

Визначено перспективні напрямки подальшого удосконалення вихрострумових методів контролю якості зварних конструкцій.

ЛІТЕРАТУРА

1. Антонов А.А., Вышемирский Е.М., Капустин О.Е., Прыгаев А.К. Неразрушающий контроль сварных конструкций в нефтегазовых отраслях: уч. пособ. М.: Изд. “Спутник +”, 2014. 238с.
2. Камель Г.І., Гасило Ю.А., Івченко П.С., Романюк Р.Я. Контроль якості зварювання. Т. 1. Неруйнівні методи контролю: навч. посіб. Кам’янське: ДДТУ, 2018. 240с.
3. Смирнов А.Н. Неразрушающие и разрушающие испытания сварных соединений: уч. пособ. Кемерово: ГУ КузГТУ, 2009. 187с.
4. NDT System : веб-сайт. URL: <https://www.ndt-systems.com> (дата звернення 12.12.2018).
5. Reddy : веб-сайт. URL: <https://www.eddyfi.com/reddy/> (дата звернення 12.12.2018).

Надійшла до редколегії 17.12.2018.

УДК 620.193.4

DOI 10.31319/2519-2884.34.2019.11

СЕРЕДА Б.П., д.т.н., професор
КРУГЛЯК І.В., к.т.н., доцент, докторант
ГАЙДАЕНКО О.С., аспірант
НЕСТЕРЕНКО С.В.* , к.т.н., доцент
БАННІКОВ Л.П.** , к.т.н.
СЕРЕДА Д.Б., к.т.н., ст. викладач

Дніпровський державний технічний університет, м. Кам’янське

*Харківський національний університет міського господарства

**Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», м. Харків

ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ, ПРАЦЮЮЧИХ В УМОВАХ СУЛЬФАТНИХ РОЗЧИНІВ КОКСОХІМІЧНОГО ВИРОБНИЦТВА

Вступ. Корозійна стійкість конструкційних матеріалів, працюючих в умовах сульфатних розчинів, є важливим фактором працездатності агрегатів та механізмів коксохімічного виробництва. Використання матеріалів [1], що протистоять корозії в цих агресивних середовищах, дозволяє значно підвищити економічну ефективність виробництва.

Постановка задачі. Відомо, що нестабільність навантажень хімічних цехів коксохімічного виробництва, різка зміна продуктивності агрегатів через нестійкість бази коксування, підвищення вмісту HCN в коксовому газі (через зменшення вмісту в шихті малоазотистого донецького вугілля), застосування нових реагентів водопідготовки і замкнуті цикли водопостачання підвищують корозійну агресивність технологічних середовищ. Все більш широке застосування обладнання імпортного виробництва зумовлює необхідність більш ретельного контролю саме за локальною корозією, яка є найбільш небезпечною. При її розвитку в місцях зародження втоми металу створюються тріщини або корозійне розтріскування під напругою. При такому вигляді руйнувань термін служби обладнання суттєво знижується.

У зв’язку з цим метою даної роботи є проведення досліджень, спрямованих на

з'ясування найбільш корозійно-активних точок цехів уловлювання, а також проведено підбір сучасних конструкційних матеріалів, стійких в цих середовищах.

Результати роботи. У роботі проведені дослідження корозійної стійкості аустенітних і аустенітно-феритних сталей в середовищах сульфатного відділення ПАТ «Запоріжжкокс». Нині в коксохімічній промисловості найбільш гострою є проблема захисту від корозії зварних з'єднань в апаратурі сульфатних відділень. Агресивним середовищем сульфатних відділень є маткові розчини, до складу яких входять: сірчана кислота, сульфат амонію, хлориди, H_2S , HCN . У матковому розчині при кислотності 3-6% є присутніми наступні іони, г/л: сульфати – 400-450; хлориди – 0,2-2,8; ціаніди – 0,065-0,16; роданід – 0,1-1,2; загальне залізо Fe^{2+} , Fe^{3+} – 0,002-0,05; піридинові підстави – 10-20.

Наявність в робочих розчинах сульфатного відділення піридинових підстав де-що знижує агресивність розчинів. Проте при концентрації їх 10-20 г/л в 6-10% H_2SO_4 при 60°C захисна дія їх не перевищує 50-60%. За даними дослідників, вміст в технологічних розчинах мінеральних солей і H_2S в коксовому газі при практично повній відсутності O_2 утрудняє утворення захисних пасивних плівок на поверхні хромонікелевих сталей, що призводить до протікання локальних видів корозійних руйнувань (виразки і пітинга). Крім того, протікання корозійних процесів стимулює підвищена температура і швидкість руху розчинів [2, 3].

У маткових розчинах сульфатних установок вуглецеві сталі піддаються інтенсивній нерівномірній корозії, а хромисті – пітинговому руйнуванню (спостережувані значні відмінності показників корозії пов'язані з коливаннями технологічних параметрів в часі). Хромонікелеві аустенітні сталі типу 18-10, а також економнолеговані мають схильність до локальної корозії, що робить їх також непридатними для виготовлення устаткування сульфатних установок [4, 5].

Корозійностійкі аустенітно-феритні сталі (дулексні корозійностійкі сталі ДКС) складаються з двох основних фаз – аустеніту і фериту приблизно в рівних кількостях (але не менше 30% кожний). Обидві ці фази внаслідок високого вмісту в них хрому є корозійностійкими. Така структура забезпечує гарне поєднання зміцнюючих і пластичних властивостей, а також відрізняється стійкістю проти міжкристалітної і точено-виразкової корозії. Твердість зразка – 260 HV.

Дефектів структури на поверхні і в підповерхневих шарах на сталі ДКС SAF 2507 не спостерігається.

Випробування показали відсутність схильності сталі до міжкристалічної корозії. Сірководень коксового газу 2,2 г/м³ також змінює параметри ДКС, проте його активуюча дія у вигляді $FeHS^+$ значно менша, ніж дія роданід іонів.

Введення CNS^- до складу модельного розчину різко збільшує місткість ДКС і зрушує потенціал вільної корозії в область більших негативних значень [5, 6]. Вивчення адсорбційних властивостей різних домішок показує, що найбільш небезпечними іонами-активаторами корозійних процесів на сталях типу 10X17H13M2T є Cl^- , CNS^- і H_2S , що містяться в коксовому газі, які здатні руйнувати пасивні шари на хромонікель-молібденових сталях в технологічних середовищах сульфатних відділень [7-9].

Переваги ДКС перед аустенітними корозійностійкими сталями (АКС) – більш висока міцність і висока корозійна стійкість, а також знижена вартість сталі із-за порівняно низького вмісту нікелю. ДКС фірми Sandvik застосовуються в середовищах, де стандартні АКС (AISI 316, AISI 316Ti) мають недостатню стійкість, наприклад, в хлоридовмісних розчинах. Внаслідок низького вмісту вуглецю і наявності нікелю ДКС мають гарну зварюваність. Проте із-за можливості виділення при нагріванні небажаних надмірних фаз і зниження порогу холодостійкості в зоні термічного впливу зварних

з'єднань вони мають обмежений температурний інтервал експлуатації від -40°C до 300°C . Легування сучасних ДКС азотом стабілізує аустеніт, і в цьому відношенні азот замінює нікель. Крім того, азот підвищує міцність і опір локальним видам корозії – пітинговій корозії.

Англійська філія шведської фірми Sandvik розробила ефективну корозійностійку сталь супер ДКС SAF 2507. Ця сталь призначена для використання в сильно корозійних середовищах (H_2SO_4) при температурах $30\text{-}50^{\circ}\text{C}$. Дані ДКС є третім поколінням цих матеріалів. Вони містять 25% Cr, 4% Mo і до 0,3% N і мають дуже високу корозійну стійкість, виражену так званим еквівалентом опору пітингу:

$\text{ЕСП} = (\% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + 16\% \text{N}) > 40$, що відповідає критичній температурі пітингоутворення $> 60^{\circ}\text{C}$. Дуплексні нержавіючі сталі містять від 19 до 24% хрому і від 3 до 5% нікелю. Супердуплексні нержавіючі сталі містять від 24 до 27% Cr і від 6 до 8% Ni. Вони також містять підвищену кількість азоту – від 0,2 до 0,3%.

Супер ДКС привертають до себе увагу не стільки високими механічними властивостями, скільки корозійною стійкістю. Найбільш небезпечною є локальна (пітингова) корозія, оскільки при її розвитку створюються місця зародження втомних тріщин або корозійного розтріскування під напругою (КРН). Високі службові властивості ДКС забезпечуються їх високою стійкістю до загальної і локальної корозії, тому у багатьох агресивних середовищах вони можуть замінити високо-нікелеві АКС.

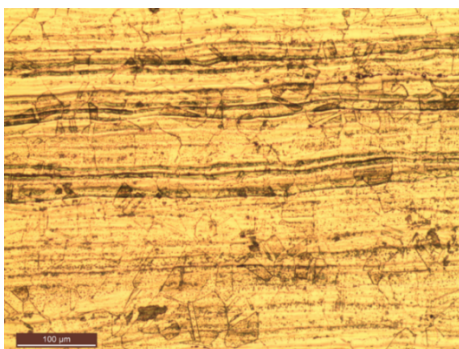
Супер ДКС добре протистоять ерозійній корозії, у тому числі під впливом високошвидкісних потоків рідин (стираючій дії солей).

Двофазна структура краще протистоїть корозійній дії, оскільки аустеніт і ферит гальванічно захищають один одного.

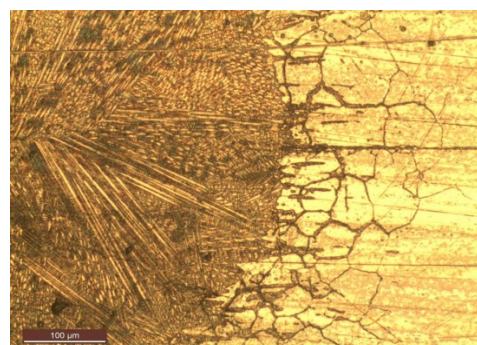
Результати металографічного аналізу початкового металу - пластині завтовшки 1 мм із сталі 254 SMO (нержавіюча аустенітна сталь Avesta 254 SMO), а також їх зварних з'єднань для зварювального устаткування наведено на рис.1, б.

Структура металу – аустенітна з видимими ліквацийними смугами в середині листа, що свідчить про утворення в металі вторинних фаз (рис.1, а).

Велике значення для властивостей цього металу мають перетворення, що протікають при нагріванні, і відповідно фазовий стан, що отримано після охолодження. Введення молібдену в аустенітну хромонікелеву основу (у цій сталі $\sim 6\% \text{Mo}$) сприяє утворенню δ -фериту при завищених температурах нагрівання і деформаційних діях з подальшим виділенням крихкої інтерметалідної σ -фази, що призводить до зниження ударної в'язкості, а також до підвищення крихкості металу.



а)



б)

а) – досліджуваний лист зі сталі 254 SMO (x100);
б) – зварний шов на сталі 254 SMO (x100)

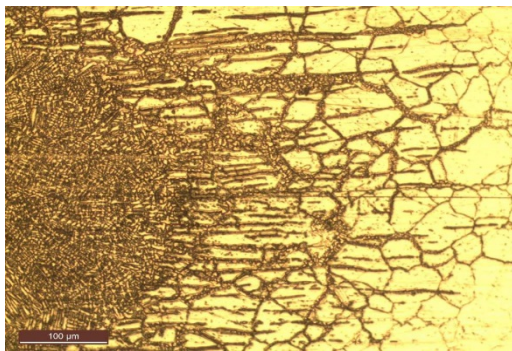
Рисунок 1 – Мікроструктура

Причиною виникнення таких ліквідаційних явищ в середині листа можуть бути порушення технології виготовлення (прокатки листів), а саме: завищені температури нагріву під прокатку і деформаційні явища при цьому, а також нерівномірність охолодження.

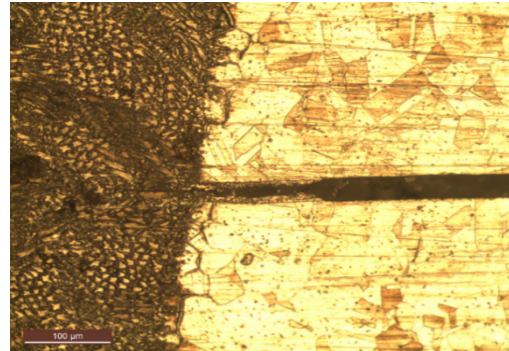
Дослідження зварних зразків цієї сталі (рис.1, б) показали, що в напущеному зварному з'єднанні, виконаному роликковим зварюванням, структура зварного шва – аустенітна дендритна зі значними ділянками α -фази (більше 10%).

У литій структурі спостерігається утворення гарячих мікротріщин, що носять міжкристалітний характер .

У зоні термічного впливу спостерігається утворення міжкристалітних прошарків, що складаються з інтерметалідних фаз, які виділилися при $\alpha \rightarrow \sigma$ перетворенні (рис.2, а).



а)



б)

- а) мікротріщини в литій структурі сталі 254 SMO (x100);
б) міжкристалітні прошарки в ЗТВ сталі 254 SMO (x100)

Рисунок 2 – Мікроструктура

Дослідження торцевого зварного з'єднання, виконаного аргонодуговим зварюванням, показало, що структура шва – аустенітно-дендритна (рис.2, б). Мікротріщин не виявлено. Зростання зерна в зоні термічного впливу не спостерігається, що свідчить про відсутність перегрівання.

Така структура забезпечує гарне поєднання міцних і пластичних властивостей, а також відрізняється стійкістю проти міжкристалітної і точено-виразкової корозії.

Пітингова корозія найчастіше зароджується на міжфазних межах Ф/А внаслідок можливої сегрегації легуючих елементів, але оскільки сучасні ДКС є чистими сплавами (0,002% S), вплив сегрегації в них вважається несуттєвим, і набагато більшу небезпеку представляють виділення небажаних фаз, таких як S-фаза і вторинний аустеніт.

Сенсибілізація, що призводить до міжкристалітної корозії, в ДКС виражена менше, ніж в АКС, оскільки при виділенні зернограничних карбідів хром поставляється в ці ділянки феритом, в якому дифузія протікає трохи швидше, ніж в аустеніті.

ДКС легко зварюється усіма відомими способами ручного і автоматичного електрозварювання: дугового, плазмового, електронно-променевого.

На відміну від однофазних АКС вони мають меншу схильність до утворення гарячих тріщин.

Аустенітні сталі AISI 304, 12X18H10T піддаються точковій і виразковій корозії [10]. Розчини миш'яково-содового сіркоочищення містять активатори корозії – хлориди, роданід, сульфати, проте окрім них в цих розчинах містяться з'єднання миш'яку, які є інгібіторами корозії. Вказана обставина провокує виразкову корозію в місцях з пониженим вмістом адсорбованого інгібітора [11, 12]. Можливість ефективного захисту мате-

ріалів від корозії підтвердили захисні покриття, отримані в умовах саморозповсюджувального високотемпературного синтезу [13-22]. Результати досліджень з використанням циклічної вольтамперометрії показали, що в умовах 15% HNO_3 найкращим покриттям є алітовані покриття, леговані хромом, які мають швидкість корозії $0,000160 \text{ A/cm}^3$ (рис.3).

Випробування на машині тертя МТ-5 (тертя в умовах ударно-динамічного навантаження) (рис.4) показує, що найкращу зносостійкість мають захисні покриття, леговані кремнієм і титаном (обробка в раціональній СВС-шихті).

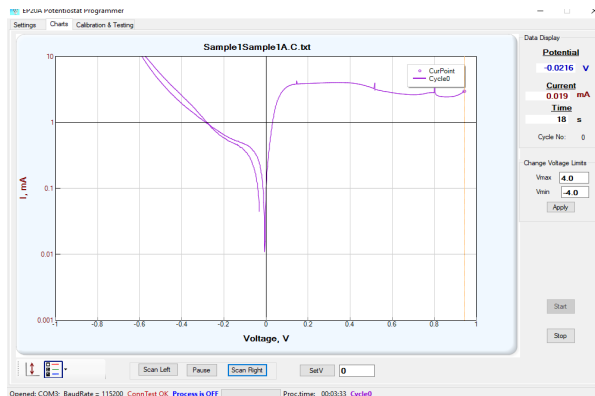


Рисунок 3 – Циклічна вольтамперограма зразка зі сталі 45 в 15%-ому розчині HNO_3

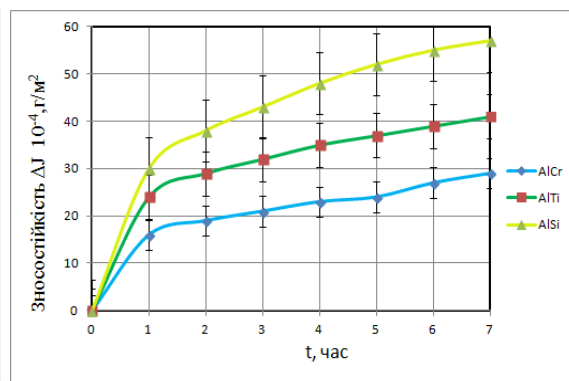


Рисунок 4 – Зносостійкість алітованих покриттів на сталі 45, при дослідженні на машині МТ-5

Величина зносу складає $57 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$ та $41 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$ відповідно, в той час, як при легуванні хромом $\Delta J = 28 \cdot 10^{-4} \text{ г/м}^2$. Порівняльний аналіз зносостійкості показує, що покриття, отримані в умовах СВС зношуються в 1,43-1,5 рази менше, ніж зразки з покриттями, отриманими при ізотермічних умовах хіміко-термічної обробки. Це можна пояснити більш високими значеннями сумарного балу крихкого руйнування ізотермічних покриттів, де він більше на 25%.

Висновки.

1. Корозійна стійкість матеріалів залежить від кислотності маткового розчину і при поданні міцної сірчаної кислоти в цих зонах необхідно використовувати футеровані матеріали, емальовані труби або сталі типу сплаву 943 (0X23H28M3Д3Т), здатні витримувати підвищену кислотність (10-15%) маткового розчину.

2. Найбільшу корозійну стійкість в середовищах сульфатного відділення проявляє нержавіюча аустенітна сталь Avesta 254 SMO, що містить трохи більше, ніж 6% молібдену (Mo) – (АКС 254 SMO (X20H18AM6D)).

ЛІТЕРАТУРА

1. Серeda Б.П., Калініна Н.Є., Кругляк І.В. Поверхневе зміцнення матеріалів: монографія. Запоріжжя: ЗДІА, 2004. 230с.
2. О прогнозировании времени жизни антикоррозионных покрытий по стали Ст3 / Е.В.Горохов и др. *Защита металлов*. 1994. Т.30, № 2. С.191-195.
3. Руководство по коксуванию / под ред. О.Гросскинского. М.: Металлургия Том 2, перевод с немецкого. С.523-530.
4. Химия синтетических красителей / под ред. К.Венкатарамана, перевод с английского. Л.: Химия, 1974. Том 3. С.1726-1727.
5. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. 472с.

6. Об улучшении качества металлоконструкций, деталей и инструментальных материалов в условиях коксохимического производства (Сообщение 1) / Алимов В.И. и др. *Кокс и химия*, 2001. № 5. С.38-41.
7. Об улучшении качества металлоконструкций, деталей и инструментальных материалов в условиях коксохимического производства (Сообщение 2) / Алимов В.И. и др. *Кокс и химия*, 2002. № 4. С.35-38.
8. Тилкин Н.А. Повышение долговечности деталей металлургического оборудования. М.: Металлургия, 1971. 608с.
9. Комолов В.Г., Макаров Г.Н. Новые машины и оборудование для производства кокса. М.: Металлургия, 1987. 144с.
10. Степина А.И. Повышение надежности оборудования металлургического, горнорудного и коксохимического производства путем внедрения экономнолегированных износостойких и жаростойких сплавов. *Бюлл. «Черная металлургия»*, 1990. №3. С.2-17.
11. Кац Л.Н. О перспективных направлениях развития сталеплавильного производства. *Сталь*, 1992. №11. С.32-34.
12. Алимов В.И., Молчанов В.Б., Писклова М.Э. Упрочнение деталей для средств малой механизации с деформационного нагрева *Бюлл. «Черная металлургия»*, 1990. №10. С.64-65.
13. Sereda D., Sereda B. Aluminized Multifunctional Coating on Steel in SHS Condition. *Material science and technology - 2014*. Pittsburgh. Pennsylvania USA. 2224p. P.482-486.
14. Sereda D., Sereda B. The Research of Influence Alloying Elements on Processes Structure Formation in Stamp Steel. *Material science and technology - 2014. Conference and Exhibition*.Pittsburgh.Pennsylvania USA. 2224p. P.296-272. – SCOPUS.
15. Sereda D., Sereda B. Measurement and modeling of the stress-strain state of the surface of the band at the caliber rolling by deformation. *Material science and technology - 2014. Conference and Exhibition*.Pittsburgh.Pennsylvania USA. 2224p. P.2047-2050.
16. Sereda D., Sereda B. Obtaining of Boride Coatings under SHS Conditions for Car Parts. *Material science and technology - 2016*. Salt Lake City, Utah USA 2016-1339p. P.945-948.
17. Sereda D., Sereda B. Development of Protective Coatings Formulations Based on Boron for Units Operating at High Temperatures in Metallurgy. *Material science and technology - 2016*. Salt Lake City, Utah USA 2016-1339p. P.931-934. SCOPUS.
18. Sereda D., Sereda B. Corrosion Resistance and Mechanical Properties Zinc Coating Sheet Steels, Received in Conditions of Self-propagating High Temperature Synthesis. *Material science and technology - 2016*. Salt Lake City, Utah USA 2016-1339p. P.825-829. SCOPUS.
19. Sereda D., Sereda B. Increased Strength Multi-phase Steels as a Result of Heat Treatment of Automobile Wheels. *Material science and technology - 2016*. Salt Lake City, Utah USA 2016-1339p. P.1055-1060. SCOPUS.
20. Sereda D., Sereda B. Advanced Chromoaluminizing Coatings for Wear and Heat-resistance on Composite Materials under SHS. *Material science and technology - 2015*. Columbus, OH,USA. 1821p. P.229-232. SCOPUS.
21. Sereda D., Sereda B. Modeling deformation in material processing and laws of phasic by SHS pressing intermetallics alloys. *Material science and technology - 2015. Conference and Exhibition*. Columbus. Ohio, USA. 1827p. P.611-617. SCOPUS.
22. Sereda D., Sereda B. Investigation of corrosion and oxidation of γ -TiAl alloys obtained in self propagating high temperature syntheses. *Material science and technology - 2015. Conference and Exhibition*. Columbus. Ohio, USA. 1827p. P.1249-1255. SCOPUS.

Надійшла до редколегії 02.04.2019.