

УДК 669.620.197:006.354

DOI: 10.30838/J.BPSACEA.2312.070720.46.640

ПРИСКОРЕНІ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ ВИПРОБУВАННЯ АУСТЕНИТНИХ КОРОЗІЙНОСТІЙКИХ СТАЛЕЙ НА ТРИВКІСТЬ ПРОТИ МІЖКРИСТАЛІТНОЇ КОРОЗІЇ

ДЕРГАЧ Т. О.^{1*}, докт. техн. наук, провід. наук. співроб.,
СУХОМЛИН Г. Д.², докт. техн. наук, ст. наук. співроб.,
БАЛЄВ А. Є.³,
СУХОМЛИН Д. А.⁴, канд. хім. наук, доц.

^{1*} Кафедра матеріалознавства та обробки матеріалів, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24-а, 49600, Дніпро, Україна, тел. + 38 (095) 256-67-41, e-mail: ta_dergach@i.ua, ORCID ID: 0000-0003-0235-5342

² Кафедра матеріалознавства та обробки матеріалів, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24-а, 49600, Дніпро, Україна, тел. + 38 (050) 657-18-00, e-mail: g_suhomlin@ukr.net, ORCID ID: 0000-0003-0790-6473

³ Науково-дослідний відділ, ПрАТ «Сентравіс Продакшн Юкрейн», пр. Трубників, 56, 53201, Нікополь, Україна, тел. + 38 (063) 442 03 84, e-mail: abalev@centravis.com.ua

⁴ Кафедра фізичної хімії, Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагаріна, 8, 49005, Дніпро, Україна, тел. +38 (099) 248-99-01, e-mail: sukhomlyndmitriji@gmail.com

Анотація. *Мета роботи* – дослідження й уточнення прискорених електрохімічних методів випробування аустенітних корозійностійких сталей на тривкість проти міжкристалітної корозії (МКК) і надання рекомендацій щодо їх широкого застосування. *Методики.* Порівняльні випробування на тривкість проти МКК тривалими і прискореними методами проводили на зразках сталей 03X18H11, 08X18H10T, 03X17H14M3 і 02X25H22AM3, не схильних до МКК і з різними ступенями схильності до МКК. Як тривалі застосовували найбільш поширені згідно з ГОСТ 6032 методи АМУ і ДУ, а як прискорені – електрохімічні методи за ГОСТ 9.914, а також метод електролітичного травлення металографічних шліфів протягом 1,5 хв. у 10 % розчині щавлевої кислоти за щільності анодного струму 1 А/см² (ТЩК). Додатково проводили електрохімічні дослідження сталей шляхом побудови анодних потенціодинамічних кривих (АПК) і потенціостатичного травлення зразків у розчині хлорної кислоти і натрію хлориду (ПТ). Механізм корозії на границях зерен досліджували методом хімічного аналізу випробних розчинів на вміст іонів основних легуючих елементів сталей і визначенням швидкостей розчинення сталей і штучних карбідів у перехідній і транспасивній областях потенціалів. Мікроструктури сталей після випробувань досліджували методами світлової металографії. *Результати.* Отримано результати комплексних порівняльних випробувань аустенітних корозійностійких сталей на тривкість проти МКК тривалими і прискореними електрохімічними методами. Визначено механізми корозії на границях зерен сталей під час випробування електрохімічними і відповідними їм тривалими методами за ГОСТ 6032. *Наукова новизна.* Запропоновано нові кількісні критерії задовільної тривкості сталей проти МКК під час випробування методом ПТ. *Практична значимість.* Рекомендовано застосування прискорених електрохімічних методів ПТ і ТЩК як здавально-приймальних випробувань сталей на тривкість проти МКК для скорочення технологічного циклу і підвищення ефективності виробництва продукції.

Ключові слова: корозійностійкі аустенітні сталі; міжкристалітна корозія; електрохімічні прискорені методи випробувань; мікроструктура

УСКОРЕННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ АУСТЕНИТНЫХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ НА СТОЙКОСТЬ К МЕЖКРИСТАЛЛИТНОЙ КОРРОЗИИ

ДЕРГАЧ Т. А.^{1*}, докт. техн. наук, вед. науч. сотр.,
СУХОМЛИН Г. Д.², докт. техн. наук, ст. науч. сотр.,
БАЛЄВ А. Є.³,
СУХОМЛИН Д. А.⁴, канд. хім. наук, доц.

^{1*} Кафедра матеріалознавства та обробки матеріалів, Государственное высшее учебное заведение «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», ул. Чернышевского, 24-а, 49600, Дніпро, Україна, тел. + 38 (050) 256-67-41, e-mail: ta_dergach@i.ua, ORCID ID: 0000-0003-0235-5342

² Кафедра матеріалознавства та обробки матеріалів, Государственное высшее учебное заведение «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», ул. Чернышевского, 24-а, 49600, Дніпро, Україна, тел. + 38 (050) 657-18-00, e-mail: g_suhomlin@ukr.net, ORCID ID: 0000-0003-0790-6473

³ Научно-исследовательский отдел, ЧАО «Сентравис Продакшн Юкрейн», пр. Трубников, 56, 53201, Никополь, Україна, тел. + 38 (063) 442-03-84, e-mail: abalev@centravis.com.ua

⁴ Кафедра фізичної хімії, Государственное высшее учебное заведение «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагарина, 8, 49005, Дніпро, Україна, тел. +38 (099) 248-99-01, e-mail: sukhomlyndmitrij@gmail.com

Анотація. *Цель работы* – исследование и уточнение ускоренных электрохимических методов испытания аустенитных коррозионноустойчивых сталей на стойкость против межкристаллитной коррозии (МКК) и представление рекомендаций по их широкому использованию. *Методики.* Сравнительные испытания на стойкость против МКК длительными и ускоренными методами проводили на образцах сталей 03X18H11, 08X18H10T, 03X17H14M3 и 02X25H22AM3, не склонных к МКК и с разными степенями склонности к МКК. В качестве длительных применяли наиболее распространенные согласно ГОСТ 6032 методы АМУ и ДУ, а в качестве ускоренных – электрохимические методы по ГОСТ 9.914, а также метод электролитического травления металлографических шлифов в течение 1,5 мин. в 10 % растворе щавелевой кислоты при плотности анодного тока 1 А/см² (ТЩК). Дополнительно проводили электрохимические исследования сталей путем построения анодных потенциодинамических кривых (АПК) и потенциостатического травления образцов в растворе хлорной кислоты и натрия хлорида (ПТ). Механизм коррозии на границах зёрен исследовался методом химического анализа испытательных растворов на содержание ионов основных легирующих элементов сталей и определением скоростей растворения сталей и искусственных карбидов в переходной и транспассивной областях потенциалов. Микроструктуры сталей после испытаний исследовали методами световой металлографии. *Результаты.* Получены результаты комплексных сравнительных испытаний аустенитных коррозионноустойчивых сталей на стойкость против МКК длительными и ускоренными электрохимическими методами. Определены механизмы коррозии на границах зёрен сталей при испытании электрохимическими и соответствующими им длительными методами по ГОСТ 6032. *Научная новизна.* Предложены новые количественные критерии удовлетворительной стойкости сталей против МКК при испытании по методу ПТ. *Практическая значимость.* Рекомендовано применение ускоренных электрохимических методов ПТ и ТЩК в качестве приемо-сдаточных испытаний сталей на стойкость против МКК для сокращения технологического цикла и повышения эффективности производства продукции.

Ключевые слова: *коррозионноустойчивые аустенитные стали; межкристаллитная коррозия; электрохимические ускоренные методы испытаний; микроструктура*

ACCELERATED ELECTROCHEMICAL METHODS OF TESTING AUSTENITIC CORROSION RESISTANT STEELS FOR RESISTANCE TO INTERCRYSTALLITE CORROSION

DERGACH T.O.^{1*}, *Dr. Sc. (Tech.), Senior Researcher,*
SUKHOMLYN G.D.², *Dr. Sc. (Tech.), Senior Res. Assoc.,*
BALEV A.Ye.³,
SUKHOMLYN D.A.⁴, *Cand. Sc. (Chem.), Assoc. Prof.*

^{1*} Department of Materials Science, State Higher Education Institution “Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture”, 24-a, Chernyshevskoho St., 49600, Dnipro, Ukraine, tel. + 38 (095) 256-67-41, e-mail: ta_dergach@i.ua, ORCID ID: 0000-0003-0235-5342

^{2*} Department of Materials Science, State Higher Education Institution “Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture”, 24-a, Chernyshevskoho St., 49600, Dnipro, Ukraine, tel. + 38 (050) 657-18-00, e-mail: g_suhomlin@ukr.net, ORCID ID: 0000-0003-0790-6473

³ Research Department, “Centravis Production Ukraine” PJSC, 56, Trubnykiv Ave., 53201, Nikopol, Ukraine, tel.+38 (063) 442-03-84, e-mail: abalev@centravis.com.ua

⁴ Department of Physical Chemistry, State Higher Education Institution “Ukrainian State Chemical Engineering University”, 8, Naharina Ave., 49005, Dnipro, Ukraine, tel. +38 (099) 248-99-01, e-mail: sukhomlyndmitrij@gmail.com

Abstract. *The purpose of research* is to study and clarify accelerated electrochemical methods of testing austenitic corrosion-resistant steels for resistance to intergranular corrosion (IGC) and provide recommendations for their wide

use. **Methods.** Comparative tests for resistance to IGC by long-time and accelerated methods were performed on samples of 03Cr18Ni11, 08Cr18Ni10Ti, 03Cr17Ni14Mo3 and 02Cr25Ni22Mo3 steels not susceptible to IGC and specimens with varying degrees of susceptibility to IGC. AMU and DU methods according to GOST 6032 were used as long-term methods and electrochemical methods according to GOST 9.914 and methods of electrolytic etching metallographic sections in a 10 % solution of oxalic acid (EOA) at anode current density of 1 A/cm² for 1,5 minutes were used as accelerated methods. Additionally, electrochemical studies of steels were performed by constructing anode potentiodynamic curves (APC) and potentiostatic etching (PE) samples in a solution of perchloric acid and sodium chloride. The mechanism of corrosion at grain boundaries was studied by chemical analysis of test solutions for the content of ions of main alloying elements of steels and determination of dissolution rates of steels and artificial carbides in transient and transpassive regions of potentials. Microstructure of steels was studied by light microscopy after testing. **Results.** Results of comprehensive comparative tests of austenitic corrosion-resistant steels for resistance to IGC by long-term and accelerated electrochemical methods were obtained. Mechanisms of corrosion occurring at the boundaries of steel grains have been determined during testing by accelerated electrochemical methods and corresponding long-term methods according to GOST 6032. **Scientific novelty.** New quantitative criteria of satisfactory resistance of steels to ICC in testing by PE method were proposed. **Practical relevance.** It was recommended to use accelerated electrochemical PE and EOA methods in acceptance tests of steels for resistance to IGC in order to shorten the technological cycle and improve production efficiency.

Keywords: corrosion-resistant austenitic steels; intergranular corrosion; electrochemical accelerated test methods; microstructure

Вступ. Міжкристалітна корозія (МКК) – один із найнебезпечніших видів корозійного руйнування металів [1]. Вона розвивається на межах зерен схильних до пасивації корозійностійких сталей і сплавів і спричинює швидке наскрізне руйнування коштовного обладнання, яке експлуатується в корозійноагресивних середовищах у різних пріоритетних галузях промисловості: хімічній, енергетичній, аерокосмічній, нафтохімічній тощо [1–3]. Тому згідно з діючими нормативними документами така продукція має витримувати здавально-приймальні випробування на тривкість проти міжкристалітної корозії згідно з ГОСТ 6032 [4] або згідно із зарубіжними і міжнародними стандартами ASTM A-262 [5], ISO 3651 та ін.

Випробування на МКК найбільш тривалі (від 8 до 240 годин) із здавально-приймальних випробувань металів, тому затримують постачання готової товарної продукції, що негативно впливає на технологічний регламент і економічну ефективність її виробництва. Отже, актуальним є впровадження в практику і широке застосування прискорених методів випробування на тривкість проти МКК.

Наразі існує ГОСТ 9.914 на електрохімічні прискорені методи визначення тривкості аустенітних сталей проти міжкристалітної корозії [6], що включає такі методи: а) потенціостатичного

травлення (ПТ), який полягає у витримці випробних зразків протягом 15 хв при електродному потенціалі $E = +0,35$ В відносно нормального водневого електроду (н. в. е.) порівняння, або при $E = +0,15$ В відносно хлоросрібляного електрода (х. с. е.), у розчині хлорної кислоти і натрію хлориду; б) крапельний – заснований на оцінці величини потенціалу корозії сталі під краплею розчину азотної кислоти і хлорного заліза; в) вимірювання потенціалу корозії сталі у розчині азотної, соляної кислоти і хлорного заліза; г) потенціодинамічної реактивації. Однак зазначені методи не були достатньо випробувані, тому дотепер не знайшли широкого застосування, як із дослідницькою метою, так і в умовах промислового виробництва.

Мета роботи – дослідження і уточнення прискорених електрохімічних методів випробувань аустенітних корозійностійких сталей на тривкість проти міжкристалітної корозії і надання рекомендацій щодо їх впровадження і широкого застосування.

Матеріали і методи дослідження. Матеріалами дослідження служили зразки найбільш поширених корозійностійких хромонікелевих і хромонікель-молібденових сталей 03X18H11, 08X18H10T, 03X17H4M3 і 02X25H22AM3 лабораторних плавок і промислового виробництва, не схильних до

міжкристалітної корозії і з різними ступенями схильності до МКК. Останні отримували варіюванням режимів провокувальних нагрівів (сенсibiliзувальних відпусків) зразків у діапазоні температур 600...700 °С з витримками від 0,5 до 5 годин, які сприяють виділенню карбідів хрому і молібдену на границях зерен і утворенню збіднених хромом і молібденом приграничних ділянок твердого розчину [7].

Дослідження проводили у ДВНЗ «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», ДП «Науково-дослідний та конструкторсько-технологічний інститут трубної промисловості ім. Я. Ю. Осади», ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» (м. Дніпро), а також на заводі з виробництва труб з корозійностійких сталей і сплавів ПрАТ «Сентравіс Продакшн Юкрейн» (м. Нікополь).

Як тривалі застосовували найбільш поширені згідно з ГОСТ 6032 методи випробувань: 1) АМУ, який полягає у кип'ятінні плоских зразків розмірами 1–5 × 5–20 × 60–80 мм (товщина, ширина, довжина, відповідно) протягом 8 годин у розчині сірчаної кислоти і мідного купоросу з додаванням чистої металевої міді, у якому на зразках з аустенітних корозійностійких хромонікелевих і хромонікельмолібденових сталей встановлюється потенціал корозії приблизно +0,35 В відносно стандартного нормального водневого електрода (н. в. е.), який відповідає перехідній області потенціалів, з наступним вигином зразків на кут 90° або Z-подібним вигином і дослідженням поверхонь вигинів при збільшенні 8...12[×] на наявність або відсутність характерних міжкристалітних тріщин.

Цей метод призначений для здавально-приймальних випробувань металопродукції, яка експлуатується у слабоокиснювальних середовищах, і 2) метод ДУ, призначений для випробування продукції, яка експлуатується в особливо агресивних сильноокиснювальних середовищах. Це метод гравіметричний і полягає у кип'ятінні

зразків, аналогічних застосовуваним у методі АМУ, протягом 5 циклів по 48 годин кожний (всього 240 годин) у 65 % розчині азотної кислоти (при потенціалі корозії +1,0...1,1 В (н. в. е.), відповідному транспасивній області потенціалів) з початковим і проміжними зважуваннями зразків після кожного циклу і оцінюванням швидкості їх корозії за питомою втратою маси. При цьому для не схильного до МКК (придатного) зразка швидкість корозії за кожен з циклів випробувань не повинна перевищувати 0,5 мм/рік.

Як прискорені методи випробувань застосовували: 1) низку електрохімічних методів за ГОСТ 9.914, які проводять у слабоокиснювальних середовищах і які за своєю дією на границі зерен аустенітних корозійностійких сталей мають відповідати тривалому методу випробувань АМУ за ГОСТ 6032; у електрохімічних випробуваннях і дослідженнях як стандартні порівняльні застосовували нормальний водневий електрод (н. в. е.) і хлоросрібляний електрод (х. с. е.); 2) метод електролітичного травлення металографічних шліфів у 10 % розчині щавлевої кислоти (ТЩК), який відсутній у ГОСТ 9.914, але за результатами попередніх досліджень і за рекомендацією авторів статті, був включений до ГОСТ 6032 [2; 4]. Прискорений електрохімічний метод ТЩК за своєю дією на метал має відповідати тривалому гравіметричному методу випробувань у сильноокиснювальному середовищі ДУ (ГОСТ 6032).

Для кожного виду випробувань застосовували не менше 200 зразків із різних сталей з різним ступенем схильності до МКК, а також зразки від трубної та іншої металопродукції промислового виробництва.

Механізми корозії на границях зерен під час випробування різними методами визначали: шляхом хімічного аналізу розчинів після випробувань на вміст іонів основних легуючих елементів сталей – хрому, молібдену, нікелю, заліза, а також шляхом побудови анодних потенціодинамічних кривих (АПК) і

потенціостатичного травлення зразків сталей з різним ступенем схильності до МКК і штучних карбідів хрому і хромомолібденових карбідів в умовах слабо- і сильноокиснювальних середовищ.

Мікроструктури сталей після випробувань досліджували методами світлової металографії.

Результати досліджень. Порівняльні випробування зразків досліджуваних сталей 03X18H11, 08X18H10T, 03X17H4M3 і 02X25H22AM3 на тривкість проти МКК за тривалим методом АМУ (ГОСТ 6032) і прискореними електрохімічними методами згідно з ГОСТ 9.914 показали такі недоліки останніх: неможливість їх застосування для випробування металопродукції, призначеної для експлуатації в особливо агресивних сильно окиснювальних середовищах; обмеження кількості одночасно випробуваних зразків в основному лише одним зразком; відсутність у ряді випадків збіжності результатів випробувань, особливо за відносно незначної схильності сталей до МКК; застосування небезпечних із точки зору охорони праці розчинів (наприклад, калію роданіду) і підвищених температур; необхідність для їх здійснення спеціального обладнання і спеціалістів відповідної кваліфікації.

Метод ПТ. Перевагу серед прискорених електрохімічних методів показав метод потенціостатичного травлення (ПТ) зразків у розчині хлорної кислоти і натрію хлориду (1н $\text{HClO}_4 + 0,25$ н NaCl). Він дозволяє одночасно випробувати до 10 і більше зразків, найбільш випробуваний, відрізняється швидкістю і простотою виконання. Склад застосовуваного у ньому випробного розчину науково обґрунтовано вибірковою дією натрію хлориду на збіднені хромом і молібденом приграничні ділянки твердого розчину і пасивувальною дією хлорної кислоти на тіло зерна [7]. Оцінка схильності до МКК при випробуванні методом ПТ аналогічна прийнятій у широко розповсюдженому тривалому методі АМУ (ГОСТ 6032), замість якого він рекомендується.

Масові статистичні випробування методом ПТ підданих провокувальним відпускам плоских зразків сталей розмірами $10 \times 3 \times 80$ мм здійснювали у спеціальній електрохімічній комірці (рис. 1) [6] таким чином.

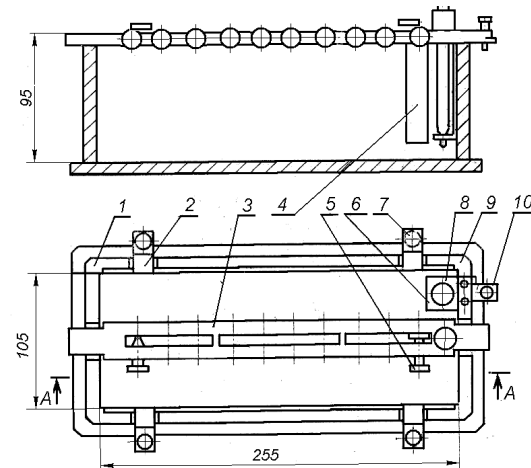


Рис. 1. Електрохімічна комірця для випробування 10 зразків (розміри в мм): 1 – корпус; 2 – допоміжний електрод; 3 – утримувач зразків; 4 – випробний зразок; 5, 7 – гвинти; 6 – планка; 8 – електрод порівняння

Зразки закріплювали в утримувачі та підключали до електричного приладу (потенціостата), який забезпечує підтримування на зразках постійного електродного потенціалу з похибкою не більше ± 5 мВ в інтервалі потенціалів від $-1,0$ до $+1,0$ В, при струмах поляризації величиною до 10 А; занурювали зразки у випробний розчин в електрохімічній комірці і витримували при потенціалі $E = +0,35$ В (н. в. е.) (або при $E = +0,15$ В (х. с. е.)) протягом 15 хв. (час випробувань). Після завершення витримки зразки витягали з комірці, висушували і піддавали Z-подібному вигину. Тривкість до міжкристалітної корозії оцінювали аналогічно методу АМУ: ознакою задовільної тривкості до МКК була відсутність на поверхнях вигинів міжкристалітних тріщин, видимих за збільшення $8 \dots 12\times$.

Результати випробувань ілюструє рисунок 2. З нього видно, що на схильних до МКК зразках після випробувань методом ПТ спостерігаються міжкристалітні тріщини (рис 2 а, з), а на

відповідних їм поперечних металографічних шліфах, відібраних від прямолінійних ділянок вигнутих зразків, – розтравлювання границь зерен (рис. 2 б, д). На не схильних до МКК зразках тріщини і розтрави границь зерен сталей були відсутні (рис. 2 е, ж).

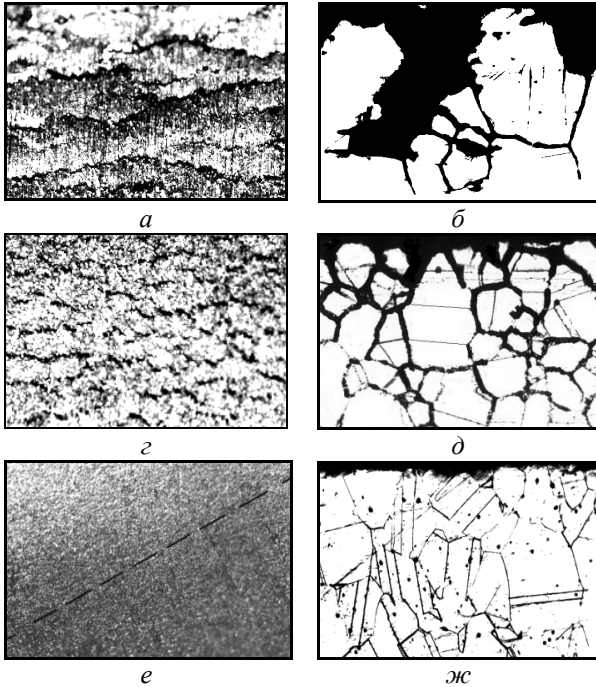


Рис. 2. Вигляд поверхні Z-вигину (а, г, е, $\times 20$) і мікроструктура (б, д, ж, $\times 500$) схильних до МКК (а–д) і не схильного до МКК (е, ж) зразків після ПТ

Під час додаткових досліджень шляхом побудови на зразках, які пройшли випробування методом ПТ, анодних потенціодинамічних кривих (АПК) у розчині $1\text{н HClO}_4 + 0,25\text{н NaCl}$, на АПК схильних до МКК зразків спостерігали активаційні ділянки в перехідній області потенціалів, які характеризувалися наявністю максимумів щільності струму розчинення сталей різної величини. Чим більшою була схильність сталі до МКК, тим вищим був максимум струму розчинення її зразка у перехідній області потенціалів (рис. 3). Під час потенціостатичного травлення цих зразків протягом 30 хвилин у $1\text{н HClO}_4 + 0,25\text{н NaCl}$ за $E = +0,35\text{В}$ спостерігали відповідне зростання щільності струму розчинення зразка з підвищенням ступеня схильності сталі до МКК (рис. 4).

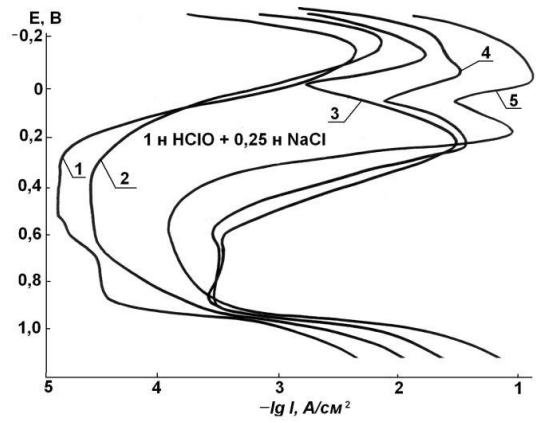


Рис. 3. АПК на зразках сталі 08X18H10T із різним ступенем схильності до МКК

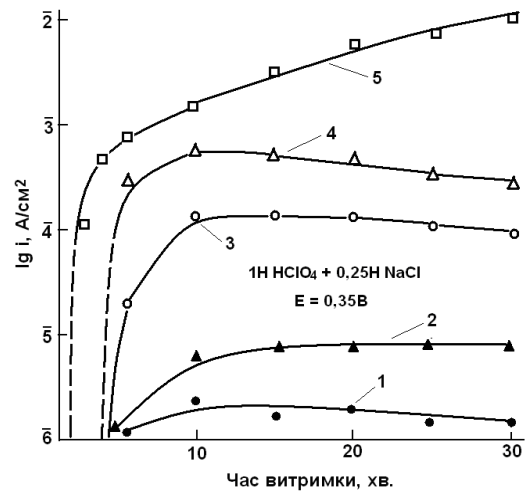


Рис. 4. Потенціостатичні криві зразків із різними ступенями схильності до МКК за $E = +0,35\text{В}$

На основі масових порівняльних випробувань зразків аустенітних хромонікелевих і хромонікельмолібденових сталей на тривкість проти МКК тривалим методом АМУ (ГОСТ 6032) і прискореним електрохімічним методом ПТ (ГОСТ 9.914), за додаткові кількісні критерії задовільної тривкості проти МКК прийнято: відсутність активаційної ділянки на АПК (ім відповідають криві 1 і 2 на рис. 3) і обмеження щільності струму розчинення (I_a) сталі на потенціостатичній кривій до значення: $\lg I_a \leq 1 \cdot 10^{-4}\text{А/см}^2$ (криві 1 і 2 на рис. 4).

Для визначення механізму корозії на границях зерен сталей під час випробування прискореним методом ПТ, після випробувань схильних і не схильних до МКК зразків здійснювали хімічний аналіз випробних розчинів на вміст у них

іонів хрому, молібдену, нікелю і заліза. Після випробувань схильних до МКК зразків установлено понижений вміст у розчинах іонів карбідотвірних елементів хрому і молібдену і підвищений вміст нікелю і заліза порівняно з їх вмістами у сталях. Після випробувань не схильних до МКК зразків баланс карбідотвірних елементів у розчині майже не порушувався порівняно з їх вмістом у сталях. Це свідчить про розчинення в процесі випробування методом ПТ схильних до МКК сталей – збіднених хромом і молібденом приграничних ділянок твердого розчину, тобто про ідентичність механізмів корозії під час випробування тривалим АМУ (8 годин) і прискореним ПТ (15 хвилин) методами.

Сукупність отриманих результатів показує доцільність впровадження і широкого застосування прискореного методу ПТ для здавально-приймальних випробувань продукції з аустенітних корозійностійких сталей на тривкість проти МКК і скорочення часу випробувань більше ніж у 30 разів.

Метод ТЩК. Метод випробування на тривкість проти МКК аустенітних корозійностійких сталей травлення у щавлевій кислоті (ТЩК) був включений до ГОСТ 6032 [2; 4] для попереднього оцінювання тривкості проти МКК металопродукції з особливо низьковуглецевих нестабілізованих хромонікелевих і хромонікельмолібденових сталей, які експлуатуються в особливо агресивних сильноокиснювальних середовищах та підлягають контролю на тривкість проти МКК найбільш тривалим (понад 240 годин) і трудомістким гравіметричним методом ДУ (ГОСТ 6032). Суть методу полягає в електролітичному травленні металографічних шліфів сталей протягом 1,5 хв. (час випробувань) у розчині 10 % щавлевої кислоти ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) при щільності анодного струму $1 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ (1 A/cm^2) з наступним оцінюванням отриманих мікроструктур травлення.

Однак, незважаючи на простоту виконання і швидкість одержання

результатів випробувань методом ТЩК, він дотепер не отримав широкого застосування, ймовірно, через недостатній обсяг статистичних випробувань і відповідної інформації про їх результати.

Для перевірки й уточнення особливостей прискореного методу ТЩК, а також набору статистичних даних проведено масові порівняльні випробування тривалим і прискореним методами зразків особливо низьковуглецевих сталей 03X18H11, 03X17H14M3 і 02X25H22AM3 з різними ступенями схильності до МКК [8].

У результаті масових випробувань методом ТЩК на металографічних шліфах сталей отримано такі притаманні цьому методу п'ять основних типів структур травлення (рис. 5):

а) «канавкова» – вона характеризується тим, що звичайні границі зерен (або межі зерен загального типу) стали розтравлені до утворення на них безперервних канавок, зумовлених виділенням високохромистих карбідів; при цьому обов'язково спостерігається хоча б одне або кілька зерен, повністю оточених канавками розтравів (рис. 5 а, б). Слід зазначити, що на когерентних (прямолінійних) ділянках двійникових низькоенергетичних спеціальних границь (СГ) зерен $\Sigma 3$ карбіди після відпуску були відсутні та, відповідно, було відсутнє розтравлювання таких границь під час випробування методом ТЩК. Виділення карбідів і розтравлювання спостерігали лише на окремих некогерентних (зигзагоподібних) ділянках границь $\Sigma 3$ (рис. 5 б), які характеризуються більш високою питомою поверхневою енергією (209 ерг/см^2) порівняно з когерентними СГ $\Sigma 3$ (19 ерг/см^2) [2; 3; 8–10];

б) «проміжна» структура (рис. 5 в, д) – у ній границі декількох зерен розтравлені, але жодне із зерен не оточене канавками розтравів повністю;

в) «ступінчаста» структура, в якій канавки розтравлювань на границях зерен відсутні, а границі виявляються у вигляді сходинок або тонких ліній, – внаслідок

різної травимості по-різному орієнтованих кристалографічно двох сусідніх зерен (рис. 5 *е, ж*);

г) «пітинг I типу» (рис. 5 *з*), – у структурі сталі при фокусуванні об'єктива металографічного мікроскопа на площину шліфа спостерігаються неглибокі пітинги (зі світлим дном), при цьому допускаються одиничні глибокі пітинги (з темним дном);

д) «зернограничний пітинг II типу» (рис. 5 *к*), – у структурі сталі спостерігається значна кількість глибоких пітингів (із темним дном).

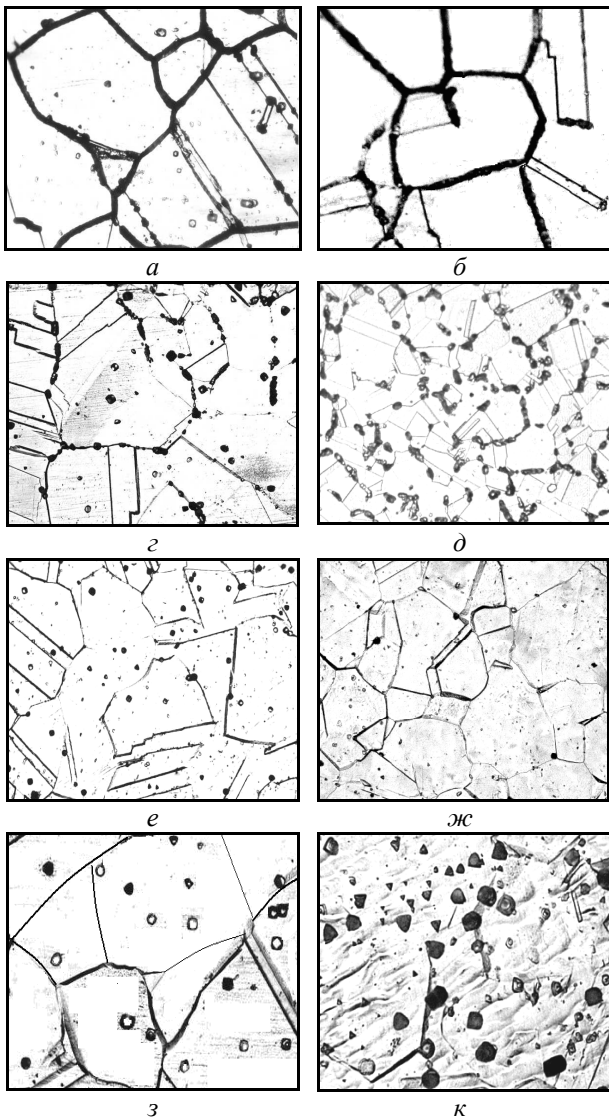


Рис. 5. Типи структур, отриманих після ТЩК:
а, б – канавкова ($\times 500$); *г, д* – проміжна;
е, ж – ступінчаста ($\times 300$); *з* – пітинги I типу;
к – пітинги II типу ($\times 500$)

Як показав досвід, така структура зазвичай зумовлена протіканням у

сильноокиснювальних середовищах структурно-вибіркової корозії сталі, пов'язаної з розчиненням деформованих неметалевих включень, зокрема, сульфідів марганцю, та інтерметалідних фаз із підвищеним вмістом хрому і молібдену, зокрема, високохромистої σ -фази.

Рисунок 6 *а* ілюструє структурно-вибіркову корозію, яку спостерігали на зразках гарячепресованих труб зі сталі 03X18H11, виготовлених із трубної заготовки з підвищеним (до 15 %) вмістом δ -фериту, під час випробування у киплячій 65 % HNO_3 методом ДУ, ГОСТ 6032 (при цьому швидкість корозії зразків сягала 3 мм/рік), а рисунок 6 *б* – мікроструктуру цього зразка після випробування методом ТЩК; остання характеризується наявністю глибоких зернограничних пітингів II типу.

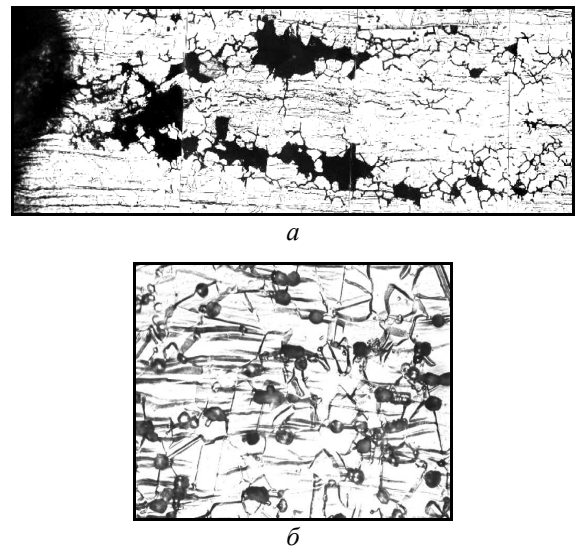


Рис. 6. Структурно-вибіркова корозія після випробування на МКК методом ДУ (*а*, $\times 300$) і пітинги II типу після випробувань методом ТЩК (*б*, $\times 500$) зразків труби зі сталі 03X18H11

Установлено також, що метод ТЩК виявляє схильність до МКК сталей у сильноокиснювальних середовищах, зумовлену сегрегацією на границях зерен не лише вуглецю, який утворює карбіди хрому і молібдену, а і домішок інших поверхнево активних хімічних елементів, зокрема, бору, який утворює на границях зерен бориди і карбобориди хрому і молібдену [11–13] (рис. 7) і сприяє зниженню тривкості сталей проти МКК.

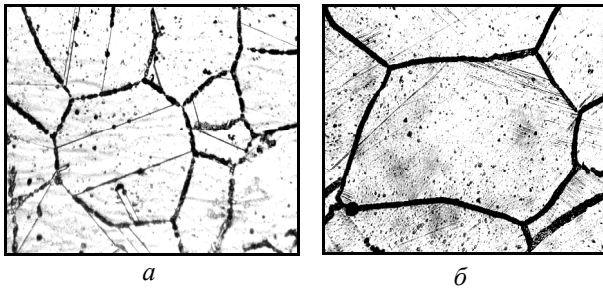


Рис 7. Канавкова структура зразків сталі 02X18H11 з домішками 0,003 % В: а – після гартування ($\times 500$); б – після гартування і відпуску ($\times 1\ 000$)

На протравленому під час випробування методом ТЩК шліфі аустенітної сталі зазвичай спостерігається одна з трьох наведених вище структур травлення границь зерен і зернограничний пітинг I або II типу. Іноді на шліфі одночасно спостерігаються два або більше типів структур травлення, наприклад, «канавкова» і «зернограничний пітинг II типу» або «ступінчаста і «пітинг I типу», тощо.

«Ступінчаста» структура і «пітинг I типу» безумовно свідчать про тривкість сталі до міжкристалітної корозії, а «канавкова» структура здебільшого свідчить про схильність сталі до МКК. У разі отримання структур «проміжної» з понад 50 % розтравлених границь зерен і «зернограничний пітинг II типу», необхідне тривале випробування зразків у киплячій 65 % азотній кислоті методом ДУ. Рекомендується також проводити додаткове випробування методом ДУ зразків сталі, які мають «канавкову» структуру, – для запобігання помилкового забракування придатної коштовної металопродукції.

Раніше проведеними дослідженнями із застосуванням високочутливого методу γ -спектрометрії доведено, що причиною МКК хромонікелевої сталі 03X18H11 і, тим більше, хромонікельмолібденової сталі 03X17H14M3 у сильноокиснювальних середовищах, у тому числі в киплячій 65 % HNO_3 , є переважне розчинення на границях зерен збагачених хромом і молібденом карбідів (для випробувань застосовували штучні карбіди $\text{Cr}_{16,9}\text{Fe}_{6,1}\text{C}_6$ і $\text{Cr}_{15,5}\text{Fe}_{6,1}\text{Mo}_{1,4}\text{C}_6$) [2; 14]. Зокрема, встановлено підвищене співвідношення концентрацій хрому і молібдену до концентрації заліза (основи

сталей) у розчинах після випробувань – порівняно з їх співвідношеннями в сталі:

$$\begin{aligned} \{[\text{Cr}]/[\text{Fe}]\}_{\text{розчин}} &> \{[\text{Cr}]/[\text{Fe}]\}_{\text{сталь}} \text{ і} \\ \{[\text{Mo}]/[\text{Fe}]\}_{\text{розчин}} &> \{[\text{Mo}]/[\text{Fe}]\}_{\text{сталь}}. \end{aligned}$$

За витримки зразків сталі 03X17H14M3 і штучних карбідів хрому і хромомолібденового карбіду в киплячій 65 % азотній кислоті при $E = 1,1$ В швидкість їх розчинення також зростала у ряду: сталь \rightarrow карбід хрому \rightarrow хромомолібденовий карбід [2; 14] (рис. 8). Це зумовлено більш низькою корозійною тривкістю хрому і, ще більшою мірою, молібдену, при високих анодних потенціалах, завдяки утворенню розчинних вищих оксидів зазначених елементів: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ і MoO_3^{3-} та втраті через це хромом і молібденом їх пасивувальних захисних властивостей сталей.



Рис. 8. Змінення в часі швидкості корозії в киплячій 65 % HNO_3 зразків сталі 03X17H14M3 (кр. 1) і карбідів хрому (кр. 2) і Cr-Mo карбід (кр. 3)

Хімічний аналіз розчинів щавлевої кислоти після випробувань схильних до МКК зразків методом ТЩК також показав підвищений вміст у них іонів хрому і молібдену і понижений вміст іонів заліза і нікелю порівняно з вмістом цих елементів у сталях. Це свідчить, що під час ТЩК так само, як і під час випробування в киплячій азотній кислоті методом ДУ, відбувається переважне розчинення збагачених хромом і молібденом карбідів на границях зерен, і доводить тотожність механізмів МКК за випробування тривалим гравіметричним і прискореним електрохімічним методами.

Збіжність результатів і тотожність механізмів корозії на границях зерен під час випробування тривалим методом ДУ і прискореним електрохімічним методом ТЩК дозволяє рекомендувати широке застосування останнього як із

дослідницькою метою, так і для здавально-приймальних випробувань металопродукції в умовах промислового виробництва та скорочення часу випробувань до 1 000 разів (з 240 годин до 1,5 хвилин).

Висновки. Отримано результати комплексних досліджень і статистичних порівняльних випробувань аустенітних корозійностійких хромонікелевих і хромонікельмолібденових сталей на тривкість проти міжкристалітної корозії стандартними тривалими і прискореними електрохімічними методами.

Доведено збіжність результатів і тотожність механізмів корозії під час випробувань тривалими методами АМУ і ДУ за ГОСТ 6032 і відповідними їм прискореними електрохімічними методами потенціостатичного травлення (ПТ) і

травлення в щавлевій кислоті (ТЩК).

Запропоновано нові кількісні критерії задовільної тривкості проти МКК аустенітних Cr–Ni і Cr–Ni–Mo сталей за випробування методом ПТ: відсутність активаційної ділянки на АПК у перехідній області потенціалів і обмеження щільності струму розчинення на потенціостатичній кривій: $I_g I_a \leq 1 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$.

Упровадження і широке застосування прискорених електрохімічних методів ПТ і ТЩК дозволяє у 30 і 1 000 разів відповідно скоротити час випробувань на тривкість проти МКК виробів з аустенітних корозійностійких сталей та сприяє скороченню технологічного циклу і підвищенню ефективності виробництва затребуваної на світовому ринку продукції.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ульянов Е. А. Коррозионностойкие стали и сплавы : справочник. Москва : Химия, 1995. 213 с.
2. Дергач Т. О. Влияние термической обработки на структуру и стойкость против межкристаллитной коррозии особенно низкоуглеродистых аустенитных сталей: автореф. дис. канд. техн. наук : 05.02.01. Дніпропетровськ, 2004. 24 с.
3. Дергач Т. О. Теоретичні та технологічні основи підвищення корозійної стійкості труб з низьколегованих і високолегованих сталей : автореф. дис. докт. техн. наук : 05.02.01. Дніпро, 2018. 36 с.
4. ГОСТ 6032-89. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы испытаний на стойкость против межкристаллитной коррозии ферритных, аустенитно-мартенситных, аустенитно-ферритных и аустенитных коррозионностойких сталей и сплавов на железоникелевой основе. Москва : Изд-во стандартов, 1991. 37 с.
5. ASTM A 262-2000. Standard Recommended Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Stainless Steels. 2001. 35 с.
6. ГОСТ 9.914-89. Стали аустенитные коррозионностойкие. Электрохимические методы определения стойкости против межкристаллитной коррозии. Москва, 1991. 12 с.
7. Медведева Л. А., Княжева В. М., Колотыркин Ю. М. К вопросу о выборе стандартной коррозионной среды для получения анодной потенциодинамической кривой сталей типа 18-10. *Защита металлов*. Москва, 1986. Т. 21, № 3. С. 24–26.
8. Дергач Т. А. Применение ускоренного метода испытаний на стойкость против МКК низкоуглеродистых коррозионностойких сталей. *Металлознание та термічна обробка металів*. 2003. № 1. С. 50–61.
9. Большаков В. І., Сухомлин Г. Д., Дергач Т. О. Методичні основи дослідження зернограничної структури в сталях з γ , α і $\alpha + \gamma$ фазовим станом. *Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури*. 2017. № 3 (229–230). С. 10–21.
10. Патент № 36004 (Україна). МПК C21D 9/08. Спосіб виготовлення труб з аустенітних корозійностійких сталей і сплавів. Дергач Т. О., Сухомлин Г. Д., Северіна Л. С. Опубл. 10.10.2008. Бюл. № 19.
11. Дергач Т. А. Влияние бора на микроструктуру и свойства труб из низкоуглеродистой аустенитной хромоникелевой стали. *Вопросы атомной науки и техники. Серия : Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. 2005. № 5 (88). С. 80–86.
12. Дергач Т. А., Панченко С. А. Влияние поверхностно активных элементов и температурно-деформационных параметров на стойкость к межкристаллитной коррозии труб из аустенитных Cr–Ni и Cr–Ni–Mo сталей. *Строительство, материаловедение, машиностроение. Серия : Стародубовские чтения–17*. 2017. Вып. 82. С. 65–71.
13. Дергач Т. А. Обеспечение высокой стойкости к межкристаллитной коррозии холоднокатаных труб из стали 02X18N11 (304L). *Металлознание та термічна обробка металів*. 2016. № 4 (75). С. 29–38.
14. Плассеев А. В., Княжева В. М., Дергач Т. А., Дембровский М. Я. Особенности коррозионного поведения хромоникельмолибденовых сталей в азотной кислоте. *Защита металлов*. Москва, 1978. Т. XIV, № 4. С. 393–400.

REFERENCES

1. Ulyanin E.A. *Korrozionnostoykiye stali i splavy* [Corrosion-resistant steels and alloys]. *Spravochnik* [Handbook]. Mjscow : Chemistry, 1995, 213 p. (in Russian).
2. Dergach T.O. *Vplyv termichnoyi obrobky na strukturu i stiykist' proty mizhkrystalitnoyi koroziiy osoblyvo nyz'kovuhletsevykh austenitnykh staley: avtoref. dys. kand. tekhn. nauk* [Taking into account the thermal elements of the structure and the position of the protrusion of the metallic ferrous metals, especially low-glycemic austenitic steels : Autoref. dis. Cand. Sc. (Tech.)]. Dnipropetrovsk, 2004, 24 p. (in Ukrainian).
3. Dergach T.O. *Teoretychni ta tekhnologichni osnovy pidvyshchennya koroziiy stiykosti trub z nyz'kolehovanykh i vysokolehovanykh staley: avtoref. dys. dokt. tekhn. nauk* [Theoretically and technologically, the basics of the pipes are based on the low-lying and leaded steel of the pipes : Autoref. dis. Dr. Sc. (Tech.)]. Dnipro, 2018, 36 p. (in Ukrainian).
4. *GOST 6032-89. Stali i splavy korrozionnostoykiye. Metody ispytany na stoykost' protiv mezhkrystalitnoy korrozii ferritnykh, austenito-martensitnykh, austenito-ferritnykh i austenitnykh korrozionno-stoykikh staley i splavov na zhelezonikelevoy osnove* [GOST 6032-89. Steel and alloys are corrosion-resistant. Test methods for resistance to intercrystalline corrosion of ferritic, austenitic-martensitic, austenitic-ferritic and austenitic corrosion-resistant steels]. Moscow : Standards, 1991, 37 p. (in Russian).
5. ASTM A 262-2000. Standard Recommended Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Stainless Steels. 2001, 35 p.
6. *GOST 9.914-89. Stali austenitnyye korrozionnostoykiye. Elektrokhimicheskiye metody opredeleniya stoykosti protiv mezhkrystalitnoy korrozii* [GOST 9.914-89 Austenitic steel corrosion-resistant. Electrochemical methods for determining the resistance to intergranular corrosion]. Moscow, 1991, 12 p. (in Russian).
7. Medvedeva L.A., Knyazheva V.M. and Kolotykin Yu.M. *K voprosu o vybore standartnoy korrozionnoy sredy dlya polucheniya anodnoy potentsiodinamicheskoy krivoy staley tipa 18-10* [To the question of choosing a standard corrosive medium for obtaining the anodic potentiodynamic curve of steels of type 18-10]. *Zashchita metallov* [Protection of metals]. 1986, vol. 21, no. 3, pp. 24-26. (in Russian).
8. Dergach T.A. *Prymenenye uskorennoho metoda yspytany na stoykost' protiv MKK nyz'kouhlerodystykh korrozyonnostoykikh staley* [Application of the accelerated LCC test method for low-carbon corrosion resistant steels] *Metaloznavstvo ta termichna obrobka metaliv* [Physical Metallurgy and Heat Treatment of Metals]. 2003, no. 1, pp. 50-61. (in Russian).
9. Bolshakov V.I., Sukhomlin G.D. and Dergach T.O. *Metodychni osnovy doslidzhennya zernohranychnoy struktury v stalyakh z g, a i a + g fazovym stanom* [Methodological foundations of grain boundary structure in steels with γ , α and $\alpha + \gamma$ phase mill]. *Visnyk Prydniprov'skoyi derzhavnoyi akademiyi budivnytstva ta arkhitektury* [Bulletin of Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture]. 2017, no. 3 (229-230), pp. 10-21. (in Ukrainian).
10. Dergach T.O., Sukhomlin G.D. and Severina L.S. *Patent № 36004 (Ukrayina). MPK C21D 9/08. Sposib vyhotovlennya trub z austenitnykh koroziiyostoykikh staley i splaviv* [Patent no. 36004 (Ukraine). C21D 9/08. The pipes with the austenitic steel and alloys of steel]. Publ. 10.10.2008; newslet. no. 19. (in Ukrainian).
11. Dergach T.A. *Vliyaniye bora na mikrostrukturu i svoystva trub iz nyz'kouhlerodistoy austenitnoy khromonikelevoy stali* [The effect of boron on the microstructure and properties of pipes made of low-carbon austenitic chromium-nickel steels]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Fizika radiatsionnykh povrezhdeniy i radiatsionnoye materialovedeniye* [Questions of atomic science and technology. Series: Physics of Radiation Damage and Radiation Materials Science]. 2005, no. 5 (88), pp. 80-86. (in Russian).
12. Dergach T.A. and Panchenko S.A. *Vliyaniye poverkhnostno aktivnykh elementov i temperaturno-deformatsionnykh parametrov na stoykost' k mezhkrystalitnoy korrozii trub iz austenitnykh Cr-Ni i Cr-Ni-Mo staley* [Effect of superficially active elements and temperature-deformation parameters on resistance to intercrystalline corrosion of pipes from austenitic Cr-Ni and Cr-Ni-Mo steels]. *Stroitel'stvo, materialovedeniye, mashinostroyeniye. Seriya : Starodubovskiy chteniye-17* [Construction, Materials Science, Engineering. Series : Starodubovsky Readings-17]. 2017, vol. 82, pp. 65-71. (in Russian).
13. Dergach T.A. *Obespechenye vysokoy stoikosti k mezhkrystalitnoy korrozii kholodnokatanykh trub iz stalyi 02H18N11 (304L)* [Ensuring high resistance to intergranular corrosion of cold-rolled pipes from steel 02X18H11 (304L)]. *Metaloznavstvo ta termichna obrobka metaliv* [Physical Metallurgy and Heat Treatment of Metals]. 2016, no. 4 (75), pp. 29-38. (in Russian).
14. Plaskееv A.V., Prince V.M., Dergach T.A. and Dembrovsky M.Yu. *Osobennosti korrozionnogo povedeniya khromonikel'molibdenovykh staley v azotnoy kislote* [Special corrosive behavior of chromonickelmolibdenic steels in nitric acid]. *Zashchita metallov* [Metal Protection]. Moscow, 1978, vol. IV, no. 4, pp. 393-400. (in Russian).

Надійшла до редакції: 05.05.2020 p.