

УДК 537.622.3:620.193.4:669.15

МАГНЕТОМЕТРИЧНА ОЦІНКА ВПЛИВУ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА КОРОЗІЮ АУСТЕНІТНИХ СПЛАВІВ Fe–Cr–Ni

Г. В. СНИЖНОЙ¹, В. Л. СНИЖНОЙ²

¹ Національний університет "Запорізька політехніка";

² Запорізький національний університет

Досліджено роль індивідуальних (P, C, Mn, Cr) і комбінованих (Q_2 (S + P), Q_4 (S + P + N + C), Q_6 (S + P + N + C + Si + Mn), Q_8 (S + P + N + C + Si + Mn + Ni + Cr)) елементів в п'яти плавках сплаву 06ХН28МДТ. Отримано кореляційний зв'язок між швидкістю корозії K у хлоридовмісних середовищах, питомою магнетною сприйнятливістю χ_0 аустеніту (матриці) і вмістом елементів, а також встановлено множинну різної форми графічних моделей таких залежностей. Виявлено позитивний і негативний вплив індивідуальних і комбінованих елементів на пітинготривкість плавки сплаву.

Ключові слова: аустеніт, корозія, магнетна сприйнятливість, сплав, вуглець, хром.

The role of individual (P, C, Mn, Cr) and combined (Q_2 (S + P), Q_4 (S + P + N + C), Q_6 (S + P + N + C + Si + Mn), Q_8 (S + P + N + C + Si + Mn + Ni + Cr)) elements in five melts of the 06ХН28МДТ alloy was studied. A correlation was established between the corrosion rate K in chloride-containing environments and the specific magnetic susceptibility χ_0 of austenite (matrix) and percentage content of elements was established. A set of various graphical models of such dependences was revealed. The positive and negative role of individual and combined elements on the pitting resistance of melts was revealed.

Keywords: austenite, corrosion, magnetic susceptibility, alloys, carbon, chromium.

Вступ. Для дослідження корозії використовують різні методи [1]. Однак необхідні нові підходи до вивчення ролі як окремих [2–5], так і комбінованих елементів під час корозії в хлоридовмісних середовищах аустенітних хромонікелевих сталей [6]. Магнетометричний метод, заснований на встановленні кореляції між швидкістю корозії та питомою магнетною сприйнятливістю аустеніту з низьким вмістом δ -фериту, застосований для сталі AISI 304 [7]. Виявлено [8] зв'язок між швидкістю пітингової корозії K аустенітних хромонікелевих сталей AISI 321, 08Х18Н10Т, AISI 304, 08Х18Н10 і питомою парамагнетною сприйнятливістю χ_0 аустеніту, атомно-магнетний стан якого сформувався до корозійних випроб. Механічні і корозійні властивості сталей визначають хімічний склад, температура та деформація [9, 10]. Однак слід з'ясувати вплив кожного елемента в плавках однієї марки сплавів Fe–Cr–Ni без δ -фериту на швидкість пітингової корозії за присутності всіх інших компонентів, а також вивчити роль комбінованих елементів.

Зі сплаву 06ХН28МДТ виготовляють пластинчасті теплообмінники та обладнання для біопалива. Хром посилює твердотільну дифузію атомів заліза до поверхні стабільних та метастабільних пітингів в об'ємі сплаву [9]. Виявлено [11–15] залежність між критерієм пітинготривкості, хімічним складом і структурою сплаву. Встановлено [11, 12, 15], що марганець і нікель сприяють збільшенню,

а хром – зменшенню поверхні стабільних пітингів заліза. Досліджено [16] механізм впливу хімічних елементів на розчинення металу з поверхні пітингів. Встановлено [17], що хімічний склад впливає на потенціали вільної корозії та репасивації, які встановлюються на зразках сплаву у досліджуваних модельних оборотних водах. Запропоновано [18, 19] оцінювати корозійні втрати за коефіцієнтом селективного розчинення хрому. Виявлено [20–22], що хром і молібден пришвидшують, а марганець гальмує підростання стабільних пітингів.

Мета дослідження – визначити роль індивідуальних і комбінованих елементів (у присутності інших) на локальну пітингову корозію сплаву 06ХН28МДТ без δ -фериту і порівняти швидкість його корозії і аустенітної сталі AISI 304 з низьким (до 0,5%) його вмістом.

Матеріал та методи випроб. Досліджували п'ять плавовк сплаву (табл. 1). Зразки підбирали з його листових (товщина 1 mm) промислових поставок. Питому магнетну сприйнятливості χ_0 аустеніту визначали на автоматизованій магнетометричній установці типу терезів Фарадея в магнетних полях $H = (3...5) \cdot 10^5$ А/м за відомою методикою [23].

Таблиця 1. Хімічний склад плавовк сплаву 06ХН28МДТ (mass%)

№ плавки	Елемент									
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Ti	S	P	Mo	Cu
1	0,050	0,34	0,49	24,29	27,40	0,80	0,006	0,028	2,88	2,73
2	0,067	0,43	0,56	22,69	27,62	0,60	0,005	0,029	2,77	2,68
3	0,068	0,50	0,55	21,82	27,47	0,57	0,004	0,032	2,56	2,62
4	0,048	0,55	0,71	22,69	27,70	0,67	0,006	0,028	2,56	2,54
5	0,050	0,29	0,57	23,44	27,48	0,90	0,004	0,032	2,53	2,76

Оскільки значення χ_0 за шириною холодновальцьованого листа розподілені локально нерівномірно, то, щоб усереднити їх, з різних місць у шахматному порядку з кожної плавки вирізали по 10 зразків у вигляді паралелепіпедів розміром $\sim 6 \times 4 \times 1$ mm. Для пришвидшення хімічної корозії використовували модельне агресивне середовище “царська вода” (співвідношення кислот $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 3:1). Витримували зразки 0,5 h при 30°C. Швидкість пітингової корозії визначали за формулою $K = \Delta m / (S \cdot \tau)$, де Δm – втрата маси зразка до і після корозії, S – площа його поверхні, τ – час випробувань у середовищі. Також використовували значення швидкості корозії цих же плавовк у хлоридовмісних середовищах [13].

Таблиця 2. Вміст елементів Q_2 – Q_{11} у кожній плавці сплаву 06ХН28МДТ (mass%)

№ плавки	Q_2	Q_4	Q_6	Q_8	Q_{11}
1	0,034	0,084	0,914	52,604	59,014
2	0,034	0,101	1,091	51,401	57,451
3	0,036	0,104	1,154	50,444	56,194
4	0,034	0,082	1,342	51,732	57,502
5	0,036	0,086	0,946	51,866	58,056

Сумарний вміст всіх послідовно доданих хімічних елементів Q_1 – Q_{11} (Q_2 (S + P), Q_4 (S + P + N + C), Q_6 (S + P + N + C + Si + Mn), Q_8 (S + P + N + C + Si + Mn + Ni + Cr), Q_{11} (S + P + N + C + Si + Mn + Ni + Cr + Ti + Cu + Mo)) п'яти плавовк сплаву подано в табл. 2, де сумарний вміст всіх хімічних елементів Q_{11} збігається

зі сумарним вмістом всіх елементів Q зразків відповідних плавок сплаву, для яких експериментально визначали значення χ_0 аустеніту.

Вплив індивідуальних хімічних елементів на параметри K і χ_0 . Значення швидкості корозії K_1 (у хлоридовмісному середовищі), K_2 (у суміші кислот HCl і HNO₃), χ_0 аустеніту, сумарного вмісту елементів Q₁₁ для кожної плавки сплаву подано в табл. 3. Як бачимо, хімічний склад всіх п'яти плавок близький і відповідає стандарту сплаву. Проте значення K_1 , K_2 і χ_0 аустеніту суттєво відрізняються.

Рис. 1а (числа біля точок – номери плавок сплаву) ілюструє кореляційний зв'язок між швидкістю корозії K_1 і вмістом індивідуальних хімічних елементів. Фосфор і вуглець впливають позитивно і негативно до і після критичних вмістів. Неоднозначний їх вплив і на корозійну тривкість сплаву, тобто одному значенню K_1 можуть відповідати два вмісти цих елементів. Характер впливу марганцю і хрому за критичного вмісту на швидкість корозії K_1 протилежний. Зокрема, для марганцю в інтервалах до критичного вмісту (0,43 mass%) вона спадає, а далі – зростає. Критичний вміст хрому 22,69 mass%. Для марганцю напрямок змін плавки такий: пл.5 → пл.1 → пл.2 → пл.3 → пл.4, а для хрому – пл.4 → пл.3 → пл.2 → пл.1 → пл.5. Отже, ці елементи відіграють як позитивну (зменшується швидкість корозії), так і негативну роль (збільшується швидкість корозії) в залежності від інтервалу відносно критичного значення.

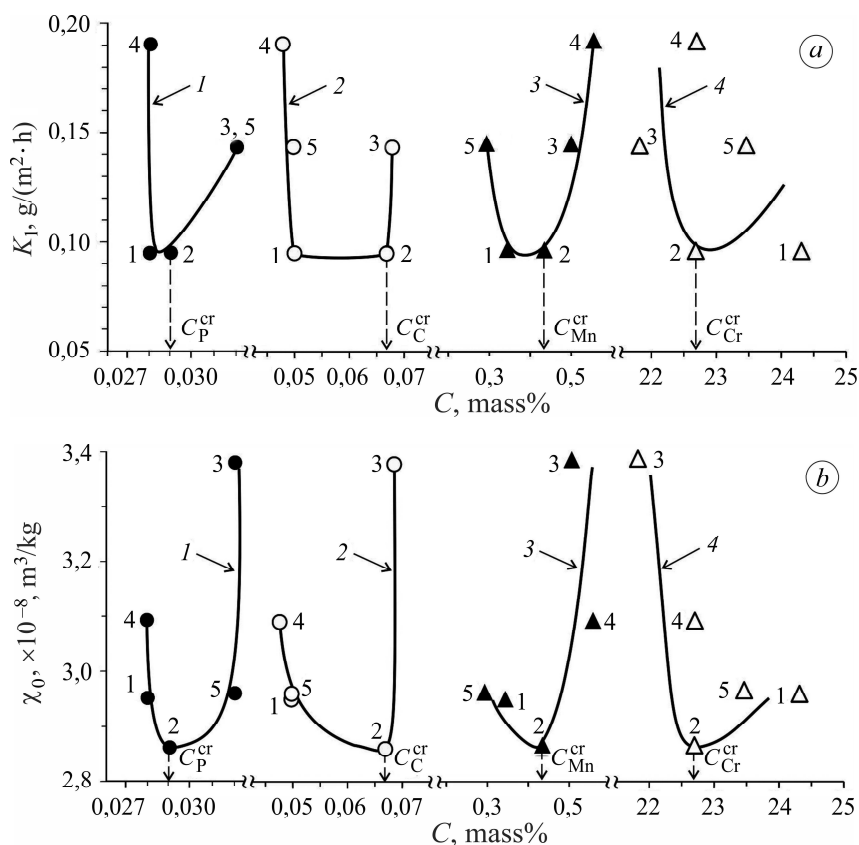


Рис. 1. Кореляційний зв'язок швидкості корозії K_1 (a) і питомої магнетної сприйнятливості χ_0 аустеніту (b) з вмістом індивідуальних хімічних елементів: 1 – фосфор; 2 – вуглець; 3 – марганець; 4 – хром (числа біля точок – номери плавок сплаву).

Fig. 1. Correlation between the corrosion rate K_1 (a) and specific magnetic susceptibility χ_0 of austenite (b) with the content of individual chemical elements: 1 – phosphorus; 2 – carbon; 3 – manganese; 4 – chromium (numbers at points – numbers of alloy melts).

Виявили (рис. 1b), що характер впливу фосфору і вуглецю на значення χ_0 такий самий, а марганцю і хрому – протилежний. Розрахункові криві на рис. 1b і експериментальні на рис. 2 свідчать про кореляційний зв'язок між швидкістю корозії K_1 і вмістом індивідуальних елементів (Mn і Cr). Виявили, що зі зростанням значення χ_0 швидкість корозії (K_1 і K_2) підвищується. Розрахункові і експериментальні криві вказують на кореляційний зв'язок між швидкістю корозії (K_1 і K_2) і вмістом фосфору і вуглецю.

Таблиця 3. Значення швидкості корозії K_1 , K_2 , χ_0 аустеніту та сумарний вміст елементів Q_{11} для кожної плавки сплаву

№ плавки	K_1 , g/(m ² ·h)	K_2 , g/(m ² ·h)	χ_0 , $\times 10^{-8}$, m ³ /kg	Q_{11} , mass%
1	0,095	1381	2,95	59,014
2	0,095	1397	2,86	57,451
3	0,143	1519	3,38	56,194
4	0,190	1540	3,09	57,502
5	0,143	1470	2,96	58,056

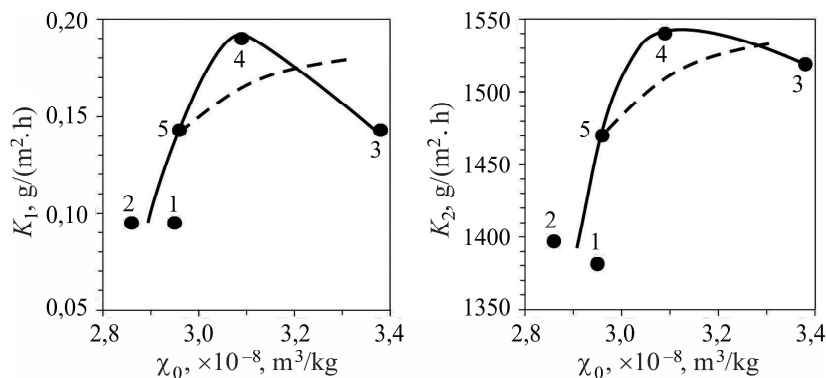


Рис. 2. Експериментальна залежність швидкості корозії сплаву 06ХН28МДТ від питомої магнетної сприйнятливості χ_0 аустеніту (числа біля точок – номери плавки).

Fig. 2. Experimental dependence of the corrosion rate of 06ХН28МДТ alloy on the specific magnetic susceptibility χ_0 of austenite (numbers at points – numbers of melts).

Вплив вмісту комбінованих хімічних елементів на значення K_1 і χ_0 . Проаналізуємо кореляційний зв'язок між швидкістю пітингової корозії K_1 , питомою магнетною сприйнятливостю χ_0 аустеніту і вмістом комбінованих елементів Q_2 , Q_4 , Q_6 , Q_8 , Q_{11} в п'яти плавках сплаву. Слід зауважити, що на кореляційних залежностях подано по одній із множини моделей вибіркового ряду розташування комбінованих елементів. Проте, незалежно від порядку розташування, масовий вміст елементів Q_{11} в кожній моделі незмінний, тобто дорівнює масовому вмісту Q всіх легувальних елементів у зразках усіх плавки.

Виявили (рис. 3a), що компоненти Q_2 і Q_4 впливають на значення K_1 в одному напрямку (крім пл. 5) в інтервалах до і після їх критичних вмістів та відіграють як позитивну, так і негативну роль. Швидкість корозії K_1 в інтервалі до критичного вмісту елементів (пл.2) Q_6 спадає (пл.5 $\rightarrow$ пл.1 $\rightarrow$ пл.2), а далі – зростає (пл.2 $\rightarrow$ пл.3 $\rightarrow$ пл.4) (крива 3). Форма залежності швидкості K_1 від сумарного вмісту елементів Q_8 (крива 4) близька до залежності від вмісту елементів Q_{11} (крива 5), що пояснюють найбільшою кількістю нікелю і хрому порівняно з іншими елементами (див. табл. 1).

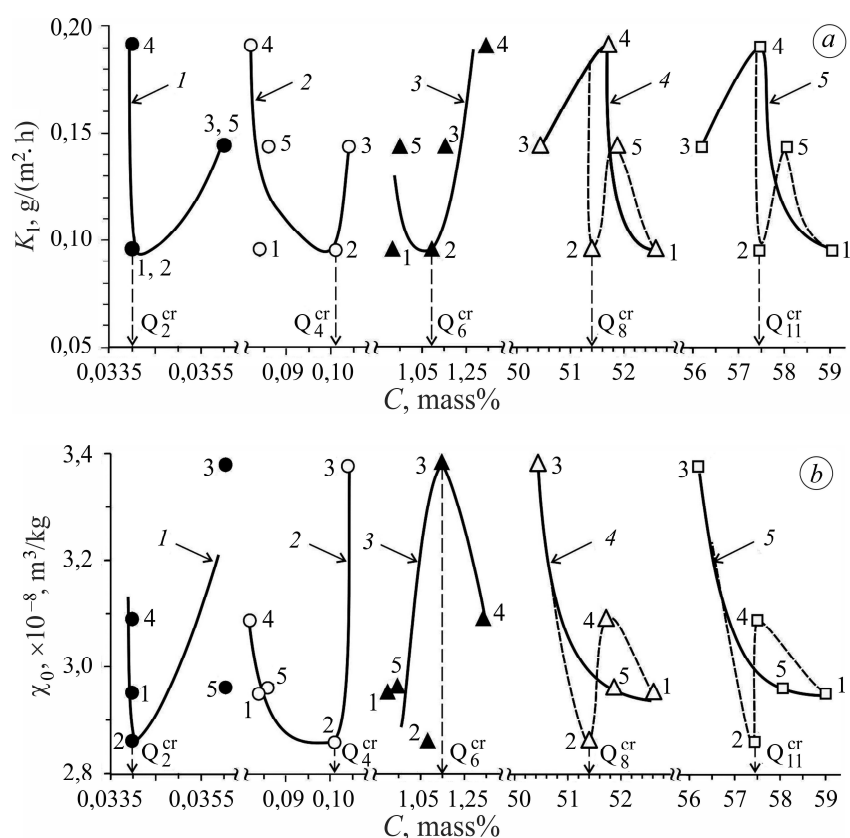


Рис. 3. Кореляційний зв'язок швидкості пітингової корозії K_1 (a) і питомої магнетної сприйнятливості χ_0 аустеніту (b) зі сумарними вмістами комбінованих хімічних елементів (1 – Q_2 ; 2 – Q_4 ; 3 – Q_6 ; 4 – Q_8) та всіх 11 елементів (5 – Q_{11}) (числа біля точок – номери плавок).

Fig. 3. Correlation between the rate of pitting corrosion K_1 (a) and specific magnetic susceptibility χ_0 of austenite (b) with the total content of combined chemical elements (1 – Q_2 ; 2 – Q_4 ; 3 – Q_6 ; 4 – Q_8) and all 11 elements (5 – Q_{11}) (numbers at points – numbers of melts).

Рис. 3b демонструє аналогічний, як і для швидкості K_1 , кореляційний зв'язок між величиною χ_0 і вмістом комбінованих елементів Q_2 – Q_8 . Тут компоненти Q_2 і Q_4 діють на значення χ_0 в одному напрямку (крім пл.5) в інтервалах до і після критичних вмістів та відіграють як позитивну, так і негативну роль.

Порівняльний аналіз впливу індивідуальних та комбінованих елементів на корозійну тривкість сплаву 06ХН28МДТ і сталі AISI 304. Виявили, що фосфор і вуглець впливають на швидкість корозії K_1 сплаву позитивно та негативно до і після критичних вмістів, а швидкість корозії сталі AISI 304 в інтервалах до критичного вмісту фосфору зростає, а потім – спадає. Тенденція її зміни для плавок сталі в інтервалах до і після критичного вмісту вуглецю протилежна.

Індивідуальні елементи Mn і Cr впливають на швидкість корозії сплаву в інтервалах до і після критичних вмістів по-іншому. Тобто швидкість K_1 в інтервалах до критичного вмісту Mn спадає, а після – зростає. Для хрому тенденція протилежна. На швидкість корозії сталі AISI 304 ці елементи впливають в одному напрямку (крім пл.5) в інтервалах до і після критичних вмістів та відіграють як позитивну, так і негативну роль.

Комбіновані елементи (Q_2 і Q_4) впливають на швидкість корозії K_1 сплаву однаково в інтервалах до і після критичних вмістів і відіграють як позитивну (зменшують K_1), так і негативну (збільшують K_1) роль (рис. 3). На швидкість корозії K_1 сталі AISI 304 вони впливають по-різному в інтервалах до і після критичних вмістів [6]. Зокрема, до критичного вмісту елемента Q_2 вона спадає, а далі – зростає. Для елемента Q_4 така тенденція протилежна.

Для сплаву швидкість корозії K_1 за докритичного вмісту елементів Q_6 спадає, а після – зростає. За вмісту елементів Q_8 її значення суттєво розбіжні. До критичного вмісту вона зростає, а після – спадає. Для сталі AISI 304 ця залежність майже гіперболічна [6]. Залежності швидкості пітингової корозії K_1 сплаву від вмісту елементів Q_{11} та сталі AISI 304 від вмісту всіх восьми елементів подібні, що пояснюють найбільшою концентрацією нікелю і хрому в цих матеріалах (див. табл. 1).

Аналіз експериментальних залежностей швидкості корозії K_1 від питомої парамагнетної сприйнятливості χ_0 аустеніту (до корозійних випробувань) різних плавок, але однієї марки сплаву 06ХН28МДТ без δ -фериту свідчить про таке: що більше значення χ_0 , то вища швидкість корозії K , тобто маємо протилежну залежність порівняно з аустенітними хромонікелевими сталями з δ -феритом [7, 8]. Отже, вивчаючи магнетні властивості аустеніту, можна отримати інформацію про поведінку аустеніту під впливом зовнішніх чинників, наприклад, про його корозійну тривкість.

ВИСНОВКИ

На прикладах індивідуальних P, C, Mn, Cr і комбінованих Q_2 (S + P), Q_4 (S + P + N + C), Q_6 (S + P + N + C + Si + Mn), Q_8 (S + P + N + C + Si + Mn + Ni + Cr) елементів виявлено кореляційні залежності між швидкістю пітингової корозії і питомою магнетною сприйнятливістю аустеніту та вмістом елементів. Встановлено неоднозначну роль індивідуальних P, C, Mn, Cr і комбінованих компонентів Q_2 , Q_4 , Q_6 , Q_8 у пітинготривкості, що проявляється в інтервалах до і після критичних їх вмістів.

1. Хома М. С. Стан і перспективи розвитку досліджень у галузі корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів в Україні. За матеріалами доповіді на засіданні Президії НАН України 27 жовтня 2021 року // Вісник Нац. академії наук України. – 2021. – № 12. – С. 99–106. <https://doi.org/10.15407/visn2021.12.099>
2. Mishchenko V. G., Snizhnoi G. V., and Narivs'kyi O. E. Magnetometric investigations of corrosion behaviour of AISI 304 steel in chloride-containing environment // *Metallofizika i noveishie tekhnologii*. – 2011. – **33**, № 6. – P. 769–774. <https://mfint.imp.kiev.ua/ru/toc/v33/i06.html>
3. Investigation of the localized corrosion and passive behavior of type 304 stainless steels with 0.2–1.8 wt% B / H. Ha, J. Jang, T. Lee, C. Won, C. Lee, J. Moon, and C. Lee // *Materials*. – 2018. – **11**. – Article number 2097. <http://doi.org/10.3390/ma11112097>
4. Loto R. T. Study of the corrosion resistance of type 304L and 316 austenitic stainless steels in acid chloride solution // *Oriental J. Chemistry*. – 2017. – **33**, № 3. – P. 1090–1096. <http://doi.org/10.13005/ojc/330304>
5. The influence of copper on the stress corrosion cracking of 304 stainless steel / X. Wang, Z. Yang, X. Wang, O. Shia, B. Xua, C. Zhao, and L. Zhang // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – **478**. – P. 492–498. <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.291>
6. Snizhnoi V., Snizhnoi G., and Stepanenko S. Determining the role of individual and combined chemical elements in the pitting corrosion process of austenitic Fe–Cr–Ni steels // *Eastern-European J. of Enterprise Technol.* – 2022. – **3**, № 12 (117). – P. 13–19. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.257841>
7. Snizhnoi G. V. Dependence of the corrosion behavior of austenitic chromium-nickel steels on the paramagnetic state of austenite // *Materials Science*. – 2013. – **49**, № 3. – P. 341–346. <https://doi.org/10.1007/s11003-013-9620-4>

8. Snizhnoi G. Dependence of corrosion resistance of austenitic chromium-nickel steels on the magnetic state of austenite // *Stainless Steels*. – London: IntechOpen, 2022. – 24 p.
<https://www.intechopen.com/chapters/80664>
9. Narivs'kyi O. E. Corrosion fracture of platelike heat exchangers // *Materials Science*. – 2005. – **41**, № 1. – P. 122–128.
10. *Microalloyed* magnesium alloys with high complex of properties / S. Belikov, V. Shalomeev, E. Tsvirko, N. Aikin, and S. Sheyko // *Mater. Sci. and Technol.* – Pittsburgh: David L. Lawrence Convention Center, 2017. – P. 84–91.
11. Corrosion losses of alloy 06 KhN28MDT in chloride-containing commercial waters / A. Narivskiy, G. Yar-Mukhamedova, E. Temirgaliyeva, M. Mukhtarova, and Y. Yar-Mukhamedov // *Int. Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management: SGEM*. – 2016. – № 1. – P. 63–70.
12. Investigation of electrochemical properties in chloride-containing commercial waters / A. Narivskiy, R. Atchibayev, A. Muradov, K. Mukashev, and Y. Yar-Mukhamedov // *Int. Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management: SGEM*. – 2018 – № 18 (6.1). – P. 267–274. DOI: 10.5593/sgem2018/6.1/S24.036
13. Narivs'kyi O. E. and Belikov S. B. Pitting resistance of 06KhN28MDT alloy in chloride-containing media // *Materials Science*. – 2008. – **44**, № 4. – P. 573–580.
<https://doi.org/10.1007/s11003-009-9107-5>
14. Mathematical modeling of the corrosion behavior of austenitic steels in chloride-containing media during the operation of plate-like heat exchangers / O. Narivs'kyi, R. Atchibayev, A. Kemelzhanova, G. Yar-Mukhamedova, G. Snizhnoi, S. Subbotin, and A. Beisebayeva // *Eurasian Chemico-Technological J.* – 2022. – № 24 (4). – P. 295–301.
<https://doi.org/10.18321/ectj1473>
15. Нарівський О. Е. Вплив хімічного складу і структурної гетерогенності на корозійні втрати Cr, Ni та Fe зі сплаву 06ХН28МДТ у модельній оборотній воді // *Наук. нотатки*. – 2013. – № 41. – С. 177–183.
16. Нарівський О. Е., Белков С. Б., Яр-Мухамедова Г. III. Механізми корозійного руйнування в пittingах сплаву 06ХН28МДТ у модельних оборотних водах // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. – 2018. – № 1. – С. 53–60.
17. Narivs'kyi O. E. Influence of heterogeneity of AISI 321 steel on its pitting in chloride-containing media // *Materials Science*. – 2007. – **43**, № 2. – P. 256–264.
<https://doi.org/10.1007/s11003-007-0029-9>
18. Influence of chloride-containing media on the pitting resistance of AISI 321 steel / O. E. Narivskiy, S. B. Belikov, S. A. Subbotin, and T. V. Pulina // *Materials Science*. – 2021. – **57**, № 2. – P. 291–297. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00544-z>
19. Narivs'kyi O. E. Micromechanism of corrosion fracture of the plates of heat exchangers // *Materials Science*. – 2007. – **43**, № 1. – P. 124–132.
<https://doi.org/10.1007/s11003-007-0014-3>
20. Наривский А. Э., Яр-Мухамедова Г. III. Влияние химического состава и составляющих структуры сплава 06ХН28МДТ на его коррозионные потери в нейтральных хлорид-содержащих растворах // *Комплексное использование минерального сырья*. – 2013. – № 1. – С. 82–98.
21. Наривский А. Э., Яр-Мухамедова Г. III. Закономерности и механизмы коррозионного растворения Cr, Ni и Fe из сплава 06ХН28МДТ в хлоридсодержащих растворах // *Комплексное использование минерального сырья*. – 2013. – № 3. – С. 60–69.
22. Assessment and prediction of the pitting resistance of plate-like heat exchangers made of AISI 304 steel and operating in circulating waters / O. E. Narivskiy, S. A. Subbotin, T. V. Pulina, and M. S. Khoma // *Materials Science*. – 2022. – **58**, № 1. – P. 41–46.
<https://doi.org/10.1007/s11003-022-00628-4>
23. Ol'shanetskii V. E., Snezhnoy G. V., and Snezhnoy V. L. Special features of formation of martensitic phases in the austenite of chromium-nickel Steels under plastic deformation // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2018. – **60**, № 3–4. – P. 165–171.
DOI: 10.1007/s11041-018-0255-9

Одержано 28.04.2023