

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 669.14.018.847(045)

Францкевич В.С.¹, Новик Д.М.¹УО «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск, Беларусь

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ 1.4462 В НАСЫЩЕННЫХ СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

Аннотация. В статье представлены результаты исследования коррозионной стойкости в насыщенных солевых растворах хлоридах калия и натрия нержавеющей стали 1.4462, являющейся основным конструкционным материалом шнековых растворителей. Для определения коррозионной устойчивости стали применялись весовой и электрохимические методы. Определен состав алюминиевого сплава, используемого в качестве протекторной защиты стали от коррозии. Были получены катодные и анодные поляризационные кривые и определена скорость коррозии стали в насыщенном солевом растворе при разных температурах как в присутствии протекторной защиты, так и без нее. Представлены результаты электрохимических исследований на потенциостате/гальваностате скорости коррозии стали. Доказана высокая эффективность протекторной защиты растворителя от коррозии.

Ключевые слова: сталь нержавеющей, коррозия, раствор солевой, температура, протекторная защита, микроскопия электронная, исследования электрохимические.

Frantskevich V.S.¹, Novik D.M.¹Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

STUDY OF CORROSION RESISTANCE OF STAINLESS STEEL 1.4462 IN SATURATED SALT SOLUTIONS

Abstract. The article presents the results of a study of corrosion resistance in saturated salt solutions of potassium and sodium chlorides of stainless steel 1.4462, which is the main structural material of screw solvents. To determine the corrosion resistance of steel, gravimetric and electrochemical methods were used. The composition of the aluminum alloy used as a protector protection of steel against corrosion has been determined. Cathodic and anodic polarization curves were obtained and the corrosion rate of steel in a saturated saline solution was determined at different temperatures, both in the presence of protective protection and without it. The results of electrochemical studies on a potentiostat/galvanostat of the corrosion rate of steel are presented. Proven high efficiency of solvent protection against corrosion.

Keywords: stainless steel, corrosion, saline solution, temperature, tread protection, electronic microscopy, electrochemical research.

Введение. Одной из причин снижения надежности и долговечности технологического оборудования является коррозия металла, из которого они изготовлены.

Коррозия – это самопроизвольное разрушение металлов и сплавов в результате химического, электрохимического или физико-химического взаимодействия с окружающей средой.

Для нержавеющей сталей чаще всего характерна питтинговая и межкристаллитная коррозия [1-4].

Межкристаллитная коррозия зачастую наблюдается в сплавах с большим содержанием хрома. Данная коррозия обуславливается тем, что насыщенные фазы растворяются по избирательному принципу. В ситуациях, когда в фазах есть легирующие добавки (в нашем случае молибден), процесс растворения ускоряется.

Основные факторы межкристаллитной коррозии следующие:

- высокая температура среды и период выдержки металла в ней;
- наличие в сплаве легирующих добавок, которые склонны к перепассивации;
- агрессивность эксплуатационной среды.

Часто встречающейся разновидностью межкристаллитной коррозии является ножевая коррозия. Она отмечается на сварных соединениях. Ножевое разрушение считается локальным, оно протекает между швом и основным металлом. В большинстве случаев такому разрушению подвергаются сварные соединения: сплавов с высоким содержанием молибдена; хромоникелевых высокоуглеродистых сталей и др. При сварке таких сплавов происходит взаимодействие холодного и нагретого до 1300 °С металла. Карбиды хрома при этом растворяются в расплаве. Когда последний охлаждается, новых карбидов не образуется, в твердой фазе остается углерод, наблюдается выпадение карбидов хрома (в очень больших количествах). Если атмосфера, в которой происходят подобные процессы, является агрессивной, на узком участке сварного соединения на межкристаллитном уровне отмечается (постепенное) растворение элементов, входящих в сплав.

Ножевая коррозия с большой скоростью распространяется вглубь металла и существенным образом зависит от технологии сварки. Особенно интенсивно она протекает в элементах оборудования, подвергнутых пластической деформации: эллиптических и сферических днищах, отводах, коленах, сварных соединениях и т.д. Межкристаллитная коррозия опасна тем, что при наличии остаточных сварочных напряжений и термических циклов пуска-останова происходит ее перерастание в коррозионное растрескивание под напряжением. В некоторых высокопрочных и нержавеющей сталях можно наблюдать существенное изменение структуры металла в зоне термического влияния на расстоянии примерно 10-15 мм от сварного шва.

Причину межкристаллитной коррозии аустенитных нержавеющей сталей связывают с образованием зернограничных выделений карбидов, обогащенных хромом. При традиционной обработке стали на твердый раствор в ней после закалки содержится в пересыщенном твердом растворе значительное количество углерода и азота. В результате последующего термического воздействия при 450-700 °С на границе зерен образуются обогащенные хромом выделения M₂₃C₆. Эти карбиды образуются из-за диффузии углерода из общего объема зерна, а хрома – только с приграничных областей. В этих условиях участки зерен, примыкающие к зернограничным выделениям, оказываются обедненными хромом и в определенных водных растворах склонны к растворению. Межкристаллитная коррозия в основном распространяется вглубь металла по границам зерен и почти незаметна с поверхности.

Основным конструкционным материалом при изготовлении элементов шнекового растворителя, используемого при производстве хлористого калия галургическим способом, является дуплексная нержавеющая сталь 1.4462. Обозначения в разных странах и химический состав стали 1.4462 представлены в таблицах 1 и 2 соответственно.

Таблица 1. – Обозначения стали 1.4462 в разных странах

США	Япония	DIN	ЕС
S31803	SUS329J3L	X2CrNiMoN22-5-3	1.4462

Таблица 2. – Состав стали 1.4462

Элементы	C	Cr	Ni	Mo	N
Содержание, %	< 0,03	21-23	4,5-6,5	2,5-3,5	0,12-0,22

Использование дуплексных нержавеющих сталей, особенно 1.4462, набирает популярность благодаря их уникальной комбинации отличной коррозионной стойкости, стойкости к коррозионному растрескиванию под напряжением и высокой прочности на разрыв и пределу текучести. Относительно более низкое содержание никеля по сравнению с обычными аустенитными марками также делает сталь 1.4462 предпочтительной альтернативой с экономической точки зрения. Она обладает хорошей коррозионной стойкостью в хлоридных и кислотных средах, особенно в фосфорных и органических кислотах. Коррозионная стойкость выше, чем у стали 1.4404. В результате дуплексной структуры сталь 1.4462 менее подвержена межкристаллитной коррозии, устойчива к коррозионному растрескиванию под напряжением и устойчива к точечной коррозии. Это объясняет ее широкое использование в химической промышленности [5].

Методология. Для определения коррозионной устойчивости нержавеющей стали 1.4462 в насыщенных солевых растворах хлоридов калия и натрия, которые являются агрессивными коррозионными средами, применялись весовой и электрохимические методы.

Перед проведением всех коррозионных испытаний образцы предварительно подготавливали: вначале обезжиривали при температуре 60-80 °С в течение 10-20 минут, а затем активировали. Для обезжиривания использовали раствор следующего состава: NaOH – 5-10 г/л; Na₂CO₃ – 20-40 г/л; Na₃PO₄ – 20-40 г/л. Активирование производилось в растворе серной кислоты с концентрацией 30 г/л при температуре 18-25 °С в течение 1 минуты.

Наиболее простым и доступным методом определения коррозионной стойкости металлов в электролитах является испытание образца стали при постоянном погружении. Испытания проводили при частичном погружении в неподвижную коррозионную среду. При этом проводили измерение электродных потенциалов с помощью рН-метра рН-150 и электрода сравнения, в качестве которого использовали хлорсеребряный. На электроде, погруженном в раствор насыщенного хлоридом калия, устанавливается следующее равновесие:



При измерении потенциала в качестве измерительного электрода использовался редоксметрический, а в качестве вспомогательного – хлорсеребряный. Предел допускаемой основной абсолютной погрешности при определении окислительно-восстановительного потенциала для преобразователя ±3 мВ.

В качестве коррозионных сред использовали насыщенные солевые растворы хлоридов калия и натрия при температурах 20 и 100 °С.

Перед проведением испытаний образцы после предварительной подготовки взвешивали, определяли площадь с помощью штангенциркуля. Исследования проводили в течение 24 часов, после чего образцы извлекали, промывали, при этом уточняли площадь погружения образца в раствор. Снятие продуктов коррозии проводили в концентрированных азотной (для нержавеющей стали) и серной (для углеродистой стали) кислотах, при комнатной температуре в течение 30-40 секунд. После этого образцы промывали, сушили и взвешивали. По изменению массы рассчитывали массовый показатель коррозии K_m , г/(м²·ч):

$$K_m = \frac{\Delta m}{S \cdot t} = i_k \cdot q,$$

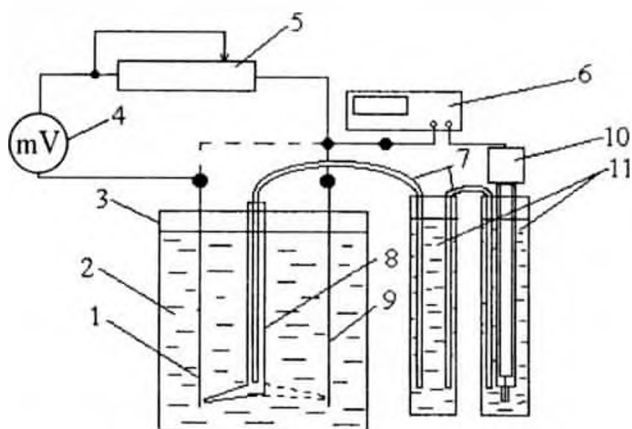
где Δm – изменение массы исследуемого образца, г;
 S – площадь образца, м²;
 t – время выдержки образца в исследуемом растворе, ч;
 i_k – плотность тока коррозии, А/м²;
 q – электрохимический эквивалент, г/(А·ч).

Для снятия поляризационных кривых использовали потенциометрический метод. Автоматическое поддержание заданных значений потенциала постоянными в течение длительного времени осуществляли с помощью потенциостата. Потенциостат ПИ-50-1 предназначен для исследования быстропотекающих электрохимических процессов на границе электрод-электролит потенциостатическим, потенциодинамическим, импульсным методами.

Задающее напряжение должно подаваться на вход потенциостата от внешнего задачика напряжений, например, от программатора ПР-8. Предел допускаемого значения основной абсолютной погрешности установки потенциала рабочего электрода $\pm(1 \pm 0,001|U|)$ мВ, где U – напряжение, подаваемое на вход потенциостата, мВ. Предел допускаемого значения основной абсолютной погрешности регулирования потенциала рабочего электрода $\pm 0,5$ мВ; дрейф нуля потенциала рабочего электрода за первый час (после прогрева) ± 1 мВ, за все остальное время $\pm 0,5$ мВ.

Для измерения силы тока при снятии поляризационных кривых использовался вольтметр универсальный цифровой В7-35. Диапазон измеряемой величины 10^{-7} -10 А. Предел допускаемой относительной основной погрешности $\pm(0,4 + 0,1(|X_x/X| - 1))$, где X – показания вольтметра; X_x – значения номинального предела измерения. Значения электродных потенциалов пересчитаны в шкалу нормального водородного электрода (НВЭ).

Метод снятия коррозионных диаграмм (диаграмм Эванса) наиболее близок к потенциостатическому методу, но он намного проще в аппаратном исполнении (рисунок 1).



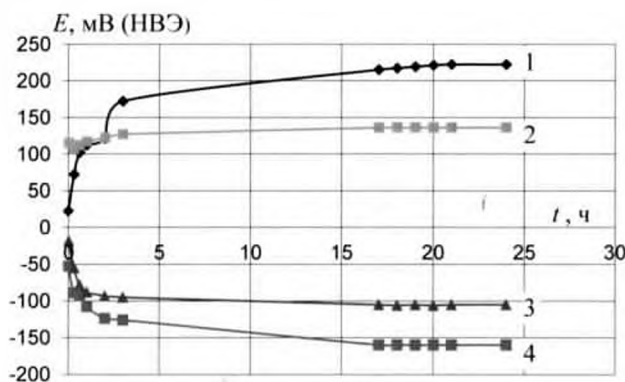
1 – графитовые электроды; 2 – исследуемая коррозионная среда; 3 – стеклянный стакан;
 4 – милливольтметр В7-35; 5 – магазин сопротивлений РЗЗ; 6 – рН-метр рН-150;
 7 – солевой мост; 8 – капилляр;
 9 – электрод-образец; 10 – хлор-серебряный электрод сравнения;
 11 – раствор насыщенного хлорида калия
 Рисунок 1. – Схема снятия диаграмм Эванса

Равновесный потенциал устанавливался в течение 5 минут. При снятии поляризационных кривых смещение потенциала производили через 2 мВ, в катодную и анодную стороны (время выдержки каждого потенциала 3 минуты), а при снятии диаграмм Эванса производили смещение токов через 0,1 мА, при этом одновременно фиксировали катодные и анодные потенциалы.

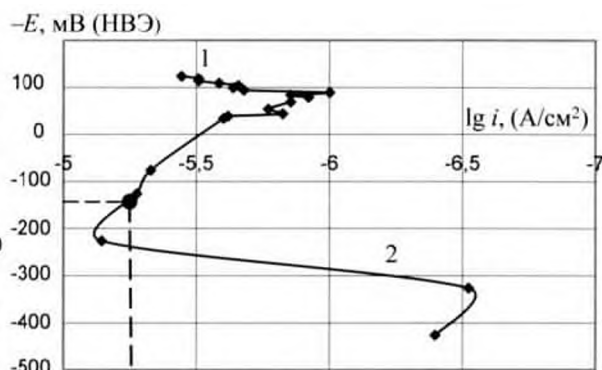
Для получения наиболее точных результатов все эксперименты повторяли не менее трех раз, также проверяли сходимость результатов, полученных разными методами исследования.

Результаты исследований коррозионной стойкости стали. Проведенные исследования показали высокую коррозионную стойкость стали 1.4462 в солевых растворах. Так, на рисунках 2-4 и таблицах 3, 4 представлено поведение нержавеющей стали в коррозионной сре-

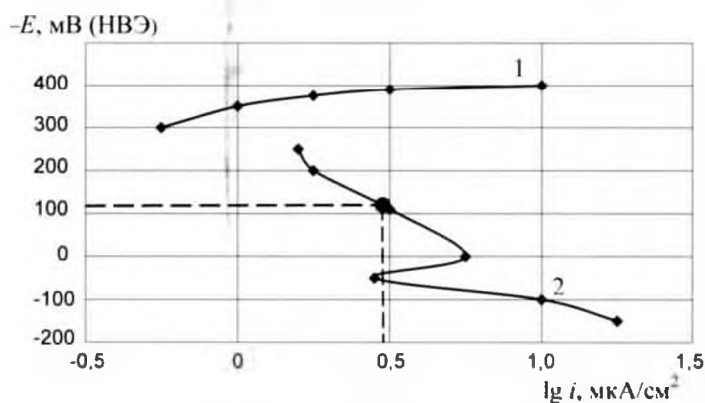
де. Из них следует, что с течением времени потенциалы сдвигаются в электроположительную сторону. Это позволяет утверждать об образовании пассивной пленки на поверхности исследуемого образца. Потенциалы образца близки к потенциалам растворения железа, что вероятно связано с протеканием коррозионных процессов в активном состоянии.



1, 2 – нержавеющая и углеродистая стали, соответственно, в насыщенном солевом растворе при 20 °С;
3, 4 – нержавеющая и углеродистая стали, соответственно, в насыщенном солевом растворе при 100 °С
Рисунок 2. – Изменение стационарного потенциала во времени и результаты весового метода



1 – катодная поляризационная кривая;
2 – анодная поляризационная кривая ($i_k = 5,6 \text{ мкА/см}^2$)
Рисунок 3. – Поляризационные кривые стали в насыщенном солевом растворе при 100 °С



1 – катодная поляризационная кривая;
2 – анодная поляризационная кривая ($i_k = 3,05 \text{ мкА/см}^2$)
Рисунок 4. – Поляризационные кривые стали в насыщенном солевом растворе при 20 °С

Для исследуемой нержавеющей стали были сняты катодные и анодные поляризационные кривые в насыщенных солевых растворах. В холодном растворе сталь в области потенциалов $+50 \div (-200)$ мВ находится в пассивном состоянии. При этом величина тока полной пассивации имеет пределы $2 \div 5 \text{ мкА/см}^2$.

Для определения тока коррозии в исследуемых растворах на анодные поляризационные кривые наносили значение стационарного потенциала, определенного в течение 24 ч. Точка пересечения находится в пассивной области и со-

ответствует току коррозии, равному $5,6 \text{ мкА/см}^2$, который отвечает глубинному показателю коррозии $0,034 \text{ мм/год}$. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. – Скорость коррозии нержавеющей стали 1.4462

Температура насыщенного солевого раствора, °С	Метод снятия поляризационных кривых		Весовой метод	
	Глубинный показатель коррозии, мм/год	Балл стойкости	Глубинный показатель коррозии, мм/год	Балл стойкости
100	0,034	4	0,032	4
20	0,00012	1	0,00011	1

Таблица 4. – Скорость коррозии нержавеющей стали 1.4462

Марка стали	Температура насыщенного солевого раствора, °С	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)	Глубинный показатель коррозии, мм/год	Балл стойкости
1.4462	100	$3,4 \cdot 10^{-2}$	0,034	4
	20	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,00012	1

Результаты исследований протекторной защиты растворителя. Протекторная защита представляет собой использование специального материала – активного металла с повышенными электроотрицательными свойствами.

Под воздействием воздуха протектор растворяется, в результате чего основной металл сохраняется, несмотря на воздействие коррозионных факторов. Протекторная защита – одна из разновидностей катодного электрохимического метода. Наименее активный металл в период взаимодействия привлекает к собственным ионам электроны более активного металла. Таким образом, в одно и то же время осуществляется сразу два процесса:

- восстановительные процессы в металле с меньшей активностью (на катоде);
- окислительные процессы металла анода с минимальной активностью, за счет чего и обеспечивается защита трубопровода (или другой стальной конструкции) от коррозии.

Спустя некоторое время эффективность протектора падает (в связи с потерей контакта с защищаемым металлом или же из-за растворения защищающего компонента). По этой причине возникает потребность в замене протектора.

На предприятии, эксплуатирующем шнековые растворители, в качестве материала протектора используются алюминиевые сплавы (рисунок 5).

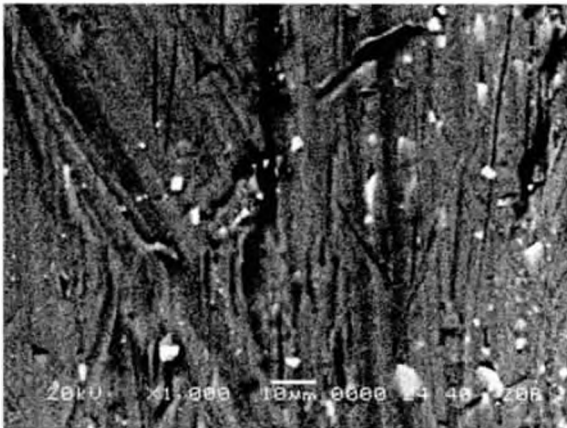


Рисунок 5. – Микрофотография алюминиевого сплава (увеличение в 1000 раз)

Элементный состав представленного алюминиевого сплава определяли с помощью электронного сканирующего микроскопа JEOL JSM-5610LV. Анализ химического состава протекторного сплава представлен на рисунке 6 и в таблице 5.

В ходе экспериментальных исследований была получена скорость коррозии нержавеющей стали 1.4462 в присутствии протекторной защиты (таблица 6), и построены поляризационные коррозионные диаграммы при температурах исследуемого раствора 20 °С и 80 °С, которые представлены на рисунках 7 и 8 соответственно.

Таблица 5. – Распределение элементов алюминиевого сплава

Элемент	Энергия, кэВ	Содержание, мас. %	Погрешность, %	Содержание, ат. %
Al	1,486	94,79	0,03	97,71
Fe	6,398	1,01	0,13	0,50
Zn	8,630	4,20	0,31	1,79
Всего		100,00		100,00

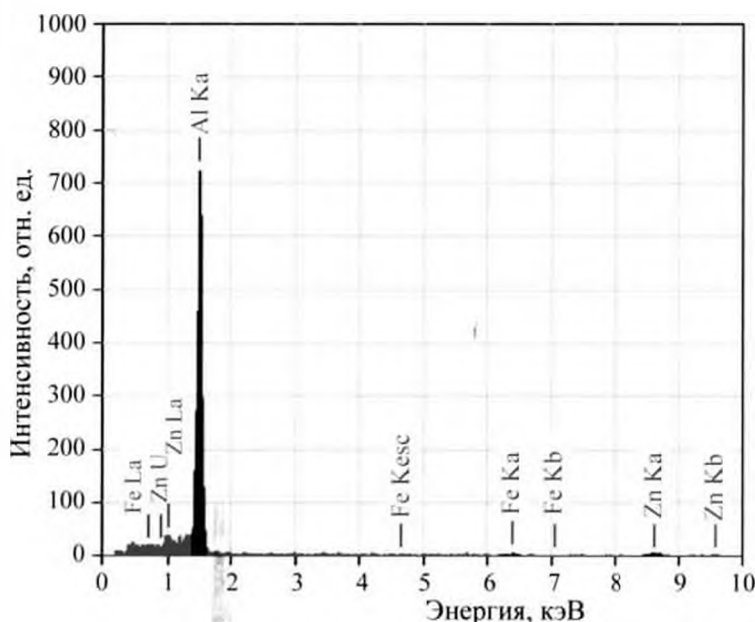


Рисунок 6. – Диаграмма распределения элементов алюминиевого сплава

Из коррозионной диаграммы, представленной на рисунке 7 следует, что для короткозамкнутой системы графит/сталь анодный ток растворения стали и восстановления одинаковы и равны $i_0 = 5 \text{ мкА/см}^2$, а поверхность стали изопотенциальна, чему отвечает стационарный потенциал равный – 122 мВ.

При контакте с протектором катодный процесс полностью переносится на него. В таком случае анодный ток системы увеличился до 45 мкА/см^2 , а ток катодного процесса на защищаемой стали протектором уменьшился практически до 0.

Таблица 6. – Скорость коррозии нержавеющей стали 1.4462 в присутствии протекторной защиты в виде алюминиевого сплава

Марка стали	Температура насыщенного солевого раствора, °С	Скорость коррозии, г/(м ² ·час)	Глубинный показатель коррозии, мм/год	Балл стойкости
1.4462	80	$3,4 \cdot 10^{-5}$	0,000034	1
	20	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,0000012	1

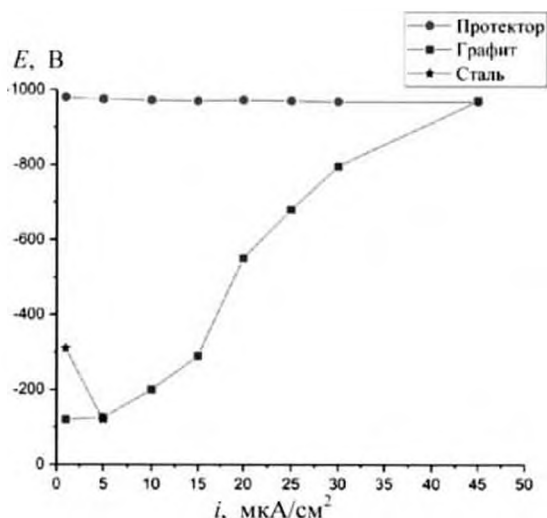


Рисунок 7. – Поляризационные коррозионные диаграммы при температуре исследуемого раствора 20 °С

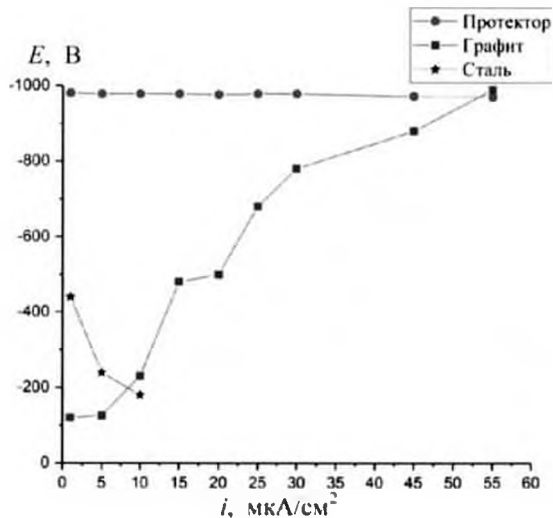


Рисунок 8. – Поляризационные коррозионные диаграммы при температуре исследуемого раствора 80 °С

На рисунке 8 показано, что повышение температуры коррозионной среды способствует увеличению тока коррозии стали до 8 мкА/см^2 , что может быть вызвано активацией анодного процесса. Как при комнатной температуре, при контакте с протектором катодный процесс так же полностью переносится на него и полностью защищает сталь от коррозионного процесса.

Электрохимические исследования проводились в трехэлектродной ячейке на потенциостате/гальваностате Autolab PGNST 302N относительно равновесного потенциала в интервале приложенной поляризации $\pm 200 \text{ мВ}$ и скоростью развертки 2 мВ/с . Анализ результатов и расчет параметров процесса коррозии проводили с использованием программного обеспечения «Nova 2.1.4» (таблицы 7, 8).

Таблица 7. – Скорость коррозии алюминия

Тип образца	Потенциал коррозии измеренный, В	Плотность тока коррозии, А/см^2	Ток коррозии, А	Скорость коррозии, мм/год	Поляризационное сопротивление, Ом	Потенциал коррозии рассчитанный, В
Алюм., насыщ. 25°C	-1,0193	$8,46\text{E-}08$	$3,38\text{E-}07$	0,000918	16494	-0,99759
Алюм., насыщ. 50°C	-1,0113	$2,25\text{E-}06$	$8,98\text{E-}06$	0,024363	661,9	-1,0129
Алюм., насыщ. 80°C	-1,0477	$2,55\text{E-}07$	$1,02\text{E-}06$	0,002767	3359,4	-1,0426

Таблица 8. – Скорость коррозии нержавеющей стали 1.4462

Тип образца	Потенциал коррозии измеренный, В	Плотность тока коррозии, А/см^2	Ток коррозии, А	Скорость коррозии, мм/год	Поляризационное сопротивление, Ом	Потенциал коррозии рассчитанный, В
Сталь нерж., насыщ. 25°C	-0,16285	$1,34\text{E-}08$	$5,35\text{E-}08$	0,000155	363700	-0,16636
Сталь нерж., насыщ. 50°C	-0,28232	$2,31\text{E-}07$	$9,26\text{E-}07$	0,002689	15509	-0,28003
Сталь нерж., насыщ. 80°C	-0,28296	$5,69\text{E-}07$	$2,27\text{E-}06$	0,006607	8143,6	-0,2829

Заключение. Исследована коррозионная стойкость конструкционных материалов шнекового растворителя и возможность использования протекторной защиты. Были получены катодные и анодные поляризационные кривые в насыщенных солевых растворах нержавеющей стали, используемой при изготовлении элементов растворителя. Изучена скорость коррозии нержавеющей стали 1.4462, определены глубинный показатель коррозии, балл стойкости материала в насыщенных солевых растворах при температурах 20°C и 100°C . Определено влияние алюминиевой протекторной защиты на показатели коррозионной стойкости нержавеющей стали в насыщенных солевых растворах при температурах 20°C и 80°C .

Исходя из полученных данных, видно, что увеличение температуры коррозионной среды приводит к сдвигу электродного потенциала в сторону более электроотрицательных значений, что говорит об увеличении активности металла.

В среднем значения скоростей коррозии подтверждают эту зависимость, однако в насыщенных растворах результаты интерпретации поляризационных кривых имеют

значительную погрешность, обусловленную кристаллизацией солей и адсорбцией компонентов на поверхности.

Эффективность протекторной защиты является очень высокой. При том, что затраты на ее реализацию небольшие, необходимо применять алюминиевую протекторную защиту растворителя. Применение магниевых сплавов в качестве материала протектора также будет эффективным, однако переход ионов магния в раствор отрицательно скажется на технологическом процессе производства хлористого калия. Образующийся при этом хлорид магния является высаливателем по отношению к хлоридам калия и натрия, что в свою очередь приведет к загрязнению конечного продукта – хлористого калия – хлоридом натрия на стадии кристаллизации.

Список использованных источников

1. Effect of surface oxide properties on corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical applications / C.C. Shih [et al.] // Corrosion Science. – 2004. – Т. 46, № 2. – С. 427-441.

2. Aydoğdu, G.H. Determination of susceptibility to intergranular corrosion and electrochemical reactivation behaviour of AISI 316L type stainless steel / G.H. Aydoğdu, M.K. Aydinol // Corrosion Science. – 2006. – Т. 48, № 11. – С. 3565-3583.

3. Inappropriate cleaning treatments of stainless steel AISI 316L caused a corrosion failure of a liquid transporter truck / V. Romanovski [et al.] // Engineering Failure Analysis. – 2020. – Vol. 117. – P. 1-9.

4. Определение источника и механизма образования коррозии емкостного оборудования для перевозки жидких сред / В.С. Францкевич [и др.] // Труды БГТУ. Химические технологии, биотехнология, геоэкология. Сер. 2. – 2020. – № 1 (229). – С. 27-33.

5. Провести исследования и выполнить подбор новых коррозионностойких (высоколегированных) сталей и неметаллических материалов для работы в различных агрессивных средах СОФ 4 РУ ОАО «Беларуськалий»: отчет о НИР (заключ.) / Полоцкий государственный университет; рук. А.В. Митинов. – Новополоцк, 2014. – 79 с. – № ГР 20131894.

Информация об авторах

Францкевич Виталий Станиславович – кандидат технических наук, заведующий кафедрой «Машины и аппараты химических и силикатных производств», УО «Белорусский государственный технологический университет» (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь), e-mail: fvs2@tut.by.

Новик Дмитрий Михайлович – кандидат технических наук, e-mail: dm_novik75@mail.ru.

Information about the authors

Frantskevich Vitali Stanislavovich – Ph. D. (Engineering), Head of the Department of Machines and Apparatuses of Chemical and Silicate Production, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Belarus), e-mail: fvs2@tut.by.

Novik Dmitry – Ph. D. (Engineering), e-mail: dm_novik75@mail.ru.

Поступила в редакцию 28.04.2021 г.