

УДК 669.15:537.621.4:620.193.4

doi: 10.32620/aktt.2020.7.07

Г. В. СНЕЖНОЙ¹, В. Л. СНЕЖНОЙ²¹ *Национальный университет «Запорожская политехника», Запорожье, Украина*² *Запорожский национальный университет, Запорожье, Украина*

МАГНИТОМЕТРИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ИЗУЧЕНИЮ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДА И АЗОТА НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ АУСТЕНИТНЫХ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ

Многочисленные исследования коррозионной стойкости аустенитных хромоникелевых сталей, со стабильным и нестабильным аустенитом, не раскрывают полную природу изучаемых явлений. Выбран магнитометрический подход, который предполагает изучение коррозионных свойств с привлечением удельной магнитной восприимчивости χ_0 аустенита и низкого содержания P_δ δ -феррита (0...0.5%). Эти параметры определяются химическим составом, термообработкой, деформацией и коррелируют со скоростью питтинговой коррозии. В отличие от приведенных в литературе результатов исследований при варьировании в широком интервале содержания углерода и азота, в данной работе изучено влияние указанных элементов в пяти плавках каждой марки стали AISI 304 и AISI 321. Установлено, что в сталях AISI 304 и AISI 321 с увеличением χ_0 и P_δ (при условии низкого содержания δ -феррита) уменьшается скорость питтинговой коррозии K . Величины χ_0 и P_δ определены для суммарного содержания Q (мас. %) всех легирующих элементов для каждой плавки. Приведены зависимости скорости коррозии K от Q для каждой плавки сталей AISI 304 и AISI 321. Различный вид кривых зависимостей $K(Q)$ обусловлен меньшим содержанием никеля, кремния и большим содержанием хрома, марганца, углерода и азота в AISI 304, а также присутствием титана в AISI 321. Найдены зависимости K , χ_0 и P_δ от содержания углерода и азота, в присутствии всех остальных легирующих элементов. Выявленные параболические зависимости K , χ_0 и P_δ от содержания C и N имеют противоположный характер (максимум и минимум). Для плавки стали AISI 304 углерод и азот действуют на коррозионную стойкость противоположно влиянию суммы всех остальных легирующих элементов. Для плавки стали AISI 321 выявлено, что присутствующее количество углерода вносит меньший вклад в коррозионную стойкость по сравнению с азотом. Для плавки стали AISI 321 обнаружен неоднозначный характер зависимости скорости питтинговой коррозии K от суммарного содержания Q , т.е. одному значению K может соответствовать два значения Q (параболическая зависимость $K(Q)$). Выявлены критические точки (содержание легирующих элементов), до и после которых параметры χ_0 , P_δ могут возрастать или уменьшаться. При этом парамагнитное состояние аустенита изменяется, что отображается на коррозионных свойствах стали.

Ключевые слова: аустенитная сталь; углерод; азот; коррозия; феррит; удельная магнитная восприимчивость аустенита; критическая точка.

Введение

Аустенитные хромоникелевые стали, широко используемые в авиационно-космической технике, испытывают коррозию, изучение которой требует новых методов и подходов. Для исследования питтинговой коррозии металлов, как правило, используют классические методы (электрохимические, химические, весовые и др.), при помощи которых достигнуты значительные результаты [1]. Многочисленные исследования коррозионной стойкости аустенитных хромоникелевых сталей, со стабильным и не стабильным аустенитом, не раскрывают полную природу изучаемых явлений. Химический состав сталей определяет их питтингостойкость в хлоридосодержащих средах, при этом существен-

ную роль играют азот, хром и молибден [2]. Легирование азотом или молибденом улучшает пассивирующую способность сталей, но их устойчивость к локальной коррозии остается недостаточной [3]. Азот повышает устойчивость к коррозии, подавляя дальнейшее растворение металла [4]. Большинство исследований проведены при варьировании содержания углерода и азота в широком интервале. В данной работе изучено влияние этих элементов для пяти плавки каждой марки сталей AISI 304 и AISI 321. Магнитометрический подход предполагает изучение коррозионных свойств при помощи удельной магнитной восприимчивости χ_0 аустенита и низкого содержания P_δ δ -феррита (0...0.5 %), которые определяются химическим и фазовым составом, а также предшествующей термообработкой и

деформацией. Согласно [5] параметры χ_0 и P_δ коррелируют со скоростью коррозии.

Цель данной работы – используя экспериментально установленную корреляционную зависимость скорости питтинговой коррозии K от параметров χ_0 и P_δ , проанализировать влияние углерода и азота (в присутствии всех остальных легирующих элементов) на коррозию в хлоридосодержащих средах сталей AISI 304 и AISI 321 (по пять плавов каждой). Выявленное неоднозначное влияние углерода и азота на питтинговую коррозию дополнит ранее полученные исследователями результаты.

1. Экспериментальные исследования и их обсуждение

Химический состав выбранных промышленных холоднокатаных (толщиной 1 мм) аустенитных сталей AISI304 и AISI321 приведен в табл. 1; значения параметров χ_0 и P_δ (до испытаний на коррозию) найдены по методике [6]; величины скорости коррозии K в хлоридосодержащем растворе (ГОСТ 9.911289) привлечены из работы [7].

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
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 приведены экспериментальные зависимости скорости питтинговой коррозии K от удельной магнитной восприимчивости χ_0 аустенита и низкого количества P_δ δ -феррита в сталях AISI 304 и AISI 321. Из рис. 1 следует, что в указанных сталях с увеличением χ_0 и P_δ уменьшается скорость

коррозии K . Следует отметить, что $P_\delta \leq 0.3$ %. Необходимо обратить внимание на то, что χ_0 и P_δ определены для суммарного содержания Q всех легирующих элементов соответственно для каждой плавки исследуемых сталей.

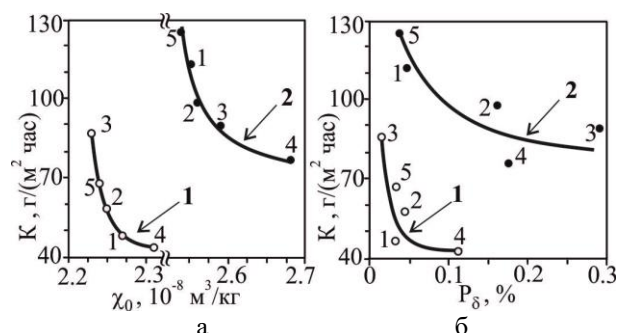


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии K от удельной магнитной восприимчивости χ_0 аустенита (а) и содержания P_δ δ -феррита (б) исследуемых сталей.

Цифры возле точек – номера плавов:

кривая 1 – AISI 304, кривая 2 – AISI 321

На рис. 2 приведены зависимости K от суммы всех легирующих элементов Q для каждой плавки сталей AISI 304 и AISI 321. Различный вид кривых зависимостей $K(Q)$ данных сталей обусловлен меньшим содержанием никеля, кремния и большим содержанием хрома, марганца, углерода и азота в AISI 304, а также присутствием титана в AISI 321.

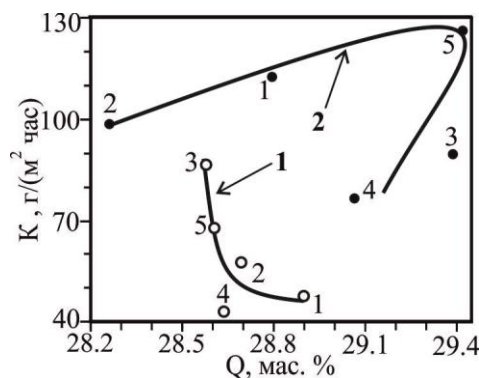


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии K от суммарного значения количества Q всех легирующих элементов исследуемых сталей.

Цифры возле точек – номера плавов:

кривая 1 – AISI 304, кривая 2 – AISI 321

Зависимости K , χ_0 и P_δ от содержания элемента Q_i (углерода и азота, в присутствии всех остальных элементов) приведено на рис. 3. Параболические зависимости для сталей AISI 304 и AISI 321 имеют противоположный характер (максимум и минимум).

Для стали AISI 304 формы кривых зависимостей K , χ_0 , P_δ от C , N имеют одинаковый характер, но отличаются от зависимости K от Q (рис. 2, кри-

вая 1), т.е. элементы C, N действуют противоположно влиянию суммы всех остальных легирующих элементов. Такое объяснение подтверждается сравнением зависимостей K , χ_0 , P_δ от Q_i с экспериментальными зависимостями K от χ_0 и P_δ (рис. 1), а именно, если проследить на кривой 1 рис. 3в направление плавок снизу вверх 3→5→2→1→4 (номера плавок), то возрастает χ_0 и P_δ . А это согласно кривой 1 на рис. 1 соответствует уменьшению скорости питтинговой коррозии K стали AISI 304.

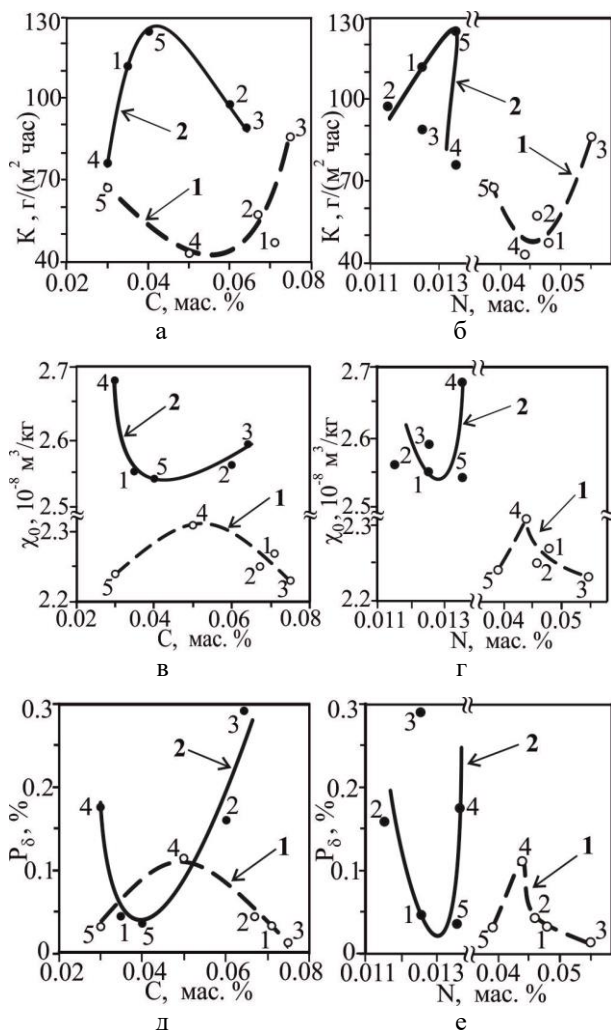


Рис. 3. Корреляционная связь скорости коррозии K (а, б), удельной магнитной восприимчивости χ_0 аустенита (в, г), содержания P_δ δ -феррита (д, е) от количества углерода (а, в, д), азота (б, г, е) в хлоридосодержащей среде исследуемых сталей.

Цифры возле точек – номера плавок:
кривая 1 – AISI 304, кривая 2 – AISI 321

Для AISI 321 зависимость скорости коррозии K от Q_i (рис. 3, а, б) совпадает с зависимостью K от Q (рис. 2, кривая 2) по форме кривых, но не совпадают по номерам плавок на этих кривых для углерода. Совпадают эти кривые по номерам плавок только

для азота, следовательно, азот вносит больший вклад (согласуется с [3]) в коррозионную стойкость стали AISI 321 по сравнению с углеродом. Такое рассуждение для стали AISI 321 подтверждается экспериментальными зависимостями K от χ_0 и P_δ (рис. 1, кривые 2). Если просматривать кривую на этом рисунке снизу вверх по ходу плавок 5→1→2→3→4 (номера плавок) то увеличивается χ_0 и P_δ , что означает уменьшение скорости K питтинговой коррозии стали AISI 321.

Из зависимостей скоростей K питтинговой коррозии от суммарного содержания легирующих элементов Q (рис. 2, кривая 2) следует неоднозначный характер только для стали AISI 321 (отсутствует в стали AISI 304), т.е. одному значению K может соответствовать два значения Q .

Анализ параболических кривых зависимостей K от Q (рис. 2, кривая 2, т.е. только для AISI 321); K , χ_0 , P_δ от Q_i (рис. 3) показывает, что существуют критические точки (максимумы или минимумы парабол), а именно $Q_i^{\text{кр}}$ для стали AISI 321 и $Q_i^{\text{кр}}$ для сталей AISI 321, AISI 304. До и после названных критических точек параметры χ_0 , P_δ могут возрастать или уменьшаться, т.е. скорость коррозии имеет двойственный (неоднозначный) характер. Например, для углерода $Q_i^{\text{кр}}=0.04$ мас. % в стали AISI 321 и $Q_i^{\text{кр}}=0.05$ мас. % в стали AISI 304. В стали AISI 321 при содержании углерода до 0.04 мас. % скорость коррозии K возрастает, а после – уменьшается. В стали AISI 304 происходит наоборот: при содержании углерода до 0.05 мас. % скорость коррозии K уменьшается, а после – увеличивается.

Для азота в стали AISI 321 $Q_i^{\text{кр}}=0.013$ мас. %, а в стали AISI 304 – $Q_i^{\text{кр}}=0.044$ мас. % В этом случае поведение K аналогичное выше сказанному.

Аустенит является основной фазой сталей AISI 304 и AISI 321 (а после закалки практически ~100 % фазой). поэтому связь между коррозионными процессами и состоянием аустенита вполне закономерна. Аустенит под воздействием всех внутренних (химический состав, наличие других фаз в аустенитной матрице) и внешних (термообработка, деформация и др.) факторов, приобретает определенное парамагнитное состояние, которое описывается удельной магнитной восприимчивостью χ_0 и низким содержанием P_δ δ -феррита. Параметр χ_0 представляет собой сумму магнитных моментов приходящих на единицу массы аустенита при единичном значении магнитного поля. Следовательно, противоположное влияние углерода и азота (прямая и обратная параболы на рис. 3, а, б) на питтинговую коррозию и двойственный характер (параболическая зависимость) поведения скорости коррозии от содержания этих элементов согласуется с наличием

разных суммарных (орбитальных и спиновых) магнитных моментов в аустените.

Выводы

1. Скорость питтинговой коррозии связана с состоянием аустенита, которое можно охарактеризовать удельной магнитной восприимчивости χ_0 аустенита и весьма низким содержанием P_8 δ -феррита в аустенитной матрице.

2. Изменение содержания азота и углерода (в пределах заданной марки стали) соответствует нелинейному изменению скорости питтинговой коррозии сталей AISI 304 и AISI 321, т.е. наличием критических точек, до и после которых коррозия может возрастать или уменьшаться.

Литература

1. Беліков, С. Б. Пітингова корозія теплообмінників в оборотних водах та її прогнозування: монографія [Текст] / С. Б. Беліков, О. Е. Нарівський, М. С. Хома – Запоріжжя : НУ «Запорізька політехніка», 2019. – 216 с.
2. Нарівський, О. Е. Сучасні уявлення про пітингову корозію корозійнотривких сталей і сплавів [Текст] / О. Е. Нарівський, С. Б. Беліков // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2018. – № 2. – С. 14-24.
3. Pisarevskii, L. A. Effect of N, Mo, and Si on local corrosion resistance of unstabilized Cr-Ni and Cr-Mn-Ni austenitic steels [Text] / L. A. Pisarevskii, G. A. Filippov, A. A. Lipatov // Metallurgist. – 2016. – Vol. 60. – No. 7-8. – P. 822-831. DOI 10.1007/s11015-016-0372-x
4. Baba, H. Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steels [Text] / H. Baba, T. Kodama, Y. Katada // Corrosion Science. – 2002. – Vol. 44. – P. 2393-2407.
5. 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.
6. Снежной, Г. В. Интегральный физический метод идентификации α -фазы в аустенитных хромоникелевых сталях [Текст] / Г. В. Снежной, В. Г. Мищенко, В. Л. Снежной // Литье и металлургия. – 2009. – № 3(52). – С. 241-244.

7. Нарівський, О. Е. Корозійно-електрохімічна поведінка конструкційних матеріалів для пластинчатих теплообмінників у модельних оборотних водах [Текст] : дис. ... канд. тех. наук : 05.17.14 / Нарівський Олексій Едуардович; Фізико – механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України. – Львів. 2009. – 200 с.

References

1. Byelikov, S. B., Narivs'kyj, O. E., Xoma, M. S. Pitingova koroziya teploobminny'kiv v oborotny'x vodax ta yiyi prognozuвання: monografiya [Pitting corrosion of heat exchangers in circulating waters and its forecasting]. Zaporizhzhya, NU «Zaporiz'ka politexnika» Publ., 2019. 216 p.
2. Narivs'kyj, O. E., Byelikov, S. B. Suchasni uяavlennya pro pitingovu koroziyu korozijnotty'vky'x stalej i splaviv [Modern ideas about pitting corrosion of corrosion-resistant steels and alloys]. Novi materialy i tekhnologiyi v metalurgiyi ta mashynobuduvanni [New materials and technologies in metallurgy and mechanical engineering], 2018, no. 2, pp. 14-24.
3. Pisarevskii, L. A., Filippov, G. A., Lipatov A. A. Effect of N, Mo, and Si on local corrosion resistance of unstabilized Cr-Ni and Cr-Mn-Ni austenitic steels. Metallurgist, 2016, vol. 60, no. 7-8, pp. 822-831. DOI 10.1007/s11015-016-0372-x
4. Baba, H., Kodama, T., Katada, Y. Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steels. Corrosion Science, 2002, vol. 44, pp. 2393-2407.
5. Snezhnoi, G. V. Rol' magnitnogo sostojanija austenita v formirovanii korrozionnoj stojkosti austenitnyh hromonikelevykh stalej [Role of magnetic state austenite in the formation of corrosion resistance of austenitic chromium-nickel steels]. Aviacijno-kosmichna tehnika i tehnologija – Aerospace technic and technology, 2012, no. 8 (95), pp. 141-144.
6. Snezhnoi, G. V., Mishhenko, V. G., Snezhnoi, V. L. Integral'nyj fizicheskij metod identifikacii α -fazy v austenitnyh hromonikelevykh staljah [Integrated physical method of α -phase identification in austenitic nickel-chromium steels]. Lit'e i metallurgija – Foundry production and metallurgy, 2009, no. 3 (52), pp. 241-244.
7. Narivskyi, O. E. Koroziyno-elektrohimichna povedinka konstruktivnykh materialiv dlya plastinchatih teploobminnykh u modelnih oborotnih vodah. Dis. ... kand. tekhn. nauk [Corrosion-electrochemical behavior of structural materials for plate heat exchangers working in model waters. PhD]. Lviv, Karpenko physico-mechanical institute, 2009. 200 p.

Поступила в редакцію 31.05.2020, рассмотрена на редколлегии 15.08.2020

МАГНІТОМЕТРИЧНИЙ ПІДХІД ДО ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ВУГЛЕЦЮ І АЗОТУ НА КОРОЗІЙНУ ТРИВКІСТЬ АУСТЕНІТНИХ ХРОМОНІКЕЛЕВИХ СТАЛЕЙ

Г. В. Снежной, В. Л. Снежной

Численні дослідження корозійної тривкості аустенітних хромонікелевих сталей, зі стабільним і нестабільним аустенітом, не розкривають повну природу досліджуваних явищ. Обрано магнітометричний підхід, який передбачає вивчення корозійних властивостей із залученням питомої магнітної сприйнятливості χ_0 аустеніту і низького вмісту P_8 δ -фериту (в кількості 0...0.5 %). Ці параметри визначаються хімічним скла-

дом, термообробкою, деформацією і корелюють зі швидкістю пітингової корозії. На відміну від наведених в літературі результатів досліджень при варіюванні в широкому інтервалі вмісту вуглецю і азоту, в даній роботі вивчено вплив зазначених елементів в п'яти плавках кожної марки сталей AISI 304 і AISI 321. Встановлено, що в сталях AISI 304 і AISI 321 зі збільшенням питомої магнітної сприйнятливості χ_0 і вмісту P_δ (случайно для низького вмісту δ -фериту) зменшується швидкість пітингової корозії K . Величини χ_0 аустеніту і P_δ визначені для сумарного вмісту Q (мас.%) всіх легуючих елементів для кожної плавки. Наведено залежності швидкості корозії K від Q для кожної плавки сталей AISI 304 і AISI 321. Різний вигляд кривих залежностей $K(Q)$ обумовлений меншим вмістом нікелю, кремнію і більшим вмістом хрому, марганцю, вуглецю і азоту в сталі AISI 304, а також присутністю титану в сталі AISI 321. Знайдено залежності швидкості корозії K , питомої магнітної сприйнятливості χ_0 аустеніту і кількості P_δ δ -фериту від вмісту вуглецю і азоту, в присутності всіх інших легуючих елементів. Виявлені параболічні залежності K , χ_0 і P_δ від вмісту C і N мають протилежний характер (максимум і мінімум). Для плавки сталі AISI 304 вуглець і азот діють на корозійну тривкість протилежно впливу суми всіх інших легуючих елементів. Для плавки сталі AISI 321 виявлено, що присутня кількість вуглецю вносить менший внесок в корозійну тривкість в порівнянні з азотом. Для плавки сталі AISI 321 встановлено неоднозначний характер залежності швидкості пітингової корозії K від сумарного вмісту Q всіх легуючих елементів, тобто одному значенню K може відповідати два значення Q (параболічна залежність $K(Q)$). Виявлено критичні точки (вміст легуючих елементів), до і після яких параметри χ_0 , P_δ можуть зростати або зменшуватися. Тобто парамагнітний стан аустеніту змінюється, що відображається на корозійних властивостях сталей.

Ключові слова: аустенітна сталь; вуглець; азот; корозія; ферит; питома магнітна сприйнятливості аустеніту; критична точка.

MAGNETOMETRIC METHOD FOR INVESTIGATION THE EFFECT OF CARBON AND NITROGEN ON THE CORROSION RESISTANCE OF AUSTENITIC CHROMIUM-NICKEL STEELS

G. Snizhnoi, V. Snizhnoi

Extensive investigations of the corrosion resistance of austenitic chromium-nickel steels (with stable and unstable austenite) do not reveal the full nature of the phenomena studied. By the magnetometric method, using the specific magnetic susceptibility χ_0 of austenite and low content P_δ δ -ferrite (0...0.5 %), the corrosion properties of steels were studied. These parameters are determined by the chemical composition of steel, heat treatment and deformation. The pitting corrosion rate correlates with these parameters. In the scientific literature, the results of studies of the corrosion resistance of metals with variation over a wide range of carbon and nitrogen contents are given. In this work, the influence of these elements in five swimming trunks of each steel grade AISI 304 and AISI 321 is investigated. In steels AISI 304 and AISI 321, with an increase in χ_0 and P_δ (under the condition low content of δ -ferrite), the pitting corrosion rate K decreases. The values of χ_0 and P_δ from the total content Q (wt.%) of all alloying elements for each melt are determined. The dependences of the corrosion rate K on Q for each melt of AISI 304 and AISI 321 steels are obtained. Various forms of $K(Q)$ dependency curves are caused by a lower content of nickel, silicon and a higher content of chromium, manganese, carbon, nitrogen in AISI 304 steel. Also in AISI 321 steel, titanium is present. The dependences of K , χ_0 and P_δ on the content of carbon and nitrogen, in the presence of all other alloying elements, are determined. Various (presence of a maximum or minimum) parabolic dependencies of K , χ_0 and P_δ on the carbon and nitrogen contents were revealed. For melts of steel AISI 304, of the effect carbon and nitrogen on corrosion resistance are the opposite of the sum of all other alloying elements. For melts of steel AISI 321, the carbon present makes a smaller contribution to corrosion resistance compared to nitrogen. For AISI 321 steel melts, an ambiguous character of the dependence of the pitting corrosion rate K on the total content Q of all other alloying elements was found. Two values of Q (a parabolic dependence of $K(Q)$) can correspond to one value of K . The critical points (the content of alloying elements), before and after which the parameters χ_0 , P_δ can increase or decrease, are determined. As a result, the paramagnetic state of austenite changes, which correlates with a change in the corrosion properties of steel.

Keywords: austenitic steel; carbon; nitrogen; corrosion; ferrite; specific magnetic susceptibility of austenite; critical point.

Снежной Геннадий Валентинович – д-р техн. наук, проф. каф. микро- и нанoeлектроники, Национальный университет “Запорожская политехника”, Запорожье, Украина.

Снежной Валентин Лукьянович – канд. физ.-мат. наук, доц. каф. прикладной физики и наноматериалов, Запорожский национальный университет, Запорожье, Украина.

Gennadii Snizhnoi – Doctor of Technical Sciences, professor of Dept. of Micro- and Nanoelectronics, National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhya, Ukraine, e-mail: snow@zntu.edu.ua, ORCID Author ID: 0000-0003-1452-0544, Scopus Author ID: 54406427800, ResearcherID: Q-4033-2019. <https://scholar.google.com.ua/citations?user=54406427800>.

Valentin Snizhnoi – Candidate of Physical and Mathematical Science, docent of Dept. of Applied Physics and Nanomaterials, Zaporizhzhia National University, Zaporizhzhya, Ukraine, e-mail: valentinsnezhnoy@gmail.com, ORCID Author ID: 0000-0001-6901-9920, Scopus Author ID: 6505865034