

Константинов Андрей Геннадьевич

старший инженер

ЗАО «ГИАП-ДИСТ ЦЕНТР»

г. Москва

Реформатская Ирина Игоревна

д-р хим. наук, профессор

ФГБОУ ВО «Академия ГПС МЧС России»

г. Москва

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРОЗИОННО-АКТИВНЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ

Аннотация: в данной статье рассмотрена причина появления локальных видов коррозии в нержавеющих сталях и возможность создания экспресс-метода выявления коррозионно-активных неметаллических включений, в частности, сульфида марганца.

Ключевые слова: нержавеющие стали, неметаллические включения, КАНВ.

Наиболее частой и опасной причиной выхода из строя оборудования и трубопроводов, работающих в агрессивных средах, является локальная коррозия, которой подвержены как углеродистые, так и нержавеющие стали. Общей чертой данного вида коррозии является ее протекание на сравнительно небольших по площади участках поверхности металла с со скоростью, существенно превышающей скорость растворения основной поверхности. Опасность локальных видов коррозии состоит в том, что из-за малых размеров локальных коррозионных дефектов их обнаружение на ранней стадии развития не предоставляется возможным. Причиной же столь высоких скоростей локальной коррозии сосудов и трубопроводов является наличие избыточных фаз и неметаллических включений, образующихся в сталях в процессе их выплавки, переделов и эксплуатации. Неметаллические включения, являющиеся наиболее опасными промоторами ло-

кальных коррозионных дефектов, получили название коррозионно-активные неметаллические включения (КАНВ). Среди КАНВ наиболее опасными являются сульфидные – для нержавеющих сталей сульфиды марганца (MnS) [1], для углеродистых и низколегированных – сульфид кальция (CaS) [2].

Экстремально высокая коррозионная активность сульфидных КАНВ объясняется их высокой скоростью растворения в растворах электролитов с образованием сероводорода, способствующего существенному увеличению скорости растворения локальных участков металла вблизи растворяющегося КАНВ. В настоящее время разработан метод определения сульфидных КАНВ в углеродистых и низколегированных сталях [3], однако для нержавеющих сталей простой и доступный метод определения КАНВ отсутствует. В связи с этим существует высокая потребность в создании простого в реализации метода выявления КАНВ в нержавеющих сталях.

Материал и методы исследования

Материалом исследования в работе являлась аустенитная сталь марки 12Х18Н9Т (ГОСТ 5632–72), химический состав представлен в Таблице 1.

Таблица 1

Наименование	Материал	Массовая доля элементов, %											
		Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu	Mo	Ti	Co	V	W
Образец 1	12Х18Н9Т	0,740	0,970	–	–	18,140	9,640	0,377	0,061	0,480	–	–	–
Образец 2	12Х18Н9Т	0,620	0,950	–	–	18,320	9,610	0,434	0,064	0,370	–	–	–
Образец 3	12Х18Н9Т	0,790	0,910	–	–	18,030	9,510	0,397	0,060	0,415	–	–	–
Образец 4	12Х18Н9Т	0,790	1,030	–	–	18,080	9,620	0,395	0,055	0,490	–	–	–
Образец 5	12Х18Н9Т	0,750	1,040	–	–	18,060	9,530	0,386	0,062	0,305	–	0,082	–

Для выявления коррозионно-активных сульфидов марганца использовали метод химического травления. Известно [1], что присутствие указанных КАНВ в нержавеющих сталях приводит к появлению склонности к питтинговой коррозии в нейтральных и близких к ним хлоридных средах. В соответствии с этим в качестве реагентов для химического травления были выбраны хлоридные растворы. В первую очередь было необходимо подобрать концентрацию хлоридного раствора, в котором при травлении преимущественному растворению подвергались бы только КАНВ (в концентрированные хлоридные среды настолько

агрессивны, что даже при их краткосрочном контакте с поверхностью нержавеющей стали вытравливанию подвергаются не только КАНВ, но и любые другие неметаллические включения, избыточные фазы и такие дефекты, как выходы дислокаций, вакансии и др.). В соответствии с этим травление проводили в растворах KCl низких концентраций: 0,01 н., 0,005 н., 0,001н., 0,0005 н., 0,0001 н. Время выдержки при всех концентрациях KCl в растворе составляло 10 секунд. Анализ протравленных участков производили на стационарном оптическом микроскопе «AXIOObserverZ1m» при увеличении x400.

Результаты исследования

На непротравленной поверхности, исследуемой стали (рис. 1) присутствует небольшое количество неметаллические включений различного состава, что соответствует требованиям ГОСТ.

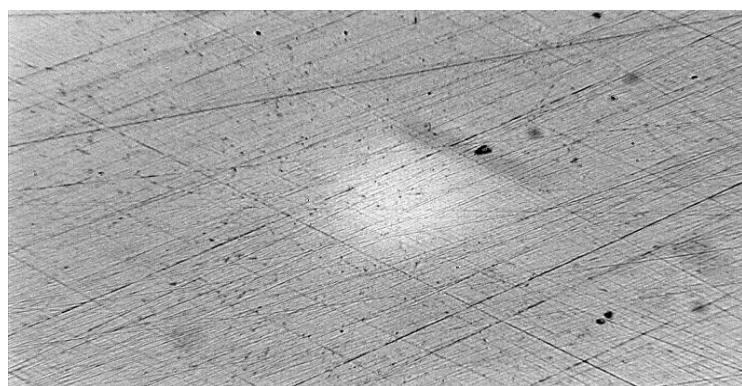


Рис. 1. Вид непротравленной поверхности образцов стали 12Х18Н9Т при увеличении x200.

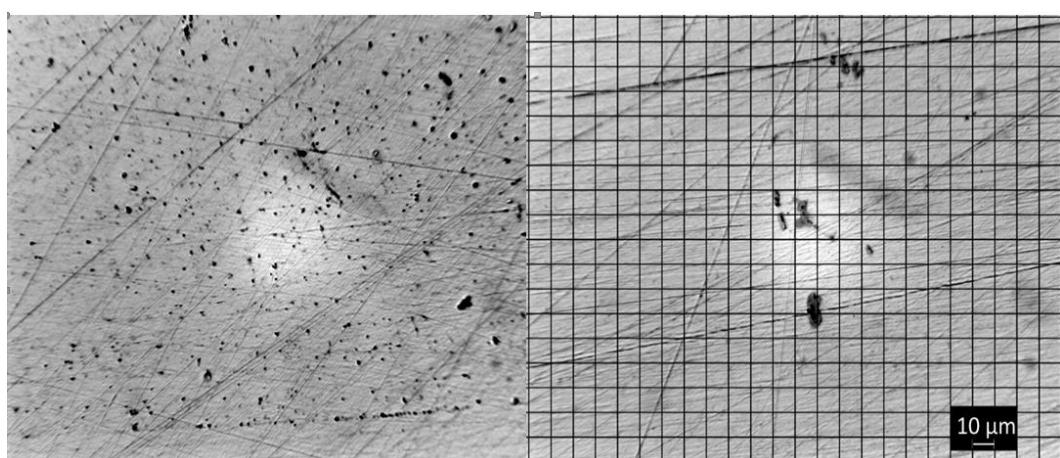


Рис. 2. Вид протравленной поверхности образцов стали 12Х18Н9Т в растворе 0.01н. растворе KCl при увеличении x200 и x400

После травления стали в 0.01 н. раствором KCl на ее поверхности выявляется большое количество дефектов, причем все они представляют собой ямки травления, что не позволяет выявить, какие дефекты поверхности располагались на их месте (рис. 2). Очевидно, 0.01 н. раствор KCl является слишком высоко-концентрированным для выявления КАНВ в нержавеющих сталях.

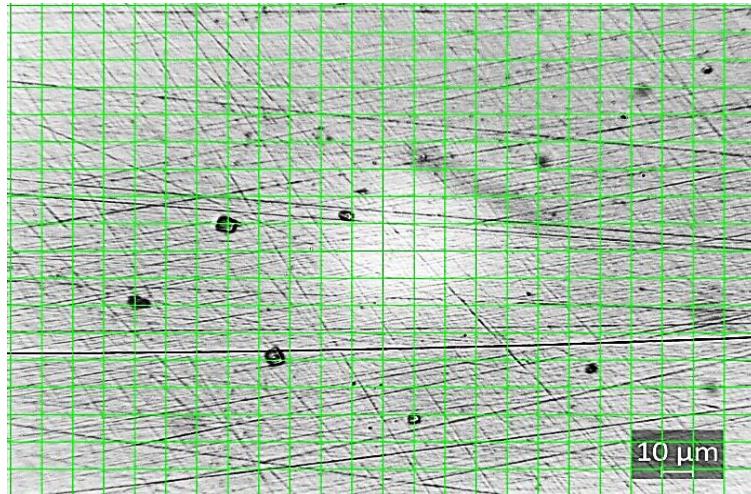


Рис. 3. Вид протравленной поверхности образцов стали 12Х18Н9Т в растворе 0.001 н. KCl при увеличении х400

Снижать время контакта поверхности стали с травильным раствором не представлялось возможным. Поэтому для решения проблемы перетрава было необходимо понизить концентрацию хлорида кальция. Снижение концентрации KCl до 0.001 н. при сохранении времени выдержки приводит к тому, что количество подтравленных участков уменьшилось, но выявление сульфидов марганца по-прежнему затруднено, поскольку, как видно из рис. 3, травлению подвергаются дефекты различных типов – на поверхности отчетливо видны участки различной степени травления.

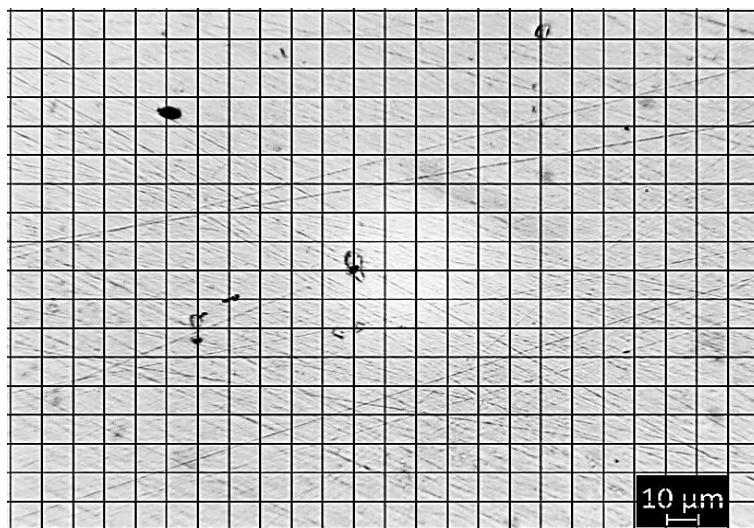


Рис. 4. Вид протравленной поверхности образцов стали 12Х18Н9Т в растворе 0.0005 н. растворе КCl при увеличении х400.

Снижение концентрации хлорида кальция до 0.0005 н. приводит к выявлению нечётких границ КАНВ – предположительно сульфидов марганца (рис. 4). Наряду с ними более слабому травлению подверглись и другие участки поверхности.

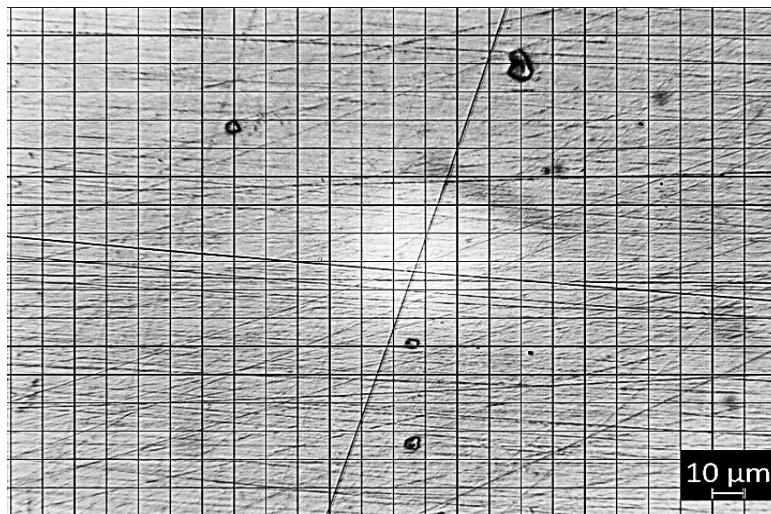


Рис. 5. Вид протравленной поверхности образцов стали 12Х18Н9Т в растворе 0.0001 н. КCl при увеличении х400

Снижение концентрации КCl до 0.0001 н. приводит к тому, что при травлении выявляется только один тип дефектов (рис. 5). Это наиболее коррозионно-активные дефекты, являющиеся центрами зарождения очагов локальной коррозии на поверхности нержавеющей, стали 12Х18Н9Т.

Выводы

1. Подобрана оптимальная концентрация травильного раствора на базе KCl.
2. На практике опробована возможность создания экспресс-метода выявления коррозионно-активных неметаллических включений, в частности, сульфида марганца.

Список литературы

1. Реформатская И.И. Устойчивость к питтинговой коррозии низкоуглеродистых хромоникелевых аустенитных сталей обычной и повышенной чистоты по включениям сульфида марганца / И.И. Реформатская, Л.И. Фрейман, Ю.П. Коннов [и др.] // Защита металлов. – 1984. – Т. 20. – №4. – С. 552–560.
2. Реформатская И.И. Роль неметаллических включений и микроструктуры в процессе локальной коррозии углеродистых и низколегированных сталей / И.И. Реформатская, И.Г. Родионова, А.Н. Подобаев [и др.] // Защита металлов. – 2004. – Т. 40. – №5. – С. 498–504.
3. Реформатская И.И. Способ контроля качества стальных изделий (его варианты) / И.И. Реформатская, А.Н. Подобаев, Г.М. Флорианович [и др.] // Патент на изобретение №2149400. Бюл. №14. 20. 05. 2000.