

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 620.193.4/620.197:669.15

©Наривский А.Э.¹, Солидор Н.А.²

КОРРОЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И СКОРОСТЬ РОСТА ПИТТИНГОВ СТАЛЕЙ AISI 304 И 08X18H10Т В МОДЕЛЬНЫХ ОБОРОТНЫХ ВОДАХ

В статье установлены закономерности и механизмы коррозионного разрушения сталей AISI 304 и 08X18H10 в хлоридсодержащих растворах с pH 6; 7; 8 и концентрацией хлоридов 600 мг/л. Расчетным путем определена скорость роста питтингов на поверхности исследуемых сталей.

Ключевые слова: питтинг, хлоридсодержащая среда, общая коррозия, скорость роста питтингов.

Нарівський О.Е., Солідор Н.А. Корозійні процеси і швидкість росту пітінгів сталей AISI 304 та 08X18H10Т у модельних оборотних водах. В статті встановлені закономірності і механізми корозійного руйнування сталей AISI 304 та 08X18H10 у хлоридовмісних розчинах із рН 6; 7; 8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л. Розрахунковим шляхом визначена швидкість росту пітінгів на поверхні досліджуваних сталей.

Ключові слова: пітінг, хлоридовмісне середовище, загальна корозія, швидкість росту пітінгів.

O.E. Narivskiy, N.A. Solidor. Corrosion processes and growth rate of AISI 304 and 08X18H10T steel pitting in model circulating waters. In this work the regularities and mechanisms of corrosion fracture of steels AISI 304 and 08H18N10 in chloride solutions with pH 6, 7, 8, and the concentration of chlorides 600 mg/l. By calculation determined the rate of growth of pits on the surface of steels.

Keywords: pitting, chloride-containing environment, general corrosion, pitting growth rate.

Постановка проблемы. Стали AISI 304 и 08X18H10 часто используют при изготовлении теплообменной аппаратуры. При этом теплопередающие элементы оборудования, изготовленные из этих и других коррозионностойких сталей, нередко подвергаются питтинговой и язвенной коррозии со стороны оборотной воды [1-4]. Для прогнозирования питтингостойкости теплообменного оборудования в оборотных водах в работах [5-6] определяли электрохимические характеристики и критические температуры питтингообразования сталей AISI 304 и 08X18H10 в модельных оборотных водах. Внедрение результатов исследования в производство пластинчатых теплообменников на ОАО завод «Павлоградхиммаш» позволило устранить случаи локальной коррозии пластин пластинчатых теплообменников со стороны оборотной воды [7]. Однако в процессе эксплуатации теплообменного оборудования температура оборотной воды нередко превышает критическое значение для данной концентрации хлоридов и pH. Поэтому исследование закономерностей и механизмов коррозионного разрушения сталей AISI 304 и 08X18H10 в модельных оборотных водах при температурах выше критического значения является актуальной проблемой.

Анализ последних исследований и публикаций. Опубликованные в научной литературе данные (Розенфельд И.Л., Колотыркин Я.М., Фрейман Я.И., Флорианович Г.М., Manning P.E., Zemaître C., Charbonnier J.C. и др.) посвящены, главным образом, исследованию питтингостойкости коррозионностойких сталей и сплавов в хлоридсодержащих растворах, которые яв-

¹ канд. техн. наук, зам. директора ЗАО «Азовский машиностроительный завод», г. Бердянск

² канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

ляются моделью морской и оборотной воды. При этом лишь в некоторых работах (Сахненко Н.Д., Капустенко П.А.) оценку питтингостойкости коррозионностойких сталей, из которых изготавливают пластины теплообменников, предложено проводить в хлоридсодержащих растворах, которые содержат наиболее часто встречающееся в оборотной воде количество хлоридов. Таким образом, описанные в научной литературе данные не позволяют объяснять и прогнозировать поведение стойкости материала пластин теплообменников во время эксплуатации в оборотных водах с определенным содержанием хлоридов и pH. В связи с этим, для разработки рекомендаций промышленности относительно выбора материала пластин теплообменников и управления параметрами технологии их эксплуатации в зависимости от возможного изменения состава оборотной воды принципиальное значение имеют исследования влияния на их коррозионные свойства не только параметров растворов, но и химического состава материала и его структурных составляющих.

Цель статьи – более глубокое изучение кинетики коррозионных процессов сталей AISI 304 и 08X18H10 в хлоридсодержащих растворах с pH 6; 7; 8 и концентрацией хлоридов 600 мг/л, а также определение скорости коррозии.

Изложение основного материала. Исследуемые образцы изготавливали из пяти промышленных плавок коррозионностойкой стали AISI 304 и для сравнения из одной плавки стали 08X18H10. Образцы диаметром 42 мм и толщиной 1 мм механически полировали до шероховатости 0,1 мкм. Химический состав исследованных сталей определяли рентгеновским методом на многоканальном рентгеновском спектрометре СРМ 25. На каждом образце проводили по 15 измерений. Дисперсию отклонения содержания химических элементов в сталях AISI 304 и 08X18H10 определяли по формуле (1):

$$\sigma_x = \sqrt{\sigma_x^2} = \frac{\sum_{i=1}^n x^2}{n} \quad (1)$$

где σ_x^2 - среднее квадратическое отклонение;
 n – количество испытаний;
 x – содержание элемента в стали, мас. %.

Статистические данные о химическом составе исследованных сталей представлены в табл. 1. Дисперсия отклонений результатов измерений соответственно составляет для углерода 0,02; кремния 0,01; марганца 0,03; хрома 0,01; никеля 0,01 мас. %.

Таблица 1

Химический состав сталей AISI 304 и 08X18H10

Сталь, плавка	Состав элементов, %								
	C	Mn	Si	Cr	Ni	N	Ti	S	P
AISI 304 (1)	0,071	1,23	0,22	17,96	9,34	0,048	-	0,001	0,027
AISI 304 (2)	0,067	1,74	0,50	18,22	8,09	0,046	-	0,001	0,028
AISI 304 (3)	0,075	1,65	0,43	18,25	8,09	0,055	-	0,004	0,024
AISI 304 (4)	0,050	1,70	0,41	18,30	8,10	0,044	-	0,002	0,028
AISI 304 (5)	0,030	1,81	0,39	18,10	8,20	0,039	-	0,001	0,034
08X18H10	0,060	1,34	0,32	17,44	9,77	-	0,03	0,006	0,035

Образцы исследованных сталей выдерживали в течение 240 часов в хлоридсодержащих растворах с pH 6; 7; 8 и концентрацией хлоридов 600 мг/л при температуре 70 °С. Хлоридсодержащие растворы с вышеуказанными параметрами получали, добавляя в водный раствор хлористого магния MgCl₂ соляную кислоту HCl или гидроксид натрия NaOH.

Содержание железа в растворах после выдержки в них образцов определяли по методике, которая основывается на взаимодействии ионов двухвалентного железа с 1,10 фенотролином, образуя красный по цвету комплекс с максимальным светопоглощением 510 нм. Восстановление железа (III) до железа (II) проводили, применяя гидроксилонин.

Содержание хрома в растворах после выдержки в них образцов определяли по методу, который основывается на реакции Cr^{+6} с последующим определением оптической плотности полученного соединения на КФК-3 при $\lambda=540$ нм.

Содержание никеля в растворах определяли по методу, который основывается на взаимодействии ионов никеля с диметилглиоксином в слабоаммиачной среде в присутствии брома. При этом образовывалось комплексное соединение от желтого до красного цвета в зависимости от концентрации никеля. После этого фотометрическим методом определяли оптическую плотность соединения при $\lambda=440$ нм.

В результате коррозионных испытаний пяти плавок сталей AISI 304 и одной плавки 08X18H10 в хлоридсодержащих растворах с pH 6; 7; 8 и концентрацией хлоридов 600 мг/л установлено, что в хлоридсодержащем растворе с pH 6 коррозионные потери Fe с поверхности образцов в среднем 20,1 раза меньше, чем в хлоридсодержащем растворе с pH 7 и в 12,4 раза, чем в хлоридсодержащем растворе с pH 8. Кроме того, в хлоридсодержащем растворе с pH 6 коррозионные потери Cr с поверхности образцов в 2,96 раза больше, чем в хлоридсодержащем растворе с pH 7 и в 2,4 раза, чем в хлоридсодержащем растворе с pH 8. При этом установлено, что в хлоридсодержащем растворе с pH 6 коррозионные потери Ni с поверхности образцов сталей AISI 304 в 1,38 раза больше, чем в хлоридсодержащем растворе с pH 7 и в 2,19 раза меньше, чем в хлоридсодержащем растворе с pH 8 (табл. 2).

Таблица 2

Коррозионные потери ΔFe , ΔCr , ΔNi сталей AISI 304 и 08X18H10 после выдержки в хлоридсодержащих растворах в течение 240 часов при температуре 70 °C

Параметры раствора		Химический элемент	Марка стали, плавка					08X18H10
			AISI 304 (1)	AISI 304 (2)	AISI 304 (3)	AISI 304 (4)	AISI 304 (5)	
pH	Cl_2 , мг/л	Коррозионные потери, мг 10^{-6}						
6	600	Fe	268	242	252	252	252	252
		Cr	1109	275	138	2046	138	138
		Ni	2755	912	2188	912	912	2330
7	600	Fe	2465	9191	4819	4315	4651	6166
		Cr	379	95	95	95	588	95
		Ni	912	682	1196	1054	1763	1054
8	600	Fe	2131	2152	2152	2114	2114	2465
		Cr	275	275	275	330	412	692
		Ni	2444	5622	2006	3070	3708	18889

Следует отметить, что в хлоридсодержащем растворе с pH 6 количество Fe, растворившегося с поверхности образцов из стали 08X18H10 практически одинаково со средним значением количества Fe, растворившегося с поверхности образцов из сталей AISI 304. Однако количество Cr, растворившегося с поверхности образцов из стали 08X18H10 в 5,37 меньше, чем среднее значение количества Cr, растворившегося с поверхности образцов из сталей AISI 304. Такая тенденция увеличивает вероятность питтинговой коррозии стали 08X18H10 в хлоридсодержащем растворе с pH 6. С повышением pH хлоридсодержащего раствора до 7 количество Fe, растворившегося с поверхности образцов из стали 08X18H10 в 1,2 раза больше, а Cr – в 2,6 раза меньше, чем с поверхности образцов из сталей AISI 304. Поскольку исследуемые образцы в хлоридсодержащих растворах выдерживались при температуре, которая выше критической температуры питтингообразования можно утверждать, что скорость питтинговой коррозии образцов из стали 08X18H10 с повышением pH хлоридсодержащего раствора возрастает интенсивней, чем образцов из сталей AISI 304. С повышением pH хлоридсодержащего раствора до 8 вышеуказанная тенденция кардинально изменилась, потому что количество Cr, растворившегося с поверхности образца из стали 08X18H10 в 2,2 раза больше, чем из образцов из сталей AISI 304. При этом количество Fe, растворившегося с поверхности образца из стали 08X18H10 в 1,16 раза больше, чем из сталей AISI 304. Приведенные выше данные об интенсивности пит-

тинговой коррозии образцов из сталей AISI 304 и 08X18H10 основывались на анализе формулы (2) и данных [8] о том, что питтинговая коррозия характеризуется отдельно активированными участками поверхности стали, тогда как несоизмеримо большая ее часть находится в пассивном состоянии. При этом, чем больше в оксидной пленке соотношение содержания Cr к Fe, тем выше степень пассивности стали. Однако, если в этих условиях сталь подвергается питтинговой коррозии, то скорость развития отдельных питтингов также будет выше, потому что количество питтингов на поверхности будет больше.

К сравнительному анализу кинетики растворения сталей AISI 304 и 08X18H10 следует добавить, что в хлоридсодержащем растворе с pH 6 количество Ni, растворившегося с поверхности образца из стали 08X18H10, в 1,52 раза больше, чем из сталей AISI 304. В хлоридсодержащем растворе с pH 7 количество Ni, растворившегося с поверхности образцов из стали 08X18H10 и сталей AISI 304, практически одинаковое. Однако в хлоридсодержащем растворе с pH 8 количество Ni, растворившегося с поверхностей образцов из стали 08X18H10, в 5,6 раза больше, чем из сталей AISI 304. Наиболее вероятно, такая тенденция обусловлена тем, что сталь AISI 304 в отличие от стали 08X18H10 дополнительно легирована азотом (табл. 1). Имеются данные [9], что N, не уменьшая вероятность питтинговой коррозии, способствует репассивации питтингов на поверхности коррозионностойких сталей в хлоридсодержащих средах.

Из анализа данных табл. 2 выходит, что в хлоридсодержащем растворе с pH 6 количество Fe, растворившегося с поверхности стали AISI 304, изменялось от $242 \cdot 10^{-6}$ мг (плавка 2) до $268 \cdot 10^{-6}$ мг (плавка 1), Cr от $138 \cdot 10^{-6}$ мг (плавки 3; 5) до $1109 \cdot 10^{-6}$ мг (плавка 1) и Ni от $912 \cdot 10^{-6}$ мг (плавки 2; 4; 5) до $2755 \cdot 10^{-6}$ мг (плавка 1). Такая тенденция обусловлена как химическим составом исследуемых сталей в пределах стандарта, так и их структурной гетерогенностью.

Корреляционным, дисперсионным и регрессионным анализом результатов исследования установлено, что в хлоридсодержащем растворе с pH 6 коррозионные потери Cr с поверхности сталей AISI 304 по прямолинейной закономерности возрастают с увеличением в них объема оксидов и уменьшением среднего расстояния между ними, а также среднего диаметра зерна аустенита (2-4):

$$\Delta Cr = 10^{-6} (1735,61 + 100000 V_{ок}), \quad r = 0,86; \quad (2)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (11883,21 - 69,19 L_{ок}), \quad r = -0,72; \quad (3)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (3601,24 - 50000 d_3), \quad r = -0,71. \quad (4)$$

Значимость коэффициентов корреляции между величинами уравнений (2-4) оценена по t – критерию Стьюдента с уровнем значимости 0,10. Таким образом, уравнения (2-4) адекватно описывают коррозионные потери Cr с поверхности стали AISI 304 в зависимости от объема в ней оксидов, среднего расстояния между ними и среднего диаметра зерна аустенита. Из уравнения (3) следует, что чем больше размер оксидов, тем меньше коррозионные потери Cr с поверхности стали AISI 304. Вероятно, это связано с тем, что чем больше размер оксидов при одинаковых объемах в стали, тем меньше длина границ оксидов с аустенитной матрицей. Аналогично чем больше средний диаметр зерна аустенита, тем меньше длина границ зерен. Учитывая такие тенденции, а также закономерности формул (2-4) можно предположить, что благоприятным местом для растворения Cr с поверхности сталей AISI 304 являются границы зерен аустенита и границы оксидов с аустенитной матрицей. Причем в хлоридсодержащих средах именно в этих местах чаще всего зарождаются питтинги [1, 2, 8].

Корреляционным анализом результатов исследования установлено, что химический состав сталей AISI 304, а также их механические свойства не влияют на количество Cr, растворившееся с их поверхности в хлоридсодержащем растворе с pH 6. Поскольку между ΔCr и содержанием в стали C, Mn, Si, Cr, Ni, N, P, а также ее пределом текучести установлена низкая прямолинейная корреляция с коэффициентами $r = -0,05; -0,30; -0,32; 0,14; 0,22; -0,16; -0,13; 0,09$.

Кинетика растворения Ni с поверхности стали AISI 304 в хлоридсодержащем растворе с pH 6 существенно отличается от кинетики растворения Cr. Поскольку корреляционным, дисперсионным и регрессионным анализом результатов исследований установлено, что коррозионные потери Ni с поверхности стали AISI 304 по прямолинейной закономерности возрастают с увеличением в ней содержания Mn, Si и предела текучести (5-10):

$$\Delta Ni = 10^{-6} (-316,268 + 33333,3 C), r = 0,71; \quad (5)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (-8570,46 + 1204,82 Ni), r = 0,74; \quad (6)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (-3172,65 + 100000 N), r = 0,71; \quad (7)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (6956,86 - 3333,33 Mn), r = -0,87; \quad (8)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (3914,53 - 6250 Si), r = -0,72; \quad (9)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (6930,81 - 19,35 \delta_{0,2}), r = -0,83. \quad (10)$$

Значимость коэффициентов корреляции между величинами уравнений (5-10) оценена по t – критерию Стьюдента с уровнем значимости 0,10. Таким образом, уравнения (5-10) адекватно описывают коррозионные потери Ni с поверхности стали AISI 304 в зависимости от содержания в ней C, Ni, N, Mn, Si и ее предела текучести. Углерод, никель и азот являются аустенитообразующими элементами и согласно с формулами (5-7) чем больше в стали содержание этих элементов, тем больше коррозионные потери Ni с поверхности стали AISI 304. Марганец также является аустенитообразующим элементом, однако с увеличением содержания этого элемента в стали, а также ферритообразующего Si коррозионные потери Ni с поверхности стали уменьшаются. Наиболее вероятно Mn и Si упрочняют аустенитную матрицу стали AISI 304 и, таким образом, уменьшают коррозионные потери Ni с ее поверхности в хлоридсодержащем растворе с pH 6. Такое предположение подтверждается тем, что с увеличением предела текучести стали AISI 304 уменьшается коррозионные потери Ni с ее поверхности.

Кинетика растворения Fe с поверхности стали AISI 304 в хлоридсодержащем растворе с pH 6 несколько отличается от кинетики растворения Ni. Так корреляционным, дисперсионным и регрессионным анализом установлено, что коррозионные потери Ni с поверхности стали AISI 304 по прямолинейной закономерности возрастают с увеличением в ней содержания Ni и уменьшением Mn, Si, Cr и предела текучести (11-15).

$$\Delta Fe = 10^{-6} (125,186 + 15,31 Ni), r = 0,90; \quad (11)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (311,163 - 35,65 Mn), r = -0,87; \quad (12)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (287,847 - 88,84 Si), r = -0,99; \quad (13)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (1185,81 - 51,34 Cr), r = -0,75; \quad (14)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (302,881 - 0,178 \delta_{0,2}), r = -0,72. \quad (15)$$

Значимость коэффициентов корреляции между величинами уравнений (11-15) оценена по t – критерию Стьюдента с уровнем значимости 0,10. Таким образом, уравнения (11-15) адекватно описывают коррозионные потери Fe с поверхности стали AISI 304 в зависимости от содержания в ней Ni, Mn, Si, Cr и предела текучести.

Марганец, кремний и хром повышают, а никель понижает предел текучести коррозионноустойчивых сталей. Таким образом, с повышением в стали AISI 304 содержания Mn, Si, Cr и уменьшением Ni возрастает ее $\sigma_{0,2}$ и вследствие этого уменьшается растворимость Fe с ее поверхности в хлоридсодержащем растворе с pH 6.

Корреляционным анализом результатов испытаний установлено, что содержание в стали AISI 304 C, N, P, объем оксидов и среднее расстояние между ними, а также средний диаметр зерна аустенита не влияют на количество Fe, растворившегося с ее поверхности в хлоридсодержащем растворе с pH 6, потому что коэффициенты прямолинейной корреляции между этими величинами $r = 0,16; 0,14; 0,13; 0,05; -0,36; -0,26$ меньше, чем критическое значение коэффициента корреляции /0,61/.

Корреляционным, дисперсионным и регрессионным анализом результатов испытаний ус-

тановлено, что в хлоридсодержащем растворе с pH 7 количество Fe, растворившегося с поверхности стали AISI 304, по прямолинейной закономерности возрастает с увеличением в ней содержания Si, среднего диаметра зерна аустенита и предела текучести (16-18):

$$\Delta Fe = 10^{-6} (2811,75 + 20000 Si), \quad r = 0,85; \quad (16)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (-2825,24 + 100000 d_3), \quad r = 0,63; \quad (17)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (-9178,22 + 51,24 \delta_{0,2}), \quad r = 0,77. \quad (18)$$

Значимость коэффициентов корреляции между величинами уравнений (16-18) оценена по t – критерию Стьюдента с уровнем значимости 0,10. Таким образом, уравнения (16-18) адекватно описывают коррозионные потери Fe с поверхности стали AISI 304 в зависимости от содержания в ней Si и ее предела текучести. Уравнение (17) малозначимо, но для качественной оценки вполне пригодно.

Известно, что предел текучести сталей понижается с ростом зерна аустенита. Поэтому, анализируя закономерности (17; 18), можно сделать вывод, что коррозионные потери Fe с поверхности стали AISI 304 возрастают с увеличением среднего диаметра зерна аустенита не вследствие изменения ее прочностных свойств. Вероятно, с ростом среднего диаметра зерна аустенита увеличивается количество дефектов структуры стали на границах зерен аустенита вследствие увеличения их ширины. Последние способствует увеличению растворения Fe на границах зерен аустенита. При этом имеются данные [10], что Si, адсорбируясь на границах зерен аустенита, повышает градиент химических потенциалов между границами зерен и аустенитной матрицей, что способствует интенсивному коррозионному разрушению границ зерен.

Корреляционным анализом также установлено, что количество Fe, растворившегося с поверхности стали AISI 304 не зависит от содержания в ней C, Mn, Cr, Ni, N, P, объема оксидов и среднего расстояния между ними, потому что коэффициенты корреляции между этими величинами $r = 0,09; 0,60; 0,49; -0,61; -0,05; -0,03; -0,38; 0,50$ меньше либо равны критическому значению /0,61/.

Корреляционным, дисперсионным и регрессионным анализом результатов испытаний установлено, что количество Ni, растворившегося с поверхности стали AISI 304, по прямолинейной закономерности возрастает с уменьшением в ней содержания C (19):

$$\Delta Ni = 10^{-6} (2095,78 - 16666,7 C), \quad r = - 0,74. \quad (19)$$

Значимость коэффициентов корреляции между величинами уравнения (19) оценена по t – критерию Стьюдента с уровнем значимости 0,10. Таким образом, уравнение (19) адекватно описывает коррозионные потери Ni с поверхности стали AISI 304 в зависимости от содержания в ней C.

Корреляционным анализом результатов испытаний установлено, что количество Ni, растворившегося с поверхности стали AISI 304, не зависит от содержания в ней Mn, Si, Cr, Ni, N, P, объема оксидов и среднего расстояния между ними, среднего диаметра зерна аустенита, а также от ее предела текучести, потому что коэффициенты прямолинейной корреляции между этими величинами $r = 0,37; -0,09; -0,12; -0,19; 0,41; 0,43; 0,12; -0,31; -0,43; -0,34$ меньше $r_{кр} = /0,61/$. Поскольку количество Ni, растворившегося с поверхности стали AISI 304, не зависит от составляющих ее структуры, то, вероятно, наибольшее количество Ni растворяется с поверхности зерна аустенита. Углерод является аустенито- и карбидообразующим элементом. При этом, поскольку содержание Ni в стали AISI 304 не влияет на его растворимость в хлоридсодержащем растворе с pH 7, то механизм растворения Ni с ее поверхности не связан с гомогенизацией аустенита углеродом, а, вероятно, связан с тем, что C, являясь элементом внедрения в твердом растворе, расклинивает кристаллическую решетку аустенита, увеличивает ее тетрагональность и, таким образом, затрудняет ионизацию Ni и его растворимость с поверхности стали. Такая гипотеза более вероятна, поскольку действие карбидов на растворимость Ni с поверхности стали AISI 304 ограничено, потому что Cr не влияет на этот процесс.

Корреляционным, дисперсионным и регрессионным анализом результатов испытаний ус-

тановлено, что в хлоридсодержащем растворе с pH 7 количество Cr, растворившегося с поверхности стали AISI 304, по прямолинейной закономерности возрастает с увеличением в ней содержания Cr, P и уменьшением C (20-22):

$$\Delta Cr = 10^{-6} (22404,3 + 1219,51 Cr), r = 0,74; \quad (20)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (-1094,76 + 50000 P), r = 0,77; \quad (21)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (697,904 - 7692,31 C), r = -0,63. \quad (22)$$

Значимость коэффициентов корреляции между величинами уравнений (20; 21) оценена по *t* – критерию Стьюдента с уровнем значимости 0,10. Таким образом, уравнения (20; 21) адекватно описывают коррозионные потери Cr с поверхности стали AISI 304 в зависимости от содержания в ней Cr и P. Уравнение (22) малозначимо, но в целом его можно использовать для качественной оценки влияния C на растворимость Cr с поверхности стали AISI 304 в хлоридсодержащем растворе с pH 7. Наиболее вероятно механизм влияния C на растворимость Cr с поверхности стали AISI 304 аналогичен механизму влияния этого элемента на растворимость Ni. Хром и фосфор являются ферритообразующими элементами, но механизм влияния этих элементов на растворимость Cr с поверхности стали AISI 304 не связан с ферритной фазой, потому что аустенитообразующие элементы N и Ni также несколько увеличивают растворимость Cr. Поскольку коэффициенты прямолинейной корреляции между этими величинами имеют положительные значения $r = 0,40; 0,60$. Имеются данные [10], что P, сегрегируя границами зерен аустенита, способствует увеличению градиента химического потенциала и, соответственно, анодного тока в этих местах. При этом возрастает количество ионизированного Cr с увеличением его содержания в стали, потому что Cr является метастабильным элементом в структуре аустенита.

Корреляционным анализом результатов испытаний установлено, что в хлоридсодержащем растворе с pH 7 на количество Cr, растворившегося с поверхности стали AISI 304, не влияет содержание в ней Mn, Si, Ni, N, объем оксидов и среднее расстояние между ними, диаметр зерна аустенита, а также ее предел текучести, потому что коэффициенты прямолинейной корреляции между этими величинами $r = -0,11; -0,53; 0,40; 0,60; -0,05; -0,42; 0,01; -0,29$ меньше, чем $r_{кр} = /0,61/$.

Корреляционным, дисперсионным и регрессионным анализом результатов исследования установлено, что в хлоридсодержащем растворе с pH 8 количество Fe, растворившегося с поверхности образцов стали AISI 304, по прямолинейной закономерности возрастает с увеличением в стали содержания C, N, среднего диаметра зерна аустенита и уменьшением содержания P, объема оксидов и их размеров (23-28):

$$\Delta Fe = 10^{-6} (2083,17 + 850,419 C), r = 0,83; \quad (23)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (2017,34 + 2500 N), r = 0,77; \quad (24)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (2065,28 + 100 d_3), r = 0,71; \quad (25)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (2234,18 - 3571,43 P), r = -0,71; \quad (26)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (22185,89 - 2439,02 V_{ок}), r = -0,80; \quad (27)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (1800,94 + 2,0625 L_{ок}), r = 0,95. \quad (28)$$

Значимость коэффициентов корреляции между величинами уравнений (23-28) оценена по *t* – критерию Стьюдента с уровнем значимости 0,10. Таким образом, уравнения (23-28) адекватно описывают коррозионные потери Fe с поверхности стали AISI 304 в зависимости от содержания в ней C, N, P, среднего диаметра зерна аустенита, объема оксидов и их размера.

Азот и углерод, являются астенитообразующими элементами, а также атомами внедрения

в твердый раствор аустенита. Существенное влияние этих элементов на растворимость Fe с поверхности стали AISI 304 не связано с аустенитообразующим действием, потому что установлено, что Ni не влияет на растворимость Fe. Вероятно, закономерности (23-25) обусловлены тем, что C, N, являясь элементами внедрения, сегрегируют к границам зерен аустенита, где способствуют увеличению растворимости Fe. Оксиды титана в стали AISI 304, вероятно, являются катодными включениями, на которых возрастает перенапряжение кислорода и, соответственно, уменьшается ток катодной реакции и, как следствие, анодной. С уменьшением анодного тока уменьшается количество растворившегося Fe. К тому же, чем больше размер оксидов, тем больше на них перенапряжение кислорода.

Корреляционным анализом результатов исследования установлено, что содержание в стали Mn, Si, Cr, Ni, не влияет на растворимость Fe, потому что коэффициенты прямолинейной корреляции между ΔFe и содержанием в стали вышеуказанных элементов $r = -0,13; 0,31; 0,13; -0,05$, меньше критического значения $r_{кр} = /0,61/$.

Также корреляционным анализом установлено, что содержание в стали AISI 304 C, Mn, Si, Cr, Ni, N, P, объем и размер оксидов, средний диаметр зерна аустенита не влияют на растворимость Ni, потому что между ΔNi и вышеуказанными характеристиками стали установлено низкую прямолинейную корреляцию с коэффициентами $r = -0,21; 0,49; 0,59; 0,18; -0,36; -0,48; 0,41; -0,06; 0,1; 0,60$. Однако установлено, что количество Ni, растворившегося с поверхности стали AISI 304, по прямолинейной закономерности возрастает с увеличением предела текучести стали (29):

$$\Delta Ni = 10^{-6} (-6365,08 + 34,97 \delta_{0,2}), r = 0,93. \quad (29)$$

Значимость коэффициента корреляции между величинами уравнения (29) оценена по t -критерию Стьюдента с уровнем значимости 0,10. Значит, уравнение (29) адекватно описывает коррозионные потери Ni с поверхности стали AISI 304 в зависимости от ее предела текучести. Следует отметить, что $\delta_{0,2}$ является интегральной характеристикой стали, которая зависит как от ее химического состава, так и от структурной гетерогенности и характеризует способность стали к пластической деформации. При этом, чем меньше способность стали к пластической деформации, тем больше коррозионные потери Ni.

Коррозионные потери Cr с поверхности стали AISI 304 не зависят от ее химического состава, среднего диаметра зерна аустенита, размера оксидов и предела текучести, потому что между ΔCr и содержанием в стали C, Mn, Si, Cr, Ni, N, P, средним диаметром зерна аустенита, средним расстоянием между оксидами и пределом текучести установлена прямолинейная корреляция с коэффициентами $r = -0,18; 0,06; -0,09; -0,55; 0,14; -0,13; 0,42; 0,59; 0,36$. При этом установлено, что количество Cr, растворившегося с поверхности стали AISI 304, по прямолинейной закономерности возрастает с уменьшением в ней объема оксидов (30):

$$\Delta Cr = 10^{-6} (596,649 - 16666,7 V_{ок}), r = -0,72. \quad (30)$$

Значимость коэффициента корреляции между величинами уравнения (30) оценена по t -критерию Стьюдента с уровнем значимости 0,10. Значит, уравнение (30) адекватно описывает коррозионные потери Cr с поверхности стали AISI 304 в зависимости от объема в ней оксидов. Вероятно, оксиды являются катодными включениями в стали и уменьшают растворимость Cr с ее поверхности в хлоридсодержащем растворе с pH 8.

Подставляя в формулы результаты исследований (табл. 2), установлено, что в хлоридсодержащем растворе с pH 6 стали AISI 304 и 08X18H10 растворялись в активном состоянии с общей скоростью коррозии от 0,0023 мм/год (плавка 2) до 0,0066 мм/год (плавка 1) стали AISI 304 (табл. 3). При этом среднюю скорость роста питтингов определяли условно, потому что исследуемые стали в хлоридсодержащем растворе с pH 6 растворялись в активном состоянии, т.к. коэффициенты селективного растворения хрома с поверхности образцов пяти плавок стали AISI 304 и стали 08X18H10 соответственно равны $Z_{Cr} = 16,4; 4,4; 2,1; 31,6; 2,2; 2,2$. Поскольку коэффициенты селективного растворения Cr исследуемых сталей $Z_{Cr} > 1$, то на их поверхности содержание Cr уменьшилось по отношению к содержанию в объеме металла. Установлено, что коэффициенты селективного растворения Ni также больше единицы $Z_{Ni} = 78,3; 10,0; 2,0; 31,9; 31,5; 67,1$.

Таким образом, содержание Ni на поверхности образцов уменьшилось по отношению к его содержанию в объеме металла.

С повышением pH хлоридсодержащего раствора до 7, 8 коэффициенты селективного растворения хрома с образцов пяти плавки стали AISI 304 и стали 08X18H10 понизились до $Z_{Cr}=0,6; 0,004; 0,08; 0,09; 0,5; 0,06$ в хлоридсодержащем растворе с pH 7 и до $Z_{Cr}=0,5; 0,5; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0$ в хлоридсодержащем растворе с pH 8. Коэффициенты $Z_{Cr} \leq 1$, следовательно, в хлоридсодержащих растворах с pH 7; 8 исследуемые образцы растворялись в пассивном состоянии (табл. 3). Учитывая эту тенденцию и то, что исследуемые образцы выдерживались в хлоридсодержащих растворах при температуре выше критической температуры питтингообразования, которые определялись ранее [6], можно сделать вывод, что образцы подвергались питтинговой коррозии. При этом наибольшая средняя скорость роста питтингов у плавки 3 стали AISI 304, а наименьшая у плавки 4 (табл. 3). Следует отметить, что с повышением pH хлоридсодержащего раствора от 7 до 8 средняя скорость роста питтингов повысилась (табл. 3) Такая тенденция, в основном, обусловлена тем, что с повышением pH хлоридсодержащего раствора уменьшился коэффициент участия оксидов в питтингообразовании стали. При этом ранее установлено [7], что в абсолютном большинстве питтинги образовывались около оксидов титана, которые держат сталь AISI 304.

Таблица 3

Скорость коррозии сталей AISI 304 и 08X18H10 в нейтральных хлоридсодержащих растворах

Марка стали, плавка №	Состояние стали в растворе			Общая скорость коррозии, мм/год			Средняя скорость роста питтингов, мкм/час			Средняя скорость роста питтингов, мм/год		
	pH	6	7	8	6	7	8	6	7	8	6	7
AISI 304 (1)	A	П	П	0,0066	0,0062	0,0078	0,0188	0,0200	0,0277	0,1640	0,1760	0,2430
AISI 304 (2)	A	П	П	0,0023	0,0160	0,0124	0,0129	0,279	0,03250	0,1130	0,2440	0,2850
AISI 304 (3)	A	П	П	0,0039	0,0100	0,0071	0,0200	0,0300	0,0339	0,1750	0,2600	0,2970
AISI 304 (4)	A	П	П	0,0055	0,0090	0,0087	0,0042	0,0055	0,0070	0,0370	0,0480	0,0610
AISI 304 (5)	A	П	П	0,0043	0,0110	0,0098	0,0108	0,0163	0,0198	0,0950	0,1420	0,1740
08X18H10	A	П	П	0,0064	0,0120	0,0334	0,0038	0,0052	0,0094	0,0340	0,0450	0,0820

Выводы

В результате исследований установлено, что коррозионные потери Fe, Cr, Ni с поверхности стали AISI 304 зависят от изменения ее химического состава в пределах стандарта и структурной гетерогенности, а именно:

- в хлоридсодержащем растворе с pH 6:
- коррозионные потери Fe с поверхности стали AISI 304 по прямолинейной закономерности возрастают с увеличением в ней содержания Ni и уменьшением Mn, Si, Cr, предела текучести;
- коррозионные потери Cr с поверхности стали AISI 304 по прямолинейной закономерности возрастают с увеличением в ней объема оксидов и уменьшением среднего расстояния между оксидами, а также среднего диаметра зерна аустенита;
- коррозионные потери Ni с поверхности стали AISI 304 по прямолинейной закономерности возрастают с увеличением в ней содержания C, Ni, N и уменьшением Mn, Si, а также ее предела текучести;
- в хлоридсодержащем растворе с pH 7:
- коррозионные потери Fe с поверхности стали AISI 304 по прямолинейной закономерности возрастают с увеличением в ней содержания Si; среднего диаметра зерна аустенита, а также ее предела текучести;
- коррозионные потери Cr с поверхности стали AISI 304 по прямолинейной закономерности возрастают с увеличением в ней содержания Cr, P и уменьшением C;
- коррозионные потери Ni с поверхности стали AISI 304 по прямолинейной закономерности возрастают с уменьшением в ней содержания C;
- в хлоридсодержащем растворе с pH 8:
- коррозионные потери Fe с поверхности стали по прямолинейной закономерности возрастают с увеличением в ней содержания C, N, среднего диаметра зерна аустенита и уменьше-

нием содержания Р, объема и размеров оксидов;

- коррозионные потери Сг с поверхности стали по прямолинейной закономерности возрастают с уменьшением в ней объема оксидов;

- коррозионные потери Ni с поверхности стали по прямолинейной закономерности возрастают с увеличением ее предела текучести.

Установлено, что в хлоридсодержащих растворах с рН 7; 8 стали AISI 304 и 08X18H10 корродировали в пассивном, а в растворе с рН 6 – в активном состоянии. Расчетным путем определены средние скорости роста питтингов на поверхности исследуемых сталей. Учитывая, что максимальная скорость роста питтингов на 30-50 % больше чем средняя, можно прогнозировать перфорацию пластин теплообменников от питтинговой коррозии, изготовленных из плавок 1; 2; 3 стали AISI 304 при эксплуатации в оборотных водах с рН 7; 8 и концентрацией хлоридов 600 мг/л.

Список использованных источников:

1. Наривский А.Э. Коррозионное разрушение пластинчатых теплообменников / А.Э. Наривский // Физико-химическая механика материалов. – 2005. - №1. – С.104-108.
2. Наривский А.Э. Микромеханизм коррозионного разрушения пластин теплообменников / А.Э. Наривский // Физико-химическая механика материалов. – 2007. - №1. – С.110-116.
3. Качанов В.А. Исследование склонности стали 12X18H10T к точечно-язвенной и щелевой коррозии в нейтральных средах применительно к разборным пластинчатым теплообменникам / В.А. Качанов, Д.Г. Никитин // Отчет о НИР: Харьков : УкрНИИхиммаш, 1985. – 77 с.
4. Мелехов Р.К. Использование ферритно-аустенитных сталей для изготовления стальных изделий / Р.К. Мелехов, Г.М. Круцин, А.А. Табуренко // Проблемы трибологии. – 2003. - №3. – С.3-10.
5. Наривский А.Э. Критерии оценки питтингостойкости нержавеющей сталей AISI 304, 08X18H10, которые используют при производстве пластинчатых теплообменников / А.Э. Наривский, С.Б. Беликов // Физико-химическая механика материалов. – 2007. - №6. – С.172-177.
6. Наривский А.Э. Определение питтингостойкости стали AISI 304 в хлоридсодержащих средах, которые присутствуют в работе теплообменников / А.Э.Наривский, С.Б. Беликов // Физико-химическая механика материалов. – 2006. - №6. – С.136-140.
7. Наривский А.Э. Коррозионно-электрохимическое поведение конструкционных материалов для пластинчатых теплообменников в модельных оборотных водах: дис. канд. тех. наук: 05.17.14 Наривский Алексей Эдуардович // Львов, 2009. – 209 с.
8. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов / И.Л. Розенфельд. – М. : Металлургия, 1970. – 448 с.
9. Gumpel P. Influence of silicon and nitrogen on properties of some austenitic steel / P.Gumpel // Stainless Steels. – 1988. – P.284-290.
10. Magon C.J. Mechanisms in intergranular fracture in alloy steels / C.J. Magon // Mater Charact. – 1991. - № 4. – P.269-287.

Bibliography:

1. Narivskiy A.E. Corrosive destruction of type heat exchangers / A.E. Narivskiy // Phisico-himicheskaya mehanica materialov. – 2005. - №1. – P.104-108. (Rus.)
2. Narivskiy A.E. Micromechanism of corrosive destruction of plates of type heat exchangers / A.E. Narivskiy // Phisico-himicheskaya mehanica materialov. – 2007. - №1. – P.110-106. (Rus.)
3. Kachanov V.A. Research of inclination 12X18H10T became to point-ulcerous and crack corrosion in neutral environments as it applies to demountable of type heat exchangers /V.A. Kachanov, D. G. Nikitin // Report about NIR: Kharkov : UkrNIHimmash, 1985. – 77 p. (Rus.)
4. Melehov R.K. The use of ferrit-austenit steels for making of steelworks / R.K. Melehov, G.M. Krucin, A.A. Taburenko // Problemi tribologii. – 2003. - №3. – P.3-10. (Rus.)
5. Narivskiy A.E. Criteria of estimation of pitting resistance of non-rusting steels AISI 304, 08X18H10 which use for the production of type heat exchangers / A.E. Narivskiy, S.B. Belikov // Phisico-himicheskaya mehanica materialov. – 2007. - №6. – P.172-177. (Rus.)
6. Narivskiy A.E. Determination of pitting resistance steel AISI 304 became in chloride-containing environments which are in work of type heat exchangers / A.E. Narivskiy, S.B. Belikov // Phisico-

himicheskaya mehanika materialov. – 2006. - №6. – P.136-140. (Rus.)

7. Narivskiy A.E. Corroding and electrochemical conduct of constructions materials for type heat exchangers in model circulating waters: dis. kand. techn. nauk: 05.17.14 Narivskiy Alexei Eduardovich // Lvov, 2009. – 209 p (Rus.)

8. Rozenpheld I.L. Corrosion and protection of metals / I.L. Rozenpheld. – M. : Metallurgiya, 1970. – 448 p (Rus.)

9. Gumpel P. Influence of silicon and nitrogen on properties of some austenitic steel / P.Gumpel // Stainless Steels. – 1988. – P.284-290.

10. Magon C.J. Mechanisms in intergranular fracture in alloy steels / C.J. Magon // Mater Charact. – 1991. - № 4. – P.269-287.

Рецензент: Л.С. Малинов
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 28.11.2011

УДК 669.017.07

©Ткаченко И.Ф.¹, Ткаченко К.И.²

ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ УРОВЕНЬ ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ АДСОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В Fe-Me РАСТВОРАХ

На основе общих положений адсорбционной теории Дж. Гиббса, в рамках термодинамической модели твердых растворов предложена методика расчетного определения адсорбционной активности растворенных элементов в двойных твердых растворах на основе железа. Выполнены расчеты параметра зернограничной активности A_d в рядах исследованных элементов: Si, Mn, Cr, Al, V, Ti, Mg, Mo, Nb и Ca. Расчетные данные подтверждают высокую поверхностную активность хорошо известных элементов, таких как Ca, Mg, Nb и др.

Ключевые слова: зернограничная адсорбционная активность, электронный газ, размер зерна.

Ткаченко И.Ф., Ткаченко К.И. Факторы, що визначають рівень зернограничної адсорбційної активності легуючих елементів в Fe-Me розчинах. На основі загальних положень адсорбційної теорії Дж. Гіббса, в рамках термодинамічної моделі твердих розчинів запропонована методика розрахункового визначення адсорбційної активності розчинених елементів в подвійних твердих розчинах на основі заліза. Виконано розрахунки параметра зернограничної активності A_d в рядах досліджених елементів: Si, Mn, Cr, Al, V, Ti, Mg, Mo, Nb та Ca. Розрахункові дані підтверджують високу поверхневу активність добре відомих елементів, таких як Ca, Mg, Nb і ін.

Ключові слова: зерногранична адсорбційна активність, електронний газ, розмір зерна.

I.F. Tkachenko, K.I. Tkachenko. Factors, determining grain boundary adsorption level l for alloying elements in Fe-Me Solutions. Based on the general provisions of the adsorption theory, J. Gibbs, in the thermo-dynamic model of solid solutions, the technique of calculation a method for the determination of the calculated adsorption activity of dissolved elements in binary solid solutions based on iron was proposed. Calculations of the grain-boundary parameter activity A_d in the ranks of the investigated

¹ д-р техн. наук, профессор, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

² канд. техн. наук, ст. преподават, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь