

EFFECT OF HEAT TREATMENT AND COMPOSITION OF ARTIFICIAL SEA WATER ON THE LOCAL CORROSION OF 316L AUSTENITIC STAINLESS STEEL

Bykhinyk O., Pilipenko A.

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv,
Kyrpychova Str. 2, 61002*

The effect of heat treatment and the composition of artificial sea water on local and local corrosion of steel is investigated. It is shown that heat treatment ambiguously affects the structure of alloy steel. Investigations of thin sections made it possible to establish the presence of groove, twin, and stepped metal structures in the samples. It was established that the introduction of sodium hydroxide into artificial seawater causes a decrease in the tendency of steel to local and local corrosion. The introduction of $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH in the composition of water causes the disappearance of pitting corrosion.

Keywords: austenitic stainless steel; sodium hydroxide; passivation; anodic polarization.

ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ І СКЛАДУ ШТУЧНОЇ МОРСЬКОЇ ВОДИ НА ЛОКАЛЬНУ КОРОЗІЮ ТРУБ ЗІ СТАЛІ 08X18H10T

Бухіник О.О., Пилипенко О.І.

*Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний
Інститут», Харків, вул. Кирпичова 2, 61002*

Леговані сталі міцно закріпились у промисловості як надійні матеріали для виготовлення відповідальних елементів теплообмінного

обладнання атомних станцій, труб нафтовидобувних свердловин [1–2]. Широке розповсюдження леговані сталі отримали внаслідок здатності до пасивації з утворенням на поверхні металу інертної плівки. Формування пасивної плівки на поверхні легованих сталей забезпечує додавання Cr, Ni, Ti, Mo і Nb. Утворення пасивної плівки на поверхні захищає сталі від корозійного руйнування у окислювальних середовищах [3–5]. Розширення сфери використання легованих сталей, зокрема легованої аустенітної сталі 08X18H10T, вимагає проведення досліджень, направлених на встановлення взаємозв'язку між структурою і корозійною стійкістю металу. Особливо необхідні дослідження локальних типів корозії легованих сталей [6], оскільки таке корозійне руйнування може призвести до катастрофічних наслідків.

Мета роботи – дослідження впливу обробки металу і складу модельних розчинів на можливість протікання місцевих та локальних типів корозії сталі 08X18H10T.

1. Методика експерименту

Дослідження проводили, використовуючи як робочі електроди зразки сталі марки 08X18H10T складу, %: С – 0,08; Cr – 18; Ni – 10; Ti > 1 у вигляді сегментів труб довжиною 100 мм, шириною 30 мм з товщиною стінки 2–3 мм. Підготовка електродів полягала у шліфуванні пелюстковим наждачним кругом, хімічному знежиренні суспензією Na₂CO₃ і промиванні водою.

Установка для дослідження міжкристалітної корозії методами Б і анодного травлення (розчини № 1 і 2) складалася з джерела живлення

HPS3010D і вольтамперметру M2038. Коміркою слугував скляний стакан об'ємом 250 см³ з допоміжним свинцевим катодом.

Поляризаційні вимірювання проводили, використовуючи потенціостат Ellins P-45X з триелектродною схемою включення комірки з робочим і допоміжним електродами з легованої сталі та насиченим хлоридсрібним електродом порівняння типу ЭВЛ-1МЗ. Значення потенціалів на рисунках наведені у шкалі даного електрода порівняння.

Склад розчинів для досліджень наведений у табл. 1.

Таблиця 1. Склад розчинів для досліджень

№	Дослідження	Компоненти і концентрація c , г·дм ⁻³
1	Міжкристалітна корозія	C ₂ H ₂ O ₄ – 10
2	Міжкристалітна корозія	H ₂ SO ₄ – 1010 + C ₆ H ₁₂ N ₄ – 0,05
3	Хронопотенціограми	NaCl – 22; MgCl ₂ – 9,7; Na ₂ SO ₄ – 3,7; CaCl ₂ – 1; KCl – 0,65; NaHCO ₃ – 0,20; H ₃ BO ₃ – 0,023 + NaOH (1, 2, 5, 10 г·дм ⁻³)
4	Хронопотенціограми	NaCl – 5,84

Металографічні дослідження проводили на шліфах, виготовлених шляхом механічного шліфування зразків на шліфувальному столі з використанням наждакового паперу зернистістю 12, 240, 400 та 600. Після шліфування зразки полірували алмазними пастами АСМ 3/2 і АСМ 2/1. Поліровані зразки травили в умовах анодної поляризації у

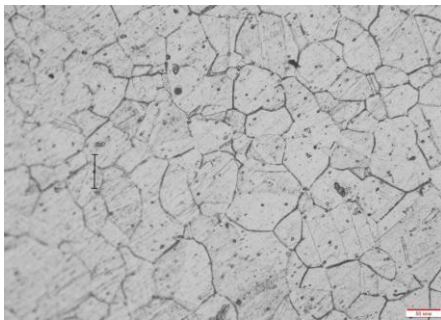
розчині оксалатної кислоти за $j_a = 0,65 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ протягом 1 хв та досліджували на металографічному мікроскопі МИМ-7 при збільшенні 200 разів.

2. Результати досліджень.

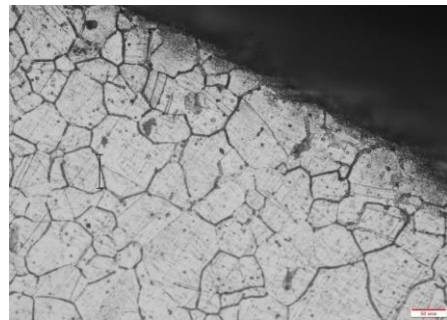
Дослідження міжкристалітної корозії сталі методом травлення проводили у розчинах сульфатної і оксалатної кислот. Після електрохімічного травлення зі зразків сталі, термообробленої у режимі «відпал при температурі 650 °С протягом 1 год – повільне охолодження на повітрі» готували металографічні шліфи. Результати металографічних досліджень показали наступне. Деякі зі зразків сталі виявляють схильність до міжкристалітної корозії. Мікрофотографії шліфів дозволяють виявити появу канавочної структури металу внаслідок вибіркового травлення меж зерен (рис. 1, а). Наявність розгалуженої канавочної структури вказує на переважне накопичення на межі зерна карбідів хрому, яке обумовлює схильність сталі до міжкристалітної корозії. Для більш детальних висновків такі зразки додатково повинні піддатися гравіметричним випробуванням та випробуванням на згинання. Якщо данні зразки не відповідають параметрам згинання, то вони визнаються схильним до міжкристалічної корозії. Інші зразки мають непідтверджену схильність до міжкристалітної корозії, що проявляється як поява двоїстої структури (рис 1, б), що характеризується появою на границі зерен виділень Cr_3C_2 і переходом структури до двофазової. Структура такого типу є проміжною між канавочною та ступінчастою. Такі зміни у структурі зразка можуть свідчити про те, що вироби з цієї сталі

матимуть обмежений строк експлуатації внаслідок пришвидшення процесу збіднення меж зерен хрому.

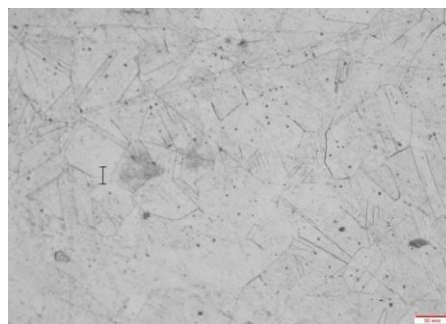
Більшість зразків, які були використанні для дослідження міжкристалітної корозії прискореними методами перевірки, пройшли ці випробування. Їх перевірка під мікроскопом зі збільшенням $\times 200$ підтвердила присутність ступінчастої структури на зразках легованої сталі марки 08X18H10T (рис. 1, в). Ступінчаста структура шліфів свідчить про правильність обраного режиму термообробки зразків, який дозволив зв'язати вільний вуглець з титаном, що виключило випадання карбідів хрому на межах зерен сталі.



a



б



в

Рис. 1. Мікрофотографії шліфів сталі марки 08X18H10T з канавочною (*a*), двоїстою (*б*) і ступінчастою (*в*) структурою

Для визначення схильності сталі до пітингової корозії був використаний метод одержання кривих зарядження при анодній поляризації. Метод дав можливість визначати мінімальне позитивне значення потенціалу, при якому відбувається активація поверхні сталі, а також визначити пасивуючу дію гідроксид-іонів. Для досліджень зразки сталі піддавали дії анодної поляризації, накладаючи на метал струм густиною $2 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ та реєструючи зміну потенціалу електрода у часі. Оцінку впливу складу розчину і стійкості пасивного стану проводили шляхом порівняння характеру хронопотенціограм. Дослідження проводили у модельних розчинах – розчині NaCl ($5,84 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$) і штучній морській воді. Періодичні коливання потенціалу сталі у розчині хлориду натрію (рис. 2, крива 1) пов'язанні з періодичною активацією і пасивацією сталі, причому мінімуми потенціалу відповідають зародженню нових пітінгів, а максимуми – їх пасивації. Ширина мінімумів характеризує тривалість знаходження пітінгів у активному стані, а ширина максимумів – тривалість знаходження металу у пасивному стані. Нижня межа зміщення потенціалу характеризує здатність сплаву чинити опір активуючій дії хлорид-іонів. Таким чином, частота коливань потенціалу, протяжність мінімумів і максимумів та значення потенціалів у них дозволяють зробити висновки щодо схильності сталі до пітингової корозії. Хронопотенціограма сталі у штучній морській воді показує, що внаслідок високої мінералізації з наявністю значної кількості хлорид-іонів сталь знаходиться у активному стані (рис. 2, крива 2). Утворення пітінгів не відбувається внаслідок того, що потенціал пітингоутворення

на зразках не досягається.

Додавання у модельний розчин гідроксиду натрію різко змінює характер хронопотенціограм (рис. 2, криві 3–5). При вмісті NaOH на рівні $2 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ (рис. 2, крива 3) сталь перебуває у стані активного розчинення через достатню кількість іонів Cl^- у розчині.

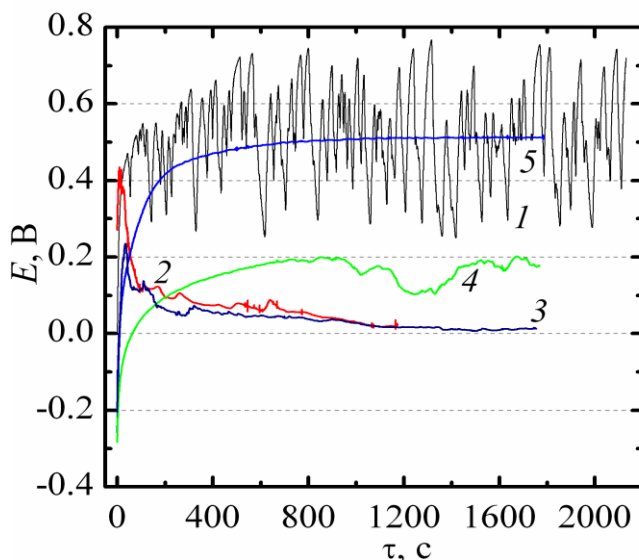


Рис. 2. Хронопотенціограми сталі 08X18Н10Т, одержані у розчині хлориду натрію (1) та штучній морській воді без додавання NaOH (а) та з додаванням NaOH у кількості 2 (б), 5 (в) і $10 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ (г)

При додаванні $5 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ (рис. 2, крива 4) сталь пасивується, однак при подальшій експозиції зразків відбувається їх часткова активація з утворенням пітінгів, на що вказує поява коливань потенціалу, тобто концентрація лугу у розчині на рівні $5 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ NaOH не виключає локального руйнування сталі.

Інша ситуація спостерігається при підвищенні вмісту NaOH до $10 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$. Одержана хронопотенціограма (рис. 2, крива 5)

характеризується пологим зміщенням потенціалу сталі у бік позитивних значень з відсутністю коливань потенціалу зразків, що вказує на повне виключення пітінгоутворення за цієї концентрації луку у розчині.

Фотографії поверхні сталевих зразків після витримання за густини струму $2 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$ дозволяють провести кореляцію з одержаними хронопотенціограмами. Поверхня сталі після експозиції у штучній морській воді (рис. 3, *а*) характеризується наявністю великої кількості корозійних руйнувань у вигляді виразок та пітінгів.

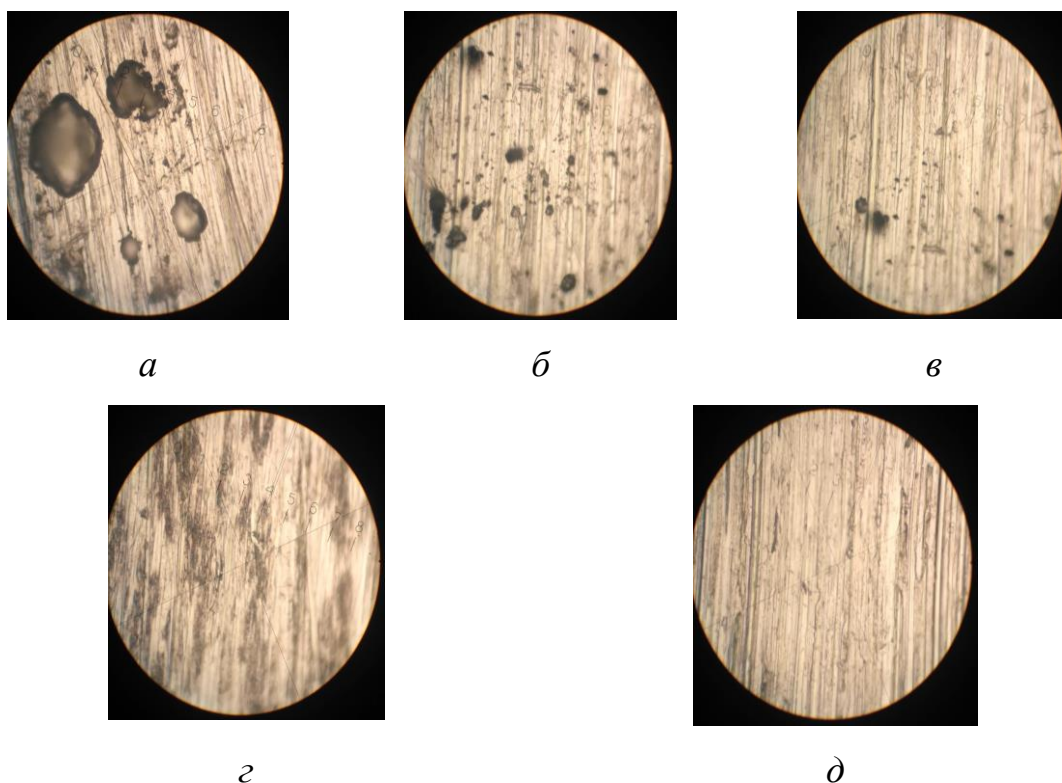


Рис. 3. Фотографії шліфів сталі 08X18H10Т, одержані після витримки за $j_a = 2 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$ у штучній морській воді (*а*) та з додаванням NaOH у кількості 1 (*б*), 2 (*в*) 5 (*г*) і 10 $\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$ (*д*)

Введення гідроксиду натрію змінює характер руйнування поверхні. При послідовному підвищенні концентрації лугу у модельному розчині від 1 до 5 г·дм⁻³ кількість виразок і пітінгів зменшується і вони стають менші за розмірами. При додаванні лугу у кількості 10 г·дм⁻³ поверхня сталі при витримці у гальваностатичному режимі не змінюється і локальне руйнування повністю відсутнє.

Захисна дія гідроксиду натрію пов'язана з утворенням на поверхні сталі у лужних розчинах пасивних змішаних оксидно-гідроксидних плівок [7, 8]. Формування чисто гідроксидних плівок мало ймовірно, оскільки пористий осад гідроксидів заліза, слабо зв'язаний з металом, не може бути причиною пасивації. Утворення захисного шару відбувається за такою схемою – у розчин переходять іони Fe²⁺, які вступають в реакцію з іонами OH⁻ і утворюють осад Fe(OH)₂. Осад піддається подальшому анодному окисленню, причому утворюється щільний шар оксиду. При зміщенні потенціалу до потенціалу пітінгоутворення на металі утворюється Fe(OH)₃, кількість якого залежить від числа пітінгів, утворених під дією хлорид-іонів. Підвищення вмісту лугу у розчині приводить до прискорення процесу пасивації пітінгів, причому досягнення вмісту гідроксиду натрію вище деякого граничного значення повністю виключає їх утворення.

3. Висновки

Дослідження прискореними методами перевірки зразків труб, виготовлених зі сталі 08X18H10T, не дозволила зробити однозначної оцінки щодо впливу обраного режиму термообробки на схильність сталі до міжкристалітної корозії. Досліджені шліфи вказують на

наявність у різних зразків сталі однієї партії канавочної, двійчастої і ступінчатої структури, що виключає можливість однозначного висновку щодо правильності запропонованого режиму термообробки та вимагає більш ретельних досліджень. Дослідження, проведені на зразках сталі у штучній морській воді, дозволили встановити суттєвий вплив гідроксиду натрію на протікання місцевої та пітингової корозії сталі. Встановлено, що при концентрації лугу у розчині у межах від 1 до 5 г·дм⁻³ кількість виразок і пітингів, а також їх розмір на сталі зменшуються. При концентрації лугу на рівні 10 г·дм⁻³ виразкові і пітингові руйнування поверхні сталі відсутні.

Література

- [1] Alloy Steel – Properties and Use: ed. E. V. Morales. Rijeka: InTech, 2011. – 260 p.
- [2] D.K. Behera, Priyadarshini Tripathia, A.K. Chaubey, Materials Today: Proceedings. 5(1) (2018) 1704–1710.
- [3] T.H. Hattendorf, C.G.M. Hermse, R.M. IJzerman, Mat. Corr. 70(8) (2019) 1385–1399.
- [4] Z. Wang, E.-M. Paschalidou, A. Seyeux, S. Zanna, V. Maurice, P.Marcus, Front. Mater. 6 (2019).
- [5] Z. Ai, W. Sun, J. Jiang, D. Song, H. Ma, J. Zhang, D. Wang, Materials 9(9) (2016) 749.
- [6] A. Pilipenko, H. Pancheva, O. Khrystych, O. Smirnova. Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry. Kyiv: KNUTD, 2018. – 290 p.
- [7] A. Pilipenko, H. Pancheva, G. Reznichenko, O. Mirgorod, N. Miroshnichenko, A. Sincheskul, EEJET. 2 (2017) 21–28.
- [8] H. Pancheva, G. Reznichenko, N. Miroshnichenko, A. Sincheskul, A. Pilipenko, V. Loboichenko, EEJET. 4 (2017) 59–64.