

УДК 669.15-194.2:620.193

ВЛИЯНИЕ МЫШЬЯКА НА УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОТИВ КОРРОЗИИ МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ. СООБЩЕНИЕ 1

П.С. Харлашин, д.т.н., профессор

В.И. Бондарь, к.т.н., доцент

Приазовский государственный технический университет (Марнуполь, Украина)

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

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

E-MAIL: azov@online.ua

Развитие современного металлургического производства и машиностроения требует разностороннего изучения физико-химических свойств металлических систем (в том числе содержащих мышьяк) и выяснения закономерностей их коррозионной устойчивости. Имеющиеся в литературе сведения относительно влияния мышьяка на коррозионную стойкость сталей противоречивы и недостаточно обстоятельны. Именно поэтому изучение влияния мышьяка на окалиностойкость малоуглеродистых низколегированных сталей и их сопротивляемость окислению в условиях атмосферной коррозии является весьма актуальной задачей. Особый интерес представляет устойчивость содержащих мышьяк сталей в условиях электрохимической коррозии – в морской воде.

В настоящее время в промышленно развитых странах большое внимание уделяется снижению потерь металла в результате коррозионных разрушений.

Одним из способов решения этой задачи является оптимизация состава стали. Известно, что наряду с некоторыми другими элементами (например, с медью) мышьяк повышает стойкость малоуглеродистых низколегированных сталей против атмосферной коррозии. Имеются патенты и авторские свидетельства на малоуглеродистые низколегированные стали, легированные мышьяком. Авторами работы [1] предложена коррозионностойкая низколегированная сталь для производства конструкций подвижного состава железных дорог, содержащая до 0,1 % мышьяка¹ (As), а также строительная сталь [2] с рекомендуемой концентрацией мышьяка 0,05 – 0,25 %. Авторы работы [3] считают, что в сталь для крепи горных пород полезно вводить 0,05 – 0,50 % мышьяка. В работах [4, 5] предлагается вводить в стали для глубокой вытяжки с целью повышения их устойчивости против атмосферной коррозии 0,04 – 0,42 и 0,03 – 0,50 % мышьяка соответственно. Для деталей ав-

томобилей, тракторов и других сельскохозяйственных машин предложено использовать малоуглеродистую низколегированную сталь с повышенной коррозионной стойкостью, содержащую 0,01 – 0,15 % мышьяка [6].

Однако влияние мышьяка на коррозионную стойкость исследовано недостаточно, а механизм его влияния практически не изучен. Опубликовано всего лишь несколько работ, посвященных исследованию окалиностойкости малоуглеродистых низколегированных сталей [7, 8], а влияние мышьяка на окисление низколегированных сталей в условиях атмосферной коррозии и в морской воде почти не изучено. Механизм влияния мышьяка на коррозионную стойкость сталей не сформулирован.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния мышьяка на окалиностойкость малоуглеродистых низколегированных сталей и их устойчивость в условиях атмосферной коррозии и в морской воде, предложение (рассмотрение) механизма, объясняющего причины изменения коррозионной стойкости стали под влиянием мышьяка.

Анализ влияния мышьяка на скорость окисления образцов горячекатаных сталей марок 16Г2С, 16Г2АФ и 18Г2СФ проводили на основе данных работы [9]. Химический состав сталей приведен ниже:

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

Исходным шихтовым материалом служила сталь марки Ст3, содержащая от 0,12 до 0,15 % мышьяка. Выплавку опытных сталей вели в индукционной печи емкостью 150 кг. Разливку осуществляли в слитки массой 12 – 15 кг. Слитки прокатывали на полосы толщи-

¹ Здесь и далее проценты массовые.

ной 16 – 20 мм, из которых вырезали плоские образцы размером 50×25×5 мм для проведения исследований. Образцы всех исследуемых сталей имели феррито-перлитную структуру.

Для окисления в условиях газовой коррозии образцы помещали в вертикальную трубчатую печь и выдерживали в ней в течение 1 ч при температуре 500, 600, 700, 800, 900 и 1000 °С. В процессе окисления производили взвешивание образцов с точностью 0,0001 г через каждые 10 мин без извлечения образцов из зоны окисления. Слой металла под окалиной изучали металлографически. Обработку данных эксперимента вели по методике, изложенной в работе [8].

Установлено, что зависимость удельного изменения массы ($\Delta m/S$, г/м²) от времени τ при температурах T от 800 °С и выше описывается уравнением степенного закона роста оксидной пленки вида $\Delta m/S = k_n \tau^n$ (где S – площадь поверхности корродирующего образца, k_n – константа скорости реакции окисления, а значение n находится в интервале от единицы до двух, что свидетельствует о диффузионно-кинетическом режиме окисления); при более низких температурах выполняется логарифмический закон $\Delta m/S = k_1 \log \tau + k_2$, где k_1 и k_2 – постоянные, зависящие от состава сплава и температуры испытаний.

Исходные данные для изучения кинетики процесса окисления образцов сталей приведены в табл. 1.

Эффективная энергия активации процесса окисления (E) рассчитана путем графических построений в полулогарифмических координатах $\ln(K_m^+) - \frac{1}{T}$, где K_m^+ – массовый показатель коррозии. Эта зависимость для всех сталей имела вид ломаной, значения E рассчитывали для первого линейного участка. Излом зависимости $E(T)$ для всех сталей приходится на интервал 600 – 680 °С, что подтверждает трансформацию закона роста оксидной пленки от логарифмического до степенного. Эффективная энергия активации процесса роста оксидной пленки для сталей 16Г2С, 18Г2С и 18Г2СФ составляла 116,90, 131,60 и 136,10

кДж/моль соответственно. Значимых различий в значениях энергии активации для сталей с мышьяком и без него не обнаружено. Постоянство энергии активации процесса окисления вне зависимости от наличия мышьяка в сталях исследованных марок и обнаруженные различия в скорости окисления образцов – свидетельство зависимости скорости процесса окисления не столько от энергии активации процесса, сколько от энтропии активации.

Мышьяк, как и другие элементы второй подгруппы пятой группы периодической системы элементов, имеет сравнительно небольшой ионный радиус и очень низкую температуру плавления оксида (табл. 2). Сродство к кислороду у мышьяка весьма мало в сравнении со значением этого показателя для железа и ванадия (элементом той же пятой группы, но первой подгруппы). Известными легирующими для повышения жаростойкости являются хром, алюминий и кремний. Анализ приведенных данных не позволяет отнести мышьяк к перспективным легирующим элементам для жаростойкого легирования.

Вместе с тем можно предположить, что мышьяк может уменьшать дефектность кристаллической решетки многослойной оксидной пленки, образующейся на поверхности стали в результате высокотемпературного окисления в воздушной атмосфере. Этим объясняется, по-видимому, наблюдаемое снижение скорости окисления образцов сталей, содержащих небольшие количества мышьяка. Эти идеи укладываются в рамки положений теории жаростойкого легирования Вагнера–Хауффе. Подобные объяснения можно отнести и на счет влияния меди на жаростойкость сталей: медь в количестве до 0,1 % заметно снижает склонность малоуглеродистых сталей к газовой коррозии.

Кривые температурной зависимости удельного увеличения массы исследуемых образцов, построенные по опытным данным для образцов сталей, содержащих 0,13 % мышьяка, располагаются несколько ниже соответствующих кривых для тех же образцов сталей без

Т а б л и ц а 1

Средние значения скорости окисления

T, °С	Средняя скорость окисления образцов сталей, г/(м ² ·ч)		
	16Г2С	16Г2СФ	18Г2СФ
500	2,0/1,5	0,5/0,4	0,84/0,40
600	2,9/2,4	1,8/1,1	2,70/1,90
700	6,2/5,0	5,3/4,5	5,00/4,20
800	69,5/63,5	25,4/10,6	35,80/20,80
900	158,0/156,0	102,0/83,0	96,60/86,60
1000	428,0/480,0	476,0/510,0	365,00/480,00

П р и м е ч а н и е. Через косую приведены значения для сталей, не содержащих мышьяк и содержащих 0,13 % мышьяка.

Некоторые свойства элементов и их оксидов

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

Пр и м е ч а н и е. $\frac{V_{ок}}{V_{Me}}$ – критерий сплошности Бедворса-Пиллинга; r_i – радиус иона металла; $-\Delta G_{298}^\circ$ – изменение энергии Гиббса при образовании моля оксида в стандартных условиях.

мышьяка вплоть до температур 900 °С и пересекаются в интервале температур 900 – 1000 °С [9]. Таким образом, образцы сталей, содержащих 0,13 % мышьяка, показали большую устойчивость против окисления в условиях газовой коррозии, чем аналогичные, но не содержащие мышьяк. При дальнейшем нагреве выше 1000 °С интенсивность окисления образцов с мышьяком увеличивалась и несколько превосходила интенсивность окисления образцов без мышьяка.

При металлографическом изучении металла под слоем оксида установлено наличие слоя феррита, обогащенного мышьяком – «мышьяковистого феррита» [10]: до температур 800 – 900 °С наблюдается в виде плотной однофазной полоски, при повышении температуры полоска размывается, ее толщина увеличивается, что облегчает процесс массопереноса и, соответственно, увеличивает скорость окисления металла.

На практике изделия из стали часто эксплуатируются в условиях промышленной или городской атмосферы. Влияние мышьяка на скорость коррозии в промышленной атмосфере исследовали применительно к сталям конвертерного производства [10], содержание мышьяка в них находилось в пределах от нуля до 0,27 %. Результаты коррозионных испытаний образцов из этих сталей приведены в табл. 3.

В качестве источника мышьяка, вводимого в сталь, использовали ферромышьяк, содержащий 34 % мышьяка. Отлитые слитки прокатывали на полосы, из которых вырезали образцы для испытаний. Последние обезжиривали, промывали этиловым спиртом, выдерживали в течение 24 ч в эксикаторе и взвешивали. Затем образцы помещали в фильтровальную бумагу и выдерживали в течение трех лет в промышленной атмосфере.

Как следует из приведенных данных (табл. 3), увеличение концентрации мышьяка в сталях (независимо

от их химического состава) снижает среднюю скорость коррозии. Это влияние наиболее ярко проявляется для стали марки Ст3.

Отмечается сложный характер влияния мышьяка на среднюю скорость коррозии: с ростом концентрации мышьяка в стали относительное снижение массового показателя коррозии K_m^+ , приходящееся на 1 % его концентрации в стали, может не изменяться (как для стали 10ХСНД), уменьшаться (как в случае сталей марок 09Г2СУ, Ст3, Е36 и 17Г1СУ) и даже возрастать (для сталей марок 16Г2АФ и 09Г2ФБ). Очевидно, что наличие легирующих элементов, обладающих повышенным сродством к кислороду, снижает степень влияния мышьяка на скорость его окисления в условиях промышленной атмосферы. Защитный эффект образующейся пленки оксидов легирующих элементов оказывается сильнее эффекта снижения дефектности оксидной пленки вследствие наличия в составе стали мышьяка.

Выводы. Наличие 0,13 % мышьяка в сталях марок 16Г2С, 16Г2СФ и 18Г2СФ повышает их устойчивость в условиях газовой коррозии вплоть до температур 800 – 900 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к изменению закона роста оксидной пленки с логарифмического на степенной со значением показателя степени, равного 1 – 2. Определены значения эффективной энергии активации процесса окисления образцов сталей марок 16Г2С, 16Г2СФ и 18Г2СФ, содержащих мышьяк и без него, которые составляют 116,90, 131,60 и 136,10 кДж/моль соответственно и не зависят от наличия или отсутствия мышьяка в стали. Это доказывает, что скорость процесса окисления определяется, в первую очередь, энтропией активации, а не энергией активации процесса окисления. Определяющим фактором снижения склонности ис-

Результаты коррозионных испытаний образцов сталей

Сталь	Содержание мышьяка, %	Длительность испытаний, год	Прирост массы, г	K_m^+ , г/(м ² ·ч)	Относительное снижение K_m^+	Относительное снижение K_m^+ на 1 % мышьяка
10ХСНД	0	3	0,0127	1,53	0	–
	0,075		0,0096	1,30	0,150	2,000
	0,152		0,0138	1,20	0,220	1,440
	0,226		0,0134	0,83	0,460	2,040
09Г2СУ	0	3	0,0237	1,44	0	–
	0,051		0,0126	1,24	0,140	2,740
	0,110		0,0180	1,12	0,220	2,000
	0,156		0,0121	1,12	0,220	2,000
	0,257		0,1230	0,96	0,330	1,280
Ст.3	0	3	0,0172	3,41	0	–
	0,051		0,0318	1,65	0,520	10,200
	0,196		0,0264	1,17	0,660	3,370
	0,211		0,0251	1,24	0,640	3,030
Е36	0	3	0,0245	1,58	0	–
	0,058		0,0254	1,67	0,070	0,980
	0,152	3	0,0224	1,47	0,070	0,460
	0,199		0,0250	1,35	0,146	0,730
17Г1СУ	0	3	0,0270	1,99	0	–
16Г2АФ	0,087	3	0,0339	1,59	0,200	2,300
	0,180		0,0307	1,53	0,230	1,280
	0,215		0,0232	1,34	0,320	1,490
	0,256		0,0120	1,00	0,500	1,950
	0,272		0,0253	1,24	0,380	1,400
	0		0,0277	1,80	0	–
09Г2ФБ	0,065	3	0,0275	1,77	0,017	0,026
	0,121		0,0273	1,66	0,078	0,644
	0,185		0,0211	1,31	0,272	1,470
	0,256		0,0200	1,14	0,367	1,430
	0		0,0304	1,71	0	–
	0,055	3	0,0297	1,62	0,053	0,960
	0,085		0,0329	1,65	0,035	0,410
	0,155		0,0315	1,53	0,105	0,670
	0,221		0,0225	0,97	0,433	1,960

следованных сталей к окислению в условиях газовой коррозии является снижение степени дефектности оксидной пленки окисляющегося металла. Наличие мышьяка в сталях конвертерного сортамента (10ХСНД, 09Г2СУ, Ст3, Е36, 17Г1СУ, 16Г2АФ и 09Г2ФБ) в количестве до 0,27 % снижает их склонность к окислению в условиях промышленной атмосферы. Относительное снижение массового показателя при повышении концентрации мышьяка до 0,27 % находится в интервале 0,03 – 10,20.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. А.с. 602593 СССР. Коррозионностойкая низколегированная сталь / Шляфернер А.М., Георгиев М.И., Кондратьев В.Ю. и др. Заявл. 10.08.76. Оpubл. 15.04.78. Бюл. № 14.
2. А.с. 440439 СССР. Строительная сталь / ЦНИИчермет, Жданов. Мет. завод «Азовсталь». Заявл. 23.06.72. Оpubл. 25.05.74. Бюл. № 31.
3. А.с. 899703 СССР. Сталь / Шнееров Я.А., Вихлевщук В.А., Сторожено А.С. и др. Заявл. 20.05.80. Оpubл. 23.01.82. Бюл. № 3.
4. Пат. 693728 Бельгия. Сталь и ее применение / Centre National de Recherches. Заявл. 6.02.67. Оpubл. 13.01.70.

5. Пат. 23081 Япония. Стойкий к воздействиям атмосферных условий стальной лист для сверхглубокой вытяжки / Симидзу Миэнс, Мацукара Калимэо. Заявл. 5.06.62. Опубл. 16.10.64.
6. А.с. 1532606. Сталь / Грушко П.Ф., Жолоб В.М., Жовтяк А.В. и др. Заявл. 28.05.87. Опубл. 30.12.89. Бюл. № 48.
7. Голованенко С.А. // Сталь. 1980. № 12. С. 1052, 1053.
8. Кудрявцева Л.Н., Переверзева Е.Г., Демакова А.В. // Металловедение и термообработка металлов. 1969. № 6. С. 184 – 195.
9. Харлашин П.С., Шумилов М.А., Якушечкин Е.И. Влияние мышьяка на свойства металлических систем и качество стали. – К.: Вища школа, 1991. – 343 с.
10. Шумилов М.А., Кудрявцева Л.Н., Матвиенко Л.В., Аврамова З.В. // Изв. АН СССР. Металлы. 1984. № 5. С. 104 – 108.

© 2014 г. П.С. Харлашин, В.И. Бондарь
Поступила 15 июля 2013 г.

THE INFLUENCE OF ARSENIC ON THE RESISTANCE OF LOW-CARBON AND LOW-ALLOYED STEELS AGAINST ATMOSPHERIC CORROSION. PART 1

P.S. Kharlashin, Dr. Eng., Professor

V.I. Bondar, Cand. Eng., Assist. Professor

Pryazovskyi State Technical University (Mariupol', Donetsk Region, Ukraine)

E-MAIL: azov@online.ua

Abstract. The analysis of bibliographic data about the influence of arsenic on corrosion resistance of low-carbon low-alloyed steels has been carried out. The authors have revealed the reasons and proposed the mechanism which explains the influence of arsenic on oxidation resistance of steels, their stability against the oxidization in the conditions of atmospheric corrosion and in sea water.

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

REFERENCES

1. Shlyafner A.M., Georgiev M.I., Kondrat'ev V.Yu. etc. *Korroziionnostojkaja nizkolegировannaja stal'*. Certificate of authorship USSR № 602593, 1976.
2. *Stroitel'naya stal'*. CNIChermet, Zhdanov. Met. zavod "Azovstal". Certificate of authorship USSR № 440439, 1972.
3. Shneerov Ya.A., Vihlevshhuk V.A., Storozhenko A.S. etc. *Stal'*. Certificate of authorship USSR № 899703, 1980.
4. Centre National de Recherches. *Stal' i ee primenenie*. Patent № 693728. Bel'giya, 1970.
5. Simidzu Mijens, Macukara Kalimjeo. *Stoykiy k vozdeystviyam atmosfernih usloviy stal'noy list dlya sverhglubokoy vityazhki*. Patent № 23081. Yaponiya, 1964.
6. Grushko P.F., Zholob V.M., Zhovtyak A.V. etc. *Stal'*. Certificate of authorship USSR № 1532606, 1987.
7. Golovanenko S.A. *Stal'*. 1980. № 12. Pp. 1052, 1053.
8. Kudryavceva L.N., Pereverzeva E.G., Demakova A.V. *Metallovedenie i termoobrabotka metallov*. 1969. № 6. Pp. 184 – 195.
9. Harlashin P.S., Shumilov M.A., Yakushechkin E.I. *Vliyaniye mysh'yaka na svoystva metallicheskih sistem i kachestvo stali*. Kiev: Vishha shkola, 1991. 343 p.
10. Shumilov M.A., Kudryavtseva L.N., Matvienko L.V., Avramova Z.V. *Izv. AN SSSR. Metall.* 1984. № 5. Pp. 104 – 108.

Received July 15, 2013

УДК 621.745.34:662.665

АНАЛИЗ СИЛ, ДЕЙСТВУЮЩИХ НА КОКСОВУЮ ИЛИ УГОЛЬНУЮ ТОПЛИВНУЮ НАСАДКУ В ШАХТНЫХ ПЕЧАХ МАЛОГО ДИАМЕТРА (ВАГРАНКАХ)*

А.В. Феоктистов, доцент, к.т.н.

О.Г. Модзелевская, ст. преподаватель

Сибирский государственный индустриальный университет (Новокузнецк, Россия)

Аннотация. Проведен анализ сил, действующих на коксовую или угольную топливную насадку в вагранках при замене кокса на антрацит и тощие угли. Полученные данные позволяют предварительно по размеру и форме кусков шихты оценить вероятный прогноз поведения ваграночной плавки. Сделан вывод о том, что при переходе на антрацит и тощие угли для увеличения силы трения шихты о стенки необходимо тщательно подготавливать шихту до получения минимальных размеров кусков 0,07 – 0,08 м, что резко снижает угол зацепления и, следовательно, угол внутреннего трения и увеличивает коэффициент бокового давления на стенки шахты.

Ключевые слова: вагранка, кокс, антрацит, тощие угли, столб шихты, угол внутреннего трения.

E-MAIL: umu@sibsiu.ru

К перспективным направлениям повышения эффективности металлургического производства

можно отнести создание новых агрегатов и процессов, обеспечивающих использование и рециклинг металлосодержащих отходов [1]. Изучение закономерности механизма процессов в таких агрегатах обеспечивает развитие теории и разработку техно-

* Работа выполнена согласно заданию № 2014/213 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России.