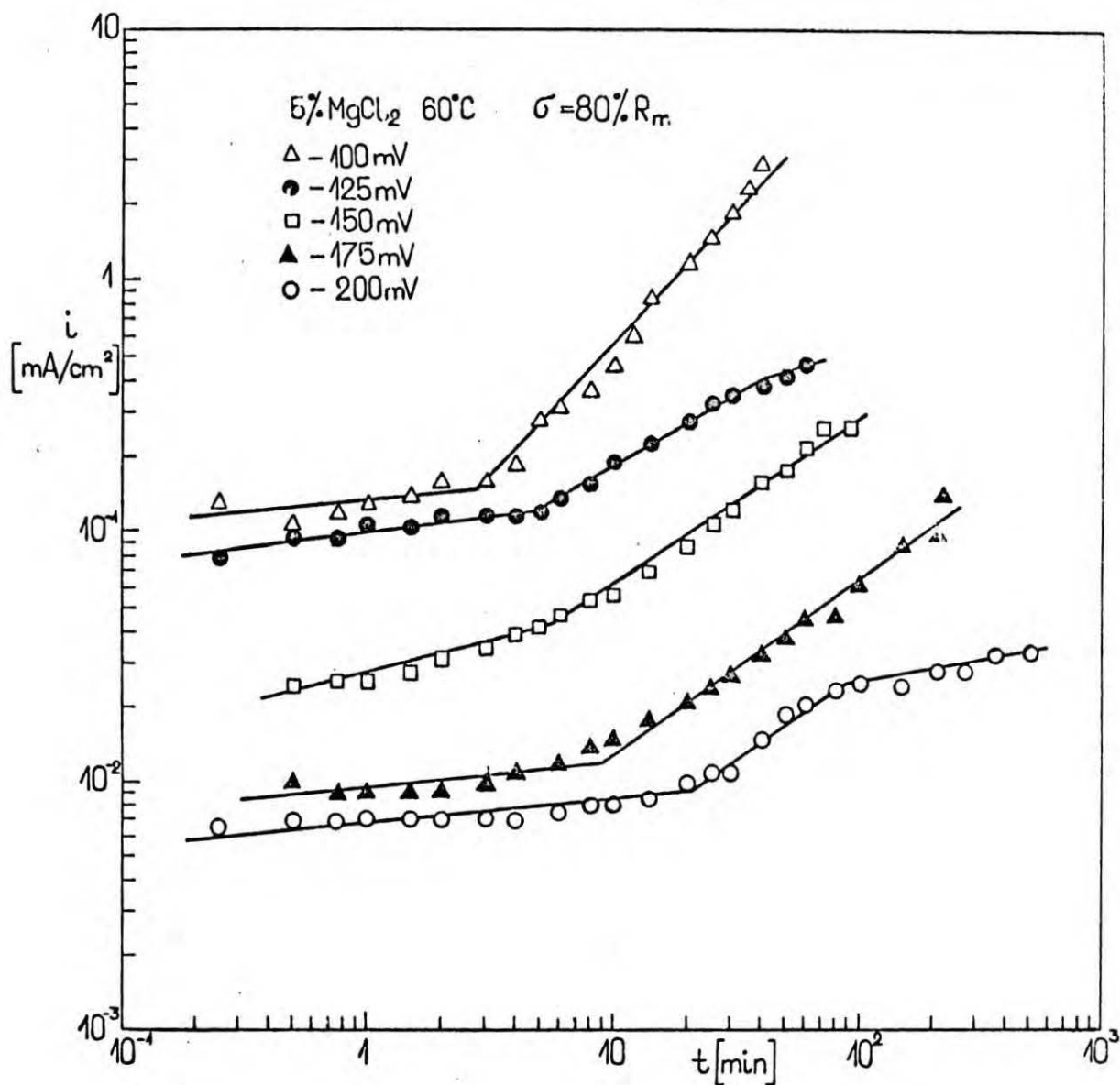
Rys. 38. Zależność okresów indukcji tworzenia szczelin / t_{iN} / i czasów do zerwania próbek z badanej stali / T_f / od potencjału w 35% roztworze MgCl₂ w temperaturach 40, 60 i 90°C przy naprężeniu 64% R_m



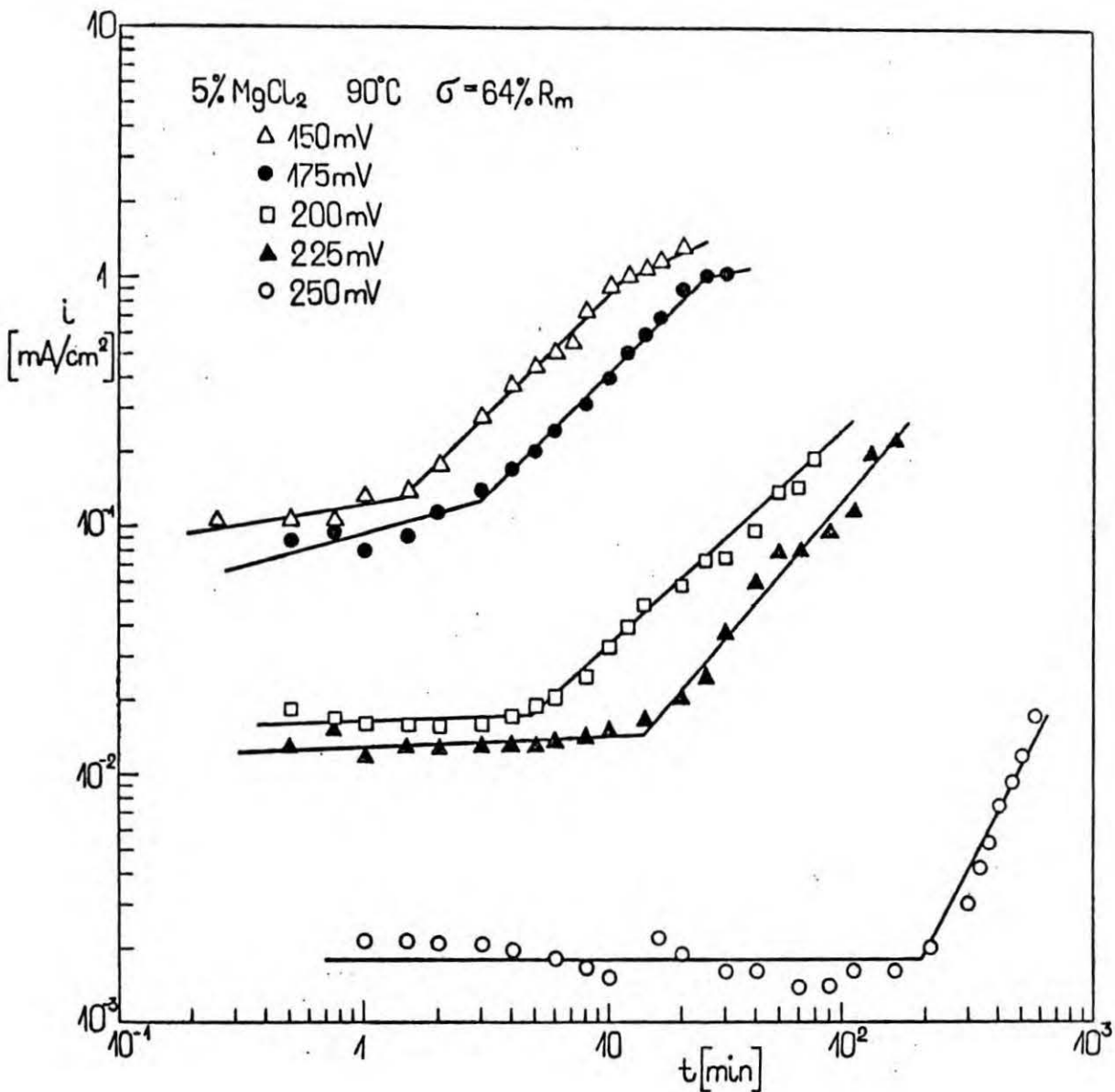
Rys. 39. Zależność gęstości prądu od czasu trwania polaryzacji badanej stali, znajdującej się pod naprężeniem 50% R_m w 5% roztworze MgCl₂ w temperaturze 60°C przy różnych potencjałach anodowych



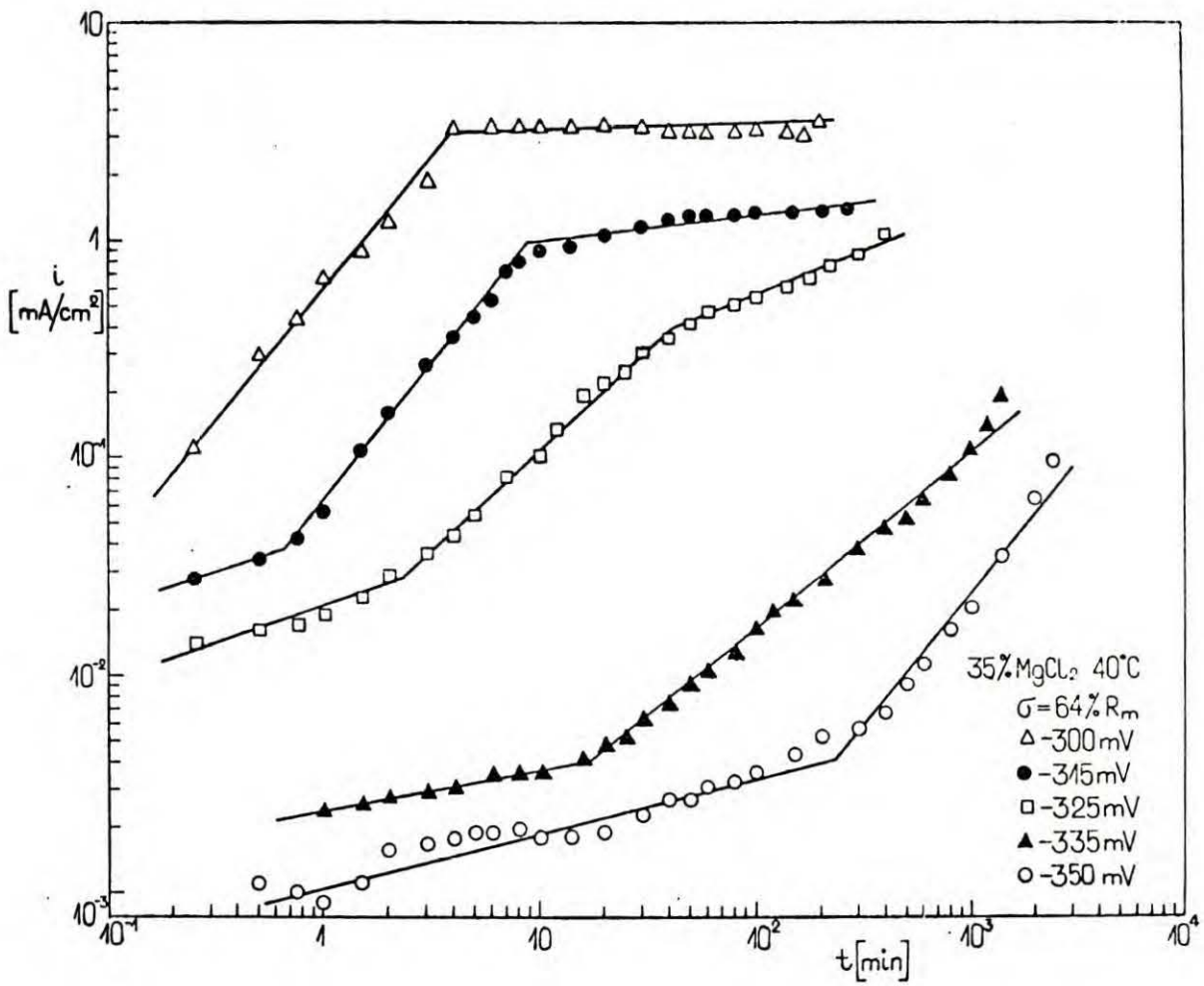
Rys. 40. Zależność gęstości prądu od czasu trwania polaryzacji badanej stali, znajdującej się pod naprężeniem 64% R_m w 5% roztworze MgCl₂ w temperaturze 60°C przy różnych potencjałach anodowych



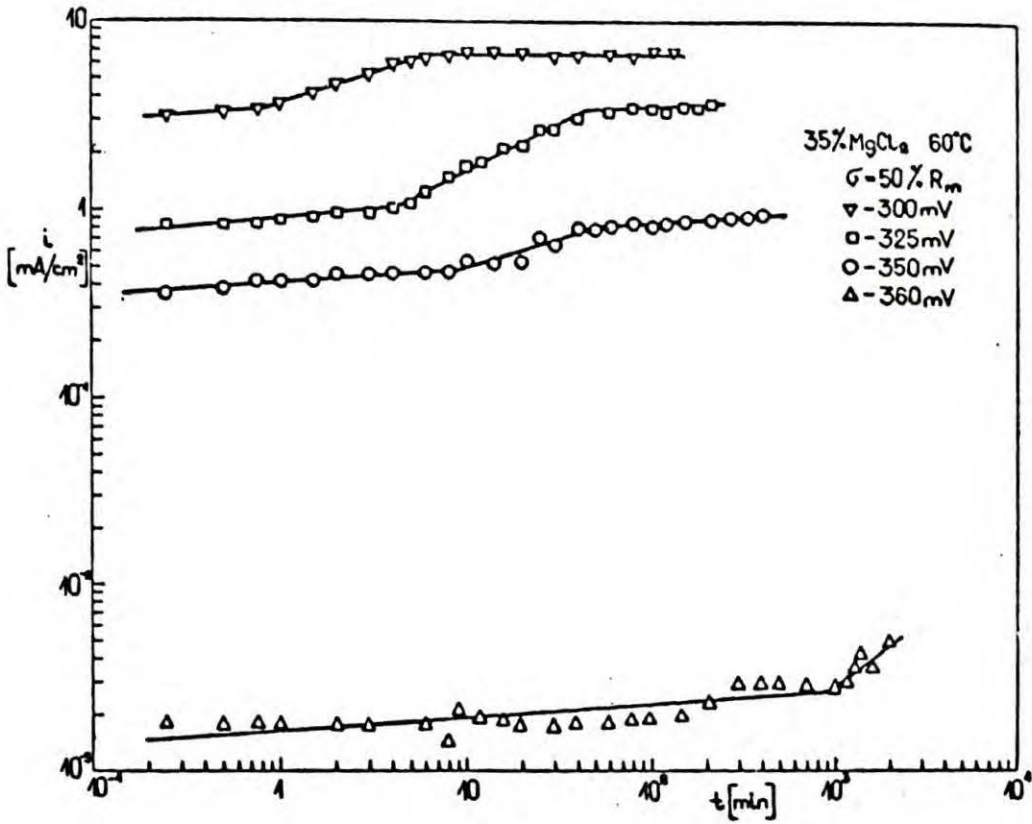
Rys. 41. Zależność gęstości prądu od czasu trwania polaryzacji badanej stali, znajdującej się pod naprężeniem 80% R_m w 5% roztworze MgCl₂ w temperaturze 60°C przy różnych potencjałach anodowych



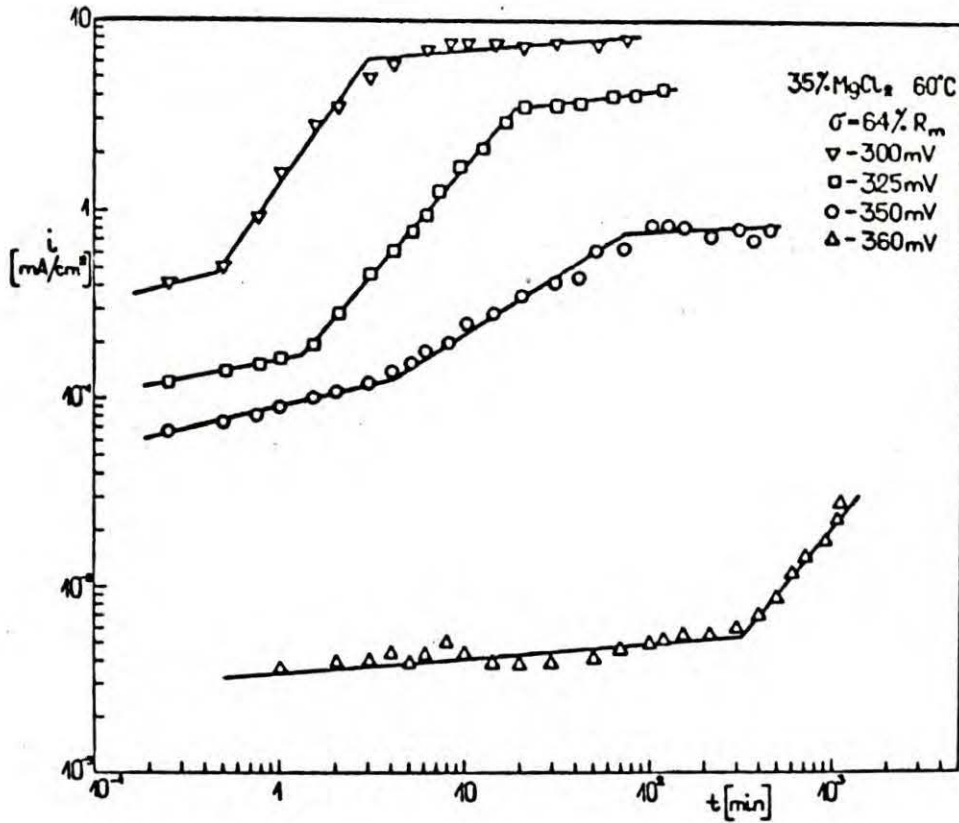
Rys. 42. Zależność gęstości prądu od czasu trwania polaryzacji badanej stali, znajdującej się pod naprężeniem 64% R_m w 5% roztworze MgCl₂ w temperaturze 90°C przy różnych potencjałach anodowych



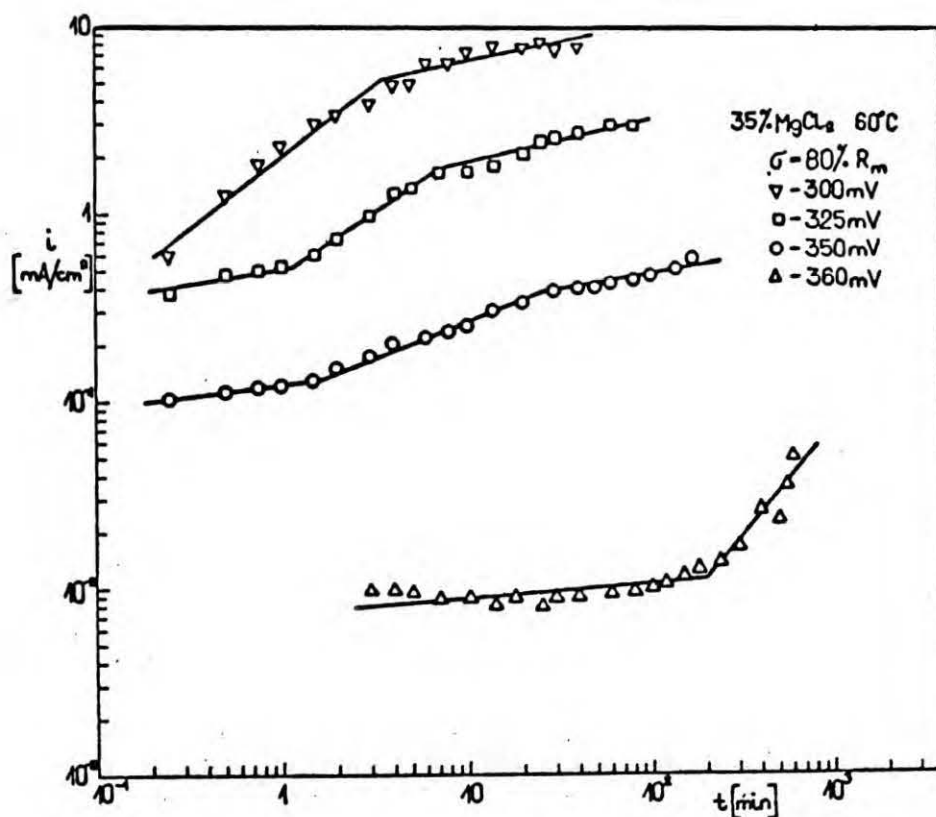
Rys. 43. Zależność gęstości prądu od czasu trwania polaryzacji badanej stali, znajdującej się pod naprężeniem 64% R_m w 35% roztworze MgCl₂ w temperaturze 40°C przy różnych potencjałach anodowych



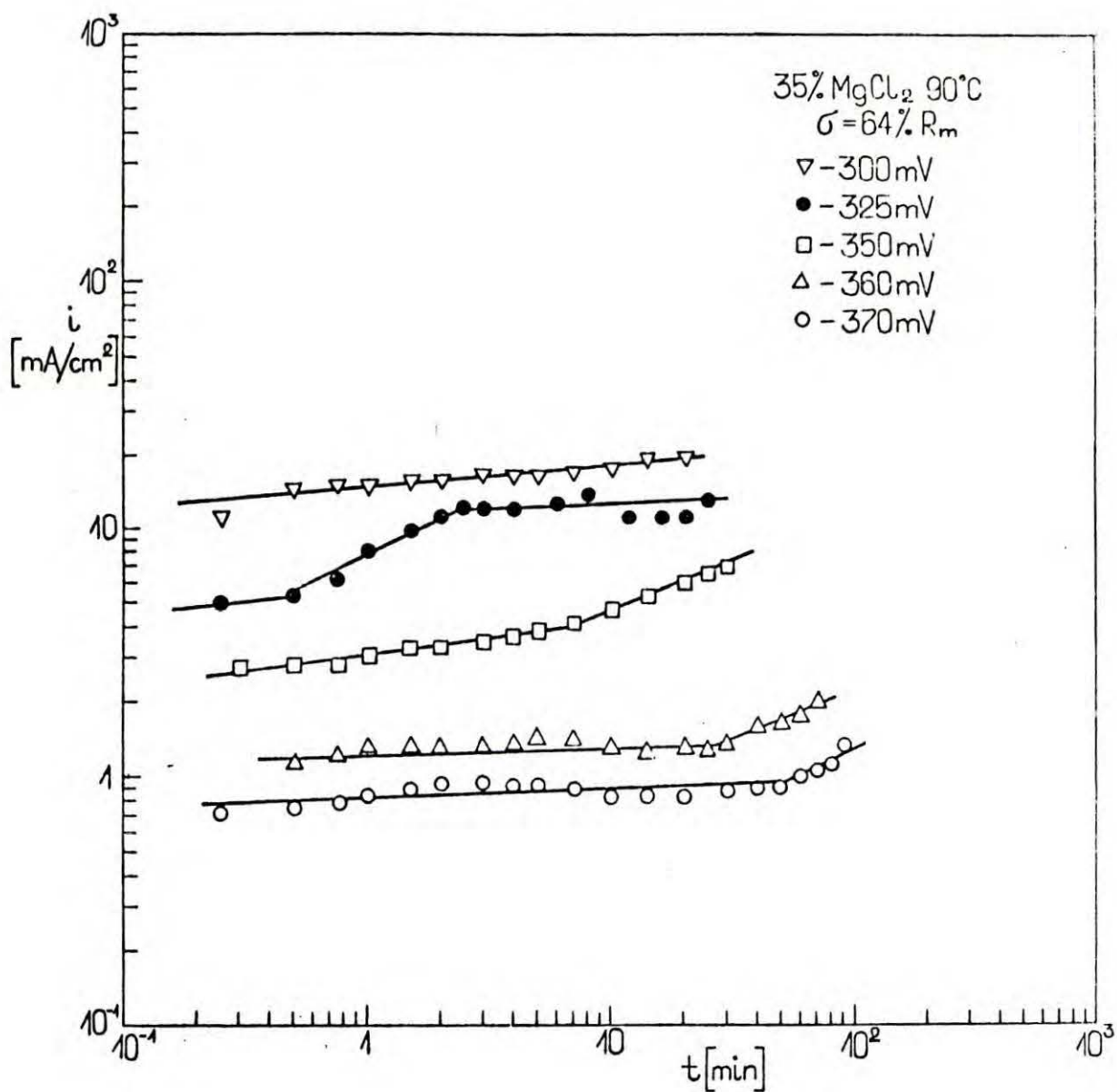
Rys. 44. Zależność gęstości prądu od czasu trwania polaryzacji badanej stali, znajdującej się pod naprężeniem 50% R_m w 35% roztworze MgCl₂ w temperaturze 60°C przy różnych potencjałach anodowych



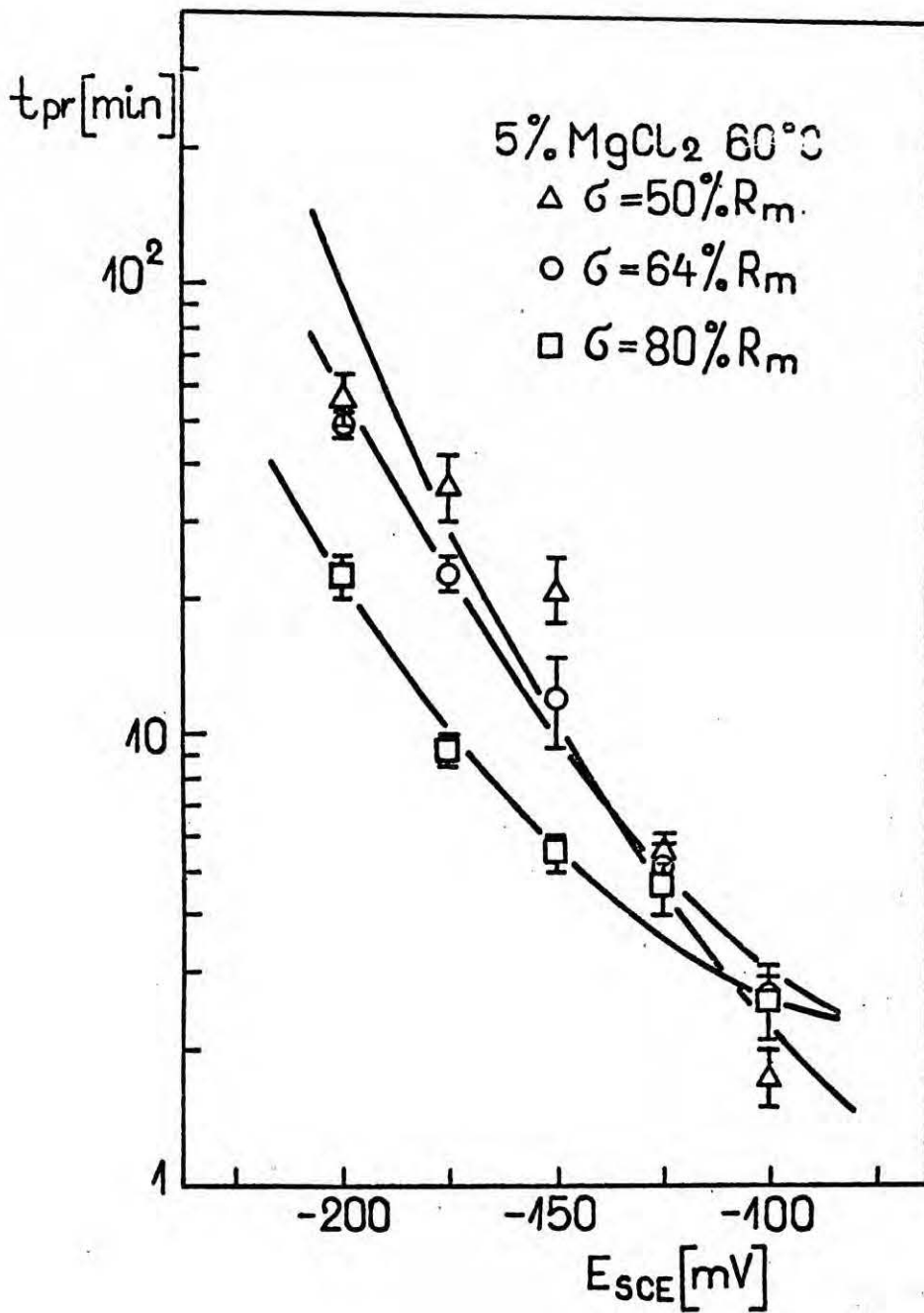
Rys. 45. Zależność gęstości prądu od czasu trwania polaryzacji badanej stali, znajdującej się pod naprężeniem 64% R_m w 35% roztworze MgCl₂ w temperaturze 60°C przy różnych potencjałach anodowych



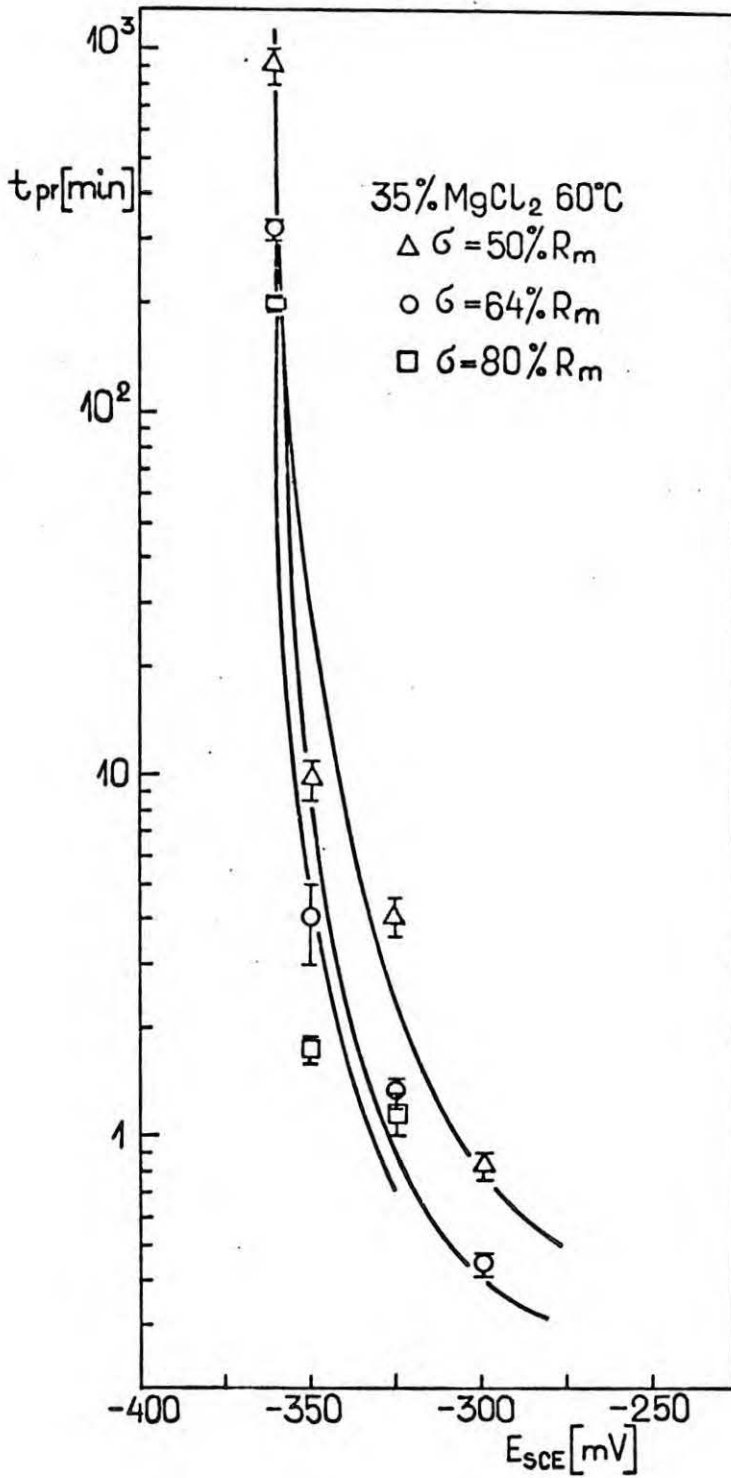
Rys. 46. Zależność gęstości prądu od czasu trwania polaryzacji badanej stali, znajdującej się pod naprężeniem 80% R_m w 35% roztworze MgCl₂ w temperaturze 60°C przy różnych potencjałach anodowych



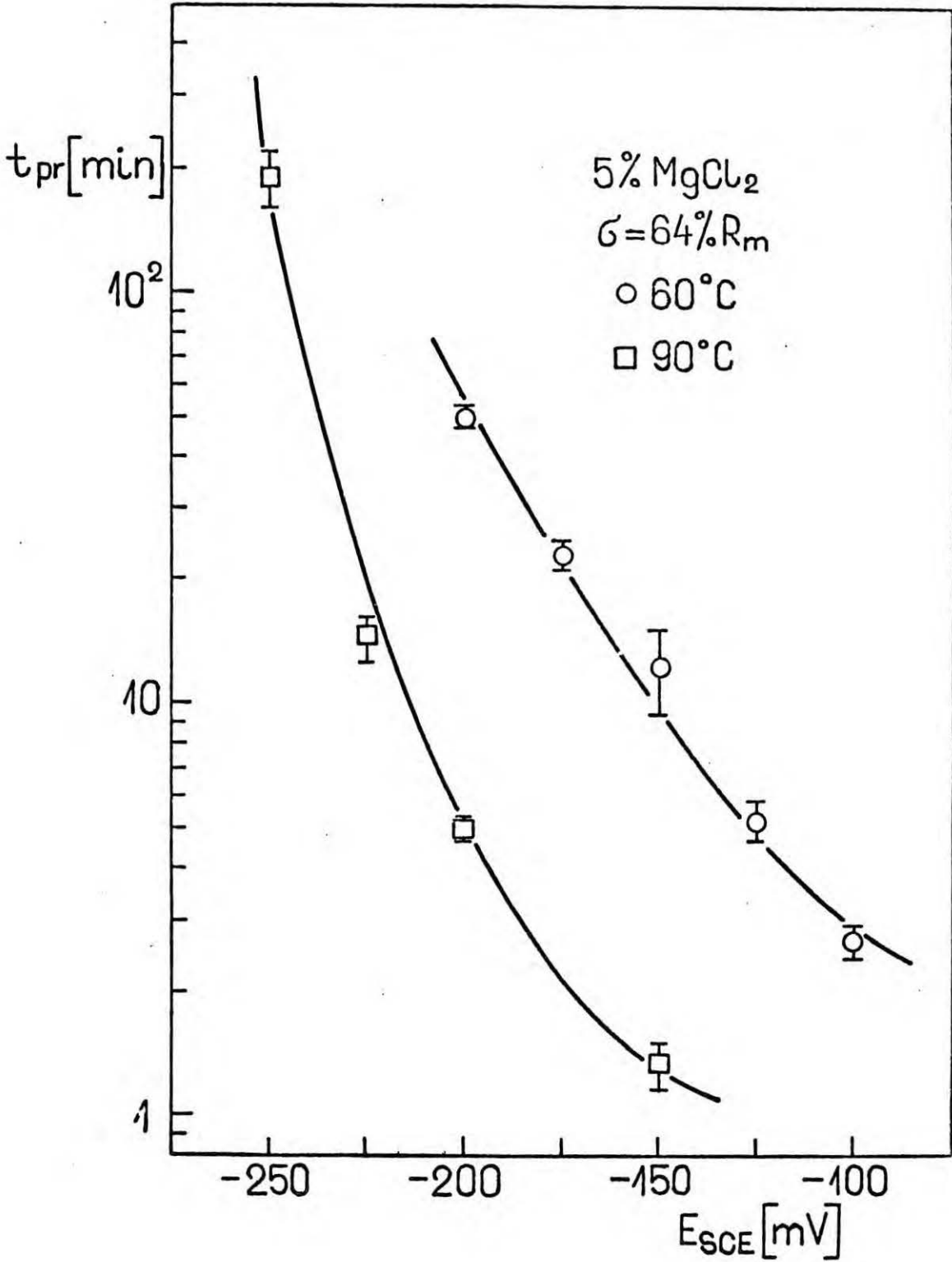
Rys. 47. Zależność gęstości prądu od czasu trwania polaryzacji badanej stali, znajdującej się pod naprężeniem 64% R_m w 35% roztworze MgCl₂ w temperaturze 90°C przy różnych potencjałach anodowych



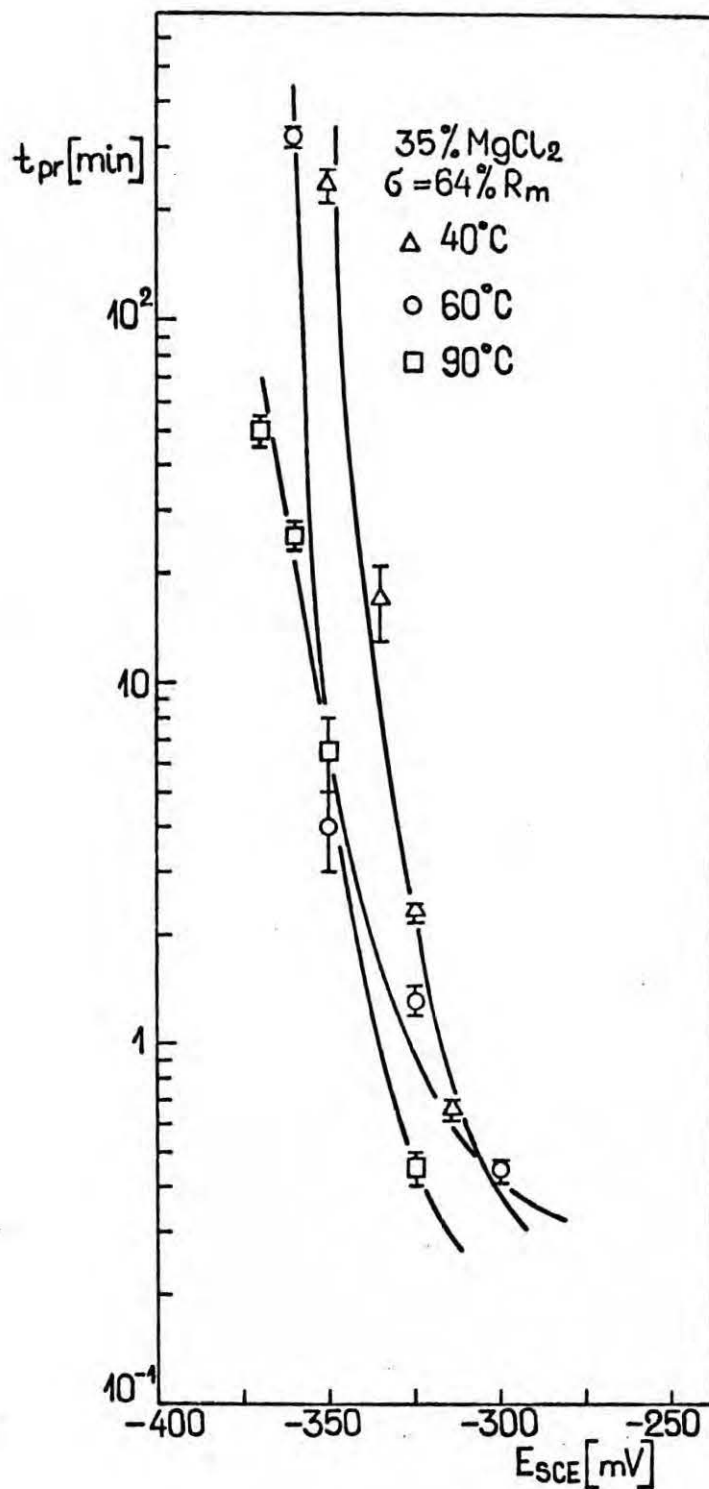
Rys. 48. Zależność okresów indukcji tworzenia wżerów na naprężonej stali od potencjału w 5% roztworze MgCl₂ w temperaturze 60°C /przy naprężeniach 50, 64 i 80% R_m/



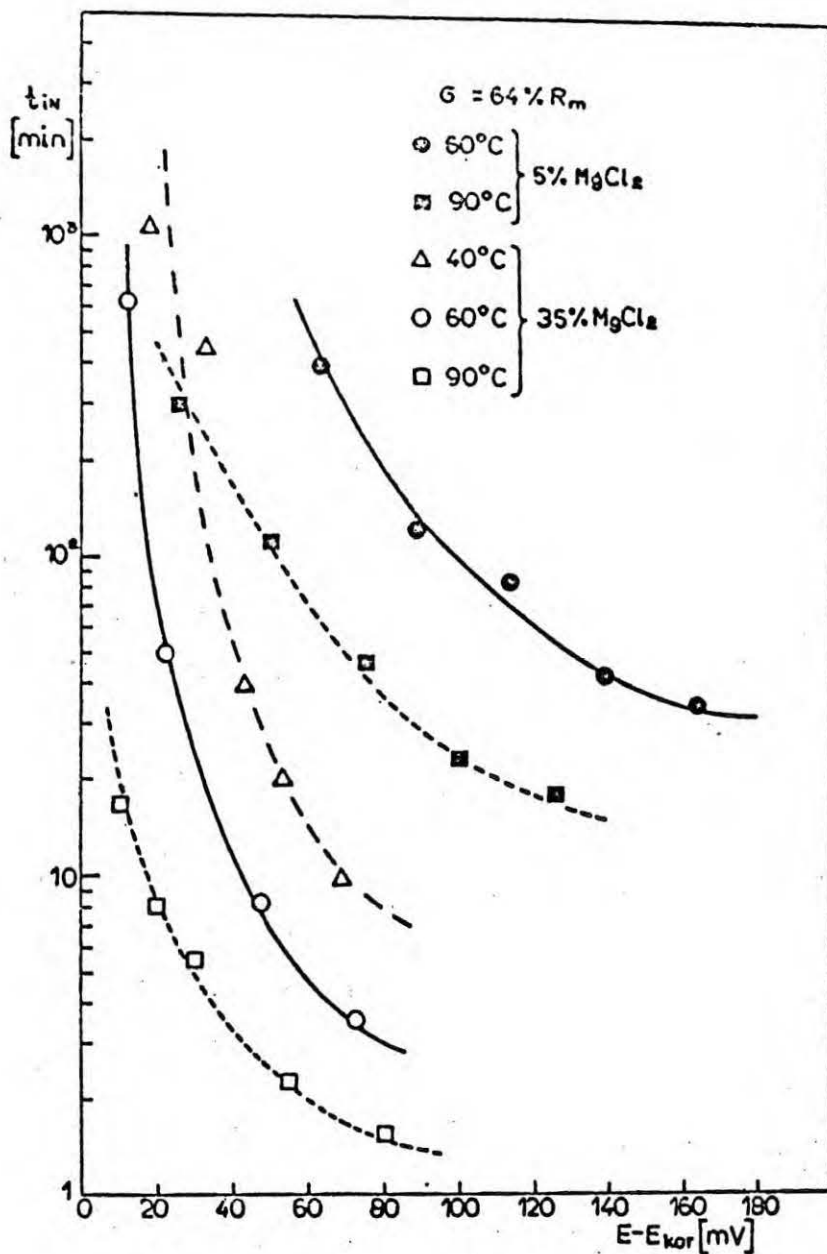
Rys. 49. Zależność okresów indukcji tworzenia wżerów na naprężonej stali od potencjału w 35% roztworze MgCl₂ w temperaturze 60° /przy naprężeniach 50, 64 i 80% R_m



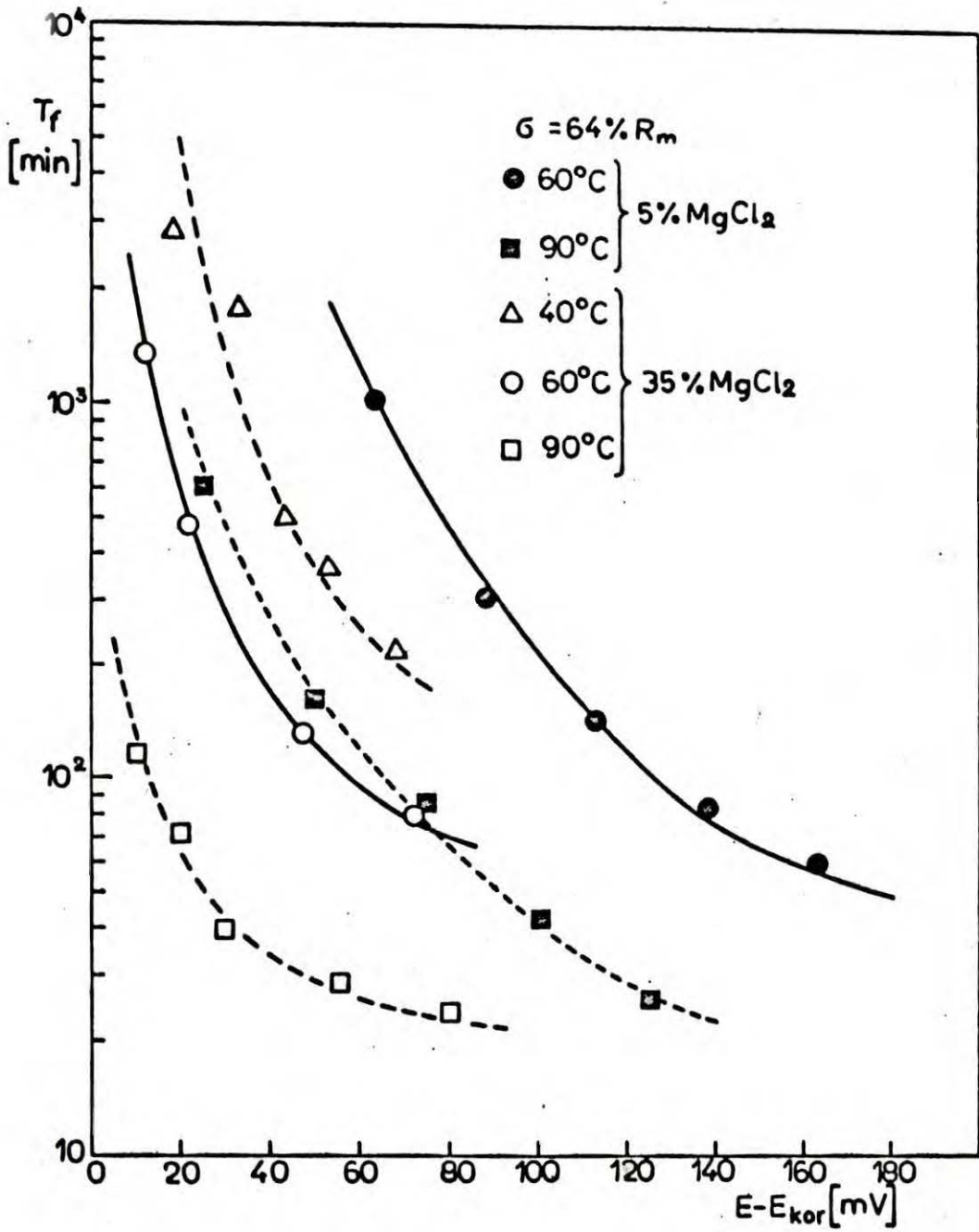
Rys. 50. Zależność okresów indukcji tworzenia wżerów na naprężonej stali od potencjału w 5% roztworze MgCl₂ w temperaturach 60 i 90°C /przy naprężeniu 64% R_m/



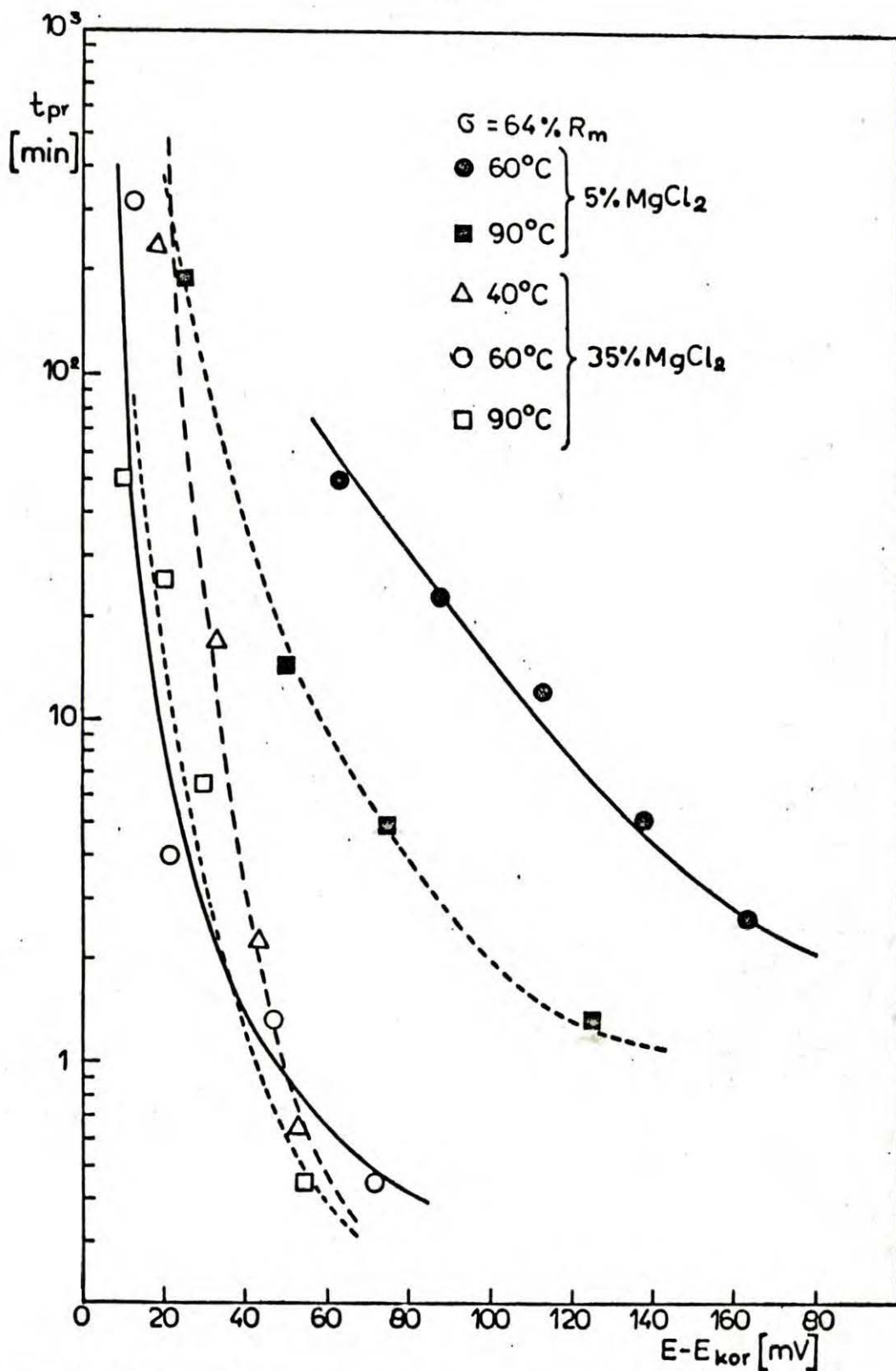
Rys. 51. Zależność okresów indukcji tworzenia wżerów na naprężonej stali od potencjału w 35% roztworze MgCl₂ w temperaturach 40, 60 i 90°C /przy naprężeniu 64% R_m/



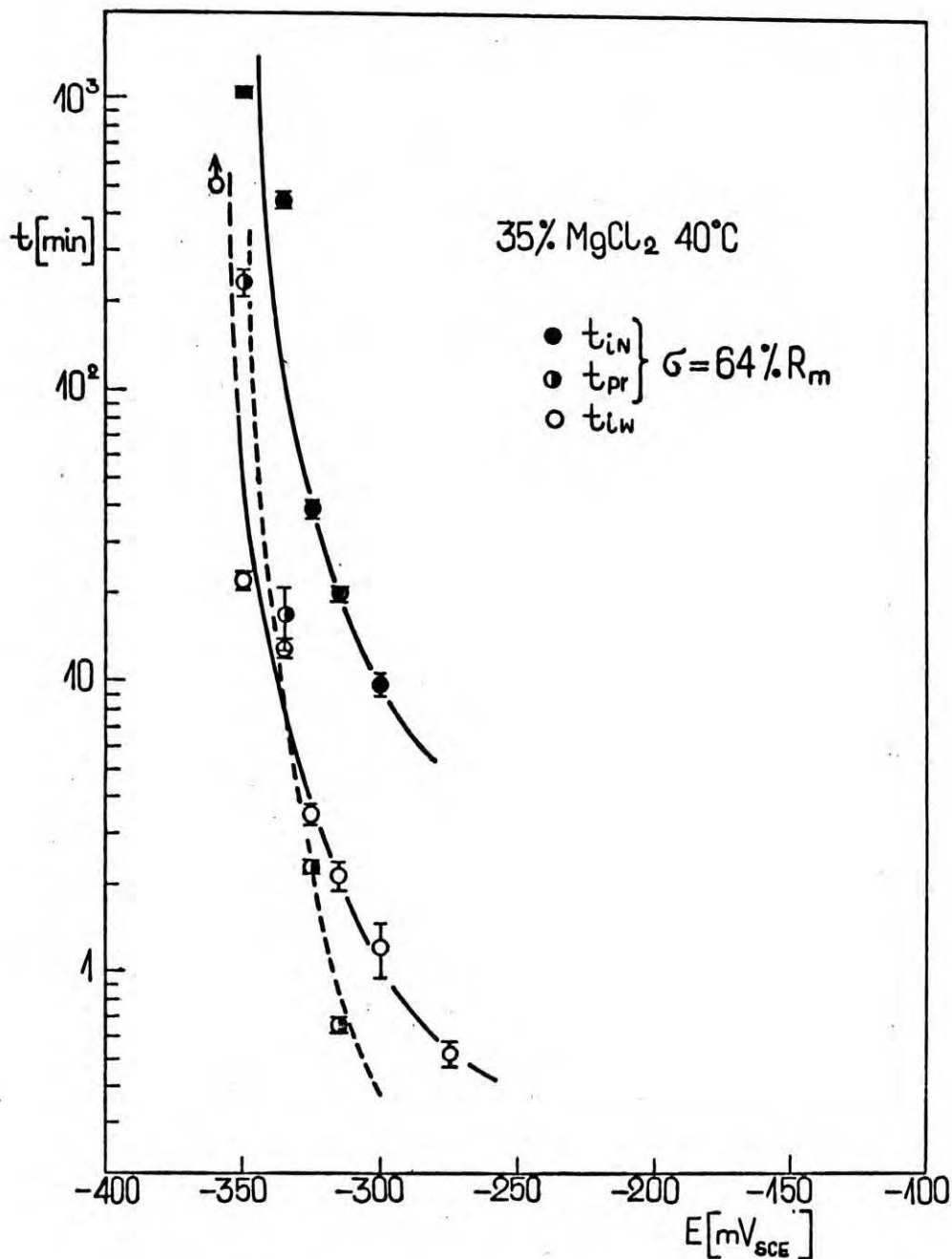
Rys. 52. Zależność okresów indukcji tworzenia szczelin w badanej stali od różnicy potencjałów $E - E_{kor}$ w wymienionych warunkach



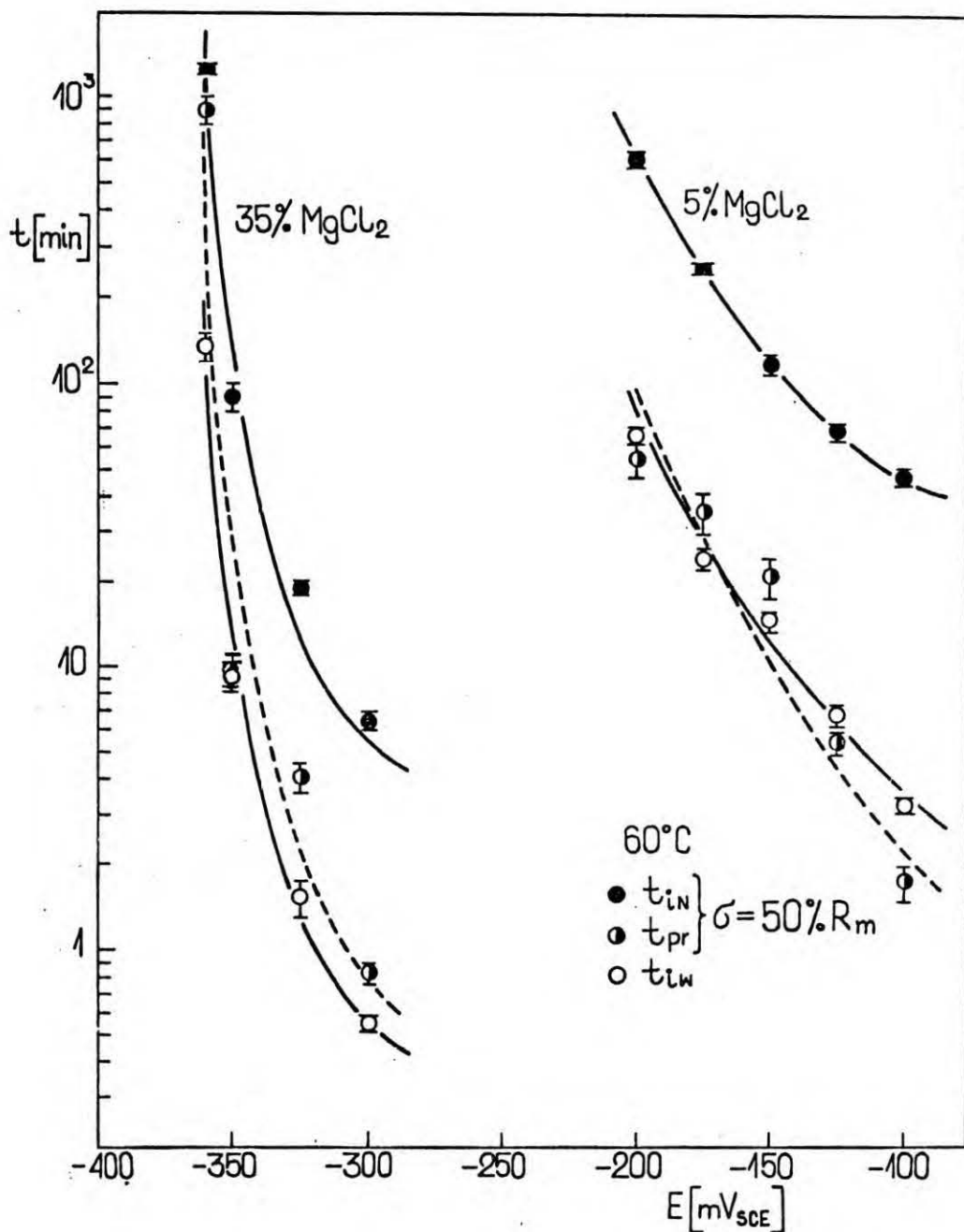
Rys. 53. Zależność czasów do zerwania próbek z badanej stali od różnicy potencjałów $E - E_{kor}$ w wymienionych warunkach



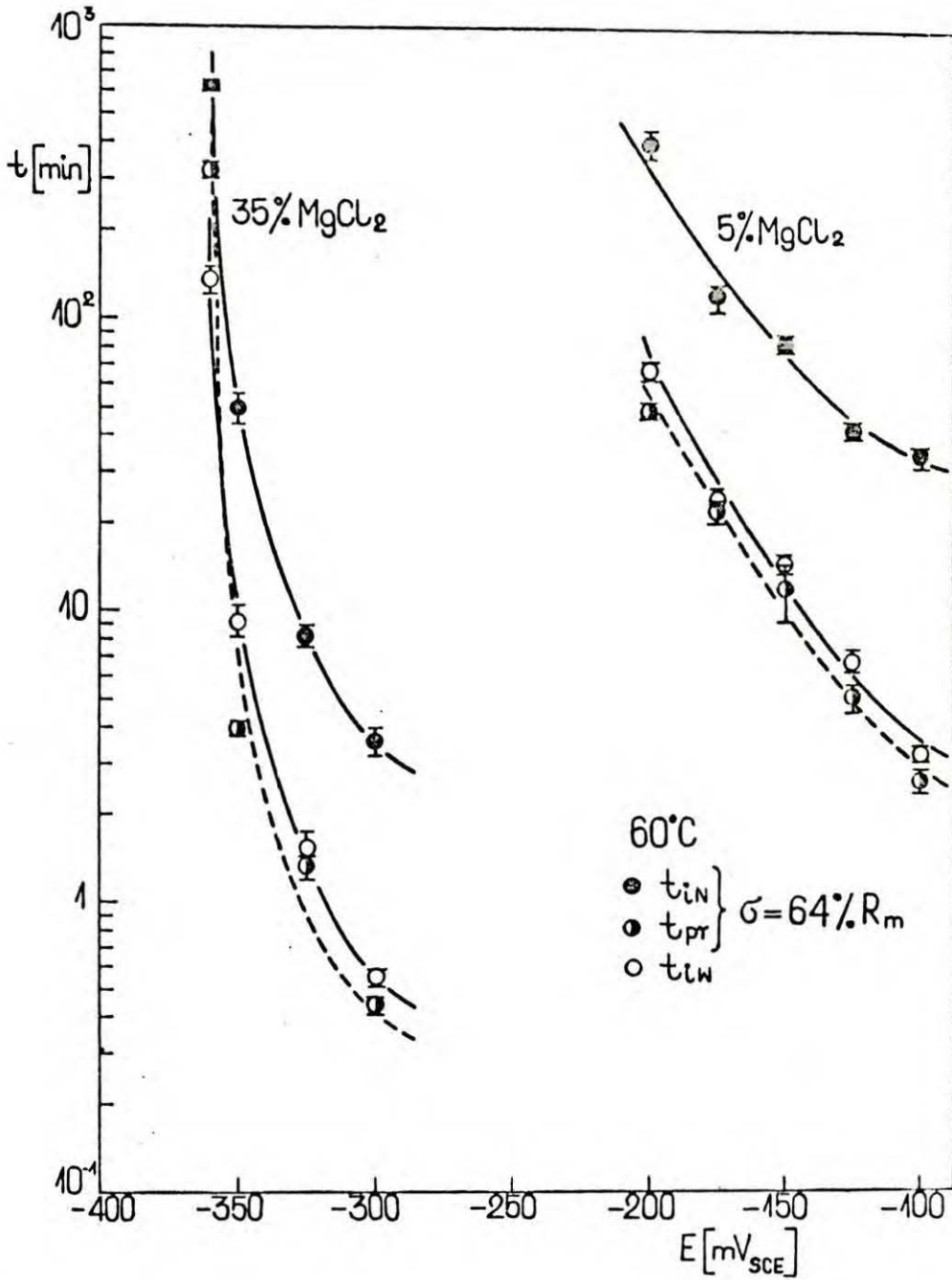
Rys. 54. Zależność okresów indukcji tworzenia wżerów na naprężonej stali od różnicy potencjałów $E - E_{kor}$ w wymienionych warunkach



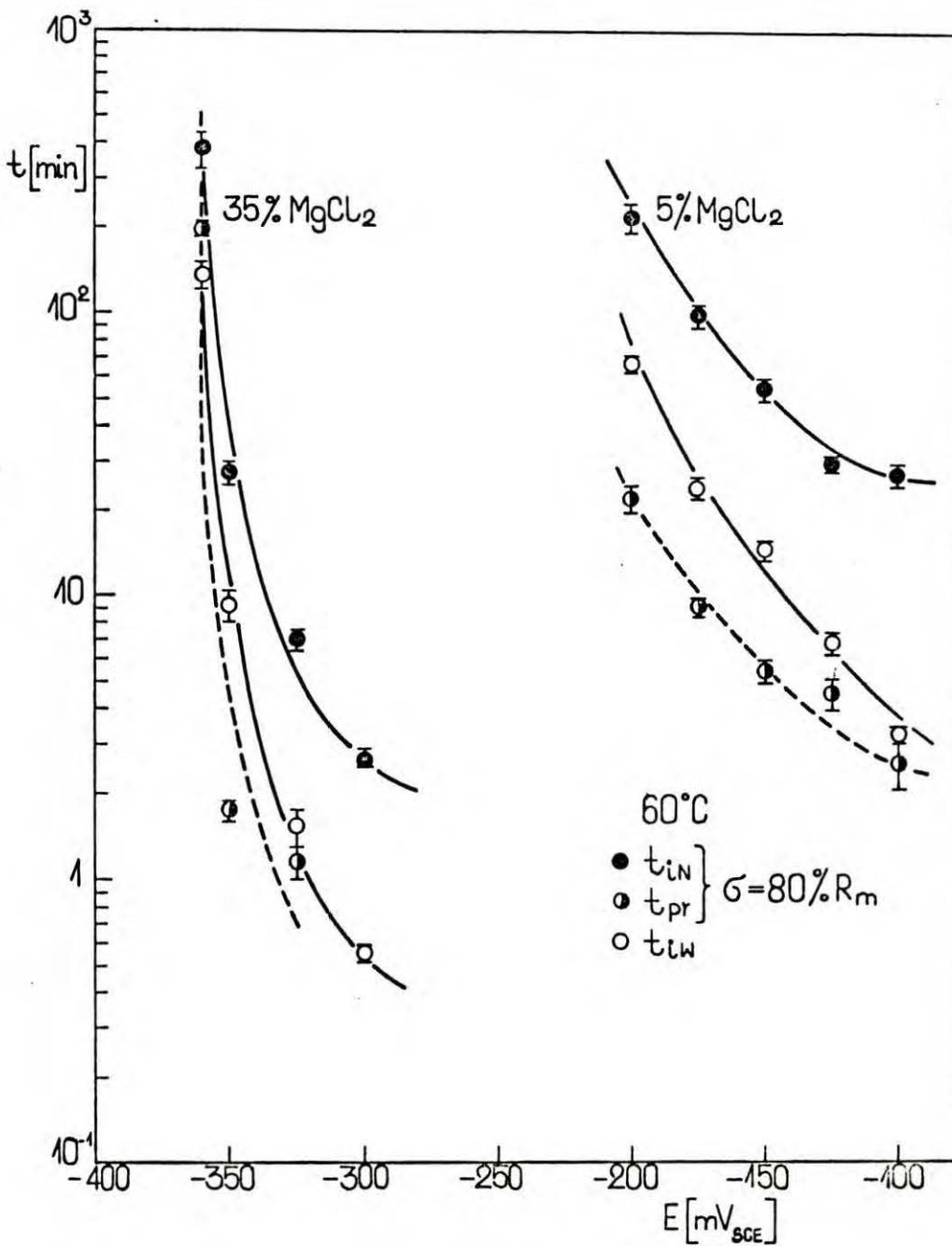
Rys. 55. Zależność okresów indukcji tworzenia wżerów na nienaprzężonych próbkach t_{iW} oraz okresów indukcji tworzenia wżerów i okresów indukcji tworzenia szczelin na próbkach pod naprężeniem $64\% R_m$ t_{pr} i t_{iN} w 35% roztworze MgCl₂ w temperaturze 40°C



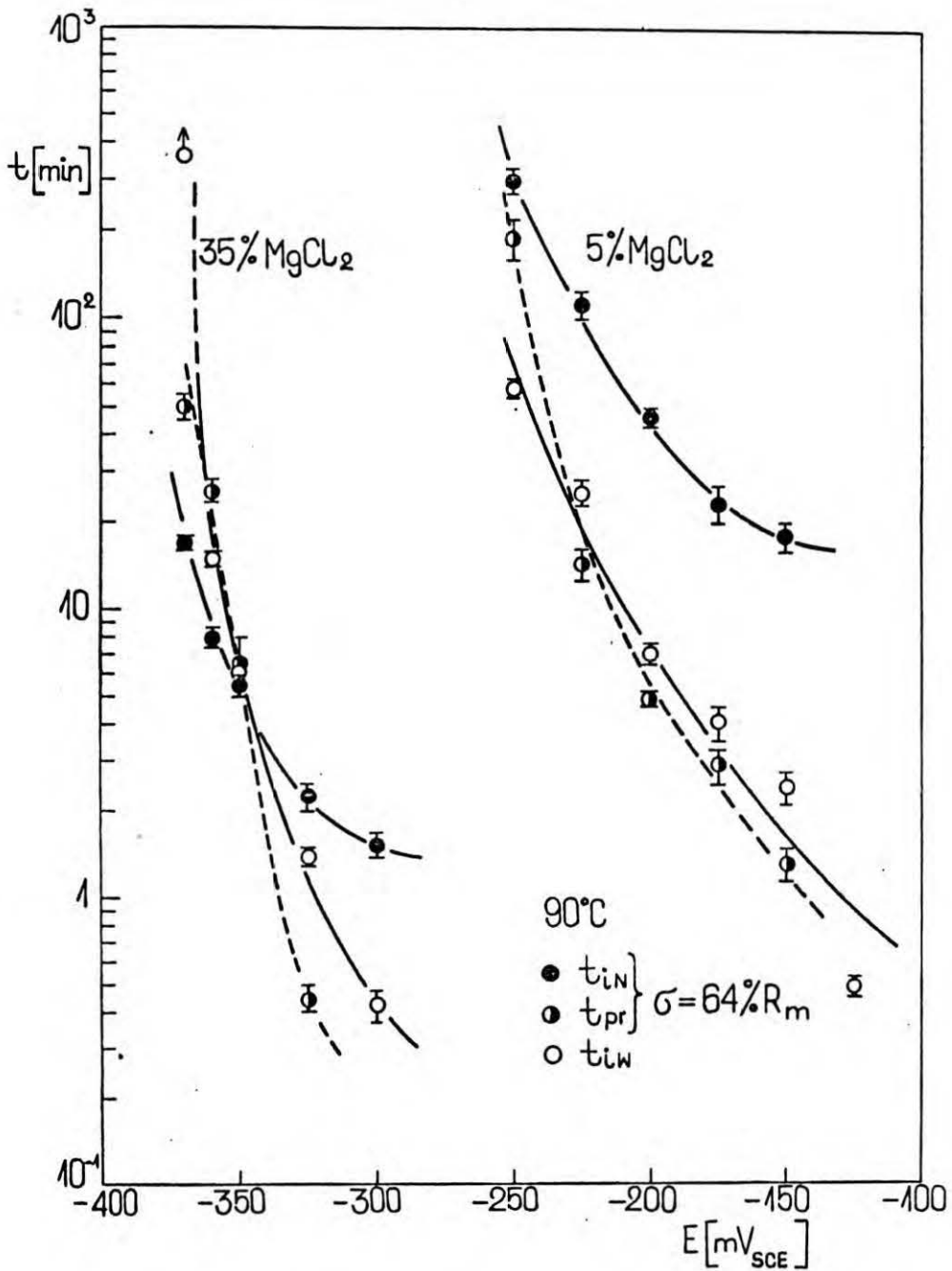
Rys. 56. Zależność okresów indukcji tworzenia wżerów na nienaprzężonych próbkach / t_{iW} / oraz okresów indukcji tworzenia wżerów i okresów indukcji tworzenia szczelin na próbkach pod naprężeniem 50% R_m / t_{pr} i t_{iN} / w 5 i 35% roztworach $MgCl_2$ w temperaturze 60°C



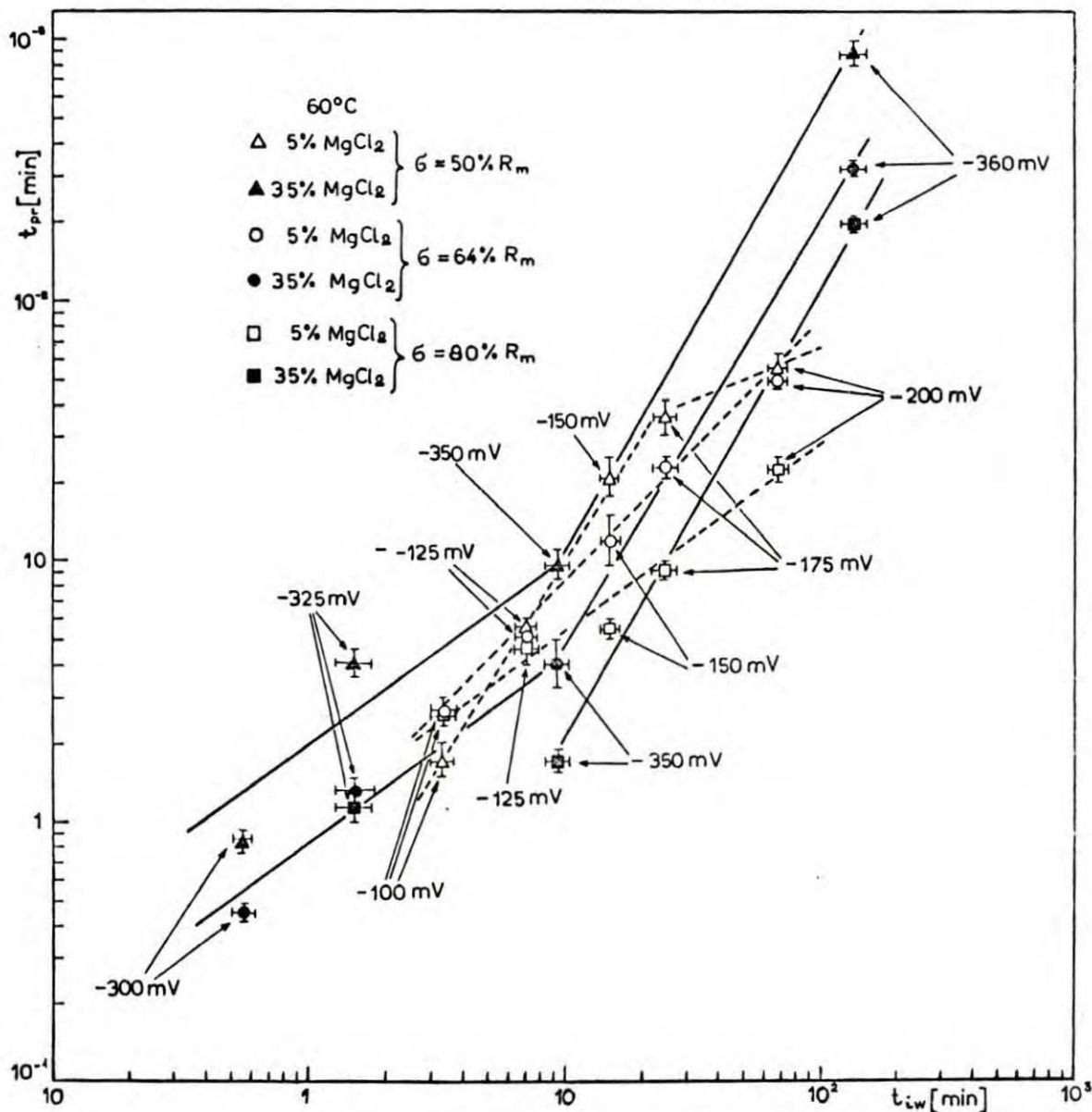
Rys. 57. Zależność okresów indukcji tworzenia wżerów na nienaprzężonych próbkach / t_{iW} / oraz okresów indukcji tworzenia wżerów i okresów indukcji tworzenia szczelin na próbkach pod naprężeniem 64% R_m / t_{pr} i t_{iN} / w 5 i 35% roztworach MgCl₂ w temperaturze 60°C



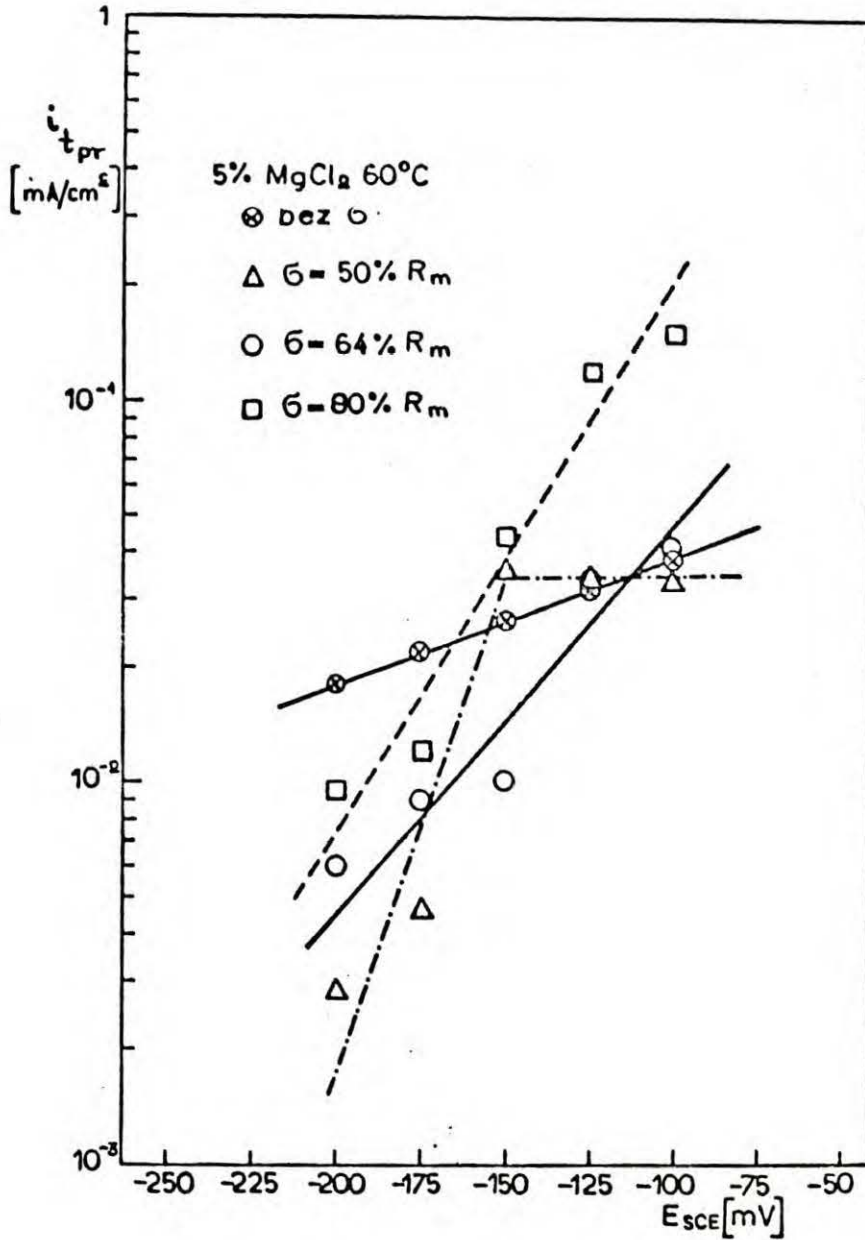
Rys. 58. Zależność okresów indukcji tworzenia wżerów na nienaprzężonych próbkach t_{iW} oraz okresów indukcji tworzenia wżerów i okresów indukcji tworzenia szczelin na próbkach pod naprężeniem $80\% R_m$ t_{pr} i t_{iN} w 5 i 35% roztworach $MgCl_2$ w temperaturze $60^\circ C$



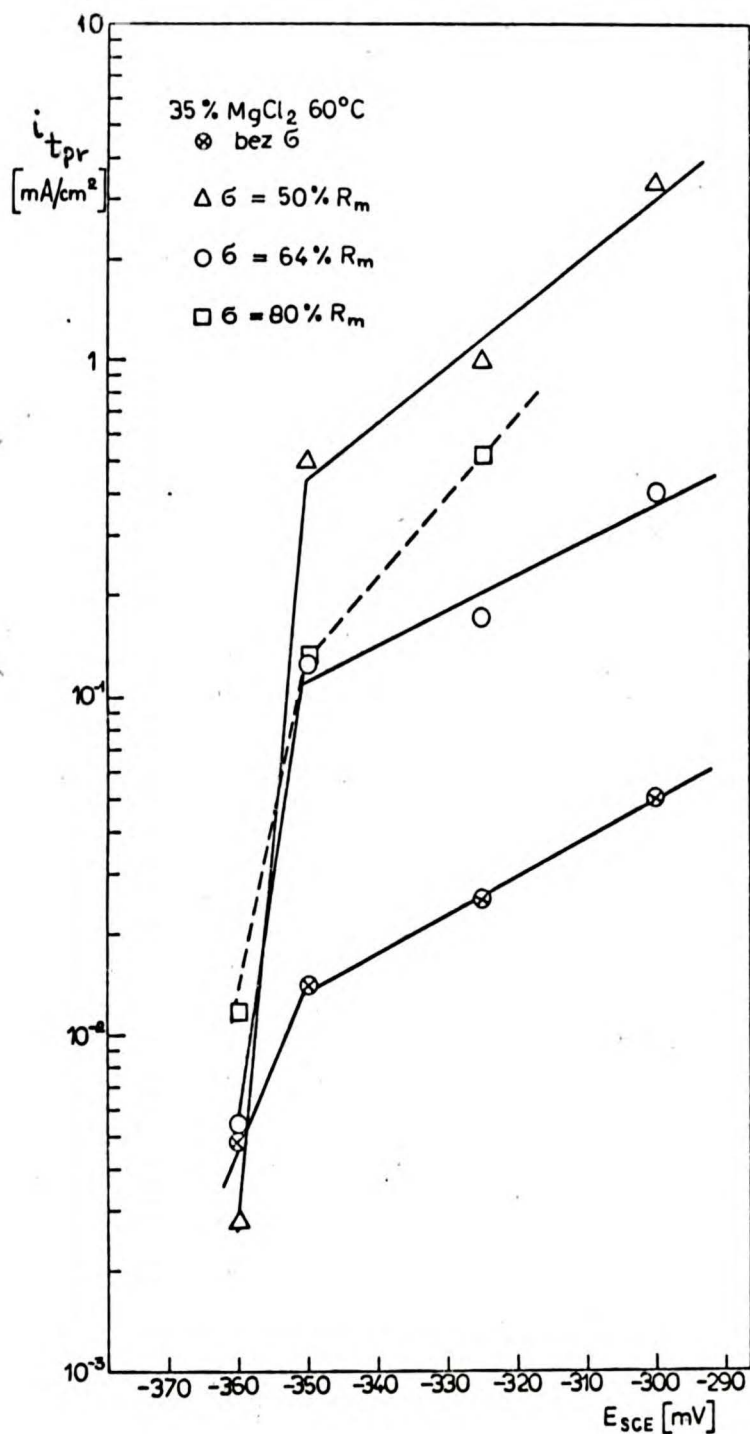
Rys. 59. Zależność okresów indukcji tworzenia wżerów na nienaprzężonych próbkach / t_{iW} / oraz okresów indukcji tworzenia wżerów i okresów indukcji tworzenia szczelin na próbkach pod naprężeniem $64\% R_m$ / t_{pr} i t_{iN} / w 5 i 35% roztworach $MgCl_2$ w temperaturze $90^\circ C$



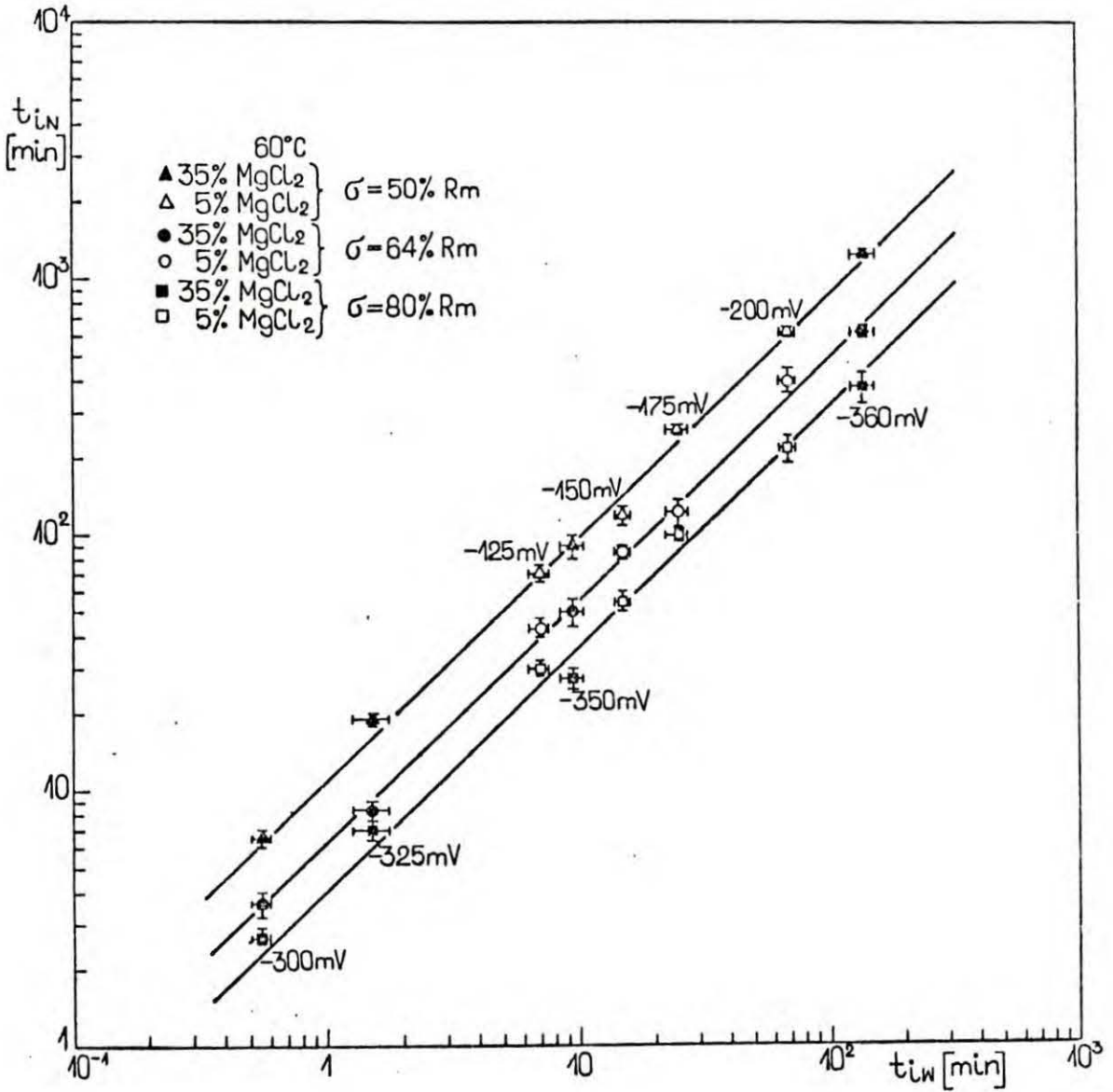
Rys. 60. Zależności między okresami indukcji tworzenia wżerów na naprężonych próbkach /przy naprężeniach 50, 64 i 80% R_m / i okresami indukcji tworzenia wżerów na próbkach nienaprężonych w 5 i 35% roztworach MgCl_2 w temperaturze 60°C



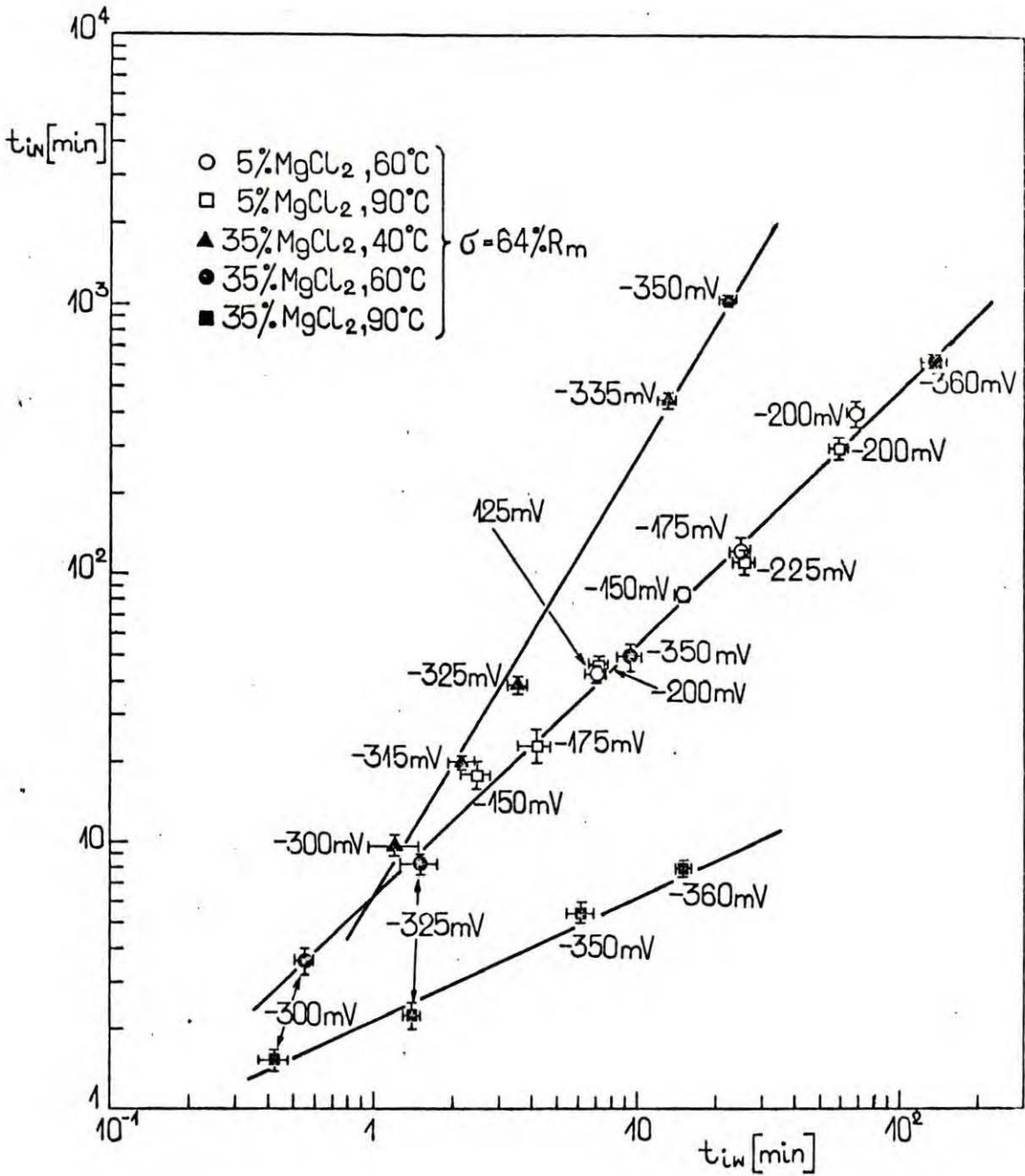
Rys. 61. Zależności gęstości prądów, płynących na nienaprzężonych i naprzężonych /przy naprężeniach 50, 64 i 80% R_m/ próbkach w czasie odgraniczającym okres indukcji tworzenia wżerów od okresu ich rozwoju w 5% roztworze MgCl₂ w temperaturze 60°C od potencjału



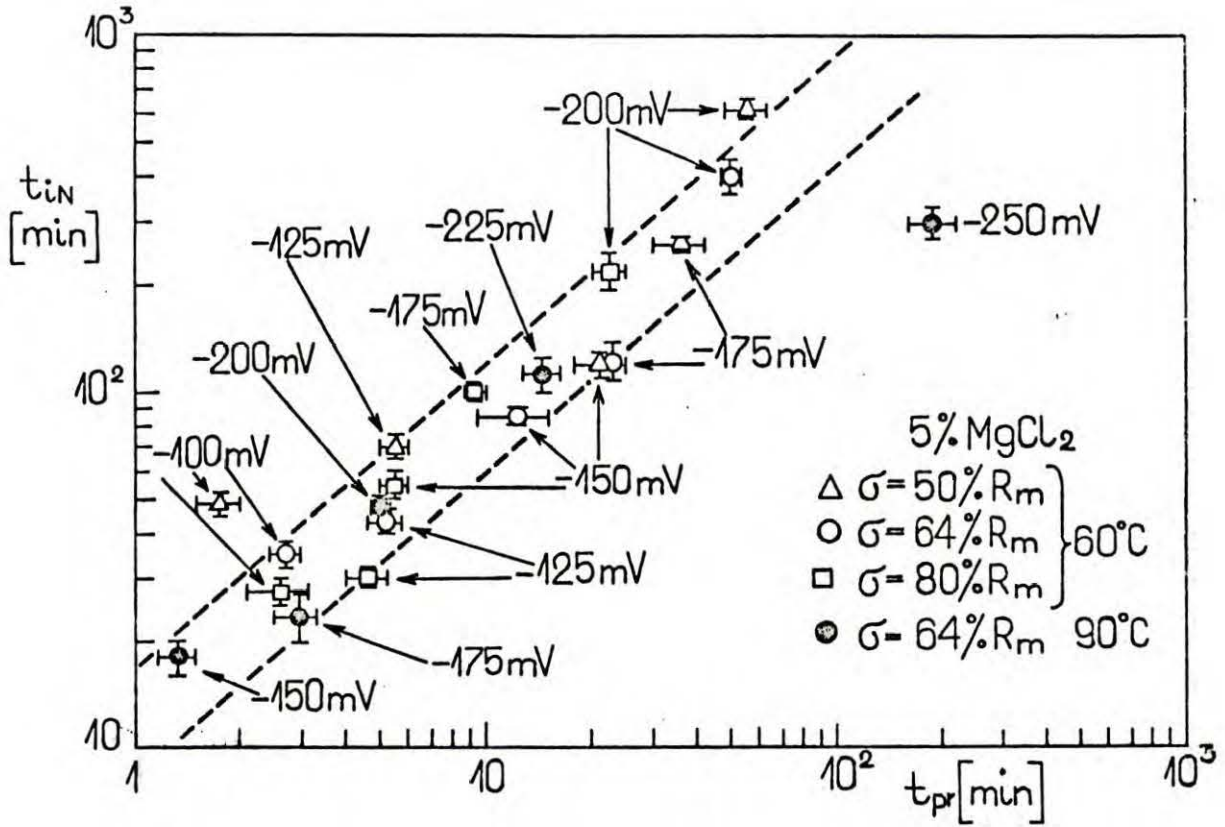
Rys. 62. Zależności gęstości prądów, płynących na nie-naprzężonych i naprzężonych /przy naprężeniach 50, 64 i 80% R_m / próbkach w czasie odgraniczającym okres indukcji tworzenia wżerów od okresu ich rozwoju w 35% roztworze MgCl₂ w temperaturze 60°C od potencjału



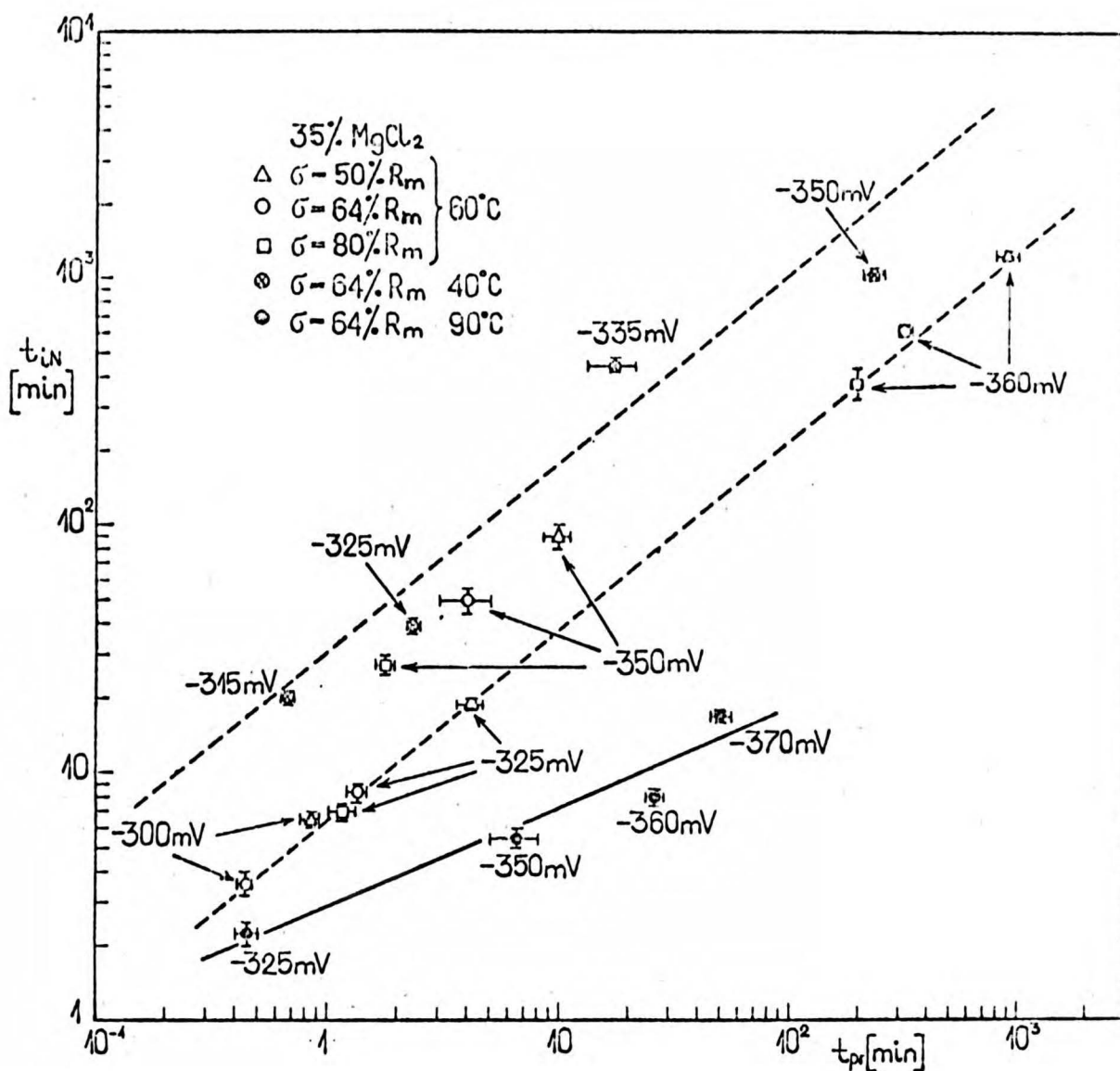
Rys. 63. Zależności między okresami indukcji tworzenia szczelin na próbkach pod naprężeniami 50, 64 i 80% R_m i okresami indukcji tworzenia wżerów na nienaprężonych próbkach z badanej stali w 5 i 35% roztworach MgCl₂ w temperaturze 60°C



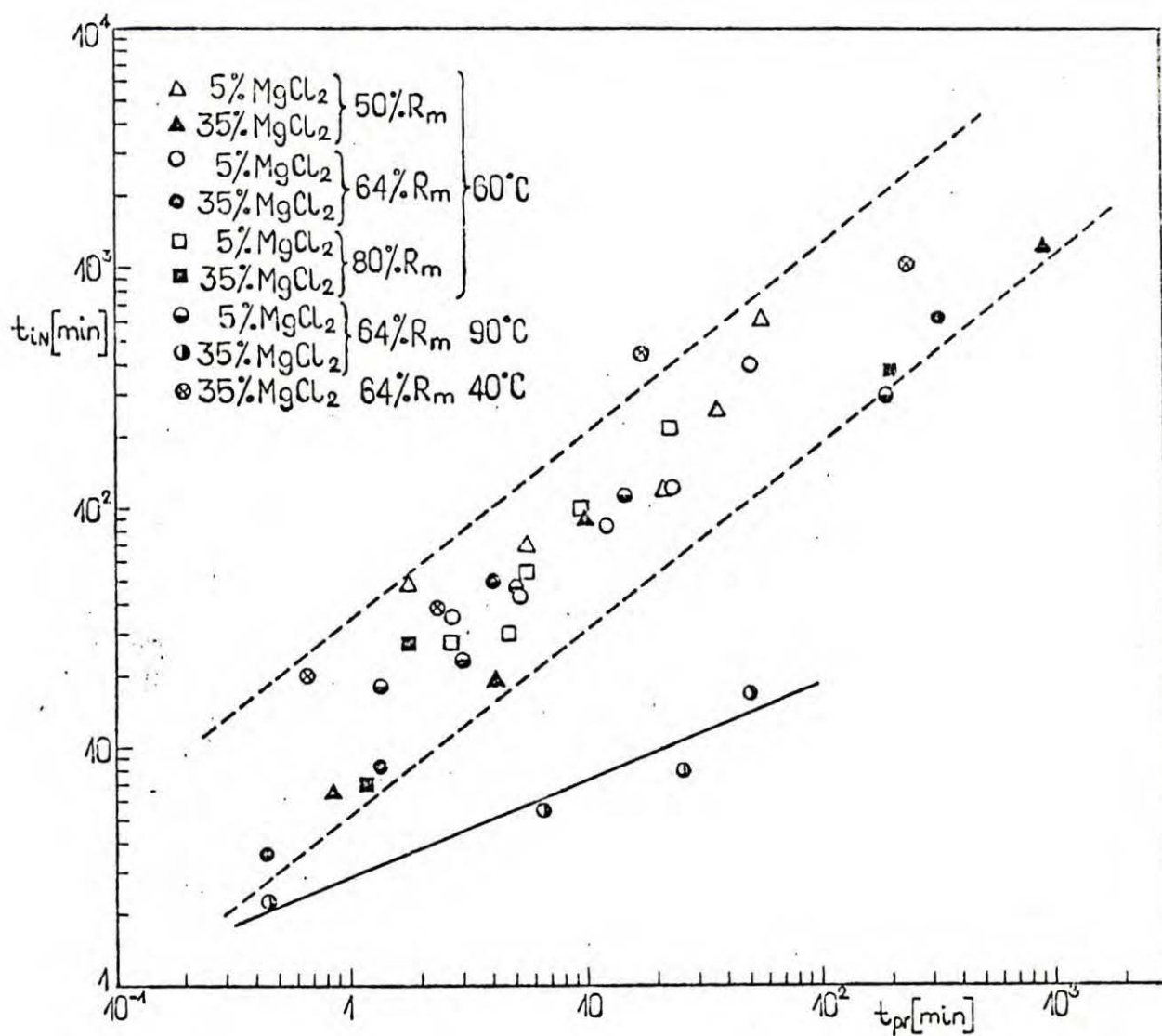
Rys. 64. Zależności między okresami indukcji tworzenia szczelin na próbkach pod naprężeniem $64\% R_m$ i okresami indukcji tworzenia wżerów na nienaprężonych próbkach z badanej stali w 5% roztworze MgCl_2 w temperaturach 60 i 90°C i w 35% roztworze MgCl_2 w temperaturach 40, 60 i 90°C



Rys. 65. Zależności między okresami indukcji tworzenia szczelin i okresami indukcji tworzenia wżerów na naprężonych próbkach z badanej stali w 5% roztworze MgCl₂ w temperaturach 60 i 90°C

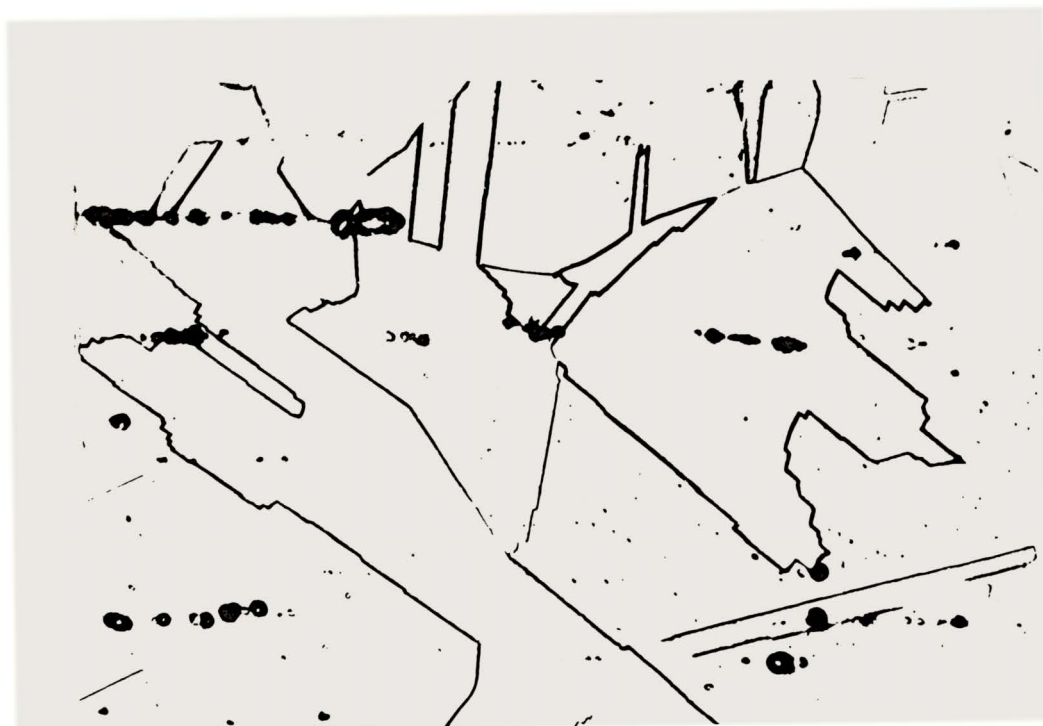


Rys. 66. Zależności między okresami indukcji tworzenia szczelin i okresami indukcji tworzenia wżerów na naprężonych próbkach z badanej stali w 35% roztworze MgCl₂ w temperaturach 40, 60 i 90°C



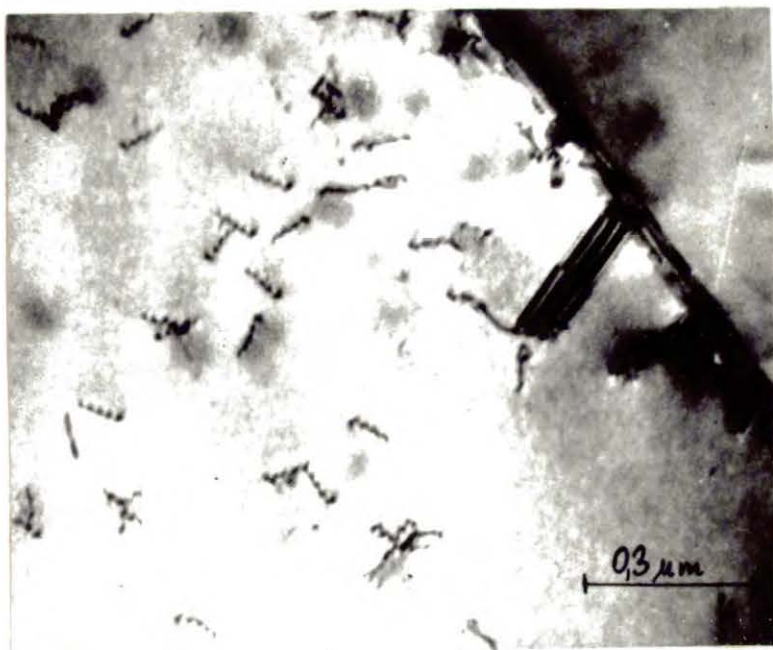
Rys. 67. Zależności między okresami indukcji tworzenia szczelin i okresami indukcji tworzenia wżerów na naprężonej stali we wszystkich badanych warunkach

IX. FOTOGRAFIE

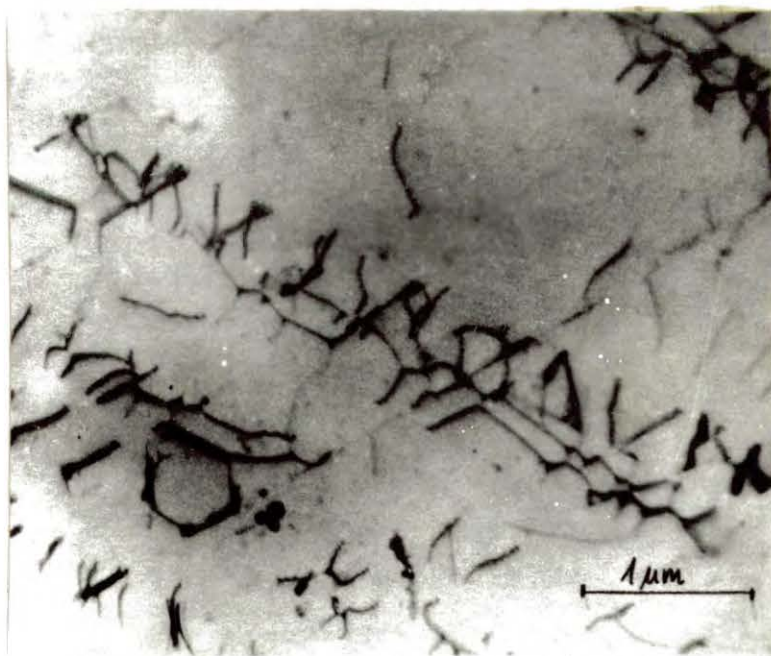


Fot. 1.

Struktura badanej stali. Pow. 800 x.



Fot. 2.
Mikrostruktura badanej stali obserwowana
z cienkiej folii. Pow. 64 000 x.

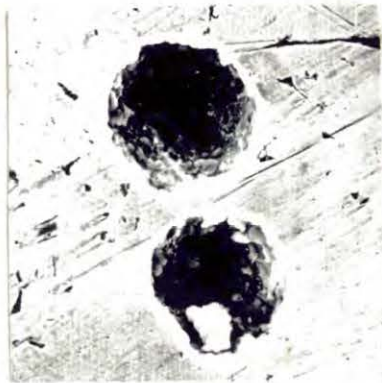


Fot. 3.
Mikrostruktura badanej stali obserwowana
z cienkiej folii. Pow. 22 000 x.

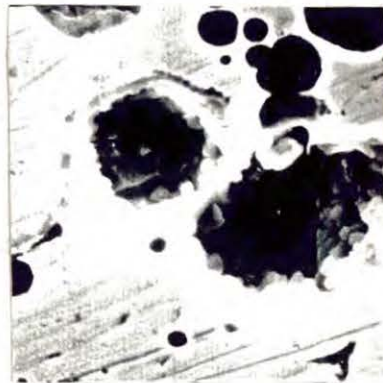
Fragmenty powierzchni nienapężonych próbek polaryzowanych 120 min w 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $60^\circ C$ przy $E = -175$ mV / $E - E_{kor} = 88$ mV a $E - E_{np} = 30$ mV/



Fot. 4.
Pow. 500 x.



Fot. 5.
Pow. 500 x.

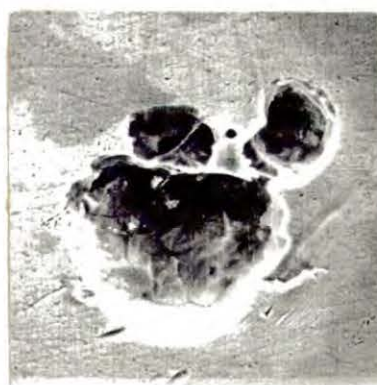


Fot. 6.
Pow. 1500 x.

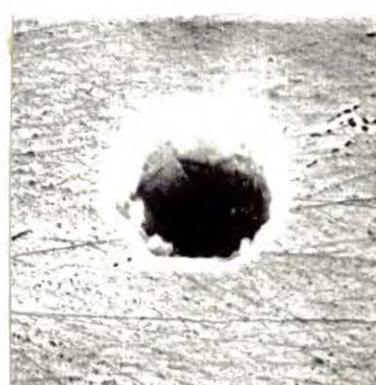
Fragmenty powierzchni nienapężonych próbek polaryzowanych 120 min w 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $90^\circ C$ przy $E = -200$ mV / $E - E_{kor} = 75$ mV a $E - E_{np} = 55$ mV/



Fot. 7.
Pow. 500 x.

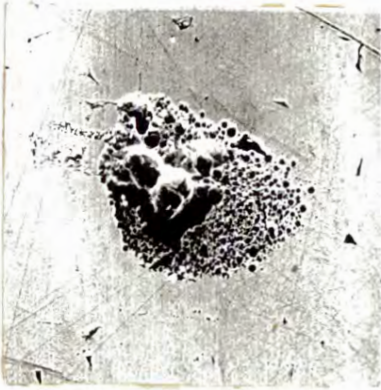


Fot. 8.
Pow. 1500 x.

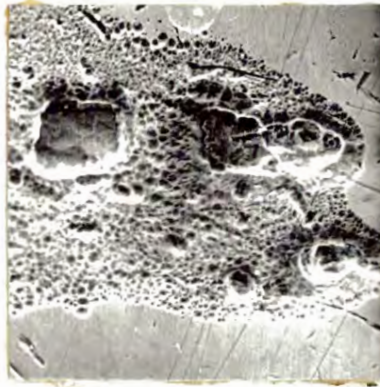


Fot. 9.
Pow. 1500 x.

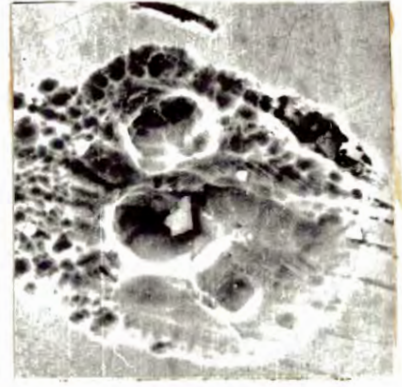
Fragmety powierzchni nienapężonych próbek polaryzowanych 120 min w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $40^\circ C$ przy $E = -350$ mV / $E - E_{kor} = 18$ mV a $E - E_{np} = 5$ mV/



Fot. 10.
Pow. 500 x.

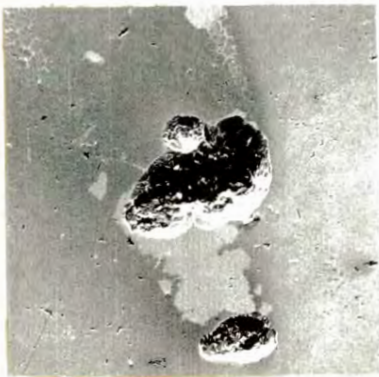


Fot. 11.
Pow. 500 x.

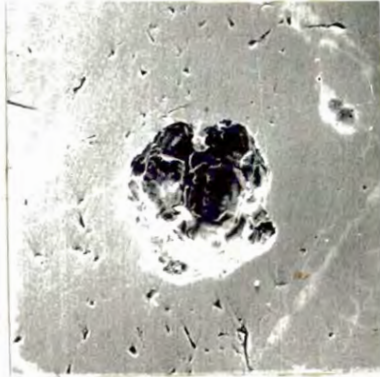


Fot. 12.
Pow. 1500 x.

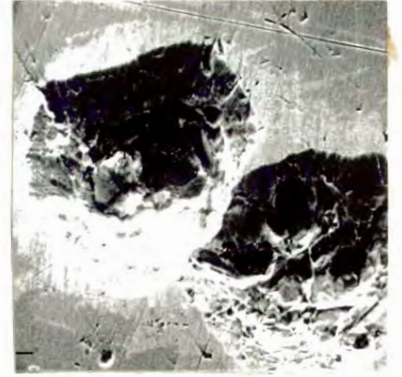
Fragmety powierzchni nienapężonych próbek polaryzowanych 120 min w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $60^\circ C$ przy $E = -350$ mV / $E - E_{kor} = 22$ mV a $E - E_{np} = 12,5$ mV/



Fot. 13.
Pow. 150 x.



Fot. 14.
Pow. 500 x.



Fot. 15.
Pow. 500 x.

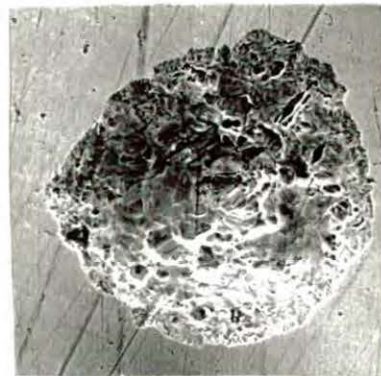
Fragmety powierzchni nienapężonych próbek polaryzowanych 120 min w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $90^{\circ}C$ przy $E = -360$ mV / $E - E_{kor} = 20$ mV a $E - E_{np} = 5$ mV/



Fot. 16.
Pow. 500 x.

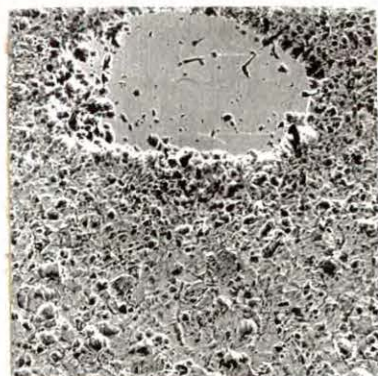


Fot. 17.
Pow. 500 x.

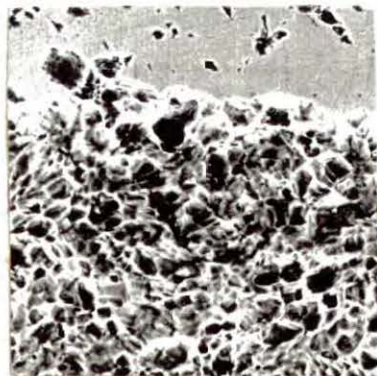


Fot. 18.
Pow. 500 x.

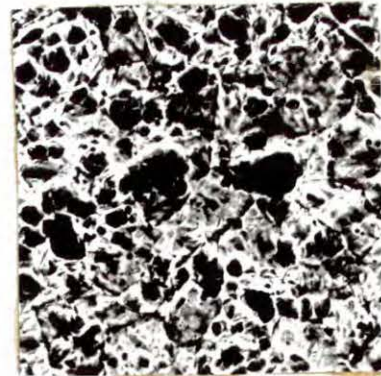
Fragmety powierzchni nienapężonych próbek polaryzowanych 120 min w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $90^{\circ}C$ przy $E = -325$ mV / $E - E_{kor} = 55$ mV a $E - E_{np} = 40$ mV/



Fot. 19.
Pow. 150 x.



Fot. 20.
Pow. 500 x.



Fot. 21.
Pow. 500 x.

Fotografie 4-21 wykonane zostały przy pomocy mikroskopu scanning'owego

Fragmenty powierzchni próbek zerwanych w 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $60^\circ C$ przy $\sigma = 64\% R_m$ i $E = -175 mV$ / $E - E_{kor} = 88 mV$ a $T_f = 306 min$

σ
↑



↓
 σ

Fot. 22.
Pow. 400 x.

σ
↑



↓
 σ

Fot. 23.
Pow. 400 x.

σ
↑



↓
 σ

Fot. 24.
Pow. 400 x.

σ
↑



↓
 σ

Fot. 25.
Pow. 1500 x.

σ
↑



↓
 σ

Fot. 26.
Pow. 1500 x.

σ
↑



↓
 σ

Fot. 27.
Pow. 1500 x.

Fotografie 25-27 wykonane zostały przy pomocy mikroskopu scanning'owego

Przekroje zerwanych próbek, równoległe do osi przykładanych naprężeń w 5% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $60^{\circ}C$ przy $\sigma = 64\% R_m$ i $E = -175\text{ mV}$
/E - $E_{kor} = 88\text{ mV}$ a $T_f = 306\text{ min}$ /

próbki trawione elektrolitycznie w 10% roztworze kwasu szczawiowego



Fot. 28.
Pow. 400 x.

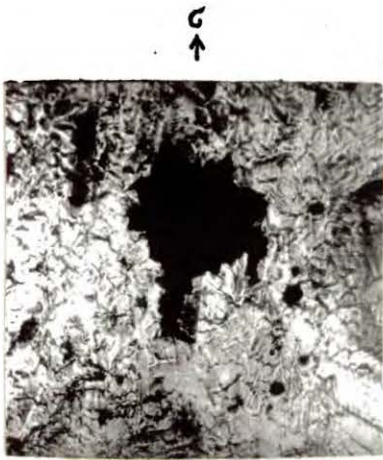


Fot. 29.
Pow. 400 x.

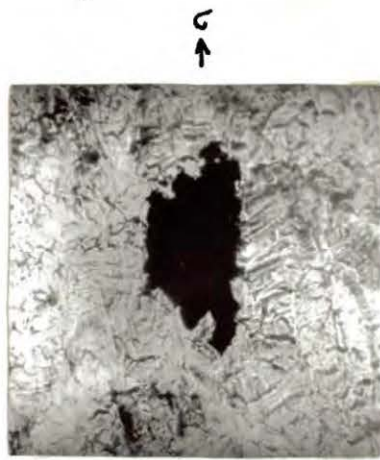


Fot. 30.
Pow. 400 x.

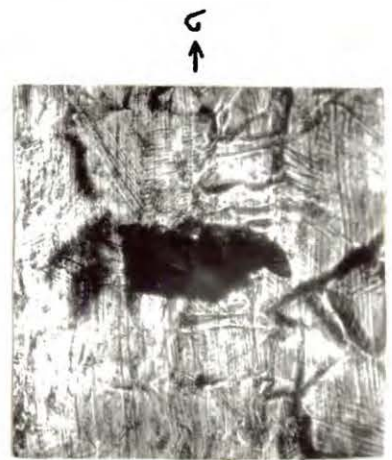
Fragmenty powierzchni próbek zerwanych w 5% roz-
tworze $MgCl_2$ w temperaturze $90^\circ C$ przy $\sigma = 64\% R_m$
i $E = -200\text{ mV}$ / $E - E_{kor} = 75\text{ mV}$ a $T_f = 87\text{ min}/$



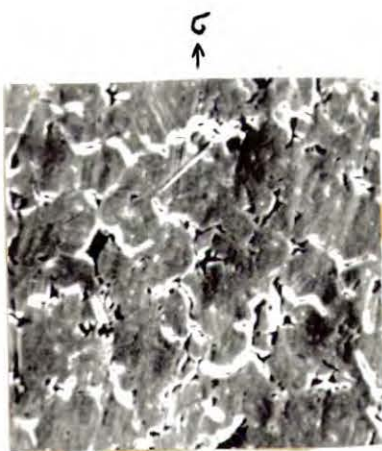
Fot. 31.
Pow. 400 x.



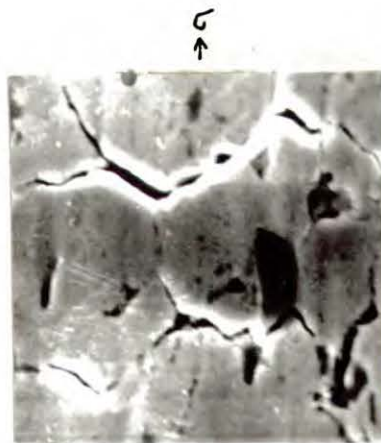
Fot. 32.
Pow. 400 x.



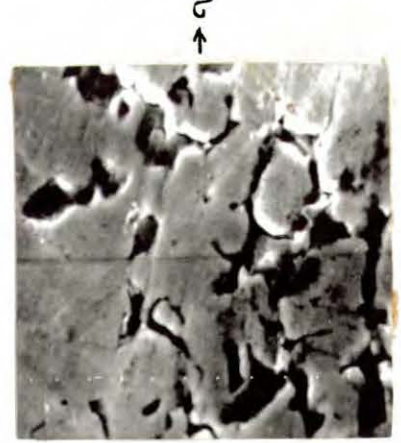
Fot. 33.
Pow. 400 x.



Fot. 34.
Pow. 500 x.



Fot. 35.
Pow. 1500 x.

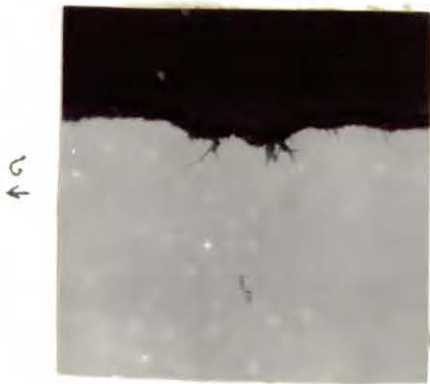


Fot. 36.
Pow. 1500 x.

Fotografie 34-36 wykonane zostały przy pomocy mikroskopu sca-
nning'owego

Przekroje zerwanych próbek, równoległe do osi przykładanych naprężeń w 5% roztworze MgCl_2 w temperaturze 90°C przy $\sigma = 64\% R_m$ i $E = -200 \text{ mV}$
/ $E - E_{\text{kor}} = 75 \text{ mV}$ a $T_f = 87 \text{ min}$ /

próbki nietrawione



Fot. 37.
Pow. 400 x.



Fot. 38.
Pow. 400 x.



Fot. 39.
Pow. 400 x.

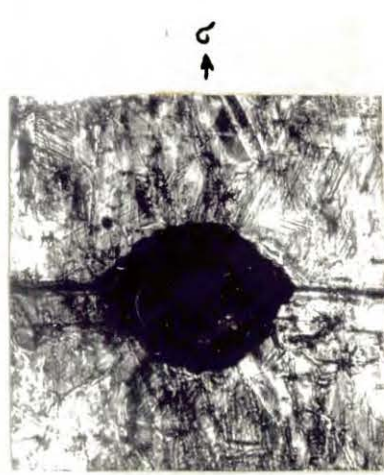
Fragmety powierzchni próbek zerwanych w 35% roz-
tworze $MgCl_2$ w temperaturze $40^{\circ}C$ przy $\sigma = 64\% R_m$
i $E = -350\text{ mV}$ / $E - E_{kor} = 18\text{ mV}$ a $T_f = 2803\text{ min/}$



Fot. 40.
Pow. 400 x.



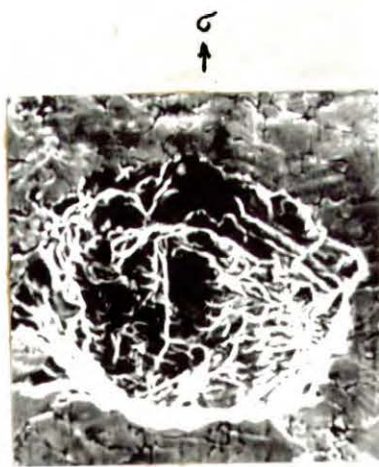
Fot. 41.
Pow. 400 x.



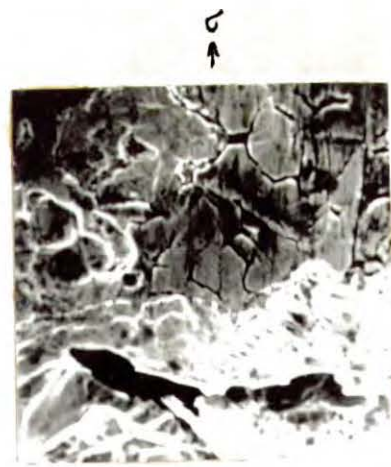
Fot. 42.
Pow. 400 x.



Fot. 43.
Pow. 500 x.



Fot. 44.
Pow. 500 x.

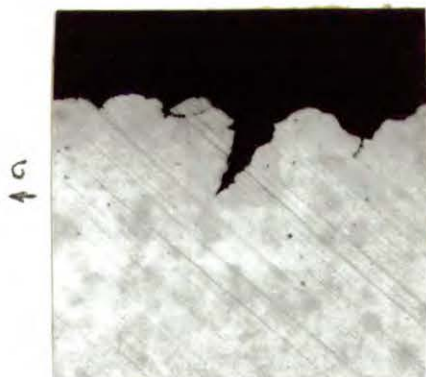


Fot. 45.
Pow. 500 x.

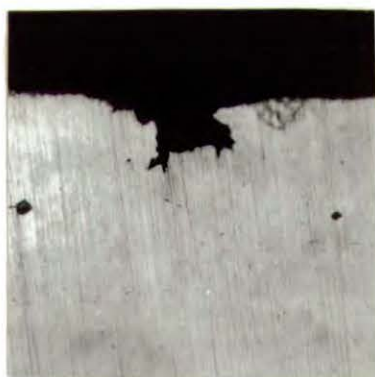
Fotografie 43-45 wykonane zostały przy pomocy mikroskopu sca-
nning'owego

Przekroje zerwanych próbek, równoległe do osi przykładanych naprężeń w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $40^{\circ}C$ przy $\sigma = 64\% R_m$ i $E = -350\text{ mV}$
 $/E - E_{kor} = 18\text{ mV}$ a $T_f = 2803\text{ min}/$

próbki nietrawione.



Fot. 46.
Pow. 400 x.



Fot. 47.
Pow. 400 x.



Fot. 48.
Pow. 400 x.

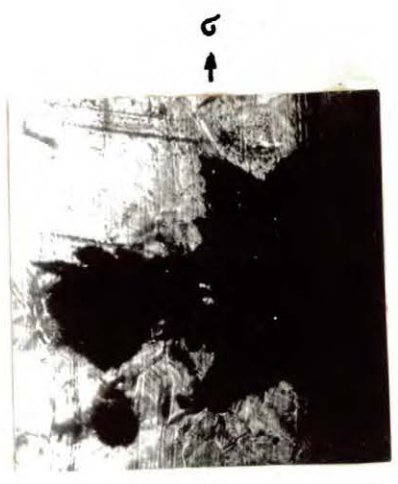
Fragmety powierzchni próbek zerwanych w 35% roz-
tworze $MgCl_2$ w temperaturze $60^{\circ}C$ przy $\sigma = 64\% R_m$
i $E = -350\text{ mV}$ / $E - E_{kor} = 22\text{ mV}$ a $T_f = 483\text{ min}/$



Fot. 49.
Pow. 400 x.



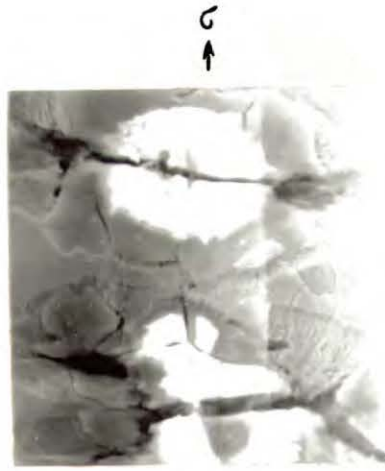
Fot. 50.
Pow. 400 x.



Fot. 51.
Pow. 400 x.



Fot. 52.
Pow. 300 x.



Fot. 53.
Pow. 400 x.

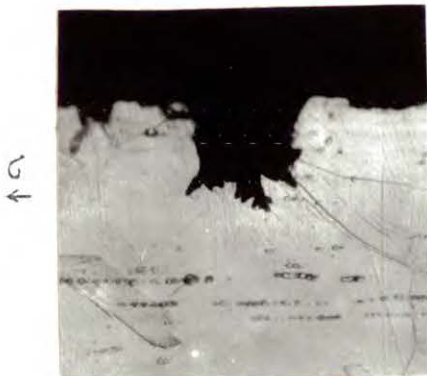


Fot. 54.
Pow. 500 x.

Fotografie 52-54 wykonane zostały przy pomocy mikroskopu sca-
nning'owego

Przekroje zerwanych próbek, równoległe do osi przykładanych naprężeń w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $60^{\circ}C$ przy $\sigma = 64\% R_m$ i $E = -350$ mV
/ $E - E_{kor} = 22$ mV a $T_f = 483$ min/

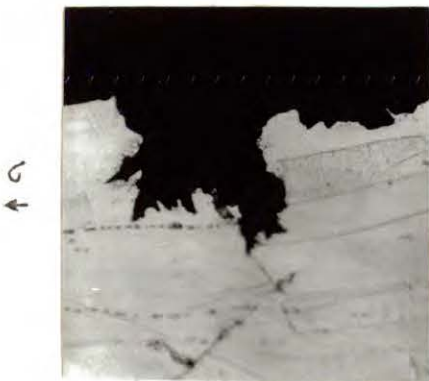
próbki trawione elektrolitycznie w 10% roztworze kwasu szczawiowego



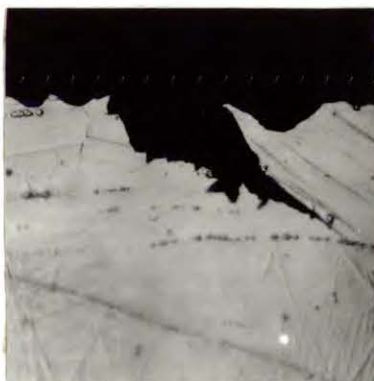
Fot. 55.
Pow. 400 x.



Fot. 56.
Pow. 400 x.



Fot. 57.
Pow. 400 x.



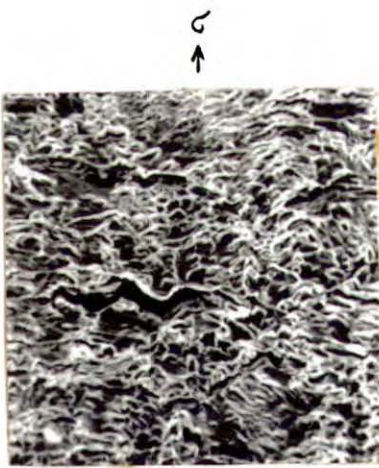
Fot. 58.
Pow. 400 x.



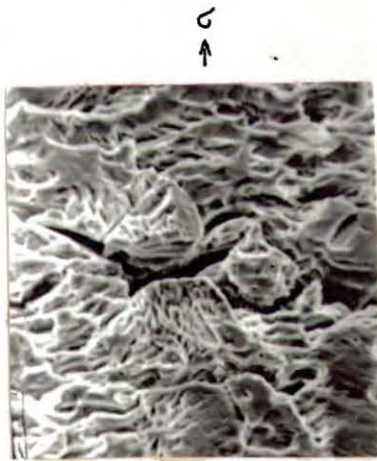
Fot. 59.
Pow. 400 x.

Fragmenty powierzchni próbek zerwanych w 35% roztworze MgCl_2 w temperaturze 90°C przy $\sigma = 64\% R_m$ i $E = -360 \text{ mV}$ / $E - E_{\text{kor}} = 20 \text{ mV}$ a $T_f = 72 \text{ min}$ /

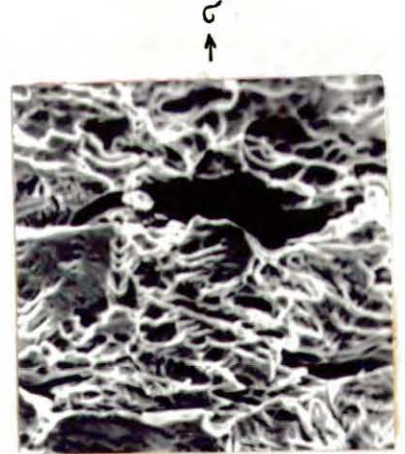
fotografie wykonane przy pomocy
mikroskopu scanning'owego



Fot. 60.
Pow. 200 x.



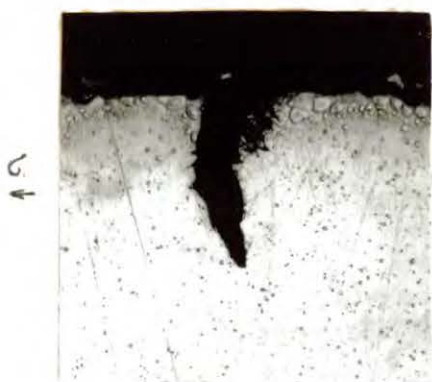
Fot. 61.
Pow. 500 x.



Fot. 62.
Pow. 500 x.

Przekroje zerwanych próbek, równoległe do osi przykładanych naprężeń w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $90^{\circ}C$ przy $\sigma = 64\% R_m$ i $E = -360\text{ mV}$
/E - $E_{kor} = 20\text{ mV}$ a $T_f = 72\text{ min}$ /

próbki nietrawione



Fot. 63.

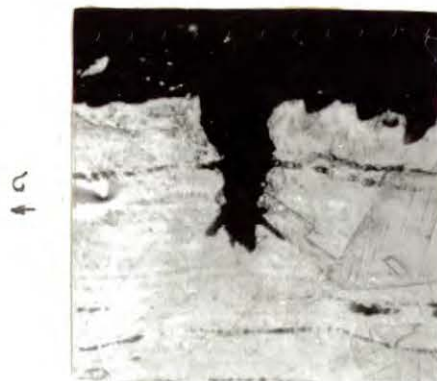
Pow. 400 x.



Fot. 64.

Pow. 400 x.

próbki trawione elektrolitycznie
w 10% roztworze kwasu szczawowego



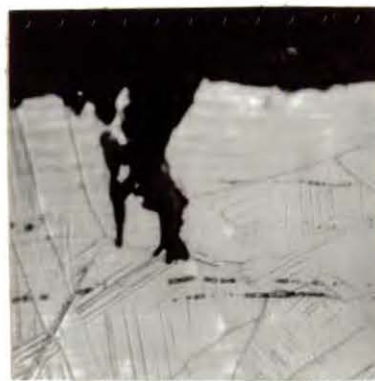
Fot. 65.

Pow. 400 x.



Fot. 66.

Pow. 400 x.

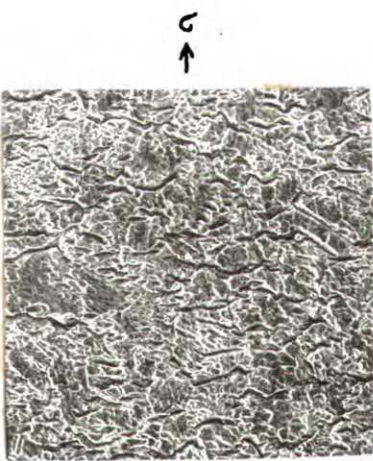


Fot. 67.

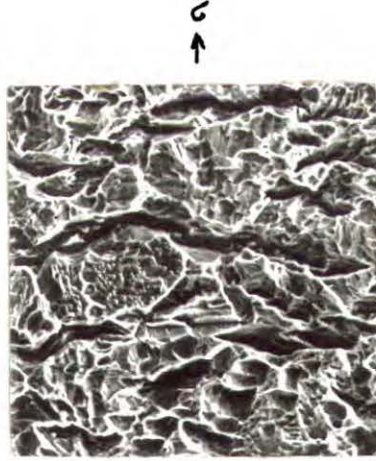
Pow. 400 x.

Fragmenty powierzchni próbek zerwanych w 35% roztworze MgCl_2 w temperaturze 90°C przy $\sigma = 64\% R_m$ i $E = -325 \text{ mV}$ / $E - E_{\text{kor}} = 55 \text{ mV}$ a $T_f = 29 \text{ min}$ /

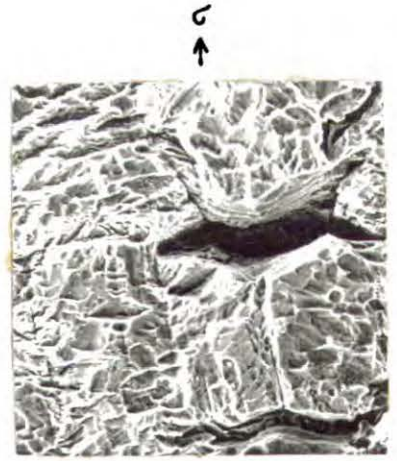
fotografie wykonane przy pomocy
mikroskopu scanning'owego



Fot. 68.
Pow. 150 x.



Fot. 69.
Pow. 500 x.



Fot. 70.
Pow. 500 x.

Przekroje zerwanych próbek, równoległe do osi przykładanych naprężeń w 35% roztworze $MgCl_2$ w temperaturze $90^{\circ}C$ przy $\sigma = 64\% R_m$ i $E = -325\text{ mV}$
/ $E - E_{kor} = 55\text{ mV}$ a $T_f = 29\text{ min}/$

próbki nietrawione



Fot. 71.
Pow. 400 x.

Fot. 72.
Pow. 400 x.

Fot. 73.
Pow. 400 x.

próbki trawione elektrolitycznie
w 10% roztworze kwasu szczawiowego



Fot. 74.
Pow. 400 x.

Fot. 75.
Pow. 400 x.

Fot. 76.
Pow. 400 x.



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.157/77



7000000011982