

УДК: 669.017, 620.193

ISSN 1729-4428 (Print)  
ISSN 2309-8589 (Online)

Г.О. Князева, С.А. Князев, Р.С. Томашевський, Н.О. Кануннікова, Б.В. Воробйов,  
О.В. Шестопапов, А.О. Сақун

## **Корозійна поведінка сталей аустенітного та феритного класів в лужних та водно-солевих розчинах**

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, [annapostelnik@ukr.net](mailto:annapostelnik@ukr.net)*

Представлені результати досліджень корозійної поведінки сталей аустенітного та феритного класів в середовищах лугів, сульфідних та хлоридних речовинах. Показано структурні зміни на поверхні при знаходженні сталей у розчинах при кімнатній температурі. Визначено хімічний склад сталей, теоретично спрогнозовано і металографічно встановлено точний фазово-структурний склад. Встановлено, що сталь аустенітного класу майже не піддається корозії в сірковмісному середовищі при кімнатній температурі. В той же час сталь феритного класу, в цих же умовах, має суттєві корозійні ушкодження на поверхні, особливо у місцях механічних пошкоджень.

**Ключові слова:** корозійні випробування, металографічні дослідження, корозія, аустеніт, ферит.

*Подано до редакції 20.06.2024; прийнято до друку 09.10.2024.*

### **Вступ**

Нержавіючі та корозійностійкі сталі використовуються в хімічній промисловості при виготовленні різної хімічної апаратури, в нафтовій промисловості – в трубчатках крекінг установок, апаратурі переробки нафти [1-4]. В металургійній та машинобудівній промисловості жаростійкі сталі та сплави використовуються при виготовленні елементів пічного обладнання [5]. Корозія в сірковмісному середовищі актуальна і у водному середовищі, наприклад, для корозійностійких матеріалів, працюючих у воді, механізм якої достатньо детально описано у [6].

Сучасна енергетика, газотурбобудування, нафтопереробна промисловість та промисловість виробництва органічних і синтетичних матеріалів використовують нержавіючі сталі, що мають високі механічні властивості при підвищених температурах.

Існує безліч промислових процесів, у яких конструкційні матеріали піддаються впливу гарячої газової атмосфери, що містить не один, а цілу низку різних корозійних видів. Наприклад, під час термічного крекінгу техногенних ресурсів, сплави

страждають від хлор- і одночасної сірко-індукованої високотемпературної корозії. Більшість широко використовуваних високотемпературних сплавів протидіють високотемпературній корозії за рахунок утворення оксидних лусочок. У разі сплавів Fe-Cr-Ni цей захисний оксидний шар в основному являє собою Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Однак початковий оксидний шар сплавів часто руйнується в таких атмосферах, оскільки газ HCl або хлор здатні проникати в цей захисний шар і послідовно утворювати леткі хлориди металів з основним матеріалом. У результаті утворюється пухка і незахищена окалина. У відновлювальній атмосфері швидкість корозії навіть збільшується, якщо присутній хлор [7-8].

Крім утворення хлоридів металів, що випаровуються, проблемою може стати сульфидування матеріалів. За відносно високого парціального тиску сірки і низького парціального тиску кисню сульфидування може стати основним механізмом корозії. У відновній атмосфері сірка, з біологічних компонентів або палива, виділяється у вигляді газу H<sub>2</sub>S, який, як відомо, дуже корозійно активний порівняно з SO<sub>2</sub>, що виділяється в окислювальній атмосфері. Добре відомо, що у

відновлювальній сірковмісній атмосфері горіння корозія є сильнішою, ніж в окислювальному середовищі, оскільки дифузія катіонів у сульфідах відбувається набагато швидше, ніж у відповідних оксидах. Через більший безлад у решітці сульфідні лусочки ростуть швидше і сколюються легше, ніж оксидні. Таким чином, сульфідні лусочки сплавів, які часто є багат шаровими та складними, не забезпечують захист основного матеріалу і, отже, призводять до сильної корозійної атаки [9, 4].

Однак дослідження впливу тиску сірки на високотемпературну корозійну поведінку сплавів у хлорвмісних і відновлювальних атмосферах рідкісні та ще не цілком з'ясовані через відсутність точного й систематичного аналізу реальних реакцій у цих складних багатореакційних середовищах. Проведені дослідження у різних джерелах, присвячені цій темі, в деяких випадках мають розбіжності у результатах. Деякі автори виявили збільшення швидкості корозії зі зростанням концентрації  $H_2S$  [10], інші повідомили про зниження корозійного впливу під час додавання  $H_2S$  у хлорвмісні атмосфери [11]. Таким чином, необхідні подальші дослідження для оцінки корозійної поведінки.

У сульфідизуючих атмосферах хром вважається найкориснішим легуючим елементом проти сульфідуювання. Ванг та ін. повідомили про зниження швидкості корозії в атмосфері  $HCl-H_2S$  зі збільшенням вмісту хрому, особливо в діапазоні 8-12 вагових % Cr, що пов'язано зі збільшенням об'ємної частки  $Cr_2O_3$  в окалині [7, 12].

## I. Матеріали та методи дослідження

Дослідження проводились на сталях двох різних класів: аустенітного класу – сталь 08X18H9T (AISI301; 1.4310) та феритного класу – сталь 12X17 (AISI430; 1.4016). Зразки розміром 30x30 мм вирізані з холоднокатаного прокату. Поверхня зразків полірована для випробувань застосовувалась у вихідному стані. Корозійні випробування проводилися протягом 3х тижнів в наступних розчинах:

1. насиченому водному лужному розчині KOH;
  2. водному солевому розчині 5%  $Na_2SO_3$  + 5% NaCl;
  3. в корозійному середовищі 5% S + 5% NaCl.
- Експерименти проводилися при кімнатній температурі ( $\approx 17^\circ C$ ).

Елементний аналіз проводився оптико-емісійним методом на приладі spectro.

Металографічні дослідження зразків проводились у вихідному стані (на визначення металургійної якості та мікроструктури), а також після корозійних випробувань на металографічному мікроскопі ZEISS AIXO Ver.1.

Вимірювання твердості проводилося на твердомірах Роквелла та Брінеля.

## II. Результати та обговорення

### 2.1. Дослідження зразків у вихідному стані

Першим етапом роботи було встановлення елементного складу зразків, які підлягали

Таблиця 1.

Елементний склад зразків, які підлягали дослідженням

Хім. елемент	Елементний склад, ваг. %							
	сталь 08X18H9T				сталь 12X17			
	Вимір 1	Вимір 2	Вимір 3	Середнє значення	Вимір 1	Вимір 2	Вимір 3	Середнє значення
C	0.0630	0.0492	0.0522	0.0548	0.0274	0.0482	0.0355	0.0370
Si	0.379	0.368	0.377	0.3747	0.260	0.254	0.259	0.2577
Mn	1.12	1.14	1.11	1.1233	0.308	0.316	0.305	0.3097
P	0.0214	0.0195	0.0209	0.0206	0.0191	0.0147	0.0152	0.0163
S	0.0064	0.0041	0.0051	0.0052	<0.0010	<0.0010	<0.0010	<0.0010
Cr	18.49	18.54	18.43	18.4867	16.28	16.40	16.43	16.3700
Mo	<0.0010*							
Ni	8.36	8.30	8.34	8.3333	0.122	0.122	0.122	0.1220
Al	0.0179	0.0108	0.0115	0.0134	0.0166	0.0129	0.0186	0.0160
Co	0.239	0.239	0.242	0.2400	0.0201	0.0203	0.0202	0.0202
Cu	0.0727	0.0739	0.0805	0.0757	0.118	0.114	0.111	0.1143
Nb	<0.0020*							
Ti	0.0087	0.0086	0.0081	0.0085	0.0065	0.0072	0.0062	0.0066
V	0.0999	0.0971	0.0998	0.0989	0.101	0.0054	0.101	0.0691
W	0.0062	<0.0050	0.0064	0.0063	0.0054	<0.0050	0.0068	0.0061
Pb	<0.0010*							
Sn	0.0032	<0.0025	<0.0025	0.0032	<0.0025	<0.0025	<0.0025	<0.0025
Zr	0.0014	0.0015	0.0015	0.0015	0.0013	0.0012	0.0012	0.0012
Fe	71.1	71.1	71.2	71.1333	82.7	82.6	82.6	82.6333

\* за межами чутливості приладу

дослідженням. Елементний аналіз зразків наведений в Таблиці 1.

На основі отриманого елементного аналізу спрогнозуємо фазовий склад у сталях за допомогою діаграми Шефлера.

Згідно діаграми Шефлера на Рис. 1, а видно, що у досліджуваній сталі аустенітного класу в структурі міститься приблизно 8% фериту, а у сталі феритного класу (Рис. 1, б) - це 100% ферит. Існує декілька теорій стосовно впливу фериту на корозійну стійкість сталей [14], в даному випадку зупинимося на теорії, яка вважає, що наявність невеликої кількості феритної фази позитивно відображається на корозійній стійкості аустенітної сталі. Суть цих тверджень проста: аустеніт і ферит близькі за природою фази і в умовах, коли у сталях дуже низький вміст вуглецю,

його концентрація у твердих розчинах близька. Тому і хімічний градієнт цих елементів буде мінімальним, а значить негативна роль фаз на корозійну стійкість зменшена. З іншого боку, розміщення невеликої кількості феритної фази по границям аустенітних зерен слугує своєрідним бар'єром до дифузії вуглецю та легованих елементів, в першу чергу Cr, від середини зерна аустеніту до його периферії. Таким чином, згідно з цією теорією ферит перешкоджає карбідоутворенню на границях зерен та відтоку Cr з твердого розчину. Все це сприятливо позначається на підвищеній стійкості границь міжкристалітної корозії.

Металографічний аналіз зразків у вихідному стані повністю підтверджує прогнозований за діаграмою Шефлера фазовий склад (Рис. 1).

З Рис. 2 видно, що сталь AISI430 знаходиться в

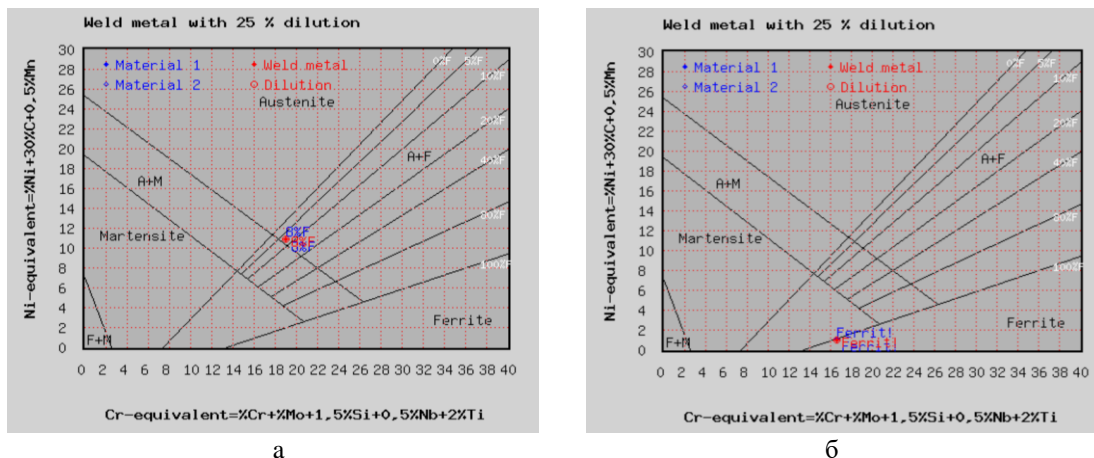


Рис. 1. Теоретичний фазовий склад аустенітної та феритної сталі на діаграмі Шефлера: а – сталь AISI301, б – сталь AISI430 [13].

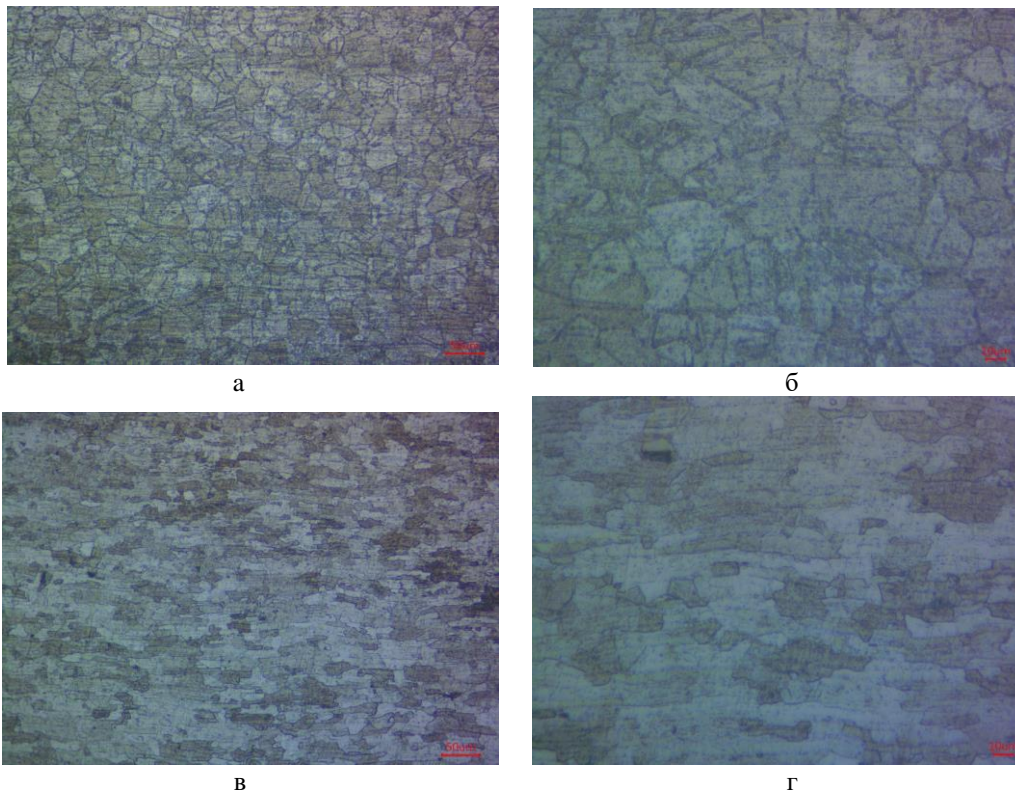


Рис. 2. Мікроструктура зразків у вихідному стані: а, б – сталь AISI301, в, г – сталь AISI430: а, в – збільшення x200; б, г – збільшення x500.

наклепаному стані, що підтверджує вимір твердості (65 HRB або 109 HB). Середнє значення твердості аустенітної сталі складає 42 HRB або 81 HB.

Зразки сталі феритного класу є більш твердими, що пояснюється наклепанним станом. Оскільки значення твердості за Роквеллом для сталі AISI301 знаходяться у межах великої похибки, що впливає з методології визначення твердості, додатково проведено вимір твердості за Брінелем.

## 2.2. Дослідження зразків після корозійних випробувань

Лабораторні корозійні випробування проводилися в трьох водних розчинах.

Обидві досліджувані сталі є стійкими в лужному водному розчині КОН. Хоча для сталі феритного

класу спостерігається очищення поверхні від слідів окалини.

Водні сольові розчини 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  + 5% NaCl та 5% S + 5% NaCl на сталь аустенітного класу не приводять до значних корозійних руйнувань, лише в розчині 5% S + 5% NaCl спостерігається незначний наліт по краям досліджуваних зразків.

На сталь феритного класу водні сольові розчини 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  + 5% NaCl та 5% S + 5% NaCl завдають суттєвий вплив. Так, в розчині 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  + 5% NaCl на поверхні утворився наліт і спостерігаються значні корозійні ушкодження (Рис. 3).

В водному сольовому розчині 5% S + 5% NaCl на зразках зі сталі 12X17 спостерігається іржавний наліт з відрізаного краю, який розвивається переважно у місцях неметалевих включень (Рис. 4 в, г). Далі він

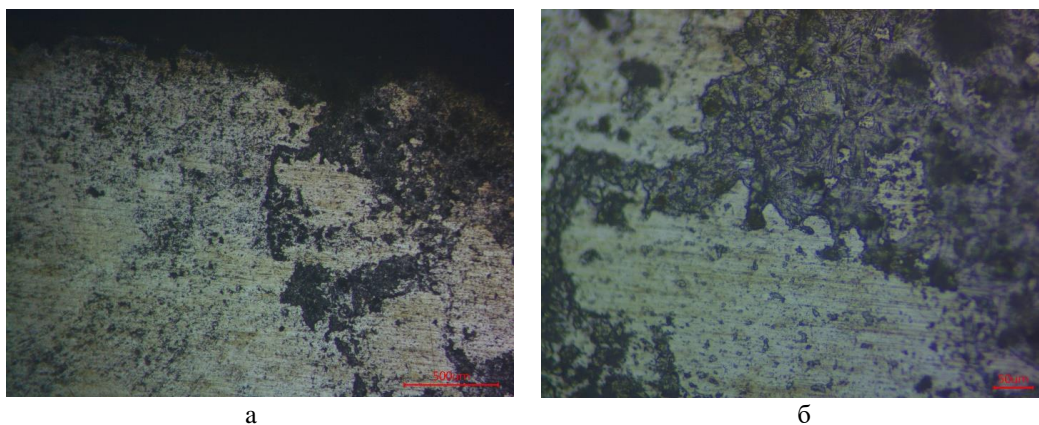


Рис. 3. Мікроструктура сталі феритного класу після випробувань в водному розчині 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  + 5% NaCl: а – збільшення  $\times 50$ ; б – збільшення  $\times 200$ .

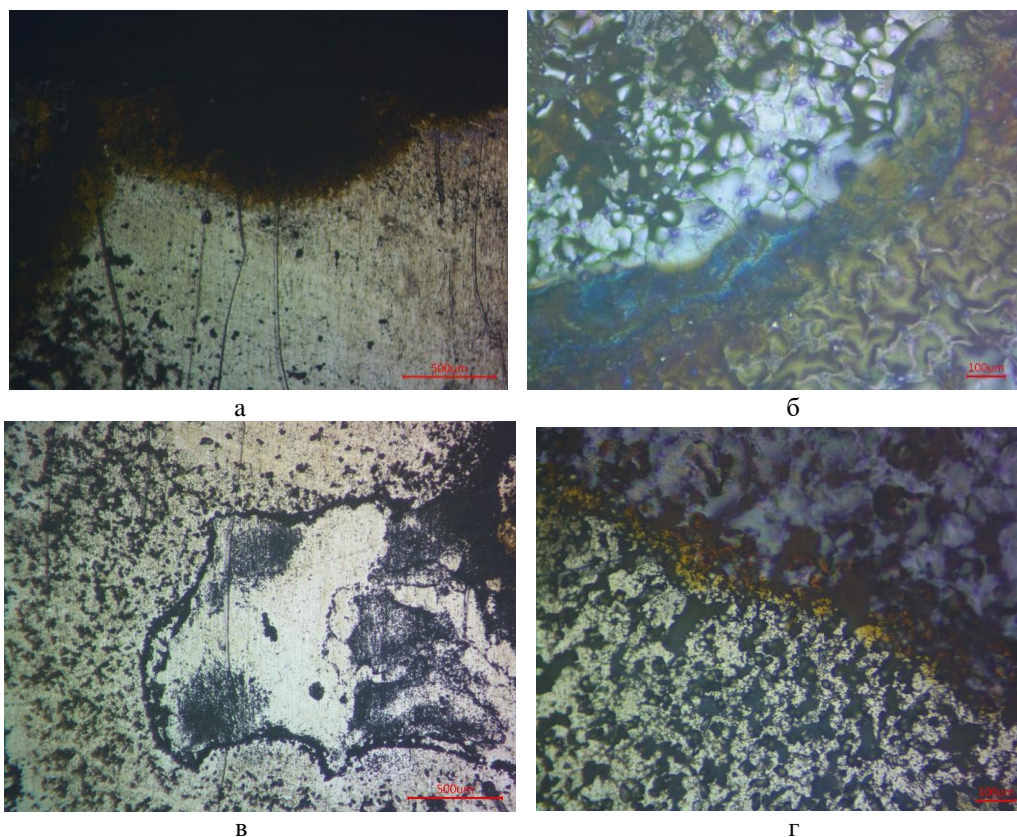


Рис. 4. Мікроструктура сталі феритного класу після випробувань в водному розчині 5% S + 5% NaCl: а, в – збільшення  $\times 50$ ; б, г – збільшення  $\times 100$ .

інтенсивно розвивається, переходячи у суцільну зону корозійного ураження з розтріскуванням мікрооб'ємів продуктів корозії (Рис. 4 а, б).

що сформувалась у процесі прокатки.

## Висновки

1) Насичені водні розчини КОН при кімнатній температурі не провокують корозійні процеси. В той же час вони очищують поверхню листової сталі феритного класу.

2) В умовах дії сульфідної корозії при кімнатній температурі у водних розчинах перевагу має сталь аустенітного класу. На сталі феритного класу інтенсивно розвивається місцева корозія, яка згодом переходить у суцільну. В першу чергу руйнуванню піддається відрізани та zdeформовані краї листового матеріалу, а також наклепана поверхня з окалиною,

**Князева Г.О.** – доктор філософії, доцент кафедри матеріалознавства;

**Князев С.А.** – кандидат технічних наук, докторант кафедри матеріалознавства;

**Томашевський Р.С.** – кандидат технічних наук, доцент кафедри промислової та біомедичної електроніки;

**Кануннікова Н.О.** – доктор філософії;

**Воробйов Б.В.** – доктор філософії завідувач кафедри автоматизованих електрохімічних систем;

**Шестопалов О.В.** – кандидат технічних наук, доцент, завідувач кафедри хімічної інженерії та промислової екології;

**Сакун А.О.** – доктор філософії, доцент кафедри хімічної технології та промислової екології.

- [1] C. Schwalm, M. Schütze, *The corrosion behavior of several heat resistant materials in air +2 vol% Cl<sub>2</sub> at 300 to 800 °C Part I - Fe base and Fe containing alloys*, Materials and Corrosion, 51, 34 (2000); [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4176\(200001\)51:1<34::AID-MACO34>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4176(200001)51:1<34::AID-MACO34>3.0.CO;2-0).
- [2] A. Schmid, G. Mori, R. Haubner, M. Weil, S. Hönig, *Behaviour of S31400 and S32205 steels in HCl- and H<sub>2</sub>S-containing gas atmospheres under a low oxygen partial pressure between 480 and 680 °C*, Materials and Corrosion, 69, 1 (2018); <https://doi.org/10.1002/maco.201709992>.
- [3] J. Yu, L. Sun, C. Ma, H. Yao, *Thermal degradation of PVC: a review*, Waste Management, 48, 300 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.041>.
- [4] A. Zahs, M. Spiegel, H.J. Grabke, *The influence of alloying elements in the chlorine induced high temperature corrosion of Fe-Cr alloys in oxidizing atmospheres*, Materials and Corrosion, 50, 561 (1999); [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4176\(199910\)50:10<561::AID-MACO561>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4176(199910)50:10<561::AID-MACO561>3.0.CO;2-L).
- [5] J. Huang, D. Yi, J. Yanb, B. Hanc, Y. He, Z. Yang, Y. Zhoub, F. Yang, *Effects of Mn addition on oxidation behaviour of heat-resistant steel in a high-temperature steam environment*, Corrosion Communications, 14, 72 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.corcom.2023.09.003>.
- [6] G. Li, H. Xing, M. Du, M. Sun, L. Ma, *Accelerated corrosion of 70/30 copper-nickel alloys in sulfide-polluted seawater environment by sulfide*, Journal of Materials Research and Technology, 30, 8620 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.05.212>.
- [7] B.D. Morton, H. Wang, R.A. Fleming, M. Zou, *Nanoscale surface engineering with deformation - resistant core-shell nanostructures*, Tribology letters, 42 (1), 51 (2011); <https://doi.org/10.1007/s11249-011-9747-0>.
- [8] M. Nimmervoll, G. Mori, S. Honig, R. Haubner, *High-temperature corrosion of austenitic alloys in HCl and H<sub>2</sub>S containing atmospheres under reducing conditions*. Corrosion Science, 200, 1102214 (2022); <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110214>.
- [9] M.O. Egbuhuzor, C.O. Akalezi, S.B. Ulaeto, D.I. Njoku, B.I. Onyechu, E.E. Oguzie, *Electro-deposited nanocomposite coatings and their behaviours against aqueous and high-temperature corrosion: A review*, Hybrid Advances, 5, 1001180 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100180>.
- [10] W.T. Bakker, *The effect of chlorine on mixedoxidant corrosion of stainless steel*, Materials at High Temperatures, 14 (3), 197 (1997); <https://doi.org/10.1080/09603409.1997.11689545>.
- [11] V.A.C. Haanappel, N. Haanappel, T. Fransen, H.V. Corbach, P. Gellings, *Corrosion kinetics of low- and high-alloy steels in chlorine-containing gas atmospheres*, Corrosion, 48, 812 (1992); <https://doi.org/10.5006/1.3315879>.
- [12] E. Kordzadeh, M. Bozorgmehr, *The effect of nickel increasing and aluminium addition on sulfidation resistance of Fe-Ni-Cr alloys*, International Journal of Engineering, 21, 161 (2008).
- [13] <https://www.migal.co>
- [14] J. Brown, D. Clark, W. Clark, *Stability of the so-called delta ferrite-phase in austenitic steels*, Journal of the Iron and Steel Institute, 174 (4) (1953).

H.O. Kniazieva, S.A. Kniaziev, R.S. Tomashevskyi, N.O. Kanunnikova, B.V. Vorobiov,  
O.V. Shestopalov, A.O. Sakun

## **Corrosion behavior of austenitic and ferritic steels in alkaline and water-salt solutions**

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, Ukraine*  
[annapostelnik@ukr.net](mailto:annapostelnik@ukr.net)

The paper presents the results of studies of the corrosion behavior of austenitic and ferritic steels in alkaline, sulfide, and chloride environments. Structural changes on the surface when the steels are kept in solutions at room temperature are shown. The chemical composition of the steels was determined, and the exact phase-structural composition was theoretically predicted and metallographically determined. It was found that austenitic steel is almost not subject to corrosion in a sulfur-containing environment at room temperature. At the same time, ferritic steel, under the same conditions, has significant corrosion damage on the surface, especially in places of mechanical damage.

**Keywords:** corrosion tests, metallographic studies, corrosion, austenite, ferrite.