

ВЛИЯНИЕ МАРТЕНСИТА ДЕФОРМАЦИИ НА СТОЙКОСТЬ К ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 12Х18Н10Т

А.В. Яровчук, Т.А. Доронина, О.В. Тиванова

Институт ядерной физики НЯЦ РК, г. Алматы, Казахстан

подавляющее большинство публикаций по коррозионной стойкости нержавеющей аустенитных сталей посвящено влиянию состава, концентрации, температуры агрессивного раствора, а также вида и величины приложенных напряжений на процессы коррозионного растрескивания [1-3]. В то же время вопросы возникновения и характера развития питтинговой коррозии в аустенитных деформированных сталях освещены недостаточно. Имеются разногласия в отношении влияния α' – фазы, появляющейся в аустенитных сталях в результате деформации, на скорость коррозии. Так, Алькозин П.А. и Герасимов В.В. [1] утверждают, что в стали 1Х18Н9Т процесс межкристаллитной коррозии ускоряется и переходит в автокаталитический режим при появлении α' – фазы. По данным Рябченкова А.В. [4] отсутствие α' – фазы в аустенитной стали после деформации совпадает с отсутствием склонности к коррозионному растрескиванию. В то же время в работе [1] установлено, что с ростом степени вытяжки образцов аустенитной стали и соответственно с увеличением количества α' – фазы стойкость против коррозионного растрескивания возрастает. Как отмечают авторы [5], коррозионное растрескивание нержавеющей аустенитных сталей в хлорсодержащих растворах определяется рядом процессов: воздействием хлора и напряжений на защитные свойства пассивной пленки, а также действием напряжений на распад аустенита, в результате которого происходит появление и активное растворение α' – фазы. При этом наблюдаемые различия коррозионной стойкости аустенитных сталей обусловлены фазовым отличием структуры материала. Таким образом, коррозионное поведение аустенитных сталей в хлорсодержащих средах изучено недостаточно, окончательно не установлены причины процессов питтингообразования и не определена роль структурной и фазовой неоднородности в кинетических особенностях развития питтинговой коррозии.

В связи с этим целью настоящего исследования явилось изучение влияния структуры и фазового состава аустенитных сталей по-

сле деформации растяжением на стойкость к питтинговой коррозии.

Методика экспериментов

В качестве объектов исследования использовали стальные образцы из листовой стали 12Х18Н10Т (толщиной 0,47 мм), которые предварительно аустенизировали по стандартному режиму: отжиг в течение 1 часа при температуре 1050⁰С с последующей закалкой в воду. Испытание образцов на одноосное растяжение осуществляли на испытательной машине "ИНСТРОН–1195" с постоянной скоростью деформирования 0,5 мм/мин до различных степеней формоизменения, что позволяло инициировать трансформацию фазового состояния материала и появление ферромагнитной фазы в количестве до 14 %. Испытания проводили при комнатной температуре. Содержание ферромагнитной фазы определяли при помощи феррозондового измерителя "Feritscope МР30Е-S", с погрешностью измерений ~ 0,01 %. Микроструктурные исследования проводили на оптическом микроскопе "Neophot – 2". Химический состав локальных зон исследуемого материала выполняли с помощью растрового электронного микроскопа "Amrey-1200", снабженного рентгеновским микроанализатором "Quantum 4000".

Исследование образцов стали 12Х18Н10Т на коррозионную стойкость осуществляли химическим и электрохимическим методами испытаний. В качестве агрессивной среды применяли водный раствор хлорного железа (FeCl₃·6H₂O) с концентрациями 1 и 5 %. В опытах на химическую коррозию стальные образцы помещали в агрессивный раствор посуточно, выдерживая их непрерывно в течение 24 часов. После извлечения образцов из раствора, их промывали в проточной дистиллированной воде и взвешивали на электронных весах "KERN – 770" с точностью 0,001 г. Оценку скорости коррозии проводили по показателю потерь массы образцов на единицу площади. Для более наглядного выявления характера изменения скорости коррозии с течением времени использовали коэффициент интенсивности коррозии, который вычисляли как производную потерь массы

ВЛИЯНИЕ МАРТЕНСИТА ДЕФОРМАЦИИ НА СТОЙКОСТЬ К ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 12X18H10T

образца по времени коррозии ($Y = \frac{\partial v}{\partial \tau}$).

Методика подготовки образцов к электрохимическим опытам приведена в работе [6]. Установка для электрохимических испытаний состояла из потенциостата, анодного вольтметра, миллиамперметра (марки Ф30), электролитической ячейки, вспомогательного платинового электрода и каломельного электрода сравнения. В экспериментах проведена оценка стандартных электродных потенциалов (E_0) стали 12X18H10T в деформированном и недеформированном состояниях в низкоконтрированном растворе хлорного железа ($0.1NFeCl_3$) относительно обратимого потенциала водородного электрода, получены анодные поляризационные кривые в условиях приложения потенциала в диапазоне значений от 0,1 до 3 В со скоростью дискретного изменения 2 В/час через каждые 0,1 В.

Рентгеноструктурные исследования фазового состава исходных и деформированных стальных образцов выполняли на универсальном дифрактометрическом комплексе D8 ADVANCE (Bruker AXS GmbH) с использованием CoK_{α} - излучения, снабженного скантронным детектором. Угловая скорость сканирования составляла 0.034 град/с (2 град/мин), скорость вращения ~ 60 об/мин, что позволяло получать наиболее полную картину отражающих плоскостей содержащихся фаз. Абсолютная точность определения угла составляла (θ и 2θ) $\leq \pm 0.005^\circ$. Индексирование рефлексов дифрактограмм производили с помощью опции "Peak Search", при этом для каждого пика определяли угловое положение $2\theta^\circ$, межплоскостное расстояние d (Å), нормированную интенсивность линии $I(\%)$ и индексы Миллера (hkl). Для расшифровки полученных данных использовали лицензионную базу данных JCPDS/ICDD 2001 PDF-2.

Экспериментальные результаты

На рисунке 1 представлены результаты химических испытаний образцов стали 12X18H10T в недеформированном и деформированном статическим растяжением состояниях от времени выдержки в водном растворе хлорного железа $0.1NFeCl_3$ (1 % $FeCl_3$). Обращает на себя внимание тот факт, что скорость коррозии материала зависит от его состояния. Образцы стали, не подвергнутые деформации, обладают наибольшей склонностью к коррозии. При этом ход кривой свидетельствует о том, что скорость коррозии меняется с течением времени.

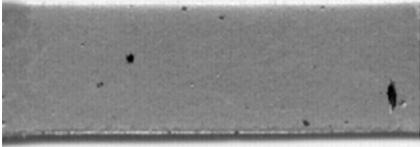
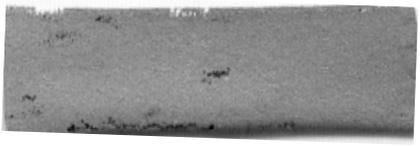
Можно заметить, что в начальные промежуточные времени наблюдается быстрый рост значений потерь массы образцов, однако после определенного времени пребывания образцов в растворе скорость коррозии становится меньше и кривая изменяет свой наклон к оси абсцисс, что свидетельствует о торможении коррозионного процесса. Наиболее резкое изменение кривой потерь массы образцов для недеформированной стали проявляется после 1200 часов выдержки образца в агрессивном растворе. При этом кривая располагается практически параллельно оси абсцисс. Для образцов, деформированных с различной степенью формоизменения, ход кривых потерь массы от времени имеет иной вид (кривые 2-5). Начальный участок кривых короче, чем на кривой для недеформированного материала. После периода роста скорости коррозии наступает период стабильных значений потерь массы образцов со временем воздействия агрессивной среды. Сравнение скорости коррозии деформированных образцов с различной степенью растяжения показало, что с увеличением степени деформации от 10 % до 100 % потери массы образцов с единицы площади поверхности с течением времени падают. Так, у образцов, выдержанных в агрессивном растворе в течение 1500 часов, после деформации на 100 % скорость коррозии в 6 раз меньше, чем после деформации на 10 %. Кроме того, начальный период коррозии по времени завершается раньше у образцов с более высокой степенью формоизменения. Это свидетельствует о том, что питтингообразование в стали 12X18H10T осуществляется на начальных этапах коррозии и происходит интенсивнее в материале, не подвергнутом деформации растяжением.

Более наглядную картину изменения скорости коррозии со временем дают кривые интенсивности коррозии (Y), который представляют собой тангенс угла наклона кривых удельных значений потерь массы образцов в единицу времени к оси абсцисс. На рисунке 1 б приведены графики интенсивности коррозии (Y) стали 12X18H10T в исходном состоянии и после деформации растяжением со степенью 25 и 100 %. Обращает на себя внимание тот факт, что кривые интенсивностей для исходного и деформированного с малой степенью растяжения материала носят экспоненциальный характер (рисунок 1 б, кривые 1 и 2) и могут быть описаны уравнением $y = ax^e e^{cx}$. Для недеформированного об-

разца стали в течение 200 часов выдержки в растворе $FeCl_3$ интенсивность коррозии резко снижается от 0,3 до 0,05, т.е. наблюдается падение скорости коррозии почти в 6 раз. Дальнейшая выдержка образца в агрессивной среде приводит к дальнейшему снижению показателей интенсивности коррозии, но это изменение не столь значительно, и кривая интенсивности коррозии плавно приближается к оси абсцисс.

Для деформированного образца со степенью 25 % кривая интенсивности коррозии расположена ниже, чем для образца недеформированного, при этом после 400 часов коррозии показатели интенсивности приобретают практически постоянное значение. Приведенные данные свидетельствуют о том, что с увеличением времени выдержки деформированных образцов в хлорсодержащем растворе коррозия протекает с постоянной скоростью. Для высокодеформированных образцов ($\epsilon = 100\%$) интенсивность коррозии в течение всего периода времени нахождения материала в хлорсодержащем растворе имеет практически постоянное значение, близкое к нулю (рисунок 1 б, кривая 3). Сравнение кривых интенсивностей для образцов, деформированных на 25 и 100 % позволяет утверждать, что увеличение степени деформации стали приводит не только к снижению скорости коррозии, но и к стабилизации ее значений. Коррозия высокодеформированной стали в растворе хлорного железа протекает без ускорения, с постоянной скоростью. На основании анализа полученных зависимостей можно утверждать, что начальный период коррозионного процесса, так называемый индукционный период, для деформированных образцов стали 12Х18Н10Т очень короткий. Коррозия в таком материале протекает в стабильном, вялотекущем режиме.

Таким образом, развитие питтинговой коррозии для деформированных и недеформированных образцов аустенитной стали отличается кинетическими параметрами. Внешний вид поверхности недеформированного и деформированного со степенью растяжения 68,7 % образцов после пребывания в 1 % - ном растворе хлорного железа приведен на рисунке 2. Видно, что коррозия носит питтинговый характер и в начальный период времени происходит интенсивное зарождение очагов коррозии. В недеформированном образце за 62 часа пребывания материала в $FeCl_3$ площадь поражения питтингами составила около 30 % от исходного значения, и за 48 часов коррозии количество дефектов увеличилось почти в 10 раз, и площадь поражения дефектами увеличилась на 35 % (рисунок 1 а, в). В то же время в деформированном материале за 363 часа коррозии на поверхности образовалось всего 19 точечных дефектов, что составило менее 5 % площади поверхности образца, а после 583 часов нахождения образца в агрессивном материале количество питтингов увеличилось на 3 %. Вероятно, начальный, индукционный период развития коррозии, ответствен за количество образовавшихся коррозионных повреждений на поверхности материала и, следовательно, за интенсивность скорости коррозии. С увеличением времени выдержки в растворе деформированного образца наблюдается снижение скорости коррозии. Питтинги имеют вид мелких дефектов, расположенных цепочками на поверхности. Коррозия развивается, главным образом, за счет появления питтингов вблизи уже имеющихся дефектов. Ранее образованные дефекты увеличились в размерах незначительно. Стадия стабилизации значений скорости коррозии сопровождается углублением, расширением и слиянием сформированных на начальных стадиях дефектов (рисунок 1 б, г).

Время коррозии, час	Без деформации	Время коррозии, час	Деформация растяжением со степенью 68,7%
16		363	
	а		б

ВЛИЯНИЕ МАРТЕНСИТА ДЕФОРМАЦИИ НА СТОЙКОСТЬ К ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 12Х18Н10Т

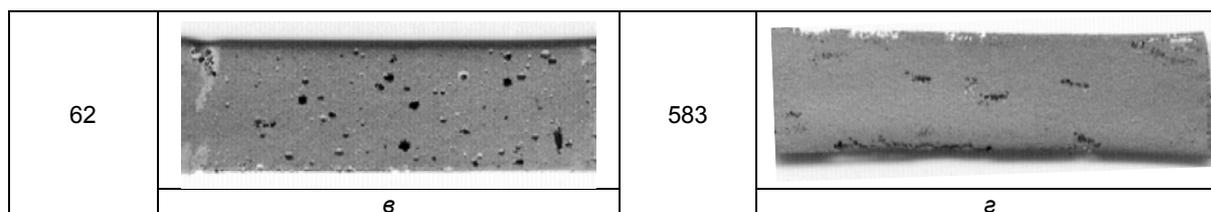


Рисунок 1 – Вид поверхности образцов стали 12Х18Н10Т в недеформированном и деформированном состояниях после различного времени выдержки в агрессивном растворе FeCl₃

Исследования электрохимического поведения материала позволили установить, что значения стандартных электродных потенциалов (E_0) для образцов стали в недеформированном и деформированном состояниях составляют "-0,133 В" и "+0,137 В" соответственно, т.е. стационарный потенциал деформированной стали сдвигается в положительную сторону. Происходит своего рода облагораживание металла после деформации в хлорсодержащей окислительной среде. Деформированная растяжением сталь оказывается более устойчивой к воздействию ионов хлора, чем недеформированная.

На анодной поляризационной кривой стали 12Х18Н10Т в недеформированном состоянии отмечается наличие довольно продолжительного начального участка, характеризующегося высокими значениями анодного тока при изменении потенциала. Такое изменение тока от напряжения свидетельствует об активном растворении материала в хлорсодержащем растворе. При напряжении $\sim 0,6$ В зависимость меняется, и с ростом напряжения значения анодного тока стабилизируются. Этот отрезок кривой соответствует процессу пассивации поверхности стали. Нарушение пассивного состояния материала происходит в точке критического питтингообразования ($\sim 1,15$ В).

Для деформированной стали начальный отрезок анодной кривой характеризуется периодом постоянства значений тока при увеличении напряжения. С первых моментов воздействия агрессивного раствора наблюдается полная пассивация поверхности образца, когда скорость коррозии практически не зависит от потенциала. Точка активного питтингообразования соответствует значению напряжения $\sim 0,9$ В.

На основании анализа потенциостатических кривых можно сделать вывод о том, что деформированная нержавеющая сталь 12Х18Н10Т с первых моментов воздействия агрессивного раствора переходит в пассивное состояние, что свидетельствует о меньшей склонности ее к коррозионному пораже-

нию по сравнению со сталью не деформированной. Кинетика развития питтинговой коррозии в недеформированной и деформированной стали протекает различным образом.

Для установления причин неодинакового развития питтинговой коррозии нами проведены структурные исследования материала с помощью оптической микроскопии, рентгенофазового анализа и магнитометрического метода. Установлено, что основная фазовая составляющая стали в исходном недеформированном состоянии – аустенит с величиной зерна ~ 25 мкм. В теле аустенитных зерен имеются двойники деформации и отжига, включения упрочняющих фаз располагаются как в матричных зернах, так и на границах, однако их распределение довольно неравномерно (рисунок 2 а). Образец полностью немагнитен. Микростроение деформированной стали отличается наличием многочисленных полос скольжения и включений игольчатого типа (рисунок 2 б). Размеры матричных зерен практически не изменились.

Можно заметить, что после химического травления включения второй фазы в деформированном материале значительно мельче, границы аустенитных зерен тоньше и не растворяются так сильно, как в недеформированном образце. Исследования магнитных свойств материала после деформации растяжением с помощью феррозонда «Feritscope MP30E-S» позволили обнаружить появление ферромагнитной составляющей α' – фазы. Рентгеноструктурный фазовый анализ деформированной стали 12Х18Н10Т подтвердил присутствие мартенситной составляющей. На рисунке 5 приведена дифрактограмма образца стали 12Х18Н10Т после деформации на 50 %, согласно которой линии мартенситной α' – фазы присутствуют.

Таким образом, появление в деформированных образцах ферромагнитной α' – фазы подтверждено как с помощью магнитных измерений феррозондом, так и рентгеноструктурным анализом. При этом оказалось, что с увеличением степени деформации образца количество мартенсита в нем возрастало.

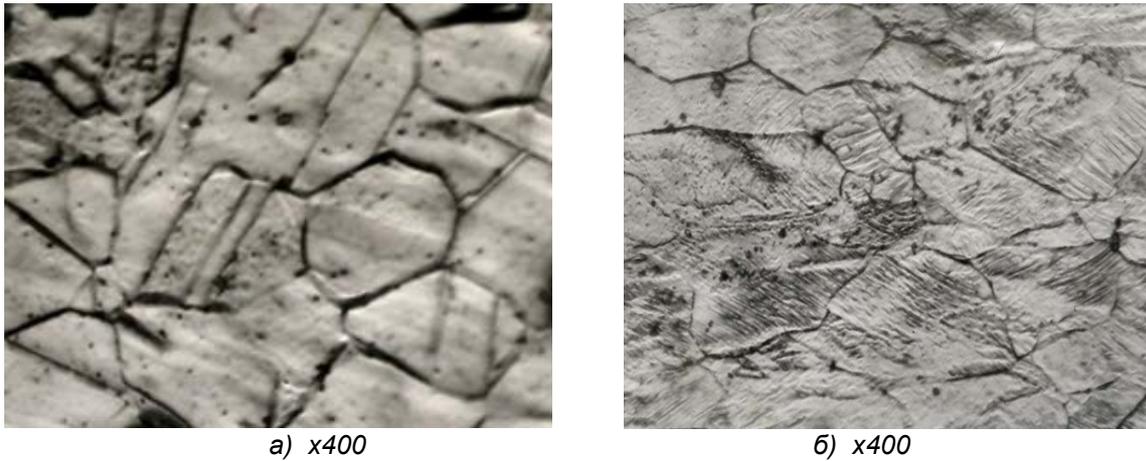


Рисунок 2 – Микроструктура аустенитной стали 12X18H10Т в состояниях: а – исходном, недеформированном; б – после деформации растяжением со степенью 100%.

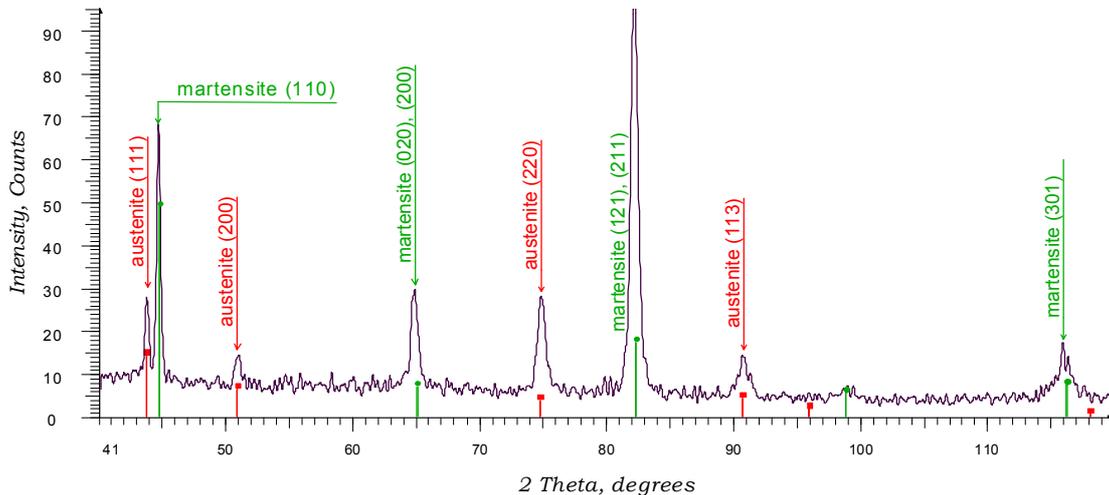


Рисунок 5 – Дифрактограмма образца аустенитной стали 12 X18H10Т после деформации растяжением со степенью 50%

В ходе анализа полученных данных удалось установить, что существует определенная закономерность в изменении скорости коррозии деформированных образцов от количества ферромагнитной фазы. С увеличением количества магнитной фазы в образцах стали возрастает сопротивление материала к питтинговой коррозии.

Поскольку появление и развитие питтинговой коррозии связано с присутствием ионов хлора в агрессивной среде, то кинетика питтингообразования зависит от концентрации агрессивного раствора. Представлены данные по влиянию концентрации хлорсодержащего раствора FeCl₃ на скорость питтинговой коррозии и интенсивность коррозии для образцов стали 12X18H10Т без деформации и после деформации растяжением до степени

20 %. Видно, что повышением концентрации ионов хлора скорость коррозии возрастает. Следует обратить внимание на то, что для недеформированных образцов интенсивность коррозии в растворах с различной концентрацией постоянно снижается вплоть до 550 часов выдержки. Для деформированных образцов интенсивность коррозии принимает постоянное значение после времени выдержки 230 часов в растворе с меньшей концентрацией, и после 130 часов при выдержке образца в 5 % - м растворе. Это позволяет утверждать, что продолжительность индукционного периода зависит не только от концентрации ионов хлора, но и от состояния, в котором находится материал. Для образцов деформированных растяжением период образования питтингов на поверхности мате-

ВЛИЯНИЕ МАРТЕНСИТА ДЕФОРМАЦИИ НА СТОЙКОСТЬ К ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 12X18H10T

риала завершается раньше в растворе с большей концентрацией.

Изучение химического состава материала внутри питтингов и в участках, удаленных от них позволило установить, что коррозия сопровождается локальными изменениями содержания отдельных элементов. Выявлено, что внутри питтингов количество титана возрастает почти на 80 % по сравнению с содержанием этого элемента в матричной основе; изменяется и содержание хрома, происходит увеличение его количества в зонах питтингов на 27 %. Это подтверждает существующее представление о том, что коррозионные процессы в поверхностных слоях материала сопровождаются вытравливанием областей, примыкающих к питтингам, что приводит к изменению химического состава отдельных зон [7].

Обсуждение и выводы

Точечная коррозия относится к типу местной коррозии, для которой необходимым условием, обеспечивающим ее существование, является наличие и поддержание коррозионной пары. Согласно большинству существующих теорий [7], появление точечной коррозии вызвано присутствием электрохимической гетерогенности на поверхности нержавеющей стали, которая может быть создана появлением новой фазовой составляющей и структурными дефектами. Зарождение питтингов происходит на границе металл – раствор в областях возникновения разности потенциалов между аустенитом и включениями второй фазы. Разность потенциалов, появляющаяся на границе фаз, приводит к локальным химическим изменениям в поверхностном слое материала. Ионы хлора мигрируют к ионам железа, в результате чего происходит растравливание приграничных участков вблизи включений второй фазы, сопровождающееся изменением химического состава материала в локальных зонах. В недеформированном материале на границах зерен аустенита и упрочняющих фаз, размеры которых выше критического значения, наблюдается обеднение прилегающих к включениям участков твердого раствора легирующими элементами, в частности, хромом и титаном. В результате первоначально растворяется не твердый раствор аустенита, а сами выделения, которые затем выкрашиваются. Увеличение концентрации агрессивного раствора и количества ионов хлора способствует возрастанию скорости коррозии, что подтверждено настоящими исследованиями. Полученные данные показали, что повыше-

ние концентрации ионов хлора в растворе приводит к продлению индукционного периода, ответственного за образование питтингов на поверхности аустенитной стали.

Деформация растяжением образцов стали 12X18H10T способствует появлению в структуре материала дополнительно таких составляющих, как деформационные полосы и линии скольжения, а также мартенсита деформации. Оказалось, что деформированные образцы, содержащие в составе мартенсит деформации, проявляют повышенную коррозионную стойкость. Эти результаты могут быть объяснены с позиций дисперсности структуры и уровня гетерогенности материала, которые ответственны за развитие локальной формы коррозии. Как установлено в настоящей работе, деформация вызывает своего рода фрагментацию, измельчение структуры за счет появления линий скольжения и мартенсита. Кроме того, мартенситная фаза, являясь анодной составляющей по отношению к аустениту, уже с первых моментов воздействия агрессивного раствора пассивирует поверхность образца, снижая скорость коррозии. Наличие большого числа участков с анодной поляризацией тормозит появление питтингов, поскольку оказывают пассивирующее влияние. Именно поэтому начальный, индукционный период коррозии очень короткий или практически отсутствует у деформированной стали, а стационарный потенциал смещается в положительную сторону. Способность деформированной стали пассивироваться в хлорсодержащей среде позволяет полагать, что присутствие мартенситной фазы препятствует локальному увеличению концентрации ионов хлора в отдельных участках металла, что снижает скорость анодного процесса.

На основании вышесказанного можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что аустенитная нержавеющая сталь 12X18H10T в результате деформации растяжением приобретает повышенную коррозионную стойкость в хлорсодержащей среде по сравнению с недеформированной;
2. Показано, что скорость питтинговой коррозии аустенитной стали снижается с увеличением степени деформации и с повышением количества мартенситной α' – фазы, появляющейся в материале в процессе растяжения;
3. Индукционный период формирования питтингов для стали с аустенитной структурой более продолжителен, чем для стали, в

которой присутствует мартенсит деформации;

4. Высказано представление о причинах повышения стойкости к питтинговой коррозии деформированной аустенитной стали 12X18H10T, вызванных появлением новой структурной составляющей, мартенсита деформации, который переводит металл в пассивное состояние.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Алькозин П.А., Герасимов В.В. Коррозия конструкционных материалов ядерных и тепловых энергетических установок. – М.: Высшая школа, 1963. – 374 с.
2. Shreir L.L. Corrosion // Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.
3. Туфанов Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов. – М.: Металлургия, 1990. – 319 с.
4. Рябченков А.В., Никифорова В.М., Решеткина Н.А. Влияние коррозионных сред на прочность стали. – М.: Машгиз, 1955. – С. 58-79.
5. Герасимов В.В., Громова А.И., Головина Е.С., Москвичев Г.С. и др. Коррозия и облучение. – М.: Госкомиздат по атомной науке и технике, 1963. – 267 с.
6. Доронина Т.А., Максимкин О.П., Яровчук А.В. Влияние нейтронного облучения на питтинговую коррозию нержавеющей сталей. // Сборник Тр. Молодых ученых. Курчатов, 2003. – С. 106-113.
7. Коррозия конструкционных материалов водоохлаждаемых реакторов // Сборник трудов / Под. Ред. В.П. Погодина. – М.: Атомиздат, 1965. – 383 с.