

*Валерій МІЩЕНКО, Олександр БУЛАХ, Ярослава ГАВРОНСЬКА*

## **КОРОЗИЙНА ТРИВКІСТЬ ХРОМИСТИХ МАРТЕНСИТНО-ФЕРИТНИХ СТАЛЕЙ ПІСЛЯ ПОВЕРХНЕВОГО ЗМІЦЕННЯ ЦЕМЕНТАЦІЄЮ**

*Запорізький національний університет  
вул. Жуковського, 66, м. Запоріжжя, 69600. E-mail: mishchen4@gmail.com*

*Valeriy MISHCHENKO, Alexander BULAKH, Yaroslavna HAVRONSKA*

## **CORROSION RESISTANCE OF CHROMIUM MARTENSITIC-FERRITIC STEELS AFTER SURFACE STRENGTHENING BY CARBURIZATION**

*Zaporizhzhya National University  
66, Zhukovsky Str., Zaporizhzhya, 69600, Ukraine. E-mail: mishchen4@gmail.com*

### **ABSTRACT**

The main alloying element in stainless steels is chrome. In two-phase martensitic-ferritic steels (DMFS) chromium content varying between 13 and 18 %. In the low carbon concentration (0,04...0,2 %), they undergo a partial  $\alpha$ - $\gamma$  polymorphic transformation. The structure after normalization consists of ferrite and martensite. If the content of carbon in steel is 0,2 % and above, then of a complete  $\alpha$ - $\gamma$  transformation occurs. After normalization such steels have a martensitic structure.

DMFS (04X18ч, 06X18ч, 12X13, 14X17H2, etc.) are characterized by increased technological ductility and satisfactory durability. The economic efficiency of using DMFS, which is more expensive than low carbon steels, is determined the savings of the mass of details by 20...25 % and higher performance properties.

Carburization, as one of the types of TCT, makes it possible to expand the scope of the use of stainless steels by obtaining a strengthened diffusion layer.

Carburization was carried out using a solid carburizer (GOST 2407-83) at a temperature of  $1320 \pm 10$  K for 5 hours, followed by direct cooling to water.

Metallographic researches were carried out on a metallographic microscope OLYMPUS IX70 and MIM-8M.

The corrosion resistance of the test steels was determined by a gravimetric method based on measuring the change in the mass of the sample of a given size immersed in a corrosion medium for a certain time. A 6 % solution of wine acid, 3–4 % NaCl, 20 % HNO<sub>3</sub> and 37 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was selected as an aggressive medium in determining the overall corrosion resistance.

Studies on pitting corrosion were carried out in a solution of iron trichloride (FeCl<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O) with further determination of mass loss of samples.

The rates of corrosion of the test steels in various aggressive environments and the corrosion resistance point are determined. Ferrite steel YUS 409 is least resistant to general corrosion in acidic aggressive media, due to the low of chromium concentration. Steel 08X16AMT and 06X18ч have a high enough corrosion resistance. However, it was found that the steel 08X16AMT, despite the additional doping with molybdenum and titanium, is prone to pitting corrosion

Potentiodynamic polarization curves were obtained to determine the passivating characteristics of martensitic-ferritic steel 06X18ч on potentiostat P-5827M. The rate of potential change was 1 mV/s. The obtained data were compared with values for steel 08X18T1. The results of the study suggest that the corrosion resistance of steel 06X18ч in a passive state is not inferior of steel 08X18T1.

It was established that steel 06X18ч after carburization retains satisfactory stainless properties. But, the tendency to local corrosion is increases. Metallographic studies have revealed the presence of corrosion cracking. Therefore, there is a need for further thermal treatment of cemented steel in order to homogenize the structure and reduce the residual stresses after high temperature carburization.

**KEY WORDS:** *chromium steel, corrosion, surface strengthening, carburization, pitting.*

## ВСТУП

Корозійнотривкі сталі та сплави в основному експлуатуються в умовах дії окисних середовищ та атмосферних умов (вологе повітря, ґрунт, морська та прісна вода, водні розчини солей, лугів і кислот). Основним легувальним елементом у корозійнотривких сталях є хром, вміст якого знаходиться в межах від 11 до 30 %. При концентрації хрому в твердому розчині близько 11,7 % різко зростає електрохімічний потенціал, а поверхня набуває протикорозійних (пасивуючих) властивостей.

Двофазні мартенситно-феритні сталі (ДМФС) – хромисті сталі з вмістом хрому від 13 до 18 %. Структура цих сталей залежить від концентрації вуглецю. За малої його концентрації (0,04...0,2 %) поліморфне перетворення  $\alpha$ - $\gamma$  відбувається частково, тому в структурі таких сталей після нормалізації поряд із феритною складовою присутній мартенсит (сталі 08X13, 08X17, 04...08X18ч, 12X13). Якщо в сталі вміст вуглецю 0,2 % і вище, то  $\alpha$ - $\gamma$  перетворення під час нагрівання відбувається повністю і після нормалізації такі сталі мають мартенситну структуру (сталі 20X13, 30X13, 40X13 тощо) [1, 2].

Відомо, що властивості двофазних сталей залежать від властивостей обох фаз. М'який ферит (якого може міститися до 80 %) надає матеріалу задовільні пластичні властивості, а твердий мартенсит – підвищені міцнісні характеристики. ДМФС мають достатньо високу корозійну тривкість у атмосферних умовах і слабо агресивних середовищах (слабких розчинах солей, кислот) у поєднанні з високими механічними властивостями.

Економічна ефективність застосування ДМФС, які дорожчі від низьковуглецевих сталей, визначається економією на 20...25 % маси деталей та вищими експлуатаційними характеристиками.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для досліджень було виготовлено дослідні зразки розміром 0,8×10×30 та 0,8×20×30 mm із хромистих сталей типу 06X18ч, 08X16АМТ та YUS 409, а також, 12X18Н10Т для порівняння (табл. 1).

Економно легована корозійнотривка сталь марки 06X18ч розроблена як замітник сталей феритного класу типу 08X18Т1 і хромонікелевих сталей типу 12X18Н9 для виготовлення деталей, які працюють в окисних та слабо агресивних середовищах [3]. Сталь феритного класу 08X16АМТ із підвищеною технологічною пластичністю розроблена для виготовлення деталей, що піддаються деформації та впливу слабоагресивних середовищ (атмосферні опади, водні розчини солей при кімнатній температурі) [4, 5]. Феритна сталь японського виробництва YUS 409 (AISI 409) стійка в газових середовищах, що утворюються під час спалювання різного палива. Її застосовують для виготовлення корпусів і труб систем нейтралізації, рециркуляції, уловлювання та вихлопу відпрацьованих газів, деталей, що працюють в умовах комплексного впливу агресивного середовища та підвищених температур [6].

Таблиця 1. Хімічний склад дослідних сталей

Table 1. Chemical composition of the test steels

Марка сталі	Вміст легувальних елементів*, % mass.								
	C	Si	Mn	Ni	W	Cr	Mo	V	Ti
06X18ч	0,06	0,2	0,02	0,41	–	18,4	–	–	–
08X16АМТ	0,08	0,6	0,25	–	0,8	16,0	1,5	0,8	≤ 1,0
YUS 409	0,03	1,00	1,00	0,50	–	11,75	–	–	0,2
12X18Н10Т	0,09	0,8	2,00	10,0	–	18,0	–	–	≤ 1,0

\* – вміст P, S, Ce ≤ 0,025 % mass.

Шліфування та полірування дослідних зразків здійснювали на шліфувально-полірувальному верстаті марки Neris 3E881. Хіміко-термічне оброблення (цементацію) сталі 06X18ч виконували з використанням 100 % свіжого карбюратора (ГОСТ 2407-83) при температурі 1320 ± 10 K впродовж 3 hours у шахтній лабораторній електропечі СШОЛ-1.1.6. Після дифузійного насичення зразків провели безпосереднє охолодження у воду.

Для виявлення структурних складових і границь зерен використовували наступні реактиви: титановий травник – 20 ml HF, 20 ml HNO<sub>3</sub> та 60 ml H<sub>2</sub>O; травник Марбле – 50 ml

HCl, 50 ml H<sub>2</sub>O, 50 ml спирту та 2 g CuSO<sub>4</sub>. Структуру вивчали на мікроскопах МИМ-8М та OLYMPUS IX 70.

Корозійну тривкість дослідних сталей визначали гравіметричним методом, що ґрунтується на вимірюванні зміни маси зразка заданих розмірів, зануреного в корозивне середовище на певний час. Отримані дані використовували для розрахунку швидкості корозії  $K_m$ , g/(cm<sup>2</sup> × h) та глибинного показника корозії  $K_h$ , mm/year [7, 8]:

$$K_m = \Delta m / (S \times t), \text{ g/(cm}^2 \cdot \text{h)} \quad (1)$$

$$K_h = (K_m \times 8760) / \rho, \text{ mm/year} \quad (2)$$

де  $\Delta m$  – зміна маси,  $S$  – площа поверхні зразка,  $t$  – час випробування,  $\rho$  – густина металу.

Пітингову корозію досліджували в розчині трихлориду заліза (FeCl<sub>3</sub> × 6H<sub>2</sub>O) із подальшим визначенням втрати маси зразків. Тривалість випробування 5 hours.

Для отримання пасивуючих характеристик мартенситно-феритної сталі 06X18ч знімали потенціодинамічні поляризаційні криві за допомогою потенціостата П-5827М. Агресивним середовищем слугував 0,1 N розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Швидкість зміни потенціала становила 1 mV/sec. Отримані дані порівнювали зі значеннями для сталі 08X18Т1.

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ

Структура вихідних зразків сталі 06X18ч двохфазна – мартенсит і ферит, а сталей 08X16АМТ та YUS 409 однофазна – ферит (рис. 1).

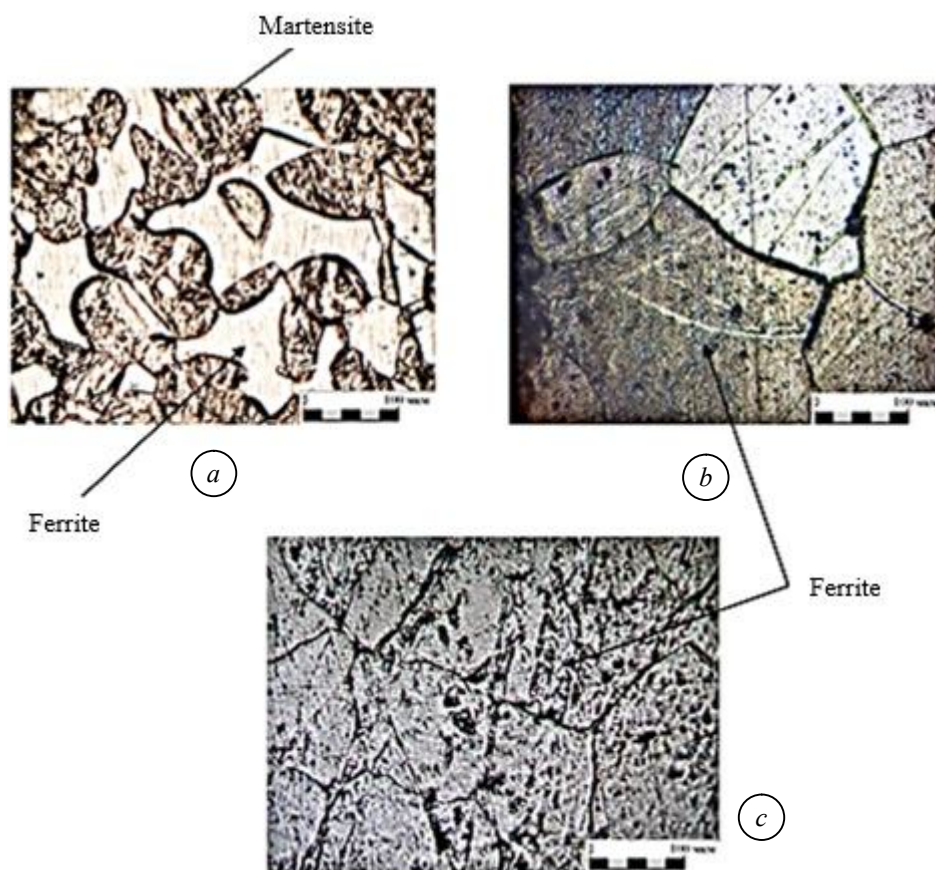


Рис. 1. Мікроструктура дослідних сталей (× 300): *a* – 06X18ч; *b* – 08X16АМТ; *c* – YUS 409.

Fig. 1. Microstructure of test steels (× 300): *a* – 06X18ч; *b* – 08X16АМТ; *c* – YUS 409.

Як агресивне середовище при визначенні загальної корозійної тривкості було обрано 6 % розчин винної кислоти, 3–4 % NaCl, 20 % HNO<sub>3</sub> та 37 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Сталь феритного класу

YUS 409 є найменш тривкою до загальної корозії у кислотних агресивних середовищах, що обумовлюється недостатнім легуванням хромом (табл. 2). Сталі 06X18ч та 08X16АМТ мають задовільну корозійну тривкість. Сталь 08X16АМТ додатково легована азотом, молібденом і титаном, які поліпшують пасивацію сталі в неокиснювальному середовищі, сприяють суттєвому зниженню схильності до щільної корозії. Титан підвищує тривкість до міжкристалітної корозії (МКК).

Таблиця 2. Загальна корозійна тривкість дослідних сталей  
Table 2. The total corrosion resistance of test steels

Марка сталі	$a$ , cm	$b$ , cm	$S$ , cm <sup>2</sup>	$\Delta m$ , kg	$K_m$ , g/(cm <sup>2</sup> × h)	$K_h$ , mm/year	Бал стійкості
6 % розчин винної кислоти							
06X18ч	0,820	2,755	4,7309	0,0004	0,0034	0,0043	2
YUS 409	0,880	2,575	5,16,49	0,0004	0,0031	0,0040	2
08X16АМТ	1,025	1,830	4,1080	0,0003	0,0029	0,0037	2
12X18Н10Т	0,840	1,865	3,5307	0,0001	0,0011	0,0014	1
3–4 % розчин NaCl							
06X18ч	0,820	2,860	1,3110	0,0010	0,0304	0,0389	3
YUS 409	0,900	2,630	5,3812	0,0415	0,3071	0,3937	6
08X16АМТ	1,025	1,830	4,1080	0,0002	0,0019	0,0025	2
12X18Н10Т	0,84	1,865	3,5307	0,0001	0,0011	0,0014	1
20 % розчин HNO <sub>3</sub>							
06X18ч	0,835	2,185	4,0968	0,00023	0,2341	0,3001	6
YUS 409	0,950	2,575	5,5387	0,0052	4,1122	5,2720	9
08X16АМТ	0,985	1,795	3,7330	0,0004	0,4693	0,6017	7
12X18Н10Т	0,920	1,855	3,8219	0,0002	0,03404	0,043	4
37 % розчин H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>							
06X18ч	0,810	2,760	5,0071	0,0150	13,1214	16,8220	10
YUS 409	0,910	2,750	5,6769	0,1050	81,0132	103,8631	10
08X16АМТ	1,025	1,830	4,1080	0,0015	3,1986	4,1008	8
12X18Н10Т	0,84	1,865	3,5307	0,0009	1,1165	1,4314	6

Однак, під час дослідження пітингової корозії встановлено, що сталь 08X16АМТ, незважаючи на додаткове легування, найбільш схильна до пітингоутворення в агресивному середовищі. На зразках спостерігали утворення відкритих пітингів розміром 0,1... 1 mm (рис. 2).

Для сталі 06X18ч характерне утворення мікропітингів до 0,1 mm і поодиноких виразок до 0,5 mm у місцях пошкодження пасивувальної плівки. У сталі YUS 409 пітингова корозія набуває характеру загальної корозії (рис. 3 *a, b*).

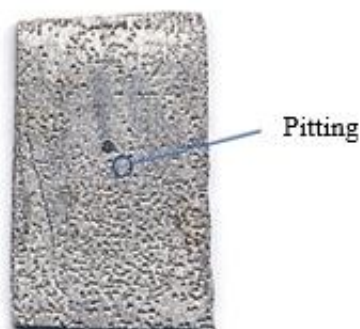


Рис. 2. Зразки сталі 08X16АМТ після випробувань на пітингову корозію.

Fig. 2. Samples of steel 08X16АМТ after tests on pitting corrosion.

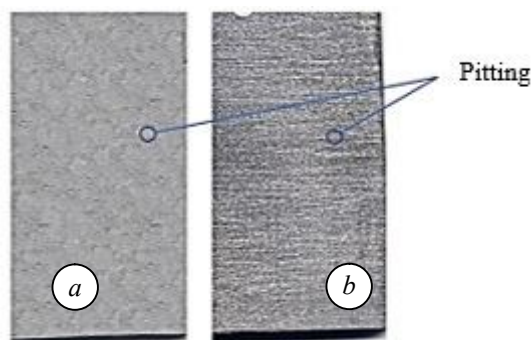


Рис. 3. Зразки після випробувань на пітингову корозію: *a* – сталь 06X18ч; *b* – сталь YUS 409.

Fig. 3. Samples after testing on pitting corrosion: *a* – steel 06X18ч; *b* – steel YUS 409.

На рисунку 4 наведено катодні 1, 3 та анодні 2, 4 потенціодинамічні криві сталі 08X18T1 та 06X18ч в 0,1 Н розчині  $H_2SO_4$ . Анодні криві обох сталей вказують на ідентичність корозійної поведінки. Для сталі 08X18T1 спостерігали деякий максимум  $E = + 0,8$  V. Це пов'язано з присутністю у структурі сталі карбиду титану  $TiC$  та його окисненням. Розрив на кривих при потенціалах  $-0,4...0,0$  V означає, що в цьому інтервалі домінуючою реакцією є відновлення іонів водню.

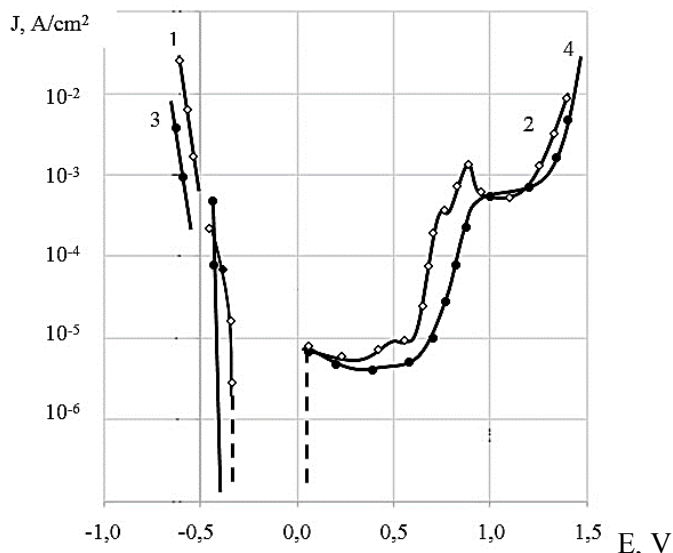


Рис. 4. Потенціодинамічні криві сталей: 1, 2 – 08X18T1; 3, 4 – 06X18ч.

Fig. 4. Potential dynamic curves of steels: 1, 2 – 08X18T1; 3, 4 – 06X18ч.

Згідно з діаграмою стану Fe–Cr–C структура сталі 06X18ч при температурі  $1320 \pm 10$  K – це суміш двох фаз: фериту та аустеніту. В результаті підвищення концентрації вуглецю в аустеніті під час цементації відбувається зміна співвідношення структурних складових і формування дифузійного шару. Під час наступного швидкого охолодження відбувається перетворення аустеніту в мартенсит. Після ХТО зразки сталі 06X18ч випробовували на корозійну тривкість у 9 %-му розчині  $H_2SO_4$  (табл. 3).

Таблиця 3 Корозійна тривкість сталі 06X18ч у 9 %-му розчині  $H_2SO_4$

Table 3 Corrosion resistance of steel 06X18ч in 9 %  $H_2SO_4$  solution

№ зразка	$a$ , cm	$b$ , cm	$S$ , cm <sup>2</sup>	$\Delta m$ , kg	$K_m$ , g/(cm <sup>2</sup> × h)	$K_h$ , mm/year	Бал стійкості
До ХТО							
1	0,87	2,56	4,9679	0,0071	6,2598	8,0254	9
Після ХТО							
2	0,80	2,56	4,6335	0,0095	8,9802	11,5131	10

Встановлено, що сталь 06X18ч після цементації зберігає задовільні корозійнотривкі властивості. Однак зростає схильність до пітингоутворення, що представлено у вигляді поодиноких корозійних виразок розміром понад 0,5 mm. Металографічні дослідження виявили наявність приповерхневих тріщин, тобто ознак корозійного розтріскування (рис. 5). Утворення виразок зумовлене недостатньою гомогенністю структури поверхні після ХТО. А корозійне розтріскування пояснюється утворенням у поверхневому шарі під час ХТО мартенситної структури та виникнення надлишкових напружень розтягу. Схильність до корозійного розтріскування може сприяти розвитку міжкристалітних тріщин. Таким чином, необхідне подальше термічне оброблення зміцненої сталі для усунення вищевказаних недоліків і поліпшення її властивостей.

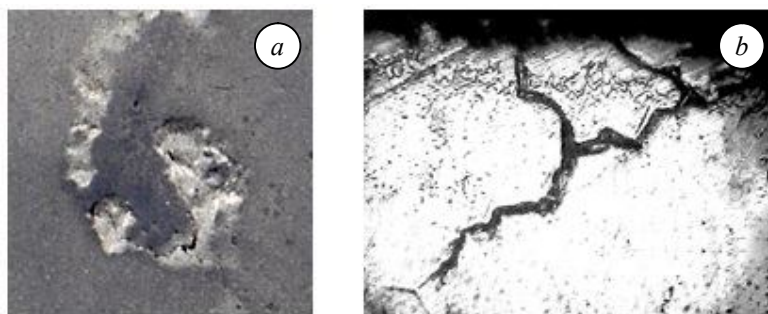


Рис. 5. Сталь 06X18ч після ХТО та корозійних випробувань: *a* – поверхнева виразка; *b* – тріщина з поверхні (збільшення  $\times 300$ ).

Fig. 5. Steel 06X18ch after TCT and corrosion tests: *a* – superficial ulcer; *b* – a crack from the surface (an increase of 300).

### ВИСНОВКИ

Для сталі мартенситно-феритного класу 06X18ч і феритних YUS 409 та 08X16AMT здійснено випробування на загальну та пітингову корозійну тривкість. Визначена швидкість корозії дослідних сталей у різних агресивних середовищах і бал корозійної тривкості. Сталь феритного класу YUS 409 була найменш тривкою до загальної корозії у кислотних агресивних середовищах. Пітингова ж корозія сталі YUS 409 активізується у 20 %-му розчині  $\text{HNO}_3$ . Сталі 08X16AMT та 06X18ч мають задовільну корозійну тривкість у більшості середовищ. Однак, під час дослідження пітингової корозії встановлено, що сталь 08X16AMT, незважаючи на додаткове легування молібденом і титаном, схильна до пітингоутворення.

Отримано потенціодинамічні криві для дослідної сталі 06X18ч та 08X18T1 у 0,1 N розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , які вказують на ідентичність корозійної поведінки. Результати дослідження дають змогу зробити висновок, що в стані поставки сталь 06X18ч за тривкістю як до загальної корозії в пасивному стані, так і до локальної корозії не поступається сталям типу 08X18T1.

Встановлено, що сталь 06X18ч після цементації зберігає задовільні корозійнотривкі властивості. Однак зростає схильність до локальної корозії. Металографічні дослідження виявили ознаки корозійного розтріскування, що свідчить про необхідність додаткового термічного оброблення з метою гомогенізації структури та зменшення залишкових напружень після високотемпературної цементації.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Абрамова В.И. Конструкционные материалы в автомобилестроении: учебное пособие. – Тула: Изд-во ТулГУ, 2015. – 186 с.
2. Бабаков А. А. Коррозионностойкие стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1971. – 319 с.
3. Мищенко В. Г. Структура и свойства листовой коррозионностойкой стали 06X18ч, легированной РЗМ и кальцием // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1983. – № 8. – С. 32–34.
4. Шлямнев А.П., Свистунова Т.В. Коррозионностойкие, жаростойкие и высокопрочные стали и сплавы. – М.: Интермет инжиниринг, 2000. – 232 с.
5. Коломбье Л., Гохман И. Нержавеющие и жаропрочные стали. – М.: Металлургиздат, 1958. – 479 с.
6. ASTM A240/A240M-17. Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications. – West Conshohocken: ASTM International, – 2017.
7. ГОСТ 9.908-85. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. – Дата введения 01.01.87. – М.: Изд-во стандартов, 1985. – 17 с.
8. Кофанова Н.К. Коррозия и защита металлов. – Алчевск: Донбас. гор.-металлург. институт, 2003. – 179 с.