

На правах рукопису

Ч У М А Л О
Галина Василівна

ВИЗНАЧЕННЯ СХИЛЬНОСТІ ДО КОРОЗИЙНОГО
РОЗТРІСКУВАННЯ АУСТЕНІТНИХ
І АУСТЕНІТНО-ФЕРИТНИХ СТАЛЕЙ ТА СПЛАВІВ,
ЛЕГОВАНИХ НІКЕЛЕМ

05.02.01 — матеріалознавство в машинобудуванні
(промисловість)

05.17.14 — хімічний опір матеріалів та захист від корозії

А в т о р е ф е р а т

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

АВ 31.715

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00756318 (U)

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Фізико-механічному інституті ім.Г.В.Карпенка НАН України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Шелехов Ростислав Кузьмич

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Ратич Любомир Володимирович
кандидат технічних наук, доцент
Кукляк Микола Лук'янович

Провідна організація: УкрНДІспецсталь, м.Запоріжжя

Захист відбудеться "15" лютого 1995 р.
о 15⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради
Д 016.42.01 при Фізико-механічному інституті ім.Г.В.Карпенка
НАН України (290601, Львів, МСП, вул.Наукова, 5).

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка НАН України (290601, м.Львів, МСП, вул. Наукова, 5).

Автореферат розіслано "11" січня 1995 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради, доктор технічних
наук, професор

Никифорчин Г.М.

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. На сучасному рівні розвитку промисловості гостро стоїть питання збільшення питомої потужності обладнання, що працює в жорстких умовах експлуатації, підвищення вимог до його якості та надійності при одночасному зниженні металоємності. Це зумовлює необхідність використання нових конструкційних матеріалів з високою корозійно-механічною стійкістю і задовільною технологічністю.

Гострий дефіцит нікелю змушує обмежити застосування сталей, легованих нікелем, в тому числі й основного конструкційного корозійно-стійкого матеріалу - сталі типу 18-10. Крім цього, дана сталь, не дивлячись на високі антикорозійні властивості, зазнає корозійного розтріскування (КР) в багатьох агресивних середовищах, а також пітингової і міжкристалітної корозії (МКК). Тому проводяться численні дослідження, спрямовані на розробку нових корозійно-стійких матеріалів та сплавів і визначення сфер раціонального їх застосування замість сталі типу 18-10. Можна вже визначити основні напрямки цих досліджень: заміна хромонікелевих аустенітних сталей хромо-марганцевонікелевими або хромомарганцевими; розробка двофазних або феритних корозійно-стійких сталей, які в деяких середовищах значно стійкіші від аустенітних; спроби для литва використовувати чавуни аустенітного класу з нікелем.

З самого початку розробок перелічених матеріалів практично не визначались області їх раціонального використання. Тому в ряді випадків, часом навіть у слабоагресивних середовищах, вироби з освоєних промисловістю матеріалів зазнавали корозійно-механічних руйнувань, перш за все КР.

Мета роботи - визначити області доцільного застосування нових, легованих нікелем, деформованих аустенітних і литих корозійно-стійких сталей аустенітно-феритного класу та аустенітних чавунів у найбільш поширених технологічних середовищах, враховуючи при цьому сучасну тенденцію розробки та освоєння виробництва малонікелевих деформованих і литих матеріалів, легованих нікелем; дослідити роль нікелю при зародженні тріщин КР в цих матеріалах.

Для досягнення мети були поставлені наступні задачі:

1. Оцінити схильність до КР малонікелевих аустенітних сталей 06X18Г9N5AB, 06X17Г19N3AB та безнікелевої сталі 07X13AG20 у порівнянні зі сталлю типу 18-10 та вивчити особ-

ливості електрохімічних процесів при зародженні в них корозійних тріщин.

2. Дослідити схильність до КР однорідних та різнорідних зварних з'єднань сталі 06X18Г9Н5АВ, виконаних різними видами зварки; розробити на основі отриманих результатів технологічні методи захисту зварних з'єднань "корозійно-стійка сталь-вуглецева сталь".

3. Дослідити схильність до КР нових аустенітних чавунів у низці технологічних середовищ з метою визначення доцільності застосування цих матеріалів.

4. Вивчити корозійну поведінку та схильність до КР нових литих аустенітно-феритних сталей та оцінити можливість їх використання у деяких технологічних середовищах.

5. Встановити роль легуючих елементів, перш за все нікелю, в процесі зародження корозійних тріщин в досліджуваних матеріалах.

Наукова новизна роботи. Досліджена схильність до КР мало-нікелевих аустенітних сталей; на основі експериментальних вимірювань вперше побудована діаграма φ - рН в діапазоні рН від 1 до 15 і наявності хлорид-іонів та визначені зони стабільної і нестабільної пасивності, загальної корозії та імунітету до неї для сталі 06X18Г9Н5АВ.

Вперше встановлено, що при реалізації активно-пасивного переходу, необхідного для ініціювання КР хромонікельмарганцевих сталей в середовищах з високим рН поряд з селективним розчиненням нікелю, відбувається селективне розчинення марганцю, що фіксується появою на поляризаційних кривих третього марганцевого піку.

Показано, що зародження тріщин в економічно легированих сталях аустенітного класу в хлоридних середовищах зумовлене переходом від стабільної пасивності до активно-пасивного стану, коли на активованих розтягуючими напруженнями ділянках реалізується робота електроду $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CrCl}_2^+(\text{CrCl}^{2+})$.

Вперше проаналізована корозійна поведінка та визначена схильність до КР однорідних та різнорідних зварних з'єднань сталі 06X18Г9Н5АВ в киплячих хлоридних, лужних та сірководневих середовищах.

Рекомендовано способи зварювання хромомарганцево-нікелевої сталі з хромонікелевими типу 18-10, які забезпечують необхідну корозійну стійкість та неохильність до КР.

Досліджена можливість заміни сталі 12X18H10T маловуглецевою, яка полягає в нанесенні на вуглецеву сталь поверхневих металевих покриттів з метою зменшення різниці потенціалів зварних з'єднань "корозійно-стійка - вуглецева сталь".

Вперше встановлена висока схильність до КР аустенітного чавуну, легованого нікелем. Показано, що в лужних розчинах основною причиною зародження та росту корозійних тріщин в чавуні, як і у досліджених сталях, служать локальні анодні процеси - іонізація заліза та нікелю в умовах активно-пасивного переходу. Однак, досліджені чавуни, на відміну від сталей, проявляють невисоку схильність до водневого окрихнення (при сульфідному розтріскуванні).

Вперше вивчена чутливість до КР нових литих аустенітно-феритних сталей та дане пояснення процесу їх руйнування.

Показано, що роль нікелю в процесі зародження корозійних тріщин в досліджуваних матеріалах полягає в інтенсифікації локальних анодних процесів при реалізації активно-пасивного стану системи.

Практична цінність роботи. Визначено області перспективного застосування малонікелевих аустенітних та аустенітно-феритних корозійно-стійких сталей нових розробок.

Рекомендовано режим зварювання та термічної обробки зварних з'єднань сталі 06X18Г9Н5АБ, в тому числі різнорідних (зі сталлю типу 18-10), що забезпечують їх стійкість до КР. Розроблена принципова технологія захисту різнорідних зварних з'єднань "вуглецева сталь - корозійно-стійка сталь".

Встановлено, що недоцільно виготовляти литу арматуру та інші вироби з аустенітного чавуну, легованого нікелем, оскільки він зазнає КР у ряді середовищ, в тому числі в гарячій водопровідній воді. Тому було припинено виготовлення виробів з цього матеріалу у промисловому масштабі, чим відвернено можливість пошкодження систем водопостачання на судах та інших об'єктах.

Результати досліджень використано ЦНДІКМ "Прометей" (м.С.-Петербург) та філією ЦНДІКМ "Прометей" (м.Н.Новгород) для вдосконалення хімічного складу нових сталей і сплавів.

На захист вносяться:

- результати досліджень схильності до КР аустенітних економнолегованих нікелем та безнікелевої сталей;
- методи зварювання і термообробки зварних з'єднань сталі

06X18Г9Н5АВ, що забезпечують їх корозійну стійкість та нечутливість до КР:

- метод заміни корпусу арматури з корозійно-стійкої сталі на маловуглецеву з відповідним поверхневим захистом;
- особливості корозійної поведінки нових литих аустенітно-феритних сталей та аустенітних чавунів;
- отримані експериментальні дані по механізму зародження корозійних тріщин у досліджуваних матеріалах;
- рекомендації щодо сфер застосування сталей з малим вмістом нікелю.

Особистий внесок автора становить: повністю самостійне виконання корозійних, корозійно-механічних, електрохімічних та металографічних досліджень; обробка, аналіз та узагальнення результатів досліджень, видача рекомендацій щодо сфер застосування досліджуваних сталей; активна участь в проведенні фрактографічних досліджень, рентгеноспектрального аналізу. Достовірність результатів підтверджується комплексними дослідженнями з використанням сучасних методів і обладнання та практичним узгодженням отриманих результатів.

Публікації та апробація роботи. За матеріалами дисертації опубліковано 15 робіт. Найбільш суттєві результати доповідались на XI, XIII конференціях молодих вчених ФМІ НАН України (жовтень 1983, листопад 1987, м. Львів), науково-технічній конференції "Теорія корозії та її інгібування - 84" (жовтень 1984, м. Чернігів), II конф. молодих вчених і спеціалістів "Проблеми підвищення якості матеріалів, приладів та обладнання" (жовтень 1986, м. Львів), V респ. конф. "Корозія металів під напруженням та методи захисту" (жовтень 1989, м. Львів), міжнародній конференції-виставці "Проблеми корозії та проти-корозійного захисту конструкційних матеріалів". Корозія-94 (жовтень 1994, м. Львів).

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається із вступу, шести розділів, загальних висновків, бібліографічного списку літератури із 210 найменувань, містить 199 сторінок, включаючи 72 рисунки, 22 таблиці.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У передмові обгрунтовано актуальність вибраної теми, сформульовані основні положення, які вносяться на захист.

В першому розділі проаналізовано літературні дані стосовно особливостей КР аустенітних та двофазних корозійно-стій-

ких сталей в технологічних середовищах. Відзначається, що висунуто ряд гіпотез щодо механізму КР, однак кожна з них окремо не може пояснити специфіку всіх випадків цього руйнування металічних матеріалів. Вказано на обмежену кількість досліджень, присвячених КР економнолегованих аустенітних сталей та сталей аустенітно-феритного класу. Визначена мета роботи і намічені задачі досліджень.

В другому розділі наведено дані про матеріали, зразки, експериментальні середовища, описано обладнання і методи проведення досліджень.

Досліджували три групи матеріалів. До першої групи увійшли економнолеговані сталі аустенітного класу 06X18Г9Н5АВ, 06X17Г19Н3АВ, 07X13АГ20, а для порівняння – основна конструкційна корозійно-стійка сталь типу 18-10. Сюди включено також однорідні та різнорідні зварні з'єднання хромомарганцевонікелевої сталі 06X18Г9Н5АВ.

В другу групу матеріалів увійшли аустенітні чавуни (МКС та ЧН9Г6Д2), леговані нікелем.

До третьої групи матеріалів віднесено литі аустенітно-феритні сталі типу 02X24Н7М3Ю, 10X22Н5М3, 06X22Н7АМ3Д, 04X25Н7АМ3, 03X23Н7М4.

Як випробувальні вибрані середовища, що найбільш поширені в промисловості та природі і рекомендовані для лабораторних досліджень: водопровідна вода (100°C); 3X-й розчин NaCl (100°C); стандартний розчин NACE (5X-й NaCl, 0,5X CH₃COOH, H₂O, насичення H₂S до концентрації 3000 мг/л, 25°C); 42X-й і 30X-ний розчини MgCl₂ (154 і 132°C); 30X-ний розчин NaOH (105°C).

Схильність до КР визначали на зразках з діаметром робочої частини 3,5 і 5 мм. Експерименти при підвищених параметрах середовищ виконані на трубчастих зразках з внутрішнім діаметром 18 мм, заповнених розчином на 3/4 об'єму. Чутливість до КР за критерієм K_{Jsc} (K_{sc}) оцінювали на балочних зразках з попередньо наведеною втомною тріщиною.

Електрохімічні дослідження проведено на зразках діаметром 10 мм і довжиною робочої частини 20 мм з використанням потенціостату П 5827М, іонометру універсального ЗВ-74. Електрод порівняння – хлорсрібний, допоміжний – платинова сітка. Фрактографічні дослідження виконані на просвічувчих електронних мікроскопах ЗВМ-100 К і "Tesla BS 250", мікροструктурні – на

оптичних мікроскопах "Неофот" і МИМ-8. Розподіл і локальну концентрацію елементів у досліджуваних сталях, сплавах та зварних з'єднаннях визначали за допомогою рентгеноспектрального мікроаналізатора "Самебах-МВХ".

В третьому розділі викладено результати досліджень корозійної поведінки та схильності до КР аустенітних сталей 06X18Г9Н5АВ, 06X17Г19Н3АВ та 07X13АГ20 в порівнянні зі сталями типу 18-10. В гарячих концентрованих розчинах лугу сталі 06X17Г19Н3АВ і 06X18Г9Н5АВ зазнають інтенсивної загальної корозії, причому перша не схильна до КР, а у другій зароджуються корозійні тріщини. Незначна катодна поляризація приводить до водневого окрихчення сталі як у лужному, так і хлоридних розчинах. Встановлено, що в області активно-пасивного переходу сталь 06X17Г19Н3АВ (з великим вмістом марганцю) проявляє схильність до лужного КР, причому діапазон критичних потенціалів для неї значно ширший, ніж для хромонікелевої сталі 18-10, що нами пояснюється інтенсифікацією міжзеренного розчинення за рахунок марганцю. Про це свідчить наявність на поляризаційній кривій марганцевого піку (-0,53 В) (рис.1, крива 3). Як і на хромонікелевих сталях, на сталі 06X17Г19Н3АВ проявляються залізний (-0,85 В) і залізнікелевий (-0,66 В) піки.

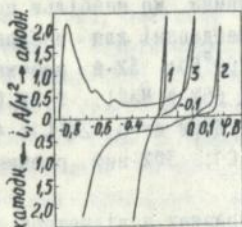


Рис.1. Поляризаційні криві сталі 06X17Г19Н3АВ (98°C): 1- 30%-ий розчин $MgCl_2$; 2 - 0,5%-ий розчин $NaCl$; 3 - 30%-ий розчин $NaOH$.

Встановлено, що всі сталі чутливі до КР в концентрованих розчинах хлоридів, оскільки їх потенціали корозії встановлюються в діапазоні потенціалів захисту та пітингоутворення, ділянках, де реалізується робота електроду $Cr_2O_3/CrCl_2^+$. Найменший опір КР у безнікелевої сталі 07X13АГ20. В морській воді всі сталі стійкі до загальної корозії і КР, однак зі зниженням рН виникає небезпека щільної корозії та пітингоутворення.

На основі поляризаційних кривих $i - \varphi$, знятих в 0,5%-ному розчині $NaCl$ з рН від 2 до 15, побудовано діаграми $\varphi - pH$ з

метою встановлення області найбільш імовірної стабільної пасивації сталей 12X18H10T і 06X18Г9H5AB при температурі 98°С і при наявності локального депасиватора (хлорид-іона). Для сталі 06X18Г9H5AB порівняно зі сталлю 12X18H10T область стабільної пасивації в гарячому хлоридному розчині децю вужча. При визначенні застосування цієї сталі для конкретного виду обладнання слід проводити лабораторні випробування з обов'язковим неглибокою поляризацією в технологічному середовищі. Це дозволить врахувати негативні наслідки при можливому змищенні потенціалу в катодну чи анодну області при роботі обладнання зі сталі 06X18Г9H5AB.

За значеннями K_{SCC} , визначеними в 30%-ному розчині $MgCl_2$ сталь 06X17Г19H3AB значно поступається хромонікелевій сталі 08X18H10T і сталі 06X18Г9H5AB з меншим вмістом марганцю і більшим нікелю. Величини K_{SCC} - відповідно 15-18 $MPa \cdot \sqrt{m}$, 41 і 28 $MPa \cdot \sqrt{m}$. В деяких випадках при низьких K_{SCC} корозійні тріщини на сталі 06X17Г19H3AB розвивались не від вершини втомної тріщини, а безпосередньо з гладкої поверхні зразка.

Встановлено, що в сірководневих розчинах експлуатація хромомарганцевонікелевих і хромомарганцевої сталей недоцільна внаслідок чутливості їх до КР.

В четвертому розділі розглянуто мікроструктурні особливості, оцінено схильність до КР і характер поверхневих корозійних пошкоджень однорідних і різнорідних зварних з'єднань сталі 06X18Г9H5AB, виконаних аргонодуговою і ручною електродуговою зварками за загальноприйнятими технологіями (табл.1). Досліджено також технологічну можливість заміни корозійно-стійкої сталі 12X18H10T на маловуглецеву сталь при виготовленні арматури з відповідним поверхневим захистом.

В усіх випадках як однорідних, так і різнорідних зварних з'єднань, за винятком з'єднання "сталь 06X18Г9H5AB - стальЗ" локальним рентгеноспектральним аналізом не виявлено мікрозон з кількостями хрому нижче 12% по сусідству з різкими хромовими і титановими піками, що свідчило б про можливе виділення високохромистих карбідів або G -фази на міжзеренних границях і, відповідно, про схильність до гостролокалізованої корозії, у тому числі до МКК. В основному метали зварних з'єднань - сталях 06X18Г9H5AB і 12X18H10T розподіл хрому, нікелю, марганцю, титану і ніобію рівномірний, без будь-яких ознак сегрегації. І тільки в зоні термовпливу (ЗТВ) відмічаються титанові та

ніобієві піки, що свідчить про виділення карбідів або карбонітридів титану та ніобію.

Незалежно від технології зварювання і зварюваних матеріалів в пластинах, які випробовувались в киплячому хлоридному розчині виявляються вогнища КР, причому тріщини зароджувались в ЗТВ сталі 06Х18Г9Н5АБ і поширювались в основний метал.

Таблиця 1. Види досліджуваних зварних з'єднань

| № зварі з'єд. | Зварювані сталі | Спосіб зварки | Електрод, дріт, флюс |
|---------------|-------------------------|--------------------|----------------------|
| 1 | 06Х18Г9Н5АБ-06Х18Г9Н5АБ | ручна електродуг. | ЗА - 400/109 |
| 2 | 06Х18Г9Н5АБ-06Х18Г9Н5АБ | автоматична | Св-04Х19Н11М3 |
| | | аргонодугова | флюс АН-26 |
| 3 | 06Х18Г9Н5АБ - 12Х18Н10Т | ручна електродуг. | ЗА - 400/109 |
| 4 | 06Х18Г9Н5АБ - 12Х18Н10Т | ручна аргонодуг. | Св-04Х19Н11М3 |
| | | електродом, що | |
| | | не плавиться | |
| 5 | 06Х18Г9Н5АБ - Сталь 3 | ручна електродуг. | ЗА - 395/9 |
| 6 | 06Х18Г9Н5АБ - Сталь 3 | аргонодугова | Св-10Х16Н25АМ |
| 7 | 12Х18Н10Т - 12Х18Н10Т | автоматична арго- | Св-06Х19Н9Т |
| | | нодуг. електродом, | |
| | | що не плавиться | |
| 8 | 06Х18Г9Н5АБ - 12Х18Н10Т | автоматична | Св-04Х19Н11М3 |
| | | аргонодугова | флюс АН-26 |

Встановлено, що аустенітизація зразків - пластин усіх видів зварки при 1050°C (0,5 год.) з охолодженням у струмені повітря попереджувала їх схильність до КР в киплячому 30%-ному розчині MgCl₂.

В киплячому розчині NaOH, крім зварних з'єднань сталі 06Х18Г9Н5АБ зі сталлю 3, зразки не розтріскувались (табл.1). Відзначено лише незначне пошкодження сталі 06Х18Г9Н5АБ рівномірною загальною, а у деяких випадках - пітинговою корозією. КР вказаних різномірних з'єднань відбувається у високолегованому металі шва (електрод ЗА-395/9 і дріт Св-10Х16Н25ДМ) і часом в зоні сплавлення зі сталлю 06Х18Г9Н5АБ.

У наводнючому розчині NaSCN в зварних зразках при будь-

яких рівнях напружень зароджуються поверхневі корозійні тріщини і пітинги як в усіх зонах зварки, так і в основному металі.

З метою в'яснення технологічних можливостей заміни матеріалу корпусних виробів (наприклад, корпуси арматури, насосів, тощо) з корозійно-стійких деформованих або литих сталей на маловуглецеву сталь, застосовувачи комбіновані зварні з'єднання з відповідним поверхневим захистом, проробили це питання стосовно конкретного промислового виробу - вентиля С 21152-015.

Для експериментів були виготовлені зразки-імітатори у вигляді пластин розмірами 125x40x6 із ввареною в центрі циліндричною вставкою діаметром 10 мм з висвердленим отвором діаметром 5 мм, в яких співвідношення площ поверхонь наплавки та вуглецевої сталі таке, як і у стандартному виробі. Сідло виконане електродом для наплавлення вуглецевих та низьколегованих сталей марки ЦН-12М (13X16H8M5CSFG46). Для поверхневого покриття зразків були вибрані три види порошків: порошок типу ПТ-НА-01 з вмістом алюмінію 30%; порошок ПХ 20Н80 (19,0...22,0% Cr; 4,5...7,0% Al; 0,1% Mn; 0,1% Ca; 0,06% Si; 0,2% Fe; 0,1% C; порошок ПГ-10Н-1 (основа - Ni; 2,8...3,4% В; 0,6...1,0% С; 4,0...4,5% Si; 14,0...20,0% Cr; 4,0...4,5% Fe.

Високу ефективність у водопровідній воді, хлоридному і лужному середовищах звичайної та підвищеної температури показали порошкові покриття на основі нікелю марок ПХ 20Н80 та ПГ-10Н-01, дещо гірші захисні властивості покриття порошком ПТ-НА-01.

Розроблено технологічні рекомендації щодо виготовлення комбінованих корпусних виробів типу вентиля з вуглецевої сталі з елементами, наплавленими високолегованим сплавом і з застосуванням поверхневого покриття.

П'ятий розділ присвячений дослідженню корозійної та корозійно-механічної поведінки аустенітних чавунів нових розробок з метою визначення можливостей їх доцільного застосування.

Найбільшу схильність до КР чавун МКС (18% Ni) проявляє в киплячому лужному та хлоридному розчинах. При статичному навантаженні не вдалось встановити навіть умовного порогового напруження на базі 3000 годин.

Аустенітний чавун схильний до КР у киплячій водопровідній

воді та 3X-ному розчині морської солі (порогове напруження відповідно 170 і 150 МПа. В переважній більшості випадків корозійні тріщини зароджуються із зовнішньої поверхні, хоча виявлені і небагаточисленні замкнуті тріщини всередині матриці, що можна віднести за рахунок дії абсорбованого водню, який викликає утворення блістерингів.

Свідченням цього є підвищений вміст водню в металі зразків, зруйнованих як в киплячій воді, так і у інших розчинах, - до $35 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ металу (рис.2). Дуже висока його концентрація і у вихідному металі: від $4,5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ в матриці до $20 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ в графітних вклученнях (аналізи проведено на мас-спектральній установці з лазерним зондом "ЭХО-4М" конструкції ІЕЗ НАН України).

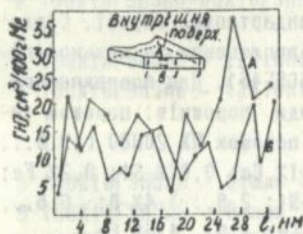


Рис.2. Розподіл залишкового водню у зразку з чавуну МКС, пошкодженого у водопровідній воді.

Можна лише припускати, що в даному випадку корозійні процеси супроводжувались інтенсивним наводненням сплаву, а мікронадриви біля графітних фаз зумовлені моли-

зованим воднем високого тиску.

Але в сірководневих середовищах, де водневе окрихчення сталей є основним фактором КР, руйнування зразків не відбувалось навіть при напруженнях, близьких до умовної межі текучості сплаву. При більш високих напруженнях на поверхні металу утворюється сітка тріщин, в основному міжзерних. В нафті, насиченій сірководнем, тобто в умовах, коли сульфідне розтріскування викликається виключно водневим окрихченням, чавун МКС не руйнувався на базі 1440 год. при напруженнях, які перевищували $\sigma_{0.2}$.

Однак, як вже сказано, в киплячій водопровідній воді без катодного наводнення чавун проявляє високу схильність до КР. Катодна поляризація, що підсилює наводнення сплаву, не знизила його стійкості при напруженні $\sigma = \sigma_{0.2}$. Можна припускати, що необхідною умовою для зародження корозійних тріщин під впливом середовищ, які викликають сильне наводнення металу, повинна бути наявність локального анодного розчинення. Це положення підтверджується результатами електрохімічних до-

сліджень (рис.3).

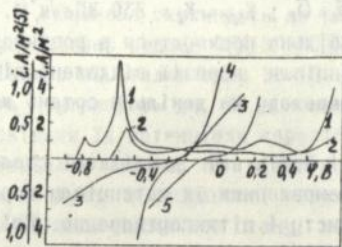


Рис.3. Поляризаційні криві чавуну МКС, зняті без перемішування (1,3-5) і при перемішуванні (2) середовищ: 1,2- після катодного активування при $\varphi = -1,0$ В протягом 10 хв, 30%-ний розчин NaOH (98°C); 3 - водопровідна вода (98°C); 4- 30%-ний розчин $MgCl_2$ (98°C);

5 - 20%-ний розчин H_2SO_4 + 5 мг/л As_2O_3 (25°C).

В лужному розчині іонізація нікелю (вихід у розчин іонів $HNiO_2^-$), а також заліза (вихід іонів $HFeO_2^-$) - це локальні реакції, відповідальні за активацію міжзеренних границь, на яких максимальні величини напружень, або проходить мікропластична деформація. На поляризаційних кривих, знятих на чавуні МКС в 30%-ному розчині NaOH, цим локальним анодним процесам відповідають два максимуми струму - при $-0,80$ В і $-0,60$ В (рис.3, крива 1). В зв'язку з високим вмістом в досліджуваному сплаві нікелю, струм 2-го (залізонікелевого) піку майже в 5 разів перевищує струм 1-го (залізного) піку. Потенціал корозії сплаву в цьому розчині ($-0,80$ В) відповідає зоні активності в районі 1-го піку.

Висока стійкість сплаву у сірководневому розчині зумовлена, очевидно, відсутністю умов для реалізації активно-пасивного переходу.

Зроблено висновок про недоцільність виготовлення литої арматури та інших виробів з аустенітного чавуну, що і реалізовано у суднобудуванні.

В шостому розділі приведені результати електрохімічних, металофізичних, металографічних досліджень та оцінки відносної схильності до КР п'яти литих двофазних корозійно-стійких сталей аустенітно-феритного класу.

Рентгеноспектральний аналіз показав, що розподіл елементів в цих сталях досить рівномірний, практично відсутні виділення вторинних фаз.

Встановлено, що литі аустенітно-феритні сталі найбільш стійкі проти КР в лужних розчинах. Так, для литої аустенітно-феритної сталі 03Х23Н7М4 порогові напруження і тріщиностій-

кість, визначені в 30%-ному розчині NaOH, практично співпадають з визначеними на повітрі ($\sigma_0 = \sigma_T$; $K_{scf} = K_c = 230 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}^2}$).

Аустенітно-феритні сталі стабільно пасивуються в розчинах з високим значенням рН, а потенціали корозії віддалені від потенціалів активно-пасивного переходу на декілька сотень мілівольт.

В гарячому 30%-ному розчині MgCl_2 всі досліджені сталі схильні до КР, що зумовлено встановленням їх потенціалу корозії в діапазоні потенціалів захисту і пітингоутворення. Слід відзначити, що для сталі 04Х25Н7АМЗ чутливість до КР в гарячому концентрованому розчині хлоридів виявляється лише при пластичній деформації металу, коли напруження перевищують 500 МПа. В морській воді застережень щодо застосування цих литих аустенітно-феритних сталей немає, оскільки вони поряд з високою корозійною стійкістю не схильні до КР (рис.4, кр.2). Проте вони дуже чутливі до водневого окрихчення: в сірководневому розчині при статичному навантаженні практично не визначаються порогові напруження при 2-місячній експозиції зразків (рис.4, кр.3). Це необхідно враховувати при спробі їх використання, наприклад, в глибинних шарах Чорного моря.

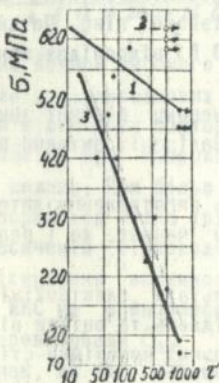


Рис.4. Довготривала корозійна міцність сталі 04Х25Н7АМЗ в 30%-ному розчині MgCl_2 (1); водопровідній воді, 3%-ному розчині NaCl і 30%-ному розчині NaOH (2); розчині NACE (3).

Отже, двофазні аустенітно-феритні мартенситні сталі можуть розглядатись як перспективний конструкційний матеріал для виробів, що експлуатуються в напруженому стані в середовищах з високим значенням рН. В інших випадках слід враховувати можливість підвищення концентрації хлоридів в певних зонах (щілинах, застійних зонах при випаровуванні розчину на локальних ділянках поверхонь і т.п.), що повинно накладати суттєве обмеження на рівень робочих напружень.

В розчинах, що викликають інтенсивне наводнення сталей, виключається можливість їх експлуатації.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Оцінена схильність до КР малонікелевих та безнікелевої аустенітних сталей 06X18Г9Н5АБ, 06X17Г19Н3АБ та 07X13АГ20 порівняно зі сталлю типу 18-10. Встановлено: всі сталі проявляють чутливість до КР в концентрованих хлоридних розчинах, оскільки їх потенціали корозії встановлюються в діапазоні потенціалів захисту та пітингоутворення. Пробій пасивної плівки наступає в результаті переходу від стабільної пасивності до активно-пасивного стану, коли на активованих розтягуючими напруженнями ділянках реалізується робота електроду $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CrCl}_2^+$ (або при більш низьких температурах, CrCl_2^+); в концентрованому розчині хлоридів найменший опір КР показала безнікелева сталь 07X13АГ20.

Схильність до КР даних сталей в розчинах з високим рН проявляється в широкому діапазоні потенціалів ($-0,85 \dots 0,50$ В), коли за рахунок селективного розчинення Ni та Mn (і Fe) на міжзеренних границях на сталях у напруженому стані реалізується активно-пасивний перехід.

Експлуатація сталей 06X18Г9Н5АБ і 07X13АГ20 в сірководневих розчинах небезпечна внаслідок їх високої чутливості до КР – порогові напруження для сталей 12X18Н10Т, 06X18Г9Н5АБ і 07X13АГ20 складають 475, 265 і 80 МПа, відповідно.

2. В розчинах низьких концентрацій як лужних, так і хлоридних досліджувані сталі не схильні до КР і можливість їх застосування визначається швидкістю загальної або пітингової корозії. Отже, малонікелеві та безнікелеві сталі мають обмежену перспективу промислового використання.

3. Вперше досліджена корозійна поведінка однорідних та різнорідних зварних з'єднань сталі 06X18Г9Н5АБ в киплячих хлоридних, лужних та сірководневих розчинах. Показано, що аустенітизація зварних зразків-пластин при 1050°C (0,5 год) з охолодженням на повітрі запобігає КР в киплячому 30%-ному розчині MgCl_2 , що пояснюється зниженням залишкових післязварувальних напружень; в киплячому розчині NaOH зразки також не схильні до КР, за винятком зварного з'єднання сталі 06X18Г9Н5АБ зі сталлю 3. В наводненому розчині H_2SO_4 в зварних зразках при будь-яких рівнях напружень зароджуються поверхневі корозійні тріщини і пітинги в усіх зонах і основному металі.

4. Для виготовлення зварних виробів, які працюють під

дією слабоагресивних середовищ, рекомендовано хромомаганцевонікелеву деформовану сталь 06X18Г9Н5АВ при умові зварювання та термічної обробки виробів з неї за оптимальними режимами. Це стосується і зварних виробів з різнорідних сталей.

5. Запропоновано метод заміни корпусу арматури корозійно-стійких сталей на маловуглецеву, який полягає в нанесенні на вуглецеву сталь металевих покриттів з метою зменшення різниці потенціалів зварних з'єднань "корозійно-стійка сталь - вуглецева сталь".

6. Вперше досліджено високолеговані аустенітні чавуни на схильність до КР. Показано, що основними факторами, які зумовляють зародження корозійних тріщин в чавуні МКС під дією середовищ, що викликають навіть глибоке наводнення металу є локальні анодні процеси - іонізація заліза та нікелю в умовах активно-пасивного переходу. Встановлено, що недоцільно виготовляти литу арматуру та інші вироби з аустенітного чавуну МКС, оскільки він зазнає КР в хлоридних, лужних та інших середовищах, в тому числі і в гарячій водопровідній воді. Рекомендація реалізована у суднобудуванні.

7. Вперше показано, що литі двофазні малонікелеві сталі, які раніше не досліджувались, - перспективний матеріал для виготовлення виробів, які експлуатуються в напруженому стані в середовищах з високим рН, в тому числі гарячих. Рекомендовано їх застосування для виготовлення литих виробів (фітинги, арматура, тощо) в суднобудуванні та хімічному виробництві замість аустенітних хромомаганцевонікелевих сталей. В хлоридних та сірководневих розчинах використання двофазних литих сталей недоцільне внаслідок високої чутливості їх до КР.

8. Показано, що роль нікелю в процесі зародження корозійних тріщин в досліджуваних матеріалах полягає в інтенсифікації локальних анодних процесів при реалізації активно-пасивного стану системи метал-середовище.

Чітке виділення на поляризаційних кривих у лужних розчинах з рН 14...15 без та в присутності хлорид-іонів другого та третього максимумів (при $-0,65$ В та $-0,55$ В) свідчить про анодні процеси селективного розчинення нікелю в хромомаганцевонікелевих, та нікелю і марганцю в хромомаганцевонікелевих сталях.

За матеріалами дисертації опубліковано 15 робіт, основні з них:

1. Коррозионное поведение аустенитных хромомарганцевоникелевой и хромомарганцевой сталей 06X18Г9Н5АБ и 07X13АГ20 / Г.В.Феник (Чумало), В.Н.Павлов, И.И.Василенко, Р.К.Мелехов, В.П.Логинов // ФХММ.- 1986.-N 6.-с.46-51.

2. Чумало Г.В., Гирный С.И. Сульфидное растрескивание аустенитных хромомарганцевоникелевой и хромомарганцевой сталей// ФХММ.- 1988.-N 3.-с.113-115.

3. Коррозионное растрескивание железоуглеродистого сплава легированного никелем / Г.В.Чумало, Р.К.Мелехов, О.Д.Смиян, В.Л.Тоцкий// ФХММ.-1989.-N 3.-с.33-38.

4. Коррозионное растрескивание и межкристаллитная коррозия хромомарганцевоникелевых аустенитных сталей / Г.В.Чумало, Р.К.Мелехов, П.Н.Федякин, М.В.Коваль // ФХММ.- 1989.-N 6.-с.57-60.

5. Дослідження технологічних можливостей заміни корпусу вентилів з нержавіючої сталі на маловуглецеву сталь/ Л.М.Карвацький, Р.К.Мелехов, Г.В.Чумало, В.В.Швец // ФХММ.-1991.-N 6.-с.89-93.

6. Определение стойкости против коррозионного растрескивания литых ферритно-аустенитных сталей / Ю.И.Роматовский, Б.И.Вороненко, Г.В.Чумало, Р.К.Мелехов // ФХММ.-1992.-N 1.-с.99-105.

7. Коррозионное растрескивание литой двуфазной стали 03X23H7M4 / Ю.И.Роматовский, Б.И.Вороненко, Р.К.Мелехов, Г.В.Чумало // ФХММ.- 1993.-N 1.-с.53-58.

8. Коррозионное поведение сварных соединений аустенитной стали 06X18Г9Н5АБ / Р.К.Мелехов, Г.В.Чумало, В.Н.Павлов, А.В.Шрчак // ФХММ.-1993.-N 1.-с7-15.

Чумало Г.В. Определение склонности к коррозионному растрескиванию аустенитных и аустенитно-ферритных сталей и сплавов, легированных никелем.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям: - 05.02.01 - материаловедение в машиностроении (промышленность); 05.17.14 - химическое сопротивление материалов и защита от коррозии (рукопись).

Физико-механический ин-т НАН Украины, Львов, 1994.

В диссертации представлены результаты исследований на склонность к коррозионному растрескиванию аустенитных сталей с пониженным содержанием Ni и их сварных соединений, аусте

нитних чугунов, а также новых малоникелевых аустенитно-ферритных сталей с целью определения областей их практического применения.

Установлено, что литые аустенитно-ферритные стали - перспективные материалы для изготовления оборудования, работающего под воздействием горячих щелочных сред. Они устойчивы к коррозионному растрескиванию также в морской воде и других средах невысокой коррозионной агрессивности. Предложены рекомендации по рациональному применению аустенитных сталей с низким содержанием никеля и их сварных соединений.

Chumalo G.V. Determination of the tendency to Stress Corrosion Cracking of Ni-Alloyed Austenitic Steels and Austenitic-Ferritic Steels and Alloys.

Thesis for A Candidate's Degree (Engineering) in Specialities: 05.02.01 - materials science in mechanical engineering (industry), 05.17.14 - chemical resistance of materials and corrosion protection (manuscript).

Physico-Mechanical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, 1994.

The investigation results on the tendency of austenitic steels with lower content of Ni and their welded joints, austenitic cast irons and new austenitic-ferritic steels with lower content of Ni to stress corrosion cracking are presented in the thesis with the purpose to define the fields of practical application of these materials.

It was stated that the cast austenitic-ferritic steels are promising materials for equipment working under the action of hot concentrated caustic solutions. These steels are resistant to stress corrosion cracking in sea water and other environments with low corrosion activity too. Recommendations on rational application of austenitic steels with low Nickel-content and their welded joints are proposed.

Ключові слова: хромомарганцевонікелеві сталі, малонікелеві сталі, аустенітно-феритні сталі, аустенітні чавуни, корозійне розтріскування, електродний потенціал, пороговий коефіцієнт інтенсивності напружень, порогове напруження.

Цуш

Підписано до друку 22.12.94. Формат 60x84/16.
Обсяг 1 друк. лист. Зам. 821. Тир. 100. Безплатно.
Друкарня УАД. Львів. Личаківська 3.

Безплатно

AB 31.715