

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ
ПО СОДЕРЖАНИЮ α – ФАЗЫ В ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЯХ
АУСТЕНИТНОГО КЛАССА**

Г. В. Снежной*, к. ф-м. н., доц., **В. Г. Мищенко****, д. т. н., проф.,
В. Л. Снежной**, к. ф-м. н., доц.

** Запорожский национальный технический университет,*

*** Запорожский национальный университет*

Большинство опубликованных в последнее время работ, посвящены изучению влияния углерода, вредных примесей, химического состава, а также микролегирования редкоземельными металлами на коррозионную стойкость аустенитных хромоникелевых сталей [1...7]. Значительным количеством проведенных исследований установлена роль структурной неоднородности [8...11], карбидных фаз в процессе межкристаллитной коррозии [2, 12...15], влияния α -фазы на коррозионные свойства стали [2, 14...19].

И все же вопросы влияния α -фазы (δ -феррит или α' - мартенсит деформации) на коррозионную стойкость стали изучены недостаточно и имеются разногласия, что отмечено в работе [14]. Так авторы работы [18] утверждают, что процесс межкристаллитной коррозии в стали 10X18N9T ускоряется и переходит в автокаталический режим при появлении α' -фазы. В работе [19] – отсутствие α' -фазы в аустенитной стали после деформации совпадает с потерей склонности к коррозионному растрескиванию. Результатами работы [18] установлено, что с ростом степени вытяжки образцов аустенитной стали а, значит с увеличением количества α -фазы, стойкость против коррозионного растрескивания возрастает. Таким образом, поведение в агрессивных средах аустенитных сталей изучено недостаточно, не установлена причина влияния α –фазы на коррозионную стойкость.

Целью настоящего исследования явилось изучение распределения сверхнизких (0,000...0,5%) содержаний α -фазы вдоль радиуса сечения трубной заготовки и по ширине сечения холоднокатаного листа в поставке стали 08X18N10T и определения возможности по атомно-магнитному состоянию аустенита оценивать склонность стали к коррозии, которую возможно предсказывать количественным содержанием α -фазы, являющейся индикатором оценки коррозии.

В процессе выплавки, горячей и холодной деформации, различных режимов термообработки и других технологических факторов, происходят искажения структуры кристаллической и, соответственно, изменения магнитных свойств хромоникелевых сталей аустенитного класса. В свою очередь, стабильность магнитной структуры обеспечивается также равномерностью показателей механических свойств. Следовательно, коррозионное поведение аустенитных сталей может определяться стабильностью и величиной магнитных свойств стали, которые обобщают составляющие, полученные от разных технологических факторов. Таким образом, предполагается, что влияние различ-

ных технологических факторов на коррозионную стойкость можно оценить одним внешним магнитным параметром, характеризующим состояние аустенита стали.

Наиболее простым и легкоопределяемым магнитным параметром, с помощью которого можно определить фазовый состав и, соответственно, оценить уровень коррозионной стойкости, может быть удельная магнитная восприимчивость χ для слабомагнитных аустенитных хромоникелевых сталей, которые содержат минимальное количество α -фазы (0,000...5%). В случае появления значительного количества мартенсита, например, при низких температурах, выбирают параметр магнитной проницаемости [17]. По экспериментально найденным значениям удельной магнитной восприимчивости χ можно перейти к другому параметру – малому количеству α -фазы, которое определяется по методике, описанной в [20]. Следовательно, количество α -фазы и будет характеризовать магнитное состояние аустенита, от которого и зависит коррозионная стойкость стали.

Экспериментальные исследования и их обсуждение

Объектом исследования служили стали 08X18H10T промышленного производства в виде трубной заготовки диаметром $\varnothing 105$ мм и листа поставки размером 1x1000x2000 мм ПАО “Днепроспецсталь” (ДСС) и ОАО “Запорожсталь”, химический состав которых приведен в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав исследуемых сталей

Элемент, % масс	Марка стали и ее вид	
	08X18H10T, трубная заготовка	08X18H10T, лист
C	0.08	0.09
Cr	18.24	18.2
Ni	10.35	10.1
Ti	0.53	0.56
Mn	1.10	0.75
Si	0.31	0.7
S	0.005	0.010
P	0.030	0.026
Cu	0.24	0.14
Co	0.06	0.05
V	0.04	0.04
W	0.06	0.04
Mo	0.26	0.06

Из трубной заготовки вдоль радиуса ($R=52,5$ мм) вырезалось 14 образцов размером $\sim 3.5 \times 3.2 \times 2.8$ мм. Из листа перпендикулярно направлению холодной прокатки (ширина 1000 мм) было вырезано 36 образцов (размером $\sim 7.0 \times 3.0 \times 1.0$ мм), удаленных друг от друга $\sim 50 \dots 100$ мм. С целью усреднения формировали группы из трех расположенных рядом образцов, получили 12 исследуемых точек для листовой стали.

Вырезку образцов осуществляли в виде прямоугольных параллелепипедов, поверхность которых подвергали шлифованию с последующим электрополированием (до помещения образцов в раствор «царской водки»). Затем экспериментально находили удельную магнитную восприимчивость χ образцов и определяли количество P_{α} δ -феррита [20].

С целью ускорения химической коррозии исследуемые образцы помещали в агрессивный раствор «царская водка» (соотношение конц. кислот $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 3:1) и выдерживали их непрерывно в течении 2 часов для трубной заготовки и 1 час для листовой стали. После извлечения образцов из раствора, их промывали в проточной дистиллированной воде и взвешивали на электронных весах с точностью до 0,5 мг.

Для наглядности выявления изменения скорости коррозии вдоль сечения заготовок с течением времени, использовали коэффициент интенсивности коррозии Y , который определяли как отношение относительной потери массы

$$\frac{\Delta m}{m} \cdot 100\% \text{ образца ко времени } \tau \text{ его коррозии } \left(Y = \frac{\Delta m}{m \cdot \tau} \cdot 100\% \right) [14].$$

Исследованиями установлено распределение количества P_{α} δ -феррита и скорости коррозии Y по радиусу трубной заготовки стали 08X18H10T. Количество P_{α} отличалось в разных точках трубной заготовки от 0,000 до 0,477% (рис.1). Скорость коррозии Y в разных точках радиуса трубной заготовки менялась в пределах 7,02...12,76 %/час (рис.2).

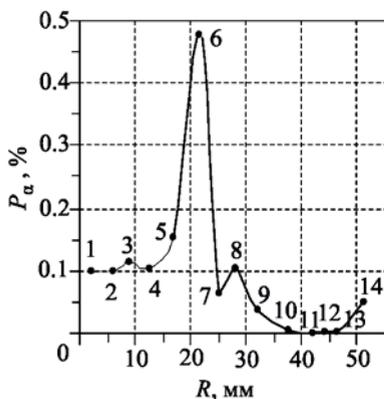


Рис. 1. Распределение δ -феррита по радиусу трубной заготовки стали 08X18H10T (1...14 - номера образцов)

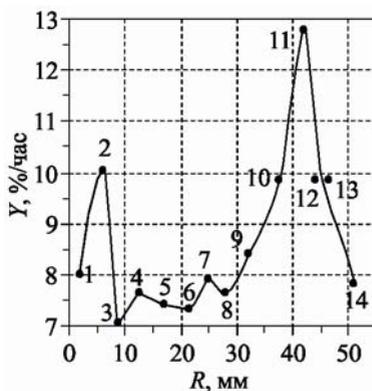


Рис. 2. Распределение скорости коррозии Y по радиусу трубной заготовки стали 08X18H10T (1...14 - номера образцов)

Условно разделим радиус трубной заготовки на три части (центральную, среднюю и внешнюю) и построим зависимости Y от содержания P_{α} δ -

феррита (рис.3, рис.4, рис.5). Очевидно, что наибольшая скорость коррозии проявляется на внешней части (рис.2, рис.5), наименьшая - в средней части трубной заготовки (рис.2, рис.4), а повышенная – в центральной части (рис.2, рис.3).

Увеличение содержания δ -феррита в интервале (0,098...0,15%) сопровождается снижением коррозии на центральном и среднем участке заготовки и, затем наступает стабильность коррозионных свойств (рис.3, рис.4). А наибольшее снижение скорости коррозии при незначительном изменении количества δ -феррита (от 0,000 до 0,002%) проявляется на внешней части трубной заготовки (рис.5). Такое весьма низкое содержание δ -феррита, способное существенно повлиять на коррозионную стойкость, можно объяснить достаточным содержанием Сг в аустените. В образце №11 полностью отсутствует δ -феррит ($P_{\alpha}=0,000$), данный образец парамагнитен в связи с пониженным содержанием Сг и для него скорость коррозии оказалась самой большой $Y=12,76$ 1/час. А с увеличением количества магнитной фазы δ -феррита возрастает сопротивление стали коррозии.

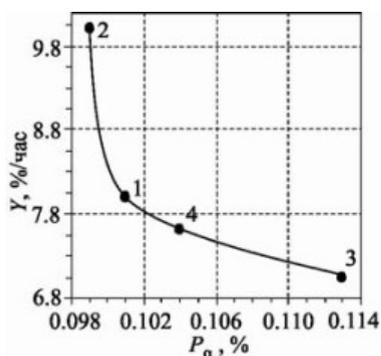


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии Y от содержания δ -феррита в центральной части радиуса трубной заготовки стали 08X18H10T (1...14 - номера образцов)

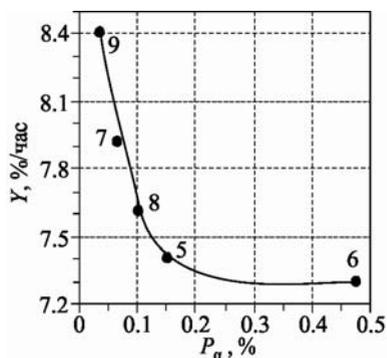


Рис. 4. Зависимость скорости коррозии Y от содержания δ -феррита в средней части радиуса трубной заготовки стали 08X18H10T (5...9 - номера образцов)

Аналогичные экспериментальные зависимости $P_{\alpha}(l)$ и $Y(l)$ получены на образцах холоднокатаной листовой стали, которые вырезаны по ширине ($l=1000$ мм) листа (рис.6, рис.7). Полученные зависимости хорошо согласуются с полученными ранее для трубной заготовки (рис.1, рис.2). Количество δ -феррита вдоль ширины холоднокатаного листа неравномерно изменялось в пределах (0,00869...0,119%), при этом в листе максимальное количество δ -

феррита оказалось в 5 раз меньше, чем максимальное количество δ -феррита в горячекатаной трубной заготовке (хим. состав примерно одинаковый, см. табл.). Скорость коррозии Y (рис.7) по ширине листа также распределена неравномерно, в центральной части меньше, чем на краях.

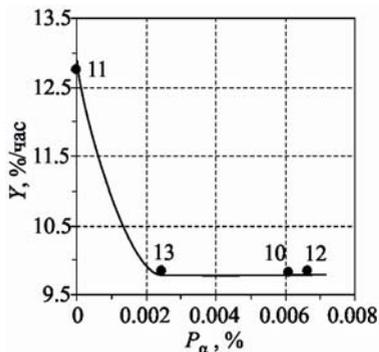


Рис. 5. Зависимость скорости коррозии Y от содержания δ -феррита на внешней части радиуса трубной заготовки стали 08X18H10T

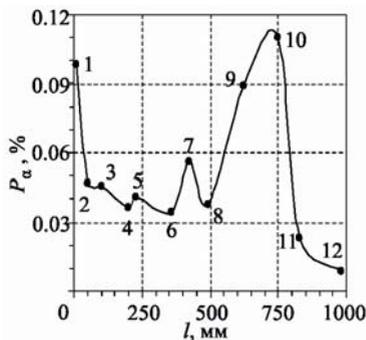


Рис. 6. Распределение количества δ -феррита вдоль ширины (перпендикулярно прокатке) листа стали 08X18H10T

Таким образом, коррозия развивается в листовой холоднокатаной стали в локальных местах с пониженным содержанием δ -феррита $\leq 0,035\%$ (рис.8).

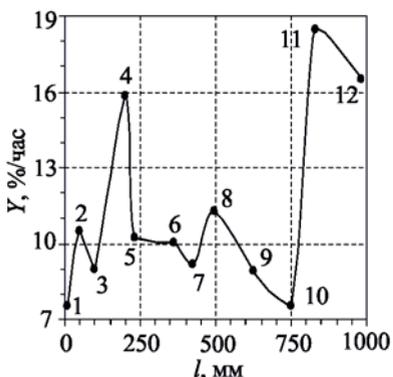


Рис. 7. Распределение скорости коррозии Y вдоль ширины (перпендикулярно прокатке) листа стали 08X18H10T

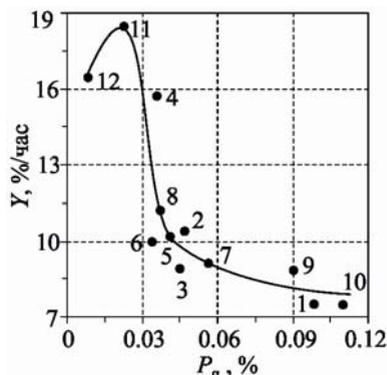


Рис. 8. Зависимость скорости коррозии Y от содержания δ -феррита в листе стали 08X18H10T

По сути, низкое количество феррита само собой существенно не может влиять на процесс коррозии в хромоникелевых сталях аустенитного класса. Вероятно, одна из причин развития коррозии скрывается в атомно-магнитной природе аустенитной матрицы, состояние которой сформировано после влияния различных факторов (хим. состав, деформация, термообработка и др.) еще до эксплуатации. Однако, появление δ -феррита может служить индикатором магнитного состояния в конкретной марке хромоникелевой стали типа 18-10 с типичной структурой (рис.9). Следовательно, по атомно-магнитному состоянию аустенита, которое разное не только в разных марках аустенитных хромоникелевых сталей, но и в разных плавках одной марки стали, можно судить о коррозионной стойкости сталей.

В работе [15] рассмотрена природа наблюдаемой коррозии в стали 12X18H10T и выявлена причина различий значений магнитных восприимчивостей χ . Авторами с этой целью был проведен электронно-зондовый микроанализ, согласно которому в окрестности коррозионной язвы было замечено заниженная концентрация Cr (15.2 %масс), а в самой язве коренным образом уменьшается концентрация Cr (ниже 12 %), при которой уже не обеспечивается коррозионная стойкость стали.

Авторы исследований [17], используя метод Оже-эмиссионной спектроскопии, получили уровень концентрационных флуктуаций от границы вглубь тела зерна аустенизированной стали 12X18H10T: по никелю – больше примерно в полтора раза от его среднего содержания в стали, по хрому – больше на двадцать процентов от среднего содержания, по сере и фосфору – меньше в десятки раз. Поэтому, следует ожидать, что в промышленных аустенитных хромоникелевых сталях, процесс коррозии является локальным и зависит от состояния аустенитной структуры.

Повышения содержания δ -феррита $>0,5\%$, сопровождается появлением неустойчивого аустенита, который может претерпевать распад (обработка холодом, пластическая деформация) на мартенсит (рис.10) и, следовательно, понижать коррозионную стойкость стали в результате повышения гетерогенности ее структуры [16].

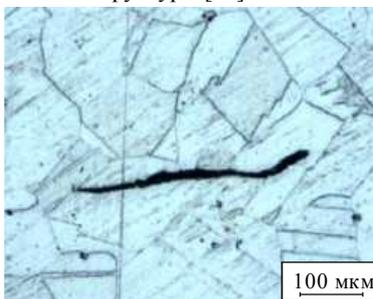


Рис.9. Микроструктура стали 08X18H10T (трубная заготовка), $P_{\alpha} = 0,15\%$

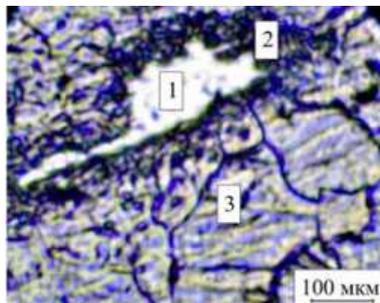


Рис.10. Микроструктура стали 08X18H10T после частичного распада неустойчивого аустенита (1- δ -феррит, 2 -мартенсит, 3-аустенит)

По аналогии с результатами работ [15, 17], можно утверждать, что основной причиной повышения (понижения) коррозионной стойкости в локальных местах исследуемой стали является ликвация химического состава, которая влияет на состояние аустенита, и соответственно обуславливает неравномерное коррозионное поведение металла.

Поэтому мерой аустенитного состояния стали может служить ее удельная магнитная восприимчивость χ или количество P_α α -фазы.

Выводы

1. Экспериментально установлено неравномерное распределение весьма низкого содержания δ -феррита (0,000...0,417%) по радиусу промышленной трубной заготовки и ширине холоднокатаного листа стали 08X18H10T (0,009...0,119%), при помощи которого можно оценивать коррозионную стойкость стали.

2. Наличие δ -феррита и его количество в сталях 18-10 могут являться мерой проявления коррозии, которая по своей природе зависит от магнитного состояния аустенитной матрицы.

3. Присутствие весьма низкого содержания ферромагнитной α -фазы позволяет прогнозировать потенциально активные (опасные) к коррозии участки в стали еще до взаимодействия с активной средой, т.е. до возникновения коррозионных дефектов.

4. Установлен предел содержания δ -феррита 0,03...0,15% в исследуемой листовой стали 08X18H10T, который обеспечивает наиболее высокие показатели их коррозионной стойкости.

Использованная литература

1. Вахрушева В.С. О повышении надежности трубопроводов АЭС диаметром 325 мм из стали 08X18H10T / В.С. Вахрушева, Т.Н.Буряк, Е.Я.Лезинская // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение» (86).-2005.-№3.-С.104-107.

2. Вахрушева В.С. О современных требованиях к коррозионной стойкости труб из особо низкоуглеродистых нержавеющей сталей для атомной энергетики / В.С. Вахрушева, Т.А.Дергач, Г.Д.Сухомлин // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение» (92).-2008.-№2.-С.73-77.

3. Свистунова Т.В. Коррозионно-стойкие сплавы на основе никеля для сред особо высокой агрессивности /Т.В. Свистунова // Национальная металлургия. - 2003.- №1-2.- С.98-104.

4. Кикичев Р.Н. Коррозионное растрескивание аустенитных хромоникелевых сталей и сплавов /Р.Н. Кикичев // Металлы. - 2003.- №2.- С.61-66.

5. Горынин И.В. Разработка и выбор материалов для быстрых реакторов с натриевым теплоносителем /И.В. Горынин, Ю.М.Трапезников, В.Г.Марков, Р.Н.Гришмановская и др. // Металловедение и термическая обработка металлов. - 1999.- №9.- С.24-31.

6. Петкова А.П. Особенности пластической деформации облученных аустенитных коррозионно-стойких сталей в температурном интервале 20...450 °С / А.П. Петкова // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение» (83).-2003.-№3.-С.83-88.

7. Неклюдов И.М. Влияние легирования РЗМ и условий кристаллизации

на микрохимическую неоднородность аустенитных нержавеющей сталей / И.М. Неклюдов, А.Ф.Ванжа, Н.Д.Рыбальченко // Труды XV международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. Алушта. -2002.- С.246-247.

8. Реформатская И.И. Влияние структурообразующих факторов на коррозионно-электрохимическое поведение железа и нержавеющей сталей / И.И. Реформатская // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д.И.Менделеева).-2008.-Т.ЛП.-№5.-С.16-24.

9. Колотыркин Я.М. Металл и коррозия. М.:Металлургия.-1985.-88 с.

10. Дружков А.П. Влияние исходной микроструктуры на накопление и отжиг радиационных дефектов в аустенитных сплавах / А.П. Дружков, В.Л.Арбузов, Д.А.Перминов // Труды XV международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. Алушта. -2002.- С.26-27.

11. Теория металлургических процессов. Под. ред. Д.И.Рыжонкова. М.:Металлургия.-1989.-391 с.

12. Колотыркин Я.М. Свойства карбидных фаз и коррозионная стойкость нержавеющей сталей / Я.М. Колотыркин, В.М.Княжева // В сб.: Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ.-1974.-Т.3.-С.5-83.

13. Княжева В.М. Коррозионно-электрохимические свойства металлоподобных соединений переходных металлов / В.М. Княжева // Чтения в память о Я.М.Колотыркине. 3-я юбилейная научная сессия. Сб. докл. М.:НИФХИ им. Л.Я.Карпова. -2000.- С.144-160.

14. Яровчук А.В. Влияние мартенсита деформации на стойкость к питтинговой коррозии нержавеющей стали 12Х18Н10Т / А.В. Яровчук // Ползуновский альманах.-2007.-№1-2.-С.190-196.

15. Ажажа В.М. Применение магнитных методов для исследования эволюции структуры в аустенитных нержавеющей сталях после длительной эксплуатации энергоблоков на АЭС / В.М.Ажажа, В.А.Десненко, Л.С.Ожигов, Ж.С.Ажажа, И.В.Свечкарев, А.В.Федорченко // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение» (94).-2009.-№4-2.-С.241-246.

16. Міщенко В.Г. Магнетометричні дослідження корозійної поведінки криці AISI 304 у хлоридовмісних середовищах / В.Г. Міщенко, Г.В. Сніжної, О.Е. Нарівський // Металлофізика и новейшие технологии.-2011.-Т.33.-№6.-С.769.-774.

17. Ермаков Б.С. Роль остаточных сварочных деформаций в снижении работоспособности трубопроводов, эксплуатируемых в условиях низких температур / Б.С.Ермаков, С.О.Маликов, Ю.П.Солнцев // Известия СПбГУНиПТ.-2007.-№1.-С.28-33.

18. Алькозин П.А., Герасимов В.В. Коррозия конструкционных материалов ядерных и тепловых энергетических установок. М.: Высшая школа.-1963.-374 с.

19. Рябченков А.В., Никифорова В.М., Решеткина Н.А. Влияние коррозионных сред на прочность стали. М.: Машгиз.-1955.-С.58-79.

20. Снежной Г.В. Интегральный физический метод идентификации α -фазы в аустенитных хромоникелевых сталях / Г.В.Снежной, В.Г.Мищенко, В.Л.Снежной //Литье и металлургия.-2009.-№3(52).-С.241-244.
