

УДК 620.193.3

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМООБРАБОТАННОЙ МАРТЕНСИТНО-АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ МАРКИ 10X17H3Г6 В НЕОКИСЛИТЕЛЬНЫХ КИСЛЫХ СРЕДАХ

Т.И.Ширинов*, Г.М.Тагирли, Э.М.Акберов, Т.Л.Гусейнзаде, С.Ч.Вердиев

*Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 29; e-mail: itpcht@lan.ab.az*

**Азербайджанский технический университет
AZ 1073 Баку, пр.Г.Джавида, 25; e-mail: aztu@aztu.org*

Методом снятия квазипотенциостатических кривых и гравиметрических измерений исследовано коррозионно-электрохимическое поведение термообработанной нержавеющей хромникельмарганцевой стали марки 10X17H3Г6 в 5%-ной серной и соляной кислотах. Закалку образцов из указанной стали проводили при температуре 1050 °С, а отпуск - в интервале температур 500÷800 °С. Проведенные исследования показали, что скорость растворения и коррозионные потери сплава увеличиваются с увеличением температуры отпуска. Увеличение содержания марганца укорачивает длину пассивного участка поляризационных кривых. Коррозионная стойкость закаленной при $t_{\text{зак}}=1050^{\circ}\text{C}$ стали выше, чем стойкость отпущенной стали. Необработанная сталь по своей коррозионной стойкости занимает промежуточное положение.

Ключевые слова: *коррозионно-электрохимические свойства, хромникельмарганцевая сталь, термообработка.*

Известно, что среди многочисленных марок коррозионностойких сталей, применяемых в промышленности, широко распространены хромоникелевые аустенитные стали. Эти стали имеют достаточно хорошую стойкость во многих коррозионных средах, обладают высокой пластичностью, а при высоких температурах, наоборот, отличаются большой жаропрочностью, что весьма важно при процессе сварки.

Тем не менее, аустенитные коррозионностойкие стали имеют склонность к межкристаллитной коррозии (МКК) в кислых средах [1–3].

В зависимости от термической обработки в стали происходят следующие фазовые превращения: выделение избыточных карбидных фаз и σ -фазы при нагреве в интервале 450–900 °С; образование δ -феррита при высокотемпературном нагреве; образование α -фазы мартенситного типа при охлаждении или холодной пластической деформации [4, 5].

Выделение карбидных фаз (карбиды хрома) наиболее часто приводит к появлению МКК. На стойкость стали к МКК существенно влияют углерод, хром, азот и никель. Минимальное содержание углерода, не вызывающее склонность к МКК, принимается равным 0.03%. Поэтому для устранения склонности к МКК при более высоких содержаниях углерода в состав сплава требуется вводить сильные карбидообразователи. При введении хрома в сталь растворимость углерода уменьшается, что облегчает выделение карбидов и тем самым способствует снижению склонности стали к межкристаллитной коррозии. Никель, уменьшая растворимость углерода в аустените, повышает склонность стали к МКК [1, 6]. С другой стороны, никель является дефицитным металлом, и было бы целесообразно уменьшить его концентрацию в составе нержавеющей сталей. Для этой цели в сплав вводят некоторое количество марганца, которое способствует сохранению аустенитной структуры, но при этом

уменьшает коррозионную стойкость нержавеющей сталей.

С этой точки зрения весьма важно исследовать пути уменьшения негативного влияния марганца, сохраняя при этом физико-механические свойства стали. Одним из способов получения аустенитной структуры является термообработка сталей при определенных температурах с последующим охлаждением в воде или воздухе. Подобная термообработка аустенитных сталей, в отличие от мартенситных, обеспечи-

вает перевод их в наиболее пластичное состояние.

В предыдущем сообщении [7] нами было исследовано влияние термообработки на коррозионно-электрохимические свойства нержавеющей стали марки 12Х17Н3Г2 в серной кислоте. С целью изучения влияния более высокой концентрации марганца и термообработки на физико-химические свойства стали в неокислительных средах нами был выбран сплав 10Х17Н3Г6, который отличается от первого только содержанием марганца.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Как было отмечено выше, для исследования нами была выбрана сталь марки

10Х17Н3Г6, химический состав которой приведен в таблице.

Химический состав стали марки 10Х17Н3Г6

Марка стали	Химический состав, в масс %							
	C	Cr	Ni	Mn	Si	S	P	Ti
10Х17Н3Г6	0.106	16.27	3.01	0.608	0.66	0.008	0.03	0.25

Коррозионно-электрохимические опыты проводили в растворах серной и соляной кислот. Приборы и оборудование,

использованные в данной работе, а также методика эксперимента полностью соответствуют указанным в работе [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 приведены анодные поляризационные кривые образцов сплава Fe-Cr-Ni-Mn, подверженных термообработке с различной температурой отжига в 5%-ной серной кислоте. Как видно из рисунка, увеличение температуры провоцирующего отпуска от 500 до 800⁰ С усиливает неблагоприятное изменение характеристик потенциостатических кривых отпущенных образцов. Однако значения плотностей тока, отмеченных на потенциостатических кривых в пассивной области, примерно на полтора порядка ниже, чем аналогичные значения отпущенных образцов при 800⁰С. С увеличением содержания марганца (ср. с [7]) протяженность пассивной области уменьшается и на анодных кривых наблюдаются две области максимума, которые, по-нашему мнению, связаны со стадийным

растворением никеля, т.е. при первом максимум никель переходит в раствор со степенью окисления +2, а затем в области второго максимума - со степенью окисления равной +3. Дальнейшее смещение потенциала в положительную сторону приводит к депассивации образцов, которая осуществляется примерно при E=1.0В. Негативное влияние повышения температуры отпуска усиливает скорость растворения в переходной и пассивной областях. Из рассмотренных анодных потенциостатических кривых сплава в 5%-ной серной кислоте следует, что МКК с максимальной скоростью должна развиваться при потенциалах переходной области отпущенных образцов. Интенсивность этого процесса определяется различием в скоростях растворения материала зерна и обедненных хромом границ.

Закаленные при $t=1050^{\circ}\text{C}$ образцы имеют меньшую скорость растворения, даже меньше чем не термообработанные образцы.

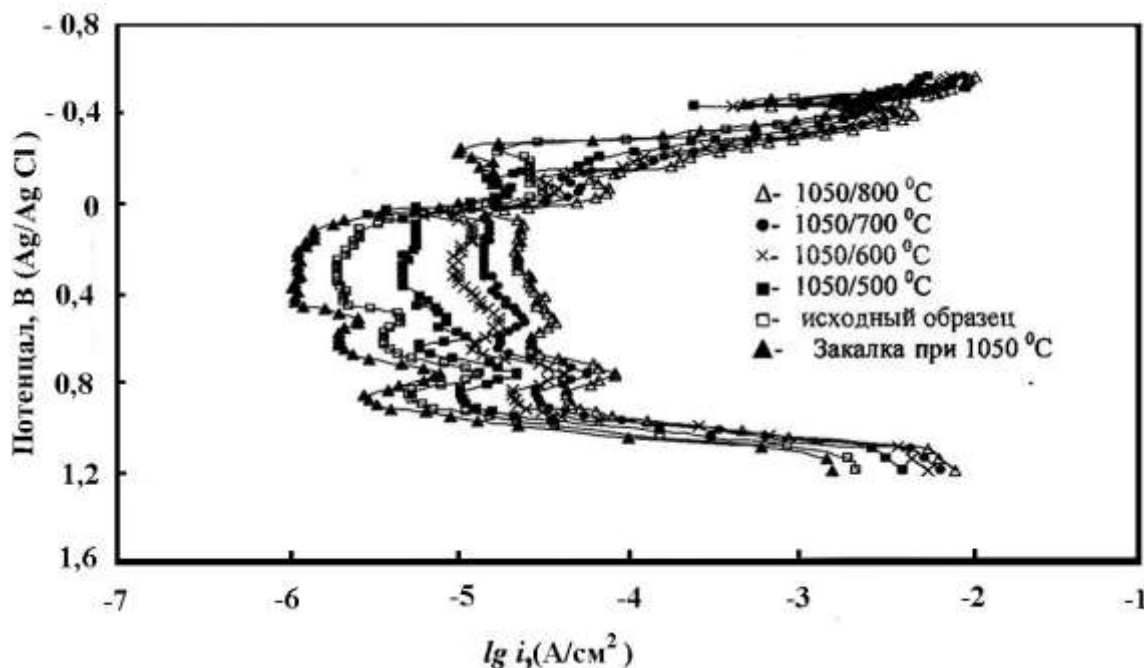


Рис. 1. Влияние термообработки на анодную и катодную поляризацию сплава 10X17H3Г6 в 5%-ном H_2SO_4

При потенциале начала пассивной области закаленного образца скорость растворения зерен достигает значений близких к минимальным. Часто этот потенциал является оптимальным для развития МКК.

Многими авторами было установлено, что при более положительных значениях потенциалов, чем $E_{\text{кр}}$ (критический потенциал) МКК нержавеющей сталей проходит через максимум [8, 9]. В этих условиях МКК развивается только за счет различия в скоростях растворения границ в пассивном состоянии.

Как видно из поляризационных кривых, при потенциалах, отвечающих концу пассивной области и началу области депассивации, склонность сталей к МКК вновь возрастает. Смещение потенциала в области депассивации приводит к увеличению ширины зоны межкристаллитного разрушения и уменьшению ее глубины. В рассматриваемой области потенциалов МКК

сталей существенно отличается от МКК в переходной области.

Проведенные нами металлографические исследования показали, что именно на указанные области потенциалов - переходную и начало области перепассивации приходится склонность сплава к МКК, что характерно и для других сплавов из этой серии.

Решающее значение избирательного растворения зон, обедненных хромом, образовавшихся вследствие выделения по границам зерен карбидов хрома, которые являются инициаторами МКК в переходной области, не вызывает сомнений. Об этом довольно однозначную информацию дают результаты по изучению скорости коррозии термообработанных образцов сплава 10X17H3Г6 в 5% H_2SO_4 (рис.2).

Скорость растворения образцов в данном случае определяли гравиметрическим методом.

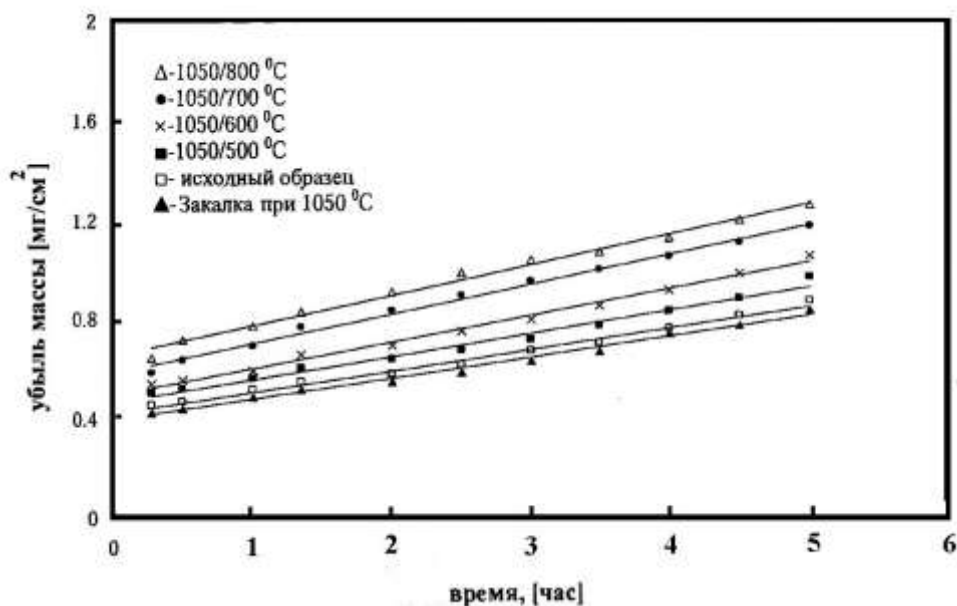


Рис.2. Влияние термообработки на кинетику растворения сплава 10X17H3Г6 в 5% растворе H_2SO_4 при 25 °C

Как видно из рисунка, более низкие коррозионные потери в согласии с поляризационными измерениями наблюдаются для закаленной стали. Коррозионные потери с увеличением времени испытания увеличиваются по линейному закону. С повышением температуры отпуска потенциалы коррозии (E_K) образцов смещаются в отрицательную сторону, т.е. активируются.

Таким образом, проведенные поляризационные и коррозионные измерения показали, что важнейшим фактором, стимулирующим нержавеющие стали к МКК, является режим термообработки. Для этих сплавов интервал температур, при которых происходит выделение карбидов по границами зерен, лежит в пределах 500-900 °C. Ниже 500 °C диффузионная подвижность атомов, необходимых для образования новых фаз, незначительна, а при температурах выше 900 °C возможна коагуляция образовавшихся фаз и диффузионное выравнивание концентрации хрома в твердом растворе, что способствует устранению склонности к МКК в пассивной области. Повышение температуры в указанном интервале температур интенсифицирует образование зон, обедненных хромом, которое, в конечном счете, приводит к увеличе-

нию скорости растворения в результате МКК. При более высоких температурах скорость диффузии хрома настолько велика, что образование зон, обедненных хромом в местах выделения карбидов, становится не возможным [10, 11].

Из литературных данных известно, что карбиды хрома легко пассивируются в кислых электролитах, содержащих достаточно высокие концентрации ионов Cl^- . Исходя из этого, были проведены исследования термообработанных образцов сплава в 5% HCl . Как видно из рис.3, в данном случае анодные поляризационные кривые не имеют пассивного участка, скорость растворения сплава со смещением потенциала в положительную сторону ускоряется по линейному закону (в полулогарифмической шкале), а после достижения потенциалов положительнее $E = -0.3В$ скорость растворения сплава замедляется. Причиной этого замедления, по всей вероятности, является замедленность диффузионного отвода продуктов растворения в глубь раствора. Почти все термообработанные образцы растворяются с одинаковой скоростью. Определяющим фактором в данном случае, по-видимому, является марганец, который не пассивируется и усиленно рас-

творяется в солянокислых растворах. Термическая обработка слабо влияет на скорость растворения сплавов при положительных потенциалах. Закаленные сплавы в 5%-ном растворе HCl также подвергаются к МКК, несмотря на то, что при такой термообработке практически отсутствуют выделения избыточных фаз по границам зерен. Предполагается, что МКК в этом случае связана с сегрегацией по границам зерен примесей, таких как фосфор, кремний, а также углерод, и существенно уменьша-

ется при снижении содержания этих примесей в стали.

Влияние термообработки на коррозионные потери сплава в 5% HCl приведено на рис. 4. Как и в случае с 5% H₂SO₄ коррозионные потери сплава линейно увеличиваются во времени, но в данном случае коррозионные потери существенно высокие. И в этом растворе отпущенные образцы имеют более высокие коррозионные потери, чем закаленные и не подверженные термообработке образцы.

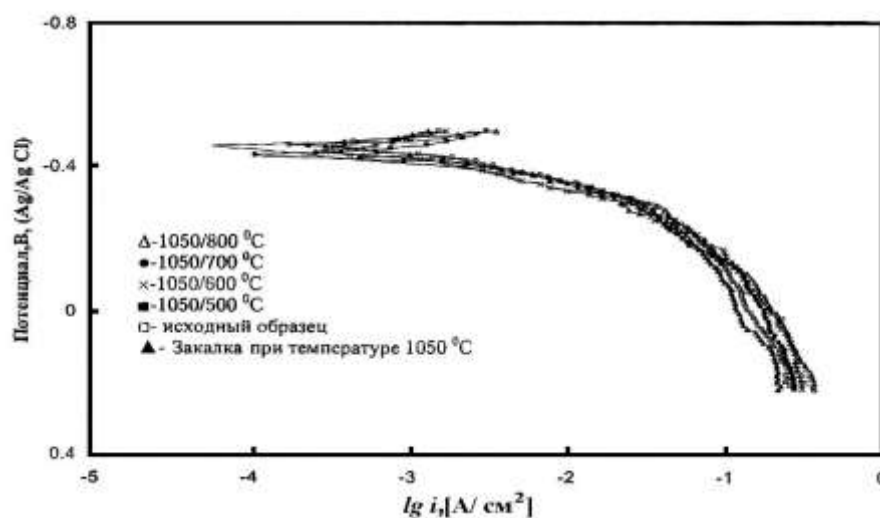


Рис.3. Влияние термообработки на анодную и катодную поляризацию сплава 10X17H3Г6 в 5%-ном HCl.

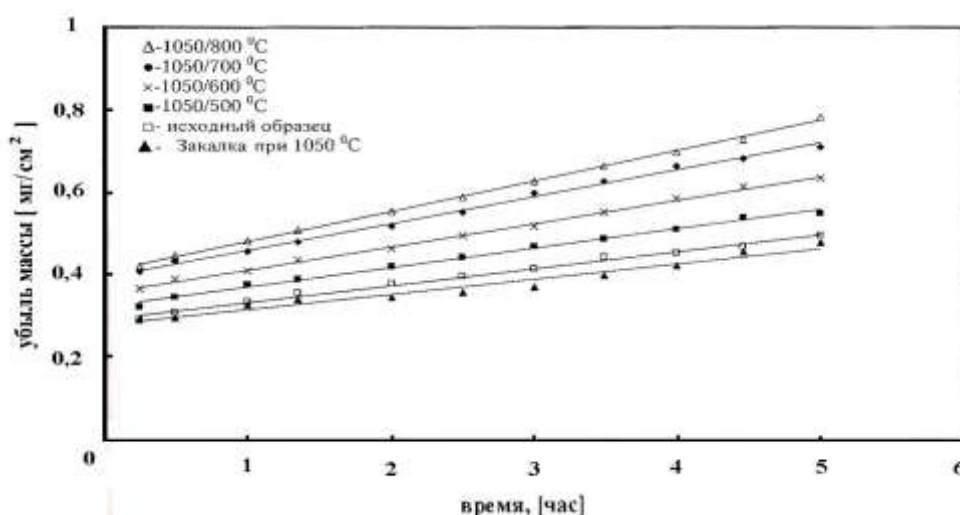


Рис.4. Влияние термообработки на кинетику растворения сплава 10X17H3Г6 в 5% растворе HCl при 25 °C.

Таким образом, на основе проведенных исследований можно заключить, что

термическая обработка оказывает двойное влияние на коррозионно-электрохи-

мические свойства хромникельмарганцевых сплавов. В интервале $500\div 800$ °С температурный отпуск оказывает негативное влияние на анодное растворение и коррозионные потери указанных сплавов. С другой стороны, высокотемпературная закалка при температуре $t=1050$ °С оказала благоприятное влияние на указанные свойства сплавов в неокислительных кислых средах. Многообразие различных факторов, влияющих на коррозионно-электрохими-

ческие свойства нержавеющей сталей, дает основание заключить о том, что к вопросу о выборе конструкционного материала для использования в различных отраслях промышленности, необходимо подходить с осторожностью, так как в зависимости от условий эксплуатации указанные факторы в одних случаях могут оказать благоприятное влияние, а при других - могут быть неприемлемыми.

ЛИТЕРАТУРА

1. Реформатская И.И. Влияние структурообразующих факторов на коррозионно-электрохимическое поведение железа и нержавеющей сталей. // Рос. Хим. Ж. 2008. т. LII. №5. С.16-24.
2. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. 1986. С. 358.
3. Горячкин В.А., Флорианович Г.М., Колотыркин Я.М. Образование окисной плёнки на поверхности хрома в растворах содержащих окислители. //ДАН СССР. 1974. т. 137. С. 1314-1321.
4. Сухотин А.М., Карташова К.М. Потенциалы саморастворения и коррозионное поведение нержавеющей сталей с 17 % хрома в азотной кислоте. //Ж. физ. Химии 1978. №32. С. 1632-1637.
5. Мовчан Б.А., Якупольская Л.Н. Влияние примесей, деформации и отжига на электрохимические свойства сплавов. //Защита металлов. 1970. т.5. №6. С. 511-516.
6. Княжева В.М., Колотыркин Я.М. О механизме растворения многокомпонентных сплавов в кислых средах. //Док. АН СССР. 1977. т.114. С.1265-1271.
7. Садави М.М., Гусейнов Р.Г., Ширинов Т.И. и др. Влияние термообработки на коррозию и электрохимическое поведение мартенситно-аустенитной нержавеющей стали марки 12Х17Н3Г2. // Химические Проблемы. №1. 2009. С.92-95.
8. Колотыркин Я.М., Княжева В.М. Коррозионные свойства карбидов переходных металлов. // Защита металлов. 1973. т.3. №2. С.144-149.
9. Киш Л. Возникновение и нарушение пассивного состояния металлов. // Защита металлов. 1972. т.3. №1. С.20-32.
10. Каспарова О.В., Колотыркин Я.М. Сегрегация примесей на границах зёрен и межкристаллитная коррозия нержавеющей сталей. // Итоги науки и техники, сер.коррозия и защита металлов. 1978. т.6. С.180-217.
11. Кикичев Р.Н. Коррозионное растрескивание аустенитных хромоникелевых сталей и сплавов. // Вопросы атомной науки и техники. 2003. №3. С. 96-100.

**10X17H3Г6 ÇEŞİDLİ TERMİKİ İŞLƏNMİŞ MARTENSİT-AUSTENİT TİPLİ
PASLANMAYAN POLADIN QEYRİOKSİDLƏŞDİRİCİ TURŞ MÜHİTLƏRDƏ
KORROZİYA-ELEKTROKİMYƏVİ XASSƏLƏRİ**

T.İ.Şirinov, H.M.Tahirli, E.M.Əkbərov, T.L.Hüseynzadə, S.Ç.Verdiyev

Kvazipotensiostatik əyrilərin və qravimetrik ölçmələrin köməyi ilə 10X17H3Г6 çeşidli xromnikelmanqan tərkibli paslanmayan poladın 5%-li sulfat və xlorid turşusu məhlullarında korroziya-elektrokimyəvi xassələri tədqiq edilmişdir. Qeyd olunan poladdan hazırlanmış nümunələrin tablanması 1050 °C, tabəksidilməsi isə 500÷800 °C intervalında aparılmışdır. Aparılan tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, tabəksiltmə temperaturu yüksəldikcə ərintinin həll olma sürəti və korroziya itkisi böyüyür. Ərintini tərkibində manqanın miqdarı artdıqca polyarlaşma əyrilərinin passiv sahəsinin uzunluğu azalır. 1050 °C-da tablamaya uğradılmış poladın korroziya müqaviməti, tabəksiltməyə məruz qalmış polad nümunələrin uyğun xassələrinə nisbətən yüksək olmuşdur. Termiki emal olunmamış polad bu sırada aralıq mövqe tutur.

Açar sözlər: korroziya-elektrokimyəvi xassələr, xromnikelmanqan tərkibli polad, termiki işləmə.

**CORROSION-ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF 10X17H3Г6 HEAT-TREATED
MARTENSITE-AUSTENITE STAINLESS STEEL AT NONOXIDIZING ACIDIC MEDIUM**

T.I.Shirinov, Y.M.Tahirli, E.M.Akberov, T.L.Huseynzade, S.Ch.Verdiev

Corrosion-electrochemical properties of 10X17H3Г6 heat-treated stainless chrome nickel mangnic steel in 5% chlorohydric and sulphuric acids have been examined using quasi potentiostatic curves and gravity measurements. Samples made of this steel have been hardened at 1050°C, and drawbacks at 500÷800 °C interval. The results revealed that rates of dissolution and corrosion losses rise as drawback temperature rises. Rise in the content of manganese in the steel shortens the length of passive site of polarization curves. Corrosion stability of hardened steel at 1050 °C proved to be higher than stability of steel drawn. Corrosion stability of untreated steel remains to take an intermediate position.

Keywords: Corrosion-electrochemical properties, chrome nickel mangnate steel, heat treatment.

Поступила в редакцию 05.01.2013.