

УДК 669.15:537.621.4:620.193.4

Г. В. СНЕЖНОЙ

Запорожский национальный технический университет, Запорожье, Украина

**ВЛИЯНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА И АЗОТА
НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛЕЙ AISI304 И AISI321**

Экспериментально установлены параболические зависимости скорости коррозии K , количества δ -феррита, удельной магнитной восприимчивости от суммарного содержания углерода и азота ($C+N$) с разным значением вершин: ($C+N$) $\approx 0,095$ мас.% для стали AISI304 и ($C+N$) $\approx 0,053$ мас.% для стали AISI321. Обнаружено, что вершина параболической зависимости K от слагаемого ($C+N$) расположена снизу для стали AISI304, а для стали AISI321 – сверху. Выявлено взаимно противоположное поведение скорости коррозии K от ($C+N$) до и после вершин: для AISI304 до – понижается, после – повышается, для AISI321 – наоборот. Из параболических зависимостей $K(C+N)$ найдены интервалы содержания ($C+N$), соответствующие минимальным значениям K : один $\sim(0,080...0,115)$ мас.% для AISI304, два интервала $\sim(0,041...0,045)$ мас.% и $\sim(0,067...0,077)$ мас.% для AISI321. Скорость коррозии K не является однозначной функцией от ($C+N$) для AISI304 и AISI321. Предполагается, что ($C+N$) не может быть интегральным параметром, который определял бы свойства исследуемых сталей.

Ключевые слова: аустенитная сталь, углерод, азот, коррозия, феррит, удельная магнитная восприимчивость аустенита.

Введение

Широкое применение аустенитных хромоникелевых сталей в авиационной промышленности, атомной и тепловой энергетике требует обширного изучения коррозионной стойкости и ее прогнозирования, необходимого для эксплуатации оборудования. Проблема влияния углерода и азота на коррозию металлов до настоящего времени далеко не решена и требует дальнейших исследований. Современные требования к коррозионной стойкости труб из особо низколегированных сталей и влияние повышенного содержания углерода, неучтенных примесей, повышенного содержания α -фазы в трубной заготовке проанализированы в [1]. В [1, 2] показано, что для обеспечения высокой гарантированной стойкости против МКК при испытании в слабо окислительных средах по методам АМ и АМУ, ГОСТ 6032 образцов труб из сталей 03X18H11 и 03X17H14M3, после их провоцирующего нагрева при 650°C в течении 1 часа, содержание углерода в стали не должно превышать 0,03%. В [1, 3] указано, что азот в количестве до 0,2% не оказывает отрицательного влияния на стойкость против МКК особо низкоуглеродистых аустенитных хромоникелевых и хромомолибденовых сталей и повышает стойкость против питтинговой коррозии вследствие стабилизации аустенитной структуры стали и уменьшения структурной неоднородности.

В процессе температурно-силовых воздействий, например, выплавки, горячей и холодной де-

формации, различных режимов термообработки, содержания химических элементов и других причин, происходят изменения не только атомно-кристаллической, но и атомно-магнитной структур аустенита хромоникелевых сталей [4-7].

Известно, что повышение коррозионной стойкости сталей методом легирования является важным, но не единственным способом. Например, улучшение коррозионной стойкости сталей возможно регулированием состава сталей при помощи концентрации примесей из которых одна часть примесей может остаться в твердом растворе, а вторая часть образуется в металле как отдельная фаза, например, карбиды, нитриды, сульфиды, оксиды [8].

Цель работы – исследовать влияние суммарного содержания углерода и азота ($C+N$) на коррозионное поведение сталей AISI304 и AISI321.

**1. Экспериментальные исследования
и их обсуждение**

В работе исследовали промышленные листовые стали толщиной 1 мм AISI304 (пять плавок) и AISI321 (пять плавок), химический состав которых приведен в табл.1. Первоначально предполагалось, что низкое содержание δ -феррита равномерно распределено по ширине листа, что привело к искаженным значениям определяемых маленьких количеств R_{α} δ -феррита в плавках исследуемых сталей [9]. В результате дальнейших исследований [4] выясни-

лось, что количество δ -феррита топографически по ширине листа распределено неравномерно, локально. Поэтому с разных мест каждой плавки в шахматном порядке вырезали 7...10 образцов размером $\sim 7 \times 3 \times 1$ мм³ и определяли усредненное значение низкого содержания P_{α} δ -феррита в каждой плавке исследуемых сталей [7]. Полученные результаты: количество P_{α} δ -феррита, удельная магнитная восприимчивость χ_0 [7] и скорость коррозии K в хлоридосодержащем растворе (ГОСТ 9.91289), заимствованная из работы [10], приведены в табл. 2.

Таблица 1
Химический состав исследуемых сталей, мас. %

AISI 304					
	пл.1	пл.2	пл.3	пл.4	пл.5
C	0,071	0,067	0,075	0,050	0,030
N	0,048	0,046	0,055	0,044	0,039
Mn	1,23	1,74	1,65	1,70	1,81
Si	0,22	0,50	0,43	0,41	0,39
P	0,027	0,028	0,024	0,028	0,034
S	0,001	0,001	0,004	0,002	0,001
Cr	17,96	18,22	18,25	18,30	18,10
Ni	9,34	8,09	8,09	8,10	8,20
Ti	-	-	-	-	-
AISI 321					
	пл.1	пл.2	пл.3	пл.4	пл.5
C	0,035	0,060	0,064	0,030	0,040
N	0,012	0,011	0,012	0,013	0,013
Mn	1,66	1,59	1,22	1,62	1,70
Si	0,54	0,66	0,52	0,41	0,49
P	0,026	0,027	0,026	0,028	0,026
Cr	17,10	16,43	17,43	17,41	17,70
S	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001
Ni	9,10	9,14	9,70	9,24	9,10
Ti	0,32	0,34	0,41	0,31	0,35

На рис. 1-3 приведены соответственно зависимости количества P_{α} δ -феррита, удельной магнитной восприимчивости χ_0 аустенита, скорости коррозии K от суммарного содержания углерода и азота (C+N) сталей AISI304 и AISI321.

Из рис. 1-3 следует, что параболические кривые указанных зависимостей AISI304 и AISI321 имеют разные значения вершин (C+N): для AISI304 – 0,094 мас.%, AISI321 – 0,053 мас.%. Эти зависимости сталей AISI304 и AISI321 до и после вершин ведут себя противоположно. Так для стали AISI304 до вершины количество δ -феррита P_{α} (см. рис. 1) и удельная магнитная восприимчивость χ_0 (см. рис. 2) возрастают с повышением содержания (C+N); для стали AISI321 – понижаются, а после вершины проявляется противоположная зависимость. Скорость

коррозии K до вершины для стали AISI304 спадает (см. рис. 3), для стали AISI321 – возрастает (см. рис. 3) и после вершины наблюдается противоположное изменение K по сравнению с AISI304. Параболы, соответствующие указанным зависимостям стали AISI304, смещены вправо по оси (C+N) и лежат ниже парабол стали AISI321. Это означает, что количество P_{α} δ -феррита (0,0138...0,113%) в AISI304 меньше чем в стали AISI321 (0,036...0,292%); удельная магнитная восприимчивость χ_0 (2,23...2,31 м³/кг) AISI304 меньшая, чем χ_0 (2,54...2,68 м³/кг) стали AISI321; скорость коррозии K (43,37...86,64 г/(м²·час)) стали AISI304 также меньшая, чем K (76,8...126 г/(м²·час)) стали AISI321 [10].

Таблица 2
Значения P_{α} (усредненное), χ_0 аустенита [7] и скорость коррозии K [10]

№ плавки	C	N	P_{α} , %	$\chi_0 \cdot 10^{-8}$, м ³ /кг	K , г/(м ² ·ч)
AISI 304					
1	0,071	0,048	0,0335	2,27	47,65
	Σ0,119				
2	0,067	0,046	0,0448	2,25	57,76
	Σ0,113				
3	0,075	0,055	0,0138	2,23	86,64
	Σ0,130				
4	0,050	0,044	0,1130	2,31	43,37
	Σ0,094				
5	0,030	0,039	0,0329	2,24	67,87
	Σ0,069				
AISI 321					
1	0,035	0,012	0,0453	2,55	113,0
	Σ0,047				
2	0,060	0,011	0,160	2,56	98,6
	Σ0,071				
3	0,064	0,012	0,2920	2,59	89,9
	Σ0,076				
4	0,030	0,013	0,1760	2,68	76,8
	Σ0,043				
5	0,040	0,013	0,036	2,54	126,1
	Σ0,053				

Как видим, коррозионная стойкость стали AISI304 повышена (скорость коррозии K понижена) по сравнению со сталью AISI321. В нашем случае рассматриваются параметры P_{α} , χ_0 , (C+N). Попытаемся выяснить их роль в коррозионном процессе. Известно, что коррозионные свойства хромоникелевых сталей аустенитного класса зависят от ранее сформированной структуры стали (химсостав, термообработка, пластическая деформация, примеси), состоящей из ~95% аустенита, а такие стали как

AISI304, AISI321 содержат ~99% аустенита, т.е. аустенита “много”, а примесей “мало”. Между таким количеством аустенита и δ -феррита устанавливается равновесное фазовое состояние. Влияние температурно-силовых воздействий приводит к нарушению такого равновесия, т.е. количество δ -феррита зависит от количества аустенита и его атомно-магнитного состояния. Поэтому влияние весьма низкого содержания δ -феррита в аустенитных сталях на коррозию является сомнительным из-за малой (по сравнению с аустенитом) поверхности соприкосновения с агрессивной средой.

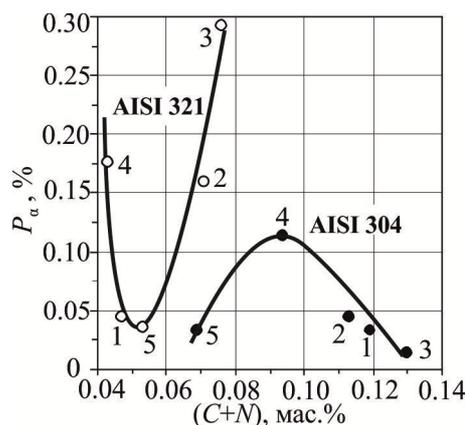


Рис. 1. Зависимость количества P_{α} δ -феррита от суммарного содержания углерода и азота (C+N) сталей AISI304 и AISI321.

Цифры на кривых – номера плавков

В [7] показано, что коррозионная стойкость аустенитных хромоникелевых сталей зависит от атомно-магнитного состояния аустенита, которое определяется удельной магнитной восприимчивостью χ_0 аустенита: чем большая χ_0 , тем больше коррозионная стойкость (меньше скорость коррозии К). Выявлено, что низкое содержание P_{α} δ -феррита (0,005...0,5%) косвенно влияет на коррозию, поскольку P_{α} зависит от χ_0 (с увеличением χ_0 растет P_{α}), а К зависит от χ_0 (с ростом χ_0 уменьшается К). Показано, что с увеличением P_{α} уменьшается скорость К коррозии (и наоборот), т.е. низкое содержание δ -феррита непосредственно не может влиять на скорость коррозии, а влияет косвенно, поэтому низкое содержание δ -феррита является мерой (индикатором) коррозионного процесса, происходящего в аустените Fe-Cr-Ni сталей [7].

Из рис. 1-3 следует, что P_{α} , χ_0 и К не являются однозначными функциями от изменения слагаемых (C+N), т.е. одному значению P_{α} , χ_0 и К соответствуют два значения (C+N), кроме точек вершин параболы. При этом минимальная скорость коррозии выявлена в интервале (C+N)≈(0,080...0,115) мас.%

для стали AISI304 с понижающей К в области (0,080...0,095) мас.% и повышающей К в области (0,095...0,115) мас.%, а для стали AISI321 – для двух интервалов: с повышающей К при (C+N)≈(0,041...0,045) мас.% и с понижающей К при (C+N)≈(0,067...0,077) мас.%. Отсюда предполагается, что слагаемое (C+N) не может быть интегральным параметром как χ_0 , рассмотренным в [7], а является лишь некоторой частью, которая вместе с другими факторами (например, деформация, термообработка и др.) может формировать окончательное интегрированное атомно-магнитное состояние аустенита, которое и определяется интегральной удельной магнитной восприимчивостью χ_0 [6, 7].

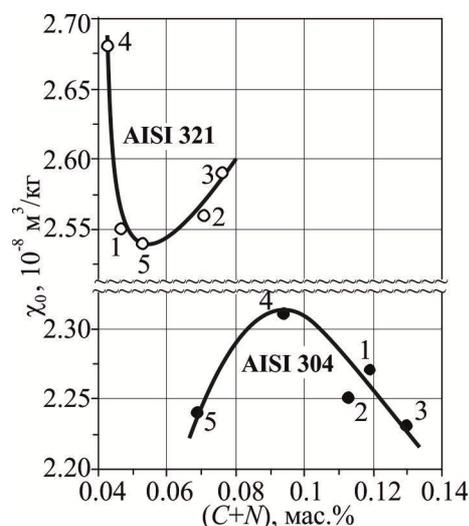


Рис.2. Зависимость удельной магнитной восприимчивости χ_0 аустенита от суммарного содержания углерода и азота (C+N) сталей AISI304 и AISI321.

Цифры на кривых – номера плавков

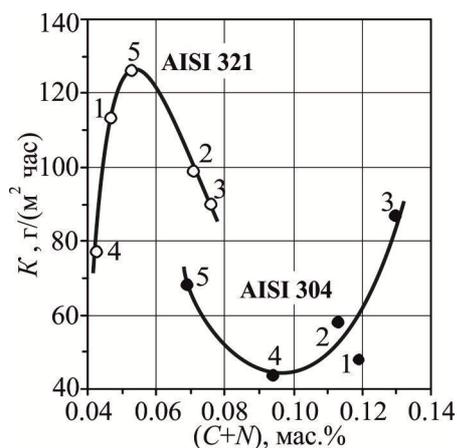


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии К от суммарного содержания углерода и азота (C+N) сталей AISI304 и AISI321 в хлоридосодержащей среде (ГОСТ 9.912.89 [10]).

Цифры на кривых – номера плавков

Следовательно, скорость коррозии К не может быть однозначной функцией от слагаемого (С+N) для сталей AISI304 и AISI321, но по полученным экспериментальным концентрационным интервалам (С+N) можно прогнозировать коррозионную стойкость исследуемых сталей.

Заключение

Экспериментально установлено параболические зависимости скорости коррозии К от суммарного содержания углерода и азота (С+N) с разными вершинами (С+N) \approx 0,095 мас.% для сталей AISI304 и (С+N) \approx 0,053 мас.% для AISI321, расположенных соответственно снизу и сверху парабол. Обнаружено для этих сталей взаимно противоположное поведение скорости коррозии от (С+N) до и после вершин: для AISI304 до – понижается, после – повышается, для AISI321 – наоборот. Выявлены интервалы содержания (С+N), соответствующих минимальным значениям скорости коррозии: один (0,080...0,115) мас.% для AISI304 и два (0,041...0,045) и (0,067...0,077) мас.% для AISI321, что подтверждает неоднозначную зависимость скорости коррозии К от слагаемого (С+N). Предполагается, что (С+N) не может быть интегральным параметром, который бы определял коррозионные свойства исследуемых сталей AISI304 и AISI321.

Литература

1. Вахрушева, В. С. О современных требованиях к коррозионной стойкости труб из особо низкоуглеродистых нержавеющей сталей для атомной энергетики [Текст] / В. С. Вахрушева, Т. А. Дергач, Г. Д. Сухомлин // Вопросы атомной науки и техники. Сер. : Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение : сб. науч. тр. – 2008. – Вып. 2(92). – С. 73–77.
2. Дергач, Т. А. Влияние технологических факторов на структуру и стойкость против МКК труб из низкоуглеродистой аустенитной стали [Текст] / Т. А. Дергач, Л. Н. Дейнеко // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2003. – № 6. – С. 57–61.
3. Рабинович, А. В. Стойкость против МКК тонкостенных труб из особонизкоуглеродистой стали Х17Н14М3, легированной азотом [Текст] / А. В. Рабинович, Ю. Б. Заславский, Т. А. Дергач // Защита металлов. – 1991. – Т. 27, № 2. – С. 275–277.
4. Снежной, Г. В. Прогнозирование локальной коррозионной стойкости по содержанию α -фазы в хромоникелевых сталях аустенитного класса [Текст] / Г. В. Снежной, В. Г. Мищенко, В. Л. Снежной // Стародубовские чтения 2012. Сер. : Строительство, материаловедение, машиностроение : сб. науч. тр. – 2012. – Вып. 64. – С. 409–416.
5. Снежной, Г. В. Идентификация коррозионной стойкости разных плавок, но одной марки ау-

стенитных Fe-Cr-Ni сплавов [Текст] / Г. В. Снежной, В. Л. Снежной // Стародубовские чтения 2016. Сер. : Строительство, материаловедение, машиностроение : сб. науч. тр. – 2016. – Вып. 89. – С. 167–171.

6. Снежной, Г. В. Роль магнитного состояния аустенита в формировании коррозионной стойкости аустенитных хромоникелевых сталей [Текст] / Г. В. Снежной // Авиационно-космическая техника и технология. – 2012. – № 8(95). – С. 141–144.

7. Сніжної, Г. В. Залежність корозійної поведінки аустенітних хромонікелевих сталей від парамагнітного стану аустеніту [Текст] / Г. В. Сніжної // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2013. – Т. 49, № 3. – С. 58–62.

8. Колотыркин, Я. М. Металлы и коррозия [Текст] / Я. М. Колотыркин. – М. : Металлургия. – 1985. – 88 с.

9. Міщенко, В. Г. Магнетометричні дослідження корозійної поведінки криці AISI 304 у хлоридовмісних середовищах [Текст] / В. Г. Міщенко, Г. В. Сніжної, О. Е. Нарівський // Металлофізика и новейшие технологии. – 2011. – Т. 33, № 6. – С. 769–774.

10. Нарівський, О. Е. Корозійно-електрохімічна поведінка конструкційних матеріалів для пластинчатих теплообмінників у модельних оборотних водах : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.14 / Нарівський Олексій Едуардович. – Львів, 2009. – 200 с.

References

1. Vakhrusheva, V. S., Dergach, T. A., Sukhomlin, G. D. O sovremennykh trebovaniyah k korrozionnoj stojkosti trub iz osobo nizkouglerodistykh nerzhavejushhih stalej dlja atomnoj jenergetiki [Present-day requirements to corrosion resistance of stainless tubes for nuclear power engineering]. *Voprosy atomnoj nauki i tehniki. Ser. «Fizika radiatsionnyih povrezhdeniy i radiatsionnoe materialovedenie» : sb. nauch. tr. – Physics of Radiation Effect and Radiation Materials Science. Proc. Int. Symp., Kharkov, 2008, no. 2 (92), pp. 73-77.*
2. Dergach, T. A., Deyneko, L. N. Vlijanie tehnologicheskikh faktorov na strukturu i stojkost' protiv MKK trub iz nizkouglerodistoj austenitnoj stali [Influence of technological factors on the structure and resistance ICC of pipes from low carbon austenitic steel]. *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyishlennost*, 2003, no. 6, pp. 57-61.
3. Rabinovich, A. V., Zaslavskiy, Y. B., Dergach, T. A. Stojkost' protiv MKK tonkostennyh trub iz osobonizkouglerodistoj stali H17N14M3, legirovannoj azotom [Resistance against the ICC thin-walled tubes of very low carbon steel H17N14M3 doped with nitrogen]. *Zaschita metallov*, 1991, vol. 27, no. 2, pp. 275-277.
4. Snezhnoi, G. V., Mishchenko, V. G., Snezhnoi V. L. Prognozirovanie lokal'noj korrozionnoj stojkosti po sodержaniju α -fazy v hromonikelevykh staljah austenitnogo klassa [Prediction of the local corrosion

resistance by content α -phase of austenitic chromium-nickel steels]. *Starodubovskie chtenija 2012. Ser. Stroitelstvo, materialovedenie, mashinostroenie : sb. nauch. tr. – Starodubovskie reading. Building, material science, mechanical engineering. Proc. Int. Symp.*, Dnepropetrovsk, 2012, no. 64, pp. 409-416.

5. Snezhnoi, G. V., Snezhnoi V. L. Identifikacija korrozionnoj stojkosti raznyh plavok, no odnoj marki austenitnyh Fe-Cr-Ni splavov [Identification of corrosion resistance different batches of the same brand austenitic FE- CR-NI alloys]. *Starodubovskie chtenija 2016. Ser. Stroitelstvo, materialovedenie, mashinostroenie; sb. nauch. tr. – Starodubovskie reading. Building, material science, mechanical engineering. Proc. Int. Symp.*, Dnepropetrovsk, 2016, no. 89, pp. 167-171.

6. Snizhnoi, G. V. Rol' magnitnogo sostojanija austenita v formirovanii korrozionnoj stojkosti austenitnyh hromonikelevyh stalej [Role of magnetic austenite in the formation of corrosion resistance of austenitic chromium-nickel steels]. *Aviatsionno-kosmicheskaya tehnika i tehnologiya*, 2012, no. 8 (95), pp. 141-144.

7. Snizhnoi, G. V. Zalezhnost korozijnoi povedinki austenitnu hromonikelevih stalej vid paramagnitnogo stanu austenitu [Dependence corrosion behavior of austenite chromium-nickel steels from the paramagnetic state of austenite]. *Fiziko-himichna mehanika materialiv*, 2013, vol. 49, no. 3, pp. 58-62.

8. Kolotyrykin J.M. *Metall i korrozij* [Metal and corrosion]. Moscow, Metallurgy Publ., 1985. 88p.

9. Mishchenko V. G., Snizhnoi, G. V., Narivskiy O.E. Magnetometrichni doslidzhennya korozijnoi povedinki kritsi AISI304 u hloridovmisnih seredovischah [Magnetometric investigations corrosion behavior of steel AISI304 in chloride containing environment]. *Metallofizika i noveishie tekhnologii*, 2011, vol. 33, no. 6, pp. 769-774.

10. Narivskiy O. E. *Korozijno-elektrohimichna povedinka konstruktsiyних materialiv dlya plastinchatih teploobminnikov u modelnih oborotnih vodah. Dis. kand. tekhn. nauk* [Corrosion-electrochemical behavior of structural materials for plate heat exchangers working in model waters. Eng. sci. diss.]. Lviv, 2009. 200 p.

Поступила в редакцию 30.05.2016, рассмотрена на редколлегии 16.06.2016

Рецензент: д-р физ.-мат. наук, проф. В. В. Погосов, Запорожский национальный технический университет, Запорожье.

ВПЛИВ СУМАРНОГО ВМІСТУ ВУГЛЕЦЮ І АЗОТ НА КОРОЗІЙНУ ПОВЕДІНКУ СТАЛЕЙ AISI304 І AISI321

Г.В. Сніжною

Експериментально встановлено параболічні залежності швидкості корозії K , кількості δ -фериту, питомої магнітної сприйнятливості від сумарного вмісту вуглецю і азоту (C+N) з різними значеннями вершин: (C+N) \approx 0,095 мас.% для сталі AISI304 і (C+N) \approx 0,053 мас.% для сталі AISI321. Виявлено, що вершина параболічної залежності K від (C+N) розташована знизу для сталі AISI304, а для сталі AISI321 - зверху. Виявлено взаємно протилежну поведінку K від (C+N) до і після вершин: для AISI304 K - знижується, після - підвищується, для AISI321 - навпаки. З параболічних залежностей знайдені інтервали вмісту (C+N), відповідні мінімальним значенням швидкості корозії: один інтервал \sim (0,080...0,115) мас.% для AISI304, два інтервали \sim (0,041...0,045) мас.% і \sim (0,067...0,077) мас.% для AISI321. Швидкість корозії K не є однозначною функцією від (C+N) для сталей AISI304 і AISI321. Передбачається, що (C+N) не може бути інтегральним параметром, який визначає властивості досліджуваних сталей.

Ключові слова: аустенітна сталь, вуглець, азот, корозія, ферит, питома магнітна сприйнятливість аустеніту.

INFLUENCE OF THE TOTAL CONTENT CARBON AND NITROGEN ON THE CORROSION BEHAVIOR OF STEELS AISI304 AND AISI321

G. V. Snizhnoi

Parabolic dependence of corrosion rate K , the number of δ -ferrite, the specific magnetic susceptibility from the total content of carbon and nitrogen (C+N) established experimentally. The vertices of the parabolas have different values: (C+N) \approx 0,095 wt% for steel AISI 304 and (C+N) \approx 0,053 wt% for steel AISI321. The vertices of the parabolic dependence of K (C+N) is located differently: below for AISI304 and top for AISI321. Behavior of corrosion rate K (C+N) for the steels before and after vertice of parabola are mutually opposite: for AISI304 before the vertices of a parabola K decreases, after the vertices - K increases and for AISI321 - vice versa. Intervals of content (C+N), corresponding to the minimum values of the corrosion rate of K (C+N) on parabolic dependencies found: one interval \sim (0,080...0,115) wt% for AISI 304, double-spaced \sim (0,041...0,045), and \sim (0,067...0,077) wt% to AISI321. The corrosion rate K from the value (C+N) for steels of AISI304 and AISI321 not uniquely determined. The value of (C+N), can not be an integral parameter to uniquely identify properties of the investigated steels.

Key words: austenitic steel, carbon, nitrogen, corrosion, ferrite, specific magnetic susceptibility of austenite.

Снежной Геннадий Валентинович – канд. физ.-мат. наук, доцент, Запорожский национальный технический университет, Запорожье, Украина, e-mail: snow@zntu.edu.ua.

Snizhnoi Gennadii Valentinovich – Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor of Micro- and Nanoelectronics, National Technical University, Zaporozhye, Ukraine, e-mail: snow@zntu.edu.ua.