

КОРОЗІЙНО-АКТИВНІ НЕМЕТАЛЕВІ ВКЛЮЧЕННЯ У НАПЛАВЛЕНОМУ МЕТАЛІ ІЗ ПОРОШКОВОГО ДРОТУ 30X20МН ПІД ФЛЮСОМ АН-26

Ю. М. КУСКОВ¹, М. М. СТУДЕНТ², І. Л. БОГАЙЧУК¹, Т. В. КАЙДА¹,
Х. Р. ЗАДОРЖНА², Г. Г. ВЕСЕЛІВСЬКА²

¹ Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, Київ;

² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Вивчено хімічний склад неметалевих включень та їх вплив на корозійну тривкість нержавної сталі аустенітно-мартенситного класу, наплавленого в один шар порошковим дротом ПП-Нд-30X20МН під флюсом АН-26. Встановлено, що у наплавленому металі неметалеві включення складного складу та будови, зокрема містять кальцій та його сполуки з іншими елементами, які належать до корозійно-активних і прискорюють корозію.

Ключові слова: дугове наплавлення, нержавна сталь, неметалеві включення, корозійна тривкість.

The influence of non-metallic inclusions on the corrosion resistance of austenitic-martensitic stainless steel deposited in one layer with ПП-Нд-30X20МН flux-cored wire under AN-26 flux has been studied. It has been established that in the deposited metal there are non-metallic inclusions of complex composition and structure, including those containing calcium and its compounds with other elements, which are classified as corrosive, accelerating the course of corrosion phenomena.

Keywords: arc surfacing, stainless steel, non-metallic inclusions, corrosion resistance.

Вступ. Неметалеві включення (НВ) у сталях істотно впливають на їх корозійну тривкість і можуть суттєво зменшити довговічність різних конструкцій, а також деталей вузлів машин і механізмів, які працюють у агресивних середовищах [1–4].

Найменш корозійнотривкі ділянки металевих поверхонь розташовані, зазвичай, в околі НВ. Активність металу на цих ділянках обумовлена різними причинами, зокрема підвищеною дефектністю кристалічних ґраток металу поблизу включень, збідненням цього шару корозійнотривкими легувальними компонентами сплаву і, нарешті, порожнинами між включеннями і металом. Найнебезпечнішими включеннями є складні оксисульфідні [1, 2, 5].

Зазначають [6, 7], що істотний вплив на корозійні властивості сталі чинить не лише загальний рівень забруднення металу, а й хімічний склад, форма, розміри та характер розподілу включень. Такі НВ, як силікати, оксиди та оксисульфідні з низьким коефіцієнтом лінійного розширення, за охолодження зберігають міцний зв'язок із матрицею. Сульфідні FeS і MnS, володіючи більшим, ніж у матриці, коефіцієнтом лінійного розширення, після кристалізації розплавленого металу, утворюють на межі метал–НВ мікропустоти. З цієї причини сульфідні включення, що зазвичай розміщуються стрічково, а також призводять до електрохімічної гетерогенності покриттів, часто є осередками руйнування металу [8, 9]. Корозійно

найнебезпечнішими є сульфід кальцію, проте їх утворення можливе лише у вуглецевих або низьколегованих сталях, які виплавляють за певною технологією [10–12].

Зазначають [10, 11], що схильність сталей до локальної корозії не завжди корелюється з кількістю НВ, оцінених стандартним методом (ГОСТ 1778). Сталь може бути дуже чистою за НВ, але піддаватися локальній корозії. Це багато в чому залежить від присутності кальційвмісних неметалевих включень (КАНВ), які складно ідентифікувати, оскільки вони ззовні не відрізняються від НВ, які завжди є в сталях, наприклад, оксидів тих же розмірів.

Розрізняють два типи КАНВ: I – на основі алюмінату кальцію, іноді з додатками магнію та кремнію ($\sim 3\ldots 5\text{ }\mu\text{m}$); II – ядро з алюмінату кальцію (за різного співвідношення CaO та Al_2O_3), яке оточене оболонкою з сульфиду кальцію та, інколи, сульфиду марганцю [11, 12].

Слід зазначити, що за наплавлення нержавних сталей, наприклад, під флюсом АН-26 ($5\ldots 6,5\%$ CaO), кальцій у невеликих кількостях може переходити з флюсу та шихти порошкового дроту (побічних її компонентів за подрібнення феросплавів, зокрема, феромарганцю з додаванням тонкоподрібненого кальційвмісного інертного матеріалу – мармуру, доломіту тощо у кількості $5\ldots 8\%$) до розплавленого металу. Через те, у ній можуть формуватися також і складні включення, які містять кальцій (на етапі кристалізації наплавленого металу) і негативно впливають на корозійну тривкість наплавленого нержавного металу.

Механізм впливу КАНВ на прискорення корозійних процесів на сьогодні до кінця не розкрито [11–13]. Існує думка, що корозійна активність КАНВ I типу пов'язана з підвищеним рівнем внутрішніх напружень, які виникають внаслідок відмінності температурних коефіцієнтів лінійного розширення КАНВ та матриці. За розрахунками [14, 15] ці напруження досить суттєві та можуть перевищувати границю плинності сталі. Таким чином, в околі КАНВ I типу (на відстані кілька мікрометрів) можуть виникати значні пружні напруження розтягу, або може відбуватися пластична деформація матриці – все це чинники, які сприяють переважному локальному розчиненню металу. Окрім того, зона навколо включень може мати хімічний склад відмінний від складу матриці, зокрема за вмістом кисню, підвищений вміст якого спричинятиме аномальне прискорення корозії. Дослідження з цього питання тривають, особливо останнім часом, у зв'язку з тривалою експлуатацією трубопроводів різного призначення [8–11, 13, 16, 17]. З огляду на це важливо визначити вплив неметалевих включень різної природи на корозійне руйнування сталі.

Мета дослідження – встановити вплив хімічного та фазового складу КАНВ на корозійну тривкість наплавленого металу типу 30X20МН.

Методика експерименту. Як компоненту шихти обрали високовуглецевий ферохром ФХ800 (легувальний складник), шматки якого за допомогою подрібнення перетворювали в зерна $\varnothing 2\ldots 3\text{ mm}$.

Одношарове наплавлення на зразки зі сталі 40X під шаром флюсу АН-26 здійснювали порошковим дротом ПД-Нп-30X20МН $\varnothing 2,2\text{ mm}$ з 50%-им перекриттям сусідніх валиків.

Досліджували поверхню наплавленого металу після корозійних випробувань у 3%-му розчині NaCl , результати яких наведено в працях [13, 14]. Температура середовища $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Склад і морфологію поверхні прокородованих зразків вивчали за допомогою оптичних мікроскопів Neophot і Versamet та сканувального електронного мікроскопа Camebax SX-50. Локальний хімічний склад наплавленого металу визначали, використовуючи ОЖЕ аналізатор Jamp 9500F, а рентгеноструктурний аналіз здійснювали за допомогою ДРОН-УМ-1.

Результати досліджень. Якісна оцінка НВ у структурі металу на основі перегляду шліфів показала, що наплавлена сталь містить неметалеві включення глобулярної форми. Рентгеноспектральним аналізом встановлено, що це оксинітриди, які леговані переважно хромом та невеликою кількістю кальцію та алюмінію і розташовані переважно на межах аустенітної фази (рис. 1).

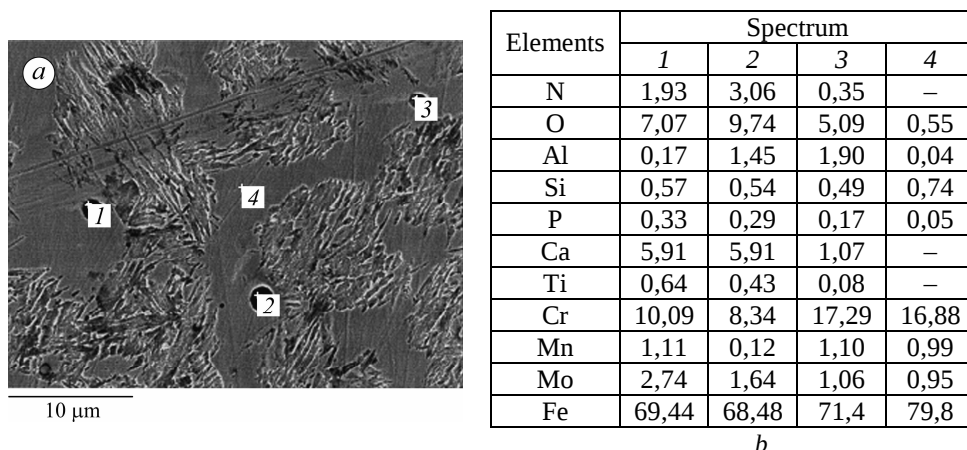


Рис. 1. НВ у структурі металу, наплавленого дротом ПД-Нд-30Х20МН (а), $\times 500$ та спектральний аналіз (1–4) (b).

Fig. 1. Non-metallic inclusions in the structure of metal deposited with wire ПД-Нд-30Х20МН (а), $\times 500$ and spectral analysis (1–4) (b).

Негативний вплив оксинітридних включень на перебіг корозійних процесів проілюстровано на рис. 2. Корозійне руйнування починається в локальній приповерхневій аустенітній зоні наплавленого металу з подальшим поширенням межами зерен та окремими неметалевими включеннями. Останній етап цього процесу наведено на рис. 3, де міжзеренна межа зі слідами корозії утворює “петлю” (рис. 3а) або “напівпетлю” (рис. 3b), проходячи через кілька неметалевих включень.

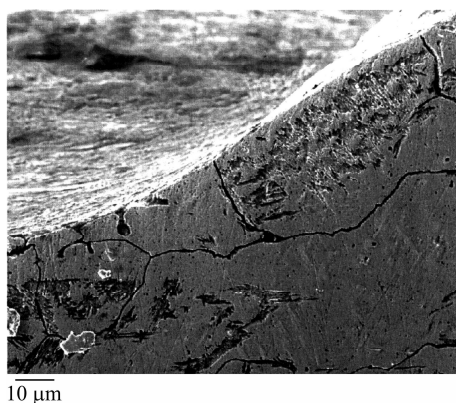
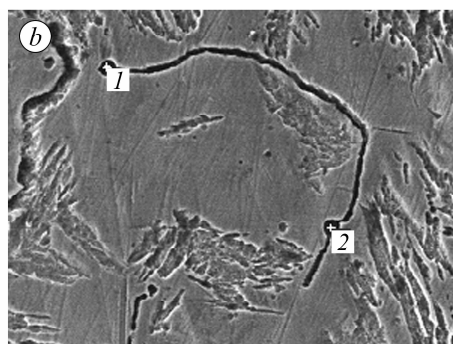
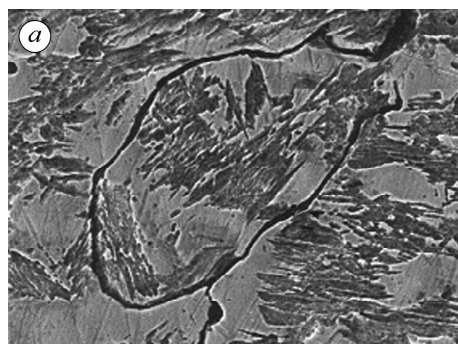


Рис. 2. Початок корозійного руйнування у локальній приповерхневій аустенітній зоні, $\times 500$.

Fig. 2. The beginning of corrosion fracture in the local near-surface austenite zone, $\times 500$.

У тілі аустенітних зерен під час кристалізації наплавленого металу утворюються НВ складного типу (за хімічним складом). Це оксиди або оксинітриди, леговані переважно хромом, кремнієм та алюмінієм, що підтверджується спектрограмою включень (рис. 4).

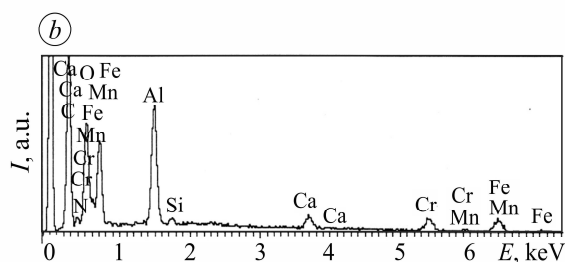
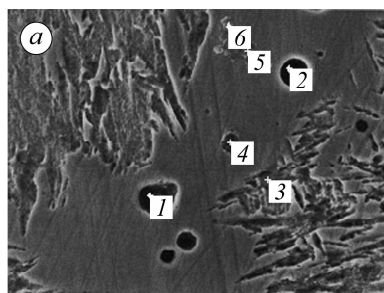


Elements	Spectrum	
	1	2
C	14,14	10,31
O	8,09	5,33
Al	0,08	0,28
Si	0,47	0,40
Ca	7,94	3,21
Cr	11,45	10,73
Mn	0,60	1,19
Mo	1,41	0,92
Fe	55,82	67,63

c

Рис. 3. Міжзеренна межа зі слідами корозії, яка утворює “петлю” (a) або “напівпетлю” (b), проходячи через неметалеві включення 1 і 2 (c).

Fig. 3. Intergranular boundary with traces of corrosion, which forms a “loop” (a) or a “half-loop” (b) passing through non-metallic inclusions 1 and 2 (c).



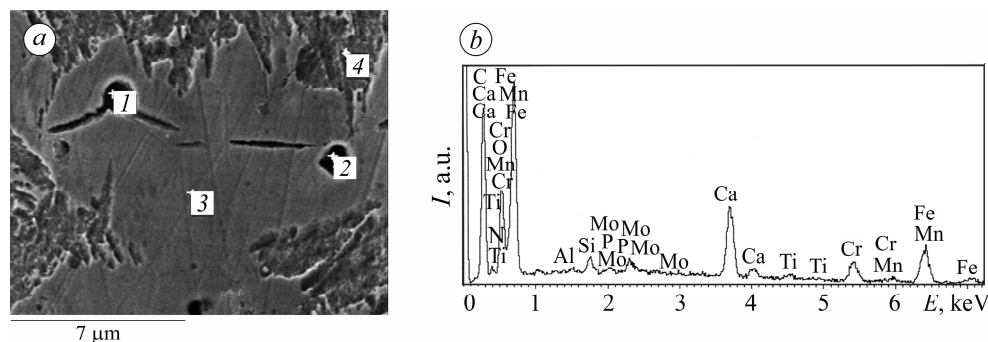
Elements	Spectrum					
	1	2	3	4	5	6
N	–	2,28	–	–	–	–
O	10,49	3,28	40,89	32,88	12,72	6,51
Al	1,93	0,07	8,60	6,90	2,44	1,43
Si	3,45	0,39	15,13	12,64	4,89	2,71
Ca	1,07	1,17	0,04	0,19	0,23	0,26
Ti	0,10	–	1,25	1,03	0,24	0,39
Cr	15,38	17,08	4,20	8,26	13,19	13,42
Mn	0,66	1,15	17,88	18,08	7,55	3,46
Mo	1,55	0,48	1,39	1,17	2,03	0,87

c

Рис. 4. Електронне зображення НВ складної будови з низьким вмістом кальцію (a), спектральний аналіз (1–6) (c) і спектрограма включень (b).

Fig. 4. Electronic image of non-metallic inclusions of complex structure with low calcium content (1–6), spectral analysis (c), and spectrogram of inclusions (b).

Як і передбачали, у складі оксинітридних НВ, крім марганцю, кремнію та алюмінію може бути до 25% кальцію, що підтверджено спектральним аналізом. Такі вclusions сприяють зародженню мікротріщин під час кристалізації наплавленого металу (рис. 5).



Elements	Spectrum			
	1	2	3	4
N	6,51	6,81	–	0,13
O	7,61	23,59	–	0,88
Na	0,32	0,25	0,01	–
Al	0,23	0,21	0,10	0,02
Si	0,23	0,68	0,60	0,55
Ca	9,17	24,61	–	–
Cr	8,94	5,93	15,04	12,88
Mn	0,19	–	0,91	0,92
Mo	1,38	1,19	0,29	0,39
Fe	65,42	36,73	83,05	84,23

c

Рис. 5. Електронне зображення НВ складної будови з високим вмістом кальцію (а), спектральний аналіз (1–4) (с) і спектрограма включень (b).

Fig. 5. Electronic image of non-metallic inclusions of complex structure with high calcium content (a), spectral analysis (1–4) (c), and spectrogram of inclusions (b).

ВИСНОВКИ

З'ясовано перебіг корозійних процесів у 3%-му розчині NaCl у наплавленому металі та роль у них оксинітридних включень з різним вмістом кальцію. Виявлено, що у сталях, наплавлених порошковими дротом ПД-Нп-30Х20МН під шаром флюсу АН-26 дуговим способом, є НВ І типу, які містять кальцій та його сполуки. Встановлено, що оксинітридні КАНВ з невеликою кількістю кальцію розташовані переважно на межах аустенітної фази, де поширюється корозійне руйнування. Високий вміст кальцію (~ 25%) у складі оксинітридних КАНВ сприяє зародженню мікротріщин під час кристалізації наплавленого металу та прискорює корозію.

1. Колотыркин Я. М. Электрохимические аспекты коррозии металлов // Защита металлов. – 1975. – **XI**, № 6. – С. 675–686.
2. Локальное растворение нержавеющей стали у неметаллических включений / Я. М. Колотыркин, Л. И. Фрейман, Г. С. Раскин, Ж. О. Гойнацкая // Докл. АН СССР. – 1975. – **220**, № 1. – С. 156–159.
3. Попов Ю. А. Электрохимическая теория развития питтингов // Защита металлов. – 2001. – **37**, № 5. – С. 504–510.

4. *Corrosion inhibition of steel by polycarboxylates* / I. M. Zin, H. H. Veselivs'ka, M. B. Tymus', Z. M. Il'nyts'kyi, F. I. Tsyupko, and A. I. Hladii // *Materials Science*. – 2015. – **50**, № 6. – P. 903–907.
5. *Corrosion resistance of VC–FeCr and VC–FeCrCo coatings obtained by supersonic gas-flame spraying* / M. M. Student, H. V. Pokhmurs'ka, K. R. Zadorozhna, H. H. Veselivs'ka, V. M. Hvozdet's'kyi, and Y. Y. Sirak // *Materials Science*. – 2019. – **54**, № 4. – P. 535–541.
6. *Коррозионные и механические свойства стали 12ХН4МДА, переплавленной под флюсом на основе соединений РЗМ* / В. И. Коваленко, В. Е. Пермитин, К. Б. Кацов, И. П. Пистун // *Металлы*. – 1986. – № 1. – С. 129–132.
7. *Реформатская И. И., Фрейман Л. И.* Образование сульфидных включений в структуре сталей и их роль в процессах локальной коррозии // *Защита металлов*. – 2001. – **37**, № 5. – С. 511–516.
8. *Зайцев А. И., Родионова И. Г., Мальцев В. В.* Природа и механизмы образования в стали коррозионно-активных неметаллических включений. Пути обеспечения чистоты стали по этим включениям. Коррозионно-активные неметаллические включения в углеродистых и низколегированных сталях. – М.: Металлургиздат., 2005. – С. 37–51.
9. *Khoma M.* Influence of static and cyclic tensions on corrosion-mechanical destruction of steels in hydrogensulfide environments // *Black sea energy resource development and hydrogen energy problems. NATO Science for peace and security series. C. Environmental security*. – Springer, 2013. – P. 343–350.
10. *Коррозионная стойкость стальных трубопроводов* / Г. А. Филиппов, И. Г. Родионова, О. Н. Бакланова, Л. М. Ламухин, С. Д. Зинченко, И. И. Реформатская, Е. Я. Кузнецова // *Технология металлов*. – 2004. – № 2. – С. 24–27.
11. *Роль неметаллических включений и микроструктуры в процессе локальной коррозии углеродистых и низколегированных сталей* / И. И. Реформатская, И. Г. Родионова, Ю. А. Бейлин, Л. А. Нисельсон, А. Н. Подобаев // *Защита металлов*. – 2004. – **40**, № 5. – С. 498–504.
12. *Родионова И. Г. Бакланова О. Н., Зайцев А. И.* О роли неметаллических включений в ускорении процессов локальной коррозии нефтепромысловых трубопроводов из углеродистых и низколегированных сталей // *Металлы*. – 2004. – № 5. – С. 13–18.
13. *Роль неметаллических включений в ускорении процессов локальной коррозии металлоизделий из углеродистых и низколегированных сталей* / О. Н. Бакланова, А. В. Голованов, А. В. Емельянов, С. В. Ефимов, С. Д. Зинченко, Е. Я. Кузнецова, А. Н. Подобаев, И. И. Реформатская, И. Г. Родионова, В. И. Столяров, В. Я. Тишков, М. В. Филатов, Г. А. Филиппов // *Металлург*. – 2005. – № 4. – С. 58–61.
14. *О методах оценки коррозионной стойкости углеродистых и низколегированных трубных сталей в условиях эксплуатации нефтепромысловых трубопроводов* / И. Г. Родионова, О. Н. Бакланова, Э. Т. Шаповалов, Н. И. Эндель, И. И. Реформатская, А. А. Подобаев, С. Д. Зинченко, С. В. Ефимов, Е. Я. Кузнецова, Л. А. Малышкина, А. В. Драндусов // *Металлург*. – 2005. – № 5. – С. 44–50.
15. *Анализ процессов рафинирования стали от коррозионно-активных неметаллических включений применительно к условиям ОАО “Тагмет”* / Е. Н. Головкова, Г. И. Котельников, А. А. Толстолицкий, К. Л. Косырев, Н. И. Фартушный, С. А. Мотренко, И. Г. Погорелова // *Металлург*. – 2005. – № 5. – С. 51–54.
16. *Methods for increasing the corrosion resistance of coatings deposited under a flux layer from high-chromium powder wires* / Y. M. Kuskov, V. A. Zhdanov, I. O. Ryabtsev, M. M. Student, and H. H. Veselivs'ka // *Materials Science*. – 2020. – **55**, № 5. – P. 710–715.
17. *Імпульсно-дугове наплавлення корозійнотривких аустенітно-мартенситних сталей* / Ю. М. Кусков, Х. Р. Задорожна, В. Д. Макаренко, В. А. Тищенко, Г. Н. Гордань, І. Л. Богайчук, Т. В. Кайда // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2022. – **58**, № 1. – С. 29–34.

Одержано 02.06.2022