

МЕТАЛУРГІЯ СТАЛІ

УДК 669.018.291:620.193.2

Бондар В.И.¹, Харлашин П.С.², Григорьева М.А.³

ВЛИЯНИЕ МЫШЬЯКА НА ОКАЛИНОСТОЙКОСТЬ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ И ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОТИВ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

Выполнен анализ литературных данных о влиянии мышьяка на коррозионную стойкость малоуглеродистых низколегированных сталей. Установлены причины и предложен механизм, объясняющий влияние мышьяка на окалиностойкость сталей и их устойчивость против окисления в условиях атмосферной коррозии.

Ключевые слова: сталь, мышьяк, окалиностойкость, атмосферная коррозия.

Бондар В.І., Харлашин П.С., Григор'єва М.О. Вплив миш'яку на окалиностійкість низьколегованих сталей та їх стійкість проти атмосферної корозії. Виконано аналіз літературних даних про вплив миш'яку на корозійну стійкість малоуглецевих, низьколегованих сталей. Встановлено причини та запропоновано механізм, який пояснює вплив миш'яку на окалиностійкість та їх стійкість проти окислення в умовах атмосферної корозії.

Ключові слова: сталь, миш'як, окалиностійкість, атмосфера корозія.

V.I. Bondar, P.S. Kharlashin, M.A. Grigoryeva. The influence of arsenic on oxidation resistance of the low-carbon and low-alloy steel and their stability against atmospheric corrosion. The analysis of literature data was carried out, regarding the influence of arsenic on corrosion resistance of low-carbon and low-alloy steel. Reasons were found out and a mechanism was proposed, explaining the influence of arsenic on oxidation resistance steels and their stability against oxidization in conditions of atmospheric corrosion.

Keywords: steel, arsenic, oxidation resistance, atmospheric corrosion.

Постановка проблемы. Развитие современного металлургического производства и машиностроения требует разностороннего изучения физико-химических свойств металлических систем, в том числе содержащих мышьяк и выяснения закономерностей их коррозионной устойчивости. Имеющиеся в литературе сведения относительно влияния мышьяка на коррозионную стойкость сталей недостаточно обстоятельны и противоречивы.

Поэтому изучение влияния мышьяка на окалиностойкость малоуглеродистых и низколегированных сталей и их сопротивляемость окислению в условиях атмосферной коррозии, является весьма актуальной задачей.

Анализ последних исследований и публикаций. В настоящее время в странах с развитой промышленностью большое внимание уделяется снижению потерь металла в результате коррозионных разрушений.

Одним из способов решения этой задачи является оптимизация состава стали. Известно, что наряду с некоторыми другими элементами, например, медь, мышьяк повышает стойкость малоуглеродистых низколегированных сталей против атмосферной коррозии. Имеются патенты и авторские свидетельства на малоуглеродистые низколегированные стали, легированные мышьяком. Авторами [1] предложена коррозионноустойчивая низколегированная сталь для строительства конструкций подвижного состава железных дорог, содержащая до 0,1 % (масс.)* мышьяка, а также строительная сталь [2] с рекомендуемой концентрацией мышьяка 0,05 – 0,25 %. В работе [3] авторы считают, что в сталь для крепи горных пород полезно вводить 0,05 – 0,5 % мышьяка. Авторами [4,5] предлагается вводить в сталь для глубокой вытяжки с целью повы-

¹ канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

² д-р техн. наук, профессор, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

³ канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

* здесь и далее % (масс.)

шения их устойчивости против атмосферной коррозии 0,04 – 0,42 % и 0,03 – 0,50 % мышьяка соответственно. Для деталей автомобилей, тракторов и других сельскохозяйственных машин, предложена малоуглеродистая низколегированная сталь с повышенной коррозионной стойкостью и содержащая 0,01 – 0,15 % мышьяка [6].

Несмотря на ряд имеющихся патентов на низколегированные стали с повышенной устойчивостью против коррозии и содержащие мышьяк, его влияние на коррозионную стойкость исследовано недостаточно, а механизм его влияния практически не изучен. Опубликовано лишь всего несколько работ, посвященных исследованию окалиностойкости малоуглеродистых низколегированных сталей [7,8], а влияние мышьяка на окисление низколегированных сталей в условиях атмосферной коррозии почти не изучалось. Механизм влияния мышьяка на коррозионную стойкость сталей изучен не полностью, а известные данные – противоречивы.

Цель статьи. Изучить влияние мышьяка на окалиностойкость малоуглеродистых низколегированных сталей и их устойчивость в условиях атмосферной коррозии. Предложить механизм, объясняющий причины изменения коррозионной стойкости стали под влиянием мышьяка.

Изложение основного материала. В настоящей работе проведен анализ сведений о влиянии ~ 0,13 % мышьяка на скорость окисления образцов горячекатаных марок сталей 16Г2С, 16Г2СФ и 18Г2СФ и изложенных в работе [9]. Химический состав сталей приводится в табл.1.

Таблица 1

Химический состав сталей

Марка стали	Химический состав стали, %							
	C	Mn	Si	S	P	As	Cr	V
16Г2С	0,15	1,44	0,48	0,025	0,042	0,133	0,044	0,02
16Г2СФ	0,17	1,80	0,80	0,025	0,030	0,132	0,035	0,12
18Г2СФ	0,23	1,80	0,53	0,025	0,030	0,130	0,035	0,14

Исходным шихтовым материалом служила сталь марки Ст.3 мартеновского производства, содержащая от 0,12 до 0,15 % мышьяка. Выплавка опытных сталей велась в индукционной печи емкостью 150 кг. Разливка осуществлялась в слитки, массой 12 – 15 кг. Слитки прокатывались на полосы толщиной 16 – 20 мм, из которых вырезали плоские образцы размером 50×25×5 мм для проведения исследований. Образцы всех исследуемых сталей имели ферритно-перлитную структуру.

Для проведения окисления в условиях газовой коррозии, образцы помещались в вертикальную трубчатую печь и выдерживались в течение часа при температуре 500, 600, 700, 800, 900 и 1000°С. В процессе окисления производилось взвешивание образцов с точностью 0,0001 г через каждые 10 мин. без извлечения образцов из зоны окисления. Слой металла под окалиной изучался металлографически. Обработка данных эксперимента велась по методике, изложенной в работе [8].

Установлено, что зависимость удельного изменения массы ($\Delta m/S$, г/м²) от времени при температурах от 800°С и выше описывается уравнением степенного закона роста оксидной пленки вида ($\Delta m/S = k_n \cdot \tau^n$), а при более низких температурах выполняется логарифмический закон: $\Delta m/S = k_1 \cdot \log \tau + k_2$, где k_1 и k_2 - постоянные, зависящие от состава сплава и температуры испытаний. Значение n находилось в интервале от единицы до двух, что свидетельствовало о диффузионно-кинетическом режиме окисления.

Исходные данные для изучения кинетики процесса окисления образцов сталей приведены в табл.2 и взяты из [9].

Таблица 2

Средние значения скорости окисления

Температура, °С	Средняя скорость окисления образцов сталей					
	16Г2С		16Г2СФ		18Г2СФ	
	без As	0,133 %As	без As	0,133 %As	без As	0,133 %As
500	2,0	1,5	0,5	0,4	0,84	0,4
600	2,9	2,4	1,8	1,1	2,7	1,9
700	6,2	5,0	5,3	4,5	5,0	4,2
800	69,5	63,5	25,4	10,6	35,8	20,8
900	158,0	156,0	102,0	83,0	96,6	86,6
1000	428,0	480,0	476,0	510,0	365,0	480,0

Эффективная энергия активации процесса окисления (E) была рассчитана из графических построений в полупологарифмических координатах $\ln(K_m^+) - 1/T$, где K_m^+ - массовый показатель коррозии, а T - температура. Эта зависимость для всех сталей имела вид ломаной (рис.1). Значения E рассчитывали для первого линейного участка. Температура излома для всех сталей соответствовала интервалу $600-800^\circ\text{C}$, что подтверждает трансформацию закона роста оксидной пленки от логарифмического до степенного в том же температурном интервале. Значения эффективной энергии активации процесса роста оксидной пленки соответствовали $116,90$ кДж/моль для стали 16Г2С, $131,6$ кДж/моль для стали 18Г2С и $136,1$ кДж/моль для стали 18Г2СФ. Значимых различий в значениях энергии активации для сталей с мышьяком и без него не обнаружено. Постоянство значений энергии активации процесса окисления вне зависимости от наличия мышьяка в сталях исследованных марок и обнаруженные различия в скорости окисления образцов - свидетельство зависимости скорости процесса окисления не столько от величины энергии активации процесса, но и от величины энтропии активации.

Мышьяк, как и другие элементы второй подгруппы пятой группы периодической системы элементов, имеет сравнительно небольшой ионный радиус и очень низкую температуру плавления оксида (табл.3). Сродство к кислороду у мышьяка тоже весьма малая величина в сравнении с железом и, в частности, с ванадием, элементом той же пятой группы, но первой подгруппы, а хром, алюминий и кремний - признанные лидеры повышения жаростойкости.

Таблица 3

Некоторые свойства элементов и их оксидов

Элемент	Химическая формула оксида	$V_{ок}/V_{Me}$	$r_i \cdot 10^{-10}$, м	$-\Delta G_{298}^0$, кДж/(моль·эВ)	T^S , $^\circ\text{C}$
Мышьяк	As_2O_3	1,82	0,47	94,71	275
Сурьма	Sb_2O_3	1,54	0,62	107,70	635
Висмут	Bi_2O_3	1,34	0,74	81,04	820
Ванадий	V_2O_3	1,77	0,65	204,20	1970
Хром	Cr_2O_3	2,02	0,65	172,00	1990
Алюминий	Al_2O_3	1,31	0,57	261,71	2050
Кремний	SiO_2	2,21	0,39	204,25	1710
Медь	CuO	1,74	0,79	63,33	1026

Анализ данных, приведенных в табл.3, не позволяет отнести мышьяк к перспективным легирующим для осуществления жаростойкого легирования. Вместе с тем можно предположить, что он может уменьшать дефектность кристаллической решетки многослойной оксидной пленки на поверхности стали, образующейся в результате высокотемпературного окисления в воздушной атмосфере. Этим и объясняется, по-видимому, наблюдаемое снижение скорости окисления образцов сталей, содержащих небольшое количество в них мышьяка. Эти рассуждения укладываются в рамки положений теории жаростойкого легирования Вагнера-Хауффе. Подобные объяснения можно отнести и на счет влияния меди на жаростойкость сталей: медь в количестве до $0,1$ % заметно снижает склонность малоуглеродистых сталей к газовой коррозии.

Кривые температурной зависимости удельного увеличения массы образцов, построенные по опытным данным для образцов сталей с $0,13$ % мышьяка, располагались несколько ниже соответствующих кривых для тех же образцов, но без мышьяка вплоть до температур $\sim 900^\circ\text{C}$ и пересекались в интервале температур $\sim 900 - 1000$ С [9]. Таким образом, образцы сталей с $0,13$ % мышьяка показали большую устойчивость против окисления в условиях газовой коррозии, чем аналогичные, но не содержащие мышьяка. При дальнейшем нагреве выше 1000 $^\circ\text{C}$ интенсивность окисления образцов с мышьяком увеличивалась и несколько превосходила безмышьяковистые.

При металлографическом изучении металла под слоем оксида установлено наличие слоя феррита, обогащенного мышьяком - "мышьяковистого феррита" [10]. До температур $800 - 900$ С он наблюдался в виде плотной однофазной полоски, а при повышении температуры полоска размывалась, ее толщина увеличивалась, что облегчало процесс массопереноса и, соответственно, скорость окисления металла.

На практике стальные изделия часто эксплуатируются в условиях промышленной или го-

родской атмосферы. Влияние мышьяка на скорость коррозии в промышленной атмосфере исследовали применительно к сталям конвертерного производства [10]. Содержание мышьяка в них находилось в пределах от 0 до 0,27 %. Результаты коррозионных испытаний образцов из этих сталей приводятся в таблице 4.

Таблица 4

Результаты коррозионных испытаний образцов сталей

Марка стали	Содержание мышьяка, %	Длительность испытаний, год	Прирост массы, г	$K_m^+, \frac{г}{м^2 \cdot ч}$	Относительное снижение K_m^+	Относительное снижение K_m^+ на 1 % мышьяка
1	2	3	4	5	6	7
10ХСНД	0	3	0,0127	1,53	0	–
	0,075		0,0096	1,30	0,15	2,00
	0,152		0,0138	1,20	0,22	1,44
	0,226		0,0134	0,83	0,46	2,04
09Г2СУ	0	3	0,0237	1,44	0	–
	0,051		0,0126	1,24	0,14	2,74
	0,110		0,0180	1,12	0,22	2,00
	0,156		0,0121	1,12	0,22	2,00
	0,257		0,1230	0,96	0,33	1,28
Ст.3	0	3	0,0172	3,41	0	–
	0,051		0,0318	1,65	0,52	10,20
	0,196		0,0264	1,17	0,66	3,37
	0,211		0,0251	1,24	0,64	3,03
Е36	0	3	0,0245	1,58	0	–
	0,058		0,0254	1,67	0,07	0,98
	0,152		0,0224	1,47	0,070	0,46
	0,199		0,0250	1,35	0,146	0,73
17Г1СУ	0	3	0,0270	1,99	0	–
16Г2АФ	0,087	3	0,0339	1,59	0,20	2,30
	0,180		0,0307	1,53	0,23	1,28
	0,215		0,0232	1,34	0,32	1,49
	0,256		0,0120	1,00	0,50	1,95
	0,272		0,0253	1,24	0,38	1,40
	0		0,0277	1,80	0	–
09Г2ФБ	0,065	3	0,0275	1,77	0,017	0,026
	0,121		0,0273	1,66	0,078	0,644
	0,185		0,0211	1,31	0,272	1,470
	0,256		0,0200	1,14	0,367	1,430
	0		0,0304	1,71	0	–

Источником мышьяка, вводимого в сталь, был ферромышьяк, содержащий 34 % мышьяка. Отлитые слитки прокатывались на полосы, из которых вырезались образцы для испытаний. Последние обезжиривали, промывали этиловым спиртом, выдерживали 24 часа в эксикаторе и взвешивали. Затем образцы помещали в фильтровальную бумагу и выдерживали в течение 3-х лет в промышленной атмосфере.

Как следует из данных табл.4, увеличение концентрации мышьяка в сталях, независимо от их химического состава, снижает величину средней скорости коррозии $[K_m^+]$. Это влияние в наибольшей степени проявляется на образцах стали марки Ст.3. наличие в составе стали легирующих, снижает степень такого влияния.

Отмечается сложный характер влияния мышьяка на среднюю скорость коррозии: с ростом концентрации мышьяка в стали величина относительного снижения K_m^+ , приходящаяся на 1 % его концентрации в стали, может не изменяться, как для стали 10ХСНД, уменьшаться как в случае сталей марок 09Г2СУ, Ст.3, Е36 и 17Г1СУ и даже возрастать для сталей марок 16Г2АФ и 09Г2ФБ. Совершенно очевидно, что наличие легирующих элементов, обладающих повышенным сродством к кислороду, снижает степень влияния мышьяка на скорость его окисления в

условиях промышленной атмосферы. Защитный эффект образующейся пленки оксидов легирующих элементов оказывается сильнее эффекта снижения дефектности оксидной пленки вследствие наличия в составе стали мышьяка.

Выводы

1. Установлено, что наличие в сталях марок 16Г2С, 16Г2СФ и 18Г2СФ 0,13 % мышьяка повышает их устойчивость в условиях газовой коррозии вплоть до температур 800 – 900 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к изменению закона роста оксидной пленки с логарифмического на степенной со значением показателя степени, равного 1 – 2.
2. Определены значения эффективной энергии активации процесса окисления образцов сталей марок 16Г2С, 16Г2СФ и 18Г2СФ с мышьяком и без него, равные соответственно 116,90 кДж/моль, 131,6 кДж/моль и 136,1 кДж/моль, которые не зависят от наличия или отсутствия мышьяка в стали. Это доказывает, что скорость процесса окисления определяется, в первую очередь, величиной энтропии активации, а не значением энергии активации процесса окисления.
3. Анализ свойств мышьяка, в частности, величина его сродства к кислороду, равная 94,71 кДж/(моль-экв) показывает, что определяющим фактором снижения склонности исследованных сталей к окислению в условиях газовой коррозии является снижение степени дефектности оксидной пленки окисляющегося металла.
4. Наличие мышьяка в сталях конвертерного сортамента (10ХСНД, 09Г2СУ, Ст.3, Е36, 17Г1СУ, 16Г2АФ и 09Г2ФБ) в количестве до 0,27 % снижает их склонность к окислению в условиях промышленной атмосферы. Величина относительного снижения массового показателя при повышении концентрации мышьяка до 0,27 % находится в интервале от 0,03 до 10,20. Показано, что степень влияния мышьяка на повышение коррозионной стойкости против окисления зависит от химического состава стали: чем выше степень ее легированности, тем ниже степень его влияния.
5. По материалам исследований будут предложены новые марки сталей, оформлен охранный документ и разработки планируется использовать в кандидатской диссертационной работе.

Список использованных источников:

1. А.с. 602593. СССР, МКИ С22С 38/26. Коррозионностойкая низколегированная сталь / А.М. Шляфернер, М.И. Георгиев, В.Ю. Кондратьев и др. – Заявл. 10.08.76, опубл.15.04.78, Бюл. № 14.
2. А.с. 440439. СССР, С22С 39/00. Строительная сталь / ЦНИИчермет., Жданов. Мет. завод "Азовсталь". - № 1801288 / 22 – 1; 23.06.72, Опубл. 25.05.74, Бюл. № 31.
3. А.С. 899703. СССР, МКИ С22С 38/46 : Сталь / Я.А. Шнееров, В.А. Вихлевщук, А.С. Стороженко и др. - № 2826051/22 – 02; Заявл. 20.05.80, Опубл. 23.01.82, Бюл. № 3.
4. Пат. 693728. Бельгия, МКИ С21С. Сталь и ее применение / Centre National de Recherches. – Заявл. 6.02.67, Опубл. 13.1.70.
5. Пат. 23081. Япония, МКИ С22С 38/06 (10j17). Стойкий к воздействиям атмосферных условий стальной лист для сверхглубокой вытяжки / Симидзу Миэнс, Мацукара Калимэо. – Заявл. 5.06.62, Опубл. 16.10.64.
6. А.с. 1532606. СССР, МКИ С22С 38 / 14. Сталь / П.Ф. Грушко, В.М. Жолоб, А.В. Жовтяк и др. - № 4286933 / 23 – 02; Заявл. 28.05.87, Опубл. 30.12.89, Бюл. № 48.
7. Голованенко С.А. Борьба с коррозией металлов / С.А.Голованенко // Сталь. – 1980. – № 12. – С. 1052 – 1053.
8. Кудрявцева Л.Н. Кинетика окисления мышьяковистой малоуглеродистой стали при высоких температурах / Л.Н. Кудрявцева, Е.Г. Переверзева, А.В. Демакова // Металловедение и термообработка металлов. – 1969. - № 6. – С.184 – 195.
9. Харлашин П.С. Влияние мышьяка на свойства металлических систем и качество стали / П.С. Харлашин, М.А. Шумилов, Е.И. Якушечкин. – К.: Вища шк. – 1991. – 343с.
10. Влияние предварительной обработки на скорость роста аустенитных и ферритных зерен стали Ст.3сп / М.А. Шумилов, Л.Н. Кудрявцева, Л.В. Матвиенко, З.В. Аврамова // Изв. АН СССР. Металлы. – 1984. – № 5. – С.104 – 108.

Рецензент: В.А. Маслов
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 16.12.2010