

УДК 669.15:537.621.4:620.193.4

ЗАЛЕЖНІСТЬ КОРОЗІЙНОЇ ПОВЕДІНКИ АУСТЕНІТНИХ ХРОМО-НІКЕЛЕВИХ СТАЛЕЙ ВІД ПАРАМАГНЕТНОГО СТАНУ АУСТЕНІТУ

Г. В. СНИЖНОЙ

Запорізький національний технічний університет

Експериментально встановлено, що корозійна тривкість хромонікелевих сталей аустенітного класу залежить від парамагнетного стану аустеніту: що більша питома магнетна сприйнятливність χ_0 аустеніту, то вища корозійна тривкість (менша швидкість корозії K), і навпаки. Низький вміст P_α δ -фериту (0,005...0,5%) побічно впливає (P_α залежить від χ_0 , а між K і χ_0 експериментально встановлена кореляція) на корозію: зі збільшенням P_α поліпшується корозійна тривкість. Запропоновано за параметрами χ_0 і P_α прогнозувати інтенсивність корозії.

Ключові слова: аустеніт, δ -ферит, корозія, магнетна сприйнятливність.

Незважаючи на численні дослідження процесів корозії різних матеріалів [1–6], проблеми, які виникають, вимагають всебічного вивчення механізмів корозійної поведінки для забезпечення надійної і безпечної експлуатації сучасних конструкційних матеріалів, які використовуються під час будівництва трубопроводів різного призначення.

Слід зазначити, що навіть в одній марці сталі δ -ферит розподіляється не рівномірно, а залежно від координати, наприклад для сталі 08X18H10T – за шириною листа перпендикулярно вальцюванню кількість δ -фериту змінювалась від 0,01 до 0,4% [6]. Хромонікелеві аустенітні сталі містять мало δ -фериту і локально по-різному взаємодіють з агресивним середовищем. Низький вміст δ -фериту по суті не може істотно впливати на корозійну поведінку сталей аустенітного класу [6]. Можна припустити, що на корозію впливає попередньо сформований атомно-магнетний стан аустенітної матриці, який визначають сумою магнетних моментів атомів, що припадають на одиницю маси (питома намагненість) і описують зовнішнім параметром – питомою магнетною сприйнятливністю χ_0 аустеніту.

Мета роботи – дослідити залежність корозійної тривкості (ГОСТ 9.908-85) аустенітних хромонікелевих сталей AISI 304, 08X18H10 і AISI 321, 08X18H10T від парамагнетного стану аустенітної матриці (параметр χ_0) і оцінити вплив низького вмісту δ -фериту на корозійну поведінку цих сталей.

Експериментальні дослідження та їх обговорення. Для дослідження обрали дві групи матеріалів: AISI 304, 08X18H10 і AISI 321, 08X18H10T, хімічний склад яких наведено в табл. 1.

Зразки виготовляли з листових поставок п'яти промислових плавок корозійнотривких сталей AISI 304 та AISI 321 і, для порівняння, відповідно сталей 08X18H10 і 08X18H10T (аналоги). Товщина листа сталей 1 mm.

Через те, що δ -ферит нерівномірно розподілений за шириною холодновальцюваного листа [6] та для подальшого усереднення отриманих результатів з різних місць кожної плавки вирізали 7–10 зразків у вигляді паралелепіпедів розміром $\sim 7 \times 3 \times 1$ mm³. Поверхня шліфувалася з подальшим електрополіруванням.

Контактна особа: Г. В. СНИЖНОЙ, e-mail: snow@zntu.edu.ua

Потім визначали вміст δ -фериту різних зразків і питому магнетну сприйнятливість χ_0 аустеніту кожної плавки за відомою методикою [7, 8]. Обчислювали середній вміст δ -фериту P_α в кожній плавці. Отримані результати (P_α та χ_0) і корозійні втрати K у хлоридовмісному розчині (ГОСТ 9.912-89) [9] наведено в табл. 2.

Таблиця 1. Хімічний склад досліджуваних сталей, mass.%

Сталь	№ плавки	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Ti	N
AISI 304	1	0,071	1,23	0,22	0,001	0,027	17,96	9,34	–	0,048
	2	0,067	1,74	0,50	0,001	0,028	18,22	8,09	–	0,046
	3	0,075	1,65	0,43	0,004	0,024	18,25	8,09	–	0,055
	4	0,050	1,70	0,41	0,002	0,028	18,30	8,10	–	0,044
	5	0,030	1,81	0,39	0,001	0,034	18,10	8,20	–	0,039
08X18H10	6	0,060	1,34	0,32	0,006	0,035	17,44	9,77	0,03	–
AISI 321	1	0,035	1,66	0,54	0,001	0,026	17,10	9,10	0,32	0,012
	2	0,060	1,59	0,66	0,002	0,027	16,43	9,14	0,34	0,011
	3	0,064	1,22	0,52	0,001	0,026	17,43	9,70	0,41	0,012
	4	0,030	1,62	0,41	0,002	0,028	17,41	9,24	0,31	0,013
	5	0,040	1,70	0,49	0,001	0,026	17,70	9,10	0,35	0,013
08X18H10T	6	0,070	1,70	0,49	0,007	0,027	17,97	10,46	0,46	–

Таблиця 2. Значення P_α (усереднені), χ_0 аустеніту та швидкості корозії K [9] кожної досліджуваної плавки сталей AISI 304, 08X18H10 і AISI 321, 08X18H10T

Сталь	№ плавки	P_α , %	χ_0 , 10^{-8} m ³ /kg	K , g/(m ² ·h)
AISI 304	1	0,0335	2,27	47,65
	2	0,0448	2,25	57,76
	3	0,0138	2,23	86,64
	4	0,113	2,31	43,37
	5	0,0329	2,24	67,87
08X18H10	6	0,0054	2,23	98,19
AISI 321	1	0,0453	2,55	113,0
	2	0,160	2,56	98,6
	3	0,292	2,59	89,9
	4	0,176	2,68	76,8
	5	0,036	2,54	126,1
08X18H10T	6	0,0142	2,52	165,2

Аналіз експериментальних гіперболічних залежностей швидкості корозії K від питомої магнетної сприйнятливості χ_0 аустеніту сталей AISI 304, 08X18H10 і AISI 321, 08X18H10T (рис. 1а, б) показує: що більша χ_0 , то вища корозійна тривкість (менша швидкість корозії K) сталі, і навпаки. Оскільки χ_0 визначає атомно-магнетну структуру аустеніту, то можна припустити, що корозійна поведінка аустенітних хромонікелевих сталей залежить від атомно-магнетного (парамагнетного) стану аустеніту, попередньо сформованого ще до взаємодії з хлоридовмісним середовищем.

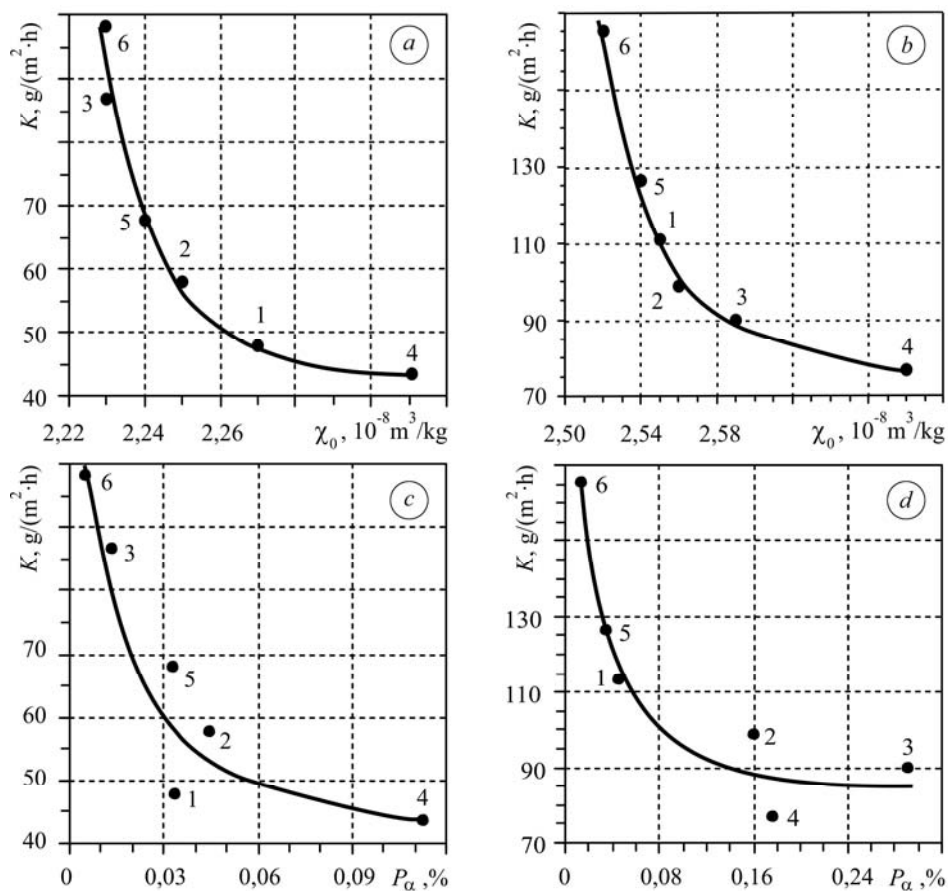


Рис. 1. Залежність швидкості корозії K від питомої магнетної сприйнятливості χ_0 аустеніту (a, b) та вмісту P_α δ -фериту (c, d) досліджуваних сталей AISI 304 (№ плавки 1–5) і 08X18H10 (№ плавки 6) (a, c) та AISI 321 (№ плавки 1–5) і 08X18H10Т (№ плавки 6) (b, d).

Fig. 1. Dependence of corrosion rate K on specific magnetic susceptibility χ_0 of austenite (a, b) and P_α δ -ferrite content (c, d) of investigated steels AISI 304 (melting № 1–5) and 08X18H10 (melting № 6) (a, c); and also AISI 321 (melting № 1–5) and 08X18H10T (melting № 6) (b, d).

Щоб з'ясувати природу корозії і причини відмінностей питомих магнетних сприйнятливостей зразків, виконали [1] електронно-зондовий аналіз двох локальних областей: без корозії і з корозією сталі 12X18H10Т для вивчення розподілу хімічних елементів. За результатами мікроаналізу в околі корозійних виразок хімічний склад основних елементів виявився таким (mass.%): Fe – 72,4; Cr – 15,2; Ni – 10,8; Ti – 1,1, що практично відповідає складу сталі 12X18H10Т, за винятком тенденції до зниження концентрації хрому. Однак, як показали автори, хімічний склад сталі докорінно змінився в самій виразці, де локально разом з підвищенням концентрації вуглецю істотно зростає концентрація хрому. Це означає, що надлишковий вміст вуглецю спричинює утворення карбідів хрому і збіднення навколишнього аустеніту хромом з концентрацією нижче 12%, за якої вже не забезпечується корозійна тривкість сталі [10].

Рівень концентраційних флуктуацій хімічних елементів від межі вглиб тіла зерна аустенізованої сталі 12X18H10Т зменшується: по нікелю – в ~1,5 рази від середнього вмісту в сталі, по хрому – на 20% від середнього вмісту, по сірці і фосфору – в десятки разів [11]. Тому слід очікувати, що в промислових аустенітних хромонікелевих сталях корозія є локальною і залежить від атомно-магнетної

(парамагнетної) структури аустеніту, вміст якого в досліджуваних сталях ~99,5% (δ-фериту не більше 0,5%).

Вплив α-фази (δ-ферит, α'-мартенсит деформації) на корозію неоднозначний: так в праці [12] стверджують, що корозія в сталі 10X18H9T прискорюється за появи α'-фази, в праці [4] – зі збільшенням кількості δ-фериту в сталі X18H10T зростає опір корозії. Це може бути причиною різних значень χ_0 аустеніту.

За вмісту 0,06...0,08% δ-фериту в аустенітній парамагнетній матриці магнетні моменти δ-фериту і аустеніту рівні. Тому для точнішого визначення кількості δ-фериту у зразку магнетометричним методом враховувалася намагненість аустенітної матриці, тобто обчислювався магнетний момент аустеніту [7].

На рис. 1с, d показано кореляційну залежність швидкості корозії K від вмісту P_α δ-фериту в сталях AISI 304 і AISI 321. Як бачимо, δ-ферит впливає на корозію, однак дія такої кількості P_α δ-фериту (0,005...0,12% у сталі AISI 304, 08X18H10 і 0,01...0,3% у сталі AISI 321, 08X18H10T) є сумнівна через малу (порівняно з аустенітом) поверхню дотику з агресивним середовищем.

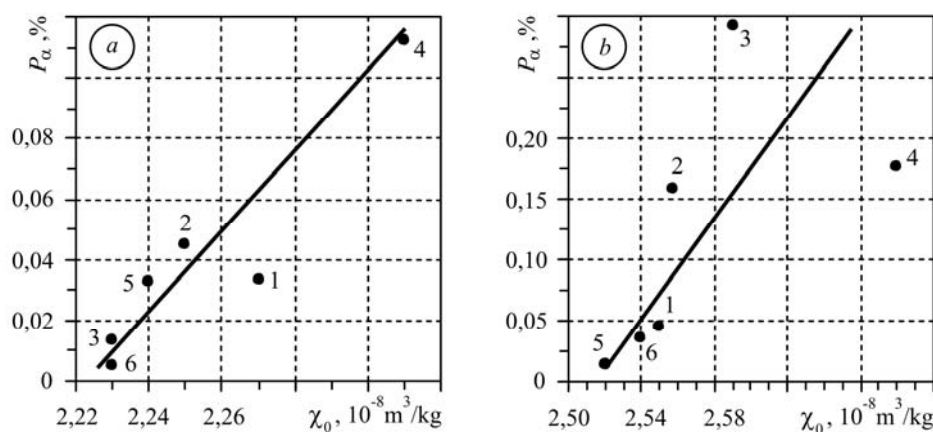


Рис. 2. Залежність кількості P_α δ-фериту від питомої магнетної сприйнятливості χ_0 аустеніту досліджуваних сталей AISI 304 (№ плавки 1–5) і 08X18H10 (№ плавки 6) (а) та AISI 321 (№ плавки 1–5) і 08X18H10Т (№ плавки 6) (b).

Fig. 2. Dependence of P_α δ-ferrite content on the specific magnetic susceptibility χ_0 of austenite of the investigated steels AISI 304 (melting № 1–5) and 08X18H10 (melting № 6) (a); and also AISI 321 (melting № 1–5) and 08X18H10T (melting № 6) (b).

Для подальшого з'ясування ролі δ-фериту на корозійний процес побудуємо експериментальні залежності P_α від χ_0 (рис. 2). Як бачимо, кількість δ-фериту корелює з питомою магнетною сприйнятливістю χ_0 аустеніту, а значить і з атомно-магнетним (парамагнетним) станом аустеніту. У досліджуваних сталях кількість δ-фериту перебуває в термодинамічній рівновазі з парамагнетним станом аустеніту, найменше порушення якого призводить до зміни кількості δ-фериту в аустенітній матриці. І звідси виникає непряма залежність швидкості корозії K від вмісту P_α δ-фериту, який, в свою чергу, залежить від атомно-магнетного (парамагнетного) стану аустеніту, тобто від параметра χ_0 . Тому можна припустити, що низький вміст δ-фериту побічно впливає на корозію, тобто є мірою (індикатором) швидкості корозії K .

ВИСНОВКИ

Експериментально встановлено, що корозійна тривкість аустенітних хромо-нікелевих сталей залежить від атомно-магнетного стану аустеніту – парамагнетика, який визначається питомою магнетною сприйнятливістю χ_0 : що більша χ_0 , то

більша корозійна тривкість (менша швидкість корозії K), і навпаки. Запропоновано прогнозувати корозію за питомою магнетною сприйнятливістю аустеніту.

Припускаємо, що низький вміст P_α δ -фериту (0,005...0,5%) побічно впливає на корозію, оскільки P_α залежить від χ_0 (зі збільшенням χ_0 зростає P_α), а K залежить від χ_0 (з підвищенням χ_0 зменшується K). Показано, що зі збільшенням P_α зменшується швидкість K корозії (і навпаки), тобто низький вміст δ -фериту також може бути мірою (індикатором) корозійного процесу в аустенітних хромонікелевих сталях.

РЕЗЮМЕ. Экспериментально установлено, что коррозионная стойкость хромоникелевых сталей аустенитного класса зависит от парамагнитного состояния аустенита: чем больше удельная магнитная восприимчивость χ_0 аустенита, тем больше коррозионная стойкость (меньшая скорость коррозии K), и наоборот. Низкое содержание P_α δ -феррита (0,005...0,5%) косвенно влияет (P_α зависит от χ_0 , а между K и χ_0 экспериментально установлена корреляция) на коррозию: с увеличением P_α улучшается коррозионная стойкость. Предложено по параметрам χ_0 и P_α прогнозировать интенсивность коррозии.

SUMMARY. It was experimentally determined that corrosion resistance of chromium-nickel austenitic steels depends on the paramagnetic state of austenite. With increasing specific magnetic susceptibility χ_0 , the corrosion resistance increased (corrosion rate K decreases) and vice versa. The presence of the low content of P_α δ -ferrite (0.005...0.5%) indirectly affects (P_α depends on χ_0 , and a good correlation between K and χ_0 was experimentally established) the corrosion process. With increasing P_α the corrosion resistance increases. It is proposed to use parameters χ_0 and P_α for prediction of the corrosion intensity.

1. *Применение магнитных методов для исследования эволюции структуры в аустенитных нержавеющей сталях после длительной эксплуатации энергоблоков на АЭС / В. М. Ажажа, В. А. Десненко, Л. С. Ожигов и др. // Вопросы атомной науки и техники. – 2009. – № 4 (94). – С. 241–246.*
2. *Реформатская И. И. Влияние структурообразующих факторов на коррозионно-электрохимическое поведение железа и нержавеющей сталей // Рос. хим. журн. – 2008. – ЛП, № 5. – С. 16–24.*
3. *Вахрушева В. С., Дергач Т. А., Сухомлин Г. Д. О современных требованиях к коррозионной стойкости труб из особо низкоуглеродистых нержавеющей сталей для атомной энергетики // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – № 2 (92). – С. 73–77.*
4. *Яровчук А. В. Влияние мартенсита деформации на стойкость к питтинговой коррозии нержавеющей стали 12X18H10T // Ползуновский альманах. – 2007. – № 1–2. – С. 190–196.*
5. *Коррозия нержавеющей сталей в условиях, имитирующих теплоноситель первого контура реакторов ВВЕР-1000. Коррозионное поведение смешанных загрузок топлива / В. С. Красноруцкий, И. А. Петельгузов, В. М. Грицина и др. // Вопросы атомной науки и техники. – 2011. – № 2 (97). – С. 80–87.*
6. *Снежной Г. В., Мищенко В. Г., Снежной В. Л. Прогнозирование локальной коррозионной стойкости по содержанию α -фазы в хромоникелевых сталях аустенитного класса // Сб. науч. тр. “Стародубовские чтения 2012”. – Днепропетровск: ПГАСА, 2012. – С. 409–416.*
7. *Снежной Г. В., Мищенко В. Г., Снежной В. Л. Интегральный физический метод идентификации α -фазы в аустенитных хромоникелевых сталях // Литье и металлургия. – 2009. – № 3 (52). – С. 241–244.*
8. *Снежной Г. В. Контроль количества δ -феррита в сталях типа 18-10 методом определения парапроцессной магнитной восприимчивости // Авиационно-космическая техника и технология. – 2011. – № 10/87. – С. 22–25.*
9. *Нарівський О. Е. Корозійно-електрохімічна поведінка конструкційних матеріалів для пластинчатих теплообмінників у модельних оборотних водах: дис. ... канд. тех. наук. – Львів, 2009. – 209 с.*
10. *Гуляев А. П. Металловедение. – М.: Металлургия, 1977. – 647 с.*
11. *Ермаков Б. С., Маликов С. О., Солнцев Ю. П. Роль остаточных сварочных деформаций в снижении работоспособности трубопроводов, эксплуатируемых в условиях низких температур // Известия СПбГУНиПТ. – 2007. – № 1. – С. 28–33.*
12. *Алькозин П. А., Герасимов В. В. Коррозия конструкционных материалов ядерных и тепловых энергетических установок. – М.: Высш. шк., 1963. – 374 с.*

Одержано 26.09.2012