

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

МАТЕМАТИЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра загальної та прикладної фізики

Освітньо-професійна програма «Прикладна фізика»

Кваліфікаційна робота магістра

на тему **«Вплив хімічних елементів на корозійну тривкість сталі AISI 304»**

Виконав: студент 2 курсу, групи 8.1050
спеціальності 105 прикладна фізика та
 наноматеріали

(код і назва спеціальності)

освітньої програми прикладна фізика
(назва освітньої програми)

А.В. Мурашкінцев

(ініціали та прізвище)

Керівник пров. фахівець ННЛ новітніх технологій,
 ННВЦ «Металспецпроект», доцент,
 канд.фіз.-мат. наук Сніжної В.Л.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент професор кафедри мікро- та наноелектроніки
 Національного університету «Запорізька
 політехніка», професор, д-р фіз.-мат. наук
 Погосов В.В.

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя
2021

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет математичний

Кафедра загальної та прикладної фізики

Рівень вищої освіти магістр

Спеціальність 105 прикладна фізика та наноматеріали

(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри загальної та
прикладної фізики, д.пед.н., професор

_____ Андреев А.М.

(підпис)

« _____ » _____ 2021 року

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТОВІ

Мурашкінцеву Андрію Володимировичу

(прізвище, ім'я та по батькові)

1. Тема роботи Вплив хімічних елементів на корозійну тривкість сталі AISI 304

керівник роботи Сніжної В.Л., канд.фіз.-мат. наук, доцент

(прізвище, ім'я та по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від « 09 » червня 2021 року № 851-С

2. Строк подання студентом роботи 01.12.21

3. Вихідні дані до роботи 1. Постановка задачі.
2. Перелік літератури.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

1. Літературний огляд.

2. Матеріали та методика дослідження.

3. Результати та їх обговорення.

4. Висновки.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) _____

Презентація

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	Сніжної В.Л., к.ф.-м.н., доцент	29.06.2021	29.06.2021
2	Сніжної В.Л., к.ф.-м.н., доцент	10.09.2021	10.09.2021
3	Сніжної В.Л., к.ф.-м.н., доцент	15.10.2021	15.10.2021

7. Дата видачі завдання 14.06.2021

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Вибір напрямку досліджень. Розробка загальної структури магістерської роботи.	18.06.2021	
2.	Збір вихідних даних.	29.06.2021	
3.	Огляд та аналіз літературних джерел.	20.08.2021	
4.	Розробка першого розділу	10.09.2021	
5.	Розробка другого розділу.	18.09.2021	
6.	Проведення експерименту (вимірювання питомої магнітної сприйнятливості).	15.10.2021	
7.	Проведення розрахунків, побудова графіків. Аналіз отриманих результатів.	23.10.2021	
8.	Розробка третього розділу.	16.11.2021	
9.	Оформлення та нормоконтроль кваліфікаційної роботи	27.11.2021	
10.	Захист кваліфікаційної роботи	14 .12.2021	

Студент

(підпис)

А.В. Мурашкінцев

(ініціали та прізвище)

Керівник роботи

(підпис)

В.Л. Сніжної

(ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер

(підпис)

В.І. Меняйло

(ініціали та прізвище)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра «Вплив хімічних елементів на корозійну тривкість сталі AISI 304»: 65 с., 18 рис., 5 табл., 53 джерела.

КОРОЗИЯ, КОРОЗИЙНОТРИВКА СТАЛЬ, ЛЕГУВАЛЬНИЙ ЕЛЕМЕНТ, МАГНІТНА СПРИЙНЯТЛИВІСТЬ, ПІТИНГ.

Об'єктом дослідження є процеси корозії, що відбуваються в сталі AISI 304 в хлоридовмісних середовищах та їх кореляційна залежність від магнітних параметрів і легуючих компонентів.

Мета роботи – використовуючи експериментальну кореляційну залежність швидкості корозії від магнітних параметрів та сумарної кількості всіх елементів Q проаналізувати вплив легувальних елементів на пітингову корозію у хлоридовмісних середовищах сталі AISI 304.

Методи дослідження – експериментальний (магнітометричний), аналітичний, розрахунковий.

У кваліфікаційній роботі використано новий магнітометричний метод дослідження пітингової корозії сталі за допомогою експериментально визначених параметрів питомої магнітної сприйнятливості аустеніту і кількості δ – фериту. Виявлено параболічні залежності швидкості корозії від вмісту хімічних елементів. Показано, що елементи C, N, Cr і Ni впливають на корозійну швидкість неоднозначно, тобто одному значенню швидкості корозії відповідає два значення вмісту елементу.

Результати роботи рекомендовано використовувати для прогнозування корозійних властивостей аустенітних сталей за допомогою вимірювання магнітних параметрів.

SUMMARY

Qualification work of the master «Influence of chemical elements on corrosion duration of steel AISI 304»: 65 pag., 18 figures, 5 tables, 53 references.

CORROSION, STAINLESS STEEL, ALLOY ELEMENT, MAGNETIC SUSCEPTIBILITY, PITTING.

The object of research are the corrosion processes occurring in AISI 304 steel in chloride-containing environments and their correlation dependence on magnetic parameters and alloying components.

The aim of the work is to analyze the influence of alloying elements on pitting corrosion in chloride-containing environments of AISI 304 steel using the experimental correlation dependence of the corrosion rate on the magnetic parameters and the total number of all elements Q.

The methods of research – experimental (magnetometric), analytical, computational.

A new magnetometric method of studying pitting corrosion of steel with the help of experimentally determined parameters of specific magnetic susceptibility of austenite and amount of δ - ferrite was used in the qualification work. Parabolic dependences of corrosion rate on the content of chemical elements are revealed. It is shown that the elements C, N, Cr and Ni affect the corrosion rate ambiguously, that is one value of the corrosion rate corresponds to two values of the content of the element.

It is recommended to use the results to predict the corrosion properties of austenitic steels by measuring magnetic parameters.

ЗМІСТ

Завдання на кваліфікаційну роботу.....	2
Реферат.....	4
Summary.....	5
Вступ.....	7
Розділ 1. Літературний огляд.....	9
1.1 Визначення та значення корозії. Захист металів від корозії у народному господарстві	9
1.2 Аналіз методів оцінки тривкості пітингової корозії аустенітних сталей	15
1.3 Корозійнотривкі сталі, які використовуються у промисловості	21
1.4 Вплив легувальних елементів та домішок на пітингостійкість корозійнотривких сталей у хлоридовмісних середовищах	24
Розділ 2 Матеріали та методика досліджень.....	39
2.1 Опис установки для проведення досліджень.....	39
2.2 Методика вимірювання питомої магнітної сприйнятливості, визначення вмісту (об'ємн.%) δ -фериту та швидкості корозії.....	41
2.3 Корозійнотривка хромонікелева сталь AISI 304.....	43
Розділ 3. Результати дослідження та їх обговорення	47
3.1 Визначення параметрів: кількості δ - фериту, питомої магнітної сприйнятливості χ_0 аустеніту і швидкості корозії К сталі AISI 304.....	47
3.2 Дослідження впливу хімічних елементів на корозійну тривкість сталі AISI 304.....	48
Висновки.....	59
Перелік посилань.....	60

ВСТУП

Сумарні збитки внаслідок корозії металів сягають у промислово розвинених країнах 5 - 10 % національного доходу. Так, у США вони оцінюються в 290 млрд доларів, у ФРН – 10 млрд євро [3].

Високі експлуатаційно-технологічні характеристики сталі AISI 304 забезпечують їй широке застосовуння у різних галузях промисловості. Зокрема її висока стійкість до пітингової корозії в хлоридовмісних середовищах обумовила її застосування в хімічній і фармакологічній, нафтовій, харчовій та медичній галузях, у зв'язку з цим вивчення природи впливу хімічних елементів на корозію і пошук нових механізмів підвищення корозійної стійкості є актуальною по сьогоднішній день. Дослідженню цієї проблеми присвячено багато наукових робіт, але до кінця вона не вивчена і потребує подальшого уточнення та поглиблення знань та їх застосування.

Об'єктом дослідження є процеси корозії, що відбуваються в сталі AISI 304 в хлоридовмісних середовищах та їх кореляційна залежність від магнітних параметрів і легуючих компонентів. Предмет дослідження – корозійнотривка аустенітна сталь з низьким вмістом вуглецю AISI 304.

Мета роботи: використовуючи експериментальну кореляційну залежність швидкості корозії від магнітної сприйнятливості χ_0 , кількості δ -фериту та сумарної кількості всіх елементів Q проаналізувати вплив основних легуючих елементів Cr, Ni, N та C на пітингову корозію сталі AISI 304 у хлоридовмісних середовищах.

Для досягнення мети були поставлені і вирішувались такі завдання:

- використання нового підходу для вивчення корозії за допомогою магнітних параметрів χ_0 , P_δ ;
- експериментальне визначення питомої магнітної сприйнятливості χ і кількості δ -фериту P_δ в сталі AISI 304;
- дослідження кривих залежності кількості δ -фериту P_δ , питомої магнітної

сприйнятливості χ_0 та швидкості пітингової корозії від вмісту хімічних елементів;

– побудова графіків залежності швидкості корозії від вмісту хімічних елементів (за допомогою поліноміальної функції) та прогнозування швидкості корозії.

В кваліфікаційній роботі показано, що елементи С і N впливають на корозійну швидкість неоднозначно, збільшують або зменшують швидкість корозії в одному напрямку. Дослідження впливу Cr і Ni на корозійну тривкість не показали узгодженого характеру і скоріш за все вона в значній мірі залежить від сумарної присутності всіх легувальних елементів в кожній плавці навіть для однієї марки сталі AISI 304. Отримані результати дають можливість зробити припущення, що крім основних легуючих компонентів на корозійну тривкість сталі AISI 304 значний вплив мають додаткові легуючі елементи.

Практичне значення отриманих даних полягає у можливості використовувати магнітні параметри для визначення корозійної тривкості та її прогнозування.

Результати роботи рекомендується використовувати для прогнозування корозійних властивостей аустенітних сталей за допомогою вимірювання магнітних параметрів.

Наукова новизна роботи полягає у застосуванні нового магнітометричного підходу до вивчення процесів корозії.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Визначення та значення корозії. Захист металів від корозії у народному господарстві

Корозією металів називають спонтанне руйнування металевих матеріалів внаслідок їхньої хімічної або електрохімічної взаємодії з оточуючим середовищем [1, с. 8]. В результаті змінюються властивості металу, що призводить до погіршення його службових характеристик, зміни середовища або всієї технічної системи. Причиною корозії є термодинамічна нестабільність конструкційних матеріалів до впливу речовин, що знаходяться в контактному середовищі, тому більшість металів у земній корі знаходяться у вигляді різноманітних сполук [1].

Корозійні процеси проходять на межі поділу метал – середовище і є реакцією, що відбувається на межі поділу двох фаз. Явище корозії металу являє собою хімічну або електрохімічну гетерогенну реакцію, яка протікає на поверхні, внаслідок якої метал переходить до окисненого стану. Такі реакції проходять по всій масі реагентів, що вступають у взаємодію. Результатом будь-якого корозійного процесу є перехід атомів металу металевої ґратки в іонний стан і як наслідок, утворення розчинних з'єднань типу окису, гідроокису або більш складних комплексних сполук металу [2].

Корозійні процеси класифікують за наступними ознаками:

- вид агресивного середовища;
- вид (геометричний характер) корозійних ушкоджень на поверхні або в об'ємі металу;
- характер додаткових дій, яким піддавали метал одночасно з дією корозійного середовища.
- механізм реакції взаємодії металу з середовищем;

За механізмом протікання розрізняють два типи корозії: хімічну та електрохімічну корозію [3].

Хімічна корозія – це така корозія металів, коли окислення та відновлення окислювального компонента корозійного середовища відбуваються в одному акті. Хімічна корозія відбувається за основними законами хімічної кінетики гетерогенних реакцій і стосується тих випадків корозії, які не супроводжуються виникненням електричного струму, та представляє собою, як правило, реакції хімічної взаємодії металу з тими чи іншими агентами зовнішнього середовища. Хімічну корозію спостерігають при дії на метали сухих газів і рідких неелектролітів [3].

Електрохімічна корозія – взаємодія металу з корозійним середовищем, при якій іонізація атомів металу та відновлення окислювального компонента корозійного середовища відбуваються не в одному акті і їхні швидкості залежать від електродного потенціалу металу (наприклад, корозія металів у електролітах, у морській воді) [1].

За умовами протікання корозії розрізняють такі види корозії: газова – корозія металів у газовому середовищі за мінімальної вологості (як правило, не більше 0,1%) або за високих температур. Такий вид корозії часто зустрічають у хімічній і нафтохімічній промисловості. Корозія в неелектролітах належить до випадку дії на металагресивних органічних рідких речовин, які не мають помітної електро-провідності (наприклад, корозія заліза в сірчаних сортах нафти за підвищених температур, корозія сталі в бензині). Корозія в електролітах - це корозія металів у рідких середовищах, які проводять електричний струм. Підземна, корозія належить до випадку дії на метал ґрунту. Атмосферна - це корозія металів у природній атмосфері, а також корозія, яка відбувається за умов будь-якого вологого газу. Електрокорозія - це корозія металів, яка виникає під дією струмів розсіяння. Корозія зовнішнім струмом – це електрохімічна корозія металів під впливом струму від зовнішнього джерела. Структурна корозія – пов'язана зі структурною неоднорідністю металу. Контактна корозія – електрохімічна

корозія конструкції, спричинена контактом із металом, який має інший електрохімічний потенціал у данному електроліті. Щілинна корозія полягає у підсиленні корозійного руйнування металів електролітами у вузьких зазорах і щілинах (наприклад, у різьбових і фланцевих з'єднаннях сталевих конструкцій, які занурено у воду) [4].

В залежності від виду корозійного руйнування прийнято підрозділяти корозію на загальну та місцеву корозію. Місцева корозія буває різних типів: корозія плямами; виразками; точкова корозія (пітінг); підповерхнева корозія; міжкристалітна; транскристалітна; корозійне розтріскування; вибіркова. Серед видів корозії, які розрізняються за характером додаткових дій, можна виділити такі: корозія під напруженням, корозія при терті, корозійна кавітація, фреттінг-корозія, біокорозія, радіаційна корозія [3,4].

Середовище, яке викликає корозію, називають корозійним, або агресивним. Хімічні сполуки, які утворились внаслідок взаємодії металу та корозійного середовища називають продуктами корозії. Предметом науки про корозію та захист металів є вивчення природи процесів фізико-хімічного руйнування поверхні металів і сполук. Мета – дослідження та встановлення загальних закономірностей руйнування металевої структури (ґратки) під впливом фізико-хімічної дії зовнішнього середовища. Головним завданням науки про корозію є розробка та підвищення ефективності методів захисту металів і металевих конструкцій (машин, апаратів, споруд тощо) від корозії за найрізноманітніших умов їхньої експлуатації [3].

Метали і їх сплави, завдяки своїм високим службовим властивостям, дуже широко використовуються в народному господарстві. На сьогодні це найважливіший конструкційний матеріал, а отже втрати від його руйнування завдають великих економічних збитків. [1].

В результаті корозійних руйнувань виходить із строю велика кількість металевих конструкцій, народне господарство несе вагомі збитки, пов'язані з ремонтом та заміною часто дорогавартісного обладнання. Через корозійні процеси велика частина знищеного корозією металу безповоротно

розпилюється по планеті. Одним із важливих джерел забруднення оточуючого середовища є корозійне руйнування трубопроводів, що транспортують різні корозійно-активні речовини, такі як газ, нафта або продукти хімічної переробки [5].

Аналіз розвитку промисловості, капітального будівництва і транспорту показує, що і в далекому майбутньому метали залишаться основним конструкційним матеріалом. У світі накопичено величезну кількість металу. Цей фонд завжди буде збільшуватися. Разом з тим зростає необхідність збереження цього фонду від передчасного руйнування, від корозії. [2].

Значення корозійних досліджень полягає в трьох аспектах. Перший аспект - економічний. Він має на меті зменшення матеріальних втрат від корозії трубопроводів, резервуарів (котлів), деталей машин, суден, мостів, морських конструкцій, устаткування гідро-, тепло- та атомних електростанцій тощо. Другий аспект - підвищення надійності устаткування, руйнування яких через корозію може призвести до катастрофічних наслідків як для виробничих процесів, так і для працюючого персоналу та оточуючого середовища. Прикладами такого устаткування є посудини високого тиску, металеві контейнери для токсичних матеріалів, лопаті та ротори турбін, мости, деталі літаків і ракет, енергетичні пристрої та реактори. Надійність є найважливішою умовою при розробці устаткування атомних електростанцій (АЕС) і систем захоронення радіоактивних відходів. Третім аспектом є схоронність металевих фондів. Світові ресурси металів є обмеженими, тому виробництво нового металу взамін утраченого внаслідок корозії веде передусім до зменшення запасів металевих руд і до додаткових витрат енергії та води [3].

Здатність металів чинити спротив корозійному руйнуванню називають корозійною тривкістю. При вивченні процесів корозії під металами розуміють прості метали та їхні сплави, а також металеві вироби та конструкції. Середовищем, у якому відбувається корозія металів, зазвичай є різні рідини та гази [4].

Із розвитком техніки та нових галузей промисловості вимоги до корозійної стійкості металів зростають, а завдання боротьби з корозією ускладнюються. Так, будівництво сучасних реактивних двигунів для авіації висунуло завдання створення нових, набагато стійкіших до корозії в газовому середовищі за високої температури металевих матеріалів. Розвиток ракетної техніки значною мірою визначається наявністю металевих матеріалів із високою стійкістю до агресивних середовищ із сильними окислювальними властивостями. Розвиток ядерної енергетики стимулював дослідження корозії та протикорозійного захисту металів за умов опромінення. Розробка нових матеріалів із високою корозійною стійкістю сприяє розвитку сучасних виробництв. Розвиток азотної промисловості став можливим лише після впровадження у виробництво нових сортів неіржавіючої сталі, з яких виготовляють основні апарати і ємності. Нові проблеми при вирішенні завдання підвищення корозійної стійкості виникають не лише в зв'язку з ускладненням умов служби металу, але й з різким збільшенням номенклатури та числа металів, які використовують у промисловості [3].

Захист металів від корозії є однією з найважливіших проблем народного господарства, оскільки втрати від корозії в промисловості, транспорті та інших галузях економіки можна порівняти з втратами на розвиток найбільших галузей промисловості. Для боротьби з корозією металів застосовуються різноманітні методи, які враховують не тільки особливості самого металу, а і умови його експлуатації. Тому методи, які використовуються на практиці, можна класифікувати по характеру їх впливу на три групи: дія на метал; дія на середовище; дія на конструкцію [6].

До першої групи методів відносять ті, які впливають на метал:

- легування – основною метою легування є створення корозійностійких сплавів. Найбільш ефективним шляхом створення корозійностійких сплавів є гальмування анодної реакції, тобто легування такими домішками, які істотно полегшують перехід основи сплаву до пасивного стану або

підвищують стійкість останнього.

- обробка поверхні - термічна, механічна, хімічне або електрохімічне полірування;
- раціональне конструювання – видалення вузлів з агресивного середовища, виключення зон локального руйнування (ділянок накопичення вологи, щілин, зазорів, небажаних контактів металів і механічних напруг: при з'єднанні вузлів металоконструкцій слід віддавати перевагу зварним з'єднанням перед клепкою та болтовими);
- нанесення захисних покриттів постійної, короткочасної, періодичної дії [7].
До методів впливу на агресивне середовище та умови експлуатації відносять:
- створення штучних середовищ з леткими нейтралізуючими компонентами, інгібіторами; деаерація водних розчинів, застосування нейтральних або слаболужних середовищ;
- герметизацію обладнання;
- осушення повітря з використанням активованого вуглецю або силікагелю, підігрівом та додаванням нейтралізуючих речовин;
- електрохімічний захист (катодний, протекторний та анодний).

До методів впливу на механізм і кінетику корозійних процесів належать електрохімічний захист (катодний, протекторний та анодний). Окрему групу методів складають комбіновані, такі як:

- комплекс методів впливу на середовище (коригування рН розчинів і введення інгібіторів);
- комплекс методів впливу на метал і середовище (нанесення покриттів та змінення рН);
- комплекс методів впливу на метал (обробка поверхні, покриття);
- комплекс методів впливу на метал та механізм корозійного процесу (нанесення покриттів і використання катодного захисту) [7].

Вибір тих чи інших способів має здійснюватись на підставі системного

підходу до протикорозійного захисту, що передбачає:

- аналіз факторів, які викликають руйнування металу, та виявлення найбільш значущих з них, виходячи з умов експлуатації та призначення металоконструкцій;
- обґрунтування показників пошкодження (ефектів пошкодження) для оцінки окремих видів корозійного руйнування і визначення їх граничних значень для даного виду техніки;
- вибір та розробка комплексу методів захисту металу від руйнування, що забезпечують відповідний термін його експлуатації, в межах якого ефекти пошкоджень не перевищують граничних значень [7].

1.2 Аналіз методів оцінки тривкості пітингової корозії аустенітних сталей

Значним недоліком корозійностійких сталей є їхня схильність до міжкристалітної, точкової та щілинної корозії. Точкова корозія спостерігається в металах і сплавах, що знаходяться у пасивному стані, коли корозії з великою швидкістю піддаються невеликі ділянки поверхні, що провокує появу глибоких точкових язв або пітингів [1] (рис.1.1).

Це зумовлено тим, що зародження пітингів та перетворення їх у корозійні виразки безпосередньо пов'язано зі структурною гетерогенністю сталей і сплавів. Згідно з теорією І. Л. Розенфельда [8], для розвитку пітингової корозії потрібно три умови:

- наявність в електроліті деполяризатора і активатора;
- окиснювально-відновлюваний потенціал системи має бути позитивнішим за деякий критичний, тобто за потенціал пітингоутворення;
- спорідненість металу до кисню в основній частині поверхні має

бути більшою, ніж металу до активуючого іона [9].

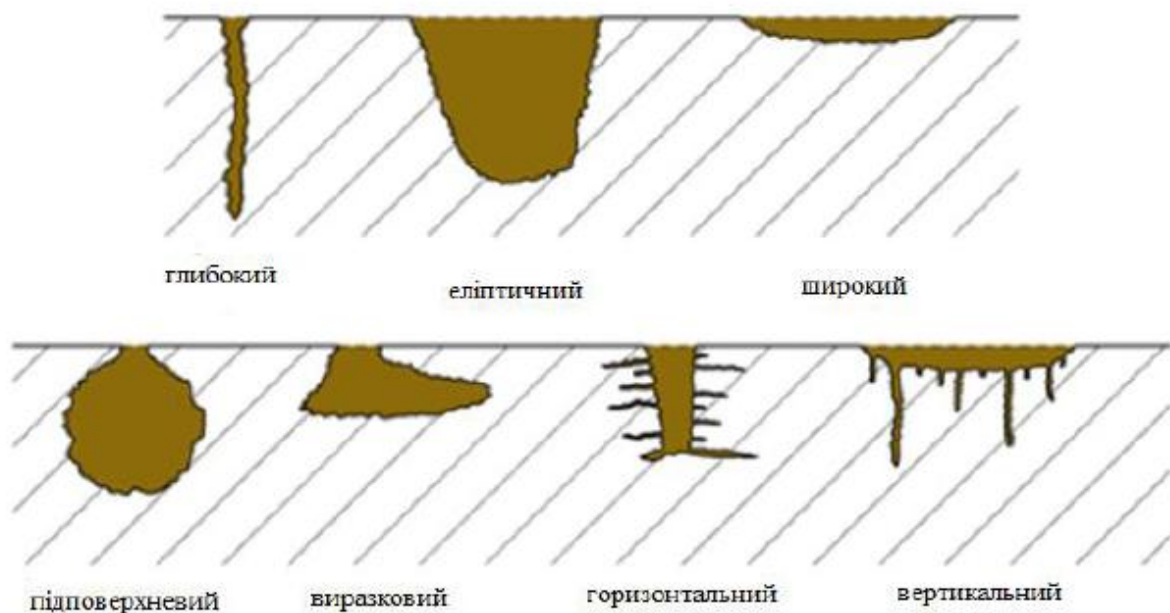


Рисунок 1.1 – Види пошкоджень при пітинговій корозії [41, с.102]

Особливості точкової корозії полягають в швидкому її розвитку і проникненні на велику глибину. Вона супроводжується інтенсивним перетворенням металу на маленьких ділянках, і вглиб поверхні обладнання, що призводить до швидкої втрати міцності та руйнування обладнання. Причиною появи точкової корозії в корозійностійких сталях є порушення пасивності металу, яке виникає в середовищах, що містять хлор-іон [2].

Локальну корозію складніше діагностувати. У водних середовищах корозія металу має електрохімічну природу (рис.1.2).

Вона супроводжується електрохімічними реакціями, що протікають на поверхні металу. Процеси, пов'язані із електрохімічною корозією, прийнято описувати двома реакціями, що перебігають на двох різних ділянках поверхні. На одних ділянках металевої поверхні утворюється зона анода, де проходять окислювальні процеси, а на інших ділянках утворюється катодна зона, де проходять реакції відновлення.

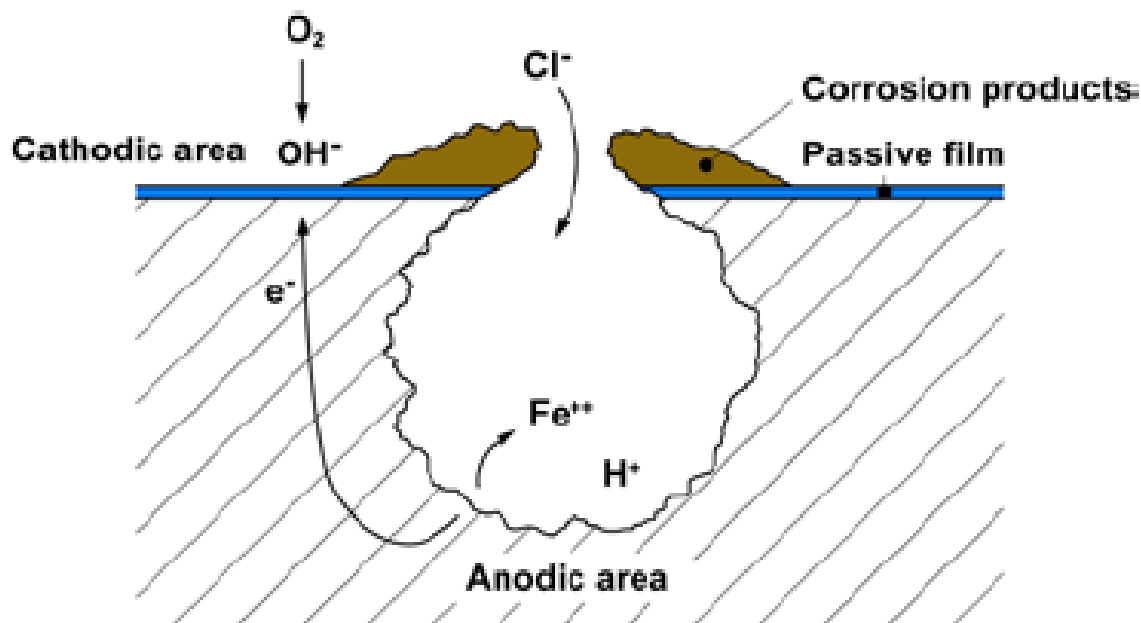


Рисунок 1.2 – Механізм утворення пітингу [41, с.103.]

Така поверхня металу складається із множини мікроелектродів, короткозамкнених через сам метал. Дослідження корозійних процесів проводять різноманітними методами або їх поєднанням. Вивчення перебігу електрохімічних реакцій для конкретних умов проводять з використанням постійного чи змінного струму. На постійному струмі електрохімічна реакція контролюється за потенціалом поверхні чи струмом, який протікає через неї. На змінному струмі при дослідженні для електрохімічної реакції будуються еквівалентні електричні схеми пошарової будови електроліту поблизу кородуючої поверхні чи аналізують частотні властивості сигналів, отриманих в процесі досліджень [10].

Для якісної оцінки корозійної стійкості металів у розчинах електролітів існує достатня кількість методів. Усі відомі методи визначення схильності корозійностійких сталей до пітингової і щілинної корозії можна розбити на дві групи: електрохімічні і хімічні [8].

З електрохімічних слід згадати метод Бреннерта, в якому анодна поляризація зразка із корозійностійкої сталі здійснюється у розчині електроліту від зовнішнього джерела струму до потенціалу «пробою» [1].

Електрохімічний метод випробування на точкову корозію, запропонований Бреннертом та удосконалений Г.В. Акімовим та Г.Б. Кларк полягає в тому, що зразок корозійностійкої сталі поляризується анодно від зовнішнього джерела постійного струму і одночасно вимірюють його електродний потенціал. За досягнення деякого значення потенціалу (потенціалу пробивання) захисна плівка на зразку руйнується в одній або кількох точках, внаслідок чого значення електродного потенціалу зразка зменшується. Спостерігається хороша відповідність результатів корозійних випробувань хромистих та хромонікелевих сталей на точкову корозію з даними, отриманими методом визначення потенціалу «пробою». Даний метод був удосконалений Кімовим О. В. і Кларком С.П, які змінювали накладене зовні напруження за допомогою моторчика Уоррена [1].

Розенфельдом І.Л. [8] запропоновано і розвинено метод анодного зарядження поверхні пасивного металу в хлоридовмісному розчині. Метод дає змогу виявляти мінімальне позитивне значення потенціалу пітингування сталі, а також отримувати інші кількісні дані, які дозволяють, з одного боку, характеризувати здатність сталі протидіяти активуючому впливу галоїдних іонів, а з іншого, оцінювати пасиваційні властивості різних аніонів [11].

Фрейман Л.І. [12] запропонував методику, засновану на електрохімічній характеристиці ΔE_{nk} ($\Delta E_{nk} = E_{nk}^{мин} - E_{кор}$), де E_{nk} – гальваностатичний потенціал; $E_{кор}$ - потенціал корозії, яка відображає відносну стійкість корозійностійких сталей до пітингової корозії. У роботі припускалось, що будь-який стабільний пітинг є небезпечним, а розподілення по поверхні корозійностійкої сталі здійснювалось у відповідності з даними. Стабільність пітингів визначалась їх критичним розміром [13].

Ніхаєнко Ю.Я., Новицький В.С. і Козуб В.С. показали, що критерієм стійкості корозійностійкої сталі до пітингової та щілинної корозії в хлоридовмісних розчинах може бути різниця потенціалів $\Delta\phi = \phi_p - \phi_{кор}$, де ϕ_p - граничний потенціал, нижче якого виникає репасивація усіх локальних корозійних процесів; $\phi_{кор}$ - потенціал корозії [11].

Флорианович Г.М. і Реформатська І.І. [14] запропонували новий підхід до розгляду процесів переходу металів з активного в пасивний стан. Запропоновано розглянути потенціал пасивації (або потенціал репасавації, якщо розчинення виникає у пітингу) як величину, що відповідає рівновазі швидкості оновлення поверхні металу внаслідок його активного розчинення і швидкості охоплення цією поверхнею кисневмісних пасивуючих частинок із розчину. При цьому запропоновано також враховувати існування на металі, який активно розчиняється, поверхнево адсорбованих комплексів двох типів - таких, що стимулюють чи гальмують розчинення. На прикладі дослідження процесів репасавації корозійностійких хромонікелевих сталей і пасивації заліза у хлоридовмісних середовищах показано важливість електрохімічних вимірів для визначення природи пасивації, репасавації металів [15].

Незважаючи на значний розвиток корозіометрії металів, достатньо об'єктивного, швидкого, високочутливого і нетрудомісткого, методу визначення корозійної стійкості металів не існує, хоча це необхідно для розробки методів захисту металів. Найбільш простим та найоб'єктивнішим є масовий метод. Суттєвим недоліком цього методу є велика трудомісткість та низька чутливість, особливо коли визначається швидкість корозії металів, що пасивуються [1,11].

Корозійні втрати металу також визначаються радіометричним, оптичним [16], рентгеноспектральним та фотометричним методами. Гута О.М., Генєга Б.Я. [17] розробили хемілюмінесцентні методики дослідження корозії металів. Метод базується на реакціях, що супроводжуються випромінюванням видимого світла. Чутливість методу досягає тисячних часток нанограма, що на 3 порядки перевищує чутливість найкращих фотометричних, електрохімічних та, в окремих випадках, на 2-3 порядки кінетичних методів.

Досить часто неможливо оцінити корозійну стійкість сталей в середовищах з низькою питомою провідністю, які зустрічаються в умовах експлуатації обладнання. У зв'язку з цим застосовують метод визначення

критичної температури пітингування сталей. Оскільки критична температура пітингування характеризує відмову у роботі сталі в умовах зовнішнього середовища, тому для опису інтенсивності цих відмов запропоновано функцію Вейбула. Визначення критичної температури пітингу — одне з найскладніших випробувань на пітинг-корозію нержавіючої сталі через кислий розчин у поєднанні з хлоридами та окислювальною здатністю [11].

Всесвітньою федерацією національних організацій стандартизації розроблено стандарт ISO 15158:2014, який визначає методику визначення потенціалу утворення пітингу для корозійнотривких сталей (аустенітних, феритних, ферито-аустенітних, мартенситних сталей) із застосуванням потенціодинамічного контролю. Перевага цього методу у порівнянні з потенціостатичними методами у швидкості проведення випробування, при якому потенціал пітингу може вимірюватися при скануванні потенціалу окремим електродом. Метод вимірювання потенціалу пітингової корозії для нержавіючих сталей із застосуванням потенціодинамічного контролю у розчині хлориду натрію полягає у підвищенні анодного потенціалу зразка при заданій швидкості сканування, в той час як зразок піддається впливу нормалізованого розчину хлориду натрію при постійній температурі. Потенціал пітингу визначається як потенціал, при якому щільність струму перевищує 10 мкА/см^2 до 100 мкА/см^2 протягом 60 с. Затримка в 60 с використовується для підтвердження того, що зростання струму відбувається завдяки стабільному поширенню пітингу, тоді як короточасні піки струму походять від метастабільного пітингу. Потенціал пітингоутворення за визначенням даного міжнародного стандарту може використовуватися як відносний показник експлуатаційної характеристики. Так, можна порівняти відносні експлуатаційні характеристики різних партій нержавіючих марок сталі. Недоліком цього методу є те, що випробування, описане у цьому стандарті, не призначене для визначення потенціалу пітингоутворення, за якого відбувається пітинг за реальних робочих умов [18].

Перспективними є дослідження електричного шуму електрохімічних

реакцій, які супроводжують корозійні процеси. Електрохімічний шум досліджується з 1968 року. Дослідження показали, що параметри електрохімічного шуму надають цінну інформацію про складні електрохімічні реакції, які протікають в кородуючих системах [10].

1.3 Корозійнотривкі сталі, які використовуються у промисловості

Метали та їхні сплави мають високу міцність і пластичність, зносостійкість, тепло- та електропровідність, високі ливарні властивості, добре обробляються різноманітними методами, піддаються зварюванню для виготовлення з них великогабаритних виробів і конструкцій. Саме тому на сьогодні метали є основними конструкційними матеріалами та широко застосовуються в різних галузях науки і техніки [3].

Технічне переоснащення виробництва, створення принципово нової техніки і новітніх технологій залежить від ефективного, економічно доцільного використання металів і сплавів з високою корозійною тривкістю. Корозійнотривкими сталями зазвичай називають сплави на основі заліза і хрому, що містять вуглець, а в деяких випадках ще й легуючі елементи: нікель, молібден, марганець, мідь, титан та ін. Як правило корозійнотривкі сталі містять (головним чином в твердому розчині з залізом) не менше 12-13% хрому. Найважливішими структурними складовими корозійно стійких сталей є: тверді розчини, які містять залізо, хром, вуглець та інші елементи і мають просторову ґратку α -заліза (ферит); тверді розчини, які містять залізо, хром, вуглець та інші елементи, і мають просторову ґратку γ -заліза (аустеніт); продукти часткового або повного розпаду твердих розчинів, складні хромовмісні карбіди, неметалеві включення та ін. До елементів, що сприяють утворенню з залізом твердого розчину фериту (α -розчину), крім хрому, відносяться молібден, титан, ніобій, кремній, алюміній та ін. [2].

До елементів, що додаються до заліза для збільшення області твердого розчину аустеніту (γ -розчин), належать нікель, марганець, кобальт, які утворюють з залізом ряд безперервних твердих розчинів. Вуглець, азот, мідь також є аустенітоутворюючими елементами, проте вони обмежують область твердого γ -розчину внаслідок виділення надлишкової фази. Властивості елементів збільшувати або зменшувати γ -область використовуються в практиці для отримання сплавів з певними властивостями. Додаючи до сплаву залізо - вуглець аустенітоутворюючі елементи, можна розширити γ -область і зафіксувати її при кімнатній температурі. Цінні властивості аустеніту полягають у високій пластичності і високій зварюваності. Крім того, аустеніт немагнітний [1,3].

Додаючи до сплаву залізо - вуглець феритоутворюючі елементи, які замикають γ -область, можна залежно від кількості цих елементів отримати проміжні структури - починаючи від мартенситу і закінчуючи феритом. Таким чином, корозійностійкі сталі, що застосовуються в техніці, володіють складною структурою. Найважливішими їх структурними складовими, що визначають їх корозійну стійкість, є тверді розчини, що містять значну кількість хрому. Чим ближче структура до однорідного твердого розчину, тим вище її корозійна стійкість. порушення однорідності структури веде до зниження корозійної стійкості нержавіючих сталей [2].

Стрімкий розвиток нафтопереробної, хімічної та інших галузей промисловості обумовлює все зростаюче застосування корозійнотривких сталей різних класів для виготовлення устаткування. Значна частина її виготовляється з високолегованих сталей. У виробництві теплопередавальних пластин теплообмінників використовують хромонікелеві аустенітні сталі 12X18H10T, 10X17H13M2T, сплав 06XH28MДT та сплав титану BT 1-0. У 90-х роках також застосовувались хромомарганцеві аустенітні сталі 10X13Г18Д, 10X18Г18Д та 10X14АГ15, які виявились стійкими до пітінгування лише в оборотних водах з вмістом хлоридів до 25 мг/л при температурі 60°C [11].

В останні роки для виробництва пластинчатих теплообмінників замість хромонікелевих аустенітних сталей вітчизняного виробництва використовують імпорتنі хромонікелеві, хромонікельмолібденові корозійностійкі сталі AISI 304; 321; 316, серед недоліків яких – більший вміст сірки та фосфору [19]. Хімічний склад сталей представлено в табл. 1.1.

Таблиця 1.1 – Хімічний склад сталей, % [11, с.16]

Марка сталі	C	Cr	Ni	Mo	Ti	N	S	P
1	2	3	4	5	6	7	8	9
10X13Г18Д	0,08 - 0,12	12,5-14,0	не більше 2,0	-	-	-	не більш 0,030	не більш 0,035
0X14АГ15	не більш 0,10	13,0-15,0	-	-	-	0,15-0,25	не більш 0,030	не більш 0,045
10X18Г18Д	0,08-0,12	17,0-19,0	не більше 2,0	-	-	-	не більш 0,030	не більш 0,035
10X17Н13М2Т	не більш 0,1	16,0-18,0	12,0-14,0	2,0-3,0	5С-0,7	-	не більше 0,020	не більше 0,035
10X17Н13М3Т	не більш 0,1	16,0-18,0	12,0-14,0	3,0-4,0	5С-0,7	-	не більш 0,02	не більше 0,035
12X18Н10Т	не більш 0,12	17,0-19,0	9,0-11,0	-	5С-08	-	не більш 0,020	не більш 0,035
AISI 304	не більш 0,07	17,0-19,0	8,0-10,5	-	-	не більш 0,10	не більш 0,030	не більш 0,045
AISI 321	не більш 0,08	17,0-19,0	9,0-12,0	-	5С-0,7	не більш 0,10	не більш 0,030	не більш 0,045
AISI 316	не більш 0,07	16,5-18,5	10,0-13,0	2,0-2,5	-	не більш 0,10	не більш 0,030	не більш 0,045

Сталі зарубіжного виробництва мають кращу пittingостійкість у хлоридовмісних середовищах, ніж вітчизняні, це обумовлено їх гетерогенністю [20].

Данні публікацій свідчать, що хромомарганцеві аустенітні сталі

поступаються хромонікелевим та хромонікельмолібденовим сталям аустенітного класу за пітингостійкістю у хлоридовмісних середовищах. Зниження антикорозійних характеристик хромомарганцевих сталей обумовлено вузьким діапазоном пасивності [11].

У коксохімічній промисловості апарати та машини часто виготовляють з корозійнотривких сталей, але корозія аустенітних сталей призводить до передчасного виходу обладнання з експлуатації, порушення технологічних режимів, збільшення ремонтних витрат. Тому розробка і впровадження нових матеріалів з високими експлуатаційними властивостями, і зокрема з підвищеною корозійною тривкістю в агресивних хімічних середовищах коксохімічного виробництва, є актуальним завданням. Дуплексні сталі фірми Sandvik Materials Technology Deuschl and Gmb АКC Avesta 254 SMO, 254 SMO (X20H18AM6D), ДКС SAF 2507 (X25H7AM4) фірми Sandvik, використовують у виробництві обладнання, що працює в агресивних середовищах сульфатних відділень, в агресивних середовищах миш'яково-содового сіркоочищення, середовищах коксового цеху, коксохімічних заводів. Дослідження корозійної тривкості цих сталей показали, що вони можуть широко використовуватися для виготовлення трубопроводів води в баштах гасіння коксу. За результатами електрохімічних випробувань було показано, що ДКС X25H7AM4 та Avesta 254SMO мають високу тривкість до пітингової та щілинної корозії, яка вище, ніж у 0X23H28M3ДЗТ, 10X17H13M2Т, 12X18H10Т, які застосовують у виробництві теплообмінного обладнання [21].

1.4 Вплив легувальних елементів та домішок на пітингостійкість корозійнотривких сталей у хлоридовмісних середовищах

Проблемою захисту металів і сплавів від корозії вчені займаються давно, але з'являються нові конструкційні матеріали інші корозійні середовища, формуються нові задачі і виклики. Один із способів захисту

металів і сплавів від корозії, це створення сплавів з антикорозійними властивостями шляхом легування. Легування – це введення до складу сплавів компонентів, здатних викликати пасивацію основного металу за рахунок утворення захисних плівок на його поверхні [6]. Легувальні елементи вводять до складу сталі для зміни її структури і властивостей при певних способах виробництва та обробки. Найчастіше в якості легуючих елементів використовують такі як Si(>0,5%), Mn(>0,8%), Cr, Ni, Mo, Co, V, W, Ti, Al, Nb, Zr, B, Cu.

Основною метою легування є створення корозійнотривких сплавів, що досягається різними шляхами:

- гальмуванням катодного процесу або зниженням площі катодних ділянок за рахунок введення елемента з високою перенапрягою катодної реакції;
- підвищенням термодинамічної стабільності за рахунок введення більш електропозитивного компонента (легування міді золотом, нікелю - міддю, хромистих сталей - нікелем);
- гальмуванням анодної реакції за рахунок підвищення здатності сплаву до пасивації (введення до заліза, нікелю та їхніх сплавів хрому, а до хромо-нікелевих сталей - титану, танталу, ніобію) або введенням активних катодних домішок. Найбільш ефективним шляхом створення корозійностійких сплавів є гальмування анодної реакції, тобто легування такими домішками, які істотно полегшують перехід основи сплаву до пасивного стану або підвищують стійкість останнього [7].

Для стійкого пасивного стану характерні низькі значення потенціалу і струму повної пасивності, а також достатньо позитивні потенціали пітінгоутворення та транспасивності. Підвищення вмісту хрому не тільки полегшує пасивацію сплаву, а й приводить до зростання швидкості корозії в активному стані (поблизу стаціонарного потенціалу) та зменшення потенціалу транспасивності, що відповідає процесу утворення розчинних сполук Cr (VI). Введення нікелю, навпаки, підвищує стійкість в активному стані, але

ускладнює пасивацію, однак його вводять для поліпшення технологічних і міцнісних властивостей матеріалу. Введення молібдену, ванадію, вольфраму підвищує стійкість сплавів до пітингової корозії, хоча також сприяє переходу до транспасивного стану. Вплив легуючого компонента на корозійну стійкість сплаву залежить від складу середовища: домішка молібдену до титану підвищує стійкість останнього у хлоридній і сульфатній кислотах, але знижує - у нітратній. Корозійностійкі структури формуються в тому випадку, коли в поверхневому шарі сплаву іде рівномірне накопичення атомів стійкого або схильного до пасивації компонента, або якщо місцеве (локальне) накопичення більш благородного компонента сприяє пасивації основи сплаву [4,7].

Додаванням легуючих домішок до складу вуглецевих сталей можна суттєво підвищити їх корозійний опір, тому такі корозійностійкі сталі носять назву нержавіючих. Нержавіючі сталі поділяють на три великі групи залежно від їх металургійної структури: мартенситні, феритні, аустенітні.

Розглянемо аустенітні сталі – найбільш поширені серед нержавіючих. Легування хромистих сталей такими елементами, як нікель, попереджає утворення мартенситу та фериту і зберігає аустенітну структуру при кімнатних температурах. Такі сталі мають підвищену, відносно хромистих, корозійну стійкість. Суттєвою порівняно з феритними сталями є їхня технологічність: ці сталі мають високу пластичність і в'язкість, добре зварюються. Для одержання аустенітної структури в сталь, що містить хрому 18% та карбону 0,1%, необхідно додати нікелю не менше, ніж 8...10%. Сталі з вмістом 18% *Cr* та 9... 10% *Ni* є найпоширенішими сталями аустенітного класу. Основним їх недоліком є схильність до міжкристалітної корозії (МКК), яка виникає, наприклад, якщо сталь при термообробці або зварюванні нагріти до температур 800...1100 К, оскільки це призведе до зв'язування хрому у карбіди (по межах зерен) та втрати матеріалом протикорозійних властивостей. Для підвищення стійкості проти МКК до складу сталей вводять елементи з більш високою карбідоутворюючою здатністю (титан, ніобій), а проти таких локальних видів корозії, як пітингова та щілинна корозія, додають молібден,

що приводить до необхідності введення й інших домішок для збереження аустенітної структури. високоякісних інструментальних сталей (наприклад: 30ХГСА, 12ХНЗА) [6,7].

В аустенітних сталях хром забезпечує жаротривкість і корозійну стійкість, нікель стабілізує аустенітну структуру і підвищує жароміцність, пластичність і технологічність, в тому числі – при високих та низьких температурах, що пояснює широке застосування аустенітних сталей, як конструкційних матеріалів для різних важких умов експлуатації (агресивні середовища, високі температури тощо) [22].

Залежність швидкості розчинення від потенціалу для всіх металів носить загальний характер. Змінам підлягають тільки величини критичних параметрів, які характеризуються схильністю до пасивації ($\phi_{п.кр.}$, $i_{п.кр.}$), а також швидкість розчинення в пасивному стані та потенціал переходу в область перепасивації. Результати експериментів (табл. 1.2) показали, що у водному розчині 1,0 Н H_2SO_4 при 20°C молібден є пасивним і його не вдається перевести до активного стану, навіть за допомогою катодної поляризації [11].

Таблиця 1.2 – Параметри, які характеризують схильність металу до пасивації [11, с.16]

Метал	Критичний потенціал пасивації, $\phi_{п.кр.}$, В	Критичний струм пасивації, $i_{п.кр.}$, А/см ²	Швидкість розчинення в пасивному стані, i_n , А/см ²	Потенціал переходу в область перепасивації, ϕ , В
Fe	+ 0.460	$2 \cdot 10^{-1}$	$7 \cdot 10^{-6}$	-
Ni	+ 0.150	$1 \cdot 10^{-2}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	+ 1.100
Cr	- 0.350	$3.2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	+ 1.100
Ti	- 0.250	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-
Mo	- 0.200	10^{-5}	$1.5 \cdot 10^{-6}$	+ 0.400

З інших металів найбільшу хімічну стійкість у незапасивованому стані має нікель і найменшу хром. Після молібдену найбільшою схильністю до пасивації характеризується хром, а найгіршою – залізо, яке за співвідношенням критичних струмів пасивації в 300 разів важче пасивується, ніж титан, та приблизно у 6 разів важче, ніж хром. Хром в цьому стані розчиняється приблизно у 140 разів повільніше, ніж залізо і у 20 разів повільніше, ніж титан. Слід зауважити, що загрозу пітингової корозії сталей можна суттєво зменшити, легуючи їх хромом і молібденом [11].

Хром міститься у кількості від 1,5 до 30%. Підвищує твердість і міцність, незначно знижує ударну в'язкість і пластичність. Це досягається за рахунок одночасного подрібнення зерна і підвищення щільності прилягання структурних зерен, усереднення розподілу неметалевих домішок в кристалічній структурі. При високому вмісті хрому сталь стає корозійностійкою (нержавіючою), за рахунок підвищення щільності упаковки атомів заліза на поверхні матеріалу і зменшення кількості та величини мікророзривів, які концентрують напругу кристалічної структури [23].

Легування заліза хромом супроводжується, з одного боку, помітним збільшенням швидкості анодного розчинення при потенціалах, що відповідають активному стану і, отже, зниженням його корозійної стійкості у відповідних середовищах, а з іншого – зниженням критичного струму пасивації більш, ніж у 100 разів, зміщенням критичного потенціалу пасивації у бік негативних значень більш, ніж 0,7 В і, нарешті, зниженням швидкості розчинення в пасивному стані на 3-4 порядки. Таке поліпшення пасиваційних характеристик існує в порівняно вузькому інтервалі концентрацій хрому. Отже, в сплаві що містить біля 13% хрому пасиваційні характеристики та швидкості його розчинення в пасивному стані наближуються до відповідних характеристик чистого хрому [24,25].

Вважається, що схильність корозійностійких сталей до пітингування залежить від вмісту і природи легувальних елементів. Розенфельд І.Л. [8] ранжував дослідженні сталі за пітингостійкістю в хлоридномісних

середовищах у наступній ряд:

1X13>X17>X18H11B>X18Y15M2 Б>1X18H12M2T>X28>X18H12M3T.

Найбільша схильність до пітингування у сталі 1X13 і найменша у сталі X18H12M3T. З наведеного ряду видно, що хром і молібден є найбільш ефективними компонентами, які протидіють хлоридам [11].

Герасімов В.В. встановив, що коли в сталі міститься біля 25%(мас) хрому потенціал «пробою» $\varphi_{п.кр.}$ становить 0,1 В і не змінюється при подальшому збільшенні вмісту хрому в сталі. Це пов'язано з тим, що поверхневий моношар сталі складається виключно з атомів хрому [26].

Молібден, як і хром, підвищує міцність і протикорозійні властивості, жаростійкість і межу міцності при розтягненні. Через нижчу хімічну активність, відносно заліза, при значній величині координаційних зв'язків, при високих температурах підвищує опір окисненню [22].

Легування сталей будь якого класу молібденом стрімко збільшує їх пітинготривкість: спостерігається широка область пасивації і максимальні значення $E_{рс}$, $E_{гр}$, E_b . За стійкістю до пітингової корозії у водному розчині електроліту, який містить Cl^- , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, сталі розміщуються в ряд: 08X21H6M2T>015X18M2Б>10X17H13M3T>12X18H10T>08X22H6T>08X13 [27]. Ці результати узгоджуються з існуючими уявленнями про вплив легуючих елементів сталей на пітинготривкість, у т.ч. з квантовохімічними теоріями – про вплив на пітинготривкість сталей легуючих елементів, які є з огляду на недобудованість d-орбіт, акцепторами d-електронів заліза [28].

Існує думка, що молібден, не зменшуючи кількості пітингів, що виникають, дуже сильно уповільнює швидкість їх розвитку. Встановлено, що зі збільшенням вмісту Мо від 1,3 до 2,8% потенціал утворення пітингів $\varphi_{п.кр.}$ на 0,2-0,3 В зміщується в позитивний бік, але помітного зменшення глибини пітингів і їх кількості не спостерігається. Однак хромонікелева сталь, додатково легована 2% молібдену, локально активуються при більш позитивних значеннях потенціалу [29].

Гальмування пітингу в молібденовмісних сталях виникає за рахунок утворення молібдат-іонів, які інгібують пітинг. Вважають, що збільшення пітингостійкості хромонікелевих сталей при легуванні їх молібденом не можна пов'язувати тільки з інгібуючою дією MoO_4^{2-} , оскільки необхідно враховувати спільний вплив хрому і молібдену, можливо, завдяки утворенню більш досконалих плівок. Молібден суттєво підвищує пітингостійкість хромонікелевих сталей, тоді як сплави заліза з молібденом схильні до корозії за відсутності Cr і Ni. Тому, Mo не маючи сам по собі достатніх захисних властивостей, посилює захисний ефект Cr і Ni в корозійностійких сталях. Сталі звичайної чистоти із молібденом набагато краще пасивуються у сірчаній кислоті, ніж хромонікелеві сталі, як стабілізовані, так і нестабілізовані титаном. Однак з точки зору пітингостійкості у хлоридовмісних середовищах їх переваги не набагато кращі; при цьому за репасивацією пітингів ці сталі кращі, ніж хромонікелеві сталі, стабілізовані титаном, але поступаються чистим сталям 03X17H6 і навіть 03X17H3 [11].

Колотиркін Я.М., Фрейман Л.І. та ін. [30] вважають, що збільшення пітингостійкості корозійностійких сталей, легованих молібденом, пов'язано з гальмуванням процесу пітингування біля потенціалу репасивації за рахунок утворення адсорбційних або інших блокуючих шарів зі змішаних з'єднань молібдену на поверхні пітингу [3].

Кремній вводиться спеціально в кількості більше 1%, для збільшення енергії зв'язків в кристалічній ґратці. При цьому значно підвищується міцність при хорошій в'язкості. При цьому підвищується тривимірна жорсткість структури, що призводить до високої пружності загартованої сталі і підвищується корозійна стійкість при високих температурах. При великому вмісті кремнію відбувається накопичення в структурі сталі псевдосолевих структур, що призводить до підвищення електричного опору. При вмісті кремнію 20-40% спостерігається підвищення магнітопроводності матеріалу, що використовується в електротехнічних сталях [23].

Про вплив кремнію на пітингостійкість аустенітної корозійностійкої

сталі відомо, що утворення оксидів кремнію в сталях, які містять більш, ніж 0,9% Si, суттєво зменшує їх пітингостійкість в хлоридовмісних розчинах, цьому сприяє, насамперед, температура і концентрація хлоридів. [3]

Новокрещенова С.М., Бабаков А.А. і Княжева В.М. [31] виявили вплив кремнію на схильність до пітингування сталі X20H20. Отже, в сталі, що містить до 3% Si швидкість корозії в хлоридовмісних розчинах (10% NaCl + 3% FeCl₃) зростає. При введенні у сталь 2% Si різко погіршується її пасиваційні властивості, що виявляється в сильному збільшенні критичного струму пасивації. Подальше збільшення вмісту Si у сталі від 3% до 5% супроводжується деяким зменшенням критичного струму пасивації і сталь із 5% Si самопасивується. На думку авторів [31], кремній збільшує корозійну стійкість сталей в пасивному стані, але ускладнює перехід сталі з активного в пасивний стан.

Кремній, розчинений в аустеніті, збільшує пітингостійкість сталі. Однак Si, що додають в аустенітні корозійностійкі сталі інтенсифікує виділення σ , χ - фази та карбідів, при цьому прискорюючи утворення σ - фази, уповільнює виділення χ - фази, яка інтенсифікує пітингування на межі зерен. При дослідженні електрохімічної і корозійної поведінки в хлоридовмісних розчинах сталей на основі 03X17H14, додатково легованих Si, Mo Si+Mo виявили у розчинах 0,1 Н NaCl при 20°C більш ефективно легування сталі молібденом, ніж кремнієм. Найбільш оптимальним є легування хромонікелевої низьковуглецевої сталі аустенітного класу кремнієм і молібденом. Оскільки стійкість до пітингування та корозійного розтріскування у хлоридовмісних розчинах оптимально легованої сталі 03X17H14M2C3 вища у порівнянні зі сталями 03X16H14M4, 04X16H14C4 і суттєво вища, ніж у сталей 03X17H14 і X18H10T [11].

Азот утворює в сталі тверді нітриди заліза, які розчиняються в приграничних шарах структурних зерен, покриваючи зерно твердим шаром. Значний вміст азоту викликає сильне підвищення крихкості сталі. Тому азот рідко спеціально вводиться в сталь. Широко використовується для насичення

поверхневого шару сталі (0,0001-0,1 мм) при азотуванні, що збільшує твердість поверхні. Застосовується для ріжучого інструменту, підшипників і броньових сталей [22].

Введення в аустенітні корозійностійкі сталі азоту збільшує їх пітингостійкість у хлоридовмісних середовищах. Азот перешкоджає виділенню δ , χ - фази та карбідів у сталі, що збільшує її пітингостійкість. Крім того, в сталях з підвищеним вмістом азоту не спостерігають виділення χ - фази. Легування сталей азотом у кількості до 0,3-0,4% окрім різкого зсуву потенціалу пітингоутворення $\phi_{п.у.}$ в бік позитивних потенціалів, приводить до зменшення глибини пітингів [11,32]. На зменшення кількості пітингів азот не впливає. Спільне легування сталей молібденом і азотом збільшує їх пітингостійкість [33].

Нікель, як і хром, підвищує твердість і жорсткість сталі. Подрібнює структурне зерно, незначно ущільнює кристалічну структуру, але зменшує кількість мікропорожнин і дефектів металу, так як є хорошим розкислювачем. При цьому дещо збільшується щільність сталей. При вмісті більше 1% має антикорозійну дію. Найбільш корозійностійкі сталі містять одночасно нікель і хром. Слід зазначити, що і нікель і хром підвищують мінімальну температуру гартування сталі, при цьому підвищуючи ефективність гартування [22].

Вище згадане свідчить про те, що зменшення вмісту хрому в сталі більш впливає на зменшення її пітингостійкості, ніж зменшення вмісту нікелю та наявності у сталі двофазної структури. Сталі 0X21H5T і 0X21H6M2T мають високу пітингостійкість і не поступаються в цьому хромонікелевим аустенітним сталями 18-10, а сталь 0X21H6M2T має значно більшу пітингостійкість, ніж сталі типу 18-10 [34].

Стійкість проти пітингу оцінюється за потенціалом пробою пасивуючої плівки у відповідному середовищі за спеціальною методикою. Сталь 0X21H6M2T, яка містить 21%Cr, 6% Ni і 2% Mo, має двофазну ферито-аустенітну структуру, володіє найбільшим потенціалом пробою $E_n(0,563V)$, а

отже демонструє найкращу стійкість проти точкової корозії. Сталь X14Г14Н3Т, з аустенітною структурою, має менший потенціал пробою і піддається точковій корозії. Сталь марки 0X21Н5Т з меншим складом нікелю (на 0,7%) ніж у сталі 0X21Н6М2Т, і без молібдена має менший потенціал пробою. Зниження нікелю з 5-6% до 3,2% в сталі з 21% Cr, ще більше знижує E_n . Зменшення вмісту хрому до 17% і заміна нікелю марганцем і азотом (сталь X17АГ14) зменшує E_n до 0,193в, а зменшення хрому до 14%, навіть при наявності деякої кількості нікелю (3%), не зважаючи на гомогенну аустенітну структуру сталі зменшує E_n до мінімуму (0,023 в). При цьому потенціал пробою, а отже і стійкість проти точкової корозії сталі X14Г14Н3Т дає нижчі показники ніж сталь X1810Т[34, 35].

Таким чином, спротив нержавіючої сталі точковій корозії забезпечується наявністю в ній досить високого вмісту хрому, нікелю, молібдену, кремнію і ванадію. Марганець, титан, ніобій дещо зменшують стійкість сталі проти пітингу. Склад сталі визначає також загальну корозійну тривкість її в тому чи іншому корозійному середовищі. Причому вплив легуючих елементів на корозійну тривкість у різних середовищах відрізняється [35].

З точки зору пітингової корозії, в звичайних сталях, які містить 5...6% Ni, на компенсацію дії включень MnS витрачається не менше ніж половини нікелю. Отже, чиста сталь 03X17Н3 краще звичайної сталі 03X22Н6 майже за усіма показниками пітингостійкості, тобто, усунення MnS є ефективним, як і додаткове легування сталі 3%Ni + 5%Cr. [11]

Титан. Поєднання високої хімічної активності, низької щільності електронних орбіталей і валентності, більшої, ніж у заліза, титан має цінні легуючі властивості. Він прекрасний розкислювач, стабілізує ближній порядок кристалічної ґратки, що сприяє міцності структури і подрібнення зерна. Підвищує однорідність сталі та опір корозії [22].

Титан сприяє пасивації сталей звичайної чистоти, але мало змінює характеристики їх пітингостійкості. Автори Фрейман Л.І., Пражак М. [36]

вважають, що пітингостійкість сталей, стабілізованих титаном, приблизно така ж, або навіть гірша аналогічних сталей без титану. Дані роботи [36] суперечливі, оскільки є роботи згідно з якими низьковуглецеві не стабілізовані титаном сталі 03X23H6 і 03X22H6M6 менш стійкі до пітингування, ніж їх аналоги 08X22H6T і 08X21H6M6T. Сталі звичайної чистоти із молібденом 08X21H6M2T і 03X21H6M2T, за даними набагато перевищують пасивуємість в сірчаній кислоті сталі 03X18H3 (чиста), 03X18H6 (чиста), 03X18H6 (звичайна), 03X22H6 (звичайна) і 08X22H6T (звичайна). Однак з точки зору пітингостійкості їх переваги перед звичайною сталлю з титаном 08X22H6T, або чистою сталлю 03X18H6 не такі помітні. Здатність пітингів репасивуватися у сталі 03X21H6M2T більша ніж на звичайній сталі з титаном 08X22H6T, але менша ніж на чистих сталях 03X17H6 та 03X17H3. Введення титану до складу звичайної сталі на основі X22H6 дозволяє підвищити рівень стійкості чистої сталі 03X17H3 і досягати рівня чистої сталі 03X17H6 майже за всіма характеристиками, окрім репасивації пітингів. До того ж, відомо, що в хлоридовмісних середовищах у сталей, стабілізованих титаном, зменшується зона пасивного стану [11].

Вольфрам – одна з найцінніших і важливих добавок до сталі. Вольфрам сприяє підвищенню твердості, при цьому підвищується здатність матеріалу зберігати твердість при високих температурах. Це має величезне значення для ріжучого інструменту, що працює при великих швидкостях різання. При гартуванні таких сталей потрібно порівняно повільне і рівномірне охолодження інакше сталь «поведе» і виріб потріскається [23].

Ванадій – підвищує щільність структури. За рахунок цього досягається підвищення твердості і жорсткості, але, хоча зносостійкість і втомна міцність залишаються на високому рівні, дещо знижується ударна в'язкість.

Марганець – сприяє підвищенню розчинності вуглецю в залізі з утворенням цементиту. При цьому, більш рівномірно розподіляються неметалеві домішки, що зменшує товщини міжзернових прошарків. У результаті, вміст марганцю в межах 1-3% призводить до зростання твердості і

жорсткості сталі, майже без втрати пластичності (пружність збільшується пропорційно твердості). Вміст марганцю значно більше 3% призводить до істотного зростання жорсткості сталі, при цьому пропорційно збільшується крихкість. Цього можна уникнути при високому ступені очищення сталі від сірки, кисню і гарячої обробки тиском [22].

За рахунок утворення координаційних зв'язків навколо атомів кобальту, відбувається ущільнення структури металу і додаткове зміцнення ґратки. Це призводить до підвищення жароміцності і збільшення опору ударним навантаженням. Також кобальт покращує намагніченість сталі [37].

Ніобій – легуючий аналог ванадію, підвищує рівномірність структури і подрібнює зерно вже при вмісті 0,5-2%. Застосовується для нормалізації структури і зниження внутрішніх напружень в відповідальних деталях великих конструкцій. [37].

Алюміній, окрім розкислюючих властивостей, має здатність знижувати корозію сталі при високих температурах, за механізмом аналогічно протекторному захисту. При цьому, створює надлишок електронної густини в сталі, що перешкоджає термічній емісії іонів заліза. Також підвищує щільність упаковки хімічних зв'язків в структурі сталі, за рахунок невеликих розмірів і різниці в електронегативності з залізом [22].

Мідь – збільшує антикорозійні властивості при невеликому вмісті в сталі за рахунок структурної орієнтації кристалічної ґратки. Використовується в кількості до 2%, головним чином, в будівельних сталях [22].

Цирконій, маючи більш високу активність, ніж залізо і маючи великі розміри атома, рівномірно розподіляється в структурі, орієнтуючи найближчі атоми в тривимірну ґратку. За рахунок цього можна домогтися різної зернистості сталі, в залежності від вмісту цирконію [37].

Фосфор: рідко допускається вміст фосфору в межах (0,05-0,2%), так як, він сильно підвищує крихкість сталі і знижує втомну міцність за рахунок підвищення товщини міжзерених прошарків і зниження їх міцності. Підвищує рихлість структури сталі і внутрішні порожнини. При цьому, покращує

плинність розплавленої сталі (ливарні властивості і обробку в конвертерах), і зменшує довжину стружки при швидкісній обробці різанням, що важливо при автоматичній обробці на верстатах з програмним управлінням. Це, так звані, автоматні сталі: А20, А40Г, А30, А12 і ін. Вони йдуть на виготовлення мало відповідальних деталей на високопродуктивних металорізальних верстатах з автоматичною подачею заготовок. У машинобудуванні в основному використовують конструкційні сталі і якісні вуглецеві сталі із вмістом марганцю до 1%. Корозійна стійкість вуглецевих сталей залежить в основному від наявності домішок сірки, що викликає міжкристалічну корозію за рахунок утворення із залізом і марганцем сульфідів, які концентруються по межах зерен. Для збільшення корозійної стійкості сталей їх легують металами із більшим значенням потенціалу або схильними до пасивації. Основним легуючим компонентом є хром. Наступним по значимості є нікель. Підвищує корозійну стійкість, збільшує механічну міцність, пластичність та здатність до зварювання. Такі сталі піддаються, в основному, щілинній корозії. Особливо при наявності в середовищі активаторів – хлорид-іонів [22].

Покращення пасиваційних характеристик матеріалу шляхом його легування є важливою, але не єдиною можливістю підвищення його хімічної стійкості, тому що існують великі можливості в регулюванні складу сталей і сплавів за концентрацією домішок. Домішки поділяють на дві групи. До першої групи відносять домішки, що залишаються в твердому розчині, а до другої групи ті що утворюють в матеріалі самостійні фази (сульфіди, карбіди, нітриди і оксиди тощо) [38].

Випадаючи у вигляді окремих фаз переважно по межах зерен, карбіди суттєво впливають на корозійну поведінку сталей. В області потенціалів, які відповідають активному стану сталей або переходу їх із активного стану в пасивний, хімічна стійкість карбідів хрому, титана, ніобію, молібдену, також, як і карбідів змішаного складу, значно перевершує хімічну стійкість основної фази. Корозія сталей в цих умовах супроводжується накопиченням карбідів на поверхні металу. Це має важливе значення. Випадіння карбідів (і в наслідок

цього – зменшення вмісту хрому в твердому розчині) сприяє міжкристалітній та пітинговій корозії корозійностійких сталей [11].

Електродні потенціали деяких карбідів (особливо TiC, MoC, NbC) характеризуються дуже низькою перенапругою водню, і отже здатні прискоряти розряд іонів водню. Тому, в умовах, коли сталь кородує з водневою деполяризацією, накопичення карбідів на поверхні металу неминуче супроводжується збільшенням швидкості катодної реакції деполяризації, що викликає зміщення потенціалу корозії в позитивний бік, і відповідно, збільшує швидкість анодної реакції, а отже, швидкість корозії [11].

Крім того, в корозійностійких сталях у хлоридовмісних середовищах на дні пітингів повільно утворюються бульбашки водню. Часто внаслідок цього, потенціал корозії досягає значення, яке дорівнює критичному потенціалу пасивації, що сприяє переходу сталі в пасивний стан. В цьому виявляється позитивний вплив карбідів, однак, це не єдиний ефект [38].

Включення сульфідів або окисульфідів марганцю в сталі є переважними центрами пітингування. Сульфідні включення суттєво підвищують схильність сталей до локальної активації і знижують їх репасивуємість, хоча практично не впливають на первинну схильність до переходу в пасивний стан, тобто на катодний процес [39].

Дослідження впливу вмісту фосфору від 0,004% до 0,127% на корозійну стійкість сталі типу 18-10 у хлоридовмісному середовищі встановили, що потенціал пітингування сталі майже однаковий в усіх областях концентрації фосфору. Якщо вміст фосфору більш 0,069%, сталь піддається міжкристалітній корозії. Електрохімічні дослідження зразків зі сталі типу 17-12 у кислих хлоридовмісних розчинах показали, що незначне збільшення фосфору майже не впливає на пасивацію поверхні зразків, тобто на їх стійкість до корозії, але суттєво впливає на пітингостійкість сталі. Введення у сталь типу 18-10 молібдену в кількості 2,5% і фосфору до 0,040% сприяє збагаченою поверхні сталі молібденом, що збільшує її пітингостійкість в хлоридовмісних середовищах [11, 40].

Сульфідні та феритні вкраплення, а також збіднені хромом ділянки в аустенітних сталях підвищують її схильність до пітингування. Можливість пітингової корозії багато в чому залежить від складу нержавіючих сталей і наявності в них неметалевих включень. Позитивну роль в підвищенні стійкості сталі проти цього виду корозії відіграє хром, молібден, кремній, ванадій, нікель, азот. Причому позитивний вплив нікелю і азоту пов'язаний з утворенням більш стабільної гомогенної структури [35].

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Опис установки для проведення досліджень

Для вимірювання магнітної сприйнятливості аустенітної хромонікелевої сталі AISI 304, яка відноситься до слабomagнітних, використовували метод Фарадея.

Крутильні ваги, вперше застосовані для вимірювання магнітної сприйнятливості Фарадеєм, мають високу чутливість і прості у використанні. Пондеромоторна сила, що діє на зразок з боку неоднорідного магнітного поля, створює момент крутіння нитки підвісу, до якого прикріплено горизонтальне плече з досліджуваним зразком. Для вимірювання нульовим методом, обертальний момент, створюваний силою, компенсується зворотним моментом, що виникає внаслідок взаємодії котушки і постійного магніту. Основною частиною ваг є крутильний важіль, який підвішують на тонкому дроті. Досліджуваний зразок розміщують на одному кінці важеля так, щоб він знаходився між полюсами постійного магніту. Зразок, при цьому реагує на дію магніту - притягується або відштовхується від нього. Відхилення важеля фіксують за допомогою дзеркальця або стрілки, жорстко пов'язаних з рухомою системою [42].

Цей відомий метод лежить в основі установки, яка використовувалась в процесі досліджень – магнітометричні терези з уніполярно-астатичною системою і механіко-магнітним зачепленням призми (рис.2.1).

Магнітометрична установка складається з кварцевого стрижня 1, підвішеного на біфілярі 2, уніполярного магнетика 3 з лезом 4, дзеркала 5, ампули 6 для розміщення еталонного зразка сталі, демпфера 7, компенсаційної котушки 8 з магнетиком 9, шкали 10 з освітлювачем 11; підвіса 12. Уніполярний магнетик 3 є однополюсним та містить два магнітні паралелепіпеди, що склеєні однаковими полюсами з метою уникнення

впливу зовнішніх магнітних полів.

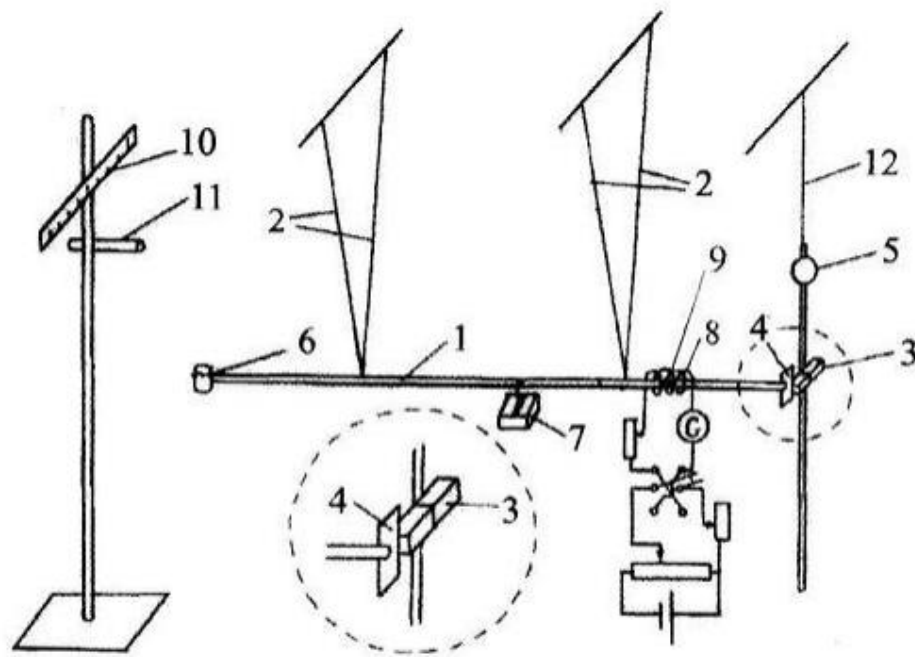


Рисунок 2.1 – Магнітометрична установка для визначення парамагнітної питомої магнітної сприйнятливості [43]

1 - кварцовий стрижень; 2 - біфіляр; 3 - уніполярний магнетик; 4 – лезо; 5 – дзеркало; 6 – ампула; 7 – демпфер; 8 - компенсаційна котушка; 9 – магнетик; 10 – шкала; 11 – освітлювач; 12 – підвіс 12.

Установка працює наступним чином: ампулу 6 з еталонним зразком масою $m_{зр}$ розміщують в градієнтному магнітному полі $dx \ dH$. Під дією магнітного поля, напруженість якого може приймати значення в інтервалі $2.5 \div 6.0 \cdot 10^5 \text{ A/m}$, ампула 6 з еталонним зразком зміщується. Поступальний рух стрижня 1 завдяки магнітному зчепленню леза 4 з магнетиком 3 переходить в обертальний рух підвісу 12, на якому розташоване дзеркало 5. Від освітлювача 11 промінь світла падає на дзеркало 5, від якого відбивається світловий промінь, який відображається на шкалі 10.

За допомогою компенсаційного пристрою «зайчик» по шкалі повертається в нульове положення і вимірювання проводяться нульовим методом. При цьому вимірюється величина компенсаційного струму, який подається на компенсаційну котушку 8 [44, 45].

Градуювання магнітних терезів при вимірюванні магнітної сприйнятливості слабомагнітних речовин, як правило, проводять з допомогою стандартних речовин, для яких магнітна сприйнятливість відома. При виконанні градуювання слід враховувати, що краще підійде та речовина, магнітна сприйнятливості якої має такий же порядок як і вимірювана дослідна речовина. В данній роботі для градуювання установки використовували соль Мора. Питома магнітна сприйнятливості цієї солі визначається за формулою [42]:

$$\chi = 9500 \cdot 10^{-6} (T + 1)^{-1},$$

де T – абсолютна температура.

Табличне значення магнітної сприйнятливості для солі Мора $\chi_{\text{мор.}} = 3,2 \cdot 10^{-8} \text{ мм}^3/\text{кг}$.

2.2 Методика вимірювання питомої магнітної сприйнятливості, визначення вмісту (об'ємн.%) δ -фериту та швидкості корозії.

На зразок розміщений у магнітному полі магнітометричних терезів діє пондеромоторна сила, що виражається формулою [46]:

$$F = m\chi H \frac{dH}{dx}, \quad (2.1)$$

де F – сила, яка діє на зразок, Н(кг·м/с²);

m – маса зразка, кг;

χ – питома магнітна сприйнятливості, м³/кг;

H – напруженість магнітного поля, А/м²;

$\frac{dH}{dx}$ – градієнт напруженості магнітного поля, А/м²;

Враховуючи той факт, що F пропорційна силі струму i , можна записати наступні вирази:

$$i_{ет} = m_{ет} \chi_{ет} H \frac{dH}{dx} \quad (2.2)$$

$$i_{зр} = m_{зр} \chi_{зр} H \frac{dH}{dx} \quad (2.3)$$

Із формул (2.2) та (2.3) знаходимо формулу для обчислення магнітної сприйнятливості досліджуваного зразка:

$$\chi_{зр} = \chi_{ет} \frac{m_{ет}}{m_{зр}} \cdot \frac{i_{зр}}{i_{ет}} \quad (2.4)$$

де $\chi_{зр}$ та $\chi_{ет}$ – питома магнітна сприйнятливості дослідного і еталонного зразків, відповідно;

$m_{зр}$ та $m_{ет}$ – відносна маса дослідного і еталонного зразків, відповідно;

$i_{зр}$ та $i_{ет}$ – відносна сила струму в компенсаційній котушці зразка і еталону.

Маси дослідного і еталонного зразків визначали методом зважування на аналітичних терезах, величину сили струму в компенсаційній котушці зразка і еталону вимірювали на магнітометричній установці (рис.2.1).

Кількість феромагнітної α -фази, яка знаходиться в незначній кількості, обчислюємо застосовуючи формулу (2.5) [43]:

$$P_{\alpha} = \frac{\sigma_m}{\sigma_{\alpha}} \cdot 100\% = \frac{\chi - \chi_0 + \chi_p}{\sigma_{\alpha}} \cdot H \cdot 100\% = \frac{\chi - \chi_{\infty}}{\sigma_{\alpha}} \cdot H \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

де σ_m – феромагнетна складова питомої намагнетованості насичення зразка, $\frac{A \cdot m^2}{кг}$;

σ_{α} – питома намагнетованість насичення феромагнітної α -фази (δ - фериту) зразка, $\frac{A \cdot m^2}{кг}$;

χ – загальна питома сприйнятливість зразка, м³/кг;

χ_0 – питома магнітна сприйнятливість парамагнітної матриці аустеніту зразка, м³/кг;

χ_p – парапроцесна складова питомої сприйнятливості α - фази, м³/кг;

χ_∞ – результуюча питома магнітна сприйнятливість, $\chi_\infty = \chi_0 + \chi_p$;

H – напруженість магнітного поля, А/м [47].

2.3 Корозійнотривка хромонікелева сталь AISI 304

Сталь марки AISI 304 – це нержавіюча корозійнотривка аустенітна сталь с низьким вмістом вуглецю (вітчизняні аналоги 08X18H10, 12X18H9; європейське позначення X5CrNi18-10, 1.4301). Сталі аустенітного класу після кристалізації утворюють однофазну структуру (рис.2.2), мають гранецентровану кристалічну ґратку, яка не змінюється навіть при різкому охолодженні до - 200°C.

МИКРОСТРУКТУРА АУСТЕНИТА, x 325

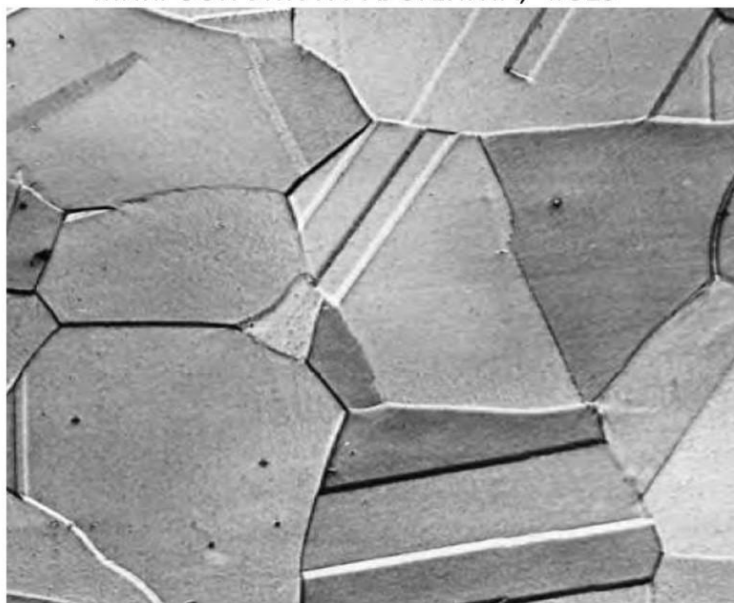


Рисунок 2.2 – Мікроструктура аустенітної сталі [48]

В аустенітних сталях проходять такі види перетворень:

- утворення фериту при нагріванні сплаву до високих температур;
 - при нагріванні до 900°C з аустеніту починають виділятися надлишкові карбідні фази. Під час цього процесу на поверхні аустеніту утворюється міжкристалітна корозія, яка поступово руйнує матеріал;
 - при охолодженні до 730°C відбувається евтектоїдний розпад, внаслідок чого утворюється перлітна модифікація;
 - при різкому зниженні температури формується мартенситна мікроструктура, яка складається з пластин голчастого чи рейкового виду [48].
- Завдяки підвищеному вмісту хрому на поверхні цього сплаву утворюється оксидна плівка, яка робить його стійким до агресивних хімічних середовищ. Вдале співвідношення основних та легуючих компонентів забезпечує його міцність і антиферромагнітні властивості.

Хімічний склад цієї сталі зображений на діаграмі (рис.2.3).



Рисунок 2.3 – Хімічний склад сталі марки AISI 304 [49]

Механічні властивості:

- міцність на стиснення (210 МПа);
- міцність на розтягування (від 520 до 720 МПа);
- допустима межа плинності (біля 210 МПа);
- деформація на розтягнення (біля 45%);
- твердість за Роквеллом (сягає 70 одиниць) [49].

Фізичні характеристики наведені в таблиці 2.1

Таблиця 2.1 – Фізичні характеристики сталі AISI 304 [49]

Физические свойства	Единица измерения	Температура	Значение
Плотность	Kr\m ³	20	7,93
Температура плавления	°C		1420
Удельная теплоемкость	J/kg.K	20	500
Тепловое расширение	W/m.K	20	15
Электрическое сопротивление	Ωmm ² /m	20	0,73
Магнитная проницаемость	в 0,8 kA/m	20	1,015
Модуль упругости	МПа x 10 ³	20	200

Сталь AISI 304 має характеристики, які забезпечують їй широке застосування. Структура матеріалу не піддається корозії навіть при механічному пошкодженні поверхні. Сталь стійка до атмосферної корозії, дії кислотних розчинів високої концентрації, прісної і морської води. А ось в сірковмісному середовищі сплав не рекомендується використовувати. Сталь марки AISI 304 легко піддається зварюванню всіма способами. Стійка до дії температур: температура плавлення сталі – 1400°C, структура витримує короткостроковий нагрів до 900°C. Робоча температура нагріву сталевого сплаву за механічними показниками досягає 710°C. Сплав не вступає в контакт з іншими речовинами, тому сталь AISI 304 використовується в

хімічній, харчовій, медичній промисловості.

Серед недоліків слід зазначити схильність до розвитку осередків пітингової корозії (рис.2.4).



Рисунок 2.4 – Аустенітна сталь X5CrNi18-1 (аналог AISI 304)

Локальна (пітингова) корозія в прісній стоячій воді при 60°C.[41, с.144]

В результаті проведених досліджень авторами [50] встановлено, що корозійні втрати Fe, Cr, Ni з поверхні сталі AISI 304 залежать від зміни її хімічного складу в межах стандарту та структурної гетерогенності. У хлоридовмісних розчинах при рН 7. 8 сталі AISI 304 та 08X18H10 кородують в пасивному, а при рН 6 – в активному стані [50].

Дослідження впливу параметрів сталі AISI 304 та оборотної води на її пітингостійкість показали [51], що найбільш значний вплив на пітингостійкість сталі в модельних оборотних водах, здійснює вміст у них хлоридів та середня відстань між включеннями оксидів у сталі. Дещо менший вплив на пітингостійкість сталі спричиняє середній діаметр зерна аустеніту і вміст Cr.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Визначення параметрів: кількості δ - фериту, питомої магнітної сприйнятливості χ аустеніту і швидкості корозії K сталі AISI 304

Зразки для проведення досліджень вирізали розміром $3 \times 2 \times 2$ мм, шліфували і піддавали електрополіровці. Масу зразків визначали зважуванням на аналітичних терезах АДВ-200М з точністю $\Delta m = 0,00001$ г. Вимірювання і розрахунки магнітної сприйнятливості досліджуваних зразків проводили на магнітометричній установці за описаною вище методикою. Хімічний склад різних плавок досліджуваної сталі AISI 304 наведений в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Хімічний склад досліджуваної сталі AISI 304

Сталь	№ плавки	C	N	Cr	Ni	Mn	Si	P	S
AISI 304	1	0,071	0,048	17,96	9,34	1,23	0,22	0,027	0,001
	2	0,067	0,046	18,22	8,09	1,74	0,50	0,028	0,001
	3	0,075	0,055	18,25	8,09	1,65	0,43	0,024	0,004
	4	0,050	0,044	18,30	8,10	1,70	0,41	0,028	0,002
	5	0,030	0,039	18,10	8,20	1,81	0,39	0,034	0,001

Швидкість пітингової корозії визначено за формулою (3.1):

$$K = \frac{m}{s \cdot t} \quad (3.1)$$

де K – швидкість пітингової корозії, $\left(\frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{год.}}\right)$;

m – маса зразка, г;

s – площа зразка, м^2 ;

t – час, год.

Сумарну кількість хімічних елементів Q в плавках сталі AISI 304 визначаємо за формулами:

$$1) Q, \% \text{ мас.} = (0,071C\% + 0,048N\% + 17,96Cr\% + 9,34Ni\% + 1,23Mn\% + 0,22Si\% + 0,027P\% + 0,001P\%) = 28,897\%$$

$$2) Q, \% \text{ мас.} = (0,067C\% + 0,046N\% + 18,22Cr\% + 8,09Ni\% + 1,74Mn\% + 0,5Si\% + 0,028P\% + 0,001P\%) = 28,692\%$$

$$3) Q, \% \text{ мас.} = (0,075C\% + 0,055N\% + 18,25Cr\% + 8,09Ni\% + 1,65Mn\% + 0,43Si\% + 0,024P\% + 0,004P\%) = 28,578\%$$

$$4) Q, \% \text{ мас.} = (0,05C\% + 0,044N\% + 18,3Cr\% + 8,1Ni\% + 1,7Mn\% + 0,41Si\% + 0,028P\% + 0,002P\%) = 28,634\%$$

$$5) Q, \% \text{ мас.} = (0,03C\% + 0,039N\% + 18,1Cr\% + 8,2Ni\% + 1,81Mn\% + 0,39Si\% + 0,034P\% + 0,001P\%) = 28,604\%$$

Значення швидкості пітингової корозії K в таблиці 3.2 запозичені з роботи [11]. Результати експериментальних досліджень наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Значення Q , χ , $P\delta$ та швидкості корозії K для різних плавок досліджуваної сталі AISI 304

№ плавки	K , г/(м ² *год)	Q , % мас.	χ , м ³ /кг, 10 ⁻⁸	$P\delta$, %
1	47,65	28,897	2,23	0,033
2	57,76	28,692	2,28	0,0442
3	86,64	28,578	2,23	0,014
4	43,37	28,634	2,35	0,123
5	67,87	28,604	2,24	0,033

3.2 Дослідження впливу хімічних елементів на корозійну тривкість сталі AISI 304

Графіки були побудовані в «Excel». Криві на графіках проведені поліноміальною функцією другого порядку:

$$y = a_1x^2 + a_2x + a_3$$

де a_1, a_2, a_3 - розрахункові коефіцієнти.

Вуглець міститься в аустенітних нержавіючих сталях як домішка у кількості від 0,03% до 0,15%. Він у поєднанні з хромом утворює карбіди, які випадають по границям зерен. Якщо зерна оточені карбідами частково, то опір сплаву корозії зменшується. Найбільшу стійкість до корозії виявляють сталі, у яких границя зерен повністю оточена карбідами. Кращі механічні і корозійні властивості мають сплави, в яких співвідношення Cr та C становить: хрому 16-20%, вуглецю 0,03-0,15% відповідно.

На рис. 3.1 представлені графіки залежності питомої магнітної сприйнятливості χ (а), кількості δ -фериту P_δ (б) та швидкості пітингової корозії K (рис 3.2) від вмісту вуглецю.

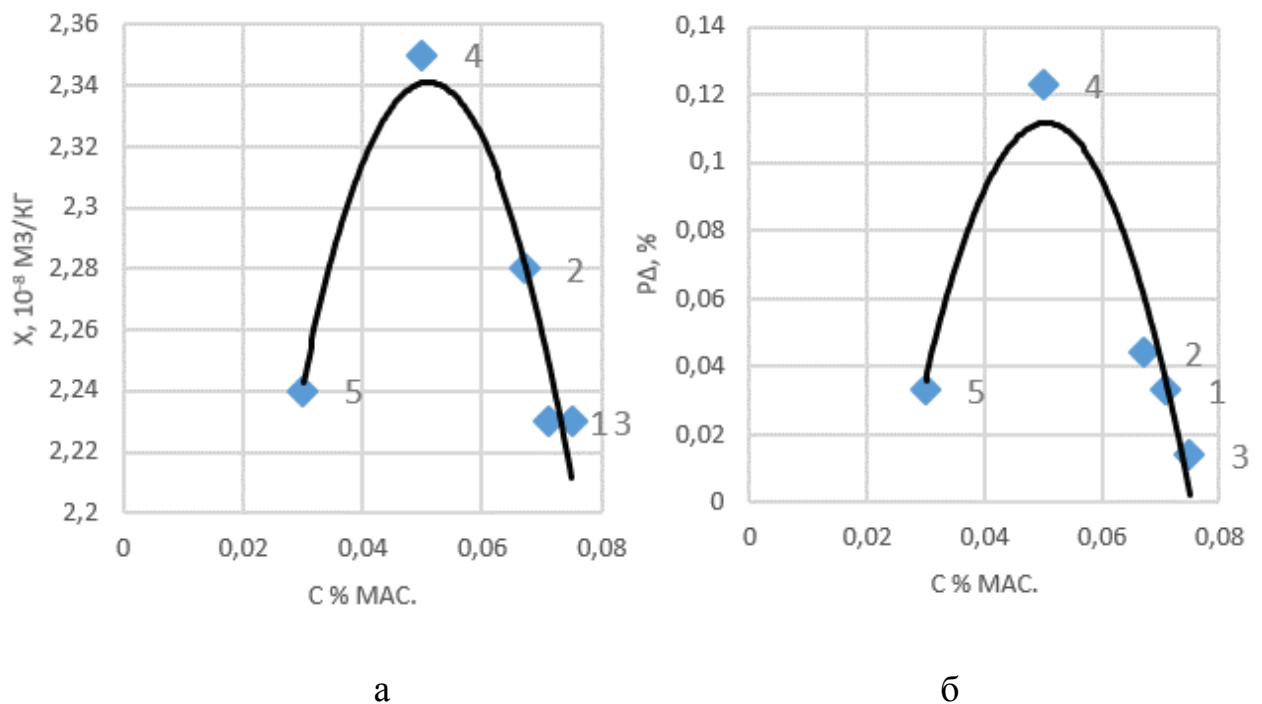


Рисунок 3.1 – Залежність від вмісту вуглецю: а) питомої магнітної сприйнятливості χ ; б) кількості δ -фериту P_δ .

Цифри біля точок відповідають номеру плавки сталі

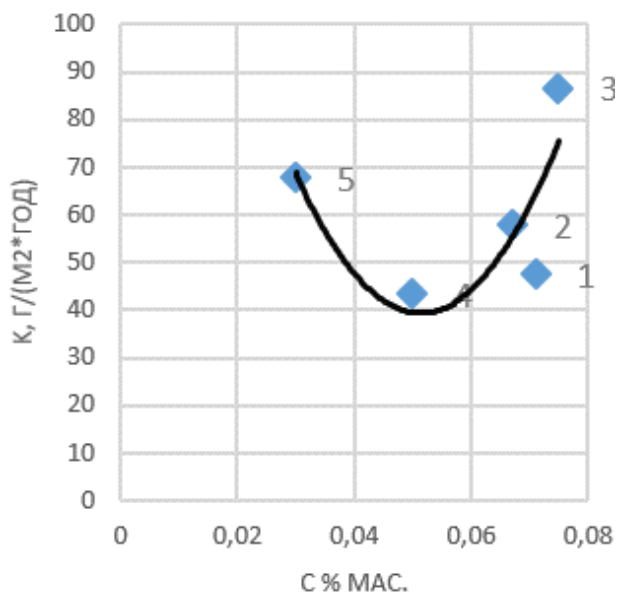


Рисунок 3.2 – Залежність від вмісту вуглецю швидкості корозії K.

Цифри біля точок відповідають номеру плавки сталі

Аналіз кривих показує, що одному значенню K, χ , P_{δ} відповідає два значення вмісту вуглецю C. Це вказує на неоднозначний характер дії вуглецю на пітингову корозію. Необхідно звернути увагу на те, що найменшому (єдиному) значенню швидкості корозії K (найбільшому значенню χ та P_{δ}) відповідає плавка № 4, а найбільшому значенню вказаних параметрів плавка № 3.

Введення азоту в аустенітні корозійностійкі сталі збільшує їх пітингостійкість у хлоридовмісних середовищах. Азот перешкоджає виділенню δ -фази та карбідів у сталі, що збільшує її пітингостійкість. Легування сталей азотом у кількості до 0,3-0,4% окрім зсуву потенціалу пітингоутворення $\varphi_{п.у.}$ в бік позитивних потенціалів, приводить до зменшення глибини пітингів. На зменшення кількості пітингів азот не впливає [11,32,33].

Прогнозування швидкості корозії K від вмісту вуглецю показано на рис. 3.3. Якщо на кривих залежностей K(C) або χ (C), P_{δ} (C) провести горизонтальні прямі, то вони перетнуть графік в двох точках C_1 та C_2 , і одному значенню K або χ і P_{δ} відповідатиме два значення вмісту вуглецю.

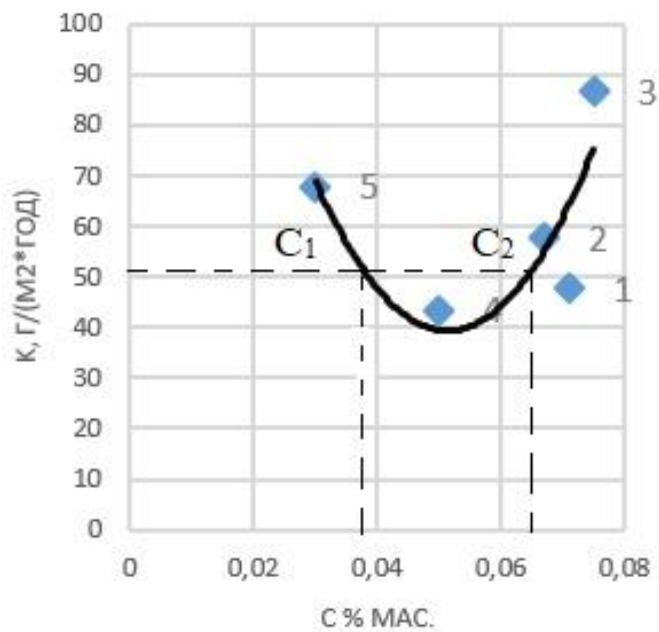
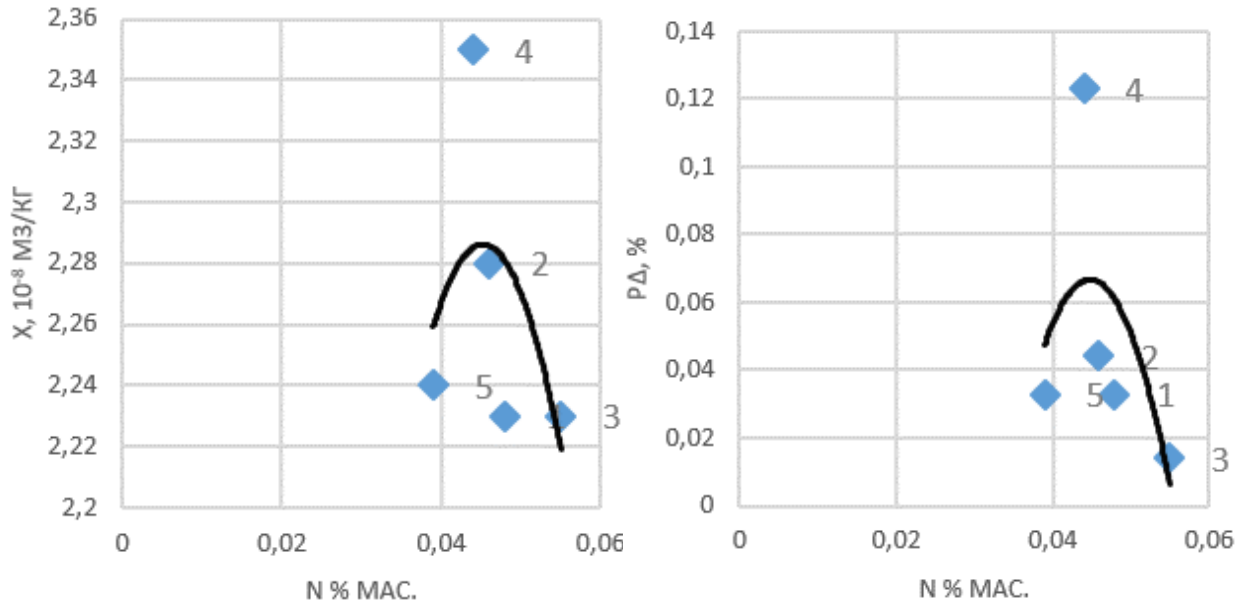


Рисунок 3.3 – Залежність швидкості корозії K від вмісту вуглецю.

Цифри біля точок відповідають номеру плавки сталі



а

б

Рисунок 3.4 – Залежність від вмісту азоту: а) питомої магнітної сприйнятливості χ ; б) кількості δ -фериту P_{δ}

На рис. 3.4 представлена експериментальна залежність питомої магнітної сприйнятливості χ (а) та кількості дельта фериту P_δ (б) від вмісту азоту. Залежність швидкості пітингової корозії K від вмісту азоту представлена на рис. 3.5.

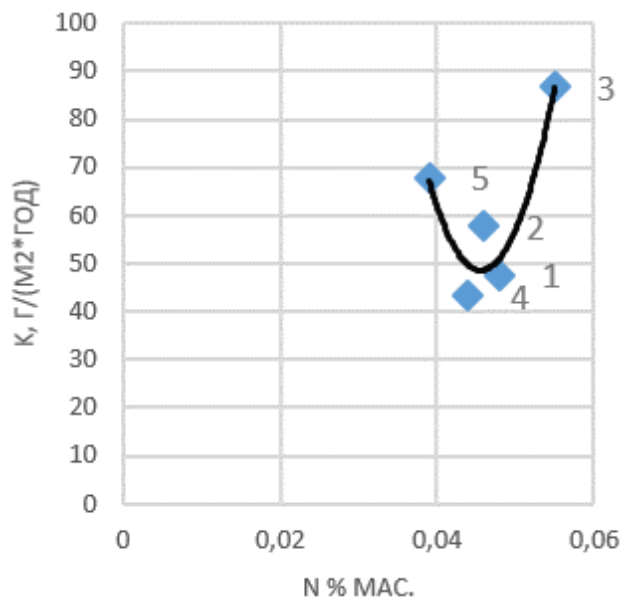


Рисунок 3.5 – Залежність від вмісту азоту швидкості корозії K .

Цифри біля точок відповідають номеру плавки сталі

Якщо на кривих залежностей $K(N)$, $\chi(N)$, $P_\delta(N)$ провести горизонтальну пряму, то вона перетне графік в двох точках N_1 і N_2 , і одному значенню K , χ та P_δ відповідатиме два значення вмісту азоту. Це вказує на неоднозначний характер дії азоту на пітингову корозію. Необхідно звернути увагу на те, що найменшому (єдиному) значенню швидкості корозії K (найбільшому значенню χ та P_δ) відповідає плавка № 4, а найбільшому значенню вказаних параметрів плавка № 3.

Порівняємо вплив вуглецю та азоту на швидкість пітингової корозії. Вуглець та азот впливають на швидкість пітингової корозії майже однаково. Про це свідчить однаковий вигляд кривих, залежність $K(C)$, $\chi(C)$, $P_\delta(C)$ і

$K(N)$, $\chi(N)$, $P_{\delta}(N)$ при цьому їх кількість у процентному співвідношенні близька. Про це свідчать залежності швидкості корозії K , питомої магнітної сприйнятливості χ , та низького вмісту δ -фериту P_{δ} від процентного вмісту вуглецю та азоту. (рис. 3.1 - 3.4). Азот та вуглець впливають на швидкість пітингової корозії в одному напрямку і неоднозначно, тобто одному значенню швидкості корозії K , питомій магнітній сприйнятливості χ , та низькому вмісту δ -фериту P_{δ} відповідає два значення вуглецю та азоту. Отримані результати підтвержують данні отримані авторами [52].

Згідно кривих на графіках залежність швидкості корозії K , питомої магнітної сприйнятливості χ , та низького вмісту дельта фериту P_{δ} від вмісту вуглецю та азоту вказує на те що в плавках № 4 та № 1 швидкість корозії найменша тобто корозійна тривкість є найбільшою, а в плавках № 3 та № 5 навпаки швидкість корозії найбільша та корозійна тривкість найменша. Це дає можливість практично прогнозувати швидкість корозії.

На рис 3.6 представлена експериментальна залежність питомої магнітної сприйнятливості χ_0 (а) та кількості δ -фериту P_{δ} (б) від вмісту хрому.

Порівнюючи одержані графічні залежності для Cr (рис. 3.6, 3.7) з експериментальними залежностями (рис. 3.10) припускається, що Cr в присутності інших легувальних елементів для кожної плавки проявляє подвійний корозійний характер.

Так при збільшенні Cr від 17,96 мас. % (пл.№ 1) до 18,25 мас. % (пл.№ 3) відбувається зростання швидкості корозії K , і при подальшому збільшенні Cr до 18,3 мас. % (пл.№ 2,4), швидкість корозії зменшується.

На рис. 3.7. представлено експериментальна залежність швидкості пітингової корозії K , а на рис 3.6 питомої магнітної сприйнятливості χ (а) та кількості дельта фериту P_{δ} (б) від вмісту хрому.

Аналіз кривих показує що одному значенню K , P_{δ} відповідає два значення вмісту хрому Cr. Це вказує на неоднозначний характер впливу хрому на пітингову корозію.

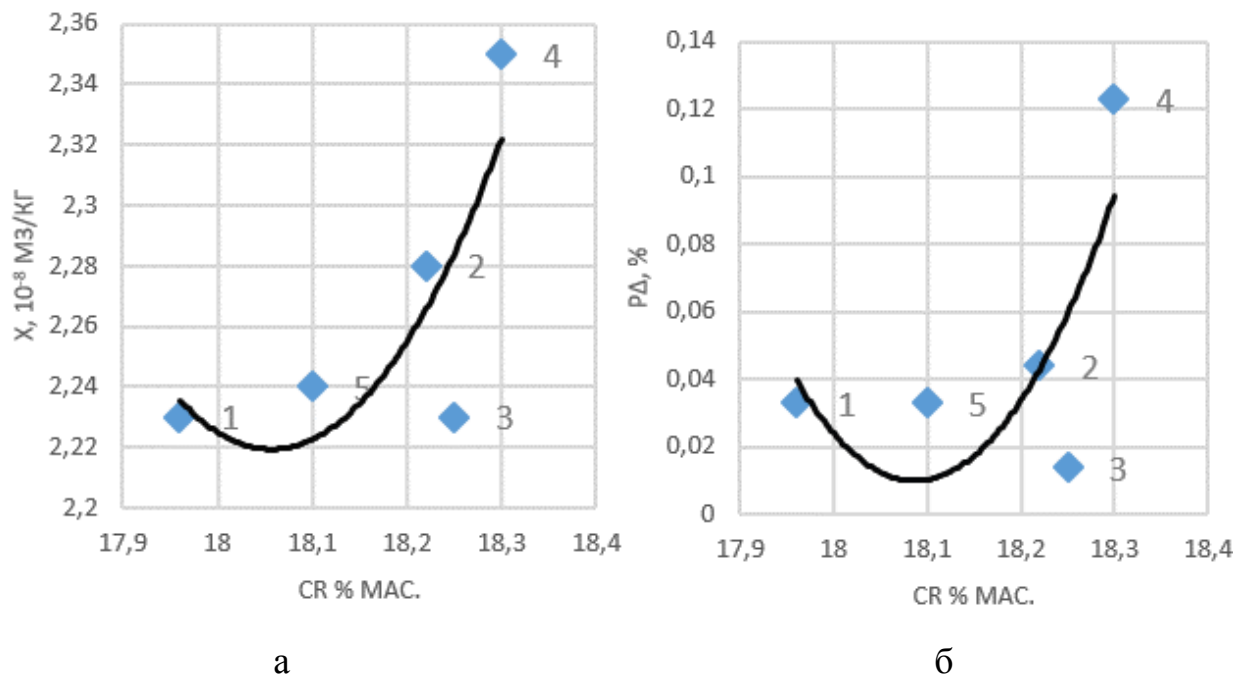


Рисунок 3.6 – Залежність від вмісту хрому: а) питомої магнітної сприйнятливості χ , б) кількості δ -фериту P_{δ} .

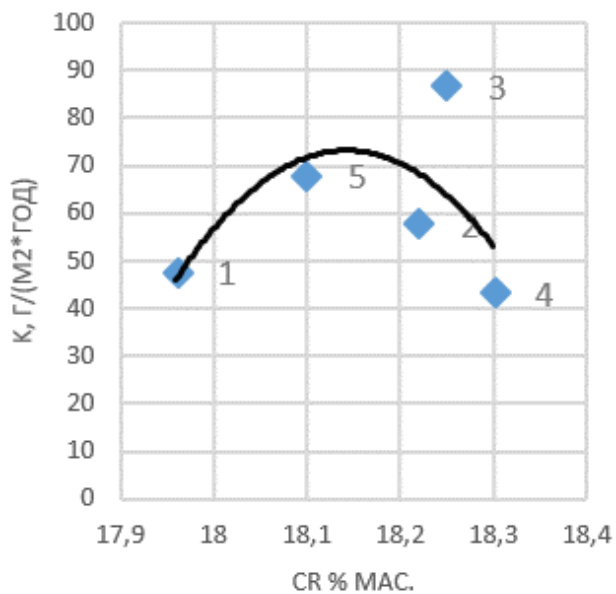


Рисунок 3.7 – Залежність від вмісту хрому швидкості корозії K . Цифри біля точок номери плавки сталі

Необхідно звернути увагу на те, що найменшому (єдиному) значенню швидкості корозії K (найбільшому значенню χ та P_δ) відповідає плавка № 4, а найбільшому значенню вказаних параметрів плавка № 3.

На рисунках 3.8 - 3.9. представлено експериментальні залежності питомої магнітної сприйнятливості χ (а), кількості δ -фериту P_δ (б) та швидкості пітингової корозії K від вмісту нікелю.

Для нікеля маємо протилежну поведінку, криві $K(\text{Ni})$ (рис.3.9) і $K(\text{Q})$ (рис. 3.11) за формою співпадають, тобто Ni з іншими елементами у кожній плавці відіграє суттєву роль у формуванні кінцевої корозійної швидкості K корозії. Порівняльний аналіз кривих χ (Cr), $P_\delta(\text{Cr})$ (рис. 3.6) та χ (Ni), $P_\delta(\text{Ni})$ (рис. 3.8) з кривими $K(\chi)$ $K(P_\delta)$ (рис. 3.12) підтверджує одержані результати.

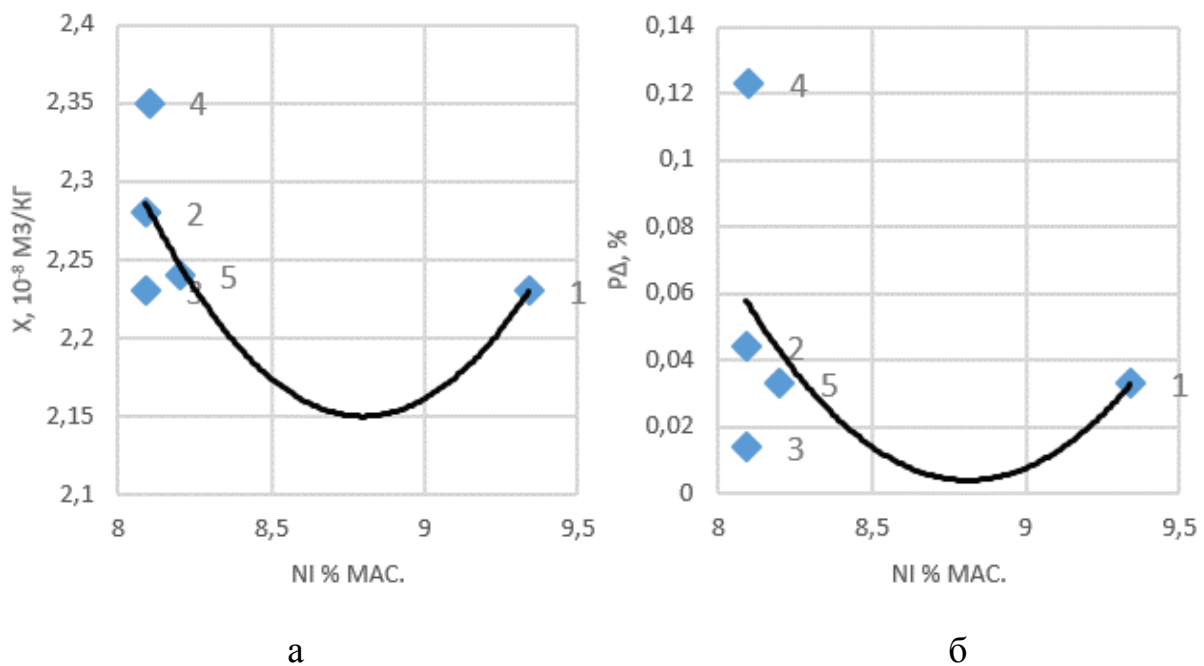


Рисунок 3.8 – Залежність від вмісту нікелю: а) питомої магнітної сприйнятливості χ ; б) кількості δ -фериту P_δ

Припускається, що Cr і Ni неоднозначно впливають на корозійну тривкість, яка суттєво залежить від сумарної присутності всіх легувальних елементів в кожній плавці навіть для однієї марки сталі AISI 304 [53].

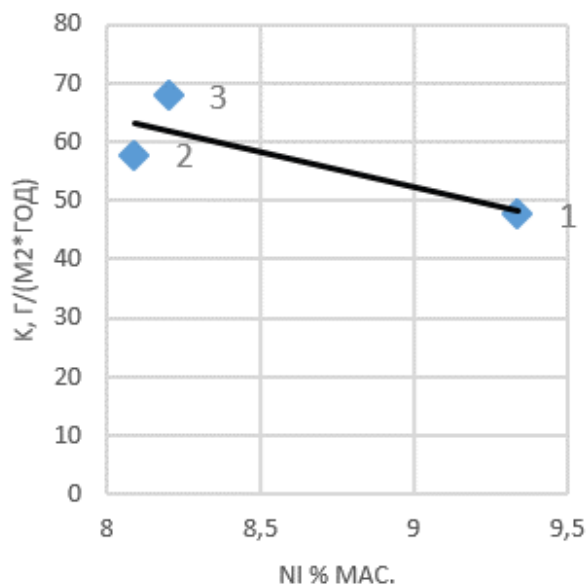
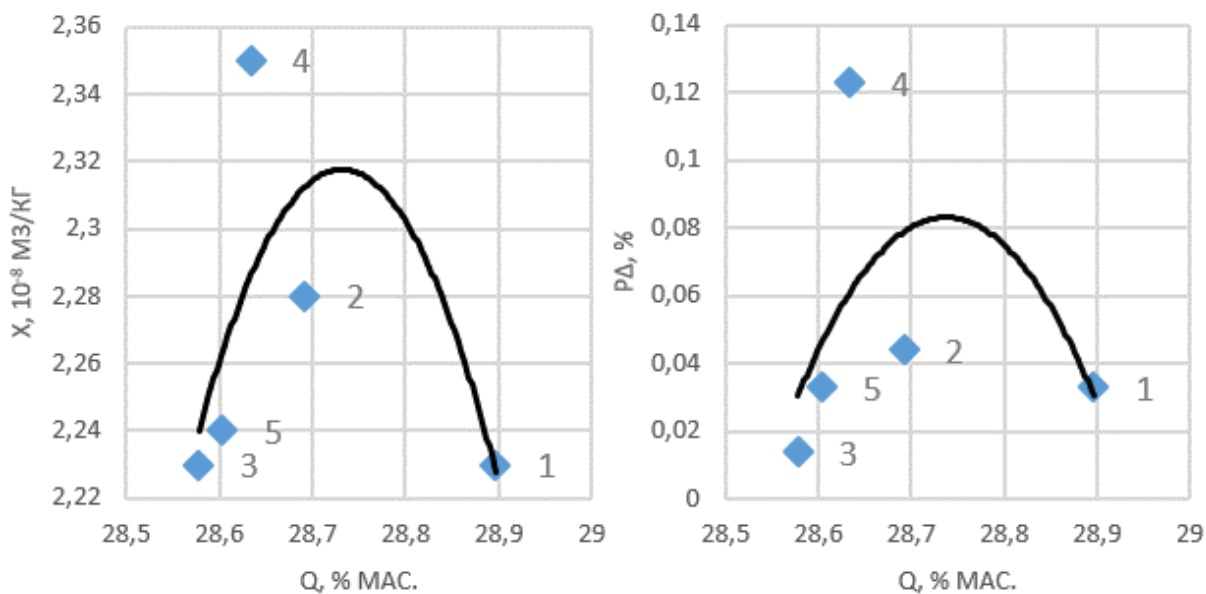


Рисунок 3.9 – Залежність від вмісту нікелю швидкості корозії К.

Цифри біля точок номери плавки сталі



а

б

Рисунок 3.10 – Залежність від сумарного вмісту всіх елементів: а) питомої магнітної сприйнятливості χ_0 ; б) кількості P_{δ} .

Цифри біля точок номери плавки сталі

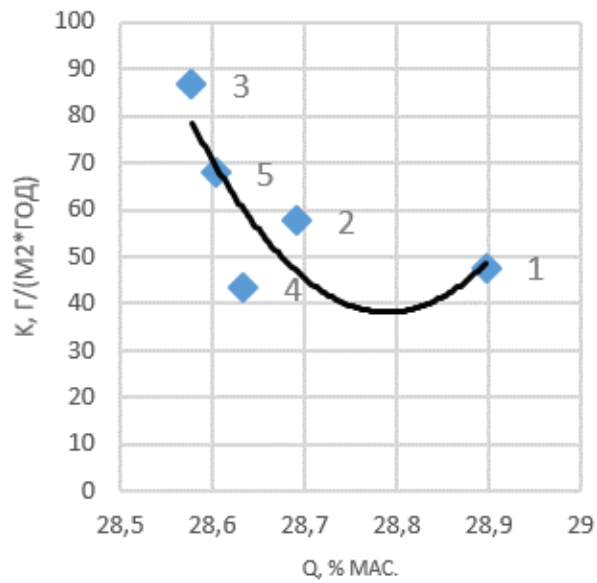


Рисунок 3.11 – Залежність швидкості корозії від сумарного вмісту всіх елементів

На рис. 3.12 використані [54] експериментальні залежності швидкості пітингової корозії K від питомої магнітної сприйнятливості χ аустеніту і низького вмісту δ - фериту.

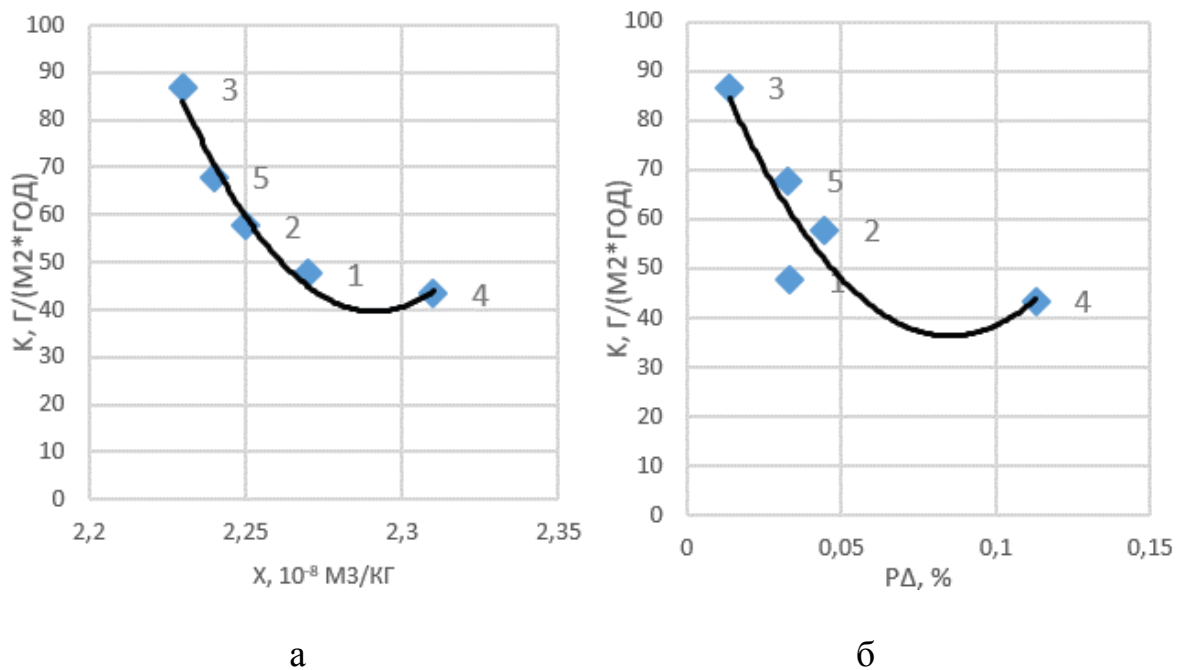


Рисунок 3.12 – Залежність швидкості пітингової корозії від: а) питомої магнітної сприйнятливості χ ; б) кількості δ -фериту P_{δ}

Аналіз цих залежностей показує, що зі збільшенням значень χ , зменшується K , тобто підвищується пітингова тривкість сталі AISI 304.

ВИСНОВКИ

1. Виявлено подвійний характер залежності швидкості пітингової корозії в від питомої магнітної сприйнятливості низького вмісту δ – фериту і процентного вмісту хімічних елементів C, N, Cr і Ni сталі AISI 304.
2. Зафіксовано подвійний характер впливу хімічних елементів C, N, Cr і Ni на швидкість пітингової корозії в залежності від вмісту цих елементів, тобто одному значенню вмісту елементу відповідають два значення швидкості корозії.
3. Запропоновано використовувати одержані результати досліджень для прогнозування швидкості пітингової корозії аустенітних хромонікелевих сталей.
4. Експериментально виміряно питому магнітну сприйнятливість парамагнітного аустеніту та низький вміст феромагнітного дельта фериту які корелюються з швидкістю пітингової корозії сталі AISI 304.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов : уч. пособ. для вузов. 2-е изд., стереотипное, перепеч. с издания 1976 г. М. : Москва. ООО ТИД «Фльянс», 2006. 472 с.
2. Туфанов Д. Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов : справочник, 5-е изд. перераб. и доп. Москва : Metallurgiya, 1990. 320с.
3. Стоев П. І., Литовченко С. В., Гірка І. О., Грицина В. Т. Хімічна корозія та захист металів : навч. посіб. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2019. 216 с.
4. Авдеенко А. П., Поляков А.Е. Коррозия и защита металлов : краткий курс лекций. Краматорск : ДГМА, 2003. 104 с.
5. Андреев И. Н. Введение в коррозиологию : уч. пособие. Казань : изд-во Казанского государственного технологического университета, 2004. 140 с.
6. Маховський В. О. Конспект лекцій з дисципліни «Захист обладнання від корозії». Кам'янське : ДДТУ, 2018. 44 с.
7. Нестеренко С. В. Конспект лекцій з дисциплін «Електрохімія і захист від корозії». Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2017. 104 с.
8. Розенфельд И. Л. Коррозия и защита металлов. Москва : Metallurgiya, 1970. 448 с.
9. Нарівський О. Е. Беліков С. Б. Сучасні уявлення про пітінгову корозію корозійнотривких сталей і сплавів. Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. 2018. № 2. С. 14-24. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nmt_2018_2_4 (дата звернення: 02.10.21).
10. Стрілецький Ю. Й., Ровінський В. А., Євчук О. В. Метод дослідження корозійних процесів металевих електродів за флуктуаціями напруги на їх поверхні. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2016. ISSN 1729-3774 Т. 3, № 9 (81). С.24-29.
11. Нарівський О. Е. Корозійно–електрохімічна поведінка конструкційних

матеріалів для пластинчастих теплообмінників у модельних оборотних водах : дис... канд. техн. наук : 05.17.14. Львів. 2009.

12. Фрейман Л. И. Об оценке вероятности питтинговой коррозии нержавеющей сталей по данным электрохимических испытаний. *Защита металлов*. 1987. Т. 23, №2. С.232-240.

13. Фрейман Л. И., Макаров В. А., Брыскин И. Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. Москва : Химия, 1972. 240 с.

14. Флорианович Г. М. Реформатская И. И. О потенциалах пассивации и репассивации металлов. *Защита металлов*. 1997. Т. 33, №4 С. 341-350.

15. Семенова И. В., Флорианович Г. М., Хорошилов А. В. Коррозия и защита от коррозии. Москва : Физматлит, 2006. 336 с.

16. Акимов А. Г., Розенфельд И. Л., Оптические методы в коррозионно-электрохимических исследованиях. *Успехи химии*. 1974. Т. 43, вып. 4. С. 612-631.

17. Гута О. М., Генега Б. Я. Хемілюмінесцентні методики дослідження корозії металів. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 1995. №3. С. 27-35.

18. ISO 15158:2014(ru) Коррозия металлов и сплавов. Метод измерения потенциала питтинговой коррозии для нержавеющей сталей с применением потенциодинамического контроля в растворе хлорида натрия. URL: <https://www.iso.org/obp/ui#iso:std:iso:15158:ed-1:v1:ru> (дата звернення: 05.10.21).

19. Горбатский Ю. В. Степанов Г. А. Сравнительный анализ листового проката аустенитных сталей отечественного и зарубежного производства. *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. 2002. №2. С. 43-44.

20. Сахненко Н. Д., Капустенко П. А., Ведь М. В. Желавский С. Г. Анализ питтингостойкости нержавеющей сталей в системах горячего водоснабжения. *Защита металлов*. 1998. Т. 34, №4. С.375-380.

21. Нестеренко С. В. Коррозионная стойкость новых аустенитно-ферритных сталей в коксохимической промышленности. *Кокс и химия* : Metallurgizdat.

2020. №2. С.36–44.

22. Бик М. В., Букет О. І., Васильєв Г. С. Методи захисту обладнання від корозії та захист на стадії проектування. [Електронний ресурс] : підручник. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. 318 с. Назва з екрана. URL: <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/23891> (дата звернення: 05.10.21).

23. Антропов Л. И., Герасименко М. А., Герасименко Ю. С. Определение скорости коррозии и эффективности ингибиторов методом поляризационного сопротивления. *Защита металлов*. 1966. Т. 2, № 2.

С. 115–121.

24. Колотыркин Я. М. Металл и коррозия. Москва : Металлургия, 1985. 88с.

25. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. Москва : Химия, 1966. 848с.

26. Герасимов В. В. Прогнозирование коррозии металлов. Москва : Металлургия, 1989. 151с.

27. Бурлов В. В., Альцыбеева А. И., Кузинова Т. М. Локальная коррозия оборудования современного нефтеперерабатывающего завода. *Журнал Известия СПбГТИ (ТУ)*. 2011. № 11 (37) С.92-96.

28. Улиг Г. Г., Ревы Р. У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Л. : Химия, 1989. 456 с.

29. Розенфельд И. Л. Данилов И. С. Электрохимия питтинговой коррозии нержавеющей сталей. Исследование явлений пассивности и питтинговой коррозии нержавеющей сталей методом анодного заряжения. *Коррозия и защита металлов* : сб. статей. Москва : Наука, 1970. С.102-109.

30. Колотыркин Я.М., Фрейман Л.І. Реформатская И.И. Паньшин Е.А. О механизме повышения питтингостойкости нержавеющей сталей добавкам в них молибдена. *Защита металлов*. 1994. Т. 30, №5. С.453-462.

31. Новокрещенова С. М., Бабаков А. А., Княжева В. М. О влиянии кремния на склонность к питтинговой коррозии стали Х20Н20. *Защита металлов*. 1968. Т. 4, №6. С.665-659.

32. Вороненко Б.И. Современные коррозионностойкие аустенитно-ферритные стали (обзор). *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1997.

№ 10. С.20-29.

33. Степанова Л.А., Безрукова Н.С., Кристаль М.М. Фельдгандлер Э.Г. Влияние молибдена, углерода, азота, марганца и ряда других элементов на стойкость против точечной и щелевой коррозии аустенитно-ферритной хромоникельмолибденовой стали. *Новые материалы и защита от коррозии*. М.:1982.С.86-94.

34. Лангер Н.А. Ягупольская Н.Л. Каховский Н.И. Ющенко К.А. и др. Сопротивление коррозии стали с низким содержанием никеля в агрессивных средах. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1966. № 2 С. 29-31.

35. Каховський Н.И. Сварка нержавеющей сталей. «Техніка», 1968. 312 с.

36. Фрейман Л.И., Пражак М., Кристаль М.М. и др. Об унификации методов ускоренных испытаний нержавеющей сталей на стойкость против питтинговой коррозии. Основная концепция. Химические испытания. *Защита металлов*. 1984. Т. 20, № 5. С. 698-706.

37. Герасименко Ю. С. Нелинейность поляризационной кривой и точность определения поляризационного сопротивления. *Защита металлов*. 1979. Т. 15, № 6. С. 673–677.

38. Колотыркин Я.М. Металл и коррозия. М.: Металлургия, 1985. 88 с.

39. Реформатская И.И. Сульженко А.Н. Влияние химического и фазового состава железа на его питтингостойкость и пассивируемость. *Защита металлов*. 1998. Т. 34, №5. С. 503-506.

40. Герасимов В.В. Прогнозирование коррозии металлов. М.: Металлургия, 1989. 151 с.

41 Marco B. Casaroli A. Stainless steels Esine Lucefin S.p.A. 2014. 235 с.

42. Чечерников В.И. Магнитные измерения. М. : Московский университет, 1969. 128 с.

43 Мирошниченко Ф. Д., Сніжний В. Г. Магнитометрические весы с униполярно-астигматической системой и механико-магнитным зацеплением призмы. *Техника*. 1996. №2. С. 48-52.

- 44 Спосіб визначення зносостійкості аустенітних сталей і сплавів: пат. 68116 Україна: МПК G01N 27/76 (2006.01), G01N 3/56 (2006.01); № 201111635; заявл. 03.10.2011; опубл. 12.03.2012, Бюл.№ 5. 5с.
45. Сніжної Г.В., Жавжаров Є.Л Автоматизована установка для визначення магнітної сприйнятливості криць та стопів. *Вісник Національного технічного університету України КІП*. 2012. № 49. С. 136-141.
46. Снежной Г. В., Мищенко В. Г., Снежной В. Л. Интегральный физический метод идентификации α -фазы в аустенитных хромоникелевых сталях. *Литье и металлургия*. 2009. № 3(52). С.241-244.
47. Снежной Г. В., Мищенко В. Г., Снежной В. Л. Фазовые превращения в хромоникелевых сталях 18-10 со стабильным и нестабильным аустенитом *Зб. наук. праць «Будівництво, матеріалознавство, машинобудування»*. Серія: «Стародубовські читання 2011». Дніпропетровськ, 2011. Вип. 58. – С.641-647.
48. Горбунова В. Аустенитная сталь : [сайт]. СТАНКИ ЕКСПЕРТ. URL: <https://stankiexpert.ru/spravochnik/materialovedenie/austenitnaya-stal.html> (дата звернення: 04.11.21).
49. Горбунов А. Сталь AISI 304 : [сайт]. СТАНКИ ЕКСПЕРТ. URL: <https://stankiexpert.ru/spravochnik/materialovedenie/stal-aisi-304.html> (дата звернення: 04.11.21).
50. Наривский А.Э., Солидор Н.А. Коррозионные процессы и скорость роста питтингов сталей AISI 304 и 08X18H10T в модельных оборотных водах. *Вісник приазовського державного технічного університету*. Серія: *Технічні науки*. 2011. № 2 (23) С. 87-97
51. Narivs'kyi O. E., Subbotin S. A., Belikov S. B., Yar-mukhamedova G. Sh ., Kemelzhanova A. E. Influence of circulating waters' parameters, chemical composition and structural heterogeneity of AISI304 steel on its pitting resistance *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a*. 2019. №2. С. 24-33. (In Kazakh). <https://doi.org/10.31643/2019/6445.13>.

52. Снежной Г. В. Влияние суммарного содержания углерода и азота на коррозионное поведение сталей AISI304 и AISI321. *Авиационно-космическая техника и технология*. 2016. № 8. С. 95–99. Режим доступа: http://nbuv.gov.ua/UJRN/aktit_2016_8_19.

53. Мурашкінцев А.В., Сніжної В.Л. Вплив Cr і Ni на корозійну тривкість сталі AISI 304. *Збірник наукових праць студентів, аспірантів і молодих вчених «Молода наука-2021 : тези доп. XIV універ. наук.-практ. конф. м. Запоріжжя, 19-24 квіт. 2021 р. Запоріжжя : ЗНУ, 2021. Т.3 С. 53-55.*

54. Сніжної Г. В. Залежність корозійної поведінки аустенітних хромонікелевих сталей від парамагнетного стану аустеніту. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2013.№ 3. С. 58-62.