

УДК 620.194

Г.В. Чумало

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

**ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТЕЙ ЗАСТОСУВАННЯ ЕКОНОМНОЛЕГОВАНИХ
НІКЕЛЕМ АУСТЕНИТНИХ СТАЛЕЙ**

Досліджено корозійні та корозійно – механічні властивості хромомарганцевонікелевої сталі 06X18Г9Н5АВ та безнікелевої сталі 07X13АГ20 порівняно з основним конструкційним корозійно – стійким матеріалом – сталлю 12X18Н10Т, а також однорідні та різнорідні зварні з'єднання хромомарганцевонікелевої сталі 06X18Г9Н5АВ з метою визначення областей доцільного їх застосування. Показано, що в розчинах низьких концентрацій, як лужних, так і хлоридних, сталь 06X18Г9Н5АВ не схильна до корозійного розтріскування і можливість її застосування визначається швидкістю загальної або пітингової корозії. Сталь 06X18Г9Н5АВ рекомендовано для виготовлення зварних виробів, які працюють під дією слабоагресивних середовищ. Експлуатація сталей 06X18Г9Н5АВ та 07X13АГ20 в сірководневих середовищах, що містять хлорид-іони, небезпечна через можливість їхнього корозійного розтріскування.

Ключові слова: сталь, зварне з'єднання, корозійне розтріскування, сірководень.

Табл. 4. Рис. 3. Літ. 5

Г.В. Чумало**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ
ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННЫХ НИКЕЛЕМ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ**

Исследованы коррозионные и коррозионно - механические свойства хромомарганцевоникелевой стали 06X18Г9Н5АВ и безникелевой стали 07X13АГ20 в сравнении с основным конструкционным коррозионно - стойким материалом - сталью 12X18Н10Т, а также однородные и разнородные сварные соединения хромомарганцевоникелевой стали 06X18Г9Н5АВ с целью определения областей целесообразного их применения. Показано, что в растворах низких концентраций, как щелочных, так и хлоридных, сталь 06X18Г9Н5АВ не подвержена коррозионному растрескиванию и возможность ее применения определяется скоростью общей или питтинговой коррозии. Сталь 06X18Г9Н5АВ рекомендуется для изготовления сварных изделий, работающих под действием слабоагрессивных сред. Эксплуатация сталей 06X18Г9Н5АВ и 07X13АГ20 в сероводородных средах, содержащих хлорид-ионы, опасна из-за возможности их коррозионного растрескивания.

Ключевые слова: сталь, сварное соединение, коррозионное растрескивание, сероводород.

H.V. Chumalo**STUDY OF POSSIBILITIES OF NICKEL ECONOMICALLY ALLOYED AUSTENITIC
STEELS USE**

The corrosion and corrosion - mechanical properties of 06X18Г9Н5АВ steel and nickel-free 07X13АГ20 steel compared with the main structural corrosion - resistant material - 12X18Н10Т steel, and homogeneous and heterogeneous welds of 06X18Г9Н5АВ were studied to determine the appropriateness of their application areas.

It has been shown that 06X18Г9Н5АВ steel is not exposed to stress corrosion cracking in solutions of low concentrations of both alkali and chloride, and the possibility of its use determined by the rate of total or pitting corrosion

06X18Г9Н5АВ steel recommended for the manufacture of welded products, working under the slightly aggressive environments. Operation 06X18Г9Н5АВ and 07X13АГ20 steels in hydrogen sulfide environments containing chloride ions, is dangerous because of the possibility of the corrosion cracking.

Key words: steel, welded joint, stress corrosion cracking, hydrogen sulfide

Постановка проблеми. Проблема корозійно-механічної стійкості сталей загострюється через тенденцію до використання більш міцних конструкційних сталей і сплавів та у зв'язку із збільшенням одиничної потужності обладнання та жорсткішими умовами його експлуатації. Крім того, дефіцит легуючих елементів, передовсім нікелю, вимагає застосування низьколегованих сталей у тих випадках, де ще кілька десятиліть тому можна було використати корозійно-стійкі сталі та сплави. Так дефіцит нікелю обмежує застосування основного корозійно-стійкого матеріалу – сталі типу 18-10. Окрім цього, дана сталь, незважаючи на високі антикорозійні властивості, зазнає корозійного розтріскування (КР) в багатьох агресивних середовищах, пітингової і міжкристалітної корозії (МКК). Дослідження вчених спрямовані на розробку нових корозійно-стійких матеріалів та сплавів і визначення сфер раціонального їх застосування замість сталі 18-10 [1-3]. Перші хромомарганцевонікелеві сталі були розроблені ще в кінці 30-х років, проте роботи, що стосуються зварювання та забезпечення корозійно-механічної стійкості зварних з'єднань цих сталей практично відсутні.

Мета роботи – визначити області доцільного застосування економно легованих нікелем, деформованих сталей аустенітного класу та їх зварних з'єднань у найбільш поширених технологічних середовищах.

Матеріали та методи досліджень. Досліджували економнолеговану сталь 06X18Г9Н5АБ, та безнікелеву 07X13АГ20 аустенітного класу у порівнянні з основним конструкційним корозійно-стійким матеріалом – сталлю 18-10 а також однорідні та різнорідні 33 хромомарганцевонікелевої сталі 06X18Г9Н5АБ (табл.1–3)

Таблиця 1

Сталь	Хімічний склад сталей									
	Вміст елементів, %									
	C	Cr	Ni	Mn	Si	Nb	N	S	P	інші
12X18Н10Т	0,11	18,9	11,1	1,08	0,64	–	–	0,008	0,028	Cu-0,3; Ti-0,62
06X18Н10Т	≤0,06	17-19	4-5,5	8-10	≤0,60	0,2- 0,5	0,13- 0,15	0,020	0,020	–
07X13АГ20	≤0,07	12-14,8	≤ 1	19-22	≤0,60	–	0,08- 0,18	0,025	0,935	–

Таблиця 2

Сталь	Термічна обробка	Механічні властивості сталей			
		σ _b	σ _{0,2}	ψ	δ
		МПа		%	
12X18Н10Т	Аустенітизація 1080°C, повітря	540	220	48	36
06X18Н10Т	Аустенітизація 1050°C, повітря	760	350	–	38
07X13АГ20	Аустенітизація 980°C, повітря	760	350	–	40

Досліджено 33 сталі 06X18Г9Н5АБ, виконані аргонодуговим та ручним електродуговим зварюванням за загальноприйнятими технологіями (Табл.3). Зразками служили пластини розмірами 250x150x3мм, зварені поздовжнім двостороннім швом. База випробувань 720 годин.

Таблиця 3

Види досліджуваних зварних з'єднань			
№ зварного з'єднання	Зварювані сталі	Спосіб зварювання	Електрод, дріт, Флюс
1	06X18Г9Н5АБ – 06X18Г9Н5АБ	ручне електродугове	ЭА – 400/10У
2	06X18Г9Н5АБ – 06X18Г9Н5АБ	автоматичне аргонодугове	Св-4Х19Н11М3 Флюс АН-26
3	06X18Г9Н5АБ – 12X18Н10Т	ручне електродугове	ЭА – 400/10У
4	06X18Г9Н5АБ – 12X18Н10Т	ручне аргонодугове, електродом що не плавиться	Св-4Х19Н11М3
5	06X18Г9Н5АБ – Сталь 3	ручне електродугове	ЭА – 395/9
6	06X18Г9Н5АБ – Сталь 3	аргонодугове	Св-10Х19Н9Т
7	12X18Н10Т – 12X18Н10Т	автоматичне аргонодугове, електродом, що не плавиться	Св-06Х19Н9Т
8	06X18Г9Н5АБ – 12X18Н10Т	автоматичне аргонодугове	Св-4Х19Н11М3 Флюс АН-26

Випробування проведені в середовищах, що найбільш поширені в промисловості та природі:

- 3% розчин NaCl (~100°C), який є імітатором морської води;
- стандартний розчин NACE (5% NaCl + 0,5% CH₃COOH + насичення H₂S, рН 4,5, 25°C) та 3% розчин NaCl, насичений сірководнем (25°C) для визначення схильності сталей до сульфідного розтріскування;
- 30% розчин MgCl₂ (132°C), що використовується в лабораторній практиці для оцінки схильності корозійно-стійких сталей до хлоридного розтріскування;
- 30% розчин NaOH (105°C), за допомогою якого визначається чутливість цих сталей до лужного розтріскування.

Два останні розчини (хлоридний та лужний) найчастіше застосовують для дослідження сталей енергетичного машинобудування, що дозволяє імітувати умови роботи цих матеріалів в даному

обладнанні, на поверхні окремих елементів якого може відбуватись концентрування хлоридів і лугів.

Схильність до КР визначали за пороговими напруженнями; за значенням K_{SCC} ; за зміною характеристик пластичності в корозивному середовищі і за часом до руйнування зразків, випробуваних при малій швидкості деформації $2 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Електрохімічні дослідження проведено з використанням потенціостату П5827М. Електрод порівняння – хлор-срібний. Розподіл та локальну концентрацію елементів у досліджуваних сталях та зварних з'єднаннях визначали за допомогою рентгеноспектрального мікроаналізатора "Camebax MBX".

Результати досліджень та їх обговорення. Встановлено, що досліджувані аустенітні сталі проявляють схильність до КР в концентрованих хлоридних середовищах, що зумовлено особливістю їх електрохімічної поведінки: потенціали корозії встановлюються в діапазоні потенціалів захисту та пітингоутворювання, а КР ініціюється в сталях даного класу при пробитті пасивної плівки при потенціалах позитивніших від потенціалу захисту. Пробій пасивної плівки настає в результаті зміни термодинамічного стану системи (рис.1): оксид – $\text{H}_2\text{O} - \text{Cl}^-$, тобто, переходу від стабільної пасивності до активно – пасивного стану при $\text{pH} \leq 4$ коли на активованих розтягуючими напруженнями ділянках реалізується робота електрода $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{CrCl}_2^+$ (або при більш низьких температурах, CrCl_2^+) [4]. Таке трактування правомірне, оскільки пасиваційна здатність плівок шпінельного типу $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ або $\text{NiO}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ визначається переважно оксидом хрому, вміст якого в них майже в 5 разів вищий ніж в підложці – сталі 18-10 [5].

При випробуваннях з малою швидкістю деформації спостерігається КР цих сталей (табл. 4).

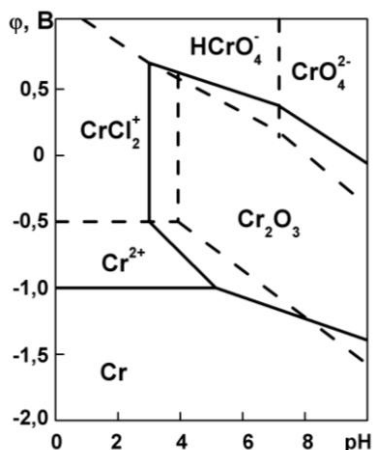


Рис.1. Діаграма рівноваги хрому в 3,6 М розчині NaCl [4], розрахована за температури 154 °С.

В концентрованому розчині MgCl_2 найнижчу опірність КР показала безнікелева сталь 07X13AG20, дещо вища опірність сталі 06X18Г9Н5АБ. Сталь 12X18Н10Т незначно переважає обидві марки сталі як за часом до руйнування, так і за зміною відносного звуження (табл.4). В 0,5% NaCl опірність КР сталей 12X18Н10Т та 06X18Г9Н5АБ мало відрізняється, дещо нижча опірність сталі 07X13AG20. Електрохімічними дослідженнями встановлено, що в 0,5% NaCl сталі володіють стабільною пасивністю.

Таблиця 4

Вплив середовищ на відносну схильність сталей до КР

Сталь	Середовище (температура кипіння)	Час до руйнування, год.	Ψ, %
12X18Н10Т	Повітря	169,5	63,3
	0,5% NaCl	123,0	59,2
	30% NaOH	27,4	66,8
	42% MgCl_2	12,0	13,8
06X18Г9Н5АБ	Повітря	179,0	71,8
	0,5% NaCl	102,0	48,8
	30% NaOH	88,0	67,3
	42% MgCl_2	5,8	12,0
07X13AG20	Повітря	152,0	65,4
	0,5% NaCl	71,0	45,0
	30% NaOH	86,0	49,8
	42% MgCl_2	3,5	12,0

В 30% NaOH опірність КР сталі 06X18Г9Н5АБ є вищою від сталі 12X18Н10Т як за часом до руйнування так і за відносним звуженням. Найнижча опірність КР в 30% NaOH сталі 07X13АГ20. В розчинах низьких концентрацій, як лужних, так і хлоридних, сталь 06X18Г9Н5АБ не схильна до КР і можливість її застосування визначається швидкістю загальної або пітингової корозії.

Дослідження в сірководневих середовищах показали, що максимальною стійкістю до КР володіє аустенітна хромонікелева сталь 12X18Н10Т, розтріскування якої настає тільки при напруженнях, що перевищують межу текучості (рис.2). Порогові напруження для сталей 12X18Н10Т, 06X18Г9Н5АБ и 07X13АГ20 складають відповідно 480, 265 ($0,76 \sigma_{0,2}$) і 85 ($0,24 \sigma_{0,2}$) МПа.

Оскільки потенціал корозії сталі 12X18Н10Т у випробувальному розчині дещо негативніший від потенціалів пітінгоутворення та захисту (рис. 3), тобто, в умовах вільної корозії активно-пасивний стан не виникає, логічним є висновок, що тільки при пластичної деформації сталі можлива локальна втрата пасивності поверхні - умова, необхідна для ініціювання корозійних тріщин в пасивуючих розчинах [5].

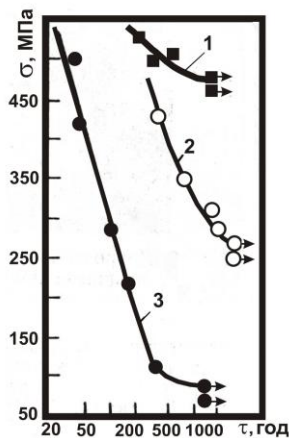


Рис.2. Довготривала корозійна міцність сталей 12ХН10Т (1), 06Х18Г9Н5АБ (2), 07Х13АГ20 (3) в 3%-му розчині NaCl, насиченому сірководнем.

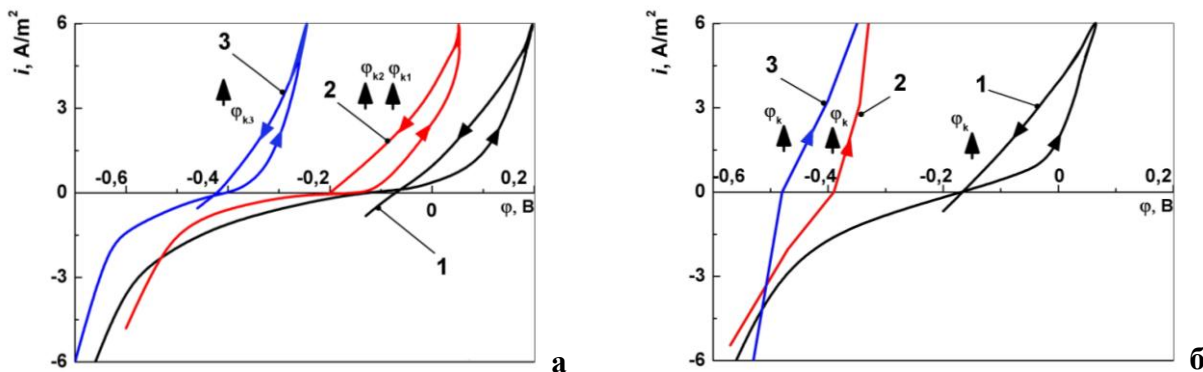


Рис.3. Поляризаційні криві сталей 12ХН10Т (1), 06Х18Г9Н5АБ (2), 07Х13АГ20 (3) в 3%-му розчині NaCl (а), насиченому сірководнем та в розчині NACE (б).

Хромомарганцевонікелеві сталі доцільно було б застосовувати у зварних конструкціях, в поєднанні з іншими сталями. Оскільки структурний стан і розподіл легуючих елементів у зонах ЗЗ, поруч з рівнем розтягуючих напружень, визначають чутливість металу до корозійно-механічних пошкоджень, було досліджено розподіл легуючих елементів у зонах усіх ЗЗ.

Аналіз локального розподілу елементів показав, що у всіх випадках (за винятком ЗЗ сталь 06X18Г9Н5АБ – сталь Ст.3) не виявлено зон з кількістю хрому нижче 12% по сусідству з різкими хромовими або титановими піками, що свідчило б про можливе міжзеренне випадання високохромистих карбідів або σ - фази на міжзеренних границях і, відповідно, схильності сталі до міжкристалітної корозії (МКК).

В основному металі ЗЗ– сталях 06X18Г9Н5АБ і 12X18Н10Т розподіл хрому, нікелю, марганцю титану та ніобію рівномірний. В більшості випадків лише в зоні термовпливу (ЗТВ)

відзначаються титанові та ніобієві піки, що свідчить про випадання карбідів або карбонітридів титану і ніобію. Незалежно від технології зварювання і зварюваних матеріалів в пластинах, випробуваних в киплячому хлоридному розчині спостерігалось КР. Тріщини зароджувались в ЗТВ сталі 06X18Г9Н5АБ і поширювались в основний метал. Відзначимо, що аустенітизація зразків пластин всіх видів зварювання при 1050⁰С (0,5 год.) з охолодженням в потоці повітря запобігала схильності до КР в 30%-розчині MgCl₂. Після аустенітизації не виявлено перерозподілу легуючих елементів, тому можна вважати, що запобігання КР зумовлюється зниженням залишкових напружень після зварювання нижче від порогового рівня. При вивченні схильності до КР різних зон ЗЗ при однакових рівнях напружень встановлено, що в киплячому розчині лугу розтріскування зразків не відбувалось (за винятком ЗЗ сталь 06X18Г9Н5АБ – сталь Ст3). Спостерігалось лише незначне пошкодження сталі 06X18Г9Н5АБ рівномірною загальною корозією. В наводнюючому розчині NACE в ЗЗ при всіх рівнях напружень відбувається зародження поверхневих корозійних тріщин і пітингів в усіх зонах і основному металі, хоча жоден із зразків не зруйнувався повністю з утворенням магістральної тріщини. Як бачимо, КР в чистому виді у всіх ЗЗ не зафіксовано, хоча база випробувань складала не менше двох місяців навіть при напруженнях 0,9 σ_T .

Хромомарганцевонікелеву деформовану сталь 06X18Г9Н5АБ рекомендовано для виготовлення зварних виробів, які працюють під дією слабоагресивних середовищ при умові зварювання та термічної обробки виробів з неї за оптимальними режимами. Можна виготовляти комбіновані трубопроводи, у яких в зонах високих температур, а відповідно і високої агресивності технологічного середовища, застосовувати сталь 12X18Н10Т, а у зонах звичайних температур сталь 06X18Г9Н5АБ; при цьому не виключені варіанти виготовлення основних елементів обладнання із мало нікелевої аустенітної сталей, а допоміжних (кожухів, несучих кронштейнів тощо) - з маловуглецевих конструкційних сталей.

Висновки. В розчинах низьких концентрацій, як лужних, так і хлоридних, сталь 06X18Г9Н5АБ не схильна до КР і можливість її застосування визначається швидкістю загальної або пітингової корозії.

Хромомарганцевонікелеву деформовану сталь 06X18Г9Н5АБ рекомендовано для виготовлення зварних виробів, які працюють під дією слабоагресивних середовищ; не виключені варіанти виготовлення основних елементів обладнання із малонікелевих аустенітних сталей, а допоміжних (кожухів, несучих кронштейнів тощо) - з маловуглецевих конструкційних сталей.

Експлуатація сталей 06X18Г9Н5АБ та 07X13АГ20 в сірководневих середовищах, що містять хлорид-іони, небезпечна через можливість їхнього корозійного розтріскування.

1. Мелехов Р.К. (ред.). Корозионностойкие стали и сплавы для оборудования и трубопроводов АЭС.- Киев: Наук. думка, 1983 – 144 с.

2. Г.В.Феник, В.Н.Павлов, И.И.Василенко, Р.К.Мелехов, В.П. Логинов Коррозионное поведение аустенитных хромомарганцевоникелевой и хромомарганцевой стали 06X18Г9Н5АБ и 07X13АГ20 // ФХММ.- 1986.- №6. с 46 - 51.

3. Каховский Н.И. Сварка нержавеющей сталей.- Киев: Техніка, 1986.- 312 с.

4. Macdonald D.D. Syrett B.C., Wing S.S. The use of potential – pH diagrams for the interpretation of corrosion phenomena in high salinity geothermal brines.- Corrosion, 1979, № 1, p. 1-11.

5. Герасимов В. В. Коррозия реакторных материалов. – 1980.– 250 с.