

УДК 620.193.4

## ВПЛИВ ДЕФОРМАЦІЇ НА МІКРОЕЛЕКТРОХІМІЧНУ ГЕТЕРОГЕННІСТЬ ЗВАРНОГО З'ЄДНАННЯ СТАЛІ 17Г1СУ

М. С. ХОМА<sup>1</sup>, В. Т. ЯВОРСЬКИЙ<sup>2</sup>, Ю. В. ДЗЬОБА<sup>1</sup>, Г. М. СИСИН<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

<sup>2</sup> Національний університет "Львівська політехніка"

Досліджено мікроелектрохімічні характеристики трубної сталі 17Г1СУ зі зварним з'єднанням, виконаним електродом УОНІІ-13/55Р, під час деформації. Встановлено, що зварний шов не впливає на мікроелектрохімічну гетерогенність ненапруженої сталі:  $\Delta E = 20 \dots 80$  mV. Показано, що в області пружних деформацій її значення для сталі зростає на  $\sim 10$  mV, а пластичних – на  $\sim 40$  mV. В області зосередженої пластичної деформації вона збільшується до  $\sim 250$  mV. Мікроелектрохімічна гетерогенність зварних зразків найбільше зростає в зоні термічного впливу: до  $\sim 130$  mV в межах пружної деформації, до  $\sim 170$  mV – пластичної і до  $\sim 300$  mV в області утворення шийки перед руйнуванням зразка.

**Ключові слова:** мікроелектрохімічна гетерогенність, зварні з'єднання, локальні потенціали, деформація.

Нерівномірною корозією металів визначається переважно наявністю на поверхні мікрогальванічних елементів. Це твердження розвивають в своїх працях як вітчизняні, так і іноземні вчені: Г. В. Акімов, Н. Д. Томашов, Г. Улиг, Ю. Еванс та інші [1–5]. Однією з головних причин цього є структурна неоднорідність металу, що виникає за кристалізації чи під час технологічної обробки. Структурні складові металу, що відрізняються за електрохімічними властивостями, визначають активність мікрогальванопар, інтенсивність роботи яких може вплинути і на його опірність корозійно-механічному руйнуванню [6].

Багато дослідників [7–22] вивчали електрохімічну гетерогенність поверхні металу за допомогою мікроелектрода у вигляді капіляра як у плівці, так і в краплі електроліту. Досліджували [9, 12] мікроелектрохімічну неоднорідність армко-заліза шляхом неперервного вимірювання потенціалів у плівці електроліту, використовуючи скляні капіляри діаметром 0,5...1  $\mu\text{m}$ , заповнені розчином 0,045% HCl + 0,08% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0,0001% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Виявлено, що різниця потенціалів між зернами різної кристаліграфічної орієнтації на поверхні сталі 20 становила 25...27 mV, а між феритом (анод) та перлітом (катод) – 15...20 mV. За цією методикою зміна локальних електродних потенціалів між лініями ковзання та поза ними – 18...20 mV, що, зважаючи на результати електрохімічних досліджень корозійно-механічного руйнування зразків із вуглецевих та нержавіючих сталей [23, 24], видається дещо заниженою.

Недоліком методів мікроелектрохімічних досліджень у плівці розчину є зміна його складу з часом випробувань та неоднаковий час експозиції в електроліті різних ділянок поверхні зразка.

У багатьох працях йдеться про мікроелектрохімічні дослідження в краплях розчину діаметром 0,3...6 mm [6, 17, 18, 20], що наносились на поверхню зразка, після чого вимірювали потенціали різних зон зварних з'єднань (ЗЗ) сталей та різ-

них фаз сплавів. Для таких досліджень часто використовували пристрої, що містять скляний капіляр, допоміжний електрод і електрод порівняння [14], за допомогою яких спробували одержати поляризаційні залежності в мікрооб'ємах електроліту.

Використання капілярних мікроелектродів (діаметром 1...100  $\mu\text{m}$ ) дає можливість здійснювати локальний поверхневий аналіз на поверхнях площею від  $10^{-8}$  до  $10^{-3}$   $\text{cm}^2$ . Зараз основним напрямком розвитку таких методик є зменшення діаметра капілярних зондів і вибір середовищ, які різняться залежно від предмета та мети досліджень [16].

Однак запропоновані методи не передбачають неперервного мікроелектрохімічного сканування поверхні металів більшої площі, що може дати інформацію про розподіл катодних і анодних ділянок та їх взаємовплив.

Мікроелектрохімічні вимірювання широко використовують для оцінки гетерогенності поверхні металів і сплавів, особливо їх зварних з'єднань, які характеризуються макро- і мікронеоднорідністю різних зон внаслідок структурно-хімічних відмінностей та внутрішніх залишкових напружень [25]. Особливо це стосується зони термічного впливу (ЗТВ), яка характеризується найбільш нерівноважною структурою. Тому в умовах дії агресивних середовищ важливо встановити вплив механічних напружень на розподіл локальних потенціалів у різних зонах ЗЗ. Це дасть змогу оцінити вплив механоелектрохімічного чинника на інтенсивність їх пошкодження.

**Матеріали та методика випробувань.** Досліджували мікроелектрохімічну гетерогенність сталі 17Г1СУ під час деформації за одновісного розтягу, використовуючи установку АЛА-ТОО. Плоскі зразки з розміром робочої частини  $40 \times 3 \times 3$  mm вирізали з труби завтовшки 12 mm зі зварним швом, виконаним ручною електродуговою зваркою електродами УОНІИ-13/55Р. Хімічний склад і механічні характеристики сталі та електрода наведені в табл. 1. Мікроелектрохімічні випробування проводили шляхом сканування поверхні зразків зі швидкістю 10  $\mu\text{m/s}$  за допомогою капіляра діаметром 15...20  $\mu\text{m}$  у рухомій краплі ( $d \approx 30$ ...50  $\mu\text{m}$ ) електроліту 0,045%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,14%  $\text{H}_2\text{O}_2$  + 0,00005%  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (МЕХ), який витікав з капіляра по мірі його пересування [26]. Площа досліджуваної поверхні  $7 \cdot 10^{-4}$ ... $2 \cdot 10^{-3}$   $\text{mm}^2$ .

**Таблиця 1. Хімічний склад і механічні характеристики сталі та електрода**

Матеріал	Вміст елементів, %								$\sigma_T$	$\sigma_B$
	C	Mn	Si	Cr	Ni	S	P	інші		
Сталь 17Г1СУ	0,17	1,4	0,47	0,04	0,03	0,005	0,023	$\leq 0,3$ Cu; $\leq 0,034$ Al	440	600
УОНІИ 13/55Р Ø 3 mm	0,10	1,54	0,43	0,02	0,03	0,011	0,022	0,02 Cu	380	530

**Результати випробувань та їх обговорення.** Попередньо виявлено, що мікроелектрохімічна гетерогенність різних зон зварного з'єднання сталі 17Г1СУ електродом УОНІИ 13/55Р, визначена методом рухомої краплі, майже не відрізняється ( $\Delta E = 20$ ...80 mV) [27]. Встановлено (рис. 1a), що незалежно від ступеня деформації мікроелектрохімічна гетерогенність трубної сталі 17Г1СУ в області пружності зростає на ~10 mV (до 10...90 mV), а в пластичній (рис. 1b, c) – на ~40 mV (до 20...120 mV). За напружень, коли утворюється на зразку шийка, зміна локальних електродних потенціалів поверхні в її межах зростає до ~250 mV (табл. 2).

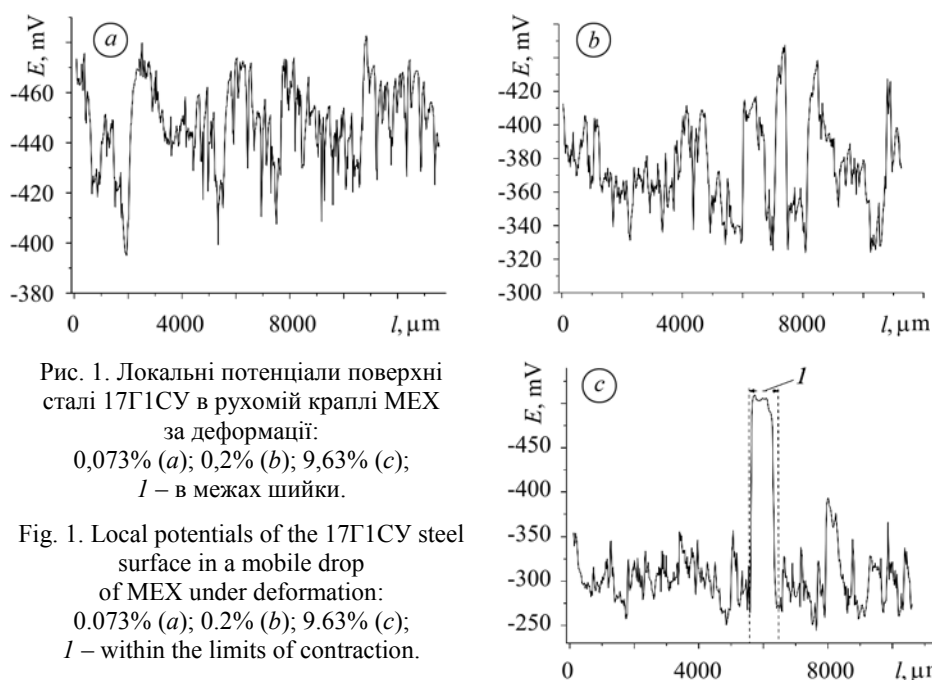


Рис. 1. Локальні потенціали поверхні сталі 17Г1СУ в рухомій краплі MEX за деформації: 0,073% (a); 0,2% (b); 9,63% (c); I – в межах шийки.

Fig. 1. Local potentials of the 17Г1СУ steel surface in a mobile drop of MEX under deformation: 0.073% (a); 0.2% (b); 9.63% (c); I – within the limits of contraction.

**Таблиця 2. Результати мікроелектрохімічних досліджень у розчині MEX різних ділянок деформованої поверхні зварного з'єднання сталі 17Г1СУ, виконаного електродом УОНІИ 13/55Р**

Мікроелектрохімічні властивості сталі 17Г1СУ			Деформація, %					
			0,001	0,073	0,2	2,32	9,63	в межах шийки
зі зварним з'єднанням	$\Delta E$ , mV	ОМ	10...90	10...90	20...120	20...120	20...145	–
		ЗТВ	10...130	10...120	20...170	20...150	150...305	–
		ЗШ	10...85	10...75	20...145	20...130	10...90	20...260
без зварного з'єднання		ОМ	–	10...90	20...120	20...120	20...145	20...250

Під час досліджень впливу деформації на зміну локальних потенціалів поверхні ЗЗ, виконаного електродом УОНІИ 13/55Р, виявлено, що в пружній області мікроелектрохімічна гетерогенність основного металу (ОМ) та зварного шва (ЗШ) зростає на 5...10 mV (табл. 2), а ЗТВ – до 120...130 mV (рис. 2a, b). Це свідчить про локалізацію деформації в межах ЗТВ. В пластичній області ЗТВ і ЗШ більше змінюють свої мікроелектрохімічні властивості, ніж ОМ. Мікроелектрохімічна гетерогенність ЗТВ в межах пластичної деформації зростає до 170 mV (рис. 2c, d) і до ~300 mV – в області утворення шийки під час руйнування зразка (рис. 2e). Такі значення локальних електродних потенціалів можуть бути викликані зміною фізико-механічних властивостей ЗЗ (густини дислокацій, тонкої кристалічної структури та ін.) [28]. Це узгоджується, зокрема, із результатами досліджень [29], де вказано, що найімовірнішими місцями зародження корозійно-механічних тріщин є ЗТВ. Руйнування відбувається в зоні максимальної твердості (для сталей підвищеної міцності), або в перехідній дрібнозернистій ЗТВ з максимальною концентрацією пластичної деформації, що прилягає до основного металу (для менш міцних сталей). За локалізації деформації в межах ЗТВ мікроелектрохімічна

гетерогенність ОМ не змінюється, а ЗШ – зменшується, що може бути пов'язано з його підвищеною міцністю і релаксацією напружень. Під час пластичної деформації шийка в ЗШ утворюється за наявності в ньому дефектів, мікроелектрохімічна гетерогенність при цьому зростає до ~260 mV (рис. 2e, крива I).

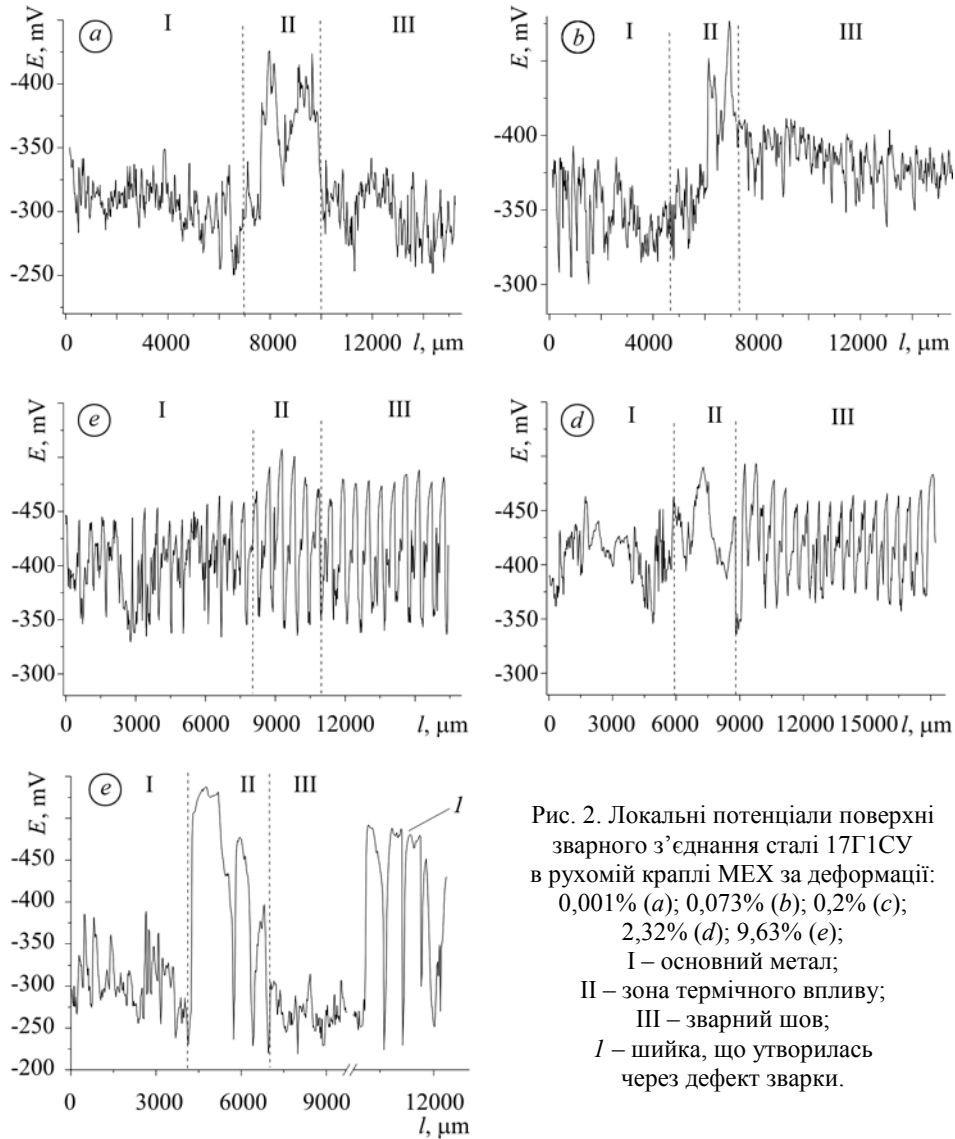


Рис. 2. Локальні потенціали поверхні зварного з'єднання сталі 17Г1СУ в рухомій краплі МЕХ за деформації: 0,001% (а); 0,073% (b); 0,2% (с); 2,32% (d); 9,63% (e); I – основний метал; II – зона термічного впливу; III – зварний шов; I – шийка, що утворилась через дефект зварки.

Fig. 2. Local potentials of of 17Г1СУ steel weld surface in a mobile drop of MEX under deformation: 0.001% (a); 0.073% (b); 0.2% (c); 2.32% (d); 9.63% (e); I – parent metal; II – zone of thermal influence; III – joint weld; I – neck as a result of welding defect.

## ВИСНОВКИ

Запропонована методика мікроелектрохімічних досліджень у рухомій краплі електроліту дає змогу фіксувати зміну локальних електродних потенціалів на площах  $7 \cdot 10^{-4} \dots 2 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2$ , що достатньо для вивчення різних зон ЗЗ. За деформації розтягом ЗЗ мікроелектрохімічна гетерогенність найбільше зростає в зоні термічного впливу: до ~130 mV в межах пружної деформації, до ~170 mV – пластичної і до ~300 mV – в області утворення шийки під час руйнування зразка. Це

інтенсифікуватиме локальну корозію ЗТВ і, відповідно, пришвидшуватиме зародження корозійно-механічних тріщин.

*РЕЗЮМЕ.* Исследовано микроэлектрохимические характеристики трубной стали 17Г1СУ со сварным соединением, выполненным электродом УОНИИ-13/55Р, во время деформации. Установлено, что сварной шов не влияет на микроэлектрохимическую гетерогенность стали:  $\Delta E = 20 \dots 80$  мВ. Показано, что в области упругих деформаций ее значения для стали 17Г1СУ растут на  $\sim 10$  мВ, а пластичных – на  $\sim 40$  мВ. В области сосредоточенной пластической деформации она увеличивается к  $\sim 250$  мВ. Микроэлектрохимическая гетерогенность сварных образцов больше всего растет в зоне термического влияния: к  $\sim 130$  мВ в пределах упругой деформации, к  $\sim 170$  мВ – пластичной и к  $\sim 300$  мВ – в области образования шейки перед разрушением образца.

*SUMMARY.* The microelectrochemical of 17Г1СУ steel pipe fragment with a weld by УОНИИ-13/55Р electrodes under deformation has been studied. It is stated that the joint weld does not influence the microelectrochemical heterogeneity of steel:  $\Delta E = 20 \dots 80$  mV. It is shown that in the area of elastic deformations microelectrochemical heterogeneity of 17Г1СУ steel increases for  $\sim 10$  mV, and in elastic plastic – for  $\sim 40$  mV, and in the area of the concentrated elastic deformations for  $\sim 250$  mV. Microelectrochemical heterogeneity of the welded specimens mostly grows in the zone of thermal influence: to 130 mV within the limits of deformation, to 170 mV – within plastic and to  $\sim 300$  mV – in the area of neck formation before the specimen fracture.

1. Улиг Г. Коррозия металлов / Под ред. А. В. Турковского. – М.: Металлургия, 1968. – 306 с.
2. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Изд. АН СССР, 1959. – 522 с.
3. Эванс Ю. Р. Коррозия и окисление металлов / Под ред. И. Л. Розенфельда. – М.: Машгиз, 1962. – 856 с.
4. Акимов Г. В. Теория и методы исследования коррозии металлов. – М.: Изд. АН СССР, 1945. – 414 с.
5. Скорчеллетти В. В. Теоретические основы коррозии металлов. – Л.: Химия, 1973. – 264 с.
6. Исследование микроэлектрохимической гетерогенности структуры металла / Г. В. Карпенко, Э. М. Гутман, И. Е. Замостяник, Л. М. Гавриленко // Физ.-хим. механика материалов. – 1969. – 5, № 3. – С. 280–286.
7. Голубев А. И. Коррозионные процессы на реальных микроэлементах. – М.: Гос. изд-во оборонной пром., 1953. – 124 с.
8. Suter T. and Bohni H. Microelectrodes for corrosion studies in microsystems // Electrochim Acta. – 2001. – № 9. – P. 191–199.
9. Гутман Э. М. Механохимия металлов и защита от коррозии. – М.: Металлургия, 1974. – 232 с.
10. Костржицкий А. И., Калинин А. Ю., Наумова Е.Н. Электрохимическая гетерогенность как фактор развития очагов локальной коррозии // Вопр. химии и хим. технологии. – 2003. – № 2. – С. 67–71.
11. Relation between microstructural aspects of AA2024 and its corrosion behaviour investigated using AFM scanning potential technique / P. Campestrini, E. P. M. van Westing, H. W. van Rooijen, J. H. W. de Wi // Corr. Sci. – 2000. – 42, № 11. – P. 1853–1861.
12. Микроэлектрохимическая гетерогенность низкоуглеродистой стали с неметаллическими включениями / Г. В. Карпенко, И. Е. Замостяник, Э. М. Гутман, А. Б. Куслицкий // Физ.-хим. механика материалов. – 1970. – 6, № 1. – С. 3–6.
13. Левин Е. Е. Микроскопическое исследование металлов. – М.: Машгиз, 1955. – 260 с.
14. A new microcell or microreactor for material surface investigations at large current densities / M. Lohrengel, C. Rosenkranz, I. Klüppel et al. // Electrochim. Acta. – 2004. – 49, № 17–18. – P. 2863–2870.
15. Moehring A. and Lohrengel M. Electrochemical methods in corrosion research // Proc. of 7<sup>th</sup> Int. – Hungary: Budapest, 2000. – P. 136.

16. *Lohrengel M.* Electrochemical capillary cells // *Corr. Engng, Sci. and Technol.* – 2004. – **39**. – P. 53–58.
17. *Hintze P., Calle L., and Bonifas A.* A Micro-Electrochemical Study of Friction Stir Welded Aluminum 6061-T6 // *Electrochem. Soc.* – 2006. – **501**. – P. 250.
18. *Suter T., Schmutz P., and Trzebiatowski O.* Electrochemical Characterization of Submicrometer Structures // *Ibid.* – 2006. – P. 29–37.
19. Initial stages of the localized corrosion by pitting of passivated nickel surfaces studied by STM and AFM / V. Maurice, T. Nakamura, L. H. Klein, and P. Marcus // *Proc. of Eurocorr'2004.* – CD ROM.
20. *Lohrengel M., Moehring A., and Pilaski M.* Electrochemical surface analysis with the scanning droplet cell // *Fresenius' J. of Analytical Chemistry.* – 2000. – **367**, № 4. – P. 334–339.
21. *Micro-capillary* system coupled to ICP-MS as a novel technique for investigation of micro-corrosion processes / N. Homazava, A. Ulrich, M. Trottmann et al. // *J. of Analytical Atomic Spectrometry.* – 2007. – P. 1122–1130.
22. *Krawieca H., Vignalb V., and Banasa J.* Local electrochemical impedance measurements on inclusion-containing stainless steels using microcapillary-based techniques // *Electrochim. Acta.* – 2009. – **54**. – P. 6070–6074.
23. *Похмурський В. І., Крохмальний А. М.* Електрохімічні аспекти корозійної усталості металів // *Корозійна усталість металів: Тр. І сов.-англ. семінара.* – К.: Наук. думка, 1982. – С. 101–120.
24. *Похмурський В. І., Хома М. С.* Корозійна втома металів і сплавів. – Львів: Сполом, 2008. – 304 с.
25. *Стеклов О. И.* Прочность сварных конструкций в агрессивных средах. – М.: Металлургия, 1976. – 200 с.
26. *Пат. України* на корисну модель № 25819. Спосіб мікроелектрохімічних вимірювань в рухомій краплі електроліту / М. С. Хома, М. Р. Чучман, Г. М. Олійник. – Опубл. 27.08.07; Бюл. № 13. – 3 с.
27. *Електрохімічні властивості зварних з'єднань сталі 17Г1СУ* / М. С. Хома, Г. М. Сисин, О. І. Радкевич, М. Я. Головчук // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2011. – № 5. – С. 112–117.
28. *Золотаревський В. С.* Механические свойства металлов. – М.: Металлургия. – 1983. – 350 с.
29. *Ткач В. М., Капінос Л. В., Мелехов Р. К.* Вплив термічної обробки на схильність до сульфідного розтріскування зварних з'єднань трубної сталі // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 1993. – № 6. – С. 117–119.  
(*Tkach V. M., Kapinos L. V., and Melekhov R. K.*, Influence of Heat Treatment on the Sulfide Cracking Susceptibility of Welded Joints of Pipe Steel // *Materials Science.* – 1993. – № 6. – P. 685–687).

*Одержано 05.12.2011*