

УДК 620:193.4/620.197:669.15

Канд. техн. наук О. Е. Нарівський

ПрАТ «Азовський машинобудівний завод», м. Бердянськ

ЗАКОНОМІРНОСТІ ТА МЕХАНІЗМИ КОРОЗІЙНОГО РОЗЧИНЕННЯ СТАЛІ AISI 304 ПІД ОСАДОМ У МОДЕЛЬНИХ ОБОРОТНИХ ВОДАХ

Встановлено механізми та закономірності корозійного розчинення Cr, Ni та Fe зі сталі AISI 304 у модельних оборотних водах під осадам, коли сталь піддається пітингуванню.

Ключові слова: корозійне розчинення, пітинг, селективне розчинення хрому та нікелю, хімічний склад, структурна гетерогенність.

Вступ

Останнім часом у виробництві теплообмінної апаратури часто застосовують корозійностійку сталь AISI 304. Однак елементи теплообмінників з боку оборотної води час від часу піддаються пітингуванню [1–4]. Найчастіше це відбувається під осадам, який осідає з оборотної води, на елементах теплообмінного обладнання.

У попередніх роботах [3–4] досліджено критерії пітингостійкості сталі AISI 304 в модельних оборотних водах залежно від її хімічного складу в межах стандарту та структурної гетерогенності.

Проте використання лише цих даних під час експлуатації теплообмінного обладнання часто обмежує їх технічні характеристики. Таким чином, досліджували

механізми та закономірності корозійного розчинення Cr, Ni та Fe зі сталі AISI 304 під час її пітінгування в модельних оборотних водах з метою вибору її оптимальної плавки.

Методика

Зразки виготовлення з п'яти промислових плавок сталі AISI 304. Хімічний склад досліджених плавок сталі визначали рентгенівським методом на рентгенівському спектрометрі СРМ-25. На кожному зразку виконували по 15 вимірювань. Дисперсію відхилення вмісту хімічних елементів у сталі визначали за формулою (1):

$$\sigma_x = \sqrt{\sigma_x^2} = \frac{\sum_i^n x^2}{n} - x^{-2}, \quad (1)$$

де σ_x^2 – середньоквадратичне відхилення;

n – кількість випробувань;

x – вміст елемента в сталі, мас. %.

Статистичні дані про хімічний склад 5-ти плавок сталі AISI 304 надано [3]. Дисперсія відхилення результатів вимірювання відповідно складає для вуглецю 0,02; силіцію 0,01; мангану 0,03; хрому 0,01; нікелю 0,01 мас. %.

Зразки досліджуваних плавок сталі AISI 304 витримували упродовж 240 годин у хлоридовмісних розчинах з рН 4; 5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л при температурі 70 °С. Хлоридовмісні розчини з вищезгаданими параметрами отримували, додаючи у водяний розчин $MgCl_2$ хлорну кислоту HCl або гідроксид натрію NaOH.

Вміст заліза в розчинах після витримки зразків визначали за методикою, яка базується на взаємодії іонів двовалентного заліза з 1,10 фенотроліном з утворенням червоного за кольором комплексу з максимальним світлопоглинанням 510 нм. Відновлення заліза (III) до заліза (II) проводили застосовуючи гідроксилонін.

Вміст хрому в розчинах після витримки в них зразків визначили за методикою, яка базується на реакції Cr^{+6} з наступним визначенням оптичної густини отриманої сполуки на КФК - 3 при $\lambda = 540$ нм.

Вміст нікелю в розчинах визначили за методикою, яка базується на взаємодії іонів нікелю з диметилгліоксином у слабкокислому середовищі за присутності бромиду. При цьому утворювалася комплексна сполука від жовтого до червоного кольору залежно від концентрації нікелю. Фотометричним методом визначили оптичну густину сполуки при $\lambda = 440$ нм.

Коефіцієнти селективного розчинення хрому та нікелю ($Z_{Cr, Ni}$) визначили за формулою (2):

$$Z_{(Cr, Ni)} = \frac{\Delta m_{(Cr, Ni)} \cdot m_{(Fe)}}{\Delta m_{(Fe)} \cdot m_{(Cr, Ni)}}, \quad (2)$$

де $\Delta m_{(Cr, Ni)}$ – вміст хрому та нікелю в розчинах після витримки в них зразків, мг;

$\Delta m_{(Fe)}$ – вміст заліза в розчинах після витримки в них зразків, мг;

$m_{(Cr, Ni)}$ – вміст хрому та нікелю в плавках сталі AISI 304, мас. %;

$m_{(Fe)}$ – вміст заліза в сталі, мас. %.

Прямолінійні аналітичні залежності між вмістом заліза (ΔFe), хрому (ΔCr), нікелю (ΔNi) у розчинах після витримки зразків та вмістом хімічних елементів в плавках дослідженої сталі (Ni) і складовими їх структури (d_3 – середній діаметр зерна аустеніту, мм; $V_{ок}$ – об'єм оксидів титану, об.%; L – середня відстань між оксидами, мкм) визначали методом найменших квадратів за формулою (3):

$$\Delta Fe; \Delta Ni; \Delta Cr; = f(N_i, d_3, V_{ок}, L). \quad (3)$$

Середній діаметр зерна аустеніту, об'єм оксидів та середню відстань між ними визначили раніше [4].

Результати досліджень та їх обговорення

Корозійні випробування сталі AISI 304 показали, що у хлоридовмісному розчині з рН5 середня кількість Fe, яке розчинилося з поверхні зразків, у 52,3 рази більша, ніж Cr та в 1,3 рази, ніж Ni. До того ж, кількість Ni, який розчинився в 39,9 рази більше, ніж Cr. Через це коефіцієнти селективного розчинення Cr (Z_{Cr}) кожної плавки сталі AISI 304 відповідно становлять 0,15; 0,10; 0,03; 0,10; 0,05. Коефіцієнти Z_{Cr} досліджених сталей менші за одиницю, отже вміст Cr на поверхні зразків більше, ніж у об'ємі. Таким чином, у хлоридовмісному розчині з рН5 досліджені сталі перебувають у пасивному стані. Варто зазначити, що коефіцієнти селективного розчинення Ni 5-ти плавок сталі AISI 304 відповідно становлять 2,6; 0,2; 0,2; 5,6; 5,0. Відтак, після витримки в розчині з рН5 на поверхні зразків із плавки 2; 3 сталі AISI 304 кількість Ni зросла, в решти, навпаки, знизилася.

Таку тенденцію зумовлено як зміною хімічного складу сталі AISI 304 у межах стандарту, так і структурною гетерогенністю. Адаже кореляційним та регресивним аналізом встановлено, що кількість Cr, яка розчинилася з поверхні сталі за прямолінійною закономірністю, зростає зі збільшенням у ній вмісту Ni та зменшенням Mn, Si, Gr і S, а саме:

$$\Delta Cr = 10^{-6} (600 - 297 Mn); \quad r = -0,88; \quad (4)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (347 - 591 Si); \quad r = -0,79; \quad (5)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (7061 - 382 Cr); \quad r = -0,75; \quad (6)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (211 - 33333 S); \quad r = -0,77; \quad (7)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (-953 + 128 Ni); \quad r = 0,90. \quad (8)$$

Значущість коефіцієнтів кореляції між величинами рівнянь (4–8) оцінено за t – критерієм Стьюдента з рівнем значущості 0,10. Отже, рівняння (4–8) адекватно описують корозійні втрати Cr зі сталі AISI 304 залежно від вмісту в ній Cr, Ni, Mn, Si, та S.

Аналізуючи рівняння (4–8), можна зазначити певну тенденцію, а саме: корозійні втрати Cr зі сталі AISI 304 знижуються зі збільшенням у ній вмісту елементів, які зміцнюють твердий розчин аустеніту (Mn, Si, Cr, S) та зменшенням вмісту Ni, який надає сталі пластичні властивості.

Зростання вмісту N і P в сталі AISI 304 за аналогічним механізмом знижує корозійні втрати Cr з її поверхні, але за іншою закономірністю рис. 1, а, б. Адже ΔCr сталі AISI 304 найінтенсивніше знижуються зі збільшенням у ній вмісту N від 0,039 до 0,046 мас. % та P від 0,024 до 0,026 мас. %. Проте наступне зростання в сталі вмісту N від 0,046 до 0,055 мас. % та P від 0,026 до 0,034 мас. % не суттєво впливає на зниження ΔCr . Варто відзначити аналогічну закономірність між корозійними втратами Cr зі сталі AISI 304 та об'ємом у ній оксидів титану і середньої відстані між ними (рис. 1, в, з). З аналізу рис. 1, в, з виходить, що корозійні втрати Cr зі сталі AISI 304 найінтенсивніше знижуються зі збільшенням у ній

об'єму оксидів титану від 0,016 до 0,019 об. % та середньої відстані між ними від 151 до 156 мкм. Таким чином, чим більше дрібних оксидів титану в сталі AISI 304, тим менше корозійні втрати Cr з її поверхні.

Найвірогідніше дрібні оксиди титану зміцнюють твердий розчин аустеніту і внаслідок цього інтенсивно знижують корозійні втрати Cr з дослідженої сталі у хлоридовмісному розчині з pH 5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л.

Крім того, з аналізу рис. 1, з виходить, що зі збільшенням середньої відстані між оксидами титану від 156 до 172 мкм зниження корозійних втрат Cr з поверхні сталі AISI 304 суттєво уповільнюється. Виходить, що починаючи від визначеного розміру оксидів титану механізми, за якими знижуються корозійні втрати Cr з поверхні сталі AISI 304, кардинально змінюються. А саме на оксидах титану зростає перенапрута іонізації водню, що сприяє зниженню анодного струму внаслідок зниження іонізації Cr.

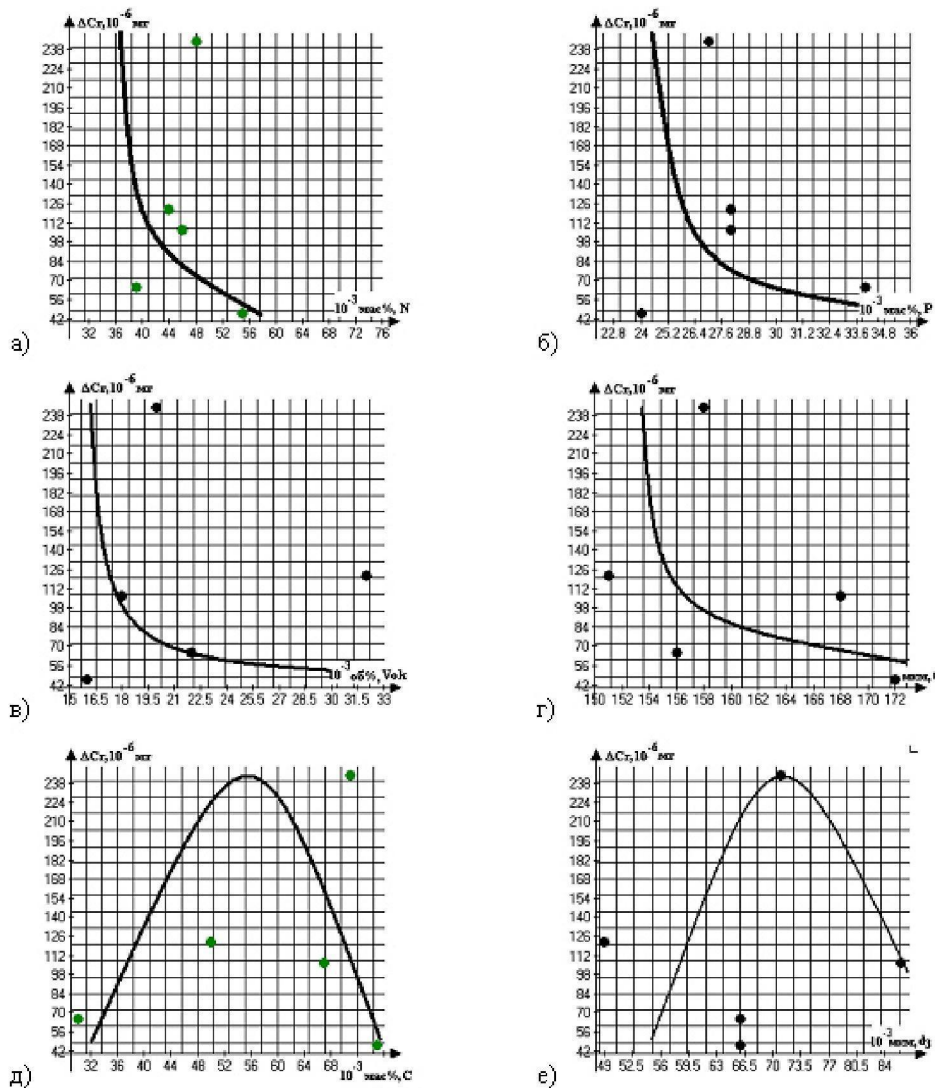


Рис. 1. Корозійні втрати Cr зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з pH 5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від вмісту: а – C; б – N; в – P; г – (V_{OK}) об'єму оксидів титану; д – (L) середньої відстані між оксидами титану; е – (d_3) середнього діаметра зерна аустеніту

Виявлено, що вміст вуглецю в сталі AISI 304 неоднозначно впливає на корозійні втрати Cr зі сталі AISI 304, оскільки кількість Cr, яка розчинилася з її поверхні, зростає зі збільшенням у ній вмісту вуглецю від 0,030 до 0,056 мас. %, а надалі знижується зі збільшенням вмісту вуглецю від 0,056 до 0,075 мас. % (рис. 1, *д*). Відомо [5], що у твердому розчині аустеніту корозійностійких сталей аустенітного класу при температурі 20 °С розчиняється близько 0,05 мас. % вуглецю, а решта випадає як границями зерен, так і в зерні у вигляді карбідів хрому. Найвірогідніше карбіди хрому зміцнюють поверхню сталі AISI 304 і, таким чином, знижують корозійні втрати хрому. Такі міркування підтверджуються даними аналізу рис. 1, *е*. З аналізу рис. 1, *е* виходить, що корозійні втрати Cr зі сталі AISI 304 зростають зі збільшенням розміру зерна аустеніту від 0,049 до 0,07 мм, а надалі знижуються зі збільшенням діаметра зерна аустеніту від 0,07 до 0,086 мм. Відомо, що розмір зерна аустеніту залежить від температурного режиму вальцювання сталі. При цьому чим більша температура і час перебування сталі при підвищеній температурі, тим більший середній діаметр зерна аустеніту. Водночас за цих умов у сталі зростає кількість вуглецю, який розчиняється в твердому розчині аустеніту і знижується кількість карбідів хрому, які випадають з твердого розчину. Внаслідок цього знижується міцність сталі та зростають корозійні втрати хрому в слабкокислому хлоридовмісному розчині.

Кореляційним і регресивним аналізом результатів дослідження встановлено, що корозійні втрати Ni зі сталі AISI 304 за прямолінійною закономірністю зростають зі збільшенням у ній об'єму оксидів титану ($V_{ок}$) (9) та зменшенням середньої відстані (L) між ними (10), середнього діаметра зерна аустеніту (d_3) (11) та вмісту вуглецю й азоту (12, 13):

$$\Delta Ni = 10^{-6} (-2829 + 250850V_{ок}); \quad r = 0,83; \quad (9)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (-31299 - 183L); \quad r = -0,98; \quad (10)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (8875 - 100000d_3); \quad r = -0,72; \quad (11)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (5729 - 50000C); \quad r = -0,75; \quad (12)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (3413 - 61254N); \quad r = -0,72. \quad (13)$$

Значущість коефіцієнтів кореляції між величинами рівнянь (9–13) оцінено за t -критерієм Стьюдента з рівнем значущості 0,10. Отже, рівняння (9–13) адекватно описують корозійні втрати Ni зі сталі AISI 304 залежно від об'єму оксидів титану, середньої відстані між ними, середнього діаметра зерна аустеніту та вмісту в ній вуглецю й азоту. З аналізу рівнянь (9–11) виходить, що чим більший розмір оксидів титану та середній діаметр зерна аустеніту, тим менші корозійні втрати Ni зі сталі AISI 304.

Зрозуміло, що чим більший розмір оксидів титану та діаметр зерна аустеніту, тим менша довжина границь

між оксидами титану з аустенітною матрицею та між границями зерен аустеніту. Таким чином можна припустити, що Ni зі сталі AISI 304 здебільшого, розчиняється границями цих фаз. Вуглець та азот є елементами втілення в кристалітну ґратку аустеніту та аустенітотвірними елементами. Напевно ці елементи знижують корозійні втрати Ni зі сталі AISI 304 внаслідок стабілізації твердого розчину аустеніту, оскільки манган та нікель також є аустенітотвірними елементами, але на відміну від вуглецю та азоту є елементами заміщення в кристалітній ґратці аустеніту, які не неоднозначно впливають на корозійні втрати Ni зі сталі AISI 304. Адже згідно з рис. 2 *а, б*, корозійні втрати Ni з поверхні сталі AISI 304 зростають зі збільшенням у ній вмісту Mn від 1,23 до 1,55 мас. % та Ni від 8,09 до 8,6 мас. %, а надалі знижуються зі збільшенням вмісту Mn від 1,55 до 1,83 мас. % та Ni від 8,9 до 9,34 мас. %. Аналізуючи дані рис. 2, *а–д* можна відмітити певну тенденцію, що корозійні втрати Ni зі сталі AISI 304 за аналогічною закономірністю змінюються зі збільшенням у ній вмісту Mn і Ni, які є аустенітотвірними елементами та Si, Cr і P, які є феритотвірними елементами. При цьому варто звернути увагу, що закономірності між корозійними втратами Ni зі сталі AISI 304 та вмістом у ній Ni і P (рис. 2, *б, д*) відрізняються від решти закономірностей (рис. 2, *а, в, з*).

Найвірогідніше це зумовлено тим, що вміст P і Ni за іншим механізмом впливає на розчинення Ni зі сталі AISI 304, ніж вміст Mn, Si і Cr. Відомо, що Mn, Si і Cr також є карбідотвірними елементами. До того ж, енергодисперсійним мікроаналізом встановлено [4], що ці елементи в досліджених плавках сталі AISI 304 не входять до складу включень. Отже, враховуючи це та аналізуючи дані рис. 2, *а, в, з*, можна припустити, що корозійні втрати Ni зі сталі AISI 304 зростають зі збільшенням вмісту Mn від 1,23 до 1,55 мас. %, Si від 0,22 до 0,35 мас. % та Cr від 17,96 до 18,15 мас. %, оскільки ці елементи входять до складу твердих розчинів.

Наступне зростання вмісту цих елементів у сталі AISI 304 сприяє випадінню складних карбідів ($Cr_x Si_y Mn_z C$) межами зерен аустеніту, що зміцнює поверхню сталі та суттєво «гальмує» розчинення Ni з її поверхні у хлоридовмісному розчині з рН5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л.

Фосфор та нікель є елементами, які за фізико-хімічними властивостями не мають нічого спільного. Однак корозійні втрати Ni зі сталі AISI 304 за аналогічною закономірністю змінюються зі збільшенням вмісту цих елементів у сталі (рис. 2, *б, д*). Вірогідно, при концентрації фосфору в сталі до 0,032 мас. % він сегрегує межами зерен аустеніту, сприяючи інтенсифікації розчинення Ni, який перебуває у термодинамічно нестабільному стані при зростанні його вмісту від 8,09 до 8,6 мас. % (рис. 2, *б, д*). З наступним збільшенням вмісту P в сталі AISI 304 останній виходить до хлоридовмісного розчину, а збільшення вмісту Ni до 9,34 мас. % термодинамічно стабілізує межі зерен аустеніту, що разом знижує корозійні втрати Ni зі сталі.

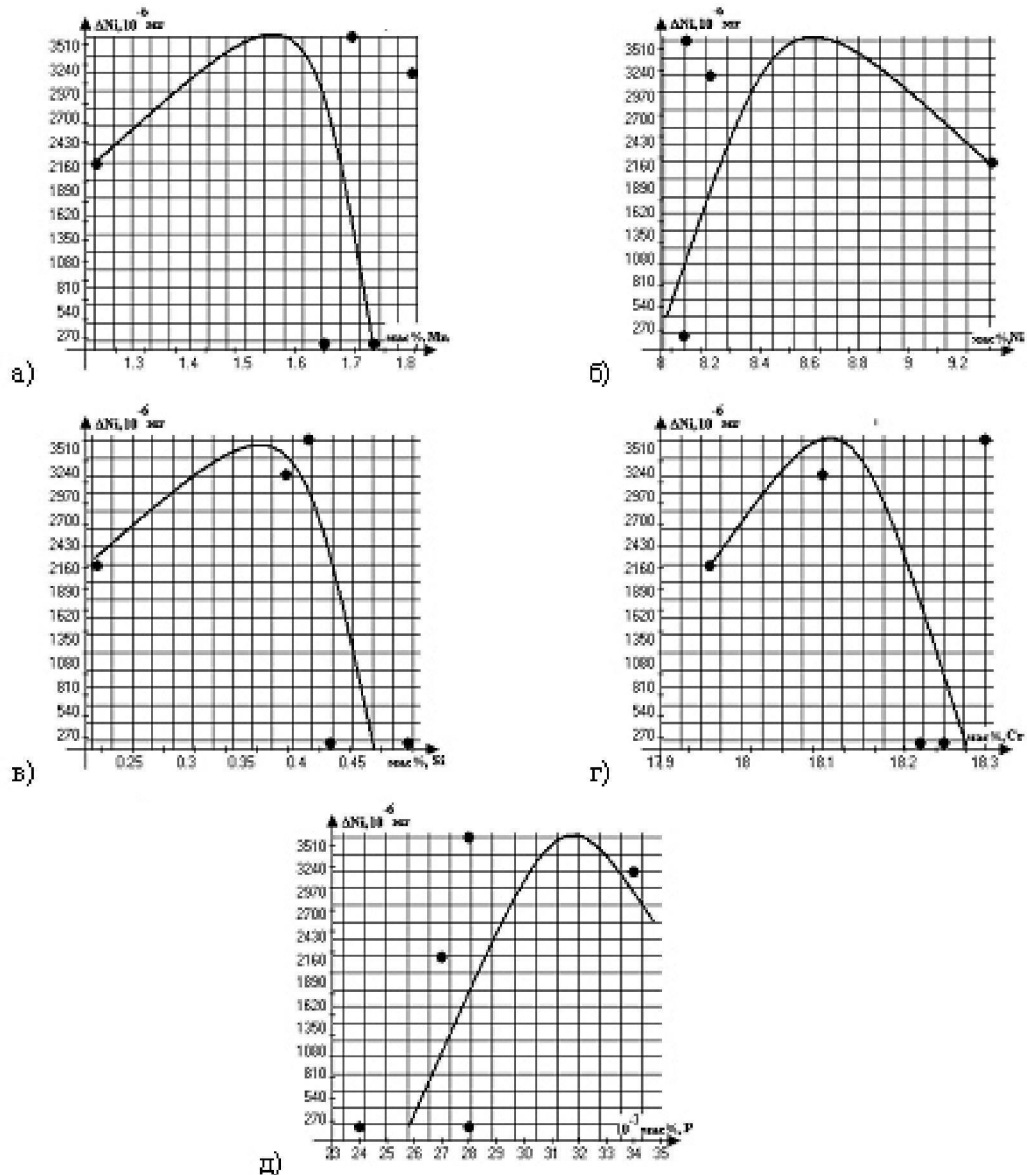


Рис. 2. Корозійні втрати Ni зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН 5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від вмісту: а – Mn, б – Si; в – Cr; г – Ni; д – P

Кореляційним, регресивним та графічним аналізом встановлено вплив хімічного складу в межах стандарту та структурної гетерогенності на корозійні втрати Fe зі сталі AISI 304. А саме кореляційним та регресивним аналізом встановлено прямолінійні аналітичні залежності між корозійними втратами Fe зі сталі AISI 304 та вмістом у ній C, N, Ni, P і об'єму оксидів титану ($V_{ок}$) (14–20):

$$\Delta Fe = 10^{-6} (-4884 + 20000C); \quad r = 0,94; \quad (14)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (3466 + 50000N); \quad r = 0,80; \quad (15)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (6734 - 59Ni); \quad r = -0,72; \quad (16)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (8574 - 100000P); \quad r = -0,75; \quad (17)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (7201 - 50000V_{ок}); \quad r = -0,74; \quad (18)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (428 + 35L); \quad r = 0,74; \quad (19)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (4809 + 20000d_3); \quad r = 0,72; \quad (20)$$

Значущість коефіцієнтів кореляції між величинами рівнянь (14–20) оцінено за t – критерієм Стюдента з рівнем значущості 0,10. Отже, рівняння (14–20) адекватно описують вплив вмісту C, N, Ni, P, середнього діаметра зерна аустеніту, об'єму оксидів титану ($V_{ок}$) та середньої відстані між ними на корозійні втрати Fe зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л. З аналізу формул (14–20) виходить, що корозійні втрати Fe зі сталі AISI 304 за прямолінійною закономірністю зростають зі збільшенням у ній вмісту C, N, середнього діаметра зерна аустеніту, середньої відстані між оксидами титану та зменшенням вмісту Ni, P і об'єму оксидів титану. Вуглець, азот

та нікель є аустенітогвірними елементами, але за впливом на корозійні втрати Fe зі сталі AISI 304 вони кардинально відрізняються. Крім того, вуглець і азот є елементами втілення у твердому розчині аустеніту, а нікель елементом заміщення.

Слід зазначити, що С і N сприяють зростанню міцності сталі, а Ni, навпаки, пластичності. До того ж, аналіз формул (14, 15; 18–20) показав, що вміст С, N, об'єм оксидів титану в сталі та їх розмір, а також середній діаметр зерна аустеніту відрізняються за впливом на корозійні втрати Ni та Fe. Отже, виходить, що Ni з поверхні сталі розчиняється межами зерен аустеніту, а Fe межами оксидів титану. Це узгоджується з даними [1; 2; 6; 7] про те, що в оборотних водах пітинги на поверхні корозійностійких сталей зароджуються та розвиваються в околі включень. Графічно встановлено, що манган, як і нікель, знижує корозійні втрати Fe зі сталі AISI 304 в хлоридовмісному розчині з рН5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л (рис. 3, а). При цьому цей процес відбувається повільно при вмісті Mn від 1,23 до 1,6 мас. %. Однак наступне збільшення вмісту Mn в сталі AISI 304 до 1,81 мас. % сприяє інтенсивному зниженню корозійних втрат заліза. Найвірогідніше, це зумовлено тим, що Mn зміцнює оксидну плівку на поверхні сталі і, таким чином, знижує корозійні втрати заліза. Напевно, сірка, яка є елементом втілення в твердому розчині аустеніту, за аналогічним механізмом знижує корозійні втрати Fe зі сталі AISI 304 (рис. 3, б). Хром і силіцій також зменшують корозійні втрати Fe зі сталі (рис. 2, в, з). Однак, враховуючи властивості Cr і Si до інтенсивного окислення та до зміцнення оксидної плівки, можна припустити, що цей процес зумовлено зміцненням оксидної плівки та збільшенням її товщини.

Кореляційним та регресивним аналізом результатів дослідження встановлено пряmlinійні аналітичні залежності між корозійними втратами Cr зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л та вмістом у ній С, Mn, Ni, та S (21–24):

$$\Delta Cr = 10^{-6} (1090-9091C); \quad r = -0,73; \quad (21)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (-1060+992Mn); \quad r = 0,84; \quad (22)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (3623-367Ni); \quad r = -0,74; \quad (23)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (182+100000S); \quad r = 0,75. \quad (24)$$

Значущість коефіцієнтів кореляції між величинами рівнянь (21–24) оцінено за *t*- критерієм Стюдента з рівнем значущості 0,10. Отже, рівняння (21–24) адекватно описують корозійні втрати Cr зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від вмісту в ній С, Mn, Ni та S. Згідно з формулами (21, 23), корозійні втрати Cr зі сталі AISI 304 за пряmlinійною закономірністю знижуються зі збільшенням у ній вмісту С та Ni. Вуглець та нікель є аустенітогвірними елементами. Вірогідно, внаслідок стабілізації аустеніту вуглець та нікель знижують корозійні втрати Cr зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л. Напевно, N, який є аустенітогвірним елементом, також знижує корозійні втрати Cr зі сталі внаслідок стабілізації аустеніту (рис. 4, а). Однак цей процес найінтенсивніше відбувається при концентрації останнього в сталі від 0,039 до 0,044 мас.%. Наступне зростання вмісту N в сталі до 0,055 мас. % майже не впливає на корозійні втрати Cr у дослідженому хлоридовмісному розчині.

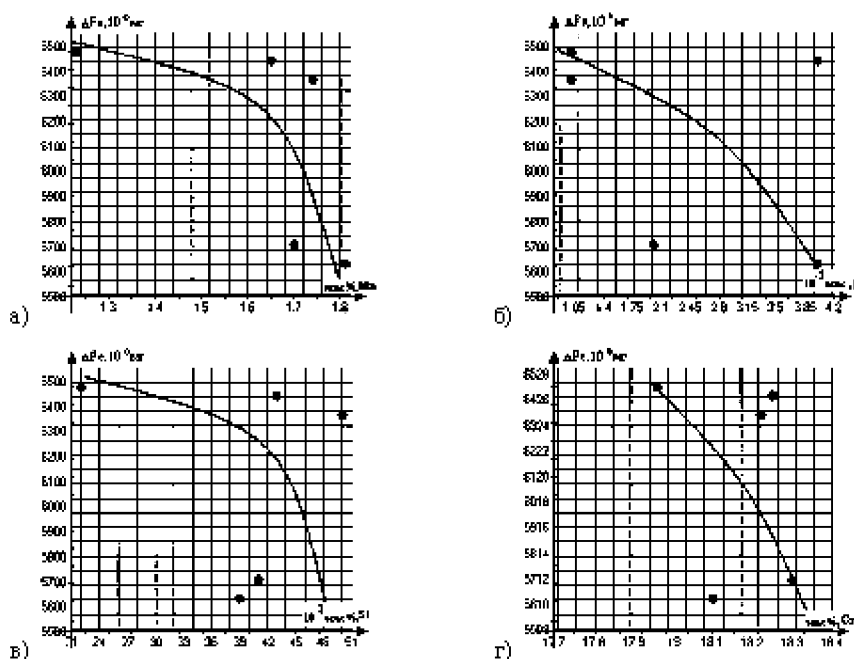


Рис. 3. Корозійні втрати Fe зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від вмісту: а – Mn; б – Si; в – Cr; г – S

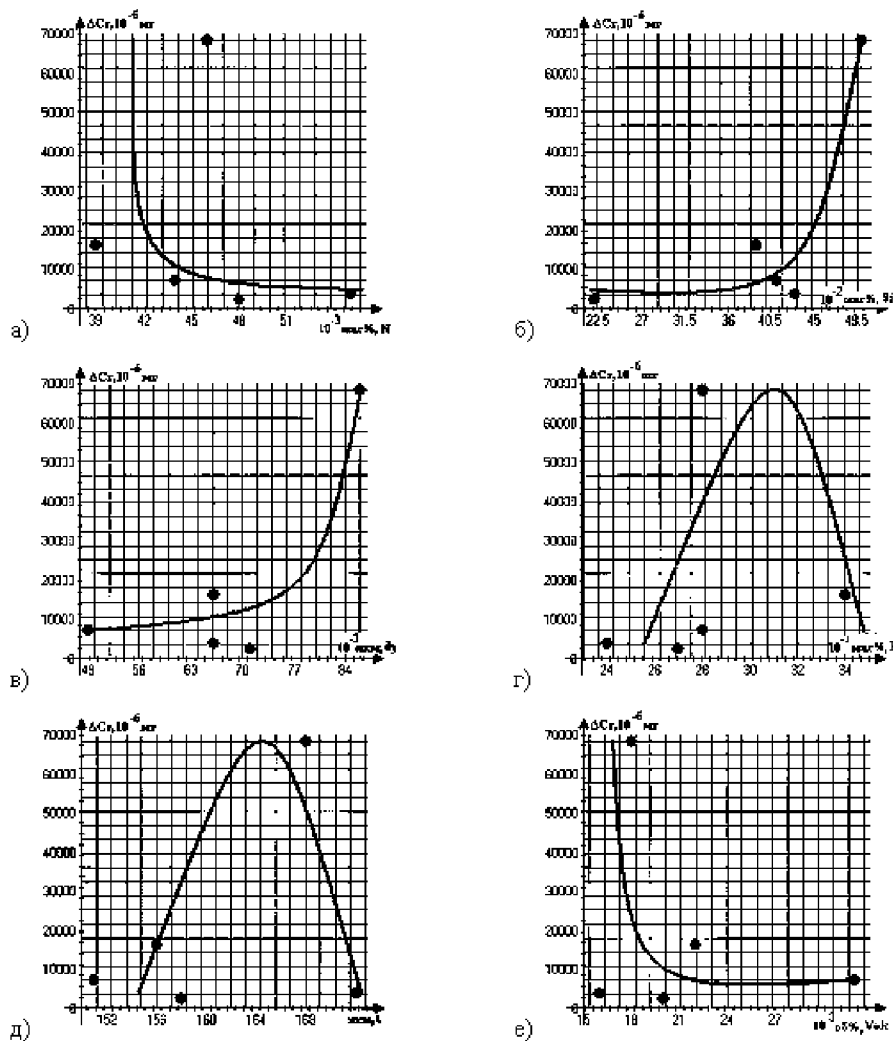


Рис. 4. Корозійні втрати Cr зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН 4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від вмісту: а – Si; б – P; в – N; г – (V_{ox}) об'єму оксидів; д – (L) середньої відстані між оксидами; е – (d_3) середнього діаметра зерна аустеніту

Манган є аустенітотвірним елементом у сталі, але на відміну від C, N, Ni сприяє зростанню корозійних втрат Cr з її поверхні за прямолінійною закономірністю (22). Вірогідно, це відбувається внаслідок поверхнево-активних властивостей цього елемента. Напевно, через це Si також сприяє зростанню корозійних втрат зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН 4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л (рис. 4, б). Найінтенсивніше розчинення Cr зі сталі спостережено при вмісті в ній Si від 0,22 до 0,45 мас. %. Найвірогідніше Mn і Si інтенсифікують розчинення Cr зі сталі межами зерен аустеніту, оскільки чим більше некогерентність суміжних зерен аустеніту, тим більше корозійні втрати хрому. При цьому слід зазначити, що чим більший середній діаметр зерна аустеніту, тим більший ступінь некогерентності між ними (рис. 4, в). Фосфор, як і Mn, Si та S, також є поверхнево-активним елементом і через це при вмісті в сталі від 0,024 до 0,030 мас. % межами дрібних та середніх оксидів титану з аустенітною матрицею відбувається активне розчинення Cr (рис. 4 г, д). Як наступне зростання розміру оксидів титану, яке корелює з середньою

відстанню між ними, так і збільшення вмісту P в сталі від 0,030 до 0,034 мас. % сприяє зниженню корозійних втрат Cr (рис. 4, з, д). Взагалі чим більший об'єм оксидів титану в сталі, тим менше корозійні втрати Cr. Однак таку тенденцію спостережено при вмісті оксидів у сталі від 0,016 до 0,020 об. % (рис. 4, е).

У результаті корозійних випробувань, кореляційного та регресивного аналізу встановлено прямолінійні аналітичні залежності між корозійними втратами Ni зі сталі AISI 304 та об'ємом оксидів титану, середньої відстані між ними та середнім діаметром зерна аустеніту (25–27):

$$\Delta Ni = 10^{-6} (-7262 + 649750V_{ox}); \quad r = 0,82; \quad (25)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (54330 - 316L); \quad r = -0,74; \quad (26)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (8522 - 100000d_3); \quad r = -0,72. \quad (27)$$

Значущість коефіцієнтів кореляції між величинами рівнянь (25–27) оцінено за t -критерієм Стюдента з рівнем значущості 0,10. Таким чином, рівняння (25–27) адекватно описують корозійні втрати Ni зі сталі AISI 304 залежно від об'єму в ній оксидів титану, середньої

відстані між ними та середнім діаметром зерна аустеніту. Згідно з формулою (25), корозійні втрати Ni зі сталі AISI 304 за прямолінійною закономірністю зростають зі збільшенням у ній об'єму оксидів титану. Найвірогідніше розчинення Ni зі сталі відбувається межами оксидів титану з аустенітною матрицею та межами зерен аустеніту, тому що згідно з формулою (26), чим більша відстань між оксидами титану, тим більші їх розміри, тим

менша довжина границь між цими фазами. Довжина останніх безпосередньо впливає на корозійні втрати Ni зі сталі. З аналогічних міркувань, довжина границь між зернами аустеніту впливає на корозійні втрати Ni зі сталі (27). Графічним аналізом встановлено параболічні залежності між корозійними втратами Ni зі сталі AISI 304 та вмістом у ній C, P та S (рис. 5 а–в).

Слід зазначити, що C, P та S є елементами, які сегрегують до границь зерен. Отже, аналізуючи таку тенден-

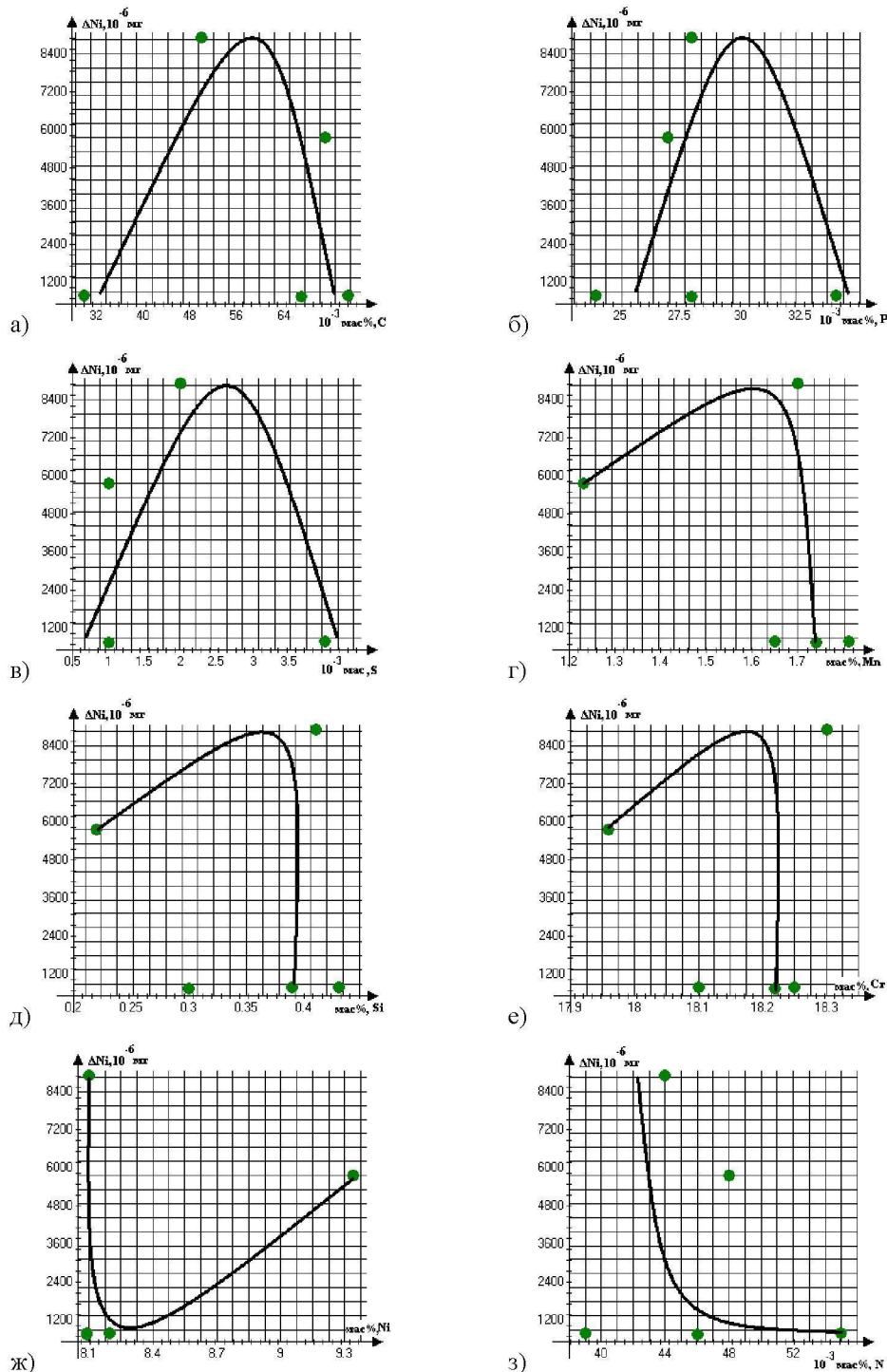


Рис. 5. Корозійні втрати Ni зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з pH 4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від вмісту: а – C; б – Mn; в – Ni; г – N; д – Si; е – Cr; ж – P; з – S

цію, можна припускати, що в сталі при вмісті С від 0,030 до 0,057 мас. %, Р від 0,024 до 0,030 мас. % та S від 0,001 до 0,0027 мас. % внаслідок внутрішніх напружень, які утворюються в околі границь зерен через градієнт концентрації цих елементів у центрі зерна та на його периферії інтенсифікується розчинення Ni у хлоридовмісному розчині з рН4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л. Наступне зростання вмісту С до 0,075 мас. %, Р до 0,034 мас. % та S до 0,004 мас. % сприяє суттєвому зниженню корозійних втрат Ni зі сталі AISI 304. Найвірогідніше це зумовлено тим, що підвищена концентрація цих елементів у сталі сприяє сегрегації їх границями зерен аустеніту, внаслідок цього гальмується розчинення Ni. Аналіз даних (рис. 5, *а–е*) показав, що між корозійними втратами Ni зі сталі AISI 304 та вмістом у ній Mn, Si, Cr є загальна параболічна закономірність. Корозійні втрати Ni зі сталі зростають зі збільшенням у ній вмісту Mn від 1,23 до 1,5 мас. %, Si від 0,22 до 0,35 мас. %, Cr від 17,96 до 18,06 мас. %, а надалі знижуються зі збільшенням вмісту Mn до 1,81 мас. %, Si до 0,50 мас. % та Cr до 18,3 мас. %. Слід зазначити, що Mn є аустенітотвірним, а Si та Cr феритотвірними елементами. Однак ці елементи мають загальну властивість зміцнювати твердий розчин аустеніту. Вірогідно, ця властивість цих елементів безпосередньо знижує корозійні втрати Ni зі сталі AISI 304. Нікель та азот є аустенітотвірними елементами, які при вмісті Ni в сталі від 8,09 до 8,3 мас. % та N від 0,039 до 0,045 мас. % інтенсивно знижують корозійні втрати Ni зі сталі внаслідок стабілізації аустеніту (рис. 5, *ж, з*). Однак наступне збільшення в сталі вмісту Ni до 9,34 мас. % сприяє зростанню корозійних втрат нікелю зі сталі, а збільшення вмісту N майже не впливає на цей процес (рис. 5, *ж, з*).

Кореляційним та регресивним аналізом результатів корозійних випробувань сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН4 та концентрацією хлоридів 600 мг/л встановлено прямолінійні аналітичні залежності (28, 29).

$$\Delta Fe = 10^{-6} (-27526 + 100000Si); \quad r = 0,72; \quad (28)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (224372 + 165283d_3); \quad r = 0,75. \quad (29)$$

Значущість коефіцієнтів кореляції між величинами рівнянь (28, 29) оцінено за за *t*-критерієм Стьюдента з рівнем значущості 0,10. Таким чином, рівняння (28–29) адекватно описують корозійні втрати Fe зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л. З аналізу рівнянь (28, 29) виходить, що корозійні втрати Fe зі сталі AISI 304 зростають зі збільшенням у ній вмісту Si та середнього діаметра зерна аустеніту. Слід зазначити, що С і Mn також сприяють зростанню корозійних втрат Fe зі сталі AISI 304, але цей процес відбувається за гіперболічною закономірністю (рис. 6, *а, б*). При вмісті С від 0,03 до 0,066 мас. % та Mn від 1,23 до 1,70 мас. % корозійні втрати Fe майже не змінилися, а наступне збільшення вмісту С до 0,075 мас. % та Mn до 1,81 мас. % сприяє інтенсивному зростанню корозійних втрат Fe зі сталі. Манган та вуглець є аустенітотвірними елементами, але не цей чинник впливає

на корозійні втрати Fe з дослідженої сталі, тому що Ni та N також є аустенітотвірними елементами в твердому розчині аустеніту, які при вмісті Ni в сталі від 8,09 до 8,2 мас. % та N від 0,039 до 0,043 мас. % інтенсивно знижують корозійні втрати Fe зі сталі. Наступне збільшення вмісту Ni в сталі до 9,34 мас. % та N до 0,055 мас. % майже не впливає на корозійні втрати Fe зі сталі (рис. 6, *в, з*).

Варто відзначити, що між корозійними втратами Fe зі сталі та вмістом у ній S виявлено аналогічну закономірність (рис. 6, *д*), але S є феритотвірним елементом. До того ж вуглець, сірка й азот є елементами втілення у твердих розчинах, а нікель та манган елементами заміщення. Таким чином закономірності, які показано на рис. 6а, не зумовлені вищенаведеними характеристиками С, Mn, Ni, N та S. Закономірності між корозійними втратами Fe зі сталі AISI 304 та вмістом у ній Ni, N та S (рис. 6, *в–д*) аналогічні з закономірністю між $\Delta Fe = f(V_{об})$ (рис. 6, *е*).

Отже, аналізуючи дані рівняння (29) та закономірності (рис. 6, *а–е*), можна припустити такий механізм розчинення Fe зі сталі AISI 304 залежно від збільшення величини цих характеристик. З формули (29), чим більший середній діаметр зерна аустеніту, тим більші корозійні втрати Fe зі сталі AISI 304. Це зумовлено зростанням некогерентності між гратками зерен аустеніту зі збільшенням їх розміру. До певної концентрації С та Mn не впливають на корозійні втрати Fe зі сталі AISI 304 (рис. 6, *а, б*). Вірогідно, це зумовлено тим, що ці елементи при такому вмісті в сталі розчинено в твердому розчині аустеніту. З наступним збільшенням вмісту цих елементів та Cr (рис. 6, *ж*) у сталі границями зерен випадають складні карбіди (Cr_xMn_y) С. До того ж, чим більша некогерентність граток границями зерен аустеніту, тим більше карбідів випадає у цих місцях. Відомо [8], що на карбідах у кислих хлоридовмісних розчинах знижується перенапряга іонізації іонів водню, що сприяє зростанню катодної та відповідно анодної реакції іонізації, в першу чергу Fe. Фосфор при вмісті до 0,031 мас. %, внаслідок сегрегації границями зерен аустеніту, інтенсифікує розчинення Fe зі сталі (рис. 6, *з*). Однак наступне збільшення вмісту Р у сталі від 0,031 до 0,034 мас. % та Cr від 18,15 до 18,30 мас. % внаслідок зміцнення оксидної плівки суттєво «гальмує» розчинення Fe зі сталі AISI 304 в хлоридовмісному розчині з рН4 та концентрацією хлоридів 600 мг/л (рис. 6, *ж, з*). У попередніх дослідженнях [1, 2, 4] встановлено, що пітинги, здебільшого, зароджуються в околі включень. До того ж, є дані [7], що близько 85 % пітингів не досягають критичних розмірів та репасивуються в перші хвилини перебування в хлоридовмісному розчині. Відомо [9], що критичний радіус пітинга близько 7 мкм. Отже, у хлоридовмісному розчині з рН4 та концентрацією хлоридів 600 мг/л на поверхні сталі AISI 304 впродовж часу випробування репасивуються всі пітинги, оскільки максимальний діаметр оксидів титану, які містить сталь AISI 304, до 5 мкм [4].

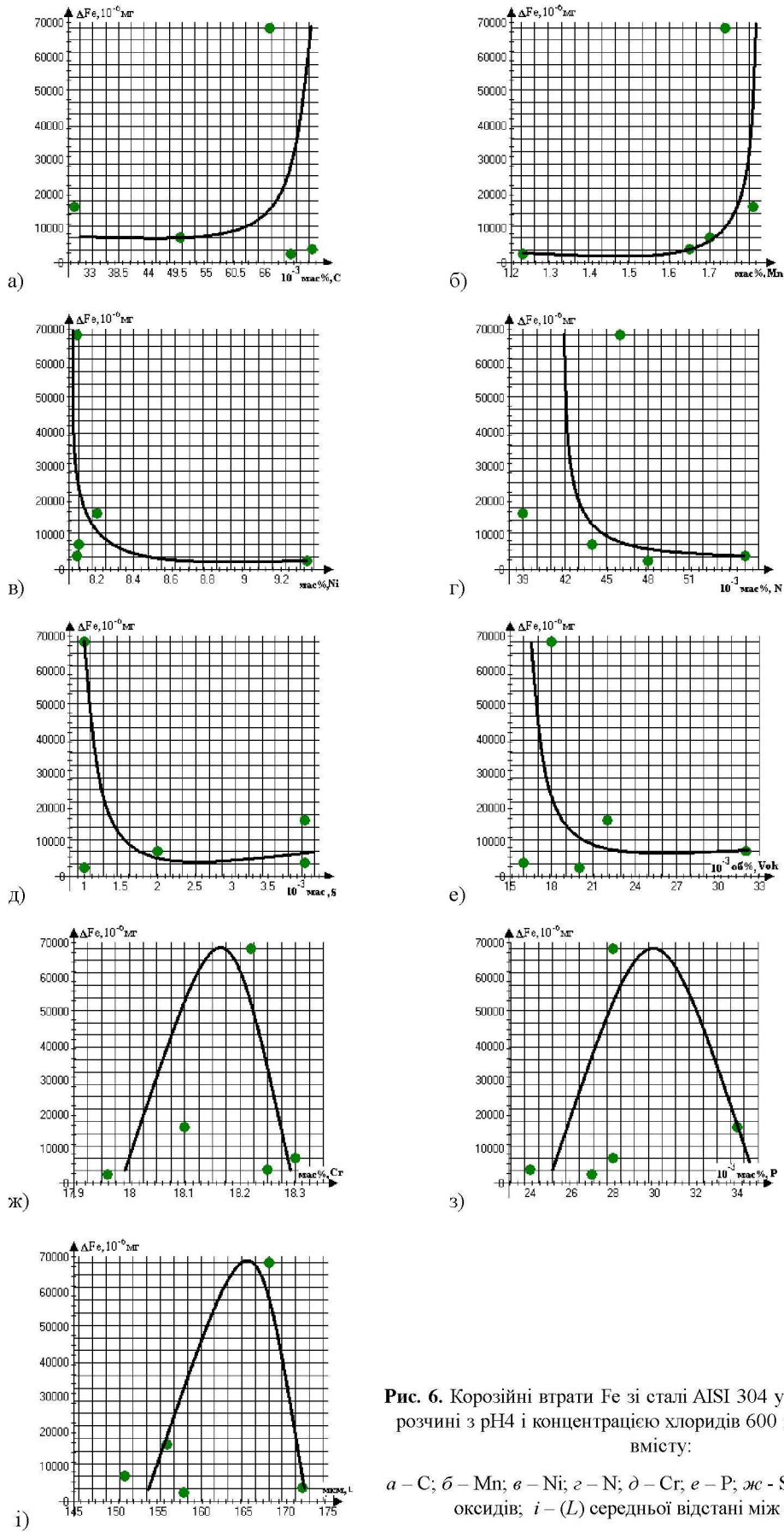


Рис. 6. Корозійні втрати Fe зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з pH4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від вмісту:

a – C; *б* – Mn; *в* – Ni; *г* – N; *д* – Cr; *е* – P; *ж* – S; *з* – (V_{OK}) об'єму оксидів; *и* – (L) середньої відстані між оксидами

Враховуючи вищенаведені дані та аналізуючи (рис. б, в, е, і), можна припустити, що найвірогідніше оксиди титану катодно захищають сталь AISI 304 у слабкислому хлоридовмісному розчині внаслідок збільшення на них перенапруги іонізації водню, а азот, як відомо [10], утворюючи комплексні сполуки в пітингах, сприяє їх репасивації. Хром, фосфор та сірка за певної концентрації в сталі внаслідок збільшення вмісту феритної фази знижують корозійні втрати Fe, тому що на феритній фазі зростає перенапряга іонізації водню. Це узгоджується з даними [11]. Варто зазначити, що сірка знижує корозійні втрати Fe зі сталі AISI 304 при її концентрації в сталі до 0,002 мас. %. Наступне збільшення вмісту S в сталі до 0,044 мас. % не впливає на корозійні втрати заліза (рис. б.д). Відомо [5], що в твердому розчині аустеніту при температурі 20 °C розчиняється близько 0,005 мас. % сірки. В аустенітних сталях при зростанні вмісту S більше ніж 0,005 мас. % спостерігають сегрегацію останньої границями зерен аустеніту або випадіння неметалевих включень із сульфідною часткою.

Таким чином, враховуючи закономірності та механізми корозійного розчинення сталі AISI 304 у модельних оборотних водах можна вибрати сталь з оптимальним хімічним складом та структурною гетерогенністю щодо пітингової корозії.

Висновки

Установлено закономірності та механізми корозійного розчинення Cr, Ni та Fe зі сталі AISI 304 у модельних оборотних водах.

В хлоридовмісному розчині з рН5 та концентрацією хлоридів 600 мг/л корозійні втрати Cr зі сталі AISI 304 за прямолінійною закономірністю зростають зі збільшенням у ній вмісту Ni та зменшенням Mn, Si, Cr і S. Крім того, виявлено, що корозійні втрати Cr зі сталі знижуються за гіперболічною закономірністю зі збільшенням у ній вмісту N, P та об'єму оксидів титану і відстані між ними. Між корозійними втратами Cr та вмістом C і середнім діаметром зерна аустеніту встановлено параболічну залежність. Враховуючи вплив хімічних елементів та структури на механічні властивості аустенітних сталей, запропоновано механізм за яким вміст хімічних елементів у сталі та складові структури впливають на корозійне розчинення Cr з її поверхні. Так, Mn, Si, Cr, S, дрібні оксиди титану та карбіди хрому, які випадають межами зерен, зміцнюють сталь AISI 304 і, таким чином, знижують корозійні втрати хрому з її поверхні.

Зі зниженням лужності хлоридовмісного розчину до рН4 вплив вмісту хімічних елементів у сталі та складових структури на корозійне розчинення Cr змінюється за прямолінійною закономірністю. Адаже встановлено, що ΔCr зростають зі збільшенням у ній вмісту Mn і S та зменшенням C, Ni. Між ΔCr сталі та середньою відстанню між оксидами титану і вмістом P виявлено параболічну залежність. Отже, зі зниженням рН хлоридовмісного розчину до 4 механізм корозійного розчинення Cr змінюється. Адаже ΔCr сталі знижуються зі ста-

білізацією аустеніту. Крім того, процес розчинення Cr зі сталі найінтенсивніше відбувається межами зерен аустеніту та межами великих за розміром оксидів титану з аустенітною матрицею, оскільки чим більший середній діаметр зерна аустеніту та розмір оксидів, тим більші ΔCr зі сталі.

У хлоридовмісному розчині рН5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л встановлено, що ΔNi за прямолінійною закономірністю зростають зі збільшенням об'єму оксидів титану та зменшенням середньої відстані між ними, середнього діаметру зерна аустеніту та вмісту C і N.

Між ΔNi зі сталі AISI 304 та вмістом у ній Mn, Ni, Si, Cr та P виявлено параболічну залежність. Отже, корозійні втрати Ni зі сталі AISI 304 найінтенсивніше відбуваються на границях зерен аустеніту та оксидів титану з аустенітною матрицею. При визначеному вмісту Cr, Si та Mn у сталі межами вищезгаданих фаз випадають складні карбіди (Cr_x, Si_y, Mn_z), C, які катодно захищають сталь від розчинення Ni. А фосфор є поверхневоактивним елементом, який сегрегує межами цих фаз та сприяє зростанню розчинення Ni. Зі зниженням рН хлоридовмісного розчину до 4 встановлено, що ΔNi за прямолінійною закономірністю зростають зі збільшенням у ній об'єму оксидів титану та зменшенням середньої відстані між ними і середнього діаметру зерна аустеніту. Крім того, між ΔNi та вмістом у сталі C, P, S, Mn, Si та Cr виявлено параболічні закономірності, а між ΔNi та вмістом Ni і N гіперболічні. Отже виходить, що Ni зі сталі AISI 304, здебільше, розчиняється границями зерен аустеніту та оксидів титану з аустенітною матрицею. Вуглець, P та S сегрегуючи до місць розділу цих фаз інтенсифікують розчинення Ni зі сталі. А хром, манган та Si, утворюючи складні карбіди, катодно захищають сталь від корозійних втрат Ni. Нікель та азот до визначеного вмісту в сталі знижують корозійні втрати Ni внаслідок стабілізації аустеніту, але при вмісті Ni понад 8,2 мас. % ΔNi зростають.

У хлоридовмісному розчині з рН5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л корозійні втрати Fe зі сталі AISI 304 за прямолінійною закономірністю зростають зі збільшенням у ній вмісту C, Ni, середнього діаметра зерна аустеніту і середньої відстані між оксидами титану та зі зменшенням вмісту Ni, P і об'єму оксидів титану. До того ж, розчинення Fe зі сталі AISI 304 здебільшого відбувається границями оксидів титану з аустенітною матрицею. При цьому Cr і Si знижують ΔFe зі сталі внаслідок зміцнення оксидної плівки, а P, Mn і S внаслідок збільшення стискувальних напружень в околі оксидів титану. Зі зниженням рН хлоридовмісного розчину до 4 встановлено, що ΔFe зі сталі AISI 304 за прямолінійною закономірністю зростають зі збільшенням у ній вмісту Si та середнього діаметра зерна аустеніту. Крім того, ΔFe зі сталі AISI 304 за гіперболічною закономірністю знижується зі збільшенням вмісту C і Mn. Між ΔFe зі сталі AISI 304 та вмістом у ній C, P і середньою відстанню між оксидами титану виявлено параболічну закономірність. З аналізу отриманих закономірностей зап-

ропоновано, що Fe розчиняється здебільшого в околі оксидів титану. При цьому карбіди, які випадають межами зерен аустеніту, інтенсифікують цей процес, а оксиди титану, навпаки, «гальмують», катодно захищаючи сталь.

Список літератури

1. Нарівський О. Е. Корозійне руйнування пластинчастих теплообмінників / О. Е. Нарівський // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 200. – № 1. – С. 104–108.
2. Нарівський О. Е. Мікромеханізм корозійного руйнування пластин теплообмінників / О. Е. Нарівський // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2007. – № 1. – С. 110–116.
3. Нарівський О. Е. Визначення пітингостійкості сталі AISI 304 в хлоридовмісних середовищах, які присутні при роботі теплообмінників / О. Е. Нарівський, С. Б. Беліков // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – спец. вип. № 6. – С. 136–140.
4. Нарівський О. Е. Корозійно-електрохімічна поведінка конструкційних матеріалів для пластинчастих теплообмінників у модельних оборотних водах : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.14 / Нарівський Олександр Олександрович. – Львів, 2009. – 209 с.
5. Колотыркін Я. М. Успехи и задачи развития теории коррозии / Я. М. Колотыркін // Защита металлов. – 1980. – Т. 16. – № 6. – С. 660–673.
6. О влиянии легирования кремнием на устойчивость аустенитной нержавеющей стали к питтинговой коррозии / [С. А. Глазкова, Л. И. Фрейман, Г. С. Раскин, Г. Л. Шварц] // Защита металлов. – 1972. – Т. 8, № 6. – С. 600–666.
7. Розенфельд И. Л. Коррозия и защита металлов // И. Л. Розенфельд. – М. : Металлургия, 1970. – 448 с.
8. Колотыркін Я. М. Металл и коррозия / Я. М. Колотыркін. – М. : Металлургия, 1985. – 88 с.
9. Определение критического размера питтинга на нержавеющей стали / [Л. И. Фрейман, А. Р. Басман, Е. А. Пикус, Л. Е. Гуджабидзе] // Защита металлов. – 1988. – Т. 24, № 4. – С. 614–617.
10. Використання феритно-аустенітних сталей для виготовлення зварних виробів / [Р. К. Мелехов, Г. М. Круцан, О. О. Табуренко та ін.] // Проблеми трибології. – 2003. – № 3. – С. 3–10.
11. Колотыркін Я. М. Электрохимические аспекты коррозии металлов / Я. М. Колотыркін // Защита металлов. – 1975. – Т. 11, № 16. – С. 675–686.

Одержано 15.01.2013

Наривский А.Э. Закономерности и механизмы коррозионного растворения стали AISI 304 под осадком в модельных оборотных водах

Установлены механизмы и закономерности коррозионного растворения Cr, Ni и Fe из стали AISI 304 в модельных оборотных водах под осадком, когда сталь подвергается питтинговой коррозии.

Ключевые слова: коррозионное растворение, питтинг, селективное растворение хрома и никеля, химический состав, структурная гетерогенность.

Narivskiy A. Laws and mechanisms of corrosion dissolution of steel AISI 304 when working model sediment in waters

The mechanisms and patterns of Cr, Ni and Fe corrosion dissolution from the steel AISI 304 in the current model under the waters of the sediment when the steel is subjected to pitting corrosion was established.

Key words: corrosion dissolution piting, selective dissolution of chromium and nickel, chemical composition, structural heterogeneity.