



# СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ХРОМОНИКЕЛЕВОГО НАПЛАВЛЕННОГО МЕТАЛЛА В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

П. П. ЛАЗЕБНОВ, канд. техн. наук (Запорож. гос. техн. ун-т)

Приведены результаты сравнительных коррозионных испытаний хромоникелевого наплавленного металла в щелочных растворах. Выполнены корреляционный и регрессионный анализы, позволяющие исследовать связь между входными ( $\delta$ -феррит в сварных швах) и выходными (скорость коррозии металла) параметрами.

*Ключевые слова:* регрессионный и корреляционный анализы, наплавленный металл, скорость коррозии, гидроксид натрия, варочный щелок, корреляция

Оборудование химической промышленности подвержено процессам коррозии. В одних случаях эти процессы приводят к равномерному разрушению сталей и сплавов, в других — к коррозионному растрескиванию и иным видам коррозии конструкций, которые эксплуатируются в контакте с агрессивными средами. Так, в 1980 г. на целлюлозно-бумажном комбинате «Мак-Миллан Блодел» (США) взорвался варочный котел «Камюр» производительностью 1100 т/сут вследствие коррозионного разрушения стыкового сварного соединения верхней конической части с цилиндром сосуда [1]. После трехлетнего обследования работы котлов непрерывной варки сульфат-целлюлозных заводов США на международном конгрессе в Торонто (Канада) были обобщены полученные результаты [2, 3] и сделаны следующие выводы.

Из 107 аппаратов более чем у 40 в пропиточной зоне, расположенной в металле корпусов в сварных соединениях, были обнаружены трещины. Они имели место преимущественно в сварных соединениях сосудов, изготовленных из углеродистых и би-

металлических сталей, а также плакированных сплавом Инконель.

Появление трещин наблюдается в конструкциях, прошедших термическую обработку и без нее. Котлы с полной обработкой менее склонны к коррозионному растрескиванию, чем аппараты с локальной «нормализацией» сварных соединений.

У всех котлов коррозионные процессы провоцирует основной компонент варочного щелока — NaOH.

Промышленные растворы, в которых ведется варка сульфатной целлюлозы, являются сложными системами. В табл. 1 приведена характеристика используемых щелоков.

При конструктивном оснащении технологических комплексов целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) многие десятилетия успешно применяли хромоникелевые стали (варочные котлы фирм «Камюр», «Пандия», КМВ, пропарочные баши и т. д.). Исходя из технико-экономических задач сосуда изготавливают из биметаллического листового проката. Биметалл имеет основной слой (котельные стали типа 17Mn4 и аналоги сталей 20К, 22К), плакированный коррозионностойкими сталями типов 10X18H10T, 08X17H15M2T. Анализ состояния парка котлов показал, что в результате дли-

Таблица 1. Состав белых щелоков

Сульфатные заводы	Концентрация веществ в растворе С, г/л						
	NaOH	Na <sub>2</sub> S	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
СНГ	75,0...90,0	11,0...35,0	10,0...11,0	0,9...2,8	0,2	2,0...5,0	0,20
Канада [4]	≤ 95,2	39,2	26,6	6,5	6,5	5,2	0,99

Таблица 2. Однофакторное влияние анионов белого сульфатного щелока на скорость коррозии К стали 10X18H10T [5]

NaCl		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	
С, г/л	К, мм/год	С, г/л	К, мм/год	С, г/л	К, мм/год	С, г/л	К, мм/год
—	0,063	2,7	0,064	2,0	0,067	0,1	0,065
0,2	0,084	4,0	0,046	3,0	0,069	0,5	0,066
0,5	0,122	5,0	0,045	4,0	0,068	1,0	0,066
1,0	0,176	6,0	0,043	5,0	0,067	2,0	0,068
1,5	0,192	7,0	0,040	7,0	0,232	3,0	0,069
2,0	0,209	8,0	0,039	8,0	0,235	4,0	0,070

Примечание. Образцы испытывали при температуре 100 °С в модельном растворе щелока, г/л: NaOH — 86,40; Na<sub>2</sub>S — 30,40; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 2,70; Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 2,00; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — 1,00; Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> — 0,09.



Таблица 3. Коррозионная стойкость хромоникелевого наплавленного металла

Номер образца	Марка сварочного электрода	Тип наплавленного металла	Массовое содержание $\delta$ -феррита, %	Скорость коррозии при испытаниях, г/(м <sup>2</sup> ·ч), +	
				натурных $K_1$	лабораторных $K_2$
			$x$	$y_1$	$y_2$
1-3	ОЗЛ-8	07X20H9	6,9; 7,0; 7,2	0,0209; 0,0212; 0,0220	0,0589; 0,0611; 0,0623
4-6	ЦЛ-11	08X20H10Г2	6,2; 6,4; 6,4	0,0106; 0,0108; 0,0113	0,0544; 0,0560; 0,0570
7-9	ЗИО-3	07X19H10Г2Б	5,8; 6,0; 6,1	0,0170; 0,0173; 0,0182	0,0485; 0,0492; 0,0499
10-12	НИАТ-1	08X19H11M2Г2	5,7; 5,8; 6,0	0,0124; 0,0128; 0,0135	0,0836; 0,0864; 0,0884
13-15	НЖ-13	08X19H10M2Б	5,3; 5,4; 5,6	0,0112; 0,0119; 0,0124	0,0800; 0,0814; 0,0824
16-18	ЭА-400/10у	07X19H11M3Г2Ф	4,8; 5,0; 5,1	0,0115; 0,0119; 0,0123	0,0642; 0,0669; 0,0681
19-21	ОЗЛ-6	10X25H13Г2	3,9; 4,0; 4,2	0,0092; 0,0094; 0,0096	0,0549; 0,0575; 0,0589
22-24	ЭА-395/9	11X15H25M6Г2	—	0,0050; 0,0051; 0,0055	0,0110; 0,0115; 0,0120
25-27	ЭА-981/15	09X15H25M6Г2Ф	—	0,0052; 0,0057; 0,0059	0,0117; 0,0125; 0,0129
28-30	Опытный	09X20H10 (0,01 % Y)	2,9; 3,0; 3,1	0,0096; 0,0103; 0,0107	0,0357; 0,0347; 0,0332
31-33	»	07X20H10 (0,02 % Y)	1,5; 1,6; 1,7	0,0052; 0,0053; 0,0057	0,0133; 0,0135; 0,0146
34-35	»	08X20H10 (0,027 % Y)	1,8; 1,9; 2,3	0,0067; 0,0073; 0,0076	0,0236; 0,0243; 0,0246
36-38	ОКР.6 (Швеция)	06X19H9M3	2,8; 2,9; 3,3	0,0108; 0,0111; 0,0117	0,0552; 0,0566; 0,0592
39-42	832MVR (Швеция)	04X21H10Г2	1,9; 1,9; 2,2	0,0092; 0,0098; 0,0101	0,0517; 0,0520; 0,0542

Примечания. 1. Натурные испытания котла «Камюр» проводили при 120...170 °С и давлении 1,2 МПа в варочном щелоке в течение 15100 ч. 2. Лабораторные испытания автоклава проводили при 130 °С и давлении 0,2 МПа в 30%-ном растворе NaOH в течение 240 ч.

тельной эксплуатации защитный слой аппаратов претерпел значительное коррозионное воздействие.

Большую роль в борьбе с коррозией играет изучение коррозионноактивных и ингибирующих ингредиентов сульфатного щелока. Установлено, что карбонат- и силикат-ионы оказывают ингибирующее, а хлорид, сульфит- и сульфат-ионы активизирующее воздействие на процессы коррозии. Как следует из работы [5], хлорид натрия NaCl и тиосульфат натрия Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способствуют зарождению питтинговой коррозии в нержавеющей сталях, сульфат натрия Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> заметно ее тормозит, а сульфит натрия Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> является нейтральным (табл. 2).

Коррозионное воздействие сульфатного щелока на стали 10X18H10T и 10X17H13M2T возрастает с повышением температуры (достигая максимума при 130..160 °С), в зависимости от концентрации активной щелочи и уменьшается в результате разбавления черным щелоком (согласно технологическим регламентам сульфат-целлюлозных заводов).

При изучении стойкости хромоникелевых металлов различных систем легирования против общей коррозии в гидроксиде натрия и промышленном белом щелоке (NaOH — 35...60; Na<sub>2</sub>S — 15; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — 11; Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 0,2 г/л) котла «Камюр» на Архангельском целлюлозно-бумажном комбинате прослеживается идентичная закономерность скорости коррозии от температуры, отличающаяся лишь количественными показателями. С целью подтверждения правомерности использования NaOH для ускорения испытаний растворов при разработке сварочных материалов, применяемых в щелочных средах ЦБП проведена статистическая обработка данных коррозионной стойкости образцов в лабораторных и натуральных условиях (табл. 3). Методы корреляционного и регрессионного анализов позволяют исследовать связь между входными и выходными параметрами. Зачастую характеристиками тесноты связи между двумя случайными ве-

личинами является коэффициент корреляции  $r_{yx}$  (в случае линейной связи) [6, 7]. При достаточной близости распределения исследуемых переменных  $x, y$  к нормальному закону  $r_{yx}$  является характеристикой степени тесноты взаимосвязи. Данной ситуации присуща линейная связь (вероятность построения в корреляционном поле гипотетической линии регрессии).

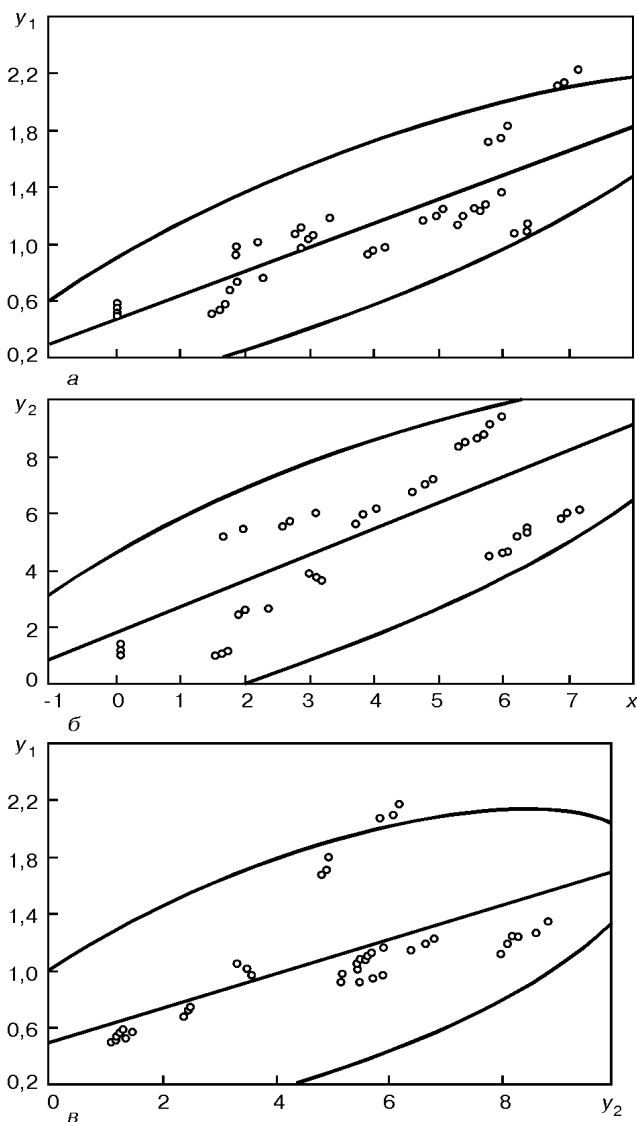
Был выполнен регрессионный анализ серии экспериментов (табл. 3) при входном параметре  $x$  (массовая доля  $\delta$ -феррита, %) и выходных параметрах  $y_1, y_2$  (скорость коррозии при натуральных  $K_1$  и лабораторных  $K_2$  испытаниях). На основе данных таблицы произведена статистическая обработка результатов. Предварительно была выполнена графическая парная корреляция двух случаев  $y_1:x$  и  $y_2:x$ , позволившая установить наличие корреляционных связей между  $y_1, y_2$  и  $x$ , а также ее форму. Согласно данным табл. 3, по координатам  $y_1:x$  и  $y_2:x$  строятся точки, совокупность которых образует корреляционное поле (рисунок, а, б). На основании этого высказана гипотеза о том, что между исследуемыми параметрами существует линейная связь, а значит, линии регрессии прямые.

Исходные данные для регрессионного анализа приведены ниже (суммирование по результатам 42 опытов):

$$\sum x = 155,0; \sum y_1 = 47,83; \sum y_2 = 204,44; \sum xy_1 = 211,20; \sum x^2 = 784,50; \sum y_1^2 = 64,58; \sum xy_2 = 933,70; \sum y_2^2 = 1225,50.$$

С помощью этих данных определяются коэффициенты корреляции между параметрами  $y_1:x$  и  $y_2:x$  по формулам [7]

$$r_1 = \frac{n \sum xy_1 - \sum x \sum y_1}{\sqrt{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \sqrt{n \sum y_1^2 - (\sum y_1)^2}} = 0,84; \quad (1)$$



Регрессионный и корреляционный анализы результатов экспериментов: *a* – натурные испытания образцов наплавленного металла в варочном щелоче и гидроксиде натрия ( $y_1 = 0,165x + 0,462$ ); *б* – то же лабораторные ( $y_2 = 0,852x + 1,617$ ); *в* – корреляционная зависимость  $y_1 = f(y_2)$  ( $y_1 = 0,119y_2 + 0,509$ )

$$r_2 = \frac{n \sum xy_2 - \sum x \sum y_2}{\sqrt{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \sqrt{n \sum y_2^2 - (\sum y_2)^2}} = 0,79. \quad (2)$$

Значения  $r_1$  и  $r_2$  находятся в интервале  $0,7 \leq r \leq 0,9$ , что характеризует условие сильной взаимосвязи между двумя случайными параметрами. Зависимость  $y_1 = f(x)$  представлена уравнением

$$y_1 = a_1 x + b_1, \quad (3)$$

коэффициент которого определялся методом наименьших квадратов [7]. Подставив численные значения переменных из данных для регрессионного анализа, получим систему нормальных уравнений. После ее решения найдем коэффициенты  $a_1$  и  $b_1$ :

$$\begin{cases} (\sum x) a_1 + n b_1 = \sum y_1, & a_1 = 0,165; \\ (\sum x^2) a_1 + (\sum x) b_1 = \sum xy_1, & b_1 = 0,462 \end{cases} \quad (4)$$

Уравнение линии регрессии (3) примет вид

Таблица 4. Результаты корреляционного и регрессионного анализов параметров  $y_1:x$ ;  $y_2:x$ ;  $y_1:y_2$ \*

Показатель	Численное значение		
	$x$	$y_1$	$y_2$
Доверительная вероятность $P$	0,95	0,95	0,95
Коэффициент корреляции:			
$r_1$	–	0,84	–
$r_2$	–	–	0,79
Интервал для сильной связи:			
табличный		[0,7; 0,9]	
расчетный		[0,79; 0,84]	
Математическое ожидание $M$ (среднеарифметическое)	3,66	1,07	4,73
Граница интервала:			
нижняя ( $-0,95$ )	2,95	0,94	3,99
верхняя ( $+0,95$ )	4,37	1,21	5,48
Значение параметра на границе доверительного интервала:			
максимальное	7,20	2,20	8,84
минимальное	0	0,50	1,10
Размах	7,20	1,70	7,74
Дисперсия $S$	5,21	0,20	5,74
Стандартное отклонение $\sigma_{y/x}$ (среднеквадратичное)	2,28	0,44	2,40
Уравнения регрессии:			
$y_1 = f(x)$		$y_1 = 0,165x + 0,462$	
$y_2 = f(x)$		$y_2 = 0,852x + 1,617$	
$y_1 = f(y_2)$		$y_1 = 0,119y_2 + 0,509$	
Доверительные зоны линейной регрессии $\Delta_{y/x}$		$y_1 = 0,165x + 0,462 \pm \Delta_{y/x}$	
		$y_2 = 0,852x + 1,617 \pm \Delta_{y/x}$	
		$y_1 = 0,119y_2 + 0,509 \pm \Delta_{y/x}$	

\*Количество опытов (выборка) составляло 42.

$$y_1 = 0,165x + 0,462. \quad (5)$$

Аналогично вычисляем коэффициент линии регрессии  $y_2 = f(x)$ :

$$y_2 = a_2 x + b_2; \quad (6)$$

$$\begin{cases} (\sum x) a_2 + n b_2 = \sum y_2, & a_2 = 0,852; \\ (\sum x^2) a_2 + (\sum x) b_2 = \sum xy_2, & b_2 = 1,617. \end{cases} \quad (7)$$

Уравнение (6) примет вид

$$y_2 = 0,852x + 1,617. \quad (8)$$

В соответствии с (5) и (8) строятся расчетные линии регрессии (рисунок, *a*, *б*). Решив эти уравнения, находим корреляционную зависимость функции  $y_1 = f(y_2)$ :

$$\begin{cases} y_1 = 0,165x + 0,462, \\ y_2 = 0,852x + 1,617; \\ y_1 = 0,119y_2 + 0,509 \end{cases} \quad (9)$$

Расчетная линия регрессии показана на рисунке, *в*. Из графиков следует, что параметры  $y_1$  и  $y_2$  (результаты соответственно натуральных и лабораторных испытаний) взаимно коррелируются.

С целью определения доверительной зоны линейной регрессии используем формулу из [8]

$$\Delta_{y/x} = t \sigma_{y/x}, \quad (10)$$

где  $\Delta_{y/x}$  – линейное отклонение экспериментальной точки  $\tilde{y}_i$  от соответствующей точки  $y_i$  на линии регрессии



рессии;  $t$  — номинальное отклонение;

$\sigma_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \tilde{y})^2}{n - 2}}$  — стандартное отклонение.

Обработка результатов экспериментов (см. табл. 3) согласно изложенной методике реализована на ЭВМ с помощью специальных программ. Из приведенных графиков, построенных на основании уравнений (5), (8) и (9), вытекает взаимная корреляция параметров  $y_1$  и  $y_2$ . Доверительные зоны отражают границы — эллипсы корреляционных полей. Основные описательные статистики приведены в табл. 4.

Изложенные результаты позволяют утверждать, что комплекс экспериментов с использованием растворов NaOH может быть определяющим и для промышленных щелоков. Этот фактор подчеркивает правомерность применения гидроксида натрия в качестве модельной среды при исследовании коррозии

The paper gives the results of comparative corrosion testing of chromium-nickel deposited metal in alkali solutions. Correlation and regression analyses have been performed, that allow studying the connection between the input ( $\delta$ -ferrite in welds) and output (metal corrosion rate) parameters.

сварочных материалов, работающих в щелочных средах, применяемых в ЦБП.

1. *Смит К.* Взрыв варочного котла непрерывного действия // Pulp and Paper. — 1981. — № 10. — P. 66–69.
2. *Singbeil D., Garner A.* Stress corrosion cracking of Kraft continuous digesters // Intern. Congr. met. corros. (Toronto, June 3–7, 1984). — Ottawa, 1984. — 1. — P. 437–443.
3. *Chakrapani D. G., Czyzewski.* Pulp digester cracking afflicts a variety of alloys // Ibid. — 2.1.
4. *Mueller D. A.* Corrosion studies of garbon steel in alkaline pulping liguors by potentialtime an polarization — gurvo retds // TAPPI. — 1967. — 40, № 3. — P. 139–140.
5. *Школьников Е. В., Анальева Г. Ф., Смирнов В. Д.* Как снизить коррозию варочных котлов // Бум. пром-сть. — 1988. — № 12. — С. 32–34.
6. *Колемаев В. А., Староверов О. В., Турундаевский В. Б.* Теория вероятностей и математическая статистика. — М.: Высш. шк., 1997. — 400 с.
7. *Румшинский Л. З.* Математическая обработка результатов экспериментов. — М.: Наука, 1971. — 192 с.
8. *Лакш Г. Ф.* Биометрия. — М.: Высш. шк., 1983. — 343 с.

Поступила в редакцию 27.11.2000