

УДК. 669.140

Самохвалов Г.В.*

ВЛИЯНИЕ МЫШЬЯКА НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

Получены новые экспериментальные данные о влиянии мышьяка на коррозионную стойкость малоуглеродистых низколегированных сталей. Установлено, что мышьяк в количестве 0,1-0,15 % повышает коррозионную стойкость и может являться заменителем меди в низколегированных сталях.

Ключевые слова: коррозионная стойкость, медь, мышьяк, сталь.

Самохвалов Г.В. Вплив миш'яку на корозійну стійкість маловуглецевих низьколегованих сталей. Отримані нові експериментальні дані про вплив миш'яку на корозійну стійкість маловуглецевих низьколегованих сталей. Встановлено, що миш'як в кількості 0,1-0,15 % підвищує корозійну стійкість і може бути заміником міді в низьколегованих сталях.

Ключові слова: корозійна стійкість, мідь, миш'як, сталь.

G.V. Samokhvalov. Influence of arsenic on corrosion resistance of low-alloyed and low-carbon steels. New experimental data was obtained about the influence of arsenic on the corrosion resistance of low-carbon low-alloyed steels. It was found out that arsenic in an amount of 0,1-0,15 % promotes corrosion resistance and can be the substitute of copper in low-alloyed steels.

Keywords: corrosion, arsenic, steel, copper.

Постановка проблемы. Наряду с некоторыми другими элементами мышьяк способствует повышению стойкости малоуглеродистых низколегированных сталей против атмосферной коррозии. Подтверждением этому являются имеющиеся многочисленные отечественные и зарубежные патенты и авторские свидетельства на низколегированные стали, в состав которых включен мышьяк.

Анализ последних исследований и публикаций. Научно-практические аспекты использования низколегированных сталей, выплавленных на базе руд Керченского месторождения исследованы во многих научных работах известных отечественных и зарубежных ученых. Весомый вклад в решение этой проблемы внесли: Д.С. Казарновский, М.А. Шумилов, П.С. Харлашин, Л.Н. Кудрявцева, В.И. Бондарь.

Цель статьи – проанализировать новые экспериментальные данные о влиянии мышьяка на коррозионную стойкость малоуглеродистых низколегированных сталей и предложить пути использования этих сталей в различных коррозионных средах.

Изложение основного материала. В настоящее время в нашей стране и за рубежом уделяется большое внимание снижению потерь металла в результате коррозии. Повышение коррозионной стойкости можно достигать регулированием химического состава. Наряду с некоторыми другими элементами мышьяк способствует повышению стойкости малоуглеродистых низколегированных сталей против атмосферной коррозии. Подтверждением этому являются имеющиеся патенты и авторские свидетельства на низколегированные стали, в состав которых включен мышьяк. Стали, выплавляемые на базе керченских руд, содержат мышьяк, влияние которого на коррозионную стойкость мало исследовано. Нами исследована коррозия ряда марок малоуглеродистых низколегированных сталей. Они были выплавлены в мартеновских печах завода «Азовсталь» и в лабораторной индукционной печи.

Выплавка опытных сталей велась в индукционной печи емкостью 150 кг с основной футеровкой. Химический состав опытных сталей и сплавов приведен в таблице 1. Выплавленная сталь разливалась в слитки развесом порядка 15-20 кг.

Для применения в качестве крепи горных выработок стали 20Г2АФпс взамен стали 5пс на

* канд. техн. наук, доцент, Приазовский государственный технический университет, г. Мариуполь

комбинате ОАО МК «Азовсталь» были выплавлены плавки этой стали в соответствии с нормативными требованиями ТУ14-1-2493-78. Химический состав плавок сталей, от которых отобраны пробы для исследования механических свойств, приведен в таблице 2. Металл был прокатан в спецпрофиль и находился в горячекатаном и нормализованном состояниях.

Таблица 1

Химический состав лабораторных сталей и сплавов*

Сталь	C	Mn	Si	S	P	As	Cr	Cu	Ni
15ХСНД	$\frac{0,12}{0,13}$	$\frac{0,57}{0,57}$	$\frac{0,53}{0,55}$	$\frac{0,011}{0013}$	$\frac{0,023}{0,24}$	$\frac{0,135}{—}$	$\frac{0,77}{0,74}$	$\frac{0,33}{0,31}$	$\frac{0,54}{0,51}$
16Д	$\frac{0,11}{0,12}$	$\frac{0,50}{0,58}$	$\frac{0,15}{0,16}$	$\frac{0,035}{0,035}$	$\frac{0,040}{0,018}$	$\frac{0,135}{—}$	$\frac{0,21}{0,16}$	$\frac{0,30}{0,35}$	$\frac{0,26}{0,17}$
15ХСНД	$\frac{0,17}{0,17}$	$\frac{0,79}{0,81}$	$\frac{0,57}{0,53}$	$\frac{0,026}{0,028}$	$\frac{0,031}{0,032}$	$\frac{0,140}{0,190}$	$\frac{0,90}{0,91}$	$\frac{0,27}{0,27}$	$\frac{0,47}{0,47}$
15ГФ**	$\frac{0,17}{0,18}$	$\frac{1,30}{1,29}$	$\frac{0,29}{0,25}$	$\frac{0,027}{0,027}$	$\frac{0,031}{0,031}$	$\frac{0,140}{0,190}$	$\frac{0,07}{0,07}$	$\frac{0,07}{0,08}$	$\frac{0,07}{0,06}$

* Числители и знаменатели — стали и сплавы с мышьяком и без мышьяка,

** В стали 15ГФ 0,05-0,06 % V.

Таблица 2

Химический состав плавок стали 20Г2АФпс

Марка стали	Номер плавки	Содержание элементов, %								
		C	Mn	Si	S	P	As	Cu	V	N ₂
20Г2АФпс	1739	0,17	1,37	0,09	0,024	0,034	—	0,22	0,11	0,016
	324	0,17	1,33	0,11	0,023	0,039	0,130	0,24	0,11	0,021
	325	0,18	1,39	0,07	0,023	0,030	0,129	—	0,12	0,014

Испытания разных партий образцов отличались продолжительностью и были проведены в разные периоды времени. Достоверное сравнение скоростей коррозии сталей можно сделать только при условии проведения одновременных испытаний, поэтому в таблице результатов исследований скорости коррозии указаны номера N периодов испытаний и их временная продолжительность (τ). Стали подвергались коррозии в природных условиях: в атмосфере, морской воде (Азовское море) и почве (чернозем Приазовья). Длительность выдержки образцов всех сталей в заданных условиях была одинакова. При исследовании коррозии в атмосфере образцы были подвешены на открытом воздухе. В море образцы подвешивали на такой глубине, чтобы они не открывались воздуху при приливах и отливах. Для осуществления почвенной коррозии образцы закладывали в закрытую траншею глубиной 0,3 м. Скорость коррозии определяли весовым методом и рассчитывали по потере металла с единицы поверхности образца в единицу времени. В табл.3 внесены средние значения скоростей коррозии, каждое из которых получено на 4—5 образцах, вырезанных из горячекатаного металла. С целью выяснения влияния термообработки исследовали также коррозионную стойкость сталей 09Г2, 09Г2С, 15ХСНД в улучшенном и сталей 16Г2С и 16Г2СФ в улучшенном и нормализованном состояниях.

Эти виды термообработки не оказали существенного влияния на коррозионную стойкость исследованных сталей. Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что введение в исследованные малоуглеродистые низколегированные стали до 0,2 % мышьяка понижает их скорость коррозии в атмосфере, почве, морской воде [1].

Эти виды термообработки не оказали существенного влияния на коррозионную стойкость исследованных сталей. Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что введение в исследованные малоуглеродистые низколегированные стали до 0,2 % мышьяка понижает их скорость коррозии в атмосфере, почве, морской воде [1].

Таблица 3

Скорость коррозии горячекатаных низколегированных сталей

N	τ, месяцы	Сталь	As, %	Скорость коррозии, г/(м ² · ч)			
				атмосф.	почва	Морская вода	
						постоян. погружен.	перемен. погружен.
1	6	15ХСНД	0,140	0,014	0,007	0,054	
			0,190	0,010	0,001	0,037	
		15ГФ	0,140	0,016	0,002	0,046	
			0,190	0,013	0,002	0,043	
		09Г2С	—	0,045	0,048	0,047	
			0,140	0,020	0,003	0,057	
			0,190	0,016	0,001	0,040	
		18Г2С	0,140	0,016	0,002	0,040	
			0,190	0,012	0,002	0,032	
		2	6	09Г2	—	0,027	0,018
0,135	0,026				0,016	0,069	
09Г2С	—			0,028	0,015	0,067	
	0,127			0,026	0,013	0,064	
3	1	16Д	—	—	—	0,197	0,561
			0,132	—	—	0,048	0,167
			0,120	—	—	0,049	0,166
4	11	15ХСНД	0,055	0,034	0,039	0,067	
			0,090	0,034	0,035	0,066	
			0,100	0,032	0,033	0,066	
			0,110	0,032	0,034	0,062	
5	1	20Г2АФпс	0,130	0,018		0,046	0,192

Эти виды термообработки не оказали существенного влияния на коррозионную стойкость исследованных сталей. Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что введение в исследованные малоуглеродистые низколегированные стали до 0,2 % мышьяка понижает их скорость коррозии в атмосфере, почве, морской воде [1].

В другой период времени нами аналогичным образом исследовано влияние мышьяка на скорость коррозии стали 15ХСНД, выплавленной в мартеновской печи комбината «Азовсталь»

из керченской руды. Металл был отобран от четырех плавок, отличающихся концентрацией мышьяка. Партии образцов плавок стали 15ХСНД (см. табл. 4) выдерживали в течение 11 мес. (декабрь — ноябрь) в условиях городской атмосферы г. Мариуполя, в почве и морской воде (Азовское море). Результаты определения скорости коррозии в этих средах приведены в табл. 4. Оценка результатов исследования скорости коррозии, приведенных в табл. 4, показывает, что увеличение содержания мышьяка в стали 15ХСНД понижает скорость коррозии во всех исследованных средах.

В период освоения ОАО МК «Азовсталь» производства стали 20Г2АФпс для использования в качестве крепи для горных выработок и в строительных конструкциях взамен стали 5пс нами было проведено исследование коррозионной стойкости этой стали [2]. Химический состав исследованных сталей приведен в табл. 2.. Испытания и расчеты показали, что мышьяковистая сталь 20ГАФпс в горячекатаном состоянии имеет хорошую коррозионную стойкость при переменном и постоянном погружении в морской воде и атмосфере (табл.5). Как видно из данных табл.5, скорость коррозии и глубинный показатель стали 20ГАФпс с мышьяком практически равны скорости коррозии этой же стали содержащей помимо мышьяка 0,24 % меди, особенно при постоянном погружении. Производство фасонного проката из мышьяковистой стали 20Г2АФпс не содержащей меди позволяет экономить дефицитную медь, а комбинату ОАО МК «Азовсталь» получать значительный экономический эффект.

Высокий уровень механических характеристик и высокая ударная вязкость в сочетании с хорошей коррозионной стойкостью позволяют рекомендовать ее не только для шахтных стоек, но и для ответственных элементов гидротехнических сооружений. В работе [3] показано, что введение в феррит мышьяка до 0,4 % существенно изменяет его электронное строение.

Таблица 4

Скорость коррозии стали марки 15ХСНД

Среда	Массовая доля мышьяка, %	Скорость коррозии стали, г/(м ² · ч)	
		горячекатаной	улучшенной
Атмосфера	0,055	0,034	0,038
	0,090	0,034	0,037
	0,100	0,032	0,036
	0,110	0,032	0,036
Почва	0,055	0,039	0,037
	0,090	0,035	0,034
	0,100	0,033	0,031
	0,110	0,034	0,035
Морская вода (Азовское море)	0,055	0,067	0,072
	0,090	0,066	0,066
	0,100	0,066	0,067
	0,110	0,062	0,068

Это, вероятно, и определяет изменение коррозионной стойкости низколегированных сталей в исследованных в данной работе средах при добавлении мышьяка, который, как известно [4], не растворяется в цементите и входит только в состав феррита низколегированных сталей.

Известно[5], что малоуглеродистые низколегированные стали, содержащие медь, имеют повышенную коррозионную стойкость в атмосфере по сравнению с другими подобными сталями. Из сопоставления скоростей коррозии разных марок стали (по данным табл. 3 и 4) следует, что отличие в величине коррозионной стойкости стали 15ХСНД, по отношению к другим маркам сталей, является сравнимым с величиной повышения коррозионной стойкости

сталей под воздействием содержания в них мышьяка в количестве 0,1—0,15 %.

Таблица 5

Скорость коррозии стали 20Г2АФпс*

Показатель	$K_{мас}^-$, г/м ² · ч	П, мм/год	Группа стойкости	Балл
Постоянное погружение	0,0461/0,0503	0,043/0,053	Стойкие	4/5
Переменное погружение	0,1917/0,2367	0,17/0,21	пониженной стойкости	6/6
В атмосфере	0,0184/0,0327	0,017/0,030	Стойкие	4/4

* Числитель — данные для стали содержащей 0,24 % Cu; знаменатель — данные для стали без меди

Это свидетельствует о том, что такая концентрация мышьяка в сталях может давать приблизительно такой же эффект по повышению их коррозионной стойкости, как и медь, добавляемая в низколегированные стали, отметив при этом, что мышьяк в стали появляется как неизбежная примесь при выплавке из керченской руды, т. е. его не нужно вводить в сталь специально. Так, С.Б. Торговицкая [6] считает, что с целью возможно более высокой коррозионной стойкости сталей, содержащих мышьяк, в кислых средах следует идти по пути повышения содержания мышьяка в сталях. Содержание мышьяка до 0,18 – 0,20 % улучшает коррозионную стойкость сталей в таких кислых средах, как шахтные воды, а в кислых средах с высокой концентрацией хлор-ионов, в которых эксплуатируется сталь при добыче нефти, что позволяет использовать эти стали для изготовления труб и цистерн. Поэтому, мышьяк поступающий в стали из руды может выступать в качестве заменителя меди, используемой с целью повышения их коррозионной стойкости.

Выводы

Экспериментально установлено, что присутствие до 0,15 % мышьяка в сортовых и фасонных профилях из низколегированных сталей 20Г2АФпс, 16Д, 15ХСНД, и 14Г2 повышает их коррозионную стойкость в атмосфере, почве, морской воде (Азовское море), в шахтных водах и, следовательно, мышьяк, поступающий в стали из руды, может выступать в качестве заменителя меди, используемой с целью повышения их коррозионной стойкости.

Список использованных источников:

1. Шумилов М.А., Самохвалов Г.В., Кудрявцева Л.Н. Влияние мышьяка на коррозионную стойкость малоуглеродистых низколегированных сталей // Изв. вузов. Черная металлургия. -1986. - № 2. – С. 63-65.
2. Влияние мышьяка на свойства стали 20Г2АФпс / Г.В. Самохвалов, М.А. Шумилов, Л.Н.Кудрявцева, А.Н. Заннес // Термическая обработка металлов: Сб. – М.: Металлургия, 1984. – С. 66-68.
3. Харлашин П.С., Шумилов М.А., Якушечкин Е.И. Влияние мышьяка на свойства металлических систем и качества стали – К.: Вища шк., 1991. – 342 с.
4. Казарновский Д.С. Влияние мышьяка, фосфора и углерода на свойства стали. - М.: Металлургия, 1966. - 295 с.
5. Голованенко С.А. Борьба с коррозией металла // Сталь. – 1980. - № 12. – С. 52-53.
6. Торговицкая С.Б. Влияние содержания мышьяка на коррозию стали в кислых средах: Автореф. дис...канд. техн. наук 321. – М., 1971. - 25 с.

Рецензент: Л. С. Малинов
 д-р техн. наук, проф., ПГТУ

Статья поступила 12.04.2010