

Marek HETMAŃCZYK, Jan ŁASKAWIEC,
Marian MALIŃSKI, Anita OLSZÓWKA, Izabella ŻYLA

Politechnika Śląska - Gliwice
Instytut Inżynierii Materiałowej - Katowice

ZASTOSOWANIE METODY REGRESJI WIELOKROTNEJ
DO WSTĘPNEJ OCENY ODPORNOŚCI KOROZYJNEJ STALI Cr-Mn
W WYBRANYCH ŚRODOWISKACH GAZOWYCH

Streszczenie. Przeprowadzono wstępne badania nad określeniem odporności korozyjnej stali chromowo-manganowych do pracy w środowiskach par siarki, dwutlenku siarki, dwutlenku węgla oraz w atmosferze występującej podczas procesu uwodornienia węgla. Określono zmodyfikowaną metodę regresji wielokrotnej kierunku zmian w składach chemicznych tych stali, poprawiające ich odporność korozyjną w omawianych atmosferach specjalnych. Ponadto podjęto próby wyjaśnienia fizyko-chemicznych przyczyn zachodzących w tych środowiskach procesów korozyjnych.

1. WSTĘP

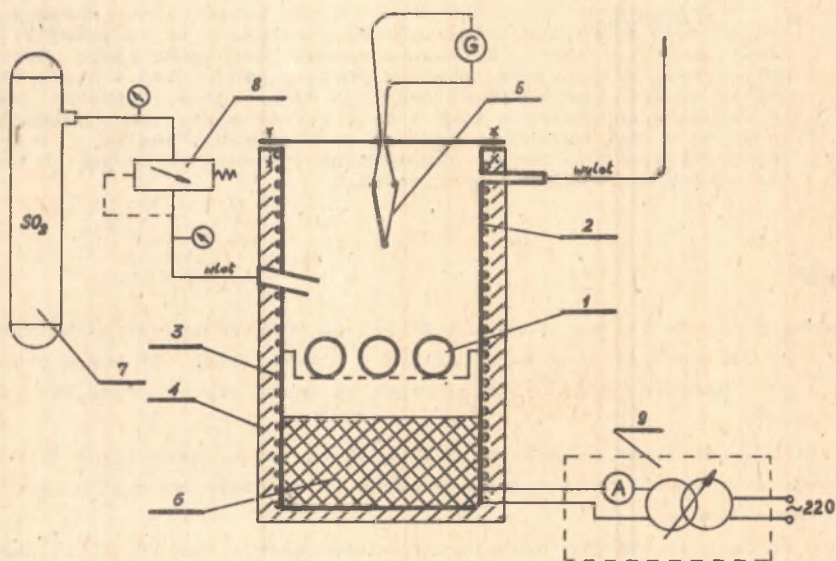
Szereg procesów technologicznych przebiega w środowiskach, w których korozyja zachodzi bądź to dużo szybciej niż w tlenie, bądź też sam mechanizm korozyjny jest bardziej złożony. Środowiska te noszą nazwę środowisk specjalnych [1].

Problem znalezienia materiałów odpornych na tak niebezpieczne środowiska staje się obecnie zagadnieniem o coraz to większym znaczeniu technicznym i ekonomicznym.

W pracy podjęto wstępne badania nad odpornością korozyjną stali chromowo-manganowych w wybranych środowiskach specjalnych, a mianowicie w parach siarki, dwutlenku siarki i dwutlenku węgla. Ze względu na fakt, że w jednym z docelowych zastosowań stale Fe-Cr-Mn mają być materiałem na reaktory do uwodornienia węgla, dodatkowo badano odporność korozyjną tych stali w atmosferze występującej podczas tego procesu. Równocześnie podjęto próbę określenia, przy zastosowaniu zmodyfikowanej metody regresji wielokrotnej, wpływu poszczególnych składników stopowych stali na odporność korozyjną w parach siarki i SO_2 .

2. MATERIAŁ I APARATURA DO BADAŃ ORAZ PRZEBIEG BADAŃ

Siedem stali chromowo-manganowych o składach podanych w tablicy 1 oraz w celach porównawczych stal chromowo-niklową typu 18-8 poddano korozji w atmosferze par siarki, dwutlenku siarki i dwutlenku węgla. Próbki w tych środowiskach miały kształt dysków o wymiarach $\varnothing = 10$ mm, $h = 4$ mm. Dodatkowo trzy wybrane stale chromowo-manganowe (stale 1, 5 i 7) poddano działaniu atmosfery występującej w wielkolaboratoryjnej instalacji do uwodornienia węgla, w skład której wchodzi zarówno związki węgla jak i siarki [2]. Próbki w tym środowisku miały kształt płytek o wymiarach (narzuconych przez wymogi konstrukcji instalacji) 50 x 20 x 30 mm. Powierzchnie obydwóch rodzajów próbek po wstępnej obróbce mechanicznej szlifowano na papierach ściernych, kończąc na papierze o ziarnistości 600.



Rys. 1. Schemat stanowiska do prób korozyjnych w atmosferach par siarki oraz SO_2

1 - próbki, 2 - korpus pieca, 3 - grzejnik oporowy, 4 - azbestowa warstwa termoizolacyjna, 5 - termoelement, 6 - stopiona siarka, 7 - butla z gazem
8 - reduktor, 9 - układ zasilający

Próby w parach siarki i SO_2 prowadzono przepływowo i bezciśnieniowo w urządzeniu własnej konstrukcji, którego schemat przedstawiono na rys. 1. Próbki umieszczono w ceramicznych łożeczkach w sposób ograniczający do minimum powierzchnię styku próbek z łożeczką i zapewniający swobodny dostęp środowiska agresywnego do wszystkich powierzchni. Pomiary wykonano przy następujących parametrach:

- dla par siarki 1 - temp. 900°C, czas 3 h
- dla dwutlenku siarki (gaz techniczny) 1 - temp. 600°C, czas 5 h
2 - temp. 500°C, czas 10 h

Badania w atmosferze dwutlenku węgla (gaz techniczny) prowadzono w autoklawie firmy "Dentoh und Neuman" dla dwóch punktów pomiarowych o następujących parametrach:

- 1 - ciś. 180 atm., temp. 500°C, czas 17 h
- 2 - ciś. 180 atm., temp. 500°C, czas 70 h

Badania w atmosferze przemysłowej prowadzono w reaktorze do uwodornienia węgla w czasie 50 dni, temp. 50 - 400°C i ciśnieniu 150 - 250 atm. W skład atmosfery wchodziły następujące składniki:

N_2 - 0,15%; CH_4 - 11,58%; C_2H_6 - 6,94%; CO - 0,07%; CO_2 - 0,02%
 C_3H_6 - 4,64%; H_2S - 0,06%; propylen - 0,28%, n - butan - 3,34%, reszta H_2 .

Dla próbek poddanych korozji w omawianych środowiskach obliczono jednostkowe przyrosty masy metodą grawimetryczną nieciężką [3] oraz badania produktów korozji i zmian korozyjnych przypowierzchniowej warstwy stali metodami mikroanalizy rtg [4] i dyfrakcji rtg [5]. Szczegółowe uzyskane dyfraktogramy podane zostały w pracy [8].

3. ZMODYFIKOWANA METODA REGRESJI WIELOKROTNEJ

Do oceny roli pierwiastków stopowych w procesie korozji w obydwu środowiskach zastosowano metodę regresji wielokrotnej [6]. Metodę tą stosuje się najczęściej wtedy, gdy zachodzi potrzeba wyjaśnienia wpływu kilku cech mierzalnych (nazywanych często niezależnymi) na wartości przyjmowane przez tzw. cechę wynikową (zmienną zależną).

Funkcja, która wartościom wielu badanych zmiennych przyporządkowuje średnie wartości zmiennej zależnej nazywana jest funkcją regresji wielorakiej (wielokrotnej).

Najczęściej, szczególnie przy rozpatrywaniu dużej liczby zmiennych niezależnych, przyjmuje się liniową postać funkcji regresji wielorakiej (będącą modelem matematycznym rozpatrywanego zjawiska).

Jej wykres nosi wtedy nazwę hiperpłaszczyzny regresji, a parametry wyznacza się metodą najmniejszych kwadratów.

W zapisie macierzowym wzór pozwalający na wyznaczenie współczynników regresji przedstawia się następująco [6]:

$$b = (X^T \cdot X)^{-1} X^T y$$

gdzie:

X - macierz wejściowa,

X^T - macierz transponowana,
 y - macierz kolumnowa wyników.

Przyjęcie założenia, że składniki losowe mają rozkład normalny pozwala na wnioskowanie statystyczne, tj. budowę przedziałów ufności i stosowanie testów statystycznych w oparciu o rozkład "t" Studenta [6].

Wyznaczenie modelu regresji wielorakiej pozwala na pewnego rodzaju prognozowanie wartości cechy wynikowej w zależności od poszczególnych zmian zmiennych niezależnych.

W oparciu o przedstawione wywody opracowano wartości współczynników regresji b_i dla przyjętego modelu. Znak współczynnika świadczył o pozytywnym lub negatywnym oddziaływaniu na rozpatrywaną cechę wynikową. Ze względu na to, że wzrost rozpatrywanej cechy był zjawiskiem szkodliwym (zwiększenie masy próbki na jednostkę jej powierzchni świadczyło o pogorszeniu żaroodporności), jako oznakę wpływu dodatniego przyjęto znak "-". Następnie przeprowadzono testowanie statystyczne dla poszczególnych współczynników b_i , które pozwoliło ustalić prawdopodobieństwo, z jakim dany współczynnik wywiera istotny wpływ na cechę wynikową (oddawał to poziom ufności $(1 - \alpha) \cdot 100\%$).

Uzyskane wartości współczynników b_i nie zawierały w zasadzie żadnych informacji o sile oddziaływania danej zmiennej na wartość cechy wynikowej ze względu na to, że poszczególne zmienne niezależne przyjmują wartości w różnych przedziałach liczbowych.

Istnieje w statystyce metoda pozwalająca na uzyskanie współczynników regresji oddających siłę oddziaływania poszczególnych zmiennych niezależnych na wartość cechy wynikowej - tzw. metoda Boxa-Wilsona [7]. W metodzie tej uzyskuje się to wskutek przeprowadzenia standaryzacji zmiennych niezależnych, tzn. sprowadza się je do tego samego poziomu podstawowego (równego zero) oraz narzuca jednostkowe odchylenia od tego poziomu (± 1).

Ogólny wzór analizy regresji przyjmuje wówczas postać [7]:

$$k = (T^T T)^{-1} T^T y \quad (2)$$

gdzie T - macierz wejść po standaryzacji,

a pomiędzy współczynnikami k_i i b_i istnieją następujące zależności:

$$k_i = b_i \cdot \Delta x_i \quad (3)$$

$$k_0 = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i \cdot x_i^0 \quad (4)$$

gdzie:

Δx_i - krok próbny zmiennej "i" w skali naturalnej,

x_i^0 - poziom podstawowy zmiennej "i" w skali naturalnej,

b_i, b_0 - współczynniki regresji uzyskane bez standaryzacji.

Współczynniki k_1 wykazują pewną specyficzną cechę, a mianowicie wskazują nie tylko kierunek zmian (znak współczynnika), ale również siłę z jaką wpływa dana zmienna na wartość cechy wynikowej (proporcjonalnie do bezwzględnej wartości współczynnika " k_1 ").

Metoda ta bez standaryzacji zmiennych jest szczególnym przypadkiem metody regresji wielokrotnej dla planowanego eksperymentu. W związku z tym, że nie zawsze istnieje możliwość przeprowadzenia eksperymentu planowanego, interesujące byłoby wprowadzenie fikcyjnego poziomu podstawowego oraz fikcyjnych kroków próbnych. Umożliwiłoby to przeliczenie współczynników regresji b_1 na współczynniki k_1 . Z przypadkiem takim miano do czynienia w niniejszej pracy, gdzie należało dokonać statystycznej oceny wyników z góry narzuconego eksperymentu.

Współczynniki b_1 zaproponowano zatem wyznaczyć poprzez zastosowanie metody regresji wielorakiej, natomiast w dalszym etapie oszacowano poziom podstawowy i krok próbny zgodnie z poniższymi wzorami:

$$x_1^{o'} = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m x_{1j} \quad (5)$$

gdzie:

- $x_1^{o'}$ - fikcyjny poziom podstawowy zmiennej i ,
- m - ilość wartości jakie przybiera zmienna i ,
- x_{1j} - wartości przybierane przez zmienną i ,

$$\Delta x_1' = \sqrt{\frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m (x_{1j} - x_1^{o'})^2} \quad (6)$$

gdzie:

$\Delta x_1'$ - fikcyjny krok próbny, równy odchyleniu standardowemu.

Następnie wyznaczono współczynniki k_1' zgodnie z zależnością:

$$k_1' = b_1 \cdot \Delta x_1' \quad (7)$$

Pozwoliło to na ilościowe określenie siły wpływu poszczególnych pierwiastków stopowych na cechę wynikową, jaką była żaroodporność. Zarówno znak jak i wielkość współczynnika k_1' rozpatrywane były dopiero po obliczeniu statystycznej istotności oddziaływania danego pierwiastka.

Pierwiastki o małej statystycznej istotności nie były brane pod uwagę przy tworzeniu drugiego modelu statystycznego. Model ten stanowił bardziej dokładny opis matematyczny danego zjawiska i ujmował wpływ pierwiastków praktycznie mających duże oddziaływanie na żaroodporność.

Dla obu modeli liczone współczynniki korelacji będące miarą wielkości powiązania badanej cechy wynikowej ze wszystkimi zmiennymi sterownymi.

4. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

4.1. Korozja w paraach siarki

Najlepszą zaroodporność w temp. 900°C dla czasu 3 h wykazała stal 6 o dużej koncentracji Si oraz stale 3 i 2 o dużej koncentracji Cr (tabl. 1).

Najgorszą zaroodporność posiadała stal 4 o niskiej zawartości Cr i Si. Stal ta posiadała równocześnie najmniej przyczepną do podłoża zgorzelinę.

Wszystkie badane stale chromowo-manganowe z wyjątkiem stali 4 wykazały mniejszy przyrost masy od stali typu 18-8. Statystyczna ocena wyników dla modelu I pozwoliła stwierdzić, że pozytywny wpływ na zaroodporność wywierają Si, Cr, Mn, a negatywny Al (tabl. 2).

Przeprowadzona weryfikacja uzyskanych wyników wykazała istotność oddziaływania na badaną oścechą wynikową następujących pierwiastków: (Si (1- α). 100% = 86%), (Cr (1- α). 100% = 79%), (Al (1- α). 100% = 74%) (tabl. 2). W dalszych obliczeniach pominięto Mn (1- α = 28%). Współczynnik korelacji dla modelu I wynosił $R = 0,97$. Przy budowie modelu II uwzględniono zatem Si, Cr, Al. Na podstawie tak przyjętego modelu można stwierdzić, że największy wpływ na poprawę zaroodporności w paraach siarki wywierają Si ($k_1 = -0,696$) oraz Cr ($k_1 = -0,374$). Natomiast Al wywołuje pogorszenie zaroodporności. Poziom ufności dla wszystkich pierwiastków w modelu II był zbliżony do 100%, co wskazuje na dużą istotność oddziaływania pierwiastków na oścechą wynikową i potwierdza prawdziwość przyjętego modelu.

Przeprowadzone badania rozmieszczenia pierwiastków w zgorzelinie metodą mikroanalizy rentgenowskiej i badania składu fazowego tej zgorzeliny za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego wykazały, że taki wpływ chromu można tłumaczyć powstawaniem w zgorzelinie siarczoków Cr_2S_3 o względnie dobrych własnościach ochronnych oraz spinelu $FeCr_2S_4$ [8]. Zwiększenie ilości Cr w stali powodowało wzrost ilości tych faz w zgorzelinie.

Pozytywną rolę Si tłumaczyć można jego tendencją do grupowania się w warstwie przejściowej pomiędzy zgorzeliną i stalą. Można przypuszczać, że oprócz rozpuszczenia w osnowie stali tworzy on wokół wtrąceń zgorzeliny w warstwie przejściowej otoczkę (o grubości poniżej $1 \mu m$), ograniczając jej dalszy dyfuzyjny wzrost (rys. 2). Aluminium podczas korozji w atmosferze tlenowej podwyższa zaroodporność stali chromowo-manganowych [8].

Przeprowadzona statystyczna ocena wyników uzyskanych w przypadku korozji w paraach siarki wykazała negatywny wpływ tego pierwiastka. Przyczyną tego mogła być zbyt mała koncentracja Al w badanych stalach [9].

Mangan pojawił się we wszystkich zgorzelinach bez względu na jego koncentrację w stali (rys. 3 i 4). Niektóre z badanych stali wykazały zubożenie w mangan w warstwie przypowierzchniowej stali, co świadczy o dużej szybkości dyfuzji Mn w osnowie metalicznej, w badanej temperaturze utleniania. Przy statystycznej ocenie oddziaływania Mn na zaroodporność poziom ufności wynosi 28%, co wskazuje na małą istotność jego wpływu. Stale, których zgorzeliny posiadały w dużych ilościach siarczki żelaza FeS wyka-

Składy chemiczne badanych stali i wyniki pomiarów grawimetrycznych dla atmosfer modelowych

Stal	Koncentracja pierwiastków w %										Jednostkowy przyrost masy $\Delta m/g$			$[g/cm^2]$
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	N ₂	pary S 3h, 900°C	SO ₂ 5h, 600°C	SO ₂ 10h, 600 °C	atmosfera przemysłowa
1	0,65	7,3	1,8	-	-	14,4	-	0,64	2,71	0,11	1,753	2,226	0,1	8,65
2	0,42	23,7	1,08	-	-	20,1	-	0,05	1,43	0,09	1,375	1,653	0,987	-
3	0,6	20,1	0,76	-	-	20,2	-	0,85	0,12	0,11	1,197	1,132	3,031	-
4	0,18	16,9	0,65	0,021	0,021	12,8	-	0,04	0,4	0,13	2,414	11,28	12,353	-
5	0,45	21,7	0,7	0,021	0,006	13	-	0,9	0,1	0,25	1,771	30,626	2,74	42,56
6	0,18	21,8	1,9	0,022	0,01	12,7	-	0,9	0,9	0,08	0,971	12,237	9,65	-
7	0,12	19,6	0,73	0,025	0,01	17,3	-	0,93	1,1	0,135	2,08	2,79	1,744	28,96
18- 8	0,12	2	0,8	0,035	0,030	17-19	8-10	-	-	-	2,253	0,03	0,01	-

Zastosowanie metody regresji wielokrotnej...

Tablica 2

Wyniki analizy regresji wielokrotnej dla korozji w parach S, w czasie 3h, temp. 900°C

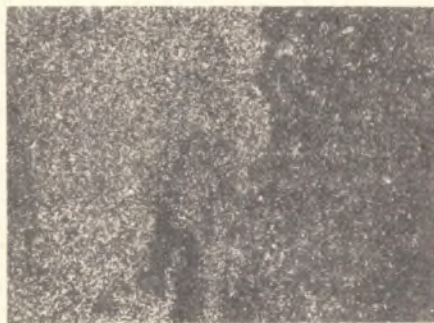
Pierwiastek		Cr	Mn	Si	Al	Współczynnik korelacji R	Wyraz wolny b_0	Ilość stopni swobody ($n-k-1$)
Model I	współczynnik regresji b_1	-0,1076	-0,0226	-1,2043	+0,3635	0,9742	4,7399	2
	poziom ufności ($1-\alpha$), 100%	79	28	86,1	74,2			
	współczynnik regresji k_1	-0,3658	-0,1243	-0,6503	+0,3215			
Model II	współczynnik regresji b_1	-0,11	-	-1,2888	+0,5122	0,9939	4,3041	3
	poziom ufności ($1-\alpha$), 100%	100	-	100	100			
	współczynnik regresji k_1	-0,374	-	-0,696	+0,461			



Rys. 2. Rozkład promieniowania charakterystycznego $K\alpha_1$ Si wzdłuż wido-
oznych linii analiz, na tle obrazu mikroobszaru zgorzelina-stal (stal
6-pary S). Pow. 1000 x



Rys. 3. Obraz mikroobszaru zgorzeli-
na-stal uzyskany za pomocą sygnału
elektronów odbitych (stal 6-pary S)
Pow. 1000 x



Rys. 4. Rozkład powierzchniowy pro-
mieniowania charakterystycznego
 $K\alpha_1$ Mn (stal 6-pary S). Pow. 1000x



Rys. 5. Obraz mikroobszaru zgorzeli-
na-stal uzyskany za pomocą sygnału
elektronów odbitych (stal 4-pary S).
Pow. 1000 x

zywały gorszą żaroodporność. Miedź występowała w zgorzelinie w ma-
łych ilościach, co praktycznie nie
powinno wpłynąć na proces korozji.
W stalach o małej zawartości Cr i
Si zauważono dość silną korozję
wzrorową (rys. 5). Natomiast w sta-
lach o dużej koncentracji tych
pierwiastków ślady korozji wzero-
wej były znikome. Wynika to z te-
go, że zwiększenie ilości Cr i Si
w badanych stalach może zapobiec
tej korozji.

4.2. Korozja w dwutlenku siarki

Przeprowadzone badania grawimetryczne dla korozji w SO_2 w czasie 5 h i temp. 600°C (tabl. 1) wykazały, że największą żaroodporność posiadały stale 3 i 2 o dużej koncentracji Cr, a najmniejszą stal 5 o niskiej koncentracji Cr. Stal typu 18-8 wykazywała małe przyrosty masy.

Statystyczna ocena wyników dla tej próby pozwoliła stwierdzić, że pozytywny wpływ na żaroodporność w tych warunkach wywiera Cr, a negatywny Mn (tablica 3).

Weryfikacja uzyskanych wyników wykazała istotność wpływu $\text{Cr}:(1-\alpha).100\% = 78\%$ i $\text{Mn}:(1-\alpha).100\% = 40\%$ na badaną cechę wynikową.

W dalszych obliczeniach ze względu na małą statystyczną istotność pominięto Si $(1-\alpha).100\% = 25\%$ i Al $(1-\alpha).100\% = 15\%$.

Współczynnik korelacji dla początkowo przyjętego modelu I wyniósł $R = 0,87$. Przy budowie modelu II wzięto pod uwagę tylko Cr i Mn. Z modelu tego wynika, że na poprawę żaroodporności wpływa Cr ($k_1 = -8,715$), natomiast Mn wywołuje jej obniżenie ($k_1 = 5,44$). Poziom ufności dla manganu wyniósł 83%, a dla chromu 94%. Potwierdza to istotność oddziaływania tych pierwiastków na żaroodporność. W zgorzelinie stali charakteryzującej się dobrą żaroodpornością (stal 2) stwierdzono następujące fazy: FeCr_2S_4 , FeS_2 , MnS [8],

Zgorzelina stali o słabej żaroodporności charakteryzowała się bardzo dużą kruchością, a na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej stwierdzono, że występowały w niej FeS_2 i FeCr_2S_4 . Poprawę żaroodporności wywołaną przez chrom tłumaczyć można obecnością w zgorzelinie spinelu FeCr_2S_4 . Stale, których zgorzelina posiadała zwiększoną ilość tego spinelu wykazały lepszą żaroodporność.

Negatywne oddziaływanie Mn na żaroodporność tłumaczyć można zwiększoną ilością siarczku MnS w zgorzelinie. Stale zawierające mało chromu a dużo manganu wykazały dużo gorsze własności żaroodporne od stali z wysokim chromem.

Wyniki korozji w SO_2 (tabl. 1) w temp. 500°C i ozasi 10 h poddano również ocenie statystycznej.

Dla modelu I (tabl. 4) stwierdzono małą istotność statystyczną oddziaływania na żaroodporność prawie wszystkich pierwiastków stopowych. W celu zwiększenia ilości stopni swobody (co poprawia dokładność statystyczną obliczeń) do dalszych obliczeń wzięto Mn, Cr, Al. Stworzony model (tabl. 4) podobnie jak poprzedni wykazał, że praktycznie tylko chrom może być uwzględniony przy ocenie wpływu pierwiastków stopowych na żaroodporność.

Wszystkie stale o dobrej odporności na działanie SO_2 zawierały w zgorzelinach przewagę FeCr_2S_4 (stale 2, 3, 5). W zgorzelinach stali o złej żaroodporności dominowały MnS (stal 7) i FeS_2 (stal 4). Krzem i aluminium dla obu prób wykazały małą istotność statystyczną. Podobnie było z miedzią.

Zauważono również negatywny wpływ siarczku żelaza FeS_2 . Stale posiadające ten siarczek w zgorzelinie wykazały złą żaroodporność. W zgorzelinie

Wyniki analizy regresji wielokrotnej dla korozji w SO_2 , w czasie 5h, temp. $600^\circ C$

Pierwiastek		Cr	Mn	Si	Al	Współczynnik korelacji R	Wyraz wolny b_0	Ilość stopni swobody ($n-k-1$)
Model I	współczynnik regresji b_1	-2,5765	+0,6669	-4,1428	-1,5144	0,8725	43,17	2
	poziom ufności ($1-\alpha$), 100%	78	40	25	15			
	współczynnik regresji k_1	-8,7601	3,668	-2,2371	-1,363			
Model II	współczynnik regresji b_i	-2,5633	+0,9891	-	-	0,820	30,759	4
	poziom ufności ($1-\alpha$), 100%	94	83	-	-			
	współczynnik regresji k_i	-8,7152	5,44	-	-			

Wyniki analizy regresji wielokrotnej dla korozji w SO₂, w czasie 10h, temp. 500°C

Pierwiastek	Cr	Mn	Si	Al	Współczynnik korelacji R	Wyraz wolny b ₀	Ilość stopni swobody (n-k-1)
współczynnik regresji b ₁	-0,6596	+0,0004	+2,1465	-3,0084	0,9418	15,3861	2
poziom ufności (1-α).100%	45	0	22	38			
współczynnik regresji k ₁	-2,2426	-0,0022	+1,1591	-2,7076			
współczynnik regresji b ₁	-0,8091	+0,0733	-	+1,825	0,7108	17,521	3
poziom ufności (1-α).100%	73	12	-	44			
współczynnik regresji k ₁	--2,7509	0,4032	-	1,6425			

Badanej porównawczo stali chromowo-niklowej 18-8 stwierdzono obecność siarczku Ni_3S_2 , który tworzy z Ni niskotopliwą eutektykę [1].

4.3. Korozja w dwutlenku węgla

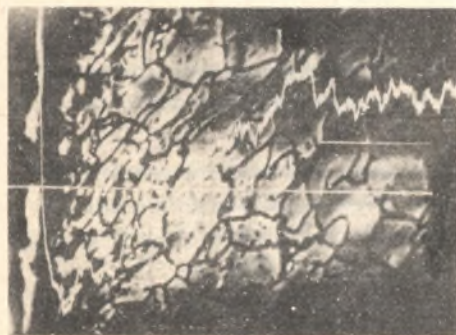
Przeprowadzone badania grawimetryczne dla próbek poddanych korozji w CO_2 wykazały zmiany ich masy mieszczące się w granicach błędu pomiarowego.

Rentgenowska analiza fazowa, której poddano wszystkie badane stale, wykazała zachodzenie przemiany austenitu w ferryt w warstwie przypowierzchniowej stali austenitycznych i austenityczno-ferrytycznych.

W stalach austenityczno-ferrytycznych poddanych działaniu CO_2 zaobserwowano wzrost ilości ferrytu już po upływie 17 h. W strukturze badanych stali, w strefie przypowierzchniowej pojawiły się duże ilości węglików różnego typu. Były to głównie $Me_{23}C_6$, Fe_3C , natomiast w mniejszych ilościach wystąpiły Me_3C i Me_7C_3 .

Dla stali ferrytycznej 1 rentgenowska analiza fazowa nie wykazała żadnych zmian [8].

Przeprowadzone przy użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego badania zmian koncentracji węgla dla badanych stali wykazały odwęglenie warstwy powierzchniowej (rys. 6).



Rys. 6. Rozkład promieniowania charakterystycznego $K_{\alpha_1} C$ wzdłuż widocznej linii analizy (stal 5- CO_2 - 70h). Pow. 1400 x

To odwęglenie mogło być przyczyną zachodzenia przemiany austenitu w ferryt. Struktury dwufazowe ($\alpha+\gamma$) wykazały najsiłbszą odporność na działanie CO_2 .

Oprócz odwęglania, w trakcie korozji w CO_2 możliwe są również procesy nawęglania [1]. Nawęglanie w przypadku badanych stali może być potwierdzone wydzielaniem w strefie przypowierzchniowej węglików tych dodatków stopowych, które mają duże powinowactwo do węgla.

Na powierzchni stali nie stwierdzono obecności tlenków. Mogło to być związane z bardzo małą szybkością utleniania w badanych warunkach. Utlenianie stopów Fe w

atm. CO_2 jest bowiem 5-10 razy wolniejsze od utleniania w powietrzu [1]. Wysokie ciśnienie, pod którym znajdował się materiał, mogło dodatkowo obniżyć szybkość utleniania [1].

5. KOROZJA W ATMOSFERZE WYSTĘPUJĄCEJ PODCZAS PROCESU UWODNIENIA WĘGLA

Największemu zużyciu korozyjnemu uległa stal 5 o niskiej zawartości Cr i Si, a najmniejszemu stal 1 (tabl. 1).



Rys. 7. Obraz przełomu uzyskany za pomocą sygnału elektronów wtórnych (stal 5). Pow. 100 x

Przeprowadzona rentgenowska analiza fazowa wykazała istotne zmiany strukturalne jedynie dla stali 5, w zgorzelinie której pojawiły się głównie MnS , $FeCr_3S_4$ 8. Stal ta wykazywała również w warstwie przypowierzchniowej zmiany w charakterze przełomu (rys. 7).

Uzyskane wyniki badań potwierdziły sugestie o pozytywnej roli Si i Cr w atmosferach zawierających związki siarki i węgla, do których należy atmosfera przemysłowa, w której przeprowadzono próbę. Stale 1 i 7 o względnie dużej ilości Cr i Si wykazywały dobrą żaroodporność w tym środowisku.

6. WNIOSKI

1. Zastosowanie zmodyfikowanej metody regresji wielokrotnej pozwoliło na określenie ilościowego wpływu pierwiastków stopowych w procesie korozji stali Cr-Mn w parach siarki i SO_2 .

2. Przypuszczalnie dobra odporność korozyjna stali Cr-Mn w środowiskach zawierających pary siarki i SO_2 uwarunkowana jest odpowiednimi koncentracjami Cr i Si. Stale te powinny zawierać minimum 20% Cr lub 1,8% Si do pracy w atmosferze S i minimum 20% Cr do pracy w atmosferze SO_2 .

3. Dobra żaroodporność stali chromowo-manganowych warunkowana była istnieniem w zgorzelinie:

- w przypadku par S - związków Cr_2S_3 lub $FeCr_2S_4$,
- w przypadku SO_2 - związku $FeCr_2S_4$.

4. Korozyjne działanie CO_2 w badanych warunkach polegało na zachodzeniu w warstwie przypowierzchniowej stali chromowo-manganowych o strukturze austenitycznej lub austenityczno-ferrytycznej odwęglenia, następstwem czego była przemiana austenitu w ferrt w tej warstwie.

5. Stale chromowo-manganowe o podwyższonej koncentracji chromu (powyżej 20%) mogą wykazać przydatność jako materiał na reaktory do uwodnienia węgla.

LITERATURA

- [1] Mrowec St., Werber T. - Korozja gazowa metali. Wyd. "Śląsk", Katowice 1975.
- [2] Małecki B. - Doświadczenia w zakresie uwodornienia krajowych węgla, "Przegląd Górniczy" 10, 1975.
- [3] Mrowec St. - Zarys teorii utleniania metali. Wyd. "Śląsk", Katowice 1970.
- [4] Tousirnis A., Marton L. - Electron Probe Microanalysis Academic Press, New York 1969.
- [5] Cullity B. - Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich. PWN, Warszawa 1964.
- [6] Greń J. - Modele i zadania statystyki matematycznej. PWN. Warszawa 1972.
- [7] Mańozak K. - Technika planowania eksperymentu. WNT, Warszawa 1976.
- [8] Maciejny A., Hetmańczyk M. i inni - Sprawozdanie z problemu międzyresortowego I-22 za rok 1977, Politechnika Śląska, Katowice 1977 (niepublikowane).
- [9] Klinow J. - Korozja i tworzywa konstrukcyjne. WNT, Warszawa 1963.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ПРИГОДНОСТИ ХРОМОМАРГАНЦЕВОЙ СТАЛИ
ДЛЯ РАБОТЫ В ИЗБРАННЫХ СПЕЦИАЛЬНЫХ СРЕДАХ

Р е з ю м е

Проведена предварительная оценка пригодности хромомарганцевой стали для двуокиси серы, двуокиси углерода, а также о среде возникающей во время процесса гидрогенизации угля.

Определено направление изменений в химическом составе этих сталей, повышающих их коррозионную стойкость в рассматриваемых специальных средах, используя модифицированный метод мультирегрессии.

Кроме того сделаны попытки объяснения физико-химических причин, возникающих в этих средах коррозионных процессов.

THE PRELIMINARY INVESTIGATIONS OF Cr-Mn STEELS CORROSION
RESISTANCE IN SELECTED SPECIAL ENVIRONMENTS USING THE
MODIFIED MULTIREGRESSION ANALYSIS METHOD

S u m m a r y

Preliminary investigations on the corrosion resistance of Cr-Mn steels in respect of their behaviour in the environment containing sulphur vapors, carbon dioxide, sulphur dioxide and atmosphere occurring during hydrocarbons production have been performed. The directions in chemical com-

position changes of these steels, which improve their anticorrosion resistance in above mentioned special atmospheres have been determined using the modified multiregression analysis method. Additionally the attempt has been undertaken to explain the physical mechanism of corrosion processes taking place in these environments.