

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Запорізька політехніка»
Національна академія наук України
Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка

Нарівський О. Е., Хома М. С., Рацька Н. Б.

**ЛОКАЛЬНА КОРОЗІЯ ТЕПЛООБМІННОГО ОБЛАДНАННЯ
ТА ЇЇ ПРОГНОЗУВАННЯ І ПОПЕРЕДЖЕННЯ**

Запоріжжя-Львів, 2024

УДК 620.193; 620.197:669.15

H28

*Рекомендовано до друку вченими радами національного університету
«Запорізька політехніка» та
Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка НАН України*

Рецензенти:

Похмурський В. І., член-кор. НАН України, д-р техн. наук, професор, головний науковий співробітник Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка НАН України, президент Української асоціації корозіоністів, віце-президент Європейської асоціації корозіоністів;

Шиман Л. М., член-кор. НАН України, д-р техн. наук, генеральний директор ДП «Науково-виробничке об'єднання «Павлоградський хімічний завод»».

Нарівський О. Е., Хома М. С., Рацька Н. Б.

H28

Локальна корозія теплообмінного обладнання та її прогнозування і попередження. Запоріжжя : видавець ФОП Мокшанов В. В, 2024. 248 с.
ISBN 978-617-8064-37-2

У монографії висвітлено сучасні уявлення про пітингову корозію корозійнотривких сталей і сплавів у хлоридовмісних середовищах, які присутні у роботі теплообмінників у різних галузях промисловості. Розглянуто та проаналізовано теоретичні уявлення про механізми пітингової корозії та їх взаємозв'язок з хімічним складом і структурною гетерогенністю корозійнотривких сталей і сплавів. Приведено експериментальні та теоретичні дані про закономірності та механізми пітингування сталі AISI 304 в модельних хлоридовмісних оборотних водах, які найчастіше зустрічаються при експлуатації теплообмінників. Запропоновано методики оцінювання та прогнозування пітинготривкості сталі AISI 304 залежно від її хімічного складу та структурної гетерогенності в модельних оборотних водах. Представлена методика практичного застосування експериментального та теоретичного матеріалу для розрахунків швидкості підростання стабільних пітингів на поверхні сталі AISI 304. Запропоновано критерій ідентифікації метастабільних та стабільних пітингів на поверхні корозійнотривких сталей і сплавів у хлоридовмісних середовищах, який ґрунтується на встановлених особливостях селективного розчинення основних металів із пітингів.

В монографії також проаналізовано проблеми при експлуатації газоохолоджувачів турбогенераторів і маслоохолоджувачів високовольтних трансформаторів на АЕС. Запропоновано заходи щодо забезпечення надійності ущільнювання теплообмінних трубок у трубних решітках газоохолоджувачів і трансформаторів. Викладений матеріал широко ілюструється 72 рисунками, 37 таблицями та 368 бібліографічними посиланнями.

Рекомендовано для науковців, спеціалістів і фахівців, які виробляють та експлуатують теплообмінне обладнання, а також докторантів, аспірантів та студентів відповідних спеціальностей.

The monograph highlights modern ideas about pitting corrosion of stainless steels and alloys in chloride-containing media, which are present in the operation of heat exchangers in various industries. The theoretical concepts of pitting corrosion mechanisms and their relationship with the chemical composition and structural heterogeneity of stainless steels and alloys are considered and analyzed. Experimental and theoretical data on patterns and mechanisms of pitting of AISI 304 steel in model chloride-containing circulating waters, which are most often used during the operation of heat exchangers, are given. Methods for estimating and predicting the pitting resistance of AISI 304 steel depending on its chemical composition and structural heterogeneity in model circulating waters are proposed. The method of practical application of experimental and theoretical material for calculating the rate of growth of stable pitting on the surface of AISI 304 steel in case of pitting is presented. A criterion for identification of metastable and stable pitting on the surface of stainless steels and alloys in chloride-containing media is proposed, which is based on the established features of selective dissolution of base metals from pitting. In addition, the monograph analyzes problems in the operation of gas coolers of turbogenerators and oil coolers of high-voltage transformers at nuclear power plants. Actions are proposed to ensure the reliability of sealing of heat exchange tubes in tube grids of gas coolers and transformers. The work offers a lot of illustrated material and tabular data. In particular, 72 figures, 37 tables, 368 bibliographic references. It is recommended for scientists, specialists and specialists who manufacture and operate heat exchange equipment, as well as doctoral students, post-graduate students and students of relevant specialties.

УДК 620.193; 620.197:669.15

ISBN 978-617-8064-37-2

© Нарівський О. Е., Хома М. С., Рацька Н. Б., 2024

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	5
<hr/>	
РОЗДІЛ 1	
СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ПІТИНГОВУ КОРОЗІЮ СТАЛЕЙ І СПЛАВІВ У ХЛОРИДОВМІСНИХ СЕРЕДОВИЩАХ	11
<hr/>	
1.1. Роль неметалевих включень у пітингуванні сталей	11
1.2. Вплив легування на пітинготривкість сталей і сплавів у хлоридовмісних середовищах	23
1.3. Вплив параметрів хлоридовмісних середовищ на пітинготривкість корозійнотривких сталей і сплавів	39
1.4. Вплив пластичної деформації сталей і сплавів на їх корозійну тривкість	47
РОЗДІЛ 2	
ЗАКОНОМІРНОСТІ І МЕХАНІЗМИ ПІТИНГУВАННЯ СТАЛІ AISI 304 У МОДЕЛЬНИХ ОБОРОТНИХ ВОДАХ	52
<hr/>	
2.1. Нові підходи до дослідження пітинготривкості сталей у хлоридовмісних середовищах	52
2.2. Закономірності селективного розчинення основних компонентів сталі AISI 304 у метастабільних і стабільних пітингах	53
2.3. Закономірності селективного розчинення основних компонентів в сталі AISI 304 у пітингах	62
2.4. Механізми корозійного руйнування сталі AISI 304 у пітингах	80
2.5. Оцінювання корозійних втрат ΔCr , ΔNi і ΔFe сталі AISI 304 у пітингах, застосовуючи розроблені математичні моделі	90
РОЗДІЛ 3	
ПІТИНГОТРИВКІСТЬ СТАЛІ AISI 304 В МОДЕЛЬНИХ ОБОРОТНИХ ВОДАХ	101
<hr/>	
3.1. Пітинготривкість різних плавів сталі AISI 304 у модельних оборотних водах	101
3.2. Вплив структурної гетерогенності сталей AISI 304 на їх пітинготривкість у модельних оборотних водах	109
3.3. Вплив хімічного складу сталі AISI 304 на її пітинготривкість у модельних оборотних водах	136
3.4. Синергетичний вплив модельної оборотної води та хімічного складу і структури сталі AISI 304 на її пітинготривкість	142

3.5. Вплив питомої магнетної сприйнятливості сталі AISI 304 на її опір пітингуванню в модельних оборотних водах	154
---	-----

РОЗДІЛ 4

<u>ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТАЛЕЙ AISI 304 І 08X18H10 У ХЛОРИДОВМІСНИХ СЕРЕДОВИЩАХ</u>	<u>161</u>
4.1. Методика електрохімічних досліджень сталей AISI 304 і 08X18H10 на тривкість до щілинної корозії	161
4.2. Схильність сталей AISI 304 і 08X18H10 до щілинної корозії в оборотних водах оцінена за їх електрохімічними властивостями	163
4.3. Вплив питомої магнетної сприйнятливості сталі AISI 304 на її граничні потенціали в хлоридовмісних середовищах	172

РОЗДІЛ 5

<u>ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ДЛЯ ПРОГНОЗУВАННЯ ПІТИНГОТРИВКОСТІ СТАЛІ AISI 304 У РОБОТІ ТЕПЛООБМІННОГО ОБЛАДНАННЯ В ОБОРОТНИХ ВОДАХ</u>	<u>178</u>
--	------------

РОЗДІЛ 6

<u>ПІДВИЩЕННЯ НАДІЙНОСТІ ТА ДОВГОВІЧНОСТІ ГАЗООХОЛОДЖУВАЧІВ ТУРБОГЕНЕРАТОРІВ ТВВ-1000-4УЗ ТА МАСЛООХОЛОДЖУВАЧІВ ТРАНСФОРМАТОРІВ ОРЦ-417 00/750, ТНЦ 1250000/330, ЯКІ ПРАЦЮЮТЬ НА АЕС</u>	<u>185</u>
6.1. Проблеми при експлуатації газоохолоджувачів турбогенераторів та маслоохлоджувачів трансформаторів на АЕС	186
6.2. Вибір матеріалу теплообмінних труб газоохолоджувачів	188
6.3. Забезпечення надійності ущільнювання теплообмінних трубок у трубних решітках газоохолоджувачів турбогенераторів та маслоохлоджувачів трансформаторів	196
6.4. Корозійно-втомне руйнування комбінованого з'єднання теплопередавальної трубки з трубною решіткою газоохолоджувача	201
<u>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</u>	<u>209</u>

ПЕРЕДМОВА

Пітингова корозія є дуже небезпечним видом локальної корозії, оскільки вона може сприяти швидкій перфорації теплопередавальних елементів (труби, пластини) з боку оборотних хлоридовмісних вод. Адже корозійнотривкі сталі і сплави, що пасивуються, в хлоридовмісних оборотних водних середовищах часто піддаються цьому виду локальної корозії. В них є завислі частинки різних речовин, які можуть осаджуватися на теплопередавальних елементах теплообмінників, утворюючи осад. Під ним можуть накопичуватися хлориди, знижуватися рН внаслідок гідролізу солей, які містять катіони розчинених металів, та може локально підвищуватись температура. Це, врешті-решт, сприятиме початку пітингової корозії незалежно від ступеня легування сталей і сплавів, що впливає лише на тривалість інкубаційного періоду. Також відомо, що триваліший цей період, то інтенсивніша швидкість підростання пітингів на поверхні корозійнотривких сталей і сплавів у хлоридовмісних середовищах. Це можна узагальнити словами академіка Розенфельда І. Л., що будь яка сталь або сплав, які пасивуються, піддаються пітинговій корозії. Отже, осад або накип на поверхні теплообмінних елементів теплообмінників обов'язково сприятиме їх пітингуванню незалежно від ступеня легування конструкційних матеріалів із яких вони зроблені. Наприклад, на Рубіжанський картонно-тарний комбінат завод «Павлоградхім-маш» виготовив і поставив пластинчасті теплообмінники із корозійнотривких сталей AISI 321 і AISI 316Ti. Теплообмінники із хромонікелевої сталі AISI 321 піддалися перфорації теплопередавальних пластин під осадом із оборотної води через 3-и місяці експлуатації, із хромо-нікельмолібденової AISI 316Ti, за таких самих умов експлуатації – впродовж дев'яти місяців. Причиною їх пітингування стало зниження рН оборотної води з 8,2 в об'ємі до 4,4 та підвищення концентрації хлоридів від 170 до 1130 мг/л під осадом. Отже, осад з оборотної води або накип на поверхні теплопередавальних елементів теплообмінників призводить до їх перфорації внаслідок пітингової або навіть виразкової та щілинної корозії незалежно від ступеня легування конструкційних матеріалів, із яких вони зроблені.

Навіть чисті від накипу або осаду з оборотної води теплообмінні елементи можуть піддаватися пітингуванню, якщо концентрація

хлоридів у ній, рН і температура досягнуть критичного значення. Часто для визначення пітинготривкості корозійнотривких сталей і сплавів використовують електрохімічні методи згідно ГОСТ 9.912-89, які полягають у встановленні граничних потенціалів за яких вони починають пітингувати.

Це потенціал пітингоутворення (E_{pit}) та репасивації ($E_{rp.}$). Для додаткової характеристики пітинготривкості сталей і сплавів використовують додаткові показники – базиси пітинготривкості. Їх визначають за різницею між потенціалами репасивації або пітингоутворення та потенціалом корозії (E_{cor}). Пітинготривкість тим вища, чим вищі значення цих базисів.

Оборотні системи промислових підприємств використовують низькомінералізовану воду з низькою електропровідністю, а електрохімічний метод не застосовують в середовищах з електропровідністю нижчою за $4 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Оборотні системи промислових підприємств найчастіше використовують воду з рН 6-8 і концентрацією хлоридів від 300 до 600 мг/л. Це обмежує застосування електрохімічних методів. У свій час академік Колотиркін Я. М. зауважив, що корозійні випробування сталей і сплавів щодо їх пітинготривкості потрібно проводити в хлоридовмісних середовищах з рН і концентрацією хлоридів максимально наближеною до умов на виробництві. Тому на практиці часто використовують методи, коли їх пітинготривкість визначають за критичною температурою пітингування (КТП) в хлоридовмісних середовищах з рН і концентрацією хлоридів максимально наближеною до умов на виробництві. Водночас, до тепер метастабільні і стабільні пітинги ідентифікували за геометричною ознакою. Проте вони мають похибки та нестабільні навіть для різних плавок сталей і сплавів. Запропонований нами критерій ідентифікації пітингів не має цих недоліків, оскільки у нього є фізична суть, яка ґрунтується на характерних особливостях селективного розчинення Cr, Fe і Ni із метастабільних і стабільних пітингів. Застосування цього критерію для ідентифікації пітингів суттєво підвищує точність визначення КТП конструкційних матеріалів у хлоридовмісних середовищах та дало можливість встановити аналітичні залежності для розрахунку швидкості підростання стабільних пітингів. Розроблені аналітичні залежності ґрунтуються на встановлених нами регресійних залежностях між коефіцієнтами участі у пітингуванні сталі, корозійними

втратами ΔCr , ΔFe і ΔNi із стабільних пітингів залежно від параметрів оборотних вод (рН, концентрація хлоридів) і хімічного складу і структурної гетерогенності сталей.

У попередній монографії дослідження, в основному, було присвячено сталі AISI 321, оскільки її часто використовують у виробництві теплообмінників в тому числі й пластинчастих, бо вона близько на 30% дешевша, ніж хромонікельмолібденові сталі AISI 316, AISI 316L, AISI 316Ti тощо. Але практика використання хромонікелевої сталі AISI 304, не стабілізованої титаном, для виробництва пластинчастих теплообмінників на заводі «Павлоградхіммаш» підтвердила результати наших попередніх досліджень щодо її пітинготривкості на рівні зі сталлю AISI 321 в оборотних водах промислових підприємств. Тому, зважаючи на меншу вартість сталі AISI 304, ніж AISI 321, були проведені комплексні дослідження її пітинготривкості в модельних хлоридовмісних оборотних водах для встановлення можливості прогнозування її використання, залежно від хімічного складу, структурної гетерогенності та зміни параметрів оборотної води (рН, концентрація хлоридів) під час експлуатації теплообмінників.

Встановлені залежності між КТП сталі AISI 304 різних плавок та зміною параметрів оборотних вод у межах рН 4-8 і концентрації хлоридів від 350 до 600 мг/л дають змогу прогнозувати її пітинготривкість. Це дає можливість персоналу, який обслуговує теплообмінне обладнання, не допускати початку пітингування сталі у разі раптової зміни рН і концентрації хлоридів в оборотних водах. Адже у разі зниження рН і збільшення концентрації хлоридів у воді зменшується КТП сталі. Для запобігання її пітингуванню необхідно знизити температуру оборотної води до розрахункового значення, збільшуючи швидкість її протікання у порожнинах теплообмінника. Таке рішення проблем дає можливість запобігти пітингуванню сталі під час експлуатації теплообмінників в оборотних водах у разі зміни її параметрів, але вона може сприяти зниженню ефективності виробничого процесу, оскільки дещо змінюються режими роботи теплообмінників. Тому підприємства, які використовують теплообмінне обладнання в технологічних процесах, навіть у разі його пітингування, пов'язаного зі зміною параметрів оборотної води, не можуть терміново змінювати їх. Водночас, щоб не допустити перфорацію теплообмінних елементів від пітингування замовники цього обладнання

задають питання: «Скільки часу до перфорації теплообмінних елементів (пластина, труба) визначеної товщини (від 0,2 до 3 мм)». Для відповіді на це питання розроблено методику розрахунку швидкості підростання пітингів на поверхні сталі AISI 304 в модельних оборотних водах, яка ґрунтується на зазначених вище чинниках. В монографії зауважено, що цю методику можна застосовувати і для хромо-нікелевої сталі 08X18H10.

Оптимальні плавки сталі AISI 304 за пітинготривкістю у хлоридовмісних оборотних водах запропоновано визначати, застосовуючи встановлені регресійні залежності між КТП та їх хімічним складом, структурною гетерогенністю і корозійними втратами ΔCr , ΔFe і ΔNi із пітингів. Водночас, якщо між цими показниками не встановлено відповідні залежності, запропоновано використовувати побудовані графічні залежності. Разом з тим, для прогнозування пітинготривкості сталі AISI 304 у разі зміни умов експлуатації теплообмінників (температура оборотної води, її рН і концентрація хлоридів) запропоновано використовувати розроблені математичні моделі, які встановлюють взаємозв'язок між КТП, ΔCr , ΔFe і ΔNi із пітингів на сталі AISI 304 та її хімічним складом і структурною гетерогенністю в модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів від 300 до 600 мг/л. Розроблені математичні моделі дають можливість набагато точніше розрахувати КТП або ΔCr , ΔFe і ΔNi сталі AISI 304 у разі раптової зміни умов експлуатації теплообмінників. До того ж вони враховують лише значимі параметри сталі та середовища.

У монографії також проаналізовано небезпеки, які можуть виникати при експлуатації газоохолоджувачів турбогенераторів ТВВ-1000-4УЗ та маслоохолоджувачів трансформаторів ОРЦ-41700/750, ТНЦ 1250000330, які працюють на АЕС. Представлена інформація, що теплообмінні трубки газо-маслоохолоджувачів, розвальцьовані в отворах трубних решіток, можуть втрачати герметичність, що спричиняє перетік середовищ між теплообмінними порожнинами та відхилення від робочих режимів обладнання. Показано, що за деяких умов експлуатації газоохолоджувачів в районі між трубною решіткою та початком оребрення теплообмінних трубок можуть утворюватися корозійно-втомні тріщини через які водень, що охолоджує турбогенератор, може перетікати в оборотну систему з водою. Це може привести до незапланованої зупинки турбогенератора і, відповідно, реак-

тора. З'ясовано, що причиною пошкодження мельхіорових теплопередавальних трубок внаслідок вібрації є корозійна втома, яка супроводжується локалізацією корозії та наводнюванням металів. За результатами корозійних випробувань обґрунтована заміна матеріалу теплообмінної трубки газоохлоджувачів із мельхіору на мідь. З метою підвищення надійності ущільнювання теплопередавальних трубок із міді з трубними решітками газоохлоджувачів рекомендована комбінована зварно-вальцьована конструкція цього елемента. Розроблено вимоги до плакуючого шару з міді та його з'єднання з трубними решітками газоохлоджувачів зі сталі 09Г2С. За результатами корозійно-втомних випробувань зразків комбінованого ущільнювання теплопередавальних труб з трубними решітками рекомендована максимальна ступінь їх розвальцьовування згідно з ДСТУ 33-071-2004, яка забезпечує задовільний опір теплопередавальних трубок корозійно-втомному руйнуванню. ТОВ «Укрспецмаш», враховуючи наші рекомендації, розробив технічні умови для виробництва газоохлоджувачів турбогенераторів та виготовив і поставив 16 одиниць цього обладнання на ВП «Запорізька АЕС». На сьогодні Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України та ТОВ «Укрспецмаш» на замовлення ВП «Запорізька АЕС» планують провести дослідження впливу товщини теплопередавальних трубок газоохлоджувачів турбогенератора ТВВ-1000-4УЗ на їх опір корозійно-втомному руйнуванню в умовах наближених до умов експлуатації. Надалі необхідно буде провести комплексні дослідження впливу складових вібрації, які можуть виникати при експлуатації турбогенераторів, на опір теплопередавальних трубок газоохлоджувачів корозійно-втомному руйнуванню.

Автори висловлюють подяку колективам ПАТ завод «Павлоградхіммаш», ВП «Запорізька АЕС», національного університету «Запорізька політехніка» за практичні рекомендації. Особиста подяка головному інженеру ПАТ завод «Павлоградхіммаш» Вороніну С. П., головному конструктору Звегенцеву В. В., головному зварювальнику Нарівському Е. П., директору ТОВ «Укрспецмаш» Гершикову С. В., завідувачу кафедри «Програмні засоби», д.т.н., проф. Субботіну С. О., зав. кафедри «Фізичне матеріалознавство», д.т.н, проф. Ольшанецькому, д.т.н., проф. Волчок І. П., д.т.н., проф. Міщенко В. Г., ректору НУ «Запорізька політехніка» д.т.н., проф. Белікову С. Б., член-кор.

НАН республіки Казахстан, д.т.н., проф. Національного Казахстанського університету ім. Аль-Фарабі Г. Ш. Яр-Мухамедовій. Окрема подяка за співпрацю та підготовку матеріалу для написання 6 розділу монографії співробітникам відділу корозії та протикорозійного захисту Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка НАН України, зокрема: д.т.н., зав. відділу Корнію С. А., д.т.н., ст.н.с. Винару В. А., к.т.н., н.с. Мардаревичу Р. С. та к.т.н., ст.н.с. М. Р. Чучману.

СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ПІТИНГОВУ КОРОЗІЮ СТАЛЕЙ І СПЛАВІВ У ХЛОРИДОВМІСНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

1.1. Роль неметалевих включень у пітингуванні сталей

Пітингова корозія є багатофакторним процесом і має стохастичний характер. Це зумовлено тим, що зародження пітингів та перетворення їх у корозійні виразки безпосередньо пов'язано зі структурною гетерогенністю сталей і сплавів. Вона визначається кількістю, розміром і хімічним складом різних фаз та включень, розмірами зерна, вторинними фазами та недосконалістю структури. Міжфазні границі найчастіше є місцями зародження пітингів. Зазвичай цим видом корозійного руйнування піддаються сталі і сплави, що пасивуються [1]. Відомо [2], що схильність корозійнотривких сталей та сплавів до локальних видів корозії визначається не лише основними легувальними елементами, але й вмістом таких домішок, як S, Mn, P. Домішки сірки і марганцю можуть утворювати в структурі металу неметалеві включення MnS [3]. Вони відрізняються від інших сульфідів найбільшою розчинністю у кислотах, а на поверхні сталі AISI 304 є зародками пітингової корозії в хлоридовмісних середовищах [4–12]. Як правило анодне розчинення сульфідних включень закінчується утворенням агресивних середовищ в їх околі, що сприяє «пробою» пасивної плівки на поверхні корозійнотривких сталей. Агресивні середовища, утворені після розчинення включень MnS, містять сполуки сірки [13]. Про це згадують автори у праці [14], які досліджували поверхні сталей AISI 304 і AISI 316 методами сканувальної електронної мікроскопії, мас-спектроскопії, електронної спектроскопії і хімічного аналізу та встановили, що пітинги містять велику кількість хрому і сірки у вигляді сульфідів та сульфатів. Очевидно, на сульфідах, які містяться в сталях, найінтенсивніше адсорбуються хлориди [14]. Водночас вважають [15–18], що дифузія кисню до поверхні металу та накопичення агресивних продуктів корозії в пітингах сприяють їх підростанню.

Включення сульфиду марганцю в структурі корозійнотривких сталей негативно впливають на основні характеристики пітинготри-

вкості – граничні потенціали, базиסי пітинготривкості, кількість пітингів та їх підростання [13, 19–22]. Це зумовлено декількома причинами, зокрема дещо вищим коефіцієнтом термічного розширення сульфідів Mn, ніж сталі. Через це під час охолодження металу між включенням та металевою матрицею вірогідне утворення мікрощілин. Захисні властивості пасивувальної плівки над сульфідними включеннями і межами метал-сульфід найчастіше гірші, ніж на матриці. Підвищена активність металу безпосередньо в околі неметалевих включень за даними Колотиркіна Я. М. [23] зумовлена різними причинами, в тому числі підвищеною дефектністю кристалічної ґратки металу біля включень, зменшенням вмісту легувальних елементів на цих ділянках, інтенсивним впливом продуктів розчинення самого неметалевого включення та щілини між ним і металевою матрицею. Відомо [24], що у щілині протікає підкислення розчину внаслідок утворення нерозчинних продуктів корозії або сполук з низьким ступенем дисоціації. Це характеризується критичним потенціалом E_{grev} , який визначають за граничною концентрацією H^+ іонів у щілині та відповідним значенням рН. Значення E_{grev} за логарифмічним законом знижується зі зростанням глибини щілини [23]. Розенфельд І. Л. [1] також вважає, що пришвидшення реакції іонізації металу в щілині зумовлено тим, що внаслідок зменшення концентрації кисню в ній анодне розчинення відбувається за від’ємніших потенціалів. Зменшення концентрації кисню на поверхні металу в щілині сприяє формуванню сполук заліза (II), які не володіють захисними властивостями. Обмежена доставка електроліту до щілини сприяє відносно швидкій зміні рН середовища. Залежно від умов може відбуватися як його підлужнення, так і підкислення. У праці [1] Розенфельд І. Л. відзначає результати досліджень Ларіна В. І. і Йофе З. О., які показали можливість підлужнення електролітів в щілинах, що може посприяти як підвищенню, так і зниженню швидкості реакції іонізації заліза.

Слід відзначити, що за даними праці [25] включення MnS розчиняються в середовищах із рН 3, але Сутер зі співавторами [26] отримали результати, що за таких рН стабільні пітинги не утворюються. Згідно [27] ініціювання пітингової корозії залежить від розміру включень та їх хімічного складу, зокрема, дрібні включення не можуть ініціювати пітингову корозію. З’ясовано, що стабільні пітинги

на поверхні сталі 430 зароджуються в околі включень MnS, що перевищують 2 мкм. Однак за даними Л. І. Фреймана та авторів [28] критичний розмір включень має бути не меншим 5 мкм.

Загалом не лише сульфідні включення є осередком зародження та розвитку пітингів на поверхні сталей AISI 304 і 08X18H10 в хлоридовмісних середовищах. У працях [29–34] визначали структурну гетерогенність цих сталей, але сірковмісних включень у них не виявили. Це пов'язано з тим, що в сталях AISI 304 вміст сірки коливався від 0,001 до 0,004 мас. % (табл. 1.1), а в сталі 08X18H10 становив 0,006 мас. %. При цьому розчинність сірки в твердому розчині аустеніту корозійнотривких сталей становить біля 0,005 мас. % [20]. До того ж досліджені сталі AISI 304 і 08X18H10 розкислено незначною кількістю марганцю від 1,23 до 1,81 мас. % (табл. 1.1) [35].

Таблиця 1.1

Хімічний склад сталей AISI 304 і 08X18H10

Сталь, плавка	Вміст легувальних елементів, %								
	C	Mn	Si	Cr	Ni	N	Ti	S	P
AISI 304 № 1	0,071	1,23	0,22	17,96	9,34	0,048	0,003	0,001	0,027
AISI 304 № 2	0,067	1,74	0,50	18,22	8,09	0,046	0,003	0,001	0,028
AISI 304 № 3	0,075	1,65	0,43	18,25	8,09	0,055	0,003	0,004	0,024
AISI 304 № 4	0,050	1,70	0,41	18,30	8,10	0,044	0,003	0,002	0,028
AISI 304 № 5	0,030	1,81	0,39	18,10	8,20	0,039	0,003	0,001	0,034
08X18H10	0,060	1,34	0,32	17,44	9,77	-	0,03	0,006	0,035

Відомо [20], що сірковмісні включення в корозійнотривких сталях утворюються, коли добуток концентрацій сірки і марганцю в металі ($\Pi = [S][Mn]$) досягає критичного значення $\Pi_{кр}$, яке відповідає добутку розчинності MnS у сталі [36].

У працях [29–31] включення із сульфідною складовою в сталях AISI 304 і 08X18H10 не виявлено, що пов'язано, в першу чергу, з низьким вмістом у них сірки та середньою концентрацією марганцю згідно зі стандартом на їх виробництво. Металографічним аналізом та енергодисперсійним мікроаналізом цих сталей виявлено оксиди титану (рис. 1.1), алюмінію (рис. 1.2) та титанованадієві нітриди (рис. 1.3) [29-31].

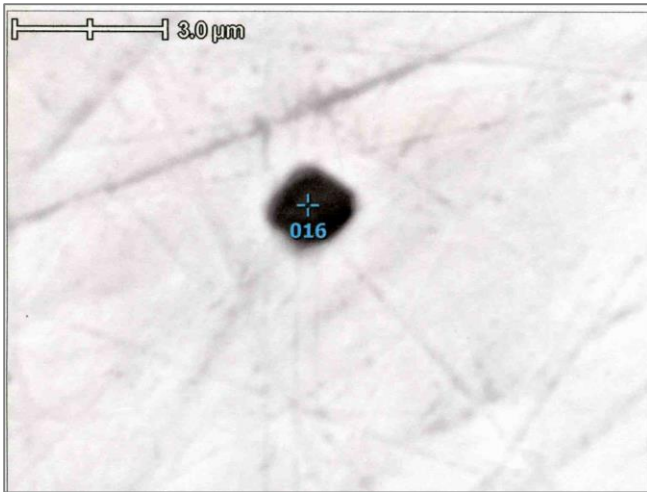


Рис. 1.1. Оксид титану в сталі AISI 304 ($\times 2800$).

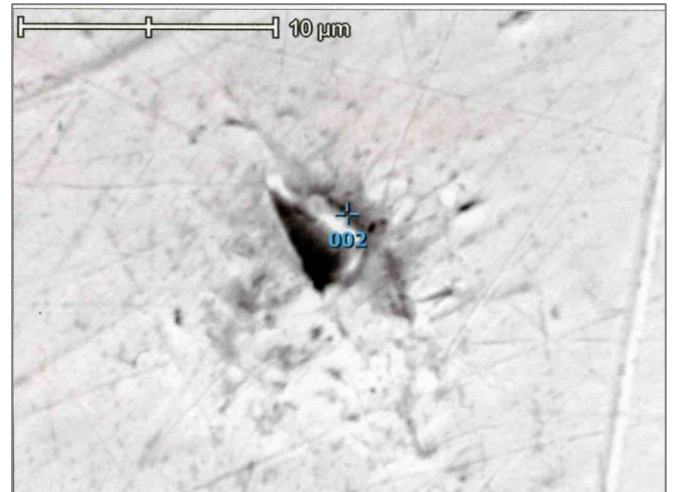
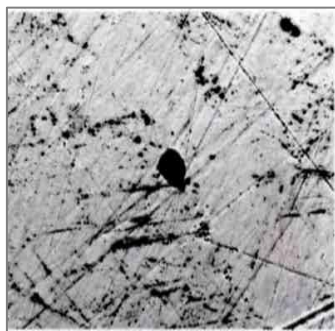
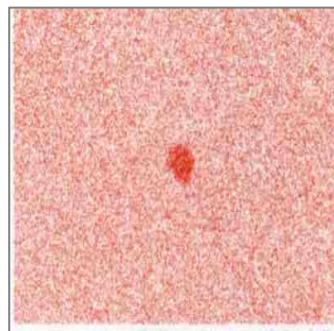


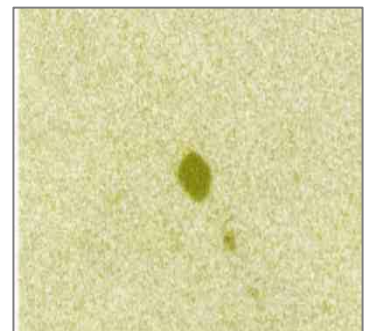
Рис. 1.2. Оксид алюмінію в сталі AISI 304 ($\times 2800$).



C



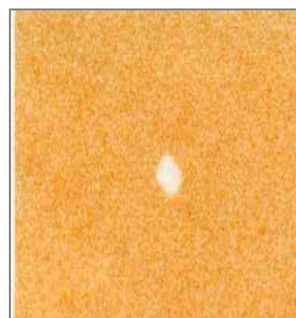
N



Ti



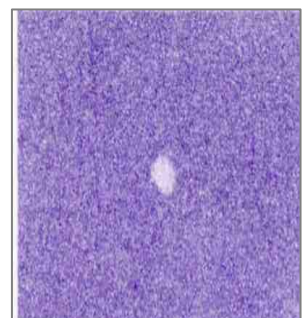
V



Cr



Fe



Ni

Рис. 1.3. Титанованадієвий нітрид в сталі AISI 304 ($\times 500$).

Розміри оксидів титану не перевищували 2 мкм, а алюмінію та титанованадієвих нітридів – 4 мкм. Водночас металографічним аналізом на оптичному мікроскопі MMP-2P у сталях AISI 304 виявлено карбіди хрому, розташовані у вигляді ланцюжка (рис. 1.4 а, в, г) та їх скупчення (рис. 1.4 б, д) в аустенітній матриці.

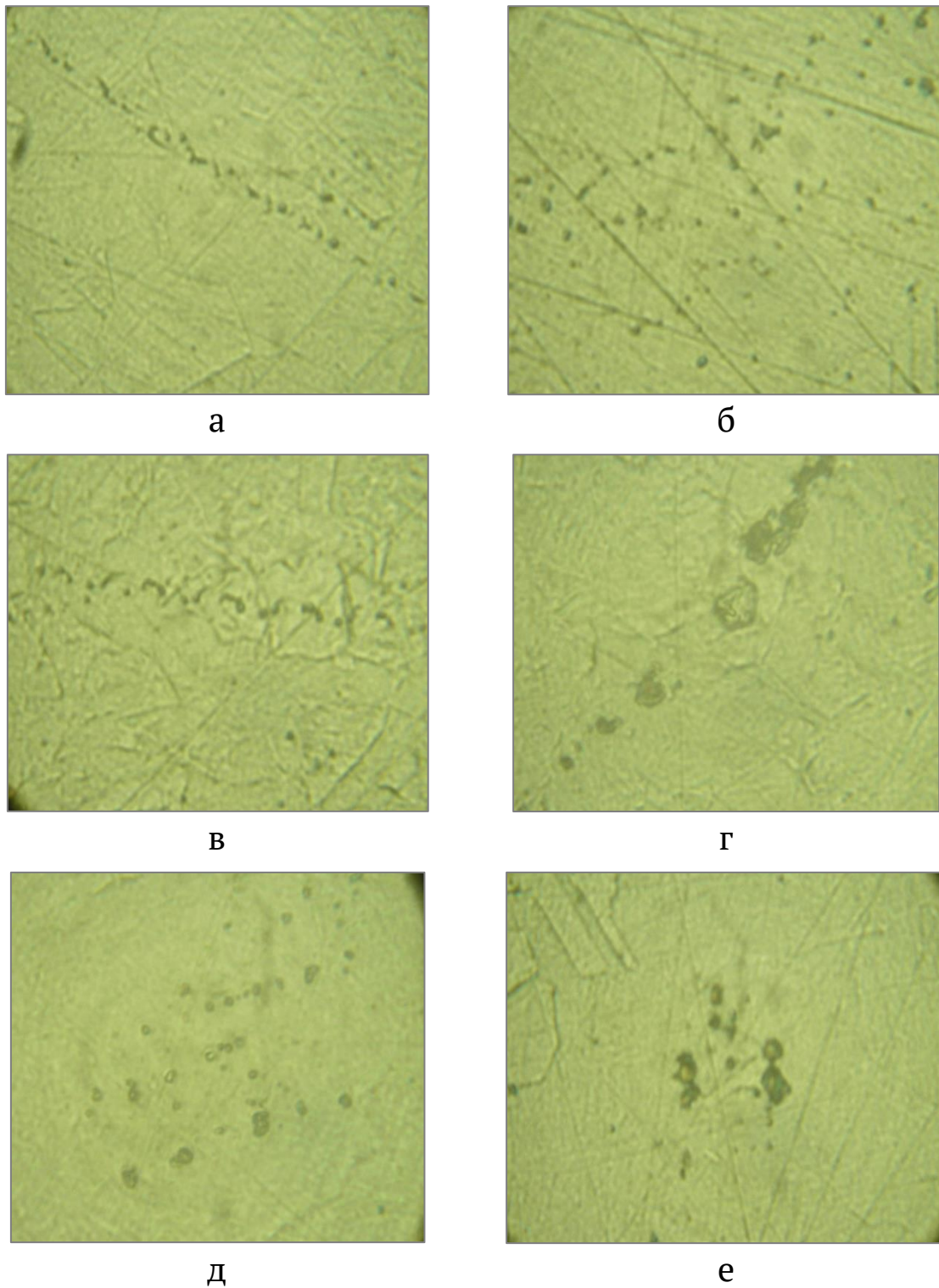
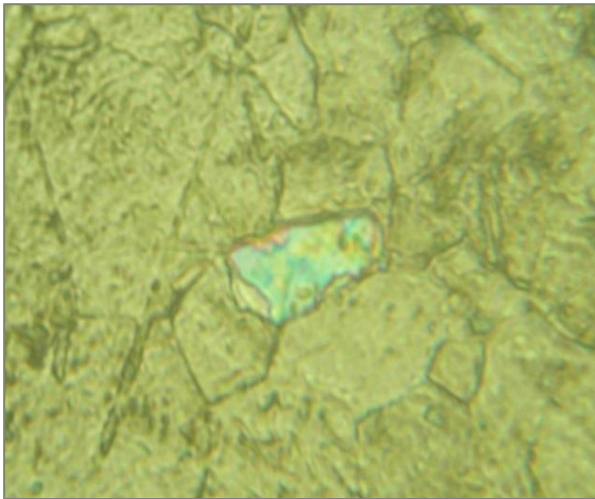
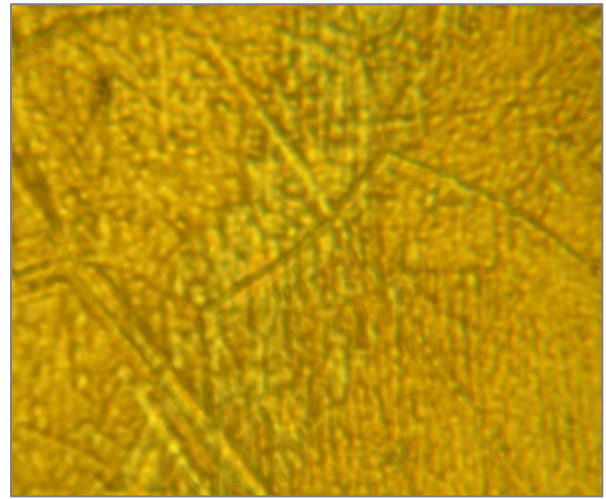


Рис. 1.4. Карбіди хрому (а – д) у сталі AISI 304 і карбонітрид титану в 08X18H10 (е).

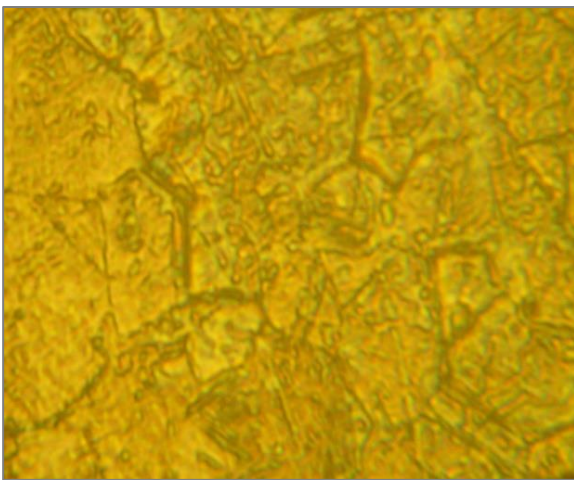
У сталі 08X18H10 ідентифіковано дрібні (2 мкм) карбонітриди титану (рис. 1.4 е) та дрібнодисперсний δ -ферит (рис. 1.5). Водночас у сталях AISI 304 δ -ферит може бути розташовано в аустенітній матриці окремими зернами (рис. 1.5 а, г) та дрібнодисперсними включеннями (рис. 1.5 б, в, д) [32, 35, 37].



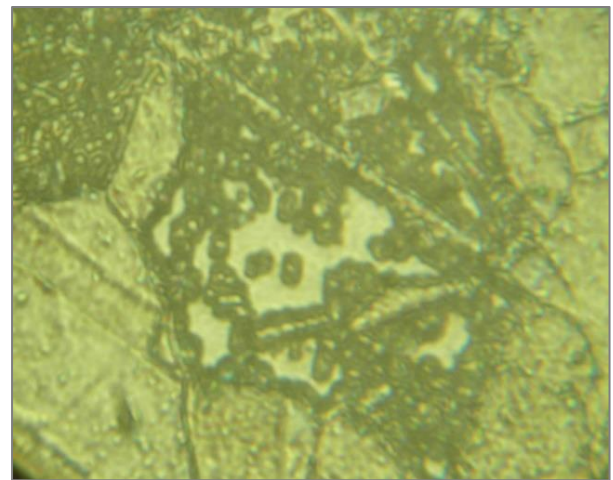
а



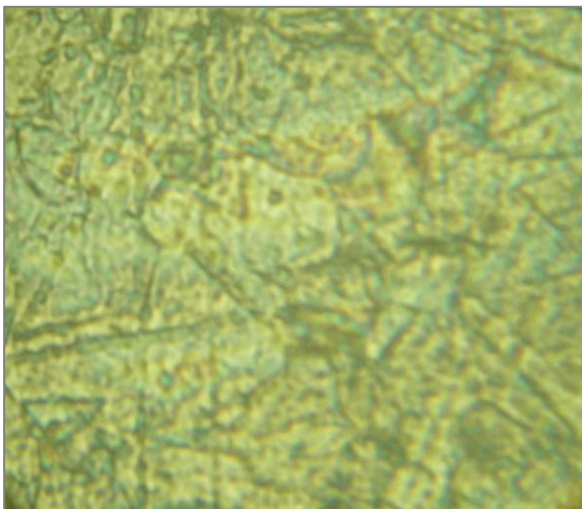
б



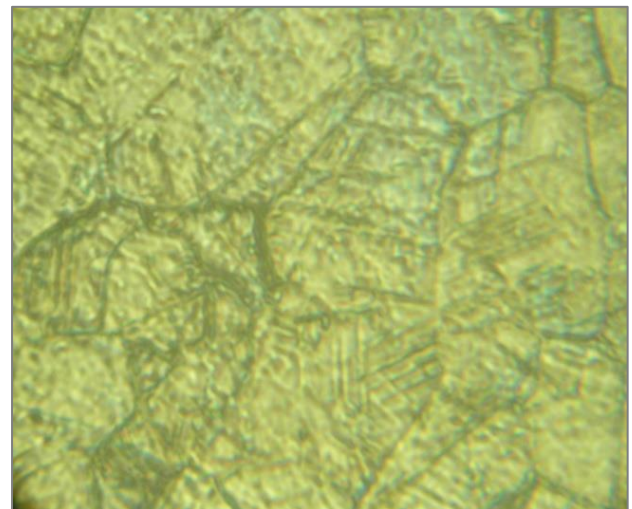
в



г



д



е

Рис. 1.5. Морфологія δ -фериту в сталях AISI 304 (а-д) і 08X18H10 (е).

За даними праці [38] в аустенітних сталях δ -ферит може розподілятися дуже нерівномірно вздовж прокату. Зокрема встановлено [38], що об'єм δ -фериту вздовж листа зі сталі 08X18H10Т змінювався

від 0,01 до 0,4 об. %. Автори [38] вважають, що дрібнодисперсні включення δ -фериту не можуть істотно впливати на корозійну поведінку сталей аустенітного класу, зокрема бути осередками зародження пітингів. Водночас у працях [39–42] є інформація про неоднозначний вплив α -фази (δ -ферит, α -мартенсит) на корозійну тривкість аустенітних хромонікелевих сталей. При цьому відомо [43], що в сталях типу 18-10 об'єм (P_δ) δ -фериту корелює з питомою парамагнетною сприйнятливістю χ_0 аустеніту (рис. 1.6, 1.7). Зокрема показано [44], що більше значення χ_0 парамагнетної сприйнятливості аустеніту в сталях AISI 304, 08X18H10, AISI 321 і 08X18H10T, то менша швидкість їх корозії під час пітингування в хлоридовмісному високоокиснювальному середовищі (рис. 1.8).

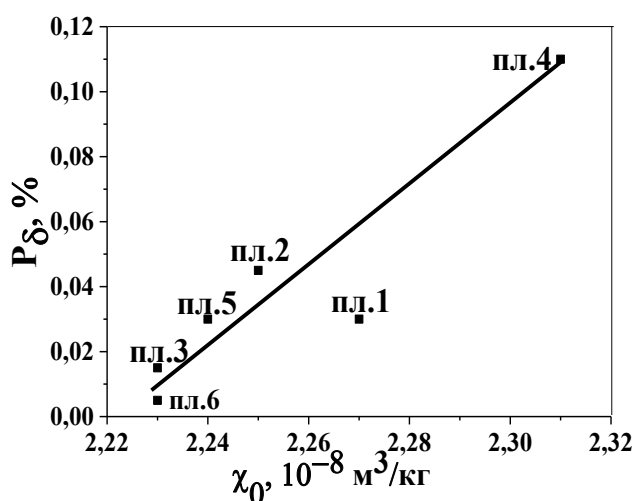


Рис. 1.6. Тенденція зміни низької кількості P_δ від атомно-магнетного стану аустенітної матриці (параметр χ_0) у сталях AISI 304 (плавки 1-5) і 08X18H10 (плавка 6).

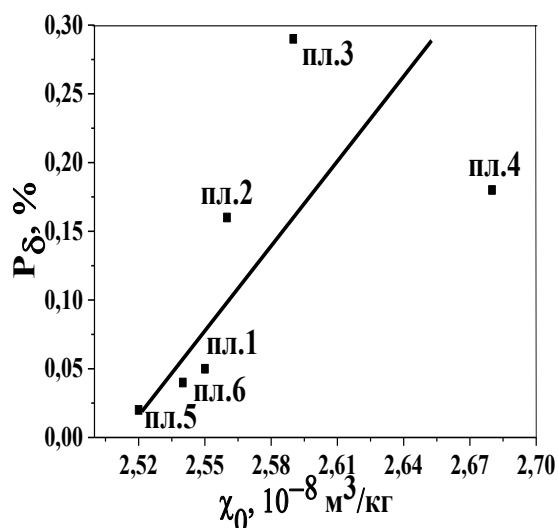


Рис. 1.7. Тенденція зміни низької кількості P_δ від атомно-магнетного стану аустенітної матриці (параметр χ_0) у сталях AISI 321 (плавки 1-5) і 08X18H10T (плавка 6).

Карбіди хрому і δ -ферит у сталях AISI 304 та карбонітриди титану в 08X18H10 не є осередком зародження пітингів на їх поверхні в хлоридовмісних середовищах. В основному пітинги зароджуються, репасивуються або розвиваються в околі оксидів, оскільки вони більші, ніж вище зазначені вторинні фази. До того ж оксиди алюмінію гострокутової форми в околі яких найчастіше зароджуються пітинги.

У працях [30–31] оксиди титану і алюмінію ідентифікували лише як оксиди, оскільки їх кількість не така велика як нітридів у сталях AISI 321 [45–47] та нітридів і оксисульфідів титану в сплаві 06ХН28МДТ [35, 48].

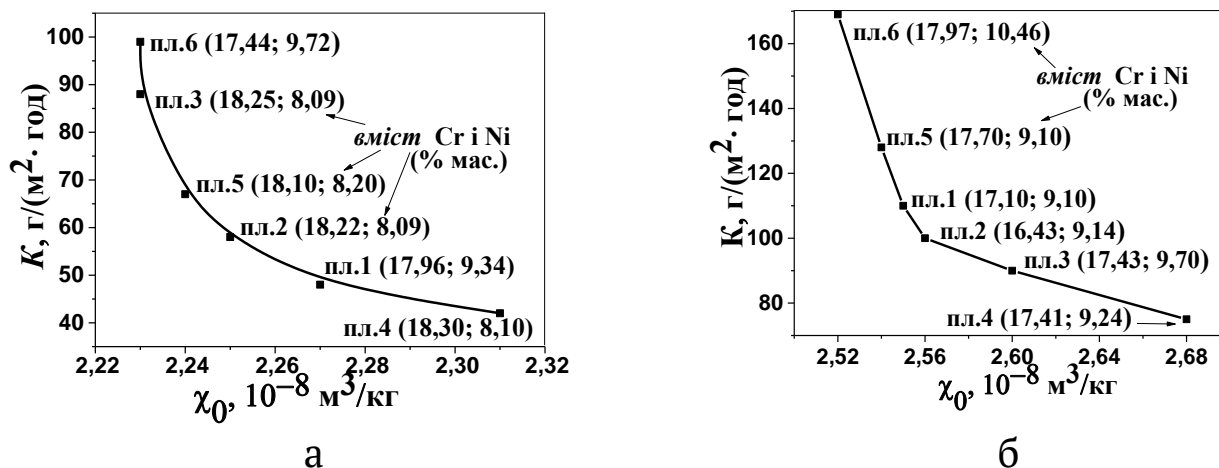
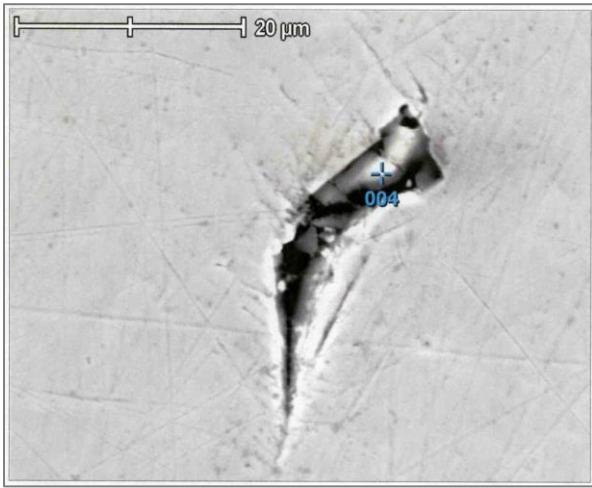


Рис. 1.8. Зв'язок між швидкістю корозії K (залучені з [35]) і питомою парамагнетною сприйнятливістю χ_0 аустеніту досліджуваних сталей: а – AISI 304 (плавки 1-5) і 08X18H10 (плавка 6); б – AISI 321 (плавки 1-5) і 08X18H10T (плавка 6).

Відомо [35, 49–52], що природа включень впливає на електрохімічні показники сталей в хлоридовмісних розчинах та інших агресивних середовищах. Зокрема, за даними праці [50] зниження струму повної пасивації внаслідок модифікації хромонікелевої сталі Ті за впливом аналогічне її рафінуванню. Рафінована корозійнотривка сталь 03X18H11 за багатьма характеристиками відповідає звичайній хромонікельмолібденовій 03X17H14M3. До того ж рафінована сталь 03X18H11 на відміну від звичайної 03X17H14M3 тривкіша до пітингування в кислих хлоридовмісних середовищах, які можуть утворюватися під осадам з оборотної води або накипом на поверхні теплообмінних елементів пластинчастих і кожухотрубчастих теплообмінників [34, 35, 51–54]. До того ж включення MnS , окрім центрів пітингоутворення та збільшення струму повної пасивації в окиснювальних середовищах, є осередком зародження тріщин у хлоридовмісних середовищах на поверхні хромонікелевих сталей [52]. Такі тріщини спостерігали на поверхні теплопередавальної пластини теплообмінника із хромонікелевої сталі аустенітного класу між нітридом титану, оксидом алюмінію і аустенітною матрицею (рис. 1.9) [33].



а



б

Рис. 1.9. Щілина між включеннями і аустенітною матрицею на поверхні сталі AISI 321: а – оксид алюмінію ($\times 2500$); б – нітрид титану ($\times 900$).

Залежно від хімічного складу аустенітної корозійнотривкої сталі зростання швидкості розчинення металу в пітингу під впливом продуктів розчинення сульфідів Mn може становити 1-2 порядки [55].

Найчастіше рН корозивно-активного середовища в щілині суттєво нижче, ніж в оборотній воді про це свідчать витравлені з аустенітної матриці нітриди на бічній поверхні виразки та мікрорельєф зламу під нею (рис. 1.10, 1.11).

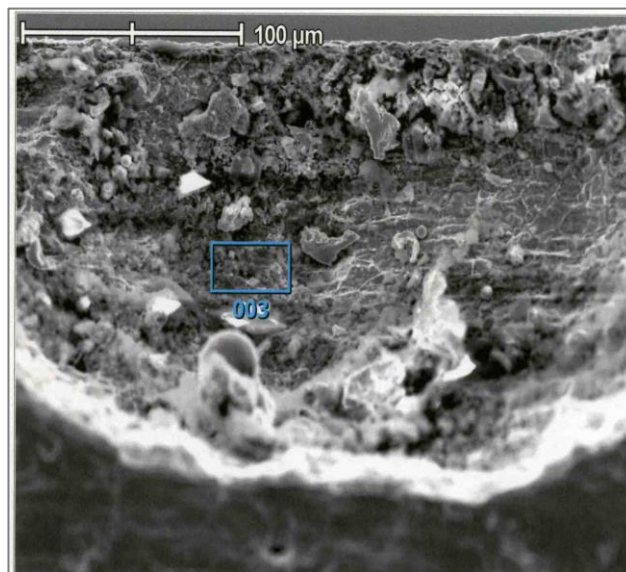


Рис. 1.10. Бічна поверхня корозійної виразки.

Аналіз зруйнованої поверхні зразка вздовж корозійної виразки (1.11) дає можливість припустити наявність водню в сталі під виразкою.

Бічна поверхні біля виразки зруйнувалася за змішаним механізмом, тобто міжзеренним (рис. 1.11 а, б) та сколом (рис. 1.11 в), який притаманний водневому окрихчуванню або корозії під напруженням [57]. Про останнє свідчать продукти корозії на міжзеренних фасетках та вторинні тріщини на поверхні зламу (рис. 1.11 а). Донедавна існувала думка, що за обох механізмів гребені відриву утворюються однаково часто [58, 59].

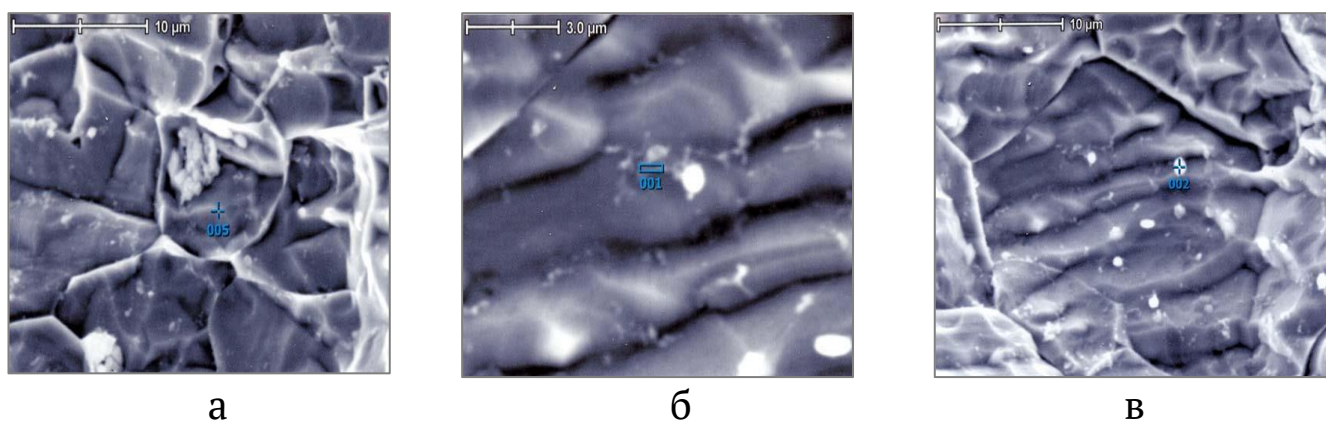


Рис. 1.11. Мікрорельєф поверхні корозійної виразки на теплопередавальній пластині:
а – міжзеренне руйнування ($\times 1600$);
б – межезеренна фасетка з гребенями відриву ($\times 3500$);
в – ділянка поверхні зруйнована сколом ($\times 1400$) [35, 54, 56].

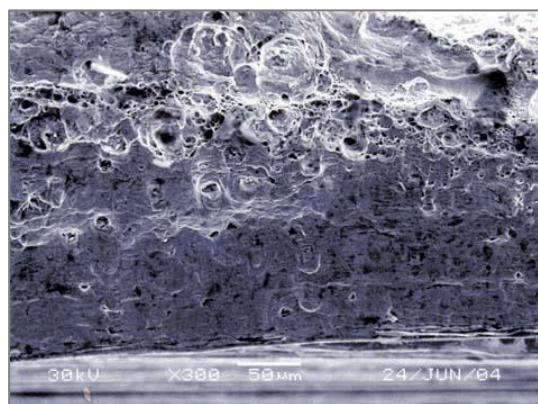
За великих збільшень мікроскопа ($\times 3500$) на міжзеренних фасетках виявили гребені відриву (рис.1.11 б), які свідчать про міжзеренне руйнування за деякої пластичної деформації. Враховуючи незначну кількість продуктів корозії на міжзеренних фасетках (рис. 1.11 а, б), а також присутність на них гребенів відриву, можна припустити, що міжзеренне руйнування відбувалося за механізмом водневого окрихчення і корозії під напругою. Крім міжзеренного, на поверхні виразки спостерігали руйнування сколом (рис.1.11 в), притаманне здебільше ОЦК металам: залізу, молібдену, хрому, титану тощо [57]. Але, як відомо [57], багато сплавів руйнується сколом внаслідок корозійної втоми, яку, ймовірно, спричинив водень. Останнє можна пояснити дифузією водню межами зерен та межами з неметалевими включеннями. Існує також можливість оклюзії водню неметалевими включеннями [60]. Отже, неметалеві включення можуть бути осередком зародження пітингів на сталях і сплавах, сприяти їх розвитку до

корозійних виразок та руйнуванню об'ємів металу внаслідок локального підвищення концентрації напружень та оклюзії водню. Водночас вони можуть суттєво впливати на твердофазну дифузію атомів металів в околі утворених біля них пітингів [61–71]. Це пов'язано з особливостями селективного розчинення металів із сталей і сплавів [62, 63–66] та залежить від термодинамічних властивостей сукупності атомів в околі включень [72, 73]: у сплавах з високим вмістом електропозитивного металу спостерігають селективне розчинення електровід'ємного компонента. Це сприяє накопиченню електропозитивного металу на поверхні сплаву, що може сприяти його твердофазній дифузії від поверхні в об'єм [74]. При цьому підвищена дефектність кристалічних ґраток твердого розчину аустеніту в околі включень сприяє твердофазній дифузії атомів металів в обох напрямках залежно від електродного потенціалу сталі або сплаву. Розчинення твердих розчинів із високим вмістом електровід'ємного компонента переважно супроводжується реорганізацією поверхні шляхом твердофазної дифузії [75]. Разом з тим, у дослідженнях [72, 76, 77] встановлено, що селективне розчинення металів із сплавів, що сприяє їх твердофазній дифузії в поверхневих шарах, характеризується критичними потенціалами за яких суттєво змінюється їх корозійна тривкість. За потенціалів сплаву, що перевищують критичні, спостерігають реорганізацію поверхневих шарів з утворенням пор, корозійних тунелів та виразок, що викликає зростання їх дефектності і зниження корозійної тривкості. Реорганізацію поверхневих шарів металу, яка протікала під виразкою, що утворилася на теплопередавальній пластині теплообмінника під час його експлуатації можна спостерігати на зламах в околі виразок (рис. 1.12 а, б). На них також є ознаки сколу, що притаманно водневому окрихчуванню [57].

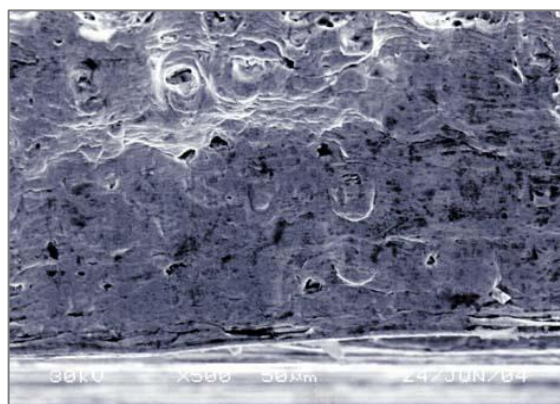
Твердофазну дифузію атомів у тонких шарах металу під корозійними виразками пов'язують з тамманівськими концентраційними межами [78]. При цьому концентраційні межі тривкості в сплавах поєднують із впливом природи окисника і кінетики його відновлення. Відомо [73, 79, 80], що іонізація електровід'ємного хімічного елемента на поверхні сплаву сприяє зародженню нерівноважних вакансій, які дифундують у його об'єм, де коагулюють і утворюють пори.

Сплави Fe-Cr і Fe-Ni, які є основою корозійнотривких сталей і сплавів, в активному стані розчиняються селективно [75, 81, 82].

Водночас вважають [83], що селективне розчинення системи Fe-Cr протікає на початковій стадії. При цьому, за даними праці [84], менш термодинамічно тривкі компоненти сплаву Cr і Mn, ніж Fe, розчиняються селективно і пришвидшують його розчинення. Водночас Ni та Cu, які термодинамічно тривкіші, ніж Fe, накопичуються на поверхні сплаву та уповільнюють розчинення Fe.



а (×300)



б (×500)

Рис. 1.12. Злам зразків із пластини теплообмінника в околі виразки, що утворилась в оборотній воді.

Підсумовуючи особливості анодного розчинення сплавів на основі Fe-Cr, Fe-Ni у пітингах та на їх поверхні, можна зробити висновок, що йому притаманний селективний механізм. В працях [56, 61, 63, 64] представлено характерні особливості селективного розчинення основних металів Fe, Cr і Ni із пітингів на сталі AISI 321 в модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 300 і 600 мг/л. Встановлено залежності між ΔCr , ΔNi і ΔFe із пітингів залежно від хімічного складу плавів сталей AISI 321 та складових їх структури. Це дало можливість з'ясувати механізми розвитку пітингів та розробити методику розрахунку швидкості їх підростання у часі, що дуже важливо для персоналу, який обслуговує теплообмінники із застосуванням оборотних вод. Було встановлено залежності між ΔCr , ΔNi і ΔFe із пітингів на сталях AISI 304 та їх хімічним складом і складовими структури в модельних оборотних водах з такими ж параметрами. На їх підставі з урахуванням раніше встановлених залежностей між коефіцієнтами участі оксидів у пітингуванні сталей AISI 304 залежно від їх хімічного складу і складових структури [35] також розроблено методику розрахунку швидкості підростання пітингів на сталі у разі її пітингування в оборотних водах в межах зазначених рН і концентрацій хлоридів.

1.2. Вплив легування на пітинготривкість корозійнотривких сталей і сплавів у хлоридовмісних середовищах

Корозійнотривкі сталі аустенітного класу (КСА) типу 18-10 часто використовують у виробництві ємнісної та теплообмінної апаратури, тому що вони мають високу корозійну тривкість у багатьох технологічних середовищах внаслідок утворення на їх поверхні хромовмісних оксидних плівок. Вони мають високу тривкість до загальної корозії, але в хлоридовмісних середовищах можуть піддаватися пітинговій та іншим видам локальної корозії. Зокрема, КСА часто піддаються міжкристалічному корозійному розтріскуванню під напруженням внаслідок сенсibiliзації. Цю проблему розв'язують, знижуючи вміст вуглецю. Але при цьому знижується їх міцність, яку збільшують, додаючи до цих сталей азот. Легування КСА Cr, Mo і N підвищує їх тривкість до пітингової [85], міжкристалічної корозії [86, 87] та корозійного розтріскування [88, 89]. Опір КСА, легованих азотом, пітинговій корозії пов'язують зі збільшенням стабільності пасивної оксидної плівки [90] та зниженням питомої парамагнетної сприйнятливості зі збільшенням сумарно вмісту вуглецю і азоту [91, 92]. Вважають [91, 92], що швидкість пітингової корозії K ($\text{г/м}^2\cdot\text{год}$) не є однозначною функцією від сумарного вмісту C і N в сталі AISI 321, але, застосовуючи сумарний вміст (C+N), можна прогнозувати її пітинготривкість (рис. 1.13).

Швидкість корозії K зразків зі сталі AISI 321 визначали у водному хлоридовмісному розчині 3% NaCl згідно ГОСТ 9.91289 [35]. Вона зумовлена, в основному, втратами ΔCr , ΔNi і ΔFe із пітингів на сталях AISI 304 і AISI 321, які, як встановлено [56, 62], корелюють з питомою парамагнетною сприйнятливістю аустеніту χ_0 і, відповідно, з об'ємом δ -фериту. Разом з тим, у працях [93, 94] не встановлено кореляції між критичними температурами пітингування сталей AISI 304 і AISI 321 та їх питомою парамагнетною сприйнятливістю χ_0 та об'ємом δ -фериту.

Отже, вірогідність зародження пітингів на сталях КСА не залежить від сумарного вмісту C і N, а швидкість їх підростання знижується. Існує декілька поглядів на вплив цих елементів на механізми пітингування КСА, які враховують:

- утворення іонів амонію [90, 95, 96] або нітрат (нітрит)-іонів [96–98],

- сегрегацію азоту за анодного розчинення поверхні [98–102],
- формування зав'язків Cr-N на поверхні [103],
- утворення комплексів аміаку або NO [104] та солей амонію [96, 104,105].

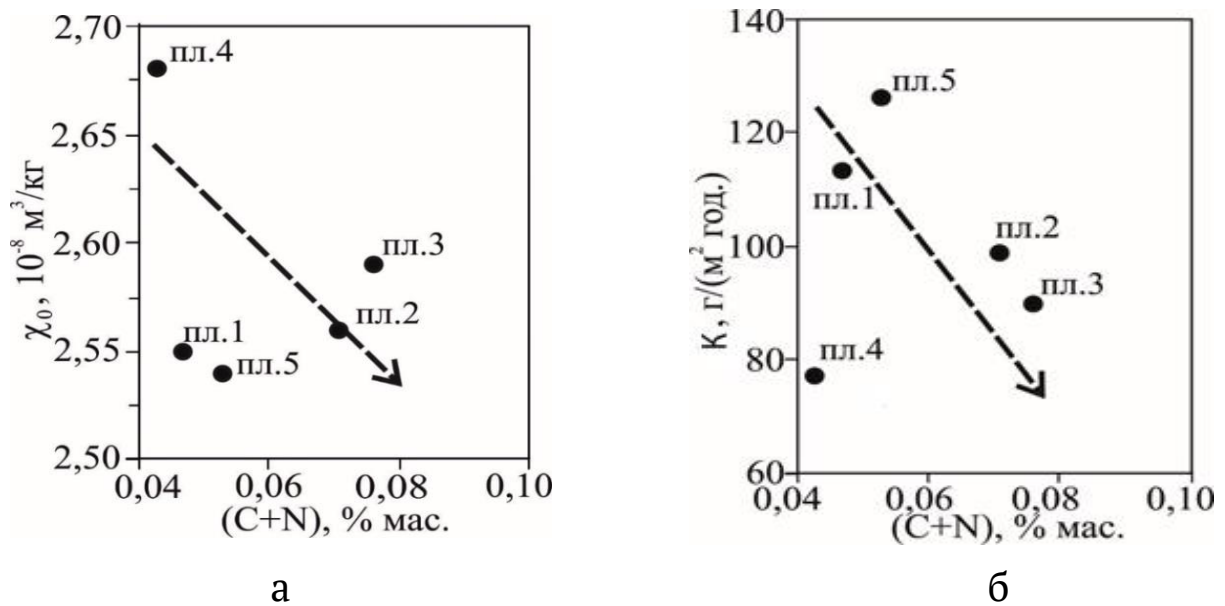


Рис. 1.13. Залежності питомої парамагнетної сприйнятливості χ_0 аустеніту (а) та швидкості корозії K (г/м²·год) (б) від сумарного вмісту С і N в сталі AISI321 [91].

Вважають [106], що позитивний ефект азоту зумовлений інгібувальним впливом на анодне розчинення сталі. У початкових дослідженнях японські вчені зауважили [90], що азот збільшує тривкість корозійнотривких сталей до пітингової корозії, утворюючи аміак, який підвищує рН на поверхні КСА або нітрат іони, які стабілізують пасивні плівки. Це підтверджують результати приведені у роботі [107], які показали присутність нітратів на поверхні КСА в хлоридовмісних розчинах. Присутність іонів NH^+ у пітингах також може привести до зниження швидкості їх розвитку.

Водночас слід відзначити, що в модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів від 350 до 600 мг/л критична температура пітингування сталей AISI304 не залежить від збільшення вмісту азоту від 0,039 плавка 4 до 0,055 мас. % плавка 3 (табл. 1.1) [94]. Для сталі AISI 321 з ростом вмісту азоту від 0,011 плавка 2 до 0,013 мас. % плавки 4, 5 виявлено аналогічну тенденцію [93]. Це пов'язано з дуже низькою розчинністю азоту в твердому розчині аустеніту та ще ниж-

чою у фериті [108]. Відомо, що хром [109] і, особливо, марганець [110] збільшують розчинність азоту в корозійнотривких сталях. Враховуючи це автори [111] вважають, що хром збільшує розчинність азоту, а отже, пітинготривкість сталей.

В працях [93, 94] встановлено, що серед основних легувальних елементів лише хром сприяє зростанню їх КТП у модельних хлоридовмісних водах. Його позитивна роль проявляється також внаслідок збільшення розчинності азоту в твердому розчині аустеніту. Враховуючи встановлені залежності між корозійними втратами ΔCr , ΔNi і ΔFe із пітингів на сталі AISI 304 та вмістом у ній азоту [62], можна припустити, що утворення його сполук при розвитку пітингів сприяє їх репасивації.

При цьому запропоновані вище механізми підвищення пітинготривкості КСА також мають місце, якщо порівнювати сталі типу 18-10 та 20Cr-20Ni-6Mo, леговані азотом та без нього [90, 95, 97, 98–107]. Встановлено, що анодні потенціодинамічні криві цих сталей незалежно від вмісту азоту при 22°C практично однакові. Проте при 65°C сталь легована азотом пасивна, а сталь без азоту піддається інтенсивному пітингуванню. Вивчення поверхні після експозиції в розчині 0,1 М HCl+0,4 М NaCl при 22 та 65°C методами спектроскопії рентгенівських фотоелектронів і оже-спектроскопії показали, що межа поділу сталь-оксид на першій сталі збагачена азотом внаслідок його сегрегації, і тим більше, що вищий потенціал та триваліша поляризація [112]. Аналогічні результати отримано в праці [113], де виявлено, що в кислому хлоридовмісному розчині при 22°C поверхня сталі 20Cr-20Ni-6Mo із 0,19% N збагачується азотом до 1,7% без утворення нітридів. На пасивацію та струми в пасивній області це не впливає, але сприяє репасивації пітингів внаслідок утворення NH^+ , які гальмують підкислення середовища в пітингах. найінтенсивніше за достатнього вмісту Mo в сталі.

Вважають [113], що синергетичне збільшення пітинготривкості сталей при їх легуванні Mo і N зумовлено накопиченням Cr, Mo і Ni на поверхні металу в пітингу, що знижує швидкість корозії, а утворення NH^+ сприяє репасивації пітингів. Накопичення Cr, Mo і Ni на поверхні пітингів пов'язують з селективним розчиненням металів на їх поверхні [113]. Дослідження характерних особливостей селективного розчинення ΔCr , ΔNi і ΔFe із пітингів на поверхні сталей

AISI 304, AISI 321, 08X18H10, 12X18H10T і сплаву 06XH28МДТ в модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 300 і 600 мг/л показали, що Cr може накопичуватися лише на поверхні метастабільних пітингів, тобто коли коефіцієнт селективного розчинення Cr із пітингів $Z_{Cr} > 1$. За таких умов твердофазна дифузія атомів Fe спрямована від поверхні пітингів в об'єм металу, а Cr із об'єму до поверхні метастабільного пітингу. Для таких умов твердофазної дифузії атомів Fe і Cr потенціал сталі або сплаву має бути нижчим, ніж потенціал пітингування. Отже, найвірогідніше аніони NH_4^+ не сприяють репасивації пітингів, а «гальмують» їх підростання [56, 61, 63–66, 71].

Крім того, в працях [114–117] представлена інформація, що нітрат іони стабілізують пасивну плівку, попереджаючи адсорбцію хлоридів і, збільшуючи тривкість КСА до пітингової корозії в хлоридовмісних середовищах. Водночас автори [112, 113, 118] передбачають синергетичний ефект азоту з молібденом. Це може бути пов'язано зі збільшенням кисню у внутрішніх шарах пасивних плівок і зростанням активності протонів [119] на поверхні плівок, що впливає на утворення іонів амонію. Водночас встановлено [120], що вплив легувальних елементів Cr, Mo, Cu, W і N на електрохімічну поведінку сталі залежить від потенціалу. Зокрема за потенціалів, які відповідають пасивній області, невелику швидкість розчинення корозійнотривкої сталі 17Cr-13Ni із різним вмістом Mo, Cu, W і N визначають Cr, Mo, Cu і W. Азот несуттєво впливає на неї. Однак в активній області, в умовах, коли швидкість корозії визначається анодним розчиненням основних елементів, вплив W і N негативний. Проте Mo і Cu сприяють утворенню пасивної плівки, збагаченої Cr. У праці [62] взагалі не виявлено впливу концентрації легувальних Cr, Ni і N (табл. 1.1) на селективне розчинення основних елементів ΔCr , ΔFe і ΔNi із стабільних пітингів на сталях AISI 304. в модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 300 і 600 мг/л. Але за результатами аналізу побудованої моделі [62], яка ґрунтується на регресіях другого порядку, встановлено, що ΔCr із пітингів, в основному, залежать від концентрації хлоридів у модельних оборотних водах та кількості оксидів розміром від 1,98 до 3,95 мкм, середнього діаметру зерна аустеніту і об'єму δ -фериту. Висунуто гіпотезу, що це зумовлено інтенсивністю адсорбції хлорид-іонів на недосконалостях структури сталі AISI 304 в околі цих оксидів на перетині з межами зерен аустеніту, де зароджу-

ються і підростають пітинги. Разом з тим встановлено [62], що ΔFe із пітингів знижуються зі збільшенням у сталі кількості оксидів (1,98...3,95 мкм), середнього діаметру зерна аустеніту та підростають, коли середня відстань між оксидами та об'єм δ -фериту в ній росте. Водночас доведено, що ΔNi із пітингів знижуються зі збільшенням у сталі кількості оксидів (1,98...3,95 мкм), об'єму δ -фериту та зниженням середнього діаметру зерна аустеніту. У цій праці також показано, що коефіцієнт селективного розчинення Cr із пітингів знижується із збільшенням у сталі об'єму δ -фериту, середнього діаметру зерна аустеніту та зниженням кількості оксидів (1,98...3,95 мкм). Це може сприяти переходу метастабільних пітингів у стабільні. Крім того розраховано, що коефіцієнт селективного розчинення Ni (Z_{Ni}) із пітингів знижується зі збільшенням кількості оксидів (1,98...3,95 мкм), середнього діаметру зерна аустеніту та об'єму δ -фериту в сталі.

Автори праці [62] виявили, що рН середовища, хімічний склад сталі AISI 304, у межах стандарту, дрібні оксиди, їх об'єм та питома магнетна сприйнятливність не впливають на селективне розчинення ΔCr , ΔFe і ΔNi із пітингів. Таким чином, враховуючи цю інформацію та результати праць [93, 94], можна зазначити, що лише азот, розчинений в твердому розчині аустеніту, покращує його захисні властивості, а той що не розчинений – компенсує меншу кількість вуглецю щодо зміцнення сталі. Зокрема, вплив азоту на формування пасивної плівки на поверхні сталі описано в праці [121]. Ця плівка складається з декількох шарів. До того ж до поверхні матричного металу корозійнотривкої сталі прилягає шар оксиду Cr_2O_3 , над ним розташовано шар гідроксиду Cr, що містить Fe і іони NH^+ . Водночас є дані [122], що сплав 19,3Cr-5,2Mn-5,2Ni-2,2Mo-0,24 C-0,69N після відпалу при 700° схильний до сенсibilізації через утворення на межах зерен високохромистих нітридів Cr_2N . На межах із нітридами виявлено зону із меншим вмістом хрому. Отже, у хлоридовмісних середовищах імовірно зародження пітингів в околі включень Cr_2N . Взагалі зі збільшенням у КСА вмісту азоту зростає вірогідність зародження вогнищ щілинної корозії. Але знижується швидкість їх підростання в глибину [123]. Відмінність висновків [113] та [62] про роль азоту щодо розвитку пітингів та вогнищ корозії найвірогідніше зумовлено відмінністю механізмів пітингової та щілинної корозії, параметрів хлоридовмісних середовищ, де вони зароджуються та продуктів корозії в їх

об'ємі. Разом з тим, слід відзначити, що є дані [124] про те, що в сталях з підвищеним вмістом азоту не спостерігають виділення χ -фази. Зокрема виявлено, що легування сталей азотом до 0,3...0,4 мас. % сприяє зсуванню потенціалу пітингоутворення в позитивний бік та призводить до зниження глибини пітингів. Це узгоджується з даними праці [113]. Взагалі в працях [124–130] встановлено позитивний вплив азоту на пітинготривкість корозійнотривких сталей у високоокиснювальних хлоридовмісних середовищах з великою концентрацією хлоридів. Проте в низькомінералізованих хлоридовмісних середовищах з рН 4–8 і концентрацією хлоридів до 600 мг/л, якими є оборотні води, критичні температури пітингування сталей AISI 304 і AISI 321, легованих азотом, лише на 5...8°C вище за їх аналоги, нелеговані азотом [35]. Це зумовлено тим, що лише азот розчинений у твердому розчині аустеніту підвищує пітинготривкість сталей. При цьому кількість азоту розчиненого в аустеніті набагато менша того, що в сталі (табл. 1.1). Найвірогідніше у високоокиснювальних хлоридовмісних середовищах з великим вмістом хлоридів (розчин 3% NaCl, 6% FeCl₃) пітинготривкість корозійнотривких сталей з високим вмістом азоту (біля 0,6 мас. %) визначається впливом нітридів та карбонітридів на потенціали пітингоутворення.

Розенфельд Л. І. [1] і Тодт Ф. вважали [131], що Cr і Mo є найефективнішими легувальними елементами, які підвищують корозійну тривкість сталей у хлоридовмісних середовищах. Адже навіть у сталях легованих 13 мас. % хрому пасиваційні характеристики та швидкість їх розчинення в пасивному стані близькі до відповідних характеристик чистого хрому [131]. Водночас за даними праці [132] потенціал пітингоутворення сталі легованої 25 мас. % хрому становить 0,1 В та не змінюється з подальшим збільшенням його вмісту. Виходячи з кристалографічної моделі корозійної тривкості сплавів, це пов'язують з тим, що за таких умов увесь поверхневий моношар сталі складається виключно з атомів хрому. Взагалі Розенфельд Л. І. ранжував низку корозійнотривких сталей за їх тривкістю до пітингової корозії у ряду від сталі легованої 13 мас. % Cr до 28 мас. %. При цьому критичні струми пасивації суттєво знижувалися, а швидкість анодного розчинення росла за потенціалів, що відповідають активному стану сталі у хлоридовмісному середовищі [1]. Однак у праці [62], де досліджували характерні особливості селективного розчи-

нення основних металів ΔCr , ΔFe і ΔNi із пітингів на сталі AISI 304 в модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 300 і 600 мг/л, встановлено, що вони не залежать від вмісту хрому в межах стандарту. Така тенденція може свідчити про те, що за анодного розчинення металів у стабільних пітингах роль хрому щодо їх підросання залежить від значення потенціалів, які відповідають активно-статичному стану сталей, та від параметрів хлоридовмісного середовища.

Молібден є високоефективним легуючим елементом, що підвищує тривкість сталей і сплавів до пітингової і щільної корозії у хлоридовмісних середовищах [133, 134]. Запропоновано багато моделей, що пояснюють цей позитивний вплив. Вважають [134, 135], що Мо збільшує опір пасивних плівок до «пробою» у хлоридовмісних середовищах, підвищує пасиваційні характеристики [136] та знижує швидкість розчинення металів у пітингах [137].

Колотиркін Я. М. зі співавторами [55] виявили, що Мо разом із Cr утворюють у пасивній плівці змішані оксиди, корозійнотривкіші за оксиди хрому. Така гіпотеза ґрунтується на тому, що Мо збільшує пітинготривкість хромонікелевих сталей у хлоридовмісних середовищах, тоді як сплави заліза з молібденом, нелеговані Cr і Ni, схильні до пітингування [138]. Інша точка зору, якої дотримуються деякі вчені [55], ґрунтується на тому, що поліпшення захисних властивостей пасивних плівок у нейтральних розчинах внаслідок додаткового легування корозійнотривких сталей молібденом зумовлено адсорбцією на них іонів MoO_4^{2-} , що утворюються в результаті окиснювального розчинення Мо із сталі та витискають з її поверхні хлорид іони [55]. Підтвердженням цієї теорії вважають [139] зниження протидії пітинговій корозії корозійнотривких легованих Мо сталей за переходу від хлоридних до бромних розчинів. Адже іони Br^- краще адсорбуються на поверхні сталей, ніж іони хлору, таким чином, іони бромиду, що адсорбуються, ускладнюють адсорбцію іонів MoO_4^{2-} . Така гіпотеза узгоджується із загальною теорією про пітингову корозію [1], яка пов'язує пітингування з адсорбцією аніонів активаторів на активних центрах.

Автори праці [140] дотримуються думки, що збільшення пітинготривкості корозійнотривких сталей при легуванні їх молібденом не варто пов'язувати лише з інгібувальною дією MoO_4^{2-} , тому що потрібно враховувати спільний вплив Cr і Мо внаслідок формування щільніших пасивних плівок. Дещо іншу гіпотезу про механізм підвищен-

ня пітинготривкості сталей, легованих Мо, запропонував Я. М. Колотиркін. Він зі співавторами [55] пов'язав це із «гальмуванням» пітингового розчинення близько до потенціалу репасивації внаслідок утворення адсорбційних або інших блокувальних шарів на поверхні металу в пітингу. До того ж в аустенітних легованих молібденом сталях у бромовмісних розчинах Мо може як «гальмувати», так і пришвидшувати активне розчинення. Дослідники припускають вірогідність цього ефекту й у хлоридовмісних розчинах, де пришвидшувальна дія Мо може маскуватися за пасивацією.

Комплексні дослідження впливу легувальних елементів на пітинготривкість корозійнотривких сталей виявили, що зі збільшенням вмісту Мо від 1,3 до 2,8 мас. % потенціалі E_{pit} зсувається на 0,2...0,3 В у додатніший бік, але суттєвого зменшення глибини вогнищ корозії та їх кількості не зафіксовано [141]. На нашу думку, це зумовлено тим, що ці сталі містять включення MnS, тому що вміст сірки в них до 0,01 мас. %. При цьому є дані [13, 142], що 2/3 молібдену, який додають до сталі 03X17H11M3, і не менше 1/2 нікелю витрачають на компенсацію негативного впливу включень MnS на пітинготривкість.

Дуплексні корозійнотривкі сталі мають високу пітинготривкість та опірність до корозійного розтріскування під напругою в хлоридовмісних середовищах тому їх використовують у виробництві обладнання у целюлозопаперовій промисловості. Однак хром і молібден, що в їх складі, не тільки сприяють утворенню σ -фази, але й є ініціаторами утворення R, V та інших небажаних для локальної корозії фаз [143]. Їх легування азотом «гальмує» формування шкідливих інтерметалідних фаз (R, V), однак сприяє утворенню нітридів хрому [144]. До того ж азот є слабкорозчинним в аустеніті і майже не розчиняється у фериті [145]. Хром [146] і, особливо, марганець [147] збільшують розчинність азоту в корозійнотривких сталях. Автори праці [148] вважають, що хром збільшує розчинність азоту, а отже, їх пітинготривкість. Молібден, утворюючи синергетичний ефект із хромом і азотом, збільшує пітинготривкість цих сталей у хлоридовмісних середовищах. Запобігаючи утворенню інтерметалідних фаз, вміст молібдену в сталях цього класу обмежують до 4 мас. % [149], оскільки ці фази, розташовані межами зерен, можуть сприяти їх корозійному розтріскуванню [150].

Деякі дослідники [151] вважають, що пітинготривкість корозійнотривких сталей у хлоридовмісних середовищах визначається їх хі-

мічним складом і, в основному, залежить від вмісту Cr, Mo і N. При цьому еквівалентний опір пітингуванню (PREN) запропоновано визначати формулами [152].

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + 16\% \text{Ni}; \quad (1.1)$$

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + 30\% \text{N}. \quad (1.2)$$

Вважають [147], що за рівнянням (1.1) можна встановити кореляцію між тривкістю сталей до пітингування в хлоридовмісному середовищі та їх хімічним складом. Водночас деякі дослідники [153] пропонують для визначення пітинготривкості сталей застосовувати формулу (1.2), щоб підкреслити важливість азоту для цього типу корозії. Слід відзначити, що для такого підходу щодо оцінки пітинготривкості сталей у хлоридовмісних середовищах потрібне рівномірне розташування легувальних елементів у їх об'ємі, в тому числі в оксидній плівці на їх поверхні. Однак хром і молібден, в основному, розчинені у твердому розчині феритної фази, а азот-аустенітної. Водночас показники PREN (1.1, 1.2) не враховують складові структури сталей та параметри хлоридовмісних середовищ. При цьому в працях [93, 94] встановлено, що критичні температури пітингування сталей AISI 304 і AISI 321, в основному, залежать від параметрів модельних оборотних вод (рН, концентрація хлоридів), складових структури та в меншій мірі від вмісту Cr в межах стандарту. До того ж у сталі AISI 304 вміст азоту близько в 4 рази вищий, ніж у AISI 321 [93, 94], але критичні температури їх пітингування в модельних хлоридовмісних розчинах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів від 350 до 600 мг/л практично одного порядку [35]. Тому застосування показника PREN (1.1, 1.2) для оцінки пітинготривкості різних марок дуплексних корозійотривких сталей може сприяти хибним висновкам. Очевидно, що їх необхідно застосовувати для оцінки пітинготривкості цих сталей лише в комплексі з іншими методами досліджень.

У працях [150, 154, 155] досліджували пітинготривкість та опірність до корозійного розтріскування хромонікелевих та хромонікельмолібденових корозійотривких сталей, легуваних кремнієм. За даними [150] сталь 03X17H14M2C3 тривка до пітингової корозії та корозійного розтріскування в хлоридовмісних середовищах. Однак легування аустенітних корозійотривких сталей Si може сприяти збагаченню α -фази цим хімічним елементом і хромом. Це часто сприяє

міжкристалічній корозії цих сталей в біля шовній зоні зварних з'єднань через випадіння σ -фази, збагаченої Cr і Mo [155]. Крім того, корозійнотривкі сталі, які містять більше 0,9 мас. % Si, схильні до пітингування в галоїдних розчинах. При цьому температура розчину і високий вміст хлоридів пришвидшують цей процес. Автори праці [156] взагалі вважають, що Si, розчинений в твердому розчині аустеніту корозійнотривких сталей, підвищує їх пітинготривкість у хлоридовмісних середовищах. Однак його решта інтенсифікує виділення σ та χ -фази і карбідів, що сприяє пітинговій корозії межами зерен аустеніту [125]. Автори праці [157] припускали часткову заміну в сталях типу 18-10 хрому на Al і Si. Зокрема, сталь з 12,8 мас. % Cr, 9,8% Ni та 3,74% Si вважали перспективною, враховуючи її вартість та пітинготривкість у хлоридовмісних середовищах. Разом з тим у праці [158], встановили перспективність легування аустенітних сталей Mo і Si, оскільки їх пітинготривкість та тривкість до корозійного розтріскування в хлоридовмісних розчинах вище, ніж у сталі 03X18H14M4 та набагато вище сталей 12X18H10T та 03X17H14. Слід відзначити, що, враховуючи деякі технологічні складнощі у виробництві цих сталей, вони не знайшли широкого застосування у виробництві теплообмінників. Проте сталі аустенітного класу типу 18-10, леговані азотом AISI 304 і AISI 321, широко використовують у цій галузі. Ці сталі містять Si у кількості близько 0,6 мас. %, який, згідно з даними праць [68, 69, 93, 94], не впливає на їх критичні температури пітингування в модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 350-600 мг/л.

Нікель є аустенітотвірним елементом та неабияк впливає на пітинготривкість корозійнотривких сталей і сплавів. Зокрема, в праці [159] встановлено, що сталь у складі якої 21 мас. % Cr, 6 %Ni і 2% Mo має високу пітинготривкість у хлоридовмісних середовищах, оскільки її потенціал пітингоутворення E_{pit} становить 0,56 В. Проте в сталі 0X21H5T він дорівнює 0,428 В, що пов'язано з відсутністю у ній Mo та зменшенням вмісту Ni на 0,7 мас. %. Подальше зниження вмісту Ni до 3,2 мас. % пришвидшує зсування потенціалу E_{pit} у від'ємніший бік. Водночас у сталі X17AГ14 зменшення вмісту хрому до 17 мас. % та заміна нікелю марганцем і азотом зменшує потенціал E_{pit} до 0,193 В. Про роль нікелю у пітинготривкості корозійнотривких сталей свідчить більш високе значення потенціалу E_{pit} (0,23 В) сталі X14Г14H3Т

при його вмісті 3,1 мас. %, ніж X17AГ14 з більшим вмістом Cr. Разом з тим, слід відзначити, що пітинготривкість корозійнотривкої сталі 12X18H10T у хлоридовмісних середовищах значно вища, ніж у цих сталей. Ця інформація показує, що зменшення вмісту Cr в сталях інтенсивніше знижує їх пітинготривкість, ніж Ni та навіть наявність двофазної структури [159, 160]. Зокрема, корозійнотривкі сталі з двофазною аустенітоферитною структурою OX21H5T і OX21H6M2T мають значно вищу пітинготривкість у хлоридовмісних середовищах, ніж сталі типу 18-10 [159]. При цьому Герасимов В.В. встановив [132], що в сталі OX21H5T збільшення вмісту нікелю до 12 мас. % не змінює потенціал пітингоутворення (0,75 В), але подальше підвищення вмісту нікелю до 14 мас. % сприяє зсуванню цього потенціалу у додатніший бік до 1,0 В. Така тенденція найвірогідніше зумовлена тим, що в дуплексних сталях, легованих 5...6 мас. % Ni, не менше половини його вмісту витрачається на компенсацію негативного впливу включень MnS [21]. В корозійнотривких сталях AISI 304 і AISI 321 сірковмісних включень MnS не виявлено, оскільки кількість сірки в них не перевищує її розчинність у твердому розчині аустеніту (близько 0,005 мас. %) [35, 71, 93, 94]. Разом з тим, за даними праць [93, 94] встановлено, що критичні температури пітингування цих сталей не залежать від вмісту у них нікелю в межах стандарту. Виявлено [62], що зміна вмісту нікелю в сталі AISI 304 в межах 8,09...9,77 мас. % не впливає на корозійні втрати ΔCr , ΔFe і ΔNi із пітингів у модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 300 і 600 мг/л.

Сьогодні є достатня кількість досліджень про вплив Mn на корозійну тривкість корозійнотривких сталей [19-23, 36, 49-51, 55, 161, 162]. Вони, в основному, присвячені здатності Mn утворювати MnS, які є осередком зародження пітингів на поверхні сталей в хлоридовмісних середовищах. На зараз корозійнотривкі сталі аустенітного класу, які найчастіше зустрічаються у виробництві теплообмінної та емнісної апаратури, AISI 304, AISI 321 і AISI 316 містять сірку в межах її розчинності в твердому розчині аустеніту (близько до 0,005 мас. %), тому в їх складі сірковмісні сульфіди, в тому числі MnS, не зустрічаються. Це сприяє їх достатньо високій пітинготривкості в оборотних системах водопостачання на підприємствах, де використовують теплообмінники зроблені із цих сталей. Слід відзначити, що Mn при вмісті близько до 2,0 мас. % є розчинений в твердому розчині аусте-

ніту і не впливає на їх критичні температури пітингування в модельних оборотних водах [93, 94]. До того ж він не впливає на характерні особливості селективного розчинення основних металів із пітингів на поверхні сталі AISI 304 в модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 300 і 600 мг/л [62]. Водночас слід відзначити, що фосфор в складі цих сталей не проявляє негативного впливу на їх пітинготривкість у низькомінералізованих хлоридовмісних середовищах [93, 94]. Це пов'язують з його низьким вмістом. Оскільки за даними праці [163] потенціал пітингування сталей типу 18-10 не змінюється зі збільшенням у них фосфору в широкому інтервалі від 0,004 до 0,127 мас. %. Однак на сталях цього класу в кислих середовищах фіксували міжкристалічну корозію, якщо вміст фосфору перевищував 0,069 мас. % при нормі 0,040 мас. % згідно з французькими стандартами. Електрохімічні дослідження сталей типу 17-12 в кислих хлоридовмісних розчинах показали, що вони тривкі до загальної корозії, але схильні до пітингування, якщо вміст фосфору в них більше за встановлену стандартами норму 0,040 мас. % [164]. Разом з тим, за результатами досліджень [165] встановлено, що сталь типу 18-10, яка містить до 2,5 мас. % Мо і до 0,040 мас. % Р проявляє високу пітинготривкість у хлоридовмісних розчинах, оскільки фосфор сприяє збагаченню оксидної плівки на поверхні сталі молібденом.

Вважають [125], що титан сприяє пасивації корозійнотривких сталей звичайної чистоти, але мало впливає на їх пітинготривкість у хлоридовмісних середовищах. Водночас є дані [166], що пітинготривкість корозійнотривких сталей, стабілізованих титаном, така ж або навіть менша їх аналогів без титану. Проте згідно [167] стабілізовані титаном корозійнотривкі сталі 08X22H6T і 08X21H6M2T тривкіші до пітингової корозії в хлоридовмісних середовищах, ніж їх аналоги не стабілізовані титаном 03X23H6 і 03X22H6M2. Згідно з даними праці [21] стабілізація титаном корозійнотривкої сталі типу X22H6 звичайної чистоти за домішками дає можливість збільшити її пасиваційні характеристики у розчинах деяких кислот до рівня чистих сталей 03X17H3 і 03X17H6, але за здатністю до репасивації пітингів у хлоридовмісних середовищах вона поступається їм. Взагалі вважають [21], що забезпечення умов, коли в корозійнотривкій сталі відсутні сульфіди MnS, надійніше щодо підвищення пітинготривкості в хлоридовмісних середовищах, ніж модифікація їх титаном.

В працях [35, 168, 169] досліджували пітинготривкість сплаву 06ХН28МДТ в хлоридовмісному розчині 3% NaCl. Потенціодинамічним методом встановлено лінійні регресійні залежності між потенціалом пітингування сплаву (1.3), репасивації (1.4), вільної корозії (1.5) та вмістом у ньому титану:

$$E_{\text{pit}} = - 0,33 + 1,73 \text{ Ti}; r=0,83 \quad (1.3)$$

$$E_{\text{rp}} = - 0,23 + 1,08 \text{ Ti}; r=0, \quad (1.4)$$

$$E_{\text{cor}} = - 0,45 + 0,06 \text{ Ti}; r=0,71 \quad (1.5)$$

З аналізу (1.3-1.5) встановлено, що потенціали E_{pit} , E_{rp} , E_{cor} зсуваються у додатніший бік на 173, 108 і 6 мВ зі збільшенням у сплаві вмісту Ti на 0,1 мас. %. Таким чином з'ясовано, що титан найбільше протидіє зародженню пітингів, ніж сприяє їх репасивації. Взагалі в праці [168] встановлено аналітичну залежність між потенціалом пітингування сплаву 06ХН28МДТ (E_{pit}) та вмістом у ньому Cr, Ti і C (1.6).

$$E_{\text{pit}} = 0,61 + 0,08 \text{ Cr} + 0,58 \text{ Ti} - 9,27 \text{ C}, \quad (1.6)$$

Згідно (1.6) Cr і Ti ускладнюють початок пітингування сплаву, а вуглець сприяє цьому. Позитивний вплив Cr і Ti на пітинготривкість сплаву 06ХН28МДТ пов'язують зі збільшенням захисної дії оксидної плівки на його поверхні [35, 168]. Стабілізація сплаву 06ХН28МДТ титаном запобігає утворенню сульфідів MnS, оскільки в ньому виявлено лише сульфід та оксисульфід титану, які покращують здатність сплаву до репасивації пітингів на його поверхні в хлоридовмісних середовищах [35]. Це зумовлено тим, що в хлоридовмісному розчині 3% NaCl під час потенціодинамічних випробувань потенціал репасивації сплаву (E_{rp}) зсувається у додатніший бік зі збільшенням у ньому об'єму сульфідів та оксисульфідів титану (V_1) (рис. 1.14, 1.15) (1.7):

$$E_{\text{rp}} = 0,239 + 59,3 V_1, \quad (1.7)$$

Очевидно, що природа неметалевих включень впливає на пітинготривкість сплаву 06ХН28МДТ, оскільки між потенціалами пітингування, репасивації та вмістом у ньому нітридів титану (рис. 1.15) не виявлено кореляції.

За даним праць [35, 168] виходить, що потенціал репасивації сплаву (E_{rp}) залежить не тільки від вмісту в ньому Ti (1.4), але й Cr, Mo,

Si, Mn і S, оскільки встановлено, що він зсувається у додатніший бік зі збільшенням у ньому вмісту Cr, Mo, Si, Ti, S та зменшенням Mn (1.8):

$$E_{\text{гp}} = - 0,74 + 0,037 \text{ Cr} + 0,18 \text{ Ti} + 0,13 \text{ Mo} + 22,42 \text{ Si} + 2,62 \text{ S} - 0,19 \text{ Mn}, \quad (1.8)$$

Згідно з формулою (1.8) та даними про хімічний склад досліджених плавок сплаву 06ХН28МДТ [170] виходить, що здатність пітингів до репасивації на його поверхні зростає у такому ряду: S (0,005В), Мо (0,051 В), Cr (0,047 В), Ti (0,061 В), Si (1,57 В) зі збільшенням вмісту S від 0,004 до 0,006 мас %, Мо від 2,51 до 2,9 мас. %, Cr від 21,84 до 23,1 мас. %, Ti від 0,55 до 0,89 мас. %, Si від 0,55 до 0,62 мас. %. Отже виходить, що Ti інтенсивніше сприяє репасивації пітингів на сплаві 06ХН28МДТ, ніж Cr і Мо, але більше, ніж удвічі поступається Si.

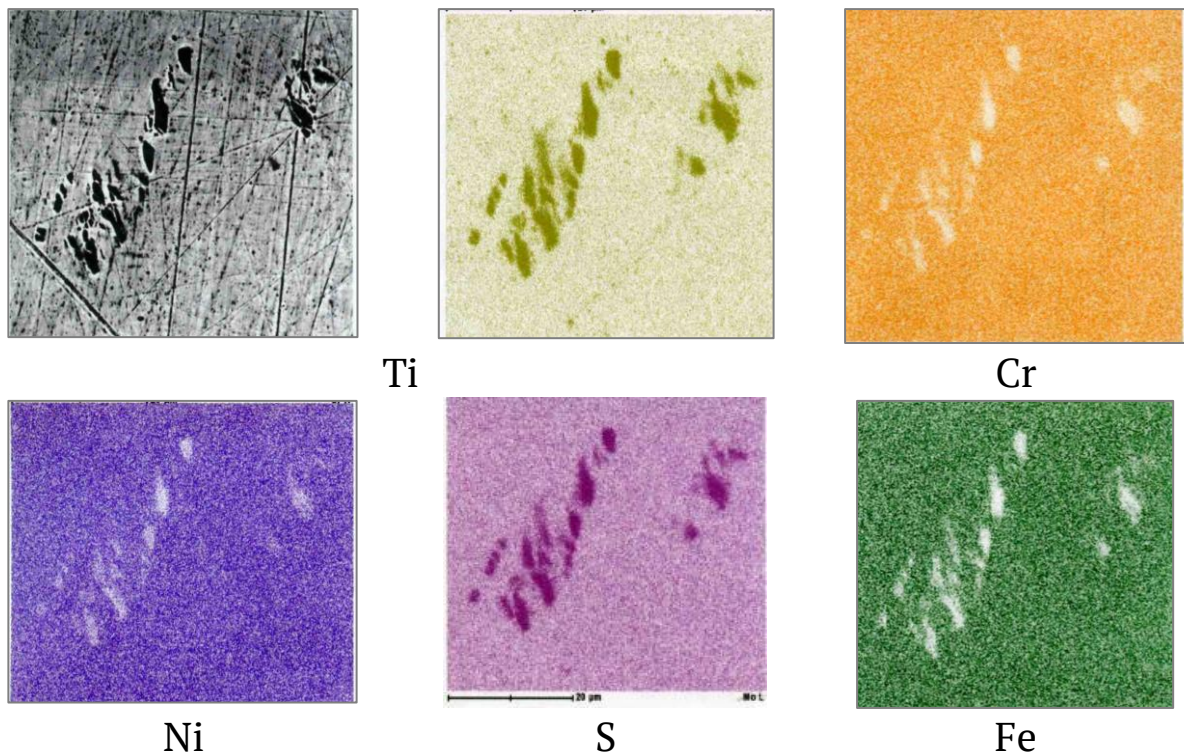


Рис. 1.14. Сульфіди титану в сплаві 06ХН28МДТ ($\times 1200$).



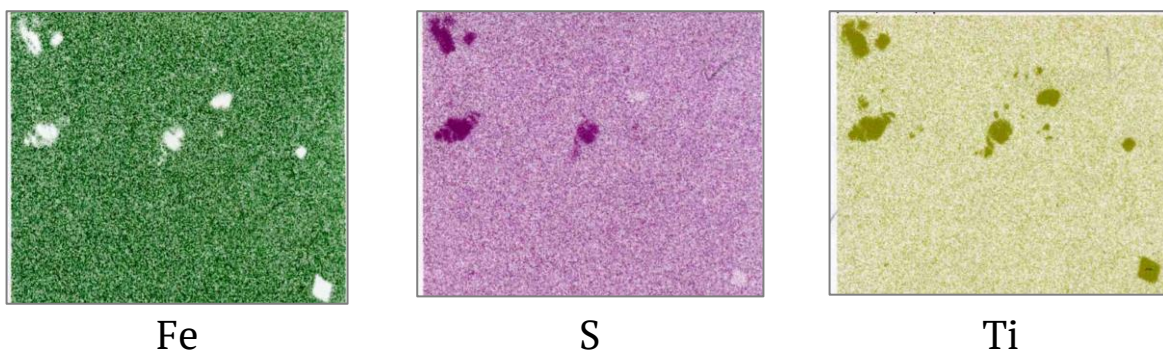


Рис. 1.15. Нітриди та оксисульфідів титану в сплаві 06ХН28МДТ ($\times 550$).

Це зумовлено здатністю цих хімічних елементів до утворення оксидів [171]. Слід відзначити, що негативний вплив Mn на репасивацію пітингів на цьому сплаві аналогічний позитивному від легування його Cr, оскільки згідно (1.8) потенціал (E_{rp}) зсувається у від'ємніший бік на 0,048 В зі збільшенням у ньому вмісту Mn від 0,32 до 0,57 мас. %. Це пов'язують зі здатністю Mn збільшувати градієнт потенціалів між поверхнею пітингів та сплавом [172]. Позитивний вплив S на репасивацію пітингів на сплаві 06ХН28МДТ пов'язують з її дією у складі сульфідів та оксисульфідів титану (1.7). Слід зауважити, що згідно (1.6) потенціал пітингоутворення сплаву 06ХН28МДТ зсувається у додатніший бік на 0,197 В та 0,1 В зі збільшенням у ньому вмісту Ti від 0,55 до 0,089 мас. % та Cr від 21,84 до 23,1 мас. %. При цьому вплив Mo на цей потенціал сплаву в хлоридовмісному середовищі не виявлено. Це узгоджується з даними [55, 133–139] про механізми впливу Mo на пітинготривкість корозійнотривких сталей. В працях [35, 47, 173] також виявлено позитивний вплив Ti і Si на здатність сталі AISI 321 до репасивації пітингів в хлоридовмісних середовищах. Адже встановлено, що потенціал репасивації (E_{rp}) цієї сталі зсувається у додатніший бік зі збільшенням у ній вмісту Ti, Si та зменшенням P (1.9):

$$E_{rp} = 0,25 + 0,29 Ti + 0,16 Si - 16 P \quad (1.9)$$

Згідно з формулою (1.9) з'ясовано, що вміст Si в 1,5 рази інтенсивніше впливає на потенціал репасивації сталі AISI 321, ніж Ti, оскільки встановлено, що він зсувається на 0,040 та 0,029 В у додатніший бік зі збільшенням у ній вмісту Si від 0,41 до 0,66 мас. % та Ti від 0,31 до 0,41 мас. %. Разом з тим, негативний вплив P на репасивацію

пітингів на сталі AISI 321 виявився більшим, ніж позитивний Si і Ti разом. Адже згідно з формулою (1.9) потенціал репасивації сталі AISI 321 зсувається у від'ємніший бік на 0,08 В зі збільшенням у ній вмісту P від 0,027 до 0,033 мас. %. Це узгоджується з даними праці [164] про те, що P при його вмісті в сталі типу 17-12 близько 0,04 мас. % не впливає на її пасиваційні характеристики в кислому хлоридовмісному середовищі, але може сприяти пітингуванню на її поверхні.

В праці [35] також не виявлено вплив P на пасиваційні характеристики сталі AISI 321 у хлоридовмісному середовищі. Адже встановлено, що потенціал пітингоутворення сталі AISI 321 (E_{pit}) зсувається у додатніший бік зі збільшенням у ній вмісту N та зменшенням C, Ti, Si (1.10).

$$E_{pit} = 0,20 + 12,1 N - 0,63 C - 0,19 Ti - 0,05 Si, \quad (1.10)$$

Згідно з формулою (1.10) потенціал пітингоутворення сталі AISI 321 (E_{pit}) зсувається у додатніший бік лише на 0,02 В зі збільшенням у ній вмісту азоту від 0,011 до 0,013 мас. %. Це зумовлено низькою розчинністю азоту в твердому розчині аустеніту [145]. В основному азот покращує пітинготривкість сталі AISI 321, коли він є у складі нітридів титану, оскільки встановлено, що потенціал репасивації сталі (E_{rp}) зсувається у додатніший бік зі збільшенням у ній об'єму нітридів титану (1.11).

$$E_{rp} = -0,16 + 0,49 TiN, \quad (1.11)$$

Зокрема показано, що цей потенціал зсувається у додатніший бік на 0,12 В зі збільшенням у сталі об'єму нітриді титану від 0,2336 до 0,4745 об.% (рис. 1.16).

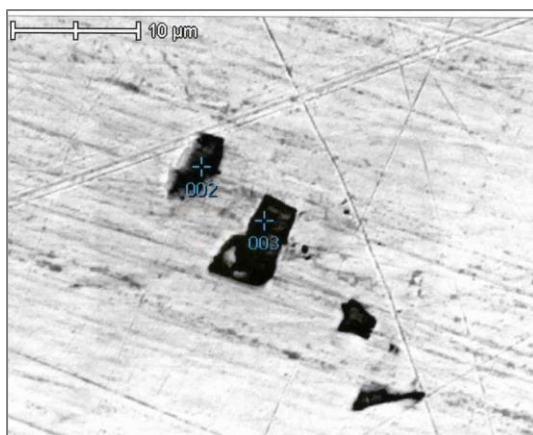


Рис. 1.16. Нітриди титану в сталі AISI 321 ($\times 1600$).

Негативний вплив Ti, C і Si на пітинготривкість сталі AISI 321 пов'язано з тим, що Si сприяє утворенню карбідів TiC із твердого розчину аустеніту [174]. При цьому відомо [155], що на карбідах, особливо Ti, може знижуватися перенапруга іонізації водню, що пришвидшує катодні реакції та збільшує анодні процеси в метастабільних пітингах, сприяючи їх переходу в стабільні.

1.3. Вплив параметрів хлоридовмісних середовищ на пітинготривкість корозійнотривких сталей і сплавів

Переважно вважають, що пітингова корозія корозійнотривких сталей тісно пов'язана з температурою, рН, концентрацією хлоридів та інших аніонів у розчинах [175]. При цьому деякі сталі пітингують лише тоді, коли концентрація хлоридів у розчині досягає критичного значення [176].

Автори праць [177, 178] дотримуються думки, що температура є найважливішим чинником, що впливає на пітинготривкість корозійнотривких сталей і сплавів. Поняття критична температура пітингування (КТП) вперше застосували Бридж Р. Ж. і Тозер Е. В. у 1973 році. З цього часу цей параметр широко використовують як критерій тривкості сталей і сплавів до пітингової корозії [179, 180]. Автори праці [139] запропонували новий спосіб визначення КТП дуплексної корозійнотривкої сталі за допомогою нульового амперметра. КТП є значенням функції, аргументом якої є потенціал пробою $E_{пр}$. Цей метод дуже чутливий і тому в 1997 році його введено до стандарту ASTM. Однак слід відзначити, що його можна застосувати в хлоридовмісних середовищах з високою електропровідністю, якими не є оборотні води підприємств. Тим не менше параметр КТП корозійнотривких сталей і сплавів часто застосовують для визначення їх пітинготривкості в хлоридовмісних середовищах.

Для встановлення стабільності «активних» пітингів на поверхні сталей і сплавів вважають за потрібне знайти їх критичну температуру репасивації (КТР), тому що швидке падіння температури розчину нижче за температуру їх репасивації в конкретному хлоридовмісному середовищі є запорукою запобігання стабільному підростанню «активних» пітингів у часі.

Спочатку КТР щільної корозії визначали поступово знижуючи температуру за будь-якого електродного потенціалу [181]. У 2004 році

запропоновано циклічну зміну температури для визначення КТР алюмінію у розчині нітридної кислоти [182]. Автори [182] встановили, що за циклічної зміни температури сталі UNS S31803 в розчині 1M NaCl за потенціалу 0,750 В її КТП на 23,1°C перевищує КТР. До того ж вони вважали, що різницю між КТП і КТР можна вживати як важливий критерій для оцінювання здатності корозійнотривких сталей і сплавів до репасивації у хлоридовмісних середовищах. При цьому, що більша різниця між КТП і КТР, то складніша репасивація сталей і сплавів у хлоридовмісному середовищі. Таким чином, КТР є надзвичайно важливим параметром, який забезпечує розуміння деяких аспектів електрохімічної реакції та ранжування корозійнотривких сталей та сплавів за здатністю до репасивації у хлоридовмісних розчинах [181].

Слід зауважити, що електрохімічні методи визначення КТП і КТР сталей і сплавів у хлоридовмісних середовищах непридатні для застосування в низькомінералізованих оборотних водах з низькою електропровідністю. За таких умов стабільні пітинги ідентифікують за геометричною ознакою [27, 28]. Зокрема, в праці [28] вважали, що стабільні пітинги на поверхні корозійнотривких сталей аустенітного класу утворюються, якщо їх розмір більше 5 мкм. Слід відзначити, що така методика визначення стабільних пітингів на поверхні корозійнотривких сталей і сплавів з метою встановлення їх КТП або КТР у разі метастабільних пітингів часто може сприяти суттєвим помилкам та хибним висновкам. Адже критичний розмір стабільного пітинга залежить від марки сталі або сплаву, навіть від їх плавки та параметрів хлоридовмісних середовищ (рН, концентрація хлоридів тощо). В праці [56] запропоновано принципово новий підхід для ідентифікації стабільних та метастабільних пітингів на поверхні корозійнотривких сталей та сплавів у хлоридовмісних середовищах, який ґрунтується на встановлених особливостях селективного розчинення основних металів ΔCr , ΔFe і ΔNi із пітингів [56, 61-71, 95, 183–199]. Зокрема, за результатами корозійних випробувань корозійнотривких сталей AISI 321, 12X18H10T, AISI 304, 08X18H10 і сплаву 06XH28МДТ у модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 300 і 600 мг/л обґрунтовано і запропоновано коефіцієнти селективного розчинення Cr (Z_{Cr}) та Ni (Z_{Ni}) використовувати як критерій ідентифікації метастабільних і стабільних пітингів. Зокрема, якщо $Z_{Cr} < 1$, то

сталь або сплав пітингує з утворенням стабільних пітингів. Для того ж, якщо $Z_{Ni} < 1$, то стабільні пітинги стабільно підростають. Коефіцієнти селективного розчинення Z_{Cr} і Z_{Ni} запропоновано визначати за формулою (1.12) [71]:

$$Z_{(Cr,Ni)} = \frac{\Delta m_{(Cr,Ni)} \cdot m_{(Fe)}}{\Delta m_{(Fe)} \cdot m_{(Cr,Ni)}}, \quad (1.12)$$

де: $\Delta m_{(Cr,Ni)}$ – вміст хрому або нікелю в розчинах після витримки у них зразків, мг;

$\Delta m_{(Fe)}$ – вміст заліза в розчинах після витримки у них зразків, мг;

$m_{(Fe)}$ – вміст заліза в досліджуваних сталях і сплавах, мас. %;

$m_{(Cr,Ni)}$ – вміст хрому або нікелю в досліджуваних сталях і сплавах, мас. %.

Якщо $Z_{(Cr,Ni)} < 1$, то вміст Cr або Ni на поверхні пітингів більший, ніж в об'ємі сталі або сплаву.

Розроблені підходи, залежності і математичні моделі [56, 61-71, 93, 94, 184-191, 194-199] дають можливість однозначно ідентифікувати пітинги на поверхні сталей AISI 304, 08X18H10, AISI 321, 12X18H10T і сплаву 06XН28МДТ у низько мінералізованих оборотних водах підприємств. Вони не мають недоліків притаманних для ідентифікації пітингів за геометричною ознакою, оскільки вони ґрунтуються на підходах, які мають фізичну сутність.

Пітинготривкість залежить від властивостей пасивних плівок [200]. Відомо [201], що тривкість корозійнотривких сталей до пітингової корозії зменшується зі зростанням температури хлоридовмісного розчину. По-перше, тоді збільшується пористість пасивних плівок, що підтверджує вміст хлорид-іонів в пасивних плівках за високих температур. По-друге, змінюється хімічний склад та структура пасивних плівок через зміну щільності вакансій. Деякі вчені вважають [202], що оксидні плівки на поверхні корозійнотривких сталей змінюються від р-типу при кімнатній температурі до n-типу за вищих температур. Пасивні плівки на поверхні сталей є напівпровідниками. Їх напівпровідникові властивості можна визначити за співвідношенням Мотта Шотки. Зовнішній шар пасивної плівки є напівпровідником р-типу, а внутрішній n-типу [203]. У праці [204] встановили кореляцію між пітинготривкістю корозійнотривкої сталі в хлоридовмісному середовищі та напівпровідниковими властивостями

ми пасивної плівки на її поверхні. Виявлено [204], що корозійнотривкі сталі, які мають пасивні плівки з тіснішим донорським зв'язком, більше схильні до пітингування у хлоридовмісних середовищах. При цьому характеристики пасивних плівок визначають потенціалом пітингування сталей, який залежить від температури, рН, концентрації хлоридів тощо [205].

Пасивні плівки часто піддаються руйнуванню внаслідок дії хлоридів, що в складі розчинів. У пітингах або в щілинах на поверхні корозійнотривких сталей або сплавів утворюються агресивні продукти корозії, які внаслідок гідролізу катіонів металу збагачуються іонами H^+ . Крім того, пітинги накопичують хлориди через дифузію хлорид-іонів крізь отвори в пасивних плівках над пітингами. Іони хлору і водню пришвидшують підростання пітингів та корозійних виразок [206, 207]. Автори праці [207] повідомляють, що темпи підростання пітингів можна знизити, якщо позбутися продуктів корозії з пітингів. Це пояснюють зниженням концентрації хлоридів і H^+ у пітингах і порівнюють з механізмом зменшення концентрації H^+ катіонами аміаку в сталях, легованих N [208]. У працях [209–217] досліджували вплив кавітації на корозійні властивості заліза, міді, цинку та корозійнотривких сталей. Внаслідок сильної кавітації може зруйнуватися пасивна плівка і активуватися реакції корозії сталей [206–209].

Водночас недостатньо вивчено вплив температури на склад і структуру пасивних плівок. У праці [218] вважають, що хемосорбція хлорид-іонів на поверхні корозійнотривких сталей і сплавів зростає з підвищенням температури хлоридовмісного розчину. Це є причиною зсування потенціалу пітингування до від'ємніших значень і пояснює, чому потенціал пітингування при температурі розчину, що нижча, ніж критична температура пітингування, знаходиться нижче транспасивної області. Взагалі пітингова корозія корозійнотривкої сталі залежить від рН середовища, концентрації хлоридів і інших аніонів у розчині [219]. Вона відбувається лише тоді, коли концентрація хлоридів у розчині досягне критичного значення [220].

Концентрація хлоридів у хлоридовмісному розчині комплексно впливає на пітинготривкість корозійнотривких сталей і сплавів. Зокрема, зі зменшенням вмісту хлоридів від 1 до 0,1 М потенціал пітингування сталі зсувається в додатніший бік від 228 до 390 мВ, а її КТП зростає від 70 до 80°C. Дослідження [182, 221–223] виявили, що при

постійній температурі потенціал пітингування (E_{pit}) є пропорційним до логарифма концентрації хлоридів у розчині:

$$E_{\text{pit}} = A + B \lg [C_{\text{Cl}^-}];$$

де: A і B – коефіцієнти, що залежать від температури хлоридовмісного розчину;

C_{Cl^-} – концентрація хлоридів.

Варто відзначити, що ΔE -критерій, який визначають за різницею потенціалів пітингування E_{pit} та вільної корозії E_{cor} , знижується з підвищенням температури розчину та вмісту хлоридів [224]. При цьому зі зростанням температури хлоридовмісного розчину від 70 до 80°C потенціал E_{cor} сплаву 1,5Co–Cr–Fe–1,5Ni–0,5Ti–0,1Mo зсувається у додатніший бік.

Встановлено [221], що тривкість корозійнотривких сталей і сплавів до пітингування залежить від вмісту в хлоридовмісному розчині як хлорид-, так і сульфат-іонів, які мають однакову рухливість, і тому можуть конкурувати між собою за адсорбцію на пасивну поверхню сплаву. Крім того, автори праці [225] встановили, що відносна розчинність катіонів металу в пітингах знижується зі збільшенням співвідношення SO_4^{2-} до Cl^- . Водночас за таких умов зростають потенціал E_{pit} та КТП сплаву.

Додавання сульфат-іонів до хлоридовмісного розчину позитивно впливає як на потенціал пітингування сплаву 1,5Co–Cr–Fe–1,5Ni–0,5Ti–0,1Mo, так і на його КТП, якщо співвідношення концентрації сульфат – до хлорид-іонів більше 0,5. Різниця між потенціалами E_{pit} і E_{cor} також зростає зі збільшенням концентрації сульфат-іонів у хлоридовмісному розчині. Це є ознакою зростання опору сплаву 1,5Co–Cr–Fe–1,5Ni–0,5Ti–0,1Mo до пітингування. Таким чином, сульфат-іони в хлоридовмісному розчині є інгібіторами пітингової корозії.

Відомо [225–230], що вплив коливання струму під час електрохімічних випробувань сталей і сплавів на пітинготривкість у хлоридовмісних середовищах зумовлений зародженням, підростанням і репасивацією метастабільних пітингів на їх поверхні. Автори [225–230] досліджували метастабільні пітинги, щоб зрозуміти механізми локальної корозії корозійнотривких сталей. Між метастабільним і стабільним пітингуванням сталей і сплавів є тісний зв'язок. Тому, знаючи механізми локальної корозії, можна прогнозувати її на початкових стадіях.

У праці [231] методом локальної спектроскопії електрохімічного імпедансу вивчено пітингову корозію корозійнотривкої сталі (13% Cr). Зразки досліджували в розчині NaCl та будували мапу розподілу локального електрохімічного імпедансу. Це дало можливість виявити пітинги на початковій стадії. За результатами випробувань також запропоновано стадійний механізм розчинення пітингів.

Автори праці [232] вважають, що підростання метастабільних пітингів на поверхні аморфного нікелевого сплаву відбувається в дві стадії, яким відповідає вища (кришки на метастабільному пітингу ще немає) та нижча (кришка є) швидкості дифузії. Під час руйнування кришки відбувається швидка репасивація пітингів. Різні стадії їх розвитку досліджували в праці [233]. Розробили рівняння електрохімічного імпедансу (Z) електродів із відкритими та закритими пітингами, вважаючи, що в першому випадку Z має відповідати шерхатій поверхні, а в другому – пористому електроду. Перевіряли це припущення на електродах зі сталі 430, отримуючи під час анодної поляризації в розчині $0,1\text{N H}_2\text{SO}_4 + 0,6\text{M NaCl}$ (A) відкриті, а в розчині – $0,5\text{M NaCl}$ (B) закриті пітинги. Виявлено, що в розчині (A) кількість та розміри пітингів зростають у часі, а імпеданс знижується, але форма високочастотної частини годографа імпедансу не змінюється. При цьому зміну констант у рівнянні для Z пояснюють зростанням поверхні в пітингах. У розчині (B) кількість та розміри пітингів у часі не змінюються, а в області високих частот точки для різного часу утворюють різні криві годографа імпедансу. При цьому форма кривих відповідає наявності сталого фазового кута, який не можна пояснити дифузійними ефектами. Однак деякі автори вважають, що метастабільні пітинги підростають під дифузійним контролем [225, 227, 234].

Потенціокінетичні дослідження сталі AISI 316L у морській воді та стохастичний аналіз результатів дали можливість виявити швидший процес зародження пітингів, який контролює інтенсивність їх підростання до визначеного потенціалу корозії та має зв'язок із накопиченням Cr у внутрішньому шарі пасивної плівки [235].

Внаслідок пришвидшення розчинення металу зі збільшенням у хлоридовмісному розчині вмісту хлоридів зростають розміри пітингів. За даними праці [236] це зумовлено тим, що чим більша концентрація хлоридів у хлоридовмісному розчині, то більш відкриті пітинги, тому що хлорид-іони руйнують залишки оксидної плівки над

ними. Мікрофотографії пітингів, які зроблено на електронному мікроскопі після потенціодинамічної поляризації корозійнотривкого сплаву в розчині 1M NaCl з додатком 0,5 і 0,75M Na₂SO₄, виявили, що діаметр пітингів суттєво зростає з підвищенням у хлоридовмісному розчині концентрації SO₄²⁻. Вважають [236], що SO₄²⁻ – іони «гальмують» адсорбцію хлорид-іонів на поверхні сплаву, а отже, знижують кількість пітингів. Через це «активні» пітинги підрастають у розмірах.

Розенфельд І. Л. встановив [1], що зі збільшенням у хлоридовмісному розчині вмісту хлорид-іонів на поверхні корозійнотривких сталей зменшується кількість пітингів. Таку тенденцію він пов'язує з адсорбційними явищами. Про це свідчать такі факти:

- процес активації пітингової корозії корозійнотривких сталей і сплавів суттєво залежить від потенціалу електрода, а отже, мова іде про поверхневі явища;

- відсутній прямий зв'язок між здатністю різних аніонів «гальмувати» пітингову корозію та їх окиснювальними властивостями.

Багато аніонів, наприклад NO₃⁻, мають низьку окиснювальну здатність, але більше «гальмують» пітингову корозію, ніж аніони, що з високою окиснювальною здатністю SO₄²⁻; ClO₃⁻. Розенфельд І. Л. робить висновок [1], що суть не у здатності цих аніонів заліковувати ділянки оксидної плівки, що зруйновані хлорид-іонами, а в здатності до пріоритетної адсорбції, яка сприяє витісненню хлорид-іонів із поверхні корозійнотривких сталей і сплавів.

Сталі AISI 304L і AISI 316L мають високу корозійну тривкість у багатьох агресивних середовищах внаслідок утворення на їх поверхні оксидно-гідроксидних сполук хрому. Сульфат-, хромат-, бікарбонат- і фосфат-іони знижують ризики їх пітингування у хлоридовмісних середовищах. «Гальмування» пітингування пов'язують із конкурентною адсорбцією цих аніонів із хлорид-іонами [237–242]. Опір оксидних плівок пітинговій корозії знижується зі збільшенням у розчині концентрації хлорид- або бромид-іонів. Крім того, додаток невисокої концентрації хлорид чи бромид іонів (0,1 М) і бромид-іонів (0,1) до розчину 0,5 М Na₂CO₃ сприяє суттєвому зсуванню потенціалу E_{pit} сталі AISI 304L у додатніший бік. Аналогічну тенденцію спостережено для сталі AISI 316L після додавання до цього розчину невеликої концентрації (0,1; 0,3; 0,5 М) хлорид-іонів і (0,1 М) бромид-іонів. Конкурентна адсорбція CO₃²⁻ з Cl⁻ або Br⁻ «гальмує» пітингову корозію [243, 244].

Варто зазначити, що тривкість сталей AISI 304L і AISI 316L до пітингової корозії зростає зі збільшенням рН розчину. Початок пітингової корозії пов'язують із конкурентною адсорбцією аніонів Cl^- або Br^- на поверхні пасивних плівок і витисканням OH^- і H_2O – діполів при потенціалі E_{pit} [245]. По-друге вони є ініціаторами початку пітингування корозійнотривких сталей внаслідок їх проникнення під дією сильного електричного поля до основного металу [226]. Додаток Na_2CO_3 до 0,1 NaBr сприяє тому, що потенціал E_{pit} сталей AISI 304L і AISI 316L зсувається у додатніший бік. При цьому Na_2CO_3 миттєво інгібує пітинги. Це зумовлено пріоритетною адсорбцією CO_3^{2-} щодо Br^- на поверхні оксидних плівок сталей [244]. Інгібувальний ефект Na_2CO_3 на їх поверхні у розчині NaBr зумовлено утворенням плівки $[\text{Fe}, \text{Cr}] \text{CO}_3$. Доказом присутності $[\text{Fe}, \text{Cr}] \text{CO}_3$ в оксидній плівці є результати аналізу XPS [245].

У праці [246] досліджували вплив іонів SO_4^{2-} на морфологію стабільних пітингів, які формуються на поверхні сталі AISI 304 під час поляризації в розчині NaCl за кімнатної температури. Встановлено, що залишки оксидної плівки над пітингами після додавання до хлоридовмісного розчину сульфат-іонів мають пористу структуру.

Оклюдія пітингами, що утворюються на поверхні сталі AISI 904L, сульфат-іонів сприяє їх стабілізації і знижує КТП сталі [247]. Однак щодо сплаву Co_{1,5}-CrFe-Ni_{1,5}-Ti_{0,5}-Mo_{0,1}, то додаток до хлоридовмісного розчину сульфат-іонів є інгібітором пітингової корозії, ефективність якого можна порівняти з позитивним впливом легування сталі Mo, який збільшує потенціал їх пітингування та КТП.

Визначення КТП корозійнотривких сталей AISI 304, AISI 321, 12X18H10T, 08X18H10 та сплаву 06ХН28МДТ [35] за критичним розміром пітингів [28] на їх поверхні у хлоридовмісних розчинах, які є моделлю оборотних вод, виявило тісну кореляцію з практичними результатами. Найвірогідніше, це зумовлено тим, що «активні» пітинги на поверхні цих сталей та сплаву утворюються лише тоді, коли температура хлоридовмісного середовища впродовж деякого інкубаційного періоду вища за максимальну, тобто критичну температуру їх репасивації.

1.4. Вплив пластичної деформації конструкційних матеріалів на їх корозійну тривкість

Пітинги на поверхні корозійнотривкої сталі в конкретних умовах є вогнищем зародження тріщин за статичних [248–251] та циклічних навантажень [252]. Потенціал пітингування сталі визначає тривкість пасивних плівок та їх поведінку щодо корозійного розтріскування. Виявлено [250, 253–255], що тріщини при корозійних розтріскуванні та втомі на корозійнотривких сталях у хлоридовмісних середовищах пов'язані з їх пітинготривкістю. Вважають [256], що утворення і рух дислокацій є причиною пластичної деформації. Вона у корозійнотривких сталях аустенітного класу сприяє утворенню дефектів на їх поверхні та перетворенню аустеніту на мартенсит деформації. Через це в них виникають напруження, які впливають на пітинготривкість у хлоридовмісних середовищах.

Деформація також сприяє утворенню α' – мартенситу, що спонукає ріст магнетної сприйнятливості аустенітних сталей. Цю характеристику аустеніту використовують для визначення малої кількості мартенситу деформації або δ -фериту, який може бути присутнім у структурі після термообробки [257–260]. Для вимірювання величини магнетної сприйнятливості корозійнотривких сталей застосовують велику кількість методів [261–268], але метод Фарадея, який використовували у праці [269], найперспективніший.

Багато праць [257, 270–281] присвячені встановленню впливу δ -фериту і мартенситу деформації на корозійну поведінку аустенітних хромонікелевих сталей, оскільки при виробництві обладнання деталі та вузли піддаються пластичній деформації. Але вони не систематизовані та присвячені різним видам локальної корозії. Зокрема, за даними роботи [270] корозійна тривкість сталі AISI 316Ti знижується після піскоструменевої обробки її поверхні через появу мартенситу деформації, а мартенсит деформації, який утворився після обробки холодом сталі AISI 304, знижує її опірність локальній корозії в кислому корозивному середовищі [271]. В праці [272] зафіксована суттєва втрата маси зразків зі сталей AISI 301LN і AISI 316L в хлоридовмісному середовищі зі збільшенням ступеня їх пластичної деформації. Відомо [273], що мартенсит деформації після розтягу зразків зі сталі 1X18H9T сприяє її міжкристалічній корозії, яка переходить в автока-

талічну стадію в розчинах кислот. Водночас ця сталь не піддається корозійному розтріскуванню в хлоридовмісному середовищі, якщо після деформації зразків він не утворюється [273]. У праці [275] відзначають, що корозійнотривкі сталі AISI 301LN і AISI 316L схильні до пітингової корозії в хлоридовмісних середовищах після деформації зразків розтягуванням (5...46%) і появи мартенситу деформації. Зокрема виявлено [282], що опір корозійному розтріскуванню сталі AISI 301LN суттєво знижується в розчинах хлориду заліза (III) при збільшенні мартенситу деформації до ~32% внаслідок пластичної деформації зразків. Проте такий ступінь деформації зразків зі сталі AISI 316 сприяє утворенню близько 2 % мартенситу деформації, який не змінює її опір корозійному розтріскуванню. Взагалі слід відзначити, що більшість дослідників вважають [276, 283, 284], що можна встановити зв'язок між опором корозійнотривких сталей локальним видам корозії з певною кількістю мартенситу деформації, але деякі з них [285] переконані в іншому, пов'язуючи це із великою кількістю чинників, які впливають на локальну корозію. Обидві версії можуть мати місце, тому дослідження корозійнотривких сталей щодо їх опору локальним видам корозії після деформації зразків необхідно проводити в середовищах з параметрами близькими до умов експлуатації обладнання, враховуючи їх хімічний склад та складові структури з наступною обробкою отриманих результатів, застосовуючи нейромережові математичні моделі [286, 287]. Такий підхід дає можливість встановити значущість впливу кожного параметра сталі і середовища на її опір локальній корозії.

У праці [288] досліджено вплив концентрації напружень і вмісту хлоридів на пітинготривкість сталі аустенітного класу типу 304 методом потенціостатичної і потенціодинамічної поляризації. Зразки деформували від 0 до 30%. Тривкість пасивних плівок на поверхні сталі оцінювали за потенціалом пітингування. При цьому, що позитивніше значення потенціалу пітингування сталі, то стабільніші пасивні плівки. Встановлено [288], що потенціал пітингування сталі 304 стрімко зсувається у додатніший бік зі зниженням у розчині вмісту хлоридів та ступеня деформації зразків від 30 до 0%. До того ж виявлено, що кожному напруженому стану зразків із деформацією 0; 10 і 30% відповідає критичне значення концентрації хлоридів 463, 121 і 98 мг/л, відповідно.

Корозійнотривкі сталі аустенітного класу чутливі до мартенситного перетворення внаслідок холодної обробки при кімнатній температурі [289]. Пластична деформація також може стати причиною руйнування включень на межах з матрицею [290–293]. У цих місцях утворюється щілина, де в хлоридовмісних середовищах може зароджуватися вогнище локальної корозії. Проте цей процес має стохастичний характер, тому ці ділянки на поверхні сталі не обов'язково будуть місцями локальної корозії. У хлоридовмісному середовищі кількість метастабільних пітингів на поверхні корозійнотривкої сталі зростає зі збільшенням ступеня її деформації [294]. Однак на початковій стадії корозії сталей AISI 304 і AISI 430 в хлоридовмісних розчинах виявлено, що максимальній кількості метастабільних пітингів відповідає 10%-а деформація зразків. При 20%-ій кількості метастабільних пітингів на поверхні цих сталей знижується [256].

Така тенденція не відповідає теорії, що мартенсит деформації є основним чинником, який визначає чутливість аустенітних сталей до пітингової корозії у хлоридовмісних середовищах. Механоелектрохімічний підхід, який ґрунтується на теорії дислокацій, пояснює таку невідповідність. Адже при деформації 20% зразків після холодного вальцювання в околі включень зростає густина дислокацій. Через це кількість метастабільних пітингів зменшується, а стабільні пітинги підростають [256]. Такі висновки узгоджуються з даними праці [232]. Встановлено, що локалізація механохімічної активності в окремих мікроб'ємах металу відбувається зі збільшенням ступеня його деформації. Це пов'язують зі зменшенням кількості пітингів при $E > 8\%$ і зростанням інтенсивності розчинення металу в пітингах. Багатофакторність механізмів впливу пластичної деформації сталей на їх пітинготривкість у хлоридовмісних середовищах підтверджено в праці [295]. Адже встановлено, що дробоструменева обробка сприяє зміщенню стаціонарних потенціалів і потенціалів пітингоутворення сталей у від'ємніший бік. Значення потенціалів репасивації практично не змінюються. Через це спостерігається незначне зменшення ΔE_{pit} і збільшення ΔE_{rp} . Обкатування зразків роликками практично не змінює стаціонарний потенціал, потенціал репасивації, густину корозійного струму і дещо збільшує потенціал пітингоутворення [295]. Слід відзначити, що всі дослідження пітинготривкості корозійнотривких сталей і сплавів залежно від ступеня їх пластичної деформації

виконували у хлоридовмісних середовищах із високим вмістом хлоридів. Такі середовища в умовах експлуатації емнісного і теплообмінного обладнання зустрічаються не часто, тому результати цих досліджень можна застосовувати лише для якісної оцінки процесів пітингування деформованих сталей і сплавів.

У деяких працях [212] зустрічаються узагальнення про вплив пластичної деформації сталей на їх пітинготривкість, які не можна застосувати ані для практичних цілей, ані для теоретичного тлумачення процесів корозії. Наприклад [212]: «Пластична деформація збільшує кількість дефектів кристалічної ґратки металів, сприяючи збільшенню схильності сталі до утворення пітингів». Процеси пітингоутворення сталей, що пасивуються, мають складний стохастичний характер, тому, щоб робити такі узагальнюючі висновки, потрібно, щонайменше, вказати конструкційний матеріал, ступінь його деформації, умови і методикку випробувань та критерії оцінки пітинготривкості. Адже у деяких дослідженнях аустенітних і феритних сталей з різним ступенем деформації навіть виявлено позитивний їх вплив на пітинготривкість у хлоридовмісних розчинах. Зокрема, за даними праці [296] попередня деформація феритної антибактеріальної корозійнотривкої сталі на 10...20% збільшує її пітинготривкість у розчині 3,5% NaCl. Це пов'язують із «гальмуванням» сегрегації Si до поверхні сталі внаслідок її деформації.

За результатами гравіметричних і металографічних випробувань визначали [33] вплив деформації зразків на пітинготривкість. Встановлено, що на недеформованих зразках, вирізаних із западин теплопередавальних пластин теплообмінника, показник корозії K1 зростає від 19 до 27 г/(м²·год) зі збільшенням коефіцієнта участі неметалевих включень у пітингуванні сталі K2 від 0,72 до 0,82. Аналогічно на зразках, zdeформованих на 16,7% (гофри теплопередавальної пластини). Таким чином, деформація від штампування пластин не впливає на корозійні втрати зразків у хлоридовмісних середовищах.

Зокрема, практика експлуатації теплообмінників в оборотних водах показує, що пластичну деформацію пластин після штампування не варто враховувати, визначаючи критерії пітинготривкості корозійнотривких сталей аустенітного класу 08X18H10, AISI 304, 12X18H10T, AISI 321 і сплаву 06XH28MДТ, тому що цей вплив несуттєвий і враховується в емпіричних коефіцієнтах [33].

Слід зауважити, що пластичну деформацію застосовують у технологічних процесах виробництва ємнісної апаратури, щоб релаксувати залишкові напруження у біляшовній зоні зварних з'єднань [297]. Зокрема, ВАТ завод «Павлоградхіммаш» для НПК «Галичина» зробив сепаратори для відокремлення рециркулювального воденьвмісного газу від продукту гідроочищення. Зазвичай обладнання, що працює у цих умовах, після зварювання піддають термічній обробці для зниження залишкових напружень у біляшовній зоні зварних з'єднань. Адже ці ділянки є осередком ножової корозії або корозійного розтріскування. Однак після відпалу на внутрішній поверхні обладнання також релаксуються стискувальні напруження, які запобігають корозійному розтріскуванню. Заміною термообробки на гідрообробку обладнання після його зварювання усунули цей недолік та суттєво знизили вартість процесу [297].

ЗАКОНОМІРНОСТІ І МЕХАНІЗМИ ПІТИНГУВАННЯ СТАЛІ AISI 304 У МОДЕЛЬНИХ ОБОРОТНИХ ВОДАХ

2.1. Нові підходи до дослідження пітинготривкості сталей у хлоридовмісних середовищах

При експлуатації теплообмінників часто використовують оборотні води для охолодження технологічних продуктів. Вони вважаються низько мінералізованими з невисокою електропровідністю. При цьому для визначення пітинготривкості сталей і сплавів часто застосовують електрохімічні методи, використовуючи хлоридовмісні розчини з високою електропровідністю. Тому пітинготривкість конструкційних матеріалів визначають хімічними методами, використовуючи модельні хлоридовмісні розчини з рН і концентрацією хлоридів у них наближеними до умов експлуатації обладнання. Оцінка пітинготривкості сталей і сплавів за критичними температурами пітингування відноситься до цього методу і знайшла широке застосування серед науковців та промисловців. Недоліком цього методу донедавна була недосконала методика ідентифікації метастабільних і стабільних пітингів за геометричною ознакою, що знижувало його точність. Запропонована у цьому розділі монографії методика ідентифікації пітингів має фізичну суть і ґрунтується на встановлених особливостях селективного розчинення металів із них, що суттєво підвищує точність ідентифікації метастабільних і стабільних пітингів та визначення критичних температур пітингування сталей і сплавів. Крім того, визначення корозійних втрат основних металів із пітингів (ΔCr , ΔFe , ΔNi), застосовуючи встановлені залежності між ними та хімічним складом і складовими структури сталі AISI 304, та коефіцієнтів участі оксидів у її пітингуванні [35, 45] дає можливість розраховувати швидкість підростання стабільних пітингів на її поверхні під час експлуатації теплообмінників із застосуванням оборотних вод. Це дає можливість ефективніше експлуатувати теплообмінне обладнання, оскільки можна встановити час до перфорації теплообмінних елементів у разі пітингової корозії та провести заходи щодо її зупинки.

Разом з тим, застосування сучасних методик математичної обробки масиву інформації [298–300], дало можливість встановити залежності між критичними температурами пітингування сталей AISI 304, 08X18H10, корозійними втратами (ΔCr , ΔFe , ΔNi) у пітингах на їх поверхні та їх хімічним складом і складовими структури в модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 350...600 мг/л. Розроблені математичні моделі і сучасні уявлення про пітингову корозію сталей і сплавів дали можливість встановити механізми пітингування сталі AISI 304 в оборотних хлоридовмісних водах.

Для визначення вмісту Fe, Cr та Ni у модельних оборотних водах використовували фотоелектроколориметр КФК-3. Досліджували розчини після 240 год випробувань на пітингову корозію. Вміст Ni визначали за методикою, яка ґрунтується на взаємодії його іонів з диметилглюоксином у слабоаміачному середовищі за присутності бромиду, використовуючи оптичну довжину хвиль $\lambda=440$ нм [301]. Для встановлення кількості Fe застосовували 1,10-фенантролін та $\lambda=510$ нм [302], а Cr – дифенілкарбазид та $\lambda=540$ нм [303].

2.2. Закономірності селективного розчинення сталі AISI 304 у метастабільних і стабільних пітингах

Дослідження особливостей селективного розчинення металів у пітингах на поверхні сталі AISI 304 проводили в модельних хлоридовмісних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 300 і 600 мг/л. Такі параметри оборотних вод найчастіше зустрічаються на виробництвах або утворюються під осадам чи накипом з них на теплопередавальних елементах обладнання.

За результатами корозійних випробувань сталі у модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 300 мг/л між корозійними втратами Fe із пітингів та рН розчинів виявлено параболічну залежність (рис. 2.1).

Найбільші ΔFe встановлено в хлоридовмісних розчинах з рН 8; 4 (рис. 2.1 а). При цьому ΔFe із пітингів сталі у розчині з рН 8 у 2,8 рази більші, ніж з рН 4. У хлоридовмісних розчинах з рН 5; 6; 7 її ΔFe найменші. Слід відзначити, що у розчині з рН 4 виявлено найбільші коливання ΔFe із пітингів між плавками сталі (табл. 2.1). Зокрема, у розчині з рН 4 коливання між найбільшим і найменшим значеннями показника становить 6,2 рази.

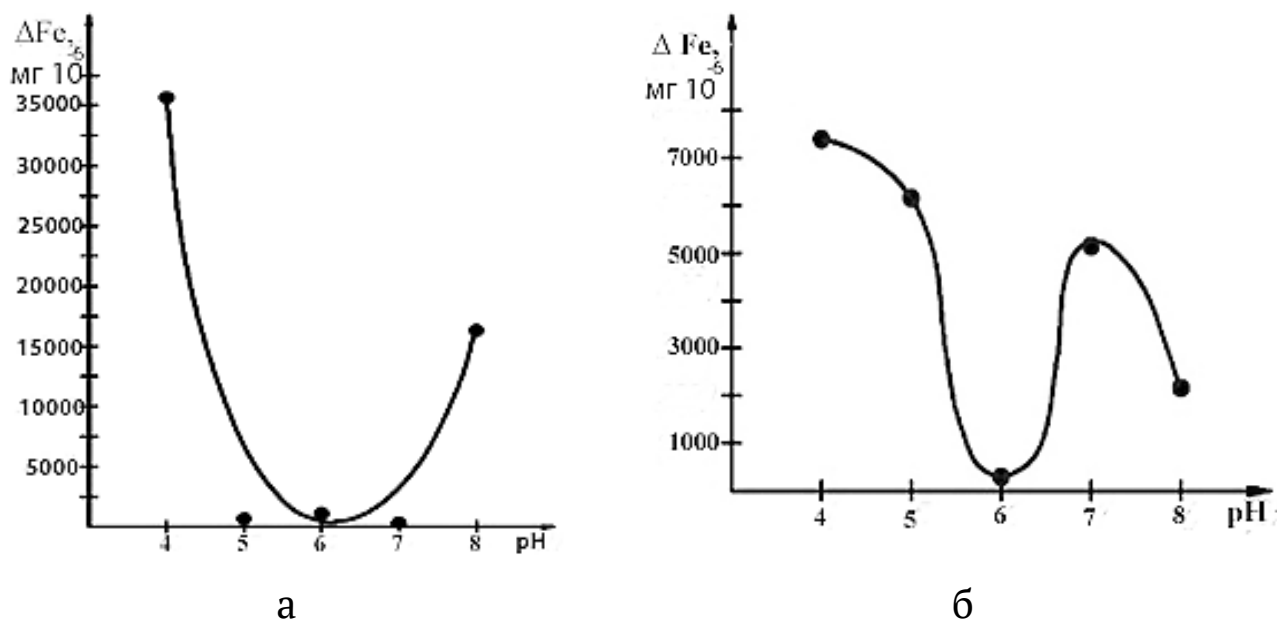


Рис. 2.1. Середнє значення корозійних втрат ΔFe зі сталі AISI 304 залежно від рН модельної оборотної води з концентрацією хлоридів: а – 300 мг/л; б – 600 мг/л.

Проте у хлоридовмісних розчинах з рН 5-8 коливання між максимальними і мінімальними значеннями ΔFe із пітингів, відповідно, становлять 1,08; 1,16; 1,35 і 1,05 рази (табл. 2.1). Таким чином, максимальне коливання ΔFe із пітингів між плавками сталі виявлено в модельній оборотній воді з рН 4, а мінімальне – з рН 8. Найвірогідніше, це зумовлено впливом іонів H^+ і OH^- та δ -фериту, що містить сталь.

Адже виявлено (табл. 2.1), що у модельній оборотній воді з рН 4 і концентрацією хлоридів 300 мг/л ΔFe із пітингів зростають від $18776 \cdot 10^{-6}$ (плавка № 1) до $63335 \cdot 10^{-6}$ мг (плавка № 5) зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту від 0,05 (плавка № 1) до 0,168 об.% (плавка № 5) (див. табл. 3.4).

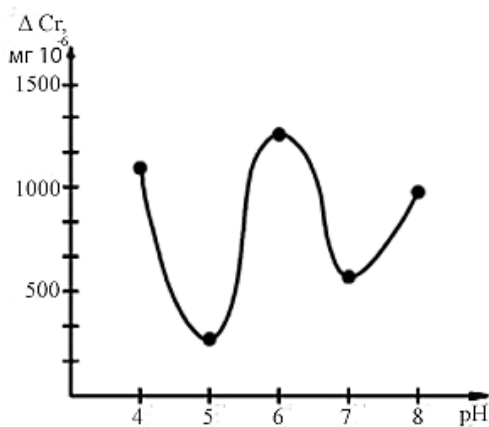
Аналогічну тенденцію також виявлено в модельній оборотній воді з рН 8 і концентрацією хлоридів 300 мг/л, але вплив δ -фериту в сталі на зростання ΔFe із пітингів зі збільшенням його об'єму є меншим. Проте в модельних оборотних водах із рН 5-7 і концентрацією хлоридів 300 мг/л між ΔFe сталі та об'ємом оксидів титану і δ -фериту не виявлено будь-якої кореляції.

Таблиця 2.1

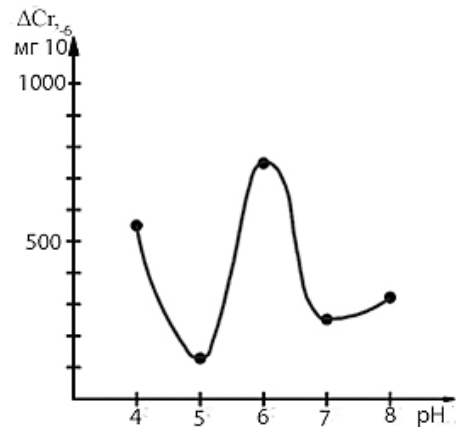
Корозійні втрати ΔCr , ΔNi , ΔFe сталі AISI 304 із пітингів після витримки в хлоридовмісних розчинах з концентрацією хлоридів 300 мг/л упродовж 240 год. при 70 °С

рН розчину	Хімічний елемент	Плавка, №				
		1	2	3	4	5
		Корозійні втрати, мг · 10 ⁻⁶				
4	Fe	18776	26847	35591	34414	63335
	Cr	1421	1421	692	588	1109
	Ni	1620	628	1620	1905	1337
5	Fe	296	278	273	282	275
	Cr	275	275	200	200	379
	Ni	1479	1763	2330	1479	1400
6	Fe	400	387	284	428	447
	Cr	576	796	900	692	3192
	Ni	1169	1188	1169	1279	2530
7	Fe	107	121	127	121	94
	Cr	300	275	588	1213	275
	Ni	1000	1384	1575	1193	5774
8	Fe	15941	16436	15941	16436	16696
	Cr	362	588	206	597	3176
	Ni	2046	2410	1337	1905	1718

Встановили (рис. 2.2 а), що в модельних оборотних водах з рН 4; 6; 8 і концентрацією хлоридів 300 мг/л ΔCr із пітингів максимальні, а з рН 5; 7 – мінімальні.



а



б

Рис. 2.2. Середнє значення корозійних втрат ΔCr зі сталі AISI 304 залежно від рН модельної оборотної води з концентрацією хлоридів: а – 300 мг/л; б – 600 мг/л.

До того ж слід зазначити, що найбільші коливання значень ΔCr із пітингів виявлено у модельній оборотній воді з рН 8 і концентрацією хлоридів 300 мг/л, тому що ΔCr сталі AISI 304 із пітингів зростають від $206 \cdot 10^{-6}$ (плавка № 3) до $3176 \cdot 10^{-6}$ мг (плавка № 5) (табл. 2.1). Найвірогідніше, це зумовлено впливом іонів OH^- та включень δ -фериту, тому що за даними (табл. 3.4; 2.1) ΔCr із пітингів зростають зі збільшенням у сталі об'єму δ -фериту від 0,034 (плавка № 3) до 0,168 об. % (плавка № 5). У модельних оборотних водах з рН 4-7 і концентрацією хлоридів 300 мг/л коливання між мінімальними і максимальними значеннями ΔCr сталі із пітингів, відповідно, становлять 2,4; 1,9; 5,5 і 4,4 рази. При цьому кореляції між ΔCr із пітингів та об'ємом δ -фериту і оксидів титану тут не виявлено. Найвірогідніше, у цих модельних оборотних водах ΔCr сталі AISI 304 із пітингів залежать від зміни її хімічного складу в межах стандарту.

За результатами аналізу даних (рис. 2.3 а) ΔNi сталі із пітингів за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням рН модельних оборотних вод від 4 до 8.

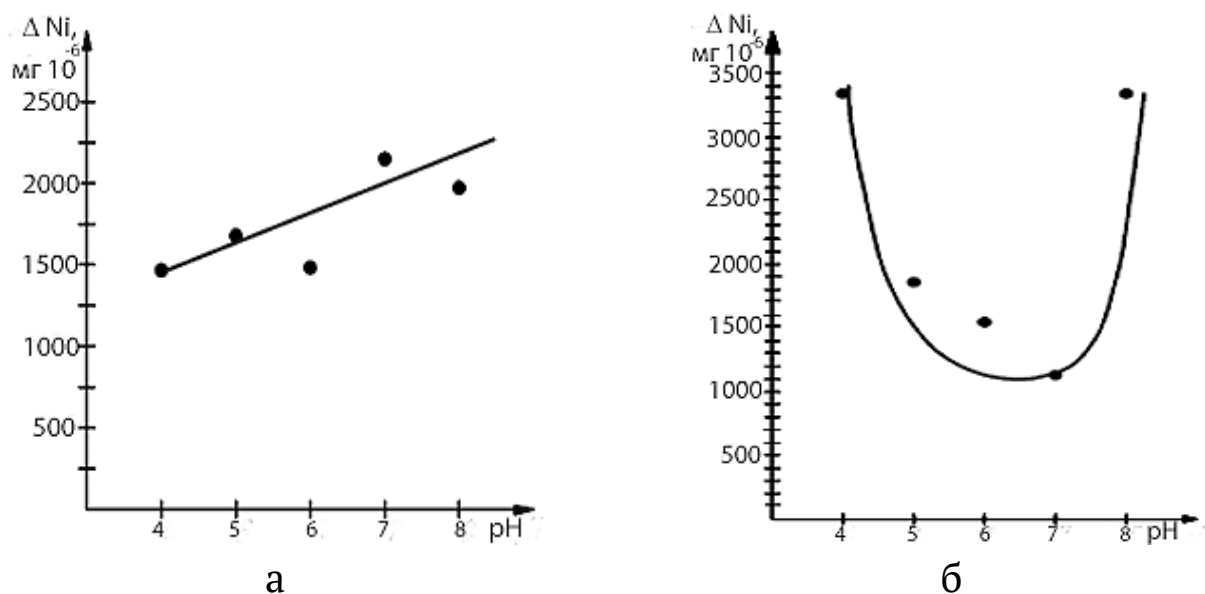


Рис. 2.3. Середнє значення корозійних втрат ΔNi зі сталі AISI 304 залежно від рН модельної оборотної води з концентрацією хлоридів: а – 300 мг/л; б – 600 мг/л.

Разом з тим, найбільші коливання між максимальним і мінімальним значеннями ΔNi сталі AISI 304 із пітингів виявлено в модельній оборотній воді з рН 7 і концентрацією хлоридів 300 мг/л

(табл. 2.1). Проте в модельних оборотних водах з рН 4-6; 8 і концентрацією хлоридів 300 мг/л коливання між максимальними і мінімальними значеннями ΔNi сталі AISI 304 із пітингів, відповідно, становлять 3,0; 1,7; 2,2 і 1,8 рази. Найвірогідніше, це зумовлено впливом рН середовища та хімічного складу сталі, тому що між ΔNi та об'ємом у ній δ -фериту і оксидів титану кореляції не виявлено.

Взагалі вплив хімічних елементів, розчинених у твердому розчині аустеніту сталі AISI 304, на ΔCr , ΔFe і ΔNi із пітингів має бути суттєвішим. Адже відомо [1, 2, 304–306], що корозійні процеси в пітингах на поверхні корозійнотривких сталей і сплавів відбуваються в активному стані, а решта їх поверхні розчиняється в пасивному стані. При цьому відомо [73, 75, 81, 82], що сплави Fe-Cr та Fe-Ni, які є основою корозійнотривких сталей, в активному стані розчиняються селективно. Тому для визначення інтенсивності ΔCr , ΔFe і ΔNi сталі із пітингів за формулою (1.12), застосовуючи дані (табл. 2.1, 1.1), розраховували коефіцієнти селективного розчинення Cr (Z_{Cr}) і Ni (Z_{Ni}) із пітингів у модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 300 мг/л (табл. 2.2).

Встановлено (табл. 2.2), що в модельних оборотних водах з рН 4; 8 і концентрацією хлоридів 300 мг/л коефіцієнти Z_{Cr} і Z_{Ni} , в основному, менші за одиницю. Це свідчить про те, що інтенсивність ΔFe із пітингів більша, ніж ΔCr і ΔNi . При цьому в цих модельних оборотних водах інтенсивність ΔCr із пітингів більша, ніж ΔNi , тому що коефіцієнти Z_{Cr} , в основному, менші, ніж Z_{Ni} . Тільки в модельній оборотній воді з рН 4 (плавки № 2; 5) та рН 8 (плавка № 1) вони однакові, що свідчить про однакову інтенсивність ΔCr і ΔNi із пітингів. Узагальнюючи вищенаведене, можна зазначити, що в модельних оборотних водах з рН 4; 8 і концентрацією хлоридів 300 мг/л ΔCr , ΔFe і ΔNi із пітингів зростають у такому ряду: ΔCr , ΔNi і ΔFe .

У модельних оборотних водах з рН 5-7 і концентрацією хлоридів 300 мг/л коефіцієнти Z_{Cr} і Z_{Ni} більші за одиницю (табл. 2.2). Це свідчить про те, що інтенсивність ΔFe із пітингів менша, ніж ΔCr і ΔNi . При цьому в цих модельних оборотних водах коефіцієнти Z_{Ni} на багато більші, ніж Z_{Cr} . Це свідчить про те, що ΔNi сталі із пітингів більші, ніж ΔCr . Отже, в модельних оборотних водах з рН 5-7 і концентрацією хлоридів 300 мг/л ΔCr , ΔFe і ΔNi сталі AISI 304 із пітингів зростають у такому ряду: ΔFe , ΔCr , ΔNi .

Таблиця 2.2

**Коефіцієнти селективного розчинення Cr і Ni сталі AISI 304 із
пітингів у модельних оборотних водах з концентрацією
хлоридів 300 мг/л**

рН	Плавка, №									
	1		2		3		4		5	
	Z _{Cr}	Z _{Ni}	Z _{Cr}	Z _{Ni}	Z _{Cr}	Z _{Ni}	Z _{Cr}	Z _{Ni}	Z _{Cr}	Z _{Ni}
4	0,3	0,6	0,2	0,2	0,1	0,4	0,1	0,5	0,1	0,1
5	3,7	38,0	3,9	55,9	2,9	75,3	2,8	46,2	5,4	44,3
6	5,7	22,2	8,0	27,0	9,2	26,9	6,3	26,3	28,1	49,2
7	11,1	71,1	8,8	100,8	18,1	109,4	39,0	86,8	11,5	53,4
8	0,1	0,1	0,1	1,3	0,05	0,7	0,1	1,0	0,7	0,9

Крім того, в модельних оборотних водах з рН 4; 8 і концентрацією хлоридів 300 мг/л сталь пітингує з утворенням стабільних пітингів, а з рН 5-7 – метастабільних.

Середнє значення ΔFe сталі із пітингів інтенсивно знижується зі збільшенням рН модельних оборотних вод від 4 до 6 (рис. 2.1 б). Проте з подальшим його підвищенням до 7 зростає до $7500 \cdot 10^{-6}$ мг та знижується до $2000 \cdot 10^{-6}$ мг з його збільшенням до 8. Найвірогідніше, це зумовлено тим, що рН середовища впливає на критичні потенціали сталі та кількість метастабільних і стабільних пітингів на її поверхні. Адже відомо [1, 35], що рН хлоридовмісного середовища суттєво впливає на кількість пітингів на поверхні корозійнотривких сталей і сплавів, а селективне анодне розчинення компонентів із сплавів на основі електровід'ємного елемента, що протікає за механізмом твердофазної дифузії, характеризується критичними потенціалами, при яких виявлено різку зміну їх корозійної тривкості [73, 77, 78].

У модельній оборотній воді з рН 4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л виявлено найбільші коливання між максимальним і мінімальним значеннями ΔFe сталі AISI 304 із пітингів, яке становить 6,2 рази. Найвірогідніше, це зумовлено впливом хімічного складу сталі на ΔFe із пітингів, тому що між цими втратами (табл. 2.3) та об'ємом у ній оксидів титану [35] (табл. 3.2) і δ -фериту (табл. 3.3) кореляції не виявлено.

У модельних оборотних водах з рН 5-8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л коливання між максимальними і мінімальними значеннями ΔFe із пітингів менші, ніж з рН 4 і, відповідно, становлять 1,1; 1,1; 3,7;

1,02 рази. Таким чином, у модельній оборотній воді з рН 8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔFe із пітингів залежать лише від критичного потенціалу сталі в пітингах [73, 77, 78] і не залежать від зміни її хімічного складу в межах стандарту і складових структури.

Таблиця 2.3

Корозійні втрати ΔCr , ΔNi , ΔFe сталі AISI 304 із пітингів після витримки в хлоридовмісних розчинах з концентрацією хлоридів 600 мг/л упродовж 240 год. при 70°C

рН розчину	Хімічний елемент	Плавка, №				
		1	2	3	4	5
		Корозійні втрати, мг · 10 ⁻⁶				
4	Fe	2633	6836	3778	7173	16253
	Cr	171	483	692	521	900
	Ni	5733	742	770	8875	770
5	Fe	6476	6363	6442	5707	5630
	Cr	244	107	46	122	65
	Ni	2188	171	166	3606	3202
6	Fe	268	242	252	252	252
	Cr	1109	275	138	2046	138
	Ni	2755	912	2188	912	912
7	Fe	2465	9191	4819	4315	4651
	Cr	379	95	95	95	588
	Ni	912	682	1196	1054	1763
8	Fe	2131	2152	2152	2114	2114
	Cr	275	275	275	330	412
	Ni	2444	5622	2006	3070	3708

Результати аналізу (рис. 2.2) свідчать, що в модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежності між ΔCr сталі із пітингів та рН середовища такі самі, як з рН 4-8 і 300 мг/л. При цьому (табл. 2.3) найбільші коливання між максимальним і мінімальним значеннями ΔCr спостерігається в модельній оборотній воді з рН 6 і концентрацією хлоридів 600 мг/л, яке становить 8,0 разів. У модельних оборотних водах з рН 4; 5; 7; 8 ці коливання менші і, відповідно, становлять 5,3; 5,3; 6,2 і 1,5 рази. Це зумовлено впливом хімічного складу сталі AISI 304, тому що між ΔCr (табл. 2.3) та об'ємом у ній оксидів титану (табл. 3.2) [35] і δ -фериту (табл. 3.3) кореляції не виявлено.

Встановлено (рис. 2.3 б), що в модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л середні значення ΔNi із пі-

тингів стрімко знижуються зі збільшенням рН середовища від 4 до 7, але далі ще інтенсивніше зростають зі збільшенням рН до 8. Це зумовлено впливом рН хлоридовмісного середовища на кількість пітингів. Адже відомо [1, 2, 35, 45], що рН хлоридовмісного середовища суттєво впливає на кількість пітингів на поверхні сталей і сплавів, а селективне розчинення компонентів на основі електровід'ємного елемента характеризується критичними потенціалами [73, 77, 78].

Отже (табл. 2.3), найбільше коливання між максимальним і мінімальним значеннями ΔNi із пітингів становить 21,7 рази в модельній оборотній воді з рН 5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л. Це зумовлено впливом δ -фериту і оксидів титану, тому що ΔNi із пітингів зростають від $166 \cdot 10^{-6}$ (плавка № 3) до $3606 \cdot 10^{-6}$ мг (плавка № 5) зі збільшенням у сталі об'єму δ -фериту від 0,034 (плавка № 3) до 0,078 об. % (плавка № 4) (табл. 3.3) і об'єму оксидів титану від 0,0161 (плавка № 3) до 0,0324 об. % (плавка № 4) (табл. 3.2) [35].

У модельній оборотній воді оборотній воді з рН 4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л коливання між максимальним і мінімальним значеннями ΔNi із пітингів також високе і становить 7,7 рази. Це зумовлено впливом оксидів титану і середнього діаметра зерна аустеніту, тому що ΔNi із пітингів знижуються від $8875 \cdot 10^{-6}$ (плавка № 4) до $742 \cdot 10^{-6}$ мг (плавка № 2) (табл. 2.3) зі збільшенням у сталі об'єму оксидів від 0,0175 (плавка № 2) до 0,0324 об. % (плавка № 4) (табл. 3.2) і середнього діаметра зерна аустеніту від 49 (плавка № 4) до 86 мкм (плавка № 2) (рис. 3.1) [35].

У модельних оборотних водах з рН 6-8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л коливання між максимальними і мінімальними значеннями ΔNi із пітингів менші, ніж у модельній оборотній воді з рН 4 і, відповідно, становлять 3,0; 2,6 і 2,8 рази (табл. 2.3). Це не пов'язано із впливом δ -фериту і оксидів титану, а зумовлено впливом С і N (табл. 2.3; 1.1).

Для визначення інтенсивності ΔCr , ΔNi і ΔFe із пітингів за формулою, згаданою раніше, застосовуючи дані (табл. 2.3; 1.1), розраховали коефіцієнти Z_{Cr} і Z_{Ni} із пітингів у модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л (табл. 2.4).

Встановили (табл. 2.4), що в модельних оборотних водах з рН 4; 5; 7; 8 коефіцієнти Z_{Cr} із пітингів менші за одиницю. Це свідчить про те, що корозійні втрати ΔFe із пітингів інтенсивніші, ніж Cr. До того ж

у цих модельних оборотних водах у більшості плавок сталі коефіцієнти Z_{Ni} більші за одиницю. Це свідчить про те, що інтенсивність ΔNi із пітингів більша, ніж ΔFe . Таким чином, можна зазначити, що в модельних оборотних водах з рН 4; 5; 7; 8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔCr , ΔNi і ΔFe із пітингів зростають у такому ряду: ΔCr , ΔNi , ΔFe або ΔCr , ΔFe , ΔNi .

Таблиця 2.4

Коефіцієнти селективного розчинення Cr і Ni сталі AISI 304 із пітингів у модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 600 мг/л

рН	Плавка, №									
	1		2		3		4		5	
	Z_{Cr}	Z_{Ni}	Z_{Cr}	Z_{Ni}	Z_{Cr}	Z_{Ni}	Z_{Cr}	Z_{Ni}	Z_{Cr}	Z_{Ni}
4	0,26	16,6	0,28	0,96	0,72	1,80	0,28	10,90	0,22	0,41
5	0,15	2,6	0,10	0,2	0,03	0,2	0,10	5,6	0,05	5,0
6	16,4	78,3	4,4	10,0	2,1	2,0	31,6	31,9	2,2	31,5
7	0,6	1,46	0,004	0,29	0,08	0,97	0,09	0,95	0,5	1,49
8	0,5	4,54	0,5	10,22	0,5	3,65	0,6	5,66	0,8	6,91

Встановлено, що в модельній оборотній воді з рН 6 і концентрацією хлоридів 600 мг/л коефіцієнти Z_{Cr} і Z_{Ni} із пітингів більші за одиницю. Це свідчить про те, що інтенсивність ΔFe із пітингів більша, ніж ΔCr , а ΔNi , ніж ΔFe . Отже, у цій модельній оборотній воді ΔCr , ΔNi і ΔFe із пітингів зростають у такому ряду: ΔCr , ΔFe , ΔNi .

Результати аналізу даних (табл. 2.4) свідчать, що в модельних оборотних водах з рН 4; 5; 7; 8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л сталь AISI 304 пітингує з утворенням стабільних, а з рН 6 – метастабільних пітингів.

До того ж, узагальнюючи вищенаведене, можна відзначити тенденцію до зростання кількості модельних оборотних вод, де сталь пітингує з утворенням стабільних пітингів зі збільшенням у них концентрації хлоридів від 300 до 600 мг/л. Це узгоджується із загальновідомими даними [1–3, 31, 175, 182, 205–207, 219, 221–224] про те, що зі збільшенням у хлоридовмісному середовищі вмісту хлоридів на поверхні корозійнотривких сталей знижується кількість пітингів, але зростає швидкість підростання тих, що залишаються на їх поверхні.

2.3. Закономірності селективного розчинення основних компонентів сталі AISI 304 у пітингах

Визначення корозійних втрат сталей, які застосовують у виробництві теплообмінної апаратури, є актуальною задачею. Адже закономірності між їх корозійними втратами у модельних оборотних водах та хімічним складом, у межах стандарту, і складовими структури уможливають встановлення механізмів їх пітингування, розрахування швидкості підростання пітингів і вибір оптимальних плавок.

За результатами корозійних випробувань сталі AISI 304 у модельній оборотній воді з рН 4 і концентрацією хлоридів 300 мг/л встановлено, що її ΔCr за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням середнього діаметра зерна аустеніту (2.1) та зменшенням у ній вмісту Cr (2.2):

$$\Delta Cr = 10^{-6}(-608,07 + 25000 d_3); r = 0,82, \quad (2.1)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6}(38121 - 2040,8 Cr); r = -0,71, \quad (2.2)$$

У модельній оборотній воді з вищезгаданими параметрами ΔNi сталі за прямолінійною залежністю зростають зі зменшенням у сталі середнього діаметра зерна аустеніту (2.3):

$$\Delta Ni = 10^{-6}(3649,10 - 33333d_3); r = -0,90, \quad (2.3)$$

Крім того, встановлено (рис. 2.4 а), що ΔNi стрімко знижуються зі збільшенням у сталі вмісту Cr від 17,96 до 18,16 мас. %. Проте з подальшим його підвищенням до 19,30 мас. % ΔNi інтенсивно зростають. Між ΔNi сталі та середньою відстанню між оксидами встановлено аналогічну залежність (рис. 2.4 б). Адже ΔNi сталі інтенсивно знижуються від $1905 \cdot 10^{-6}$ до $628 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у ній середньої відстані між оксидами від 151 до 162 мкм. Однак з подальшим її збільшенням до 172 мкм ΔNi зростають до 1629 мг (рис. 2.4 б).

У модельній оборотній воді з рН 4 і концентрацією хлоридів 300 мг/л ΔFe за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту Mn (2.4):

$$\Delta Fe = 10^{-6}(-46156 + 50000 Mn); r = 0,71, \quad (2.4)$$

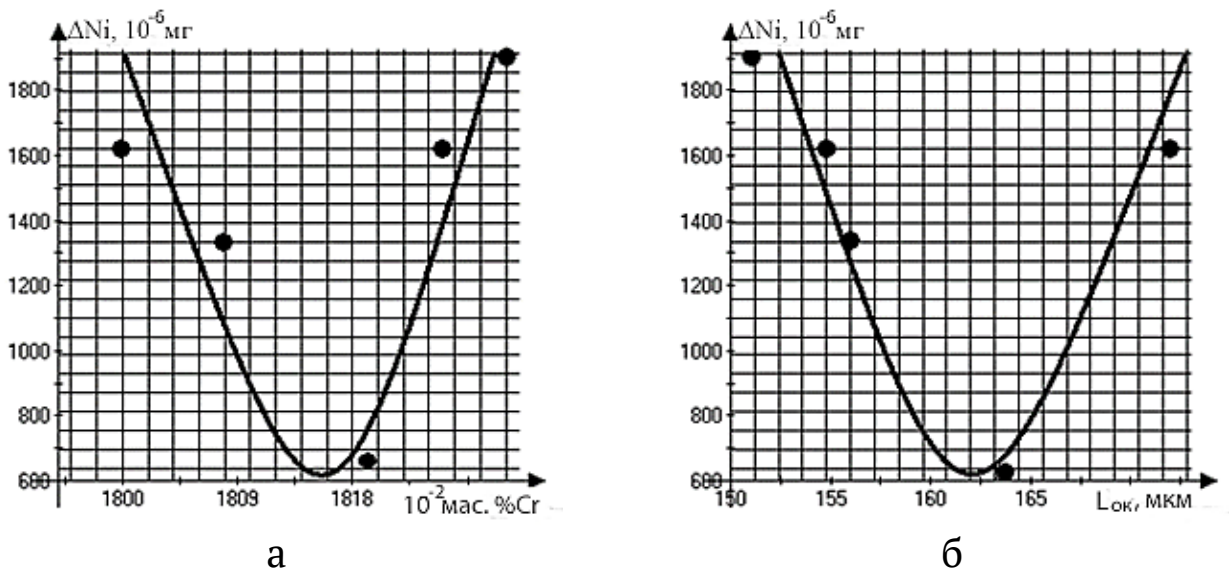


Рис. 2.4. Корозійні втрати ΔNi зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН 4 і концентрацією хлоридів 300 мг/л залежно від її параметрів: а – Cr; б – середньої відстані між оксидами $L_{ок}$.

Порівнюючи перші похідні залежностей (2.1) та (2.3), можна зазначити, що ΔNi інтенсивніше знижуються зі збільшенням середнього діаметра зерна аустеніту, ніж зростають ΔCr .

До того ж встановлено (рис. 2.5 а), що ΔFe стрімко знижуються від $63335 \cdot 10^{-6}$ до $18776 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у сталі вмісту N від 0,039 до 0,045 мас. %. Однак з подальшим його підвищенням до 0,055 мас. % ΔFe сталі інтенсивно зростають до 35591 мг. Слід відзначити, що ΔFe знижуються зі збільшенням у сталі об'єму δ -фериту від 0,034 до 0,050 об.% (рис. 2.5 б). Однак з подальшим його збільшенням до 0,168 об. % ΔFe зростають від $18776 \cdot 10^{-6}$ до $63335 \cdot 10^{-6}$ мг.

Зі збільшенням рН хлоридовмісних розчинів з концентрацією хлоридів 300 мг/л до 5 кількість прямолінійних залежностей між корозійними втратами сталі та її хімічним складом і складовими структури збільшується.

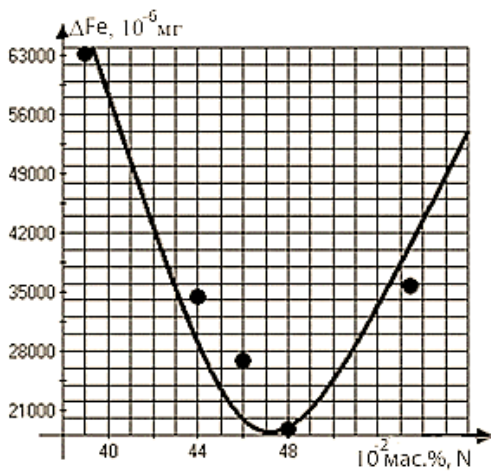
Зокрема, встановлено, що ΔCr за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту P (2.5), об'єму δ -фериту (2.6) та зменшенням C (2.7) і N (2.8):

$$\Delta Cr = 10^{-6}(232,61 + 1666,7 P); r = 0,87, \quad (2.5)$$

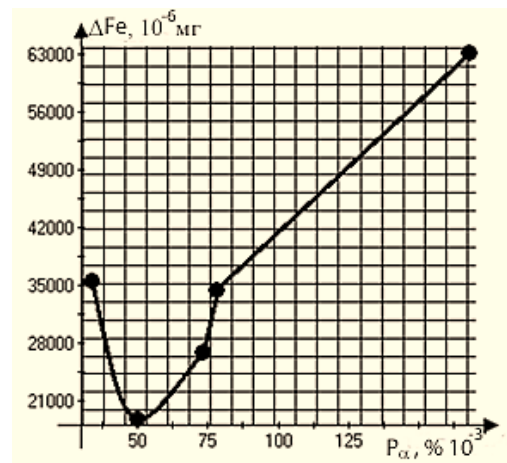
$$\Delta Cr = 10^{-6}(170,53 + 1182,1 P_{\alpha}); r = 0,84, \quad (2.6)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6}(416,39 - 2564,1 C); r = - 0,71, \quad (2.7)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6}(683,33 - 9090,9 N); r = - 0,72. \quad (2.8)$$



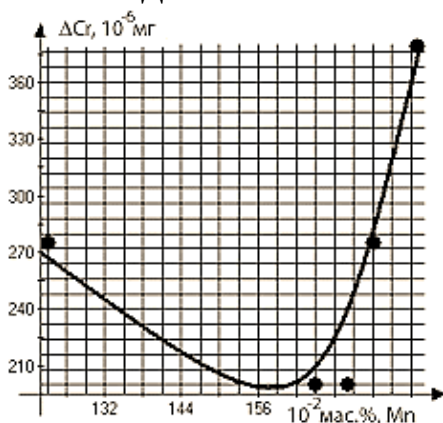
а



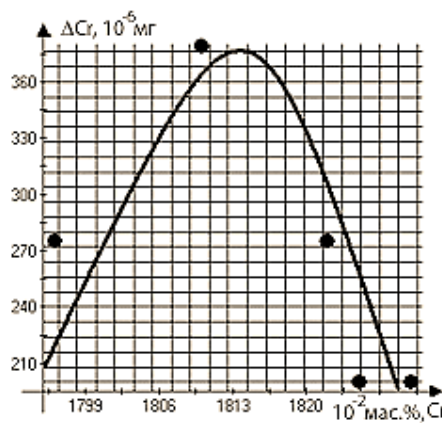
б

Рис. 2.5. Корозійні втрати ΔFe зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН 4 і концентрацією хлоридів 300 мг/л залежно від її параметрів: а – N; б – об'єму δ -фериту P_{α} .

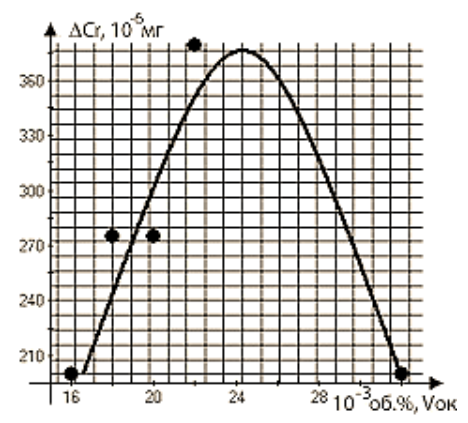
Крім того, встановлено (рис. 2.6 а), що ΔCr знижуються від $275 \cdot 10^{-6}$ до $200 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у сталі вмісту Mn від 1,23 до 1,68 мас. %. Проте з подальшим його підвищенням до 1,81 мас. % ΔCr зростають до $379 \cdot 10^{-6}$ мг. За результатами аналізу даних (рис. 2.6 б) виявлено, що ΔCr зростають від $275 \cdot 10^{-6}$ до $379 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у сталі вмісту Cr від 17,96 до 18,13 мас. %. При цьому з подальшим його підвищенням до 18,30 мас. % ΔCr знижуються до $200 \cdot 10^{-6}$ мг. Аналіз даних (рис. 2.6 в) засвідчив, що ΔCr зростають від $200 \cdot 10^{-6}$ до $379 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у сталі об'єму оксидів від 0,0161 до 0,024 об.%, але з подальшим його зростанням до 0,0324 об.% знижуються до $200 \cdot 10^{-6}$ мг.



а



б



в

Рис 2.6. Корозійні втрати ΔCr зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН 5 і концентрацією хлоридів 300 мг/л залежно від її параметрів: а – Mn; б – Cr; в – об'єму оксидів $V_{ок}$.

У модельній оборотній воді з рН 5 і концентрацією хлоридів 300 мг/л ΔNi за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту С (2.9), N (2.10), середньої відстані між оксидами (2.11) та зменшенням Р (2.12) і об'єму оксидів (2.13):

$$\Delta Ni = 10^{-6}(903,28 + 14285,7 C); r = 0,71, \quad (2.9)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6}(-944,18 + 50000 N); r = 0,87, \quad (2.10)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6}(-4529,48 + 38,6 Lок); r = 0,88, \quad (2.11)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6}(4484,20 - 100000 P); r = - 0,73, \quad (2.12)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6}(2500,10 - 33333,3 Vок); r = - 0,71. \quad (2.13)$$

Крім того, за даними (рис. 2.7) виявили, що ΔNi стрімко знижуються зі збільшенням у сталі об'єму δ -фериту від 0,034 до 0,075 об. %, але з подальшим його ростом до 0,168 об. % ΔNi не змінюються.

За результатами досліджень доведено, що у вищезгаданій модельній оборотній воді ΔFe за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту Ni (2.14) та зменшенням вмісту Mn (2.15), Si (2.16) і Cr (2.17):

$$\Delta Fe = 10^{-6}(152,66 + 15,32 Ni); r = 0,92, \quad (2.14)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(338,98 - 15,78 Mn); r = - 0,90, \quad (2.15)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(309,64 - 73,95 Si); r = - 0,84, \quad (2.16)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(1105,95 - 45,42 Cr); r = - 0,71. \quad (2.17)$$

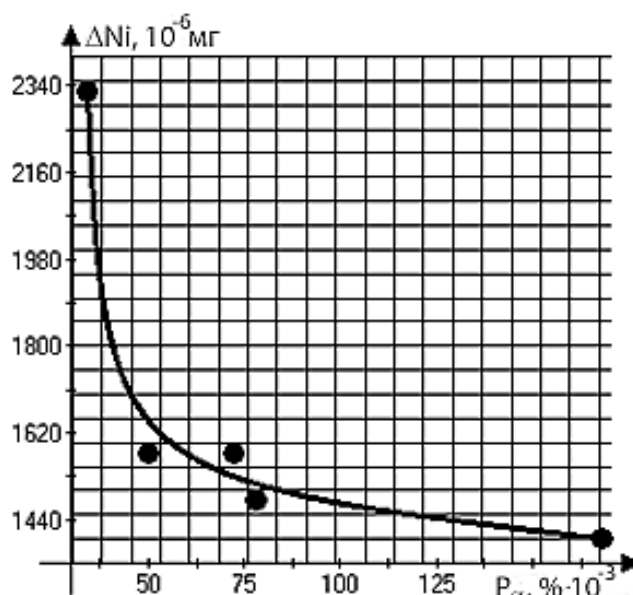


Рис. 2.7. Корозійні втрати ΔNi зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН 5 і концентрацією хлоридів 300 мг/л залежно від об'єму в ній δ -фериту P_{α} .

Аналіз перших похідних залежностей (2.7) і (2.9), (2.8) і (2.10) та (2.5) і (2.12) виявив, що ΔNi інтенсивніше зростають зі збільшенням у ній вмісту С і N, ніж знижуються ΔCr , а ΔNi знижуються з підвищенням у ній вмісту P, ніж зростають ΔCr .

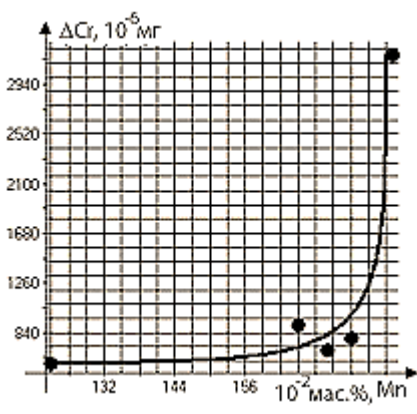
За результатами корозійних випробувань і розрахунків встановлено, що у модельній оборотній воді з рН 6 і концентрацією хлоридів 300 мг/л ΔCr за прямолінійною залежністю знижуються зі збільшенням у сталі вмісту С (2.18), N (2.19) та зменшенням P (2.20):

$$\Delta Cr = 10^{-6} (1023,35 - 5000 C); r = - 0,84, \quad (2.18)$$

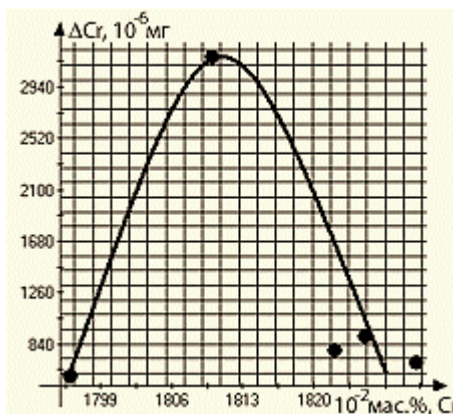
$$\Delta Cr = 10^{-6} (5959,64 - 100000 N); r = - 0,71, \quad (2.19)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (- 610,97 + 50000 P); r = 0,86. \quad (2.20)$$

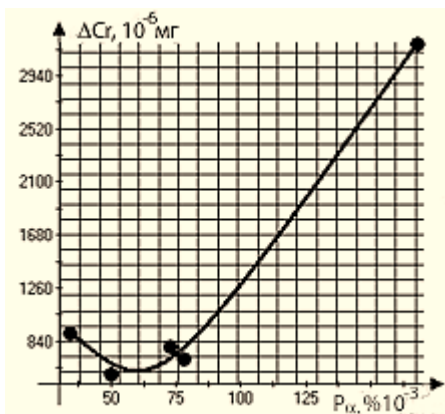
До того ж за даними (рис. 2.8 а) встановлено, що ΔCr сталі майже не змінюються зі збільшенням у сталі вмісту Mn від 1,23 до 1,66 мас. %, але з подальшим його підвищенням до 1,81 мас. % ΔCr зростають від $900 \cdot 10^{-6}$ до $3192 \cdot 10^{-6}$ мг. Результати аналізу даних (рис. 2.8 б) вказують, що ΔCr зростають від $576 \cdot 10^{-6}$ до $3192 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у сталі вмісту Cr від 17,96 до 18,12 мас. %, але з подальшим його підвищенням до 18,30 мас. % знижуються до $900 \cdot 10^{-6}$ мг. Виявлено (рис. 2.8 в), що зі збільшенням у сталі об'єму δ -фериту від 0,034 до 0,075 об. % ΔCr практично не змінюються, але з подальшим підвищенням до 0,168 об. % вони зростають від $796 \cdot 10^{-6}$ до $3192 \cdot 10^{-6}$ мг.



а



б



в

Рис. 2.8. Корозійні втрати ΔCr зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН 6 і концентрацією лоридів 300 мг/л залежно від її параметрів: а – Mn; б – Cr; в – об'єму δ -фериту P_α .

У модельній оборотній воді з рН 6 і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔNi за прямолінійною залежністю знижуються зі збільшенням у сталі вмісту С (2.21), N (2.22) та зменшенням Р (2.23):

$$\Delta Ni = 10^{-6}(3146,95 - 33333,3 C); r = - 0,90, \quad (2.21)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6}(6294,92 - 100000 N); r = - 0,87, \quad (2.22)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6}(-1435,23 + 100000 P); r = 0,90. \quad (2.23)$$

Крім того, виявлено (рис. 2.9 а), що ΔNi майже не змінюються зі збільшенням у сталі вмісту Mn від 1,23 до 1,68 мас. %, але з подальшим його підвищенням до 1,81 мас. % стрімко зростають від $1279 \cdot 10^{-6}$ до $2530 \cdot 10^{-6}$ мг. Результати аналізу даних (рис. 2.9 б) свідчать, що ΔNi зростають від $1169 \cdot 10^{-6}$ до $2530 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у сталі вмісту Cr від 17,96 до 18,12 мас. %, але з подальшим його підвищенням до 18,30 мас. % знижуються до $1188 \cdot 10^{-6}$ мг. За даними (рис. 2.9 в) можна зазначити, що зі збільшенням у сталі об'єму δ -фериту від 0,034 до 0,08 об. % ΔNi не змінюються, але з подальшим підвищенням до 0,168 об. % стрімко зростають від $1279 \cdot 10^{-6}$ до $2530 \cdot 10^{-6}$ мг.

У модельній оборотній воді з рН 6 і концентрацією хлоридів 300 мг/л встановлено, що ΔFe за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту Р (2.24), об'єму оксидів (2.25) та зменшенням об'єму δ -фериту (2.26), вмісту С (2.27), N (2.28) і середньої відстані між оксидами (2.29):

$$\Delta Fe = 10^{-6}(229,32 + 6250 P); r = 0,85, \quad (2.24)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(347,07 + 2857 V_{ок}); r = 0,72, \quad (2.25)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(372,80 - 451,3 P_{\alpha}); r = - 0,96, \quad (2.26)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(491,97 - 1408,5 C); r = - 0,96, \quad (2.27)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(594,33 - 4000 N); r = - 0,85, \quad (2.28)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(823,35 - 2,57 L_{ок}); r = - 0,82. \quad (2.29)$$

За результатами аналізу перших похідних залежностей (2.18), (2.21) та (2.27) впливає, що інтенсивність впливу С на корозійні втрати сталі знижується у такому ряду: ΔCr , ΔNi та ΔFe . Водночас із порівняння перших похідних залежностей (2.19), (2.22) і (2.28) бачимо, що N найінтенсивніше знижує ΔCr і ΔNi та в 25 разів повільніше ΔFe . Порівнюючи перші похідні залежностей (2.20), (2.23) та (2.24), можна зазначити, що інтенсивність впливу Р на корозійні втрати сталі AISI 304 зростає у такому ряду: ΔFe , ΔNi та ΔCr .

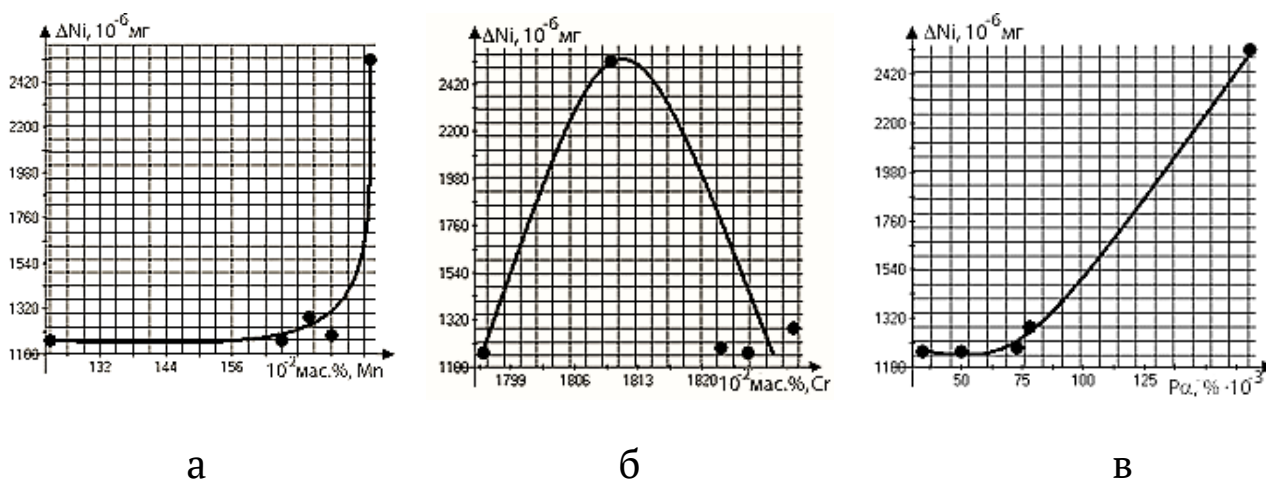


Рис. 2.9. Корозійні втрати ΔNi зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН 6 і концентрацією хлоридів 300 мг/л залежно від її параметрів: а – Mn; б – Cr; в – об'єму δ -фериту P_α .

Нейтральні хлоридовмісні розчини вважають [1] найнебезпечнішими щодо пітингування сталей і сплавів. Вірогідно, тому в модельній оборотній воді з рН 7 і концентрацією хлоридів 300 мг/л виявлено багато прямолінійних залежностей між корозійними втратами сталі AISI 304 та її хімічним складом і складовими структури. Встановлено, що ΔCr за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту Cr (2.30), об'єму оксидів (2.31) та зменшенням вмісту C (2.32) і середнього діаметра зерна аустеніту (2.33):

$$\Delta Cr = 10^{-6}(-1122,64 + 100 Cr); r = 0,71, \quad (2.30)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6}(-577,97 + 50000 V_{ок}); r = 0,79, \quad (2.31)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6}(2202,36 - 25000 C); r = -0,83, \quad (2.32)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6}(2252,26 - 25000 d_3); r = -0,83. \quad (2.33)$$

До того ж дані (рис. 2.10) свідчать ΔCr стрімко знижуються від $1213 \cdot 10^{-6}$ до $275 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у сталі середньої відстані між оксидами від 151 до 156 мкм, але з подальшим її збільшенням від 167 до 172 мкм зростають від $275 \cdot 10^{-6}$ до $588 \cdot 10^{-6}$ мг.

За даними (рис. 2.11 а) встановлено, що ΔNi стрімко знижуються від $5774 \cdot 10^{-6}$ до $1280 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у сталі вмісту C від 0,03 до 0,045 мас. %, але з подальшим його підвищенням до 0,075 мас. % не змінюються.

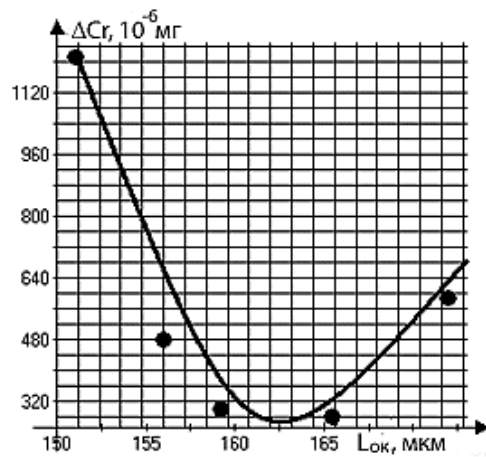
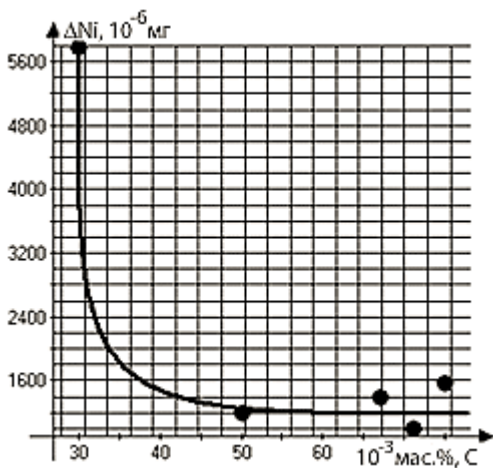
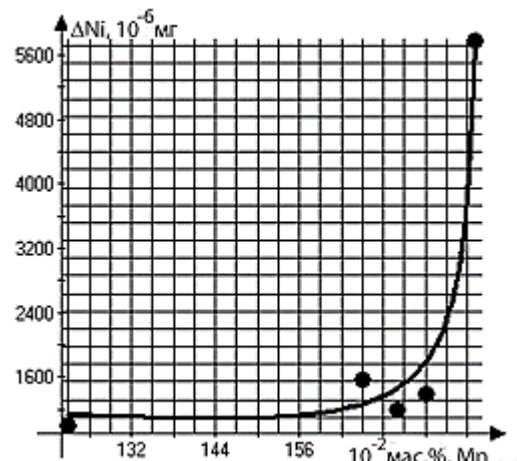


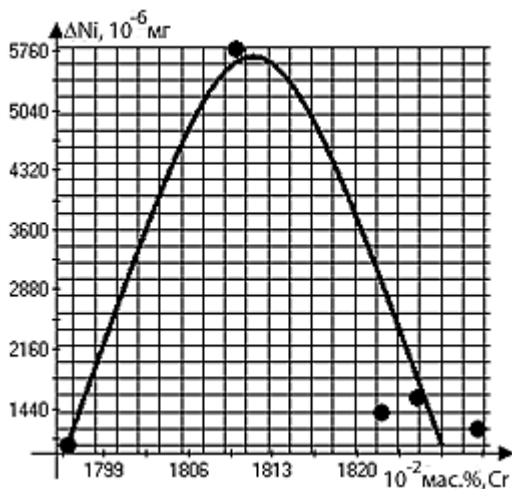
Рис. 2.10. Корозійні втрати ΔCr зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН 7 і концентрацією хлоридів 300 мг/л залежно від середньої відстані між оксидами $L_{ок}$.



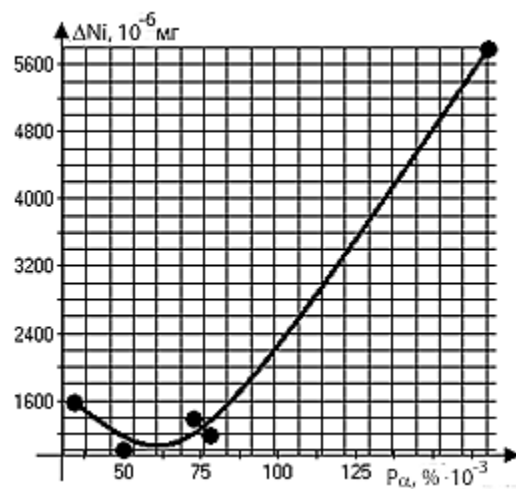
а



б



в



г

Рис. 2.11. Корозійні втрати ΔNi зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН 7 і концентрацією хлоридів 300 мг/л залежно від її параметрів: а – С; б – Mn; в – Cr; д – об'єму δ -фериту P_{α} .

Водночас виявлено, що зі збільшенням у сталі вмісту Mn від 1,23 до 1,68 мас. % її ΔNi не змінюються, але з подальшим його підвищенням до 1,81 мас. % зростають від $1575 \cdot 10^{-6}$ до $5774 \cdot 10^{-6}$ мг. За результатами аналізу даних (рис. 2.11 в) встановлено, що ΔNi стрімко зростають від $1000 \cdot 10^{-6}$ до $5774 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у сталі вмісту Cr від 17,96 до 18,12 мас. %, але з подальшим його підвищенням до 18,30 мас. % знижуються до $1193 \cdot 10^{-6}$ мг. Аналіз даних (рис. 2.11 г) виявив, що ΔNi не змінюються зі збільшенням у сталі об'єму δ -фериту від 0,034 до 0,075 об. %, але з подальшим його підвищенням до 0,168 об. % зростають від $1575 \cdot 10^{-6}$ до $5774 \cdot 10^{-6}$ мг.

У вищезгаданій модельній оборотній воді ΔFe за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту C (2.34), N (2.35), Cr (2.36) та зменшенням P (2.37), Ni (2.38) і об'єму δ -фериту (2.39):

$$\Delta Fe = 10^{-6}(84,51 + 502,5 C); r = 0,71, \quad (2.34)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(36,55 + 1666,7 N); r = 0,73, \quad (2.35)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(-1142,94 + 69,2 Cr); r = 0,71, \quad (2.36)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(202,13 - 3125 P); r = -0,85, \quad (2.37)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(142,30 - 2,74 Ni); r = -0,89, \quad (2.38)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(130,48 - 204,5 P_{\alpha}); r = -0,79. \quad (2.39)$$

Порівнюючи перші похідні залежностей (2.30) і (2.34), можна зазначити, що ΔCr знижуються набагато інтенсивніше зі збільшенням у сталі вмісту C, ніж зростають ΔFe .

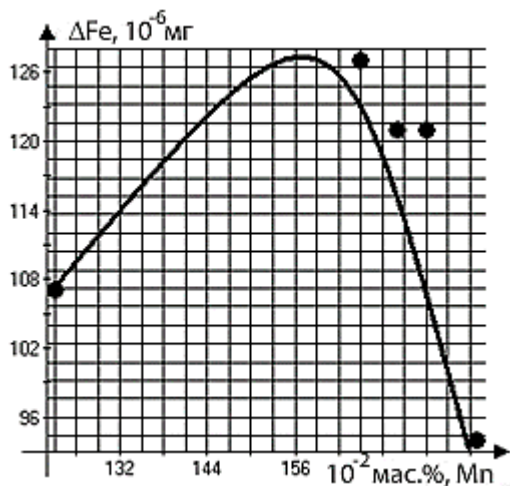
Аналізуючи дані (рис. 2.12 а), можна зазначити, що в модельній оборотній воді з рН 7 і концентрацією хлоридів 300 мг/л ΔFe зростають від $107 \cdot 10^{-6}$ до $127 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у сталі вмісту Mn від 1,23 до 1,56 мас. %, але з подальшим його підвищенням до 1,81 мас. % знижуються до $94 \cdot 10^{-6}$ мг.

Водночас встановлено, що ΔFe знижуються від $127 \cdot 10^{-6}$ до $94 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у сталі об'єму оксидів від 0,016 до 0,024 об. %, але з подальшим його підвищенням до 0,0324 об. % зростають до $121 \cdot 10^{-6}$ мг.

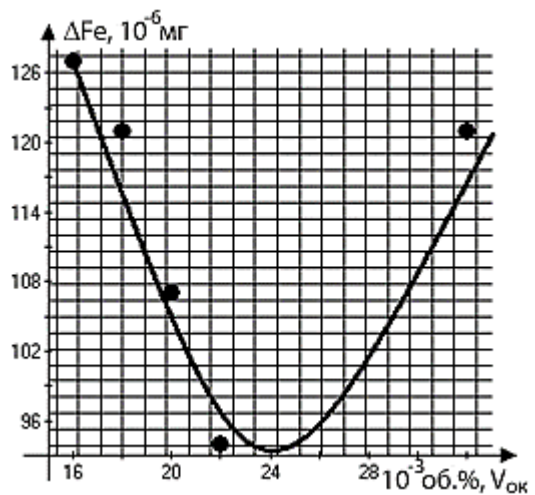
У модельній оборотній воді з рН 8 і концентрацією хлоридів 300 мг/л встановлено, що ΔCr за прямолінійною залежністю знижуються зі збільшенням у сталі вмісту C (2.40) і зменшенням P (2.41):

$$\Delta Cr = 10^{-6}(4503,89 - 50000 C); r = -0,90, \quad (2.40)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6}(-2000,90 + 100000 P); r = 0,94. \quad (2.41)$$



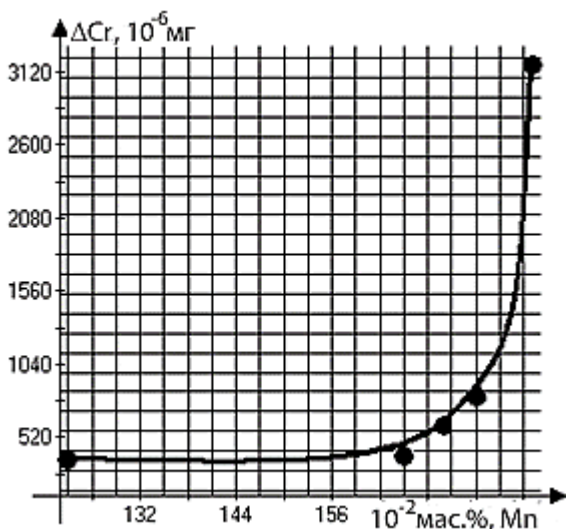
а



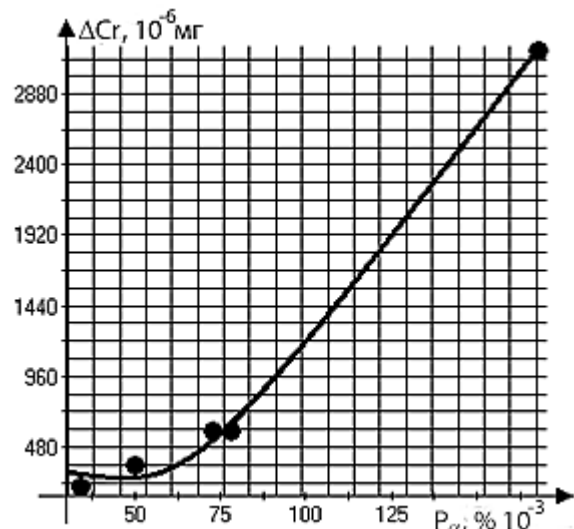
б

Рис. 2.12. Корозійні втрати ΔFe зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН 7 і концентрацією хлоридів 300 мг/л залежно від її параметрів: а – Mn; б – об'єму оксидів $V_{ок}$.

Крім того, за даними (рис. 2.13 а) встановлено, що ΔCr не змінюються зі збільшенням у сталі вмісту Mn від 1,23 до 1,68 мас. %, але з подальшим його підвищенням до 1,81 мас. % зростають від $362 \cdot 10^{-6}$ до $3176 \cdot 10^{-6}$ мг. Водночас результати аналізу даних (рис. 2.13 б) свідчать, що ΔCr не змінюються зі збільшенням у сталі об'єму δ -фериту від 0,034 до 0,075 об.%, але з подальшим його підвищенням до 0,168 об. % зростають від $597 \cdot 10^{-6}$ до $3176 \cdot 10^{-6}$ мг.



а



б

Рис. 2.13. Корозійні втрати ΔCr зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН 8 і концентрацією хлоридів 300 мг/л залежно від її параметрів: а – Mn; б – об'єму δ -фериту P_{α} .

У модельній оборотній воді з рН 8 і концентрацією хлоридів 300 мг/л встановлено, що ΔFe за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі об'єму δ -фериту (2.42) і вмісту P (2.43) та зменшенням вмісту N (2.44) і C (2.45):

$$\Delta Fe = 10^{-6}(15836 + 5636,6 P_{\alpha}); r = 0,86, \quad (2.42)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(18652 + 100000 P); r = 0,86, \quad (2.43)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(18346 - 50000 N); r = - 0,89, \quad (2.44)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(18314 - 16666,7 C); r = - 0,87. \quad (2.45)$$

Результати аналізу перших похідних залежностей (2.40) і (2.45) свідчать, що ΔCr втричі інтенсивніше знижуються зі збільшенням у сталі вмісту C, ніж ΔFe . Із порівняння перших похідних залежностей (2.41) і (2.43) бачимо, що ΔCr і ΔFe з однакою інтенсивністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту P.

Зі збільшенням концентрації хлоридів у модельних оборотних водах до 600 мг/л значно зростає кількість прямолінійних залежностей між корозійними втратами сталі AISI 304 та складовими її структури і хімічним складом. Зокрема встановлено, що в розчині з рН 4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔCr за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту Mn (2.46), S (2.47) та зменшенням C (2.48) і Ni (2.49):

$$\Delta Cr = 10^{-6}(- 1060 + 992 Mn); r = 0,84, \quad (2.46)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6}(182 + 100000 S); r = 0,75, \quad (2.47)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6}(1090 - 9091 C); r = - 0,73, \quad (2.48)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6}(3623 - 367 Ni); r = - 0,74. \quad (2.49)$$

До того ж встановлено, що ΔCr знижуються від $900 \cdot 10^{-6}$ до $171 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у сталі вмісту N від 0,039 до 0,048 мас. %, але з подальшим його підвищенням до 0,055 мас. % зростають до $692 \cdot 10^{-6}$ мг (рис. 2.14).

У вищезгаданій модельній оборотній воді виявлено, що параметри сталі AISI 304, які визначають її структурну гетерогенність, однозначно впливають на ΔNi . Адже встановлено, що ΔNi за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі об'єму оксидів (2.50) та зменшенням середньої відстані між оксидами (2.51) і середнього діаметра зерна аустеніту (2.52):

$$\Delta Ni = 10^{-6}(-7262 + 649750 V_{ок}); r = 0,82, \quad (2.50)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6}(54330 - 316 L_{ок}); r = -0,74, \quad (2.51)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6}(8522 - 100000 d_3); r = -0,89. \quad (2.52)$$

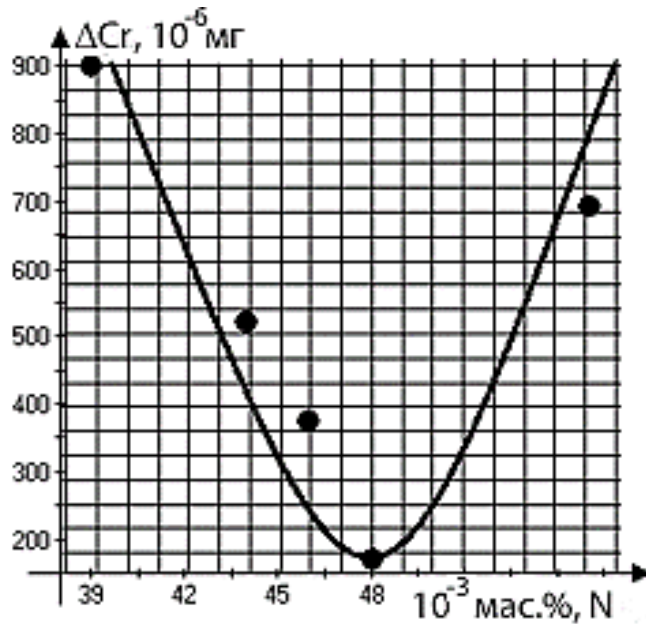


Рис. 2.14. Корозійні втрати ΔCr зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН 4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від вмісту N.

Крім того виявлено (рис. 2.15), що ΔNi знижуються від $5733 \cdot 10^{-6}$ до $770 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у сталі вмісту Cr від 17,96 до 18,10 мас. %, але з подальшим його підвищенням від 18,22 до 18,30 мас. % зростають до $8875 \cdot 10^{-6}$ мг.

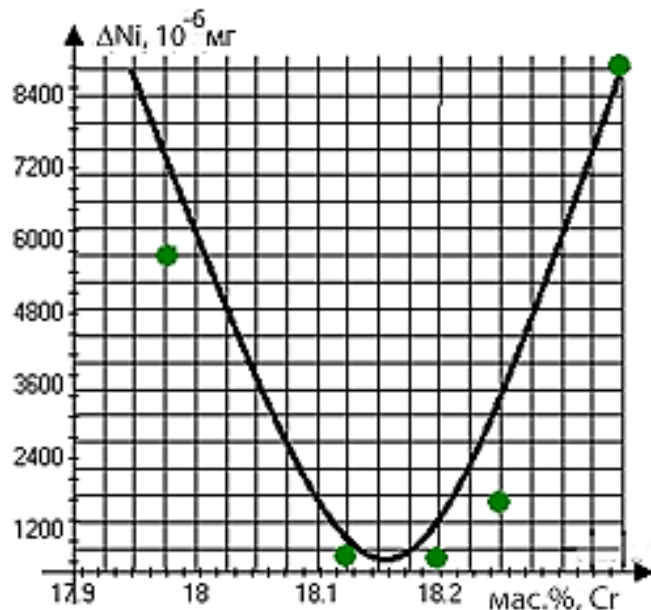


Рис. 2.15. Корозійні втрати ΔNi зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН 4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від вмісту Cr.

У модельній оборотній воді з рН 4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л встановлено, що ΔFe за прямолінійною залежністю зростають зі зменшенням у сталі вмісту С (2.53) та збільшенням середнього діаметра зерна аустеніту (2.54) і об'єму δ -фериту (2.55):

$$\Delta Fe = 10^{-6} (12000 - 100000 C); r = - 0,72, \quad (2.53)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (224372 + 165283 d_3); r = 0,75, \quad (2.54)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (- 816,1 + 101125 P_\alpha); r = 0,98. \quad (2.55)$$

Крім того, за даними (рис. 2.16 а) встановлено, що ΔFe не змінюються зі збільшенням у сталі вмісту Mn від 1,23 до 1,65 мас. %, але з подальшим його підвищенням до 1,81 мас. % зростають від $3778 \cdot 10^{-6}$ до $16253 \cdot 10^{-6}$ мг. Водночас за даними (рис. 2.16 б) виявлено, що ΔFe знижуються від $16253 \cdot 10^{-6}$ до $6836 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у ній вмісту N від 0,039 до 0,045 мас. %. З подальшим його підвищенням до 0,055 мас. % знижуються до $2633 \cdot 10^{-6}$ мг. Слід відзначити, що за даними (рис. 2.16 в) виявлено зростання ΔFe від $2633 \cdot 10^{-6}$ до $16253 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у сталі вмісту Cr від 17,96 до 18,12 мас. %, але з подальшим його підвищенням до 18,3 мас. % знижуються до $3778 \cdot 10^{-6}$ мг.

Аналіз перших похідних залежностей (2.48) і (2.53) виявив, що ΔFe в 11 разів інтенсивніше знижуються зі збільшенням у сталі вмісту С, ніж ΔCr . Водночас, порівнюючи перші похідні залежностей (2.52) і (2.54), можна зазначити, що ΔFe сталі AISI 304 в 1,65 рази інтенсивніше зростають зі збільшенням середнього діаметра зерна аустеніту, ніж знижуються ΔNi .

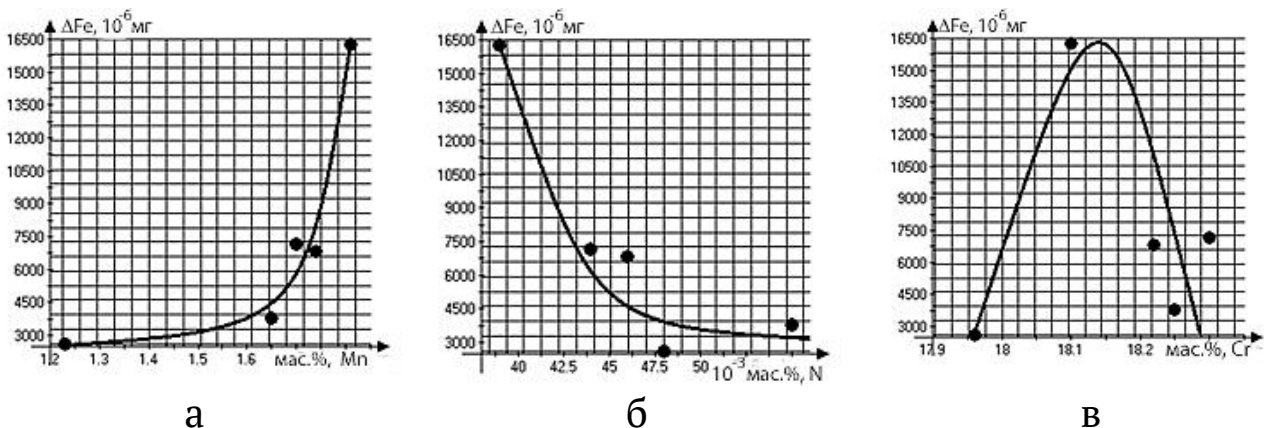


Рис. 2.16. Корозійні втрати ΔFe зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН 4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від вмісту: а – Mn; б – N; в – Cr.

Зі збільшенням рН модельної оборотної води до п'яти кількість прямолінійних залежностей між корозійними втратами сталі та її параметрами збільшується. Зокрема встановлено, що в модельній оборотній воді з рН 5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔCr за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту Ni (2.56) та зменшенням Mn (2.57), Si (2.58), Cr (2.59) і S (2.60):

$$\Delta Cr = 10^{-6}(-953 + 128 Ni); r = 0,90, \quad (2.56)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6}(600 - 297 Mn); r = -0,88, \quad (2.57)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6}(347 - 591 Si); r = -0,79, \quad (2.58)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6}(7061 - 382 Cr); r = -0,75, \quad (2.59)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6}(211 - 33333 S); r = -0,77. \quad (2.60)$$

У модельній оборотній воді з вищевказаними параметрами ΔNi за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі об'єму оксидів (2.61) та зменшенням середньої відстані між оксидами (2.62), середнього діаметра зерна аустеніту (2.63) і вмісту С (2.64) та N (2.65):

$$\Delta Ni = 10^{-6}(-2829 + 250850 V_{ок}); r = 0,83, \quad (2.61)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6}(31299 - 183 L_{ок}); r = -0,98, \quad (2.62)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6}(8875 - 100000 d_3); r = -0,72, \quad (2.63)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6}(5729 - 50000 C); r = -0,75, \quad (2.64)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6}(3413 - 61254 N); r = -0,72. \quad (2.65)$$

У модельній оборотній воді з рН 5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔFe за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту С (2.66), N (2.67), середньої відстані між оксидами (2.68), середнього діаметра зерна аустеніту (2.6 9) та зменшенням об'єму оксидів (2.70), вмісту Ni (2.71), P (2.72) і об'єму δ -фериту (2.73):

$$\Delta Fe = 10^{-6}(4884 + 20000 C); r = 0,94, \quad (2.66)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(3766 + 50000 N); r = 0,80, \quad (2.67)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(428 + 35 L_{ок}); r = 0,74, \quad (2.68)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(4809 + 20000 d_3); r = 0,72, \quad (2.69)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(7201 - 5000 V_{ок}); r = -0,74, \quad (2.70)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(6734 - 59 Ni); r = -0,72, \quad (2.71)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(8574 - 100000 P); r = -0,75, \quad (2.72)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(6641 - 6425,5 P_{\alpha}); r = -0,80. \quad (2.73)$$

За результатами аналізу перших похідних залежностей (2.61) і (2.70) виявлено, що ΔNi в 50,2 рази інтенсивніше зростають зі збільшенням у сталі об'єму оксидів, ніж знижуються ΔFe .

Водночас, порівнюючи перші похідні залежностей (2.62) і (2.68), можна зазначити, що ΔNi в 5,2 рази інтенсивніше знижуються зі збільшенням у сталі середньої відстані між оксидами, ніж зростають ΔFe . Із порівняння перших похідних залежностей (2.63) і (2.69) зрозуміло, що ΔNi сталі AISI 304 в 5,0 разів інтенсивніше знижуються зі збільшенням у ній середнього діаметра зерна аустеніту, ніж зростають ΔFe . Порівняння перших похідних залежностей (2.64) і (2.66) та (2.65) і (2.67) засвідчили, що ΔNi в 2,5 рази інтенсивніше знижуються зі збільшенням у сталі вмісту С та в 1,2 рази – з ростом N, ніж зростають ΔFe .

У модельній оборотній воді з рН 6 і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔCr сталі однозначно залежать від параметрів, які визначають її структурну гетерогенність. Адже встановлено, що ΔCr сталі AISI 304 за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі об'єму оксидів (2.74) та зменшенням середньої відстані між оксидами (2.75) і середнього діаметра зерна аустеніту (2.76):

$$\Delta Cr = 10^{-6}(-1460 + 100000 V_{ок}); r = 0,86, \quad (2.74)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6}(11883 - 69,2 L_{ок}); r = -0,72, \quad (2.75)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6}(4400 - 50000 d_3); r = -0,71. \quad (2.76)$$

У модельній оборотній воді з рН 6 і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔNi за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту Ni (2.77), С (2.78), N (2.79) та зменшенням Mn (2.80), Si (2.81):

$$\Delta Ni = 10^{-6}(-8770 + 1204,8 Ni); r = 0,74, \quad (2.77)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6}(-316 + 33333,3 C); r = 0,71, \quad (2.78)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6}(-3173 + 100000 N); r = 0,71, \quad (2.79)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6}(6957 - 3333,3 Mn); r = -0,87, \quad (2.80)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6}(3413 - 6250 Si); r = -0,72. \quad (2.81)$$

Крім того встановлено (рис. 2.17), що ΔNi стрімко знижуються від $2755 \cdot 10^{-6}$ до $912 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у сталі об'єму δ -фериту від 0,034 до 0,075 об. %, але з подальшим його підвищенням до 0,168 об. % не змінюються.

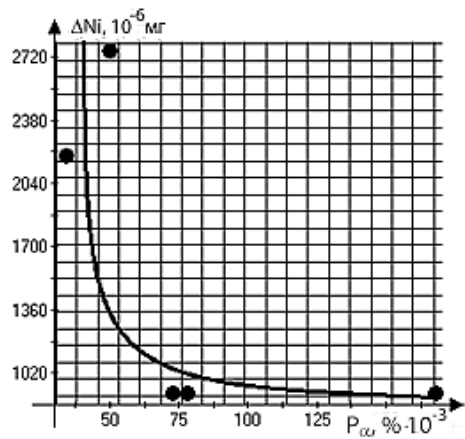


Рис. 2.17. Корозійні втрати ΔNi зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН 6 і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від об'єму δ -фериту P_{δ} .

У модельній оборотній воді з цими же параметрами ΔFe не залежать від об'єму в сталі δ -фериту. Проте встановлено, що вони за прямолінійною залежністю знижуються зі збільшенням у сталі вмісту Mn (2.82), Si (2.83), Cr (2.84) та зменшенням Ni (2.85):

$$\Delta Fe = 10^{-6}(311 - 35,7 Mn); r = - 0,87, \quad (2.82)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(288 - 88,8 Si); r = - 0,99, \quad (2.83)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(1186 - 51,3 Cr); r = - 0,75, \quad (2.84)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(125 + 15,3 Ni); r = 0,90. \quad (2.85)$$

За результатами аналізу перших похідних залежностей (2.77) і (2.85) виявлено, що ΔNi в 78,7 рази інтенсивніше зростають зі збільшенням у сталі вмісту Ni, ніж ΔFe . Крім того, порівняння перших похідних залежностей (2.80) і (2.82) та (2.81) і (2.83) засвідчило, що ΔNi в 93,4 рази інтенсивніше знижуються зі збільшенням у сталі вмісту Mn та в 70,4 рази – з ростом вмісту Si, ніж ΔFe .

У модельній оборотній воді з рН 7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔCr за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту P (2.86) та зменшенням Cr (2.87) і C (2.88):

$$\Delta Cr = 10^{-6}(-1095 + 50000 P); r = 0,77, \quad (2.86)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6}(22404 - 1219,5 Cr); r = - 0,74, \quad (2.87)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6}(698 - 7692,3 C); r = - 0,63. \quad (2.88)$$

Крім того встановлено (рис. 2.18), що ΔCr зростають від $95 \cdot 10^{-6}$ до $588 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у сталі об'єму оксидів від 0,0161 до 0,023 об. %, але з подальшим його підвищенням до 0,0324 об. % знижуються до $95 \cdot 10^{-6}$ мг.

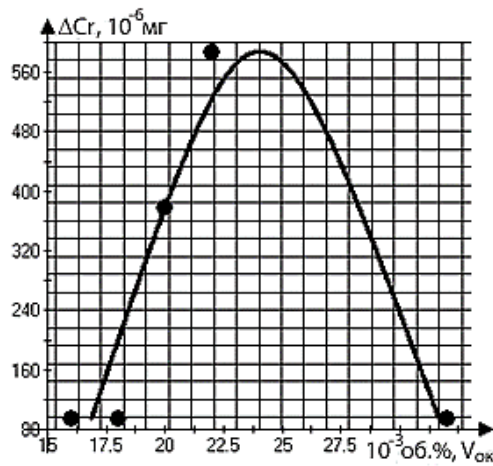
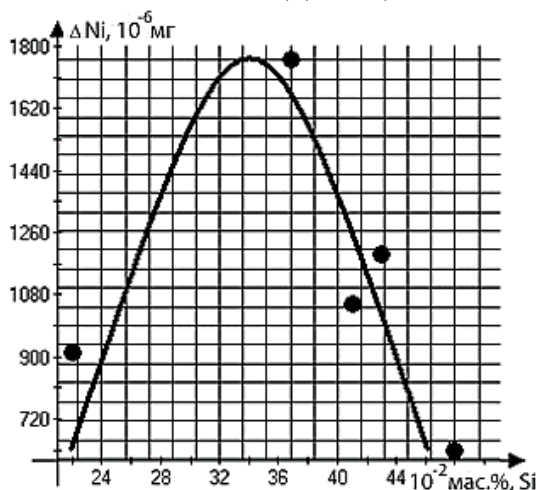


Рис. 2.18. Корозійні втрати ΔCr зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН 7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від об'єму оксидів $V_{ок}$.

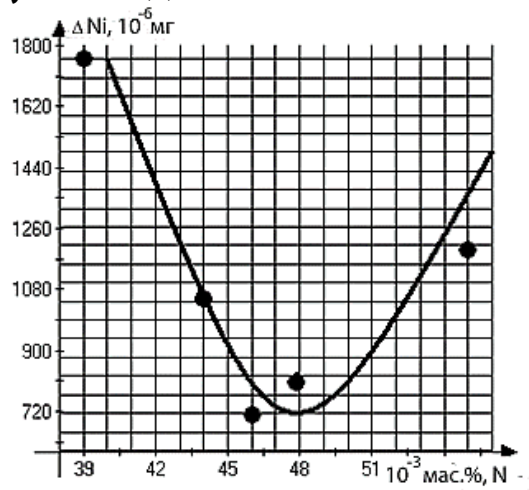
У модельній оборотній воді з рН 7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔNi за прямолінійною залежністю знижуються зі збільшенням у сталі вмісту С (2.89):

$$\Delta Ni = 10^{-6} (2096 - 16666,7 C); r = - 0,74. \quad (2.89)$$

До того ж встановлено (рис. 2.19 а), що ΔNi зростають від $912 \cdot 10^{-6}$ до $1763 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у сталі вмісту Si від 0,22 до 0,35 мас. %, але з подальшим його підвищенням знижуються до $682 \cdot 10^{-6}$ мг.



а



б

Рис. 2.19. Корозійні втрати ΔNi зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН 7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від вмісту: а – Si; б – N.

Водночас виявлено (рис. 2.19 б), що ΔNi сталі знижуються від $1763 \cdot 10^{-6}$ до $682 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у ній вмісту N від 0,039 до 0,045 мас. %, але з подальшим його підвищенням до 0,055 мас. % зростають до $1196 \cdot 10^{-6}$ мг.

У модельній оборотній воді з вказаними параметрами ΔFe сталі за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту Si (2.90) і середнього діаметра зерна аустеніту (2.91):

$$\Delta Fe = 10^{-6}(-2812 + 20000 Si); r = 0,85, \quad (2.90)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(-2825 + 100000 d_3); r = 0,63. \quad (2.91)$$

Аналіз перших похідних залежностей (2.88) і (2.89) засвідчує, що ΔNi в 2,2 рази інтенсивніше знижуються зі збільшенням у сталі вмісту C, ніж ΔCr .

У модельній оборотній воді з рН 8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔCr за прямолінійною залежністю знижуються зі збільшенням у сталі об'єму оксидів (2.92) та зменшенням об'єму δ -фериту (2.93):

$$\Delta Cr = 10^{-6}(597 - 16666,7 V_{ок}); r = -0,72, \quad (2.92)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6}(225 + 1094,3 P_{\alpha}); r = 0,95. \quad (2.93)$$

Крім того встановлено (рис. 2.20 а), що ΔCr знижуються від $412 \cdot 10^{-6}$ до $275 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у сталі вмісту C від 0,03 до 0,067 мас. %, але з подальшим його підвищенням до 0,075 мас. % не змінюються. Водночас виявлено (рис. 2.20 б), що ΔNi інтенсивно знижуються від $412 \cdot 10^{-6}$ до $275 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у сталі вмісту N від 0,039 до 0,045 мас. %, але з подальшим його підвищенням до 0,055 мас. % не змінюються.

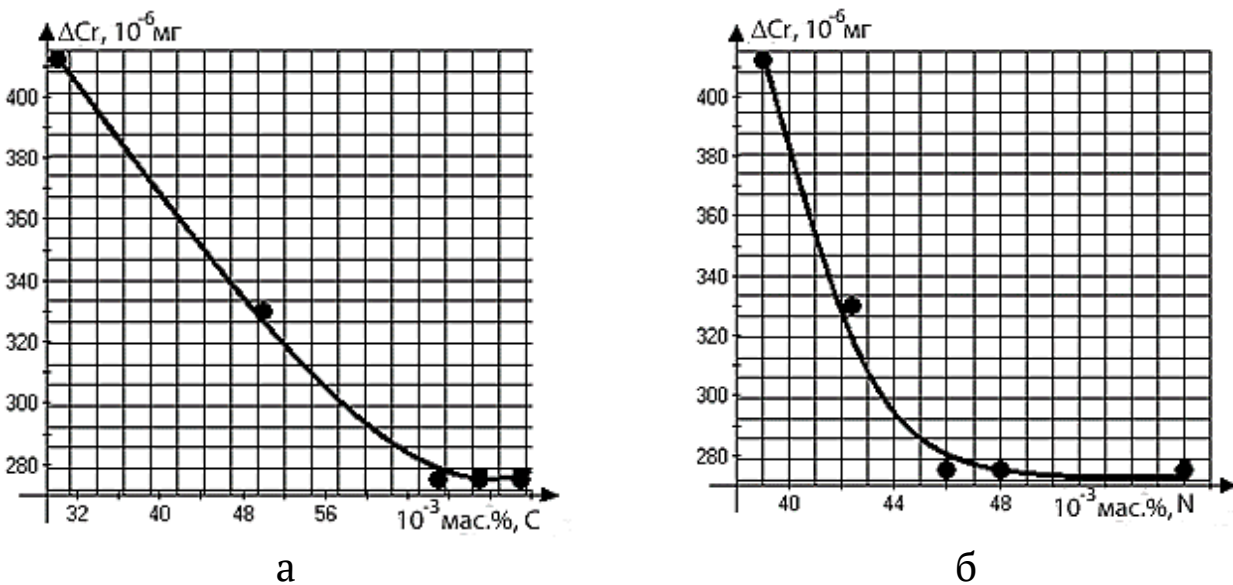


Рис. 2.20. Корозійні втрати ΔCr зі сталі AISI 304 у хлоридовмісному розчині з рН 8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від вмісту: а – C; б – N.

У модельній оборотній воді з вказаними параметрами ΔFe за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту C (2.94), N (2.95), середнього діаметра зерна аустеніту (2.96), середньої відстані між оксидами (2.97) та зменшенням P (2.98) і об'єму включень оксидів (2.99):

$$\Delta Fe = 10^{-6}(2083 + 850,4 C); r = 0,83, \quad (2.94)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(2017 + 2500 N); r = 0,77, \quad (2.95)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(2065 + 100 d_3); r = 0,71, \quad (2.96)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(1801 + 2,1 L_{ок}); r = 0,95, \quad (2.97)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(2234 - 3571,4 P); r = - 0,71, \quad (2.98)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(22186 - 2439 V_{ок}); r = - 0,80. \quad (2.99)$$

Результати аналізу перших похідних залежностей (2.92) і (2.99) засвідчують, що ΔCr сталі в 6,8 рази інтенсивніше знижуються зі збільшенням у ній об'єму оксидів, ніж ΔFe .

2.4. Механізми корозійного руйнування сталі AISI 304 у пітингах

Використовуючи одержані залежності між корозійними втратами ΔCr , ΔFe і ΔNi сталі AISI 304 із пітингів та її хімічним складом і складовими структури, оцінено механізми пітингування, які ґрунтуються на встановлених особливостях селективної йонізації атомів Cr, Fe і Ni у пітингах. В праці [304] встановлено, що за селективної корозії збагачення тим чи іншим елементом поверхні сплавів сприяє їх твердофазній дифузії з поверхні в об'єм металів, а збіднення – в протилежному напрямку. Такий перерозподіл складових у поверхневих шарах сталей та сплавів може істотно впливати на подальший розвиток корозійних процесів. У випадку активного розчинення пітингів – на їх стабільність чи метастабільність.

За результатами досліджень встановлено, що в модельній оборотній воді з рН 4 і концентрацією хлоридів 300 мг/л, де сталь AISI 304 пітингує, поверхня стабільних пітингів збіднюється Fe та Ni і збагачується Cr (табл. 2.5 – 2.7). За таких умов корозійні втрати ΔFe зростають зі збільшенням у ній вмісту Mn та об'єму δ -фериту (табл. 2.5). Чим більший об'єм δ -фериту в сталі, тим більші їх розміри

і більше дефектів структури аустеніту в їх околі. Це пришвидшує іонізацію атомів Fe у стабільних пітингах, що розвиваються в їх околі. Корозійні втрати ΔNi із пітингів знижуються зі збільшенням у сталі середнього діаметра зерна аустеніту (табл. 2.6). Це зумовлено тим, що чим більший середній діаметр зерна аустеніту, то менша вірогідність перетину меж зерен аустеніту із включеннями, де розвиваються стабільні пітинги. Корозійні втрати ΔCr із пітингів зростають зі збільшенням у ній середнього діаметра зерна аустеніту та зменшенням вмісту Cr (табл. 2.7).

У модельній оборотній воді з рН 5 і концентрацією хлоридів 300 мг/л поверхня метастабільних пітингів збагачується Fe та збіднюється Ni та Cr. При цьому корозійні втрати ΔFe із пітингів зростають зі збільшенням у ній вмісту Ni та зменшенням Mn і Cr (табл. 2.5). Отже, Mn і Cr сприяють збагаченню, а Ni – збідненню поверхні метастабільних пітингів Fe. Корозійні втрати ΔNi сталі із пітингів зростають зі збільшенням у ній вмісту C, N, середньої відстані між оксидами титану та зменшенням вмісту P, об'єму оксидів титану і δ -фериту (табл. 2.6). Відтак, C і N сприяють збідненню, а P – збагаченню поверхні метастабільних пітингів Ni. Водночас, що більший об'єм δ -фериту в сталі, то більші його межі з аустенітною матрицею, де активується іонізація атомів електровід'ємного Cr (табл. 2.7) у метастабільних пітингах. Це сприяє зменшенню активації атомів електропозитивного Ni, а отже зниженню ΔNi сталі із пітингів (табл. 2.6). Це узгоджується з даними праць [75, 120]. Водночас, що більша середня відстань між оксидами титану, то більші їх розміри і більше дефектів структури аустеніту, що сприяє зростанню ΔNi сталі із пітингів, які розвиваються в їх околі. Корозійні втрати ΔCr із пітингів зростають зі збільшенням у ній вмісту Mn і P та зменшенням вмісту C і N (табл. 2.7). Отже, C і N сприяють збагаченню, а Mn і P – збідненню поверхні метастабільних пітингів Cr та Fe.

Разом з тим, що більший об'єм оксидів титану та δ -фериту, то більша їх межа з аустенітною матрицею і суттєвіші ΔFe сталі із пітингів. Це зумовлено активацією іонізації атомів Fe на недосконалостях структури аустеніту в околі цих включень, що узгоджується з даними праці [75].

Таблиця 2.5

Схема впливу хімічного складу та складових структури сталі AISI 304 на її ΔFe у модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 300 мг/л

Хімічний склад і складові структури	рН оборотної води				
	4	5	6	7	8
C			↓	↑	↓
Si					
Mn	↑	↓		↓	
Cr		↓		↑	
Ni		↑		↓	
N			↓	↑	↓
P			↑	↓	↑
S					
V _{ок}			↑		
L _{ок}			↓		
P _α	↑		↑		↑
d ₃					

До того ж, що більша середня відстань між оксидами титану, то більші їх розміри, але менші їх межі з аустенітною матрицею, що сприяє зниженню ΔFe сталі із пітингів. У цій модельній оборотній воді поверхня метастабільних пітингів збіднюється Ni і корозійні втрати ΔNi сталі із пітингів зростають зі збільшенням у ній вмісту P, Mn, об'єму δ -фериту та зменшенням вмісту C і N (табл. 2.6).

Отже, Mn і P сприяють збідненню, а C і N – збагаченню поверхні метастабільних пітингів Ni. При цьому механізм впливу об'єму δ -фериту на ΔNi сталі із пітингів такий самий, як і його вплив на ΔFe у цьому середовищі (табл. 2.5; 2.6). Водночас поверхня метастабільних пітингів збіднюється Cr і корозійні втрати ΔCr сталі із пітингів зростають зі збільшенням у ній вмісту Mn, P, об'єму δ -фериту та зменшенням вмісту C і N (табл. 2.7). Ці залежності аналогічні встановленим у модельній оборотній воді з рН 5 і концентрацією хлоридів 300 мг/л. Отже, механізми впливу цих чинників на ΔCr із пітингів аналогічні зазначеним вище.

Таблиця 2.6

Схема впливу хімічного складу та складових структури сталі AISI 304 на її ΔNi у модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 300 мг/л

Хімічний склад і складові структури	рН оборотної води				
	4	5	6	7	8
C		↑	↓	↓	
Si					
Mn			↑	↑	
Cr				↑	
Ni					
N		↑	↓		
P		↓	↑		
S					
$V_{ок}$		↓			
$L_{ок}$		↑			
P_{α}		↓	↑	↑	
d_3	↓				

У модельній оборотній воді з рН 7 і концентрацією хлоридів 300 мг/л поверхня метастабільних пітингів збагачується Fe і збіднюється Ni та Cr. Корозійні втрати ΔFe із пітингів зростають зі збільшенням у ній вмісту C, Cr і N та зменшенням Mn, Ni і P (табл. 2.5). Відтак, Cr і N сприяють збідненню, а Mn, Ni і P – збагаченню поверхні метастабільних пітингів Fe. За таких умов корозійні втрати ΔNi сталі із пітингів зростають зі збільшенням у ній вмісту Mn і об'єму δ -фериту та зменшенням вмісту C (табл. 2.6). Отже, C сприяє збагаченню, а Mn – збідненню поверхні метастабільних пітингів Ni. При цьому механізм впливу об'єму δ -фериту на ΔNi сталі із пітингів такий самий, як і його вплив на цей показник у модельній оборотній воді з рН 6 і концентрацією хлоридів 300 мг/л, тому що залежності між цими величинами аналогічні (табл. 2.6). Водночас корозійні втрати ΔCr із пітингів зростають зі збільшенням у ній вмісту Cr, об'єму оксидів та зменшенням вмісту C і середнього діаметра зерна аустеніту (табл. 2.7).

Таблиця. 2.7

Схема впливу хімічного складу та складових структури сталі AISI 304 на її ΔCr у модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 300 мг/л

Хімічний склад і складові структури	рН оборотної води				
	4	5	6	7	8
C		↓	↓	↓	↓
Si					
Mn					
Cr	↓	↑	↑	↑	↑
Ni					
N		↓	↓		
P		↑	↑		↑
S				↑	
$V_{ок}$					
$L_{ок}$					
P_{α}		↑	↑		↑
d_3	↑			↓	

Таким чином, C сприяє збагаченню, а Cr – збідненню поверхні метастабільних пітингів Cr. Разом з тим, що більший об'єм оксидів, то більші їх межі з аустенітною матрицею і суттєвіші ΔCr із пітингів у їх околі. До того ж, що більший середній діаметр зерна аустеніту, то менша вірогідність перетину меж його зерен із включеннями, в околі яких розвиваються пітинги.

У модельній оборотній воді з рН 8 і концентрацією хлоридів 300 мг/л поверхня метастабільних пітингів збіднюється Fe і збагачується Cr. Корозійні втрати ΔNi із стабільних пітингів не залежать від її хімічного складу та складових структури. (табл. 2.6). Корозійні втрати ΔFe із пітингів зростають зі збільшенням у ній вмісту P, об'єму δ -фериту та зменшенням C і N (табл. 2.5). Отже, C і N сприяють збагаченню, а P – збідненню поверхні стабільних пітингів Fe. При цьому вплив об'єму δ -фериту на ΔFe сталі із пітингів такий самий, як у модельній оборотній воді з рН 4 і концентрацією хлоридів 300 мг/л. Корозійні втрати ΔCr сталі із пітингів зростають зі збільшенням у ній вмісту Mn, P, об'єму δ -фериту та зменшенням вмісту C (табл. 2.7).

Таблиця 2.8

Схема впливу хімічного складу та складових структури сталі AISI 304 на її ΔFe у модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 600 мг/л

Хімічний склад і складові структури	рН оборотної води				
	4	5	6	7	8
C	↓	↑			↑
Si			↓	↑	
Mn			↓		
Cr			↓		
Ni		↓	↑		
N		↕			↕
P		↓			↓
S					
$V_{ок}$		↓			↓
$L_{ок}$		↑			↑
P_{α}	↑	↓			
d_3	↓			↑	↑

Таким чином, Mn та P сприяють збідненню, а C – збагаченню поверхні стабільних пітингів Cr. Водночас, що більший об'єм δ -фериту в сталі, то більші їх розміри і більше недосконалостей структури аустеніту в їх околі. Це сприяє зростанню ΔCr сталі із пітингів, що розвиваються в околі цих включень.

У модельній оборотній воді з рН 4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л поверхня стабільних пітингів збіднюється Fe і Ni та збагачується Cr. Корозійні втрати ΔFe із пітингів зростають зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту та зменшенням вмісту C і середнього діаметра зерна аустеніту (табл. 2.8). Отже, C сприяє збагаченню поверхні стабільних пітингів Fe. Водночас, що більший об'єм δ -фериту в сталі, то більші його розміри і кількість недосконалостей структури аустеніту в їх околі, де активується іонізація атомів Fe в пітингах, що розвиваються в околі включень δ -фериту на перетині з межами зерна аустеніту. До того ж, що більший середній діаметр зерна аустеніту, то менша вірогідність їх перетину з включеннями. Це сприяє зменшенню кількості пітингів та ΔFe сталі.

Таблиця 2.9

Схема впливу хімічного складу та складових структури сталі AISI 304 на її ΔNi у модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 600 мг/л

Хімічний склад і складові структури	рН оборотної води				
	4	5	6	7	8
C		↓	↑	↓	
Si			↓		
Mn	↑		↓		
Cr					
Ni	↓		↑		
N		↓	↑		
P					
S					
$V_{ок}$	↑	↑			
$L_{ок}$	↓	↓			
P_{α}					
d_3	↓	↓			

За таких умов корозійні втрати ΔNi сталі із пітингів зростають зі збільшенням у ній вмісту Mn, об'єму оксидів та зменшенням вмісту Ni, середньої відстані між оксидами та середнього діаметра зерна аустеніту (табл. 2.9).

Таким чином, Mn сприяє збідненню, а Ni – збагаченню поверхні стабільних пітингів Ni. Водночас, що більший об'єм оксидів титану, то більші їх межі з аустенітною матрицею, де на недосконалостях її структури активується іонізація атомів Ni. Очевидно, що чим більша середня відстань між оксидами, то більші їх розміри і менша їх межа з аустенітною матрицею, де пришвидшується іонізація атомів Ni в пітингах, які розвиваються в їх околі. Крім того, слід зауважити, що чим менший середній діаметр зерна аустеніту, то менша вірогідність їх перетину із включеннями, в околі яких зароджуються пітинги. Це сприяє зниженню ΔNi сталі із пітингів зі збільшенням середнього діаметра зерна аустеніту. У цьому середовищі корозійні втрати Cr із пітингів зростають зі збільшенням вмісту Mn та зменшенням C та N (табл. 2.10). Відтак, C і Ni сприяють збагаченню, а Mn збідненню поверхні стабільних пітингів хромом.

Таблиця 2.10

**Схема впливу хімічного складу та складових структури сталі
AISI 304 на її ΔCr у модельних оборотних водах з концентрацією
хлоридів 600 мг/л**

Хімічний склад і складові струк- тури	рН оборотної води				
	4	5	6	7	8
C	↓			↓	↓
Si		↓			
Mn	↑	↓			
Cr		↓		↓	
Ni	↓	↑			
N					↓
P				↑	
S					
$V_{ок}$			↑		↓
$L_{ок}$			↓		
P_{α}					
d_3			↓		

У модельній оборотній воді з рН 5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л поверхня стабільних пітингів збіднюється Fe і Ni та збагачується Cr. Корозійні втрати ΔFe із пітингів зростають зі збільшенням у ній вмісту C, N, середньої відстані між оксидами титану та зменшенням вмісту N, P, об'єму оксидів і δ -фериту (табл. 2.8). Таким чином, C і N сприяють збідненню, а Ni і P – збагаченню поверхні стабільних пітингів Fe. Разом з тим, що більша середня відстань між оксидами титану, то більші їх розміри. Це сприяє росту недосконалостей структури аустеніту в їх околі та активації іонізації атомів Fe. Водночас зі збільшенням об'єму дрібних оксидів і δ -фериту підвищується кількість метастабільних пітингів у їх околі, що сприяє зменшенню ΔFe із стабільних пітингів. Це узгоджується з даними праці [1]. У цьому розчині корозійні втрати ΔNi із пітингів зростають зі збільшенням у ній об'єму оксидів та зменшенням вмісту C, N, середньої відстані між оксидами та середнього діаметра зерна аустеніту (табл. 2.9). Отже, C і N сприяють збагаченню поверхні стабільних пітингів Ni. При цьому вплив об'єму оксидів титану, середньої відстані між ними та середнього діаметра зерна аустеніту на ΔNi сталі із

пітингів такий самий, як і на цей показник у модельній оборотній воді з рН 4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л. За таких умов корозійні втрати ΔCr сталі із пітингів зростають зі збільшенням у ній вмісту Ni та зменшенням Si, Mn і Cr (табл. 2.10). Відтак, Si, Mn і Cr сприяють збагаченню, а Ni – збідненню поверхні стабільних пітингів Cr.

У модельній оборотній воді з рН 6 і концентрацією хлоридів 600 мг/л поверхня метастабільних пітингів збагачується Fe та збіднюється Cr і Ni. Корозійні втрати ΔFe із пітингів зростають зі збільшенням у ній вмісту Ni та зменшенням Si, Mn і Cr (табл. 2.8). Отже, Si, Mn і Cr сприяють збагаченню, а Ni – збідненню поверхні метастабільних пітингів Fe. Корозійні втрати ΔNi із пітингів знижуються зі збільшенням у ній вмісту C, Ni і N та зменшенням Si, Mn і Cr (табл. 2.9). Таким чином, Cr, Si і Mn сприяють збідненню, а C, Ni і N – збагаченню поверхні метастабільних пітингів Ni. Корозійні втрати ΔCr із пітингів зростають зі збільшенням у ній об'єму оксидів та зменшенням середньої відстані між ними і середнього діаметра зерна аустеніту (табл. 2.10). Це зумовлено тим, що чим більший середній діаметр зерна аустеніту, то менша вірогідність перетину меж зерен аустеніту із дрібними оксидами, які є осередком зародження метастабільних пітингів. Разом з тим, що більше в сталі дрібних оксидів, то більша вірогідність їх перетину з межами зерен аустеніту, де утворюються метастабільні і стабільні пітинги.

У модельній оборотній воді з рН 7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л поверхня стабільних пітингів збіднюється Fe і Ni та збагачується Cr. Корозійні втрати ΔFe із пітингів зростають зі збільшенням у ній вмісту Si та середнього діаметра зерна аустеніту (табл. 2.8). Отже, Si сприяє збідненню поверхні стабільних пітингів Fe. Вплив середнього діаметра зерна аустеніту зумовлений збільшенням ступеня некогерентності між суміжними ґратками зерна аустеніту. Це сприяє активації іонізації атомів Fe у стабільних пітингах, які розвиваються в околі δ -фериту на межах зерен аустеніту. У цьому розчині корозійні втрати ΔNi сталі із пітингів знижуються зі збільшенням у ній вмісту C (табл. 2.9). Таким чином, C сприяє збагаченню поверхні стабільних пітингів Ni. Корозійні втрати ΔCr сталі із пітингів зростають зі збільшенням у ній вмісту P та зменшенням C і Cr (табл. 2.10). Отже, C і Cr сприяють збагаченню, а P – збідненню поверхні стабільних пітингів Cr.

У модельній оборотній воді з рН 8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л поверхня стабільних пітингів збіднюється Fe та збагачується Cr. Корозійні втрати ΔFe із пітингів зростають зі збільшенням у ній вмісту C, N, середньої відстані між оксидами титану і середнього діаметра зерна аустеніту та зменшенням вмісту P і об'єму оксидів (табл. 2.8). Відтак, C і N сприяють збідненню, а P – збагаченню поверхні стабільних пітингів Fe. Разом з тим, що більша середня відстань між оксидами, то більші їх розміри і ΔFe сталі із пітингів у їх околі. Це зумовлено зростанням кількості дефектів структури аустеніту в околі включень зі збільшенням їх розмірів. До того ж, що більший середній діаметр зерна аустеніту, то більший ступінь некогерентності між суміжними ґратками зерна і більші ΔFe сталі із пітингів в околі включень на межах зерен аустеніту. При цьому корозійні втрати ΔCr сталі із пітингів зменшуються зі збільшенням у ній вмісту C, N та об'єму оксидів титану (табл. 2.10). Отже, C і N сприяють збагаченню поверхні стабільних пітингів Cr. Водночас в околі дрібних оксидів зароджуються метастабільні пітинги, що уповільнює підростання стабільних. Внаслідок цього зі збільшенням об'єму дрібних оксидів зменшується ΔCr сталі із стабільних пітингів. Це узгоджується з даними праці [1]. У цьому середовищі корозійні втрати ΔNi сталі із стабільних пітингів не залежать від їх хімічного складу та складових структури (табл. 2.9).

Корозійні втрати ΔCr із стабільних та метастабільних пітингів на поверхні сталі AISI 304 можна описати узагальненою емпіричною залежністю (2.100), яку встановлено за одержаними прямолінійними регресійними залежностями між ΔCr сталі із пітингів та її хімічним складом і складовими структури:

$$\Delta Cr = a_0 - a_1 C - a_2 N + a_3 Mn + a_4 P + a_5 P_\alpha; \quad (2.100)$$

де: C, N, Mn, P – вміст вуглецю азоту, марганцю і фосфору в сталі, мас. %;

P_α – об'єм δ -фериту в сталі, об. %.

Узагальненням вищенаведеного є схема початкової стадії пітингування сталі AISI 304 в оборотних водах, яка аналогічна сталі AISI 321 [71]. При цьому механізми розвитку метастабільних та стабільних пітингів на поверхні сталі AISI 304 відрізняються від сталі

AISI 321 осередком зародження та впливом їх хімічного складу на селективне розчинення металів у пітингах. Зокрема, осередком зародження метастабільних пітингів на поверхні сталі AISI 304 є окремі зерна δ -фериту та оксиди титану, а сталі AISI 321 – карбонітриди титану та оксиди алюмінію. Проте стабільні пітинги на поверхні сталі AISI 304 розвиваються в околі дрібних включень δ -фериту та оксидів титану, розташованих межами зерен аустеніту, а на поверхні сталі AISI 321 – межами карбонітридів титану. Враховуючи особливості селективного розчинення металів у метастабільних пітингах та результати аналізу формули (2.100), випливає, що С і N уповільнюють, а Mn та P – пришвидшують розчинення Cr у поверхневих шарах сталі AISI 304 в околі метастабільних пітингів. Разом з тим, у стабільних пітингах С пришвидшує, а Mn і P – уповільнюють розчинення Cr у поверхневих шарах сталі в їх околі. Це призводить до зниження коефіцієнта Z_{Cr} зі збільшенням у ній вмісту С і N та зменшенням Mn і P у метастабільних пітингах та до зростання в стабільних.

2.5. Визначення корозійних втрат ΔCr , ΔNi та ΔFe сталі AISI 304 у пітингах, застосовуючи розроблені математичні моделі

Встановлені регресійні залежності (2.1-2.99) можна застосовувати для визначення корозійних втрат сталей AISI 304 із пітингів у модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів від 300 до 600 мг/л залежно від їх хімічного складу і складових структури. Однак отримані результати мають дискретний характер та потребують екстраполяції. Водночас, застосовуючи встановлені регресійні залежності, не можна визначити значущість кожного хімічного елемента та складової структури щодо впливу на корозійні втрати ΔCr , ΔNi і ΔFe із пітингів. До того ж ці змінні не враховують їх синергетичний вплив на корозійні втрати металів із пітингів, тому актуальним завданням була розробка математичних моделей, які встановлюють взаємозв'язок між ΔCr , ΔNi і ΔFe сталей AISI 304 із пітингів та їх хімічним складом та структурними елементами. Для побудови математичних моделей, використовували дані про корозійні втрати ΔCr , ΔNi і ΔFe сталей AISI 304 із пітингів представлені в (табл. 2.1, 2.3), коефіцієнти селективного розчинення Cr і Ni із пітингів (табл. 2.2, 2.4) та хімічний склад (табл. 1.1) і складові структури (табл. 3.2, 3.3, 3.4),

(рис. 3.1). Розроблені математичні моделі ґрунтувалися на регресійних залежностях другого порядку. Зокрема, математичну модель (2.101) можна записати у вигляді:

$$y(\Delta Cr, \Delta Ni \text{ i } \Delta Fe) = w_0 + \sum_{j=1}^N w_j \cdot x_j + \sum_{j=1}^N w_{(N+j)} \cdot x_j^2; \quad (2.101)$$

де: y – корозійні втрати ΔCr , ΔNi або ΔFe сталі AISI 304 із пітингів, мг за 240 годин випробувань у модельних оборотних водах з рН 4-8 (x_1) і концентрацією хлоридів (x_2) 300 і 600 мг/л [71, 190]; w – ваговий коефіцієнт складових x_j .

x_j – змінні ознаки, зокрема: x_3 – $V_{ок}$, об. %; x_4 – кількість оксидів розміром до 1,98 мкм на 100 полях зору оптичного мікроскопу ($\times 320$), в сталі, шт; x_5 – кількість оксидів розміром від 1,98 до 3,95 мкм, шт; x_6 – $L_{ок}$, мкм (середня відстань між оксидами в сталі); x_7 – d_3 , мкм (середній діаметр зерна аустеніту в сталі); x_8 – об'єм δ -фериту об. %; x_9 – С, мас. % (вміст вуглецю в сталі); x_{10} – Mn; x_{11} – Si; x_{12} – Cr; x_{13} – Ni; x_{14} – N; x_{15} – Ti; x_{16} – S мас.; x_{17} – P; χ_0 , м³/кг (питома магнетна сприйнятливість сталі [92]).

Для побудови регресій другого порядку (2.101) використовували аналіз впливу окремих факторів $X = \{x_1, x_2, \dots, x_{18}\}$ на результативні (вихідні – $Y = \{y_1, y_2, \dots, y_7\}$) показники [299, 300]. При цьому залежні змінні: $y_1 = \Delta Cr$, мг (10^{-5}) – втрати хрому із пітингів, $y_2 = \Delta Fe$, мг (10^{-5}) втрати заліза із пітингів, $y_3 = \Delta Ni$, мг (10^{-5}) – втрати нікелю із пітингів,

$$y_4 = \frac{y_1}{y_2} = Z_{Cr} = \frac{\Delta Cr}{\Delta Fe} \quad (2.102)$$

де: y_4 – коефіцієнт селективного розчинення Cr із пітингів,

$$y_5 = (y_4 \geq 1) = \{1 | Z_{Cr} \geq 1\} \quad (2.103)$$

– якщо $Z_{Cr} < 1$, то сталь у розчині з такими параметрами (ознаками (x_1 (рН);) x_2 (C_{Cl^-} , мг/л)) піддається пітинговій корозії з утворенням стабільних пітингів, в іншому випадку – сталь у розчині з такими параметрами (ознаками x_1, x_2) пітингує з утворенням метастабільних пітингів:

$$y_6 = \frac{y_3}{y_2} = Z_{Ni} = \left(\frac{\Delta Ni}{\Delta Fe} \right) \quad (2.104);$$

$$y_7 = (y_6 \geq 1) = \{1 | Z_{Ni} \geq 1\} \quad (2.105).$$

Якщо $Z_{Ni} < 1$, то пітинги інтенсивно ростуть, в іншому випадку – пітинги збільшуються в розмірі не інтенсивно.

Розроблені математичні моделі, які ґрунтуються на регресіях другого порядку $Y = \{y_1, y_2, \dots, y_7\}$, застосовували для визначення корозійних втрат ΔCr , ΔNi та ΔFe із пітингів, ідентифікації метастабільних і стабільних пітингів та інтенсивності їх підростання. Разом з тим, $y_1 - y_3$ використовували для визначення швидкості підростання стабільних пітингів на поверхні сталі AISI 304 в модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів від 300 до 600 мг/л, ґрунтуючись на встановлених підходах та аналітичних залежностях щодо визначення коефіцієнтів участі включень у сталях у їх пітингуванні [35, 307].

Для регресії y_1 (ΔCr) другого порядку (2.102), ґрунтуючись на даних [92, 190, 307–312], встановлено ваги регресії другого порядку (табл. 2.11).

Таблиця 2.11

Ваги регресії y_1 (ΔCr) другого порядку

$w_2 (x_1)$	-0,499081
$w_9 (x_8)$	-1454,943182
$w_{20} (x^2)$	0,036285
$w_{21} (x_2^2)$	$-1,52682 \cdot 10^{-6}$
$w_{23} (x_4^2)$	$-3,26616 \cdot 10^{-6}$
$w_{24} (x_5^2)$	0,002771
$w_{25} (x_6^2)$	-0,001904
$w_{26} (x_7^2)$	0,012033
$w_{32} (x_{13}^2)$	0,329880
Інші ваги	0

З аналізу даних (табл. 2.11) виходить, що ΔCr сталі із пітингів знижуються зі збільшенням рН (x_1) модельних оборотних вод від 4 до 8, об'єму δ -фериту в сталі (x_8) від 0,050 до 0,168 об. % та середньої відстані між оксидами (x_6) від 150 до 173 мкм. Таким чином, ріст рН (x_1) середовища, в указаному інтервалі, сприяє зниженню корозійних втрат ΔCr із пітингів на $2 \cdot 10^{-5}$ мг; середньої відстані між оксидами (x_6) та об'єму δ -фериту в сталі (x_8) на $0,000083 \cdot 10^{-5}$ та $48,73 \cdot 10^{-5}$ мг відповідно. Слід відзначити, що значення ваги $w_{21} (x_2^2)$ та $w_{23} (x_4^2)$ показують, що ΔCr сталі AISI 304 із пітингів також знижуються зі збільшенням концентрації хлоридів (x_2) у модельних оборотних водах та

кількості у ній дрібних оксидів (до 1,98 мкм) (x_4). Однак можна зауважити, що ці параметри хлоридовмісного середовища (x_2) та сталі (x_4) суттєво не змінюють ΔCr сталі AISI 304 із пітингів. За результатами аналізу даних (табл. 2.11) також виявлено, що ΔCr сталі із пітингів ростуть зі збільшенням концентрації хлоридів у модельних водах (x_1) від 300 до 600 мг/л на $9797 \cdot 10^{-5}$ мг, кількості оксидів (x_5) від 1,98 до 3,95 мкм на $159,96 \cdot 10^{-5}$ мг, середнього діаметру зерна аустеніту (x_7) від 49 до 86 мкм на $88,648 \cdot 10^{-5}$ мг, вмісту Ni в сталі (x_{13}) від 8,09 до 9,34 мас. % на $7,187 \cdot 10^{-5}$ мг.

Узагальнюючи вищенаведені дані, можна зазначити, що ΔCr сталі AISI 304 із пітингів, в основному, залежать від концентрації хлоридів у модельних оборотних водах (x_2) та складових її структури (x_5 – кількість великих оксидів – 1,98...3,95 мкм, x_7 – середній діаметр зерна аустеніту та x_8 – об'єм δ -фериту, об.%). До того ж вплив параметра (x_2) на ΔCr із пітингів в 32,9 рази більше, ніж параметрів x_5 , x_7 , x_8 разом врахованих. Виходить, що інтенсивність ΔCr із пітингів практично залежить від інтенсивності адсорбції хлорид іонів на недосконалостях структури сталі AISI 304 в околі найбільших за розміром оксидів. Для регресії y_2 (ΔFe) другого порядку, ґрунтуючись на даних [92, 190, 307–312], встановлено її ваги (табл. 2.12).

З аналізу даних (табл. 2.12) можна відзначити, що y_2 (ΔFe) знижуються зі збільшенням рН (x_1) модельних оборотних вод, концентрації у них хлоридів (x_2), кількості оксидів у сталі розміром від 1,98 до 3,95 мкм (x_5), середнього діаметра зерна аустеніту (x_7) та вмісту у ній нікелю.

Таблиця 2.12

Ваги регресійної моделі другого порядку y_2 (ΔFe)

$w_2 (x_1)$	- 4,76564
$w_9 (x_8)$	1536,02330
$w_{20} (x_1^2)$	0,038068
$w_{21} (x_2^2)$	$-2,37036 \cdot 10^{-6}$
$w_{23} (x_4^2)$	$8,33358 \cdot 10^{-5}$
$w_{24} (x_5^2)$	-0,00280
$w_{25} (x_6^2)$	0,00242
$w_{26} (x_7^2)$	-0,01254
$w_{32} (x_{13}^2)$	-0,44311
Інші ваги	0

При цьому, враховуючи параметри модельних оборотних вод (x_1, x_2) та сталі (x_5, x_7, x_{13}) [35, 190, 307], формулу (2.101) та ваги регресії другого порядку (табл. 2.12), встановлено, що y_2 (ΔFe) сталі із пітингів знижуються на $19,063 \cdot 10^{-5}$ мг з ростом рН (x_1) середовища від 4 до 8, на $0,6367 \cdot 10^{-5}$ мг зі збільшенням у ньому концентрації хлоридів (x_2) від 300 до 600 мг/л, на $155,36 \cdot 10^{-5}$ мг зі збільшенням кількості оксидів у сталі вищевказаного розміру (x_5), на $62,67 \cdot 10^{-5}$ мг зі збільшення середнього діаметра зерна аустеніту (x_7) від 49 до 86 мкм, на $9,65 \cdot 10^{-5}$ мг зі збільшенням вмісту нікелю в сталі (x_{13}) від 8,09 до 9,34 мас. %.

Слід відзначити, що y_2 (ΔFe) сталі із пітингів зростає зі збільшенням рН (x_1), об'єму δ -фериту (x_8), кількості оксидів розміром до 1,98 мкм (x_4), середньої відстані між оксидами (x_6) (табл. 2.12). Розрахунок впливу $X = \{ x_1, x_4, x_6, x_8 \}$ на y_2 (ΔFe) показав, що y_2 (ΔFe) сталі AISI 304 із пітингів зростає на $18,2726 \cdot 10^{-5}$ мг зі збільшенням рН (x_1) модельних оборотних вод 4 до 8, на $7,5523 \cdot 10^{-5}$ мг зі збільшенням кількості оксидів розміром (x_4) до 1,98 мкм від 300 до 425, на $17,9782 \cdot 10^{-5}$ мг зі збільшенням середньої відстані між оксидами (x_6) від 150 до 173 мкм, на $152,37 \cdot 10^{-5}$ мг зі збільшенням об'єму δ -фериту (x_8) від 0,0138 до 0,113 об. %.

Узагальнюючи розраховані результати впливу параметрів $X = \{ x_1, x_2, x_4, x_5, x_6, x_7, x_8, x_{13} \}$ на y_2 (ΔFe) сталі AISI 304 із пітингів, можна зазначити, що вагомість чинників, які сприяють зниженню y_2 (ΔFe) зростає у такому ряду: x_2 ($-0,64 \cdot 10^{-5}$), x_{13} ($-9,65 \cdot 10^{-5}$), x_1 ($-19,06 \cdot 10^{-5}$), x_7 ($-62,64 \cdot 10^{-5}$), x_5 ($-155,36 \cdot 10^{-5}$ мг), а тих, які росту y_2 (ΔFe): x_4 ($7,55 \cdot 10^{-5}$), x_6 ($17,98 \cdot 10^{-5}$), x_1 ($18,25 \cdot 10^{-5}$), x_8 ($152 \cdot 10^{-5}$ мг). З аналізу цих рядів виходить, що параметри модельних оборотних вод рН (x_1) та концентрація у них хлоридів (x_2) слабо впливають на y_2 (ΔFe) сталі із пітингів. Водночас складові структури сталі AISI 304, в основному, визначають корозійні втрати ΔFe із пітингів. Зокрема, вони знижуються зі збільшенням у ній кількості оксидів розміром від 1,98 до 3,95 мкм, середнього діаметру зерна аустеніту та зростають, коли середня відстань між оксидами та об'єм δ -фериту в сталі росте. Це зумовлено тим, що в околі великих оксидів на їх перетині з межами зерен аустеніту зароджуються та підростають стабільні пітинги. При цьому, що більше великих за розмірами оксидів, в околі яких зароджуються і ростуть пітинги, то менше густина анодних струмів у них внаслідок їх перерозподілу між пітингами та нижче інтенсивність розчинення ΔFe

[61, 64, 71]. Разом з тим, що більше середня відстань між оксидами, то вони крупніші [61, 64, 71]. При цьому в околі крупніших включень більше недосконалостей структури аустеніту, що сприяє пришвидшенню селективного розчинення ΔFe [61, 64, 71].

Слід відзначити, що y_1 (ΔCr) із пітингів сталі AISI 304 більше залежать від параметрів модельних оборотних вод (x_1, x_2), ніж складових її структури $X = \{x_3...x_8\}$, тоді як y_2 (ΔFe), в основному, визначається параметрами структурної гетерогенності $X = \{x_5, x_6, x_7, x_8\}$. Очевидно, це зумовлено від'ємнішим значенням електродного потенціалу Cr у стандартному ряду, ніж Fe [1].

Для регресії другого порядку y_3 (ΔNi) (2.104), застосовуючи дані $Y = y_3$ [311, 312] та $X = \{x_1...x_{18}\}$ [190, 300], встановлено ваги регресійної моделі другого порядку y_3 (ΔNi) (табл. 2.13).

Таблиця 2.13

Ваги лінійної регресійної моделі другого порядку для y_3 (ΔNi)

$w_2 (x_1)$	-3,97762
$w_9 (x_8)$	-2367,05495
$w_{20} (x_{12}^2)$	0,278768
$w_{21} (x_2^2)$	$1,94385 \cdot 10^{-6}$
$w_{23} (x_4^2)$	$3,74289 \cdot 10^{-6}$
$w_{24} (x_5^2)$	-3,39762
$w_{25} (x_6^2)$	0,00298
$w_{27} (x_7^2)$	0,27877
$w_{32} (x_{13}^2)$	$1,94385 \cdot 10^{-6}$
Інші ваги	0

З аналізу даних (табл. 2.13) виходить, що y_3 (ΔNi) знижуються зі збільшенням рН (x_1) модельних оборотних вод, об'єму δ -фериту в сталі AISI 304 (x_8), кількості включень оксидів розміром від 1,98 до 3,95 мкм (x_5) та зменшенням концентрації хлоридів у модельних оборотних водах (x_2), кількості оксидів розміром до 1,98 (x_4), середньої відстані між оксидами (x_6), середнього діаметра зерна аустеніту (x_7) та вмісту Ni (x_{13}). Значущість впливу параметрів $X = \{x_1, x_2, x_4, x_5, x_6, x_7, x_{13}\}$ на y_3 (ΔNi) оцінено, застосовуючи регресійну модель другого порядку (2.101), дані (табл. 2.13) та праць [35, 71, 311, 312]. Встановлено, що y_3 (ΔNi) знижуються на $13,59 \cdot 10^{-5}$ мг зі збільшенням рН (x_1) модельних оборотних вод від 4 до 8, на $26,01 \cdot 10^{-5}$ мг зі збільшенням об'єму δ -фериту в сталі від 0,050 до 0,168 об.%, на $188513 \cdot 10^{-5}$ мг з рос-

том кількості включень (1,98...3,95 мкм) від 46 до 240 на 100 полях зору мікроскопу ($\times 320$). Разом з тим розраховано, що y_3 (ΔNi) зростають на $8,92 \cdot 10^{-5}$ мг з ростом рН (x_1) модельних оборотних вод від 4 до 8, на $0,35 \cdot 10^{-5}$ мг зі збільшенням концентрації хлоридів (x_2) у них від 300 до 600 мг/л, на $0,2 \cdot 10^{-5}$ мг з ростом кількості дрібних до 1,98 мкм оксидів (x_4) від 300 до 425, на $22,14 \cdot 10^{-5}$ мг зі збільшенням середньої відстані між оксидами (x_6) від 150 до 173 мкм, на $1392,4 \cdot 10^{-5}$ мг зі збільшенням середнього діаметра зерна аустеніту (x_7) від 49 до 86 мкм, на $47,43 \cdot 10^{-11}$ мг з ростом вмісту Ni в сталі (x_{13}) від 8,09 до 9,34 мас. %.

З аналізу зазначеного вище значущість параметрів $X = \{x_1, x_5, x_8\}$, які сприяють зниженню y_3 (ΔNi) з їх ростом, можна представити у такому ряду: x_1 ($-13,59 \cdot 10^{-5}$), x_8 ($-2601,8 \cdot 10^{-5}$), x_5 ($-188513 \cdot 10^{-5}$ мг), а ті, що сприяють їх зростанню $X = \{x_2, x_4, x_6, x_7, x_{13}\}$: x_{13} ($47,43 \cdot 10^{-11}$), x_4 ($0,20 \cdot 10^{-5}$), x_7 ($1392,46 \cdot 10^{-5}$ мг). Це показує, що y_3 (ΔNi) в сталі AISI 304 знижуються зі збільшенням у ній кількості великих за розміром оксидів (1,98 ... 3,95 мкм), в околі яких на перетені з межами зерен аустеніту зароджуються стабільні пітинги, об'єму δ -фериту та зниженням середнього діаметру зерна аустеніту.

Узагальнюючи вищенаведене, можна зазначити, що корозійні втрати ΔNi із пітингів визначаються практично структурною гетерогенністю сталі та не залежать від зміни її хімічного складу в межах стандарту та параметрів оборотних вод, які сприяють зародженню пітингів.

Для ідентифікації метастабільних та стабільних пітингів на поверхні сталі AISI 304 в модельних оборотних водах побудовано регресійну модель другого порядку (2.102), ваги цієї регресії представлено в (табл. 2.14).

З аналізу даних (табл. 2.14) виходить, що коефіцієнт селективного розчинення Cr із пітингів знижується зі збільшенням концентрації хлоридів (x_2), кількості оксидів розміром до 1,98 мкм (x_4), середньої відстані між ними (x_6), об'єму δ -фериту в сталі AISI 304 (x_7) і зменшенням кількості оксидів розміром від 1,98 до 3,95 мкм (x_5) та вмісту у ній Ni. Разом з тим, слід відзначити, що множень w_2 (x_1) та w_{20} (x_1^2) моделі (2.102) відповідно становлять 7,107 та $-11,8736$. Отже, виходить, що коефіцієнт Z_{Cr} знижується з ростом рН (x_1) модельних оборотних вод від 4 до 8 лише на 4,77.

Таблиця 2.14

Ваги регресійної моделі другого порядку $y_4\left(\frac{\Delta Cr}{\Delta Fe}\right) = Z_{Cr}$

$w_2 (x_1)$	7,276907
$w_9 (x_8)$	-1020,086466
$w_{20} (x_1^2)$	-0,593681
$w_{21} (x_2^2)$	$-4,02701 \cdot 10^{-6}$
$w_{23} (x_4^2)$	$-6,66467 \cdot 10^{-5}$
$w_{24} (x_5^2)$	0,001834
$w_{25} (x_6^2)$	-0,001790
$w_{26} (x_7^2)$	-0,008099
$w_{32} (x_{13}^2)$	0,280
Інші ваги	0

Таким чином, рН (x_1) середовища практично не впливає на коефіцієнт Z_{Cr} . Разом з тим, за результатами визначення впливу $X = \{x_1, x_2, x_4, x_5, x_7, x_8, x_{13}\}$ на $y_4 (Z_{Cr})$ встановлено, що вони знижуються на 101, 19; 1,09; 6,04; 13,3; 40,45 зі збільшенням об'єму δ -фериту в сталі (x_8), концентрації хлоридів у модельних оборотних вводах (x_2), кількості оксидів до 1,98 мкм (x_4), середньої відстані між оксидами (x_6) та середнього діаметру зерна аустеніту (x_7) у вказаних вище відповідних інтервалах. Водночас $y_4 (Z_{Cr})$ зростає на 101,76 та 6,08 зі збільшенням у сталі кількості оксидів від 1,98 до 3,95 мкм (x_5) та на 6,08 з ростом в ній вмісту Ni у згаданих вище інтервалах.

Узагальнюючи вищенаведене, можна зазначити, що, в основному, коефіцієнт Z_{Cr} знижується зі збільшенням у сталі вмісту δ -фериту (x_8), середнього діаметру зерна аустеніту (x_7) та зниженням кількості оксидів розміром від 1,98 до 3,95 мкм в околі яких на перетині з межами зерен аустеніту зароджуються пітинги. Таким чином, підтверджуються результати попередніх досліджень та гіпотеза про вплив об'єму δ -фериту в сталі на селективне розчинення металів із пітингів. При цьому слід відзначити, що питома магнетна сприйнятливність аустеніту (χ_{18}) не впливає на селективне розчинення металів у пітингах.

Для ідентифікації метастабільних та стабільних пітингів на поверхні сталі AISI 304, застосовуючи комп'ютерну обробку $y_5 = (y_4 \geq 1) = \{1 | Z_{Cr} \geq 1\}$ залежно від змінних $X = \{x_1, x_2, \dots, x_{18}\}$, побудовано регресійну модель другого порядку, яка ґрунтується на формулі

(2.103) та даних праць [92, 190, 307–313]. Розраховані ваги цієї регресійної моделі наведено в (табл. 2.15).

Запропонована регресійна модель другого порядку (2.103) (табл. 2.15) дає можливість дуже швидко розрахувати Z_{Cr} та оцінити характер пітингів на поверхні сталі AISI 304 залежно від параметрів оборотних вод та сталі.

Таблиця 2.15

Ваги регресійної моделі другого порядку

$$y_5 = (y_4 \geq 1) = \{1 | Z_{Cr} \geq 1\} \quad (2.103)$$

$w_2 (x_1)$	1,966477
$w_9 (x_8)$	293,560606
$w_{20} (x_2^1)$	-0,159659
$w_{21} (x_2^2)$	$-1,18519 \cdot 10^{-6}$
$w_{23} (x_4^2)$	$-93,15195 \cdot 10^{-6}$
$w_{24} (x_5^2)$	-0,000581
$w_{25} (x_6^2)$	0,000269
$w_{26} (x_7^2)$	-0,002465
$w_{32} (x_{13}^2)$	-0,063424
Інші ваги	0

З метою визначення коефіцієнту селективного розчинення Ni із пітингів Z_{Ni} побудовано регресійну модель другого порядку, застосовуючи формулу (2.104) та встановлені ваги цієї моделі (табл. 2.16).

Таблиця 2.16

Ваги регресійної моделі другого порядку

$$y_6 = \frac{y_3}{y_2} = Z_{Ni} = \frac{\Delta N_i}{\Delta F_e} \quad (2.104)$$

$w_2 (x_1)$	16,792025
$w_9 (x_8)$	-14718,238697
$w_{20} (x_2^1)$	-1,374383
$w_{21} (x_2^2)$	$-1,62513 \cdot 10^{-5}$
$w_{23} (x_4^2)$	-0,000246
$w_{24} (x_5^2)$	0,027576
$w_{25} (x_6^2)$	-0,020603
$w_{26} (x_7^2)$	0,120672
$w_{32} (x_{13}^2)$	3,481913
Інші ваги	0

З аналізу даних (табл. 2.16) виходить, що $y_6 (Z_{Ni})$ знижуються на 1471,82; 4,39; 22,29; 156,06 зі збільшенням параметрів $X = \{x_3, x_2, x_4, x_6\}$, в указаних вище інтервалах. Водночас $y_6 (Z_{Ni})$ зростають на 1530,02; 602,76; 8983 зі збільшенням параметрів $X = \{x_5, x_7, x_{13}\}$, в указаних вище інтервалах.

Узагальнюючи вищенаведене, можна зазначити, що коефіцієнти Z_{Ni} , в основному, залежать від змінних $x_8, x_5, x_6, x_7, x_{13}$. До того ж їх вплив на них зростає у такому ряду: $x_{13}, x_6, x_7, x_8, x_5$. Разом з тим, вплив 3-х останніх найсуттєвіший, отже об'єм δ -фериту, середній діаметр зерна аустеніту та кількість великих оксидів найбільше визначають на цей коефіцієнт.

Для оцінки інтенсивності підростання пітингів на поверхні сталі AISI 304 в модельних оборотних водах побудовано математичну модель (2.105).

Ваги регресійної моделі (2.105) представлено в (табл. 2.17).

Узагальнюючи вищенаведене, можна зазначити, що, застосовуючи комп'ютерну техніку та математичну модель (2.105), можна швидко оцінити інтенсивність підростання пітингів на поверхні сталі AISI 304. Водночас аналіз моделі (2.105) показав, що коефіцієнти Z_{Ni} сталі AISI 304 знижуються зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту (x_8) та зниженням середнього діаметру зерна аустеніту (x_7) і кількості оксидів (1,98...3,95 мкм) (x_5). Вплив параметрів $X = \{x_1, x_2, x_4, x_6, x_{13}\}$ на Z_{Ni} виявився не суттєвим, а параметрів x_5, x_7, x_8 – найбільшим.

Таблиця 2.17

Ваги регресійної моделі (2.105)

$w_2 (x_1)$	1,525000
$w_9 (x_8)$	-416,666667
$w_{20} (x_1^2)$	-0,125000
$w_{21} (x_2^2)$	$-5,92596 \cdot 10^{-7}$
$w_{23} (x_4^2)$	$-1,85183 \cdot 10^{-5}$
$w_{24} (x_5^2)$	0,000765
$w_{25} (x_6^2)$	-0,000659
$w_{26} (x_7^2)$	0,003418
$w_{32} (x_{13}^2)$	0,116313
Інші ваги	0

Аналіз побудованих моделей показав, що ΔCr із пітингів, в основному, залежать від концентрації хлоридів у модельних оборотних водах та кількості оксидів розміром від 1,98 до 3,95 мкм, середнього діаметру зерна аустеніту; об'єму δ -фериту. Висунуто гіпотезу, що це зумовлено інтенсивністю адсорбції хлорид-іонів на недосконалостях структури сталі AISI 304 в околі цих оксидів на перетині з межами зерен аустеніту, де зароджуються і підростають пітинги. Встановлено, що ΔFe із пітингів знижуються зі збільшенням у сталі кількості оксидів (1,98 ...3,95 мкм), середнього діаметру зерна аустеніту та зростають, коли середня відстань між оксидами та об'єм δ -фериту в сталі росте. Доведено, що ΔNi із пітингів знижуються зі збільшенням у сталі кількості оксидів (1,98... 3,95 мкм), об'єму δ -фериту та зниженням середнього діаметру зерна аустеніту. Встановлено, що коефіцієнти Z_{Cr} знижуються зі збільшенням у сталі об'єму δ -фериту, середнього діаметру зерна аустеніту та зниженням кількості оксидів (1,98... 3,95 мкм). Це може сприяти переходу метастабільних пітингів у стабільні. Водночас розраховано, що коефіцієнти ΔNi знижуються зі збільшенням кількості оксидів (1,98...3,95), середнього діаметру зерна аустеніту та об'єму δ -ферита в сталі. Разом з тим встановлено, що рН середовища, хімічний склад сталі у межах стандарту, дрібні оксиди, їх об'єм та питома магнетна сприйнятливність не впливають на селективне розчинення ΔCr , ΔFe та ΔNi із пітингів на сталі AISI 304. Застосовуючи побудовані моделі, можна оцінювати характер пітингування сталі AISI 304, розраховувати ΔCr , ΔFe , ΔNi із пітингів та швидкість їх підростання, що важливо при експлуатації теплообмінників.

ПІТИНГОТРИВКІСТЬ СТАЛІ AISI 304 В МОДЕЛЬНИХ ОБОРОТНИХ ВОДАХ

3.1. Пітинготривкість різних плавок сталі AISI 304 у моделльних оборотних водах

У працях [29–30] досліджували пітинготривкість п'ятьох промислових плавок сталі AISI 304 і однієї 08X18H10 (табл. 1.1).

Їх пітинготривкість оцінювали за критичною температурою пітингування (КТП), яку визначали в модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 350, 400, 500, 550, 600 мг/л. Такі параметри хлоридовмісних оборотних вод найчастіше зустрічаються під час експлуатації теплообмінників. Стабільні пітинги на поверхні досліджуваних сталей ідентифікували за появи розчиненого металу в околі включень більше 5 мкм [28]. При цьому фіксували температуру і параметри модельних оборотних вод. Зразки витримували у розчинах за таких умов упродовж 8 годин. Разом з тим, стабільні пітинги на поверхні сталей AISI 304 і 08X18H10 додатково ідентифікували застосовуючи розраховані коефіцієнти селективного розчинення Cr і Ni. При цьому, якщо $Z_{Cr} < 1$ (коефіцієнти селективного розчинення Cr із пітингів, які зароджувалися на поверхні сталей), то вважали, що пітинги на поверхні сталі стабільні, а, якщо $Z_{Cr} \geq 1$, то – метастабільні. Далі при $Z_{Cr} < 1$ визначення КТП сталі закінчували і вважали температуру розчину критичною для утворення стабільних пітингів на поверхні сталі, а, якщо коефіцієнт $Z_{Cr} \geq 1$, то температуру модельних оборотних вод підвищували на 2°C і процедуру досліджень продовжували до встановлення коефіцієнта $Z_{Cr} < 1$. Встановлені критичні температури пітингування на поверхні сталей AISI 304 і 08X18H10 наведено в (табл. 3.1).

За даними (табл. 3.1) виходить, що в модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 600 мг/л КТП сталей AISI 304 зростають від 44 до 51°C плавка 5 та від 47 до 58°C плавка 2 зі збільшенням рН досліджуваних розчинів від 4 до 7. Аналогічну тенденцію спостерігали у сталі 08X18H10. Таким чином, в модельних оборотних водах з рН 4-7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л найвищий ріст КТП на 11°C

виявлено у плавки 2, а найнижчій – у № 5. При цьому встановлено, що КТП сталі 08X18H10, яка не легована азотом (табл. 1.1), зростає на 13°C зі збільшенням рН хлоридовмісного розчину від 4 до 6 (табл. 3.1). Очевидно, що така тенденція пов'язана з тим, що в сталі 08X18H10, не легованої азотом, менше хрому, а нікелю і сірки більше, ніж у сталі AISI 304 (табл. 1.1). Відомо, що хром [2, 6] сприяє утворенню щільних оксидних плівок на поверхні корозійнотривких сталей, нікель [306] мінімізує негативний вплив сірки на їх пітинготривкість, а азот [90, 95–107] сприяє репасивації пітингів на їх поверхні в хлоридовмісних середовищах.

Найвірогідніше, саме тому в модельних оборотних водах з рН 5; 6; 7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л КТП сталей AISI 304 вищі, ніж у сталі 08X18H10. Водночас слід зауважити, що в модельних оборотних водах з рН 4; 8 КТП сталі 08X18H10 навіть вища, ніж у деяких плавок сталі AISI 304, зокрема у плавки 4 в розчині з рН 4 та №4, 5 – з рН 8 (табл. 3.1) Їх загальною ознакою є найнижчий вміст вуглецю та азоту, зокрема 0,05 і 0,03 мас. % та 0,044 і 0,039 мас. %, відповідно (табл. 1.1).

У модельних оборотних водах з рН 4; 8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л виявлено найменше коливання КТП між плавками, зокрема 5 та 4°C, відповідно. Проте в модельних оборотних водах з рН 5; 6; 7 воно становить 7, 10 та 6°C (табл. 3.1). Отже, вплив вуглецю і азоту на пітинготривкість сталей AISI 304 залежить від рН хлоридовмісних розчинів. В працях [35, 45] встановлено, що в модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів від 350 до 600 мг/л пітинготривкість сталей AISI 321 та 12X18H10T вище, ніж у AISI 304 та 08X10H10, оскільки їх КТП у цих корозивних середовищах постійно зростає зі збільшенням рН від 4 до 8.

До того ж у модельних оборотних водах з рН 4; 8 КТП між плавками сталей AISI 321 змінюються від 6 до 9°C, що вище, ніж у сталей AISI 304 (табл. 3.1). Але слід відзначити, що в модельних оборотних водах з рН 4-7 максимальні КТП сталей AISI 304 та AISI 321 практично однакові, а з рН 8 максимальне значення КТП сталі AISI 321 на 12°C вище, ніж у AISI 304 (табл. 3.1) [35]. Водночас за таких самих умов випробувань КТП сталей 08X10H10 та 12X18H10T практично однакові і становлять 45 та 44°C, відповідно. Таким чином виходить, що азот істотно впливає на пітинготривкість сталей типу 18-10 в хлоридовмісному середовищі з рН 8. Найвірогідніше, що така тенденція може зберігатися і в хлоридовмісних середовищах з більшим рН.

Таблиця 3.1

**Критичні температури пітингування (КТП)
сталей AISI 304 і 08X18H10 в модельних оборотних водах**

рН	C _{Cl⁻} , мг/л	Сталь AISI 304, плавка					Сталь 08X18H10
		1	2	3	4	5	Т, °С
		Т, °С	Т, °С	Т, °С	Т, °С	Т, °С	
4	600	46	47	48	43	46	46
5		50	52	52	45	47	46
6		54	53	56	46	51	48
7		55	58	57	52	53	49
8		45	47	46	43	44	45
4	550	47	51	53	49	48	48
5		51	53	55	49	50	49
6		53	57	58	54	54	50
7		58	59	60	56	57	52
8		47	51	49	45	46	47
4	500	53	56	54	50	42	52
5		53	56	57	54	55	55
6		58	60	62	56	54	57
7		60	62	61	57	59	58
8		51	52	53	47	46	50
4	400	59	61	60	52	56	55
5		60	62	63	55	59	58
6		62	65	65	56	59	60
7		68	68	69	65	63	60
8		58	58	59	49	55	52
4	350	61	62	62	56	56	60
5		66	67	67	58	63	62
6		67	69	69	60	65	63
7		69	70	70	62	67	63
8		61	60	61	54	55	57

В роботі [35] виявлено загальну тенденцію, що в модельних оборотних водах з рН 5-7 і концентрацією хлоридів від 350 до 600 мг/л КТП сталей AISI 321 і AISI 304 дуже близькі, але в першій сталі вміст

азоту практично в 4 рази менший, ніж у другій (табл. 1.1). Виходить, що в модельних оборотних водах з такими параметрами вміст азоту не суттєво впливає на КТП цих сталей. Найвірогідніше, це пов'язано з тим, що ці сталі леговано азотом у кількості більшій за його розчинність у твердому розчині аустеніту.

Позитивний вплив титану на пітинготривкість сталі 12X18H10T пов'язаний з рН хлоридовмісного середовища і концентрацією хлоридів у ньому, оскільки вона вище, ніж у сталі 08X18H10, лише в модельних оборотних водах з рН 5-7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л [35]. Аналогічну тенденцію спостерігали в модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 550 мг/л. До того ж в модельних оборотних водах з рН 6; 7 і концентрацією хлоридів 550 мг/л різниця між КТП сталей 08X18H10 та 12X18H10T становить 6, 10°C, відповідно, а з рН 6; 7 і 600 мг/л – 4, 5°C [35]. Однак зі зниженням вмісту хлоридів у модельних оборотних водах до 500 мг/л виявлено протилежні залежності, зокрема у розчинах з рН 5; 6; 7 КТП сталей 08X18H10 та 12X18H10T практично однакові, а з рН 8 у сталі 12X18H10T вона на 18°C вища, ніж у 08X18H10. У модельних оборотних водах з рН 8 і концентрацією хлоридів 400, 350 мг/л КТП сталі 12X18H10T, як і в розчині з 500 мг/л, на 18 та 11°C вище, ніж у 08X18H10. Проте в модельних оборотних водах з рН 5 вони практично однакові та, відповідно, становлять 58 та 62°C.

Узагальнюючи вищезгадане, можна зазначити, що пітинготривкість сталі 12X18H10T, стабілізованої титаном, суттєво залежить від параметрів модельних оборотних вод, зокрема, вона найвища в середовищах з рН 8 і концентрацією хлоридів 500, 550, 600 мг/л, а найменша з рН 5 і концентрацією хлоридів від 350 до 600 мг/л та з рН 4; 8 і 550, 600 мг/л.

Сталь AISI 304 не стабілізована титаном, але як і сталь 08X10H10, яка не легована азотом (табл. 1.1), має найнижчі КТП у модельних оборотних водах з рН 4; 8 (табл. 3.1). При цьому у сталей AISI 321 і 12X18H10T вони зростають зі збільшенням рН модельних оборотних вод не залежно від концентрації хлоридів. Найвірогідніше, це пов'язано зі структурною гетерогенністю цих сталей, яку визначали за вмістом включень (табл. 3.2), середнього діаметру зерна аустеніту (рис. 3.1) та об'єму δ -фериту (табл. 3.3). Вміст включень у сталях AISI 304 і 08X18H10 наведено в (табл. 3.2).

На оптичному мікроскопі MMP-2P ($\times 320$) визначали кількість та об'єм включень у сталях AISI 304 і 08X18H10. Дослідження проводили згідно. Площі цих включень перераховували в об'ємні відсотки за методикою ГОСТ 1778 [314]. Включення ідентифікували за природою (рис. 1.1; 1.2; 1.3) та розмірами. Природу цих включень встановлювали на растровому електронному мікроскопі з енергодисперсійним мікроаналізатором JED-2300.

Таблиця 3.2

Вміст включень у сталях AISI 304 та 08X18H10

Сталь, плавка	Групи включень в мкм	Всього включень на 100 полях зору		Вміст включень в об'ємних відсотках (V_1)
		за групами	загальна	
AISI 304 №1	до 1,98	425	493	0,0199
	1,98-3,95	68		
AISI 304 №2	до 1,98	377	435	0,0175
	1,98-3,95	58		
AISI 304 №3	до 1,98	369	415	0,0161
	1,98-3,95	46		
AISI 304 №4	до 1,98	300	540	0,0324
	1,98-3,95	240		
AISI 304 №5	до 1,98	417	505	0,0216
	1,98-3,95	88		
08X18H10	до 1,98	229	509	0,0304
	1,98-3,95 (TiN)	115		
	до 4 (TiO ₂)	165		

Металографічним та енергодисперсійним мікроаналізом на растровому електронному мікроскопі встановлено дуже малу кількість титанованадієвих нітридів у сталі AISI 304 (рис. 1.3). Адже за даними хімічного аналізу (табл. 1.1), максимальний вміст титану в сталях AISI 304 становить 0,003 мас. %. Деяка частка титану розчинилася в твердому розчині аустеніту, а решта витратилася на утворення оксидів титану. Тому, підраховуючи кількість та об'єм включень у сталях AISI 304, титанованадієві нітриди відносили до групи оксидів. Водночас оксиди титану (рис. 1.1) та алюмінію (рис. 1.2) рахували разом (табл. 3.2).

**Вміст δ -фериту в сталях AISI 304
(в об'ємних відсотках)**

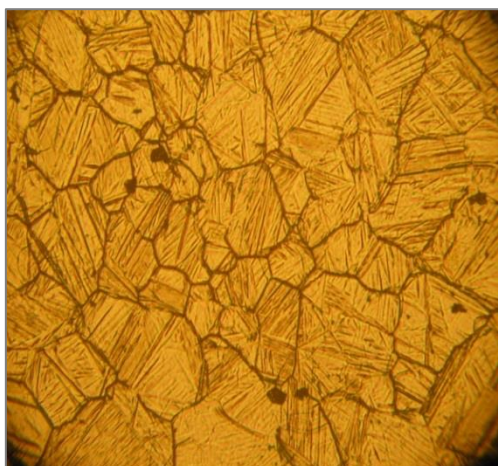
Номер плавки				
1	2	3	4	5
0,050	0,073	0,034	0,078	0,168

У плавки 3 виявлено мінімальний об'єм оксидів 0,0161, а у №4 – максимальний 0,0324 об.% (табл. 3.2). В сталі 08X18H10 він становив 0,0304 об. %, що більше, ніж у плавки 1-3, 5 сталі AISI 304. Аналіз даних (табл. 3.1) показав, що в модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л КТП плавки 4 зростає від 43 до 52°C, а №3 від 48 до 57°C зі збільшенням рН хлоридовмісного середовища від 4 до 7. Слід відзначити, що в модельних оборотних водах з рН 8 КТП плавки 3 вище, ніж у №4 на 3°C. З аналізу даних (табл. 3.1, 3.2) встановлено, що в модельних оборотних водах рН 4-8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л КТП плавки 2, 3 сталі AISI 304 найвищі, але об'єм оксидів у плавки 2 не значно більший, ніж у №3. Найвірогідніше, це зумовлено тим, що у плавки 2 більше включень оксидів розміром до 1,98 мкм та від 1,98 до 3,95 мкм, в околі яких зароджуються пітинги. При цьому відомо [1, 71], що вища кількість метастабільних пітингів на поверхні сталей, то нижче вірогідність перетворення метастабільних пітингів у стабільні. Саме тому плавки 2,3 сталі AISI 304, з практично однаковою кількістю включень оксидів та їх об'ємом, мають близькі значення КТП у цих модельних оборотних водах. Разом з тим, слід відзначити, що сталь 08X18H10, яка не легувана азотом (табл. 1.1), але в її складі близький за об'ємом з плавкою 4 вміст включень, має практично однакову з нею пітинготривкість за таких самих умов випробувань. Узагальнюючи вищенаведене, можна зазначити, що об'єм і кількість включень у сталях AISI 304 і 08X18H10 більше впливає на їх пітинготривкість у модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л, ніж легування сталі AISI 304 азотом. Хоча багато науковців вважають, що легування корозійнотривких сталей азотом є пріоритетним чинником, який сприяє підвищенню їх пітинготривкості у хлоридовмісних середовищах [90–95, 107]. Зокрема, опір корозійнотривких аустенітних сталей, легуваних азотом, пітинговій корозії пов'язують зі збільшенням стабільності оксидної плівки [90]. Це, на думку авторів [90, 95, 96], зумов-

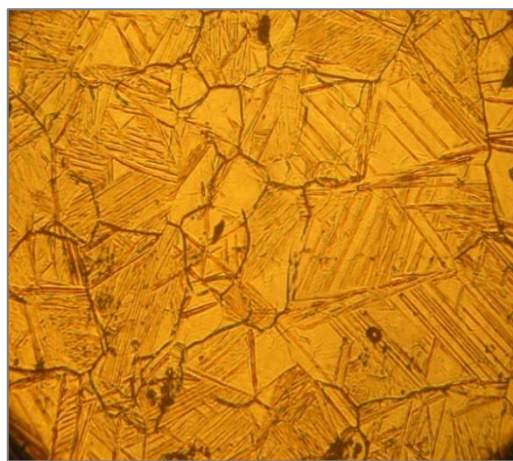
лено утворенням іонів амонію або нітрат (нітрит)-іонів [96–98]. Водночас є дані [98–102], що пасиваційні властивості оксидних плівок покращуються внаслідок сегрегації азоту за анодного розчинення поверхні або з формуванням Cr-N [103]. Вважають [106], що позитивний ефект азоту зумовлений інгібіторним впливом на анодне розчинення сталі внаслідок утворення комплексу аміаку або NO [90] та солі амонію [98, 104, 105]. У початкових дослідженнях японські вчені передбачали [90], що азот збільшує тривкість корозійнотривких сталей до пітингової корозії, утворюючи аміак, який підвищує рН на поверхні корозійнотривких сталей аустенітного класу, або нітрат-іони, які стабілізують пасивні плівки. Взагалі за даними [107] сталі, леговані азотом, мають високу пітинготривкість у хлоридовмісних середовищах, що зумовлено утворенням NH^+ у пітингах. Результати досліджень пітинготривкості сталей AISI 304, 08X18H10, AISI 321, 12X18H10T, 10X17H13M2T, AISI 316Ti, AISI 316L [29–32, 35, 45–47] переконують, що в низькомінералізованих оборотних водах, які використовують у промисловості, пітинготривкість сталей, легованих азотом, не завжди вище тих, які не леговано цим хімічним елементом.

Встановлено, що зниження вмісту хлоридів у модельних оборотних водах від 600 до 350 мг/л не впливає на тенденцію зміни залежностей між КТП сталей AISI 304, 08X18H10 та їх структурними складовими, оскільки у плавки 4 та сталі 08X18H10, вони мінімальні, а у № 2, 3 – максимальні (табл. 3.1, 3.2). Слід зауважити, що в модельних оборотних водах з найнижчим вмістом хлоридів 350, 400 мг/л КТП плавки 1-3 мають найвищі значення, але у плавки 1 менший, ніж у № 4, 3 об'єм включень та найвища кількість дрібних оксидів (до 1,98 мкм), в околі яких зароджуються метастабільні пітинги. Це може сприяти зниженню вірогідності переходу метастабільних пітингів в околі решти включень у стабільні. Аналіз даних (табл. 3.1, 3.2) показав, що це може відбуватися в модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 350, 400 мг/л незалежно від їх рН.

Відомо [1, 33–35, 315–317], що пітинги на поверхні корозійнотривких сталей зароджуються та розвиваються на недосконалостях їх структури, зокрема межами включень з аустенітною матрицею, межами зерен аустеніту та найчастіше на перетині меж зерен аустеніту з включеннями. Тому розмір аустенітних зерен впливає на пітинготривкість корозійнотривких сталей і сплавів у хлоридовмісних середовищах.



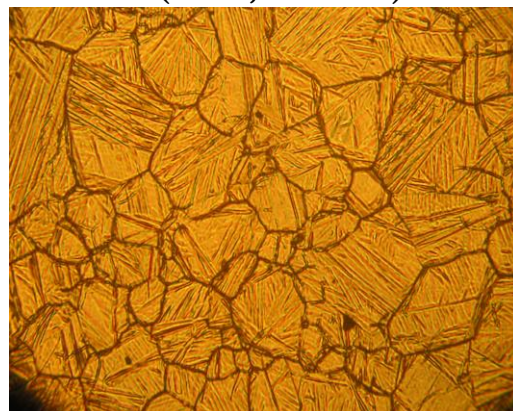
а ($d_3=0,071$ мм)



б ($d_3=0,086$ мм)



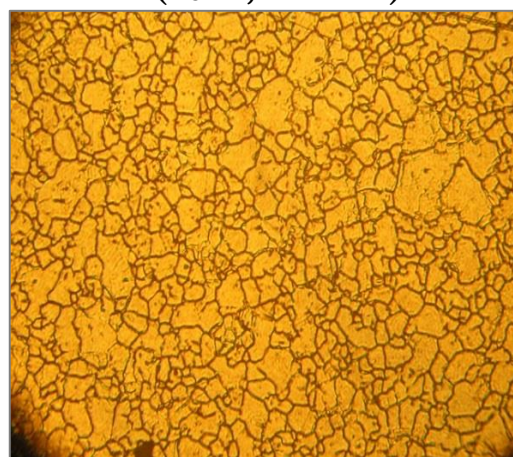
в ($d_3=0,066$ мм)



г ($d_3=0,049$ мм)



д ($d_3=0,066$ мм)



е ($d_3=0,023$ мм)

Рис. 3.1. Зерно аустеніту сталей AISI 304 (а-д) та 08X18H10 (е) ($\times 190$).

Металографічно встановлено, що середній діаметр зерна аустеніту сталей AISI 304 змінювався від 0,045 плавка 4 до 0,086 мм плавка 2, а у сталі 08X18H10 він був найменший 0,023 мм (рис. 3.1). Їх аналіз та дані табл. 3.1 показали, що в усьому інтервалі досліджуваних модельних оборотних вод з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 350, 400, 500, 550 мг/л КТП плавки 4 сталі AISI 304 та її середній діаметр зерна

аустеніту найнижчі, а у № 1, 2 вони найбільші. Слід відзначити, що середній діаметр зерна аустеніту сталі 08X18H10 суттєво менший, ніж у сталей AISI 304 (рис. 3.1), а її КТП за таких самих умов випробувань практично однакові з найгіршою за пітинготривкістю плавкою 4 сталі AISI 304. Найвірогідніше, це зумовлено з тим, що менше діаметр зерна аустеніту, то вища вірогідність перетину включень з межами зерен аустеніту в околі яких зароджуються стабільні пітинги.

В сталях AISI 304 та 08X18H10 металографічним аналізом виявлено δ -ферит різної морфології (рис. 1.5). Для його ідентифікації використовували розчин для хімічного травлення такого складу: 20 мг дистильованої води, 20 мг хлорної кислоти та 4 г мідного купоросу. Поліровані зразки травили у розчині за температури 20°C впродовж 20 секунд [318]. δ -ферит досліджували на оптичному мікроскопі ММР-2Р.

За результатами аналізу структури досліджуваних сталей встановлено, що в плавках 1, 4 сталі AISI 304 δ -ферит розташовано окремими зернами, а в № 2, 3, 5 та сталі 08X18H10 – дрібнодисперсними включеннями (рис. 1.5). При цьому КТП у плавках 2, 3 більші, ніж у сталі 08X18H10. Це може свідчити, що морфологія δ -фериту в сталях AISI 304 та 08X18H10 не впливає на їх КТП та пітинготривкість в досліджуваних модельних оборотних водах.

Встановлено, що рН середовища суттєво впливає на КТП досліджуваних сталей. Зокрема, в досліджуваних модельних оборотних водах КТП сталей AISI 304 зростають від 5 до 13°C зі збільшенням рН від 4 до 7, а сталі 08X18H10 від 3 до 6°C. Виходить, що в сталі AISI 304 позитивний вплив азоту на її КТП залежить від рН модельних оборотних вод. Це узгоджується з даними праці [22, 31]. Водночас встановлено (табл. 3.1), що концентрація хлоридів у модельних оборотних водах суттєвіше впливає на КТП цих сталей, ніж їх рН.

3.2. Вплив структурної гетерогенності на пітинготривкість сталей AISI 304 у модельних оборотних водах

Структурну гетерогенність сталей AISI 304 визначали за кількістю та об'ємом у них включень (табл. 3.3) (рис. 1.1–1.3, 1.5) та середнім діаметром зерна аустеніту (рис. 3.1). Кореляційним та регресійним аналізом, застосовуючи метод найменших квадратів [319], побудовано регресійні залежності між КТП сталей AISI 304 (табл. 3.1)

та об'ємом у них оксидів ($V_{ок}$) (табл. 3.2), середньою відстанню між ними ($L_{ок}$) (табл. 3.4), середнім діаметром зерна аустеніту (d_3) (рис. 3.1) і об'ємом δ -фериту (P_α) (табл. 3.3).

Методики визначення об'єму оксидів у сталях AISI 304 та ідентифікації в них δ -фериту представлено в п. 3.1 цієї монографії. Аустенітне зерно в них визначали методом вакуумного травлення на установці ВЧП-5. Використовували плоский вольфрамовий нагрівач довжиною 40 мм, шириною 15 мм і завтовшки 0,1 мм. Попередньо механічно поліровані зразки відрізали абразивним кругом. На зразках (рис. 3.2) 10×10 мм виконували виріз шириною 2 мм та глибиною до 3 мм для розміщення хромель-алюмелевої термопари. Зразок і термопару ізолювали від нагрівача пластиною слюди 15×15 мм. Їх встановлювали в нагрівач, а з вакуумної камери установки відкачували повітря до залишкового тиску $5 \cdot 10^{-6}$ Па, нагрівали до температури 930°C, витримували 5 хвилин та діставали після охолодження до температури 150°C. Зразки досліджували на оптичному мікроскопі ММР-2Р.

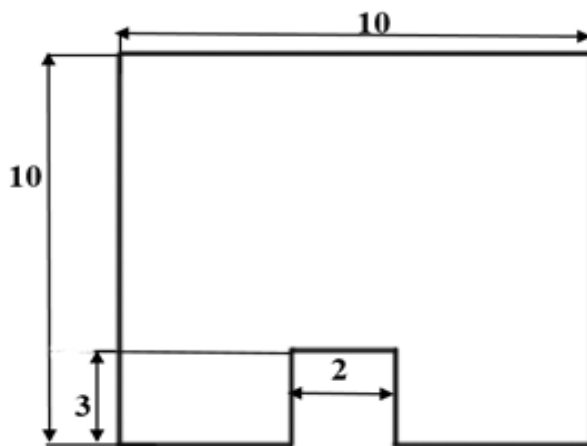


Рис. 3.2. Зразок для дослідження мікроструктури сталі.

Карбіди в сталях AISI 304 та 08X18H10 виявляли електрохімічним травленням у насиченому розчині щавлевої кислоти при густині струму 0,3 А/см² продовж 3 хвилин. Карбіди досліджували на оптичному мікроскопі ММР-2Р ($\times 950$) (рис. 3.3).

Для дослідження α -фази застосовують різні методи розрахунку фазового складу сталей, використовуючи відповідні формули і діаграми, наприклад, діаграму Шефлера де Лонга. Магнітні методи точніші для визначення кількості α -фази в корозійнотривких сталях [320–323]. Однак для встановлення дуже малого об'єму δ -фериту в

сталях їх точність не задовільна. Це зумовлено тим, що вони не враховують намагнічування парамагнетної аустенітної матриці в сталях з низьким об'ємом δ -фериту.

Для визначення невеликого об'єму δ -фериту застосовували інтегральну методику ідентифікації α -фази [324]. Зразки виготовляли холодним механічним способом у вигляді прямокутних паралелепіпедів розміром $3 \times 3 \times 1$ мм, поверхню яких електрополірували, щоб усунути напруження. Досліди виконували на магнетометричних терезах [325–328]. За достатньо сильних сталей магнітних полів (від $2,0$ до $6,0 \cdot 10^5$ А/м) залежність $\chi = f[\frac{1}{H}]$ для сталей типу 18-10 є лінійною. Кількість феритної складової визначали за формулою (3.1):

$$P_{\alpha} = \frac{\sigma_m}{\sigma_{\alpha}} \cdot 100\% = \frac{[\chi - \chi_{\infty}] \cdot H}{\sigma_{\alpha}} \cdot 100\% = \frac{[\chi[\chi_0 - \chi_p]] \cdot H}{\sigma_{\alpha}} \cdot 100\%; \quad (3.1)$$

де: σ_{α} – питома намагнеченість насичення α -фази, А·м²/кг;

σ_m – феритомагнітна складова питомої намагнеченості зразка, А·м²/кг;

χ – загальна питома магнетна сприйнятливість зразка, м²/кг;

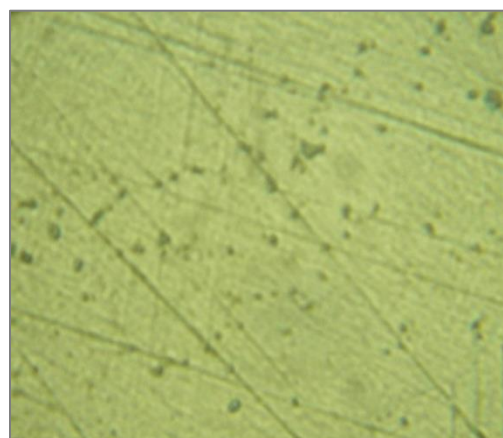
χ_{∞} – вислідна питома магнетна сприйнятливість χ_0 аустеніту і пара-процесу χ_p α -фази;

H – напружність магнітного поля.

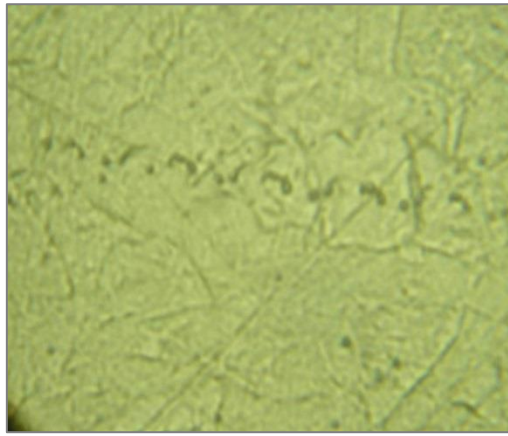
Значення χ і χ_{∞} в області полів насичення визначали експериментально на магнетометричних терезах з уніполярно-астатичною системою і механіко-магнітним зчепленням призми. Для визначення σ_{α} використовували емпірично-експериментальні співвідношення Ентіна С. Д., Гуляєва А. П., Черненко І. Б. та Коперсана М. І. [325–328].



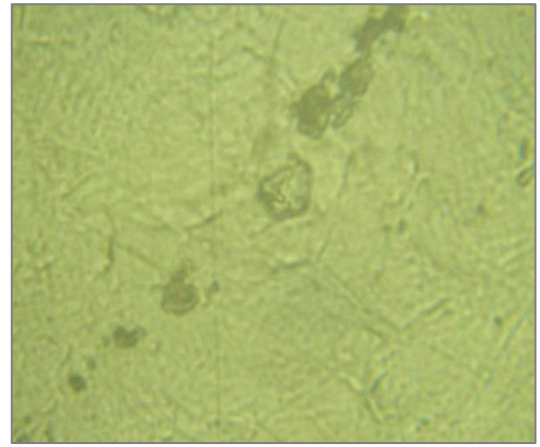
а



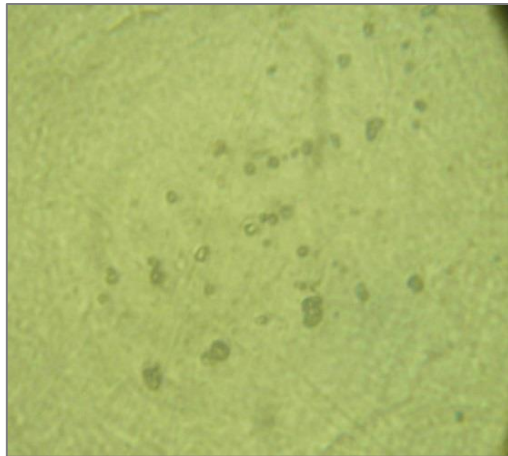
б



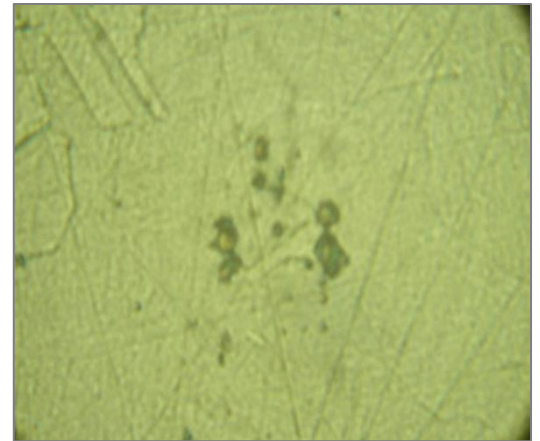
В



Г



Д



е

Рис. 3.3. Карбіди хрому: а-д – плавки 1 – 5, відповідно, сталі AISI 304; е – сталь 08X18H10.

Результати розрахунків об'єму δ -фериту в сталях AISI 304 показано в (табл. 3.3). Слід відзначити, що об'єм δ -фериту в сталях AISI 304 за пропорційною залежністю знижується зі збільшенням у них додатка вмісту вуглецю та азоту (рис. 3.4). Ці елементи є елементами впровадження в кристалічну ґратку твердого розчину аустеніту та стабілізують його.

Роль включень під час зародження пітингів на поверхні сталей AISI 304 оцінювали за коефіцієнтом їх зв'язку із включеннями (3.2):

$$K = \frac{N_1}{N_0}; \quad (3.2)$$

де: N_1 – кількість пітингів в околі включень;

N_0 – загальна кількість включень, яку визначали на 100 полях зору мікроскопа ($\times 250$).

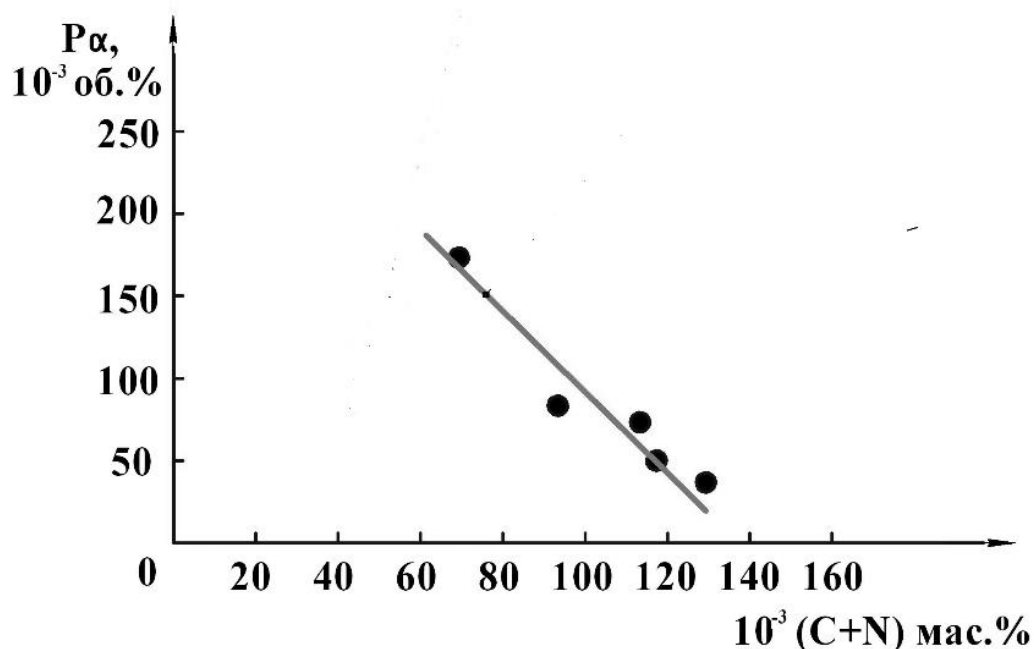


Рис. 3.4. Об'єм δ -фериту (P_α) в сталях AISI 304 залежно від додатка (C+N).

Критерієм структурної гетерогенності сталей AISI 304, окрім об'єму включень, була середня відстань між ними (L). Її розраховували за формулою (3.3) [329]:

$$L = \sqrt{f \cdot N/n}; \quad (3.3)$$

де: f – площа одного поля зору мікроскопа, мкм^2 ;

N – число полів зору під час підрахунку;

n – кількість неметалевих включень на N полях зору мікроскопу.

Середня відстань між включеннями (L) характеризує їх розміри. Зокрема, що вона більше, то крупніші включення. Середню відстань між включеннями в п'яти плавках сталей AISI 304 представлено в (табл. 3.4).

Таблиця 3.4

Середня відстань (L , мкм) між включеннями в сталях AISI 304

Номер плавки				
1	2	3	4	5
158	165	173	150	154

Регресійні залежності між КТП сталей AISI 304 (табл. 3.1) та об'ємом у ній оксидів ($V_{\text{ок}}$) (табл. 3.2) наведено в табл. 3.5.

Таблиця 3.5

КТП сталей AISI 304 залежно від об'єму оксидів ($V_{ок}$) у них,
 $КТП = a - b V_{ок}$

pH	C_{cl-} , мг/л	a	b	r_1	r_2	Рівень значущості	R
8	350	66,8	-420,0	-0,87	0,87	0,05	0,76
	400	69,1	-620,8	-0,98	0,96	0,05	0,96
	500	57,4	-352,4	-0,73	0,72	0,10	0,53
	550	53,9	-291,2	-0,78	0,78	0,05	0,61
	600	49,6	-212,6	-0,87	0,86	0,05	0,76
7	350	78,7	-515,9	-0,99	0,97	0,05	0,98
	400	71,6	-232,9	-0,61	0,61	-	0,37
	500	65,8	-277,2	-0,93	0,92	0,05	0,86
	550	62,7	-220,6	-0,90	0,89	0,05	0,81
	600	62,2	-335,9	-0,85	0,85	0,05	0,72
6	350	78,3	-574,2	-0,99	0,98	0,05	0,98
	400	67,3	-275,7	-0,93	0,93	0,05	0,86
	500	64,6	-308,8	-0,63	0,63	-	0,40
	550	55,2	-220,0	-0,57	0,58	-	0,32
	600	64,2	-566,6	-0,96	0,95	0,05	0,92
5	350	76,7	-582,4	-0,98	0,97	0,05	0,96
	400	70,0	-473,1	-0,98	0,99	0,05	0,96
	500	55,0	-155,1	-0,55	0,59	-	0,30
	550	58,2	-309,3	-0,83	0,83	0,05	0,69
	600	58,7	-444,2	-0,92	0,92	0,05	0,85
4	350	68,0	-397,9	-0,81	0,80	0,05	0,66
	400	69,5	-554,8	-0,97	0,97	0,05	0,94
	500	58,28	-245,6	-0,99	0,98	0,05	0,98
	550	49,6	-184,9	-0,43	0,43	-	0,18
	600	52,2	-290,6	-0,99	0,96	0,05	0,98

де: r_1 – коефіцієнт кореляції зв'язку між КТП та $V_{ок}$; r_2 – коефіцієнт кореляції між розрахунковим та емпіричним значенням КТП; R – коефіцієнт детермінації, який показує наскільки дисперсія значення КТП залежить від $V_{ок}$.

За результатами аналізу даних (табл. 3.5) виходить, що КТП сталей AISI 304 в модельних оборотних водах з pH 4-8 і концентрацією хлоридів 350, 400, 500, 550, 600 мг/л за лінійною залежністю зни-

жуються зі збільшенням у них об'єму оксидів. Коефіцієнт (b) у встановлених регресійних залежностях показує як інтенсивно КТП сталей AISI 304 знижуються зі збільшенням у них об'єму оксидів. За даними (табл. 3.5) КТП сталей AISI 304 найінтенсивніше знижуються зі збільшенням у них об'єму включень у розчинах з рН 4 і найменшим вмістом хлоридів, зокрема 400, 350 мг/л. При цьому із порівняння коефіцієнтів (b) рівнянь регресій можна зазначити, що в модельній оборотній воді з рН 4 і концентрацією хлоридів 400 мг/л КТП сталей AISI 304 в 1,39; 2,26; 3,0; 1,9 рази інтенсивніше знижуються зі збільшенням у них об'єму оксидів ($V_{ок}$), ніж у хлоридовмісних середовищах з рН 4 і 350, 500, 550, 600 мг/л. З підвищенням рН модельних оборотних вод до 5 тенденція зміни КТП сталей AISI 304 зі збільшенням у них об'єму оксидів практично не змінилася, оскільки найбільший вплив об'єму оксидів у сталях AISI 304 на їх КТП спостережено у модельних оборотних водах з найменшою концентрацією хлоридів 350, 400 мг/л. Водночас виявлено, що об'єм включень у сталях AISI 304 інтенсивніше впливає на їх КТП в хлоридовмісній оборотній воді з концентрацією хлоридів 350, ніж 400 мг/л. З наступним підвищенням рН модельних оборотних вод до 6 встановлено, що об'єм оксидів у сталях AISI 304 найінтенсивніше впливає на їх пітинготривкість у розчинах з концентрацією хлоридів 350, 600 мг/л, а з 400, 500, 550 мг/л він практично вдвічі нижчий. У модельній оборотній воді з рН 7 і концентрацією хлоридів 350 мг/л об'єм оксидів у цих сталях максимально впливає на їх пітинготривкість, яка практично така ж сама, як у розчинах з рН 5; 6. Але в модельній оборотній воді з такими параметрами об'єм оксидів у сталях AISI 304 в 2,22; 1,86; 2,34; 1,54 рази інтенсивніше впливає на їх КТП, ніж з 400, 500, 550, 600 мг/л. Слід зауважити, що в модельних оборотних водах з рН 4; 8 між КТП сталей AISI 304 та об'ємом у них оксидів встановлено аналогічні залежності (табл. 3.5). Але в модельних оборотних водах з рН 4 і концентрацією хлоридів 350, 400, 500, 550, 600 мг/л встановлено менші КТП сталей AISI 304, 08X18H10, ніж з рН 5; 6; 7 (табл. 3.1).

Слід відзначити, що між КТП сталей AISI 304 та об'ємом у них оксидів, задіяних у пітингуванні (V), встановлено набагато щільнішу кореляцію (r_1) та коефіцієнт детермінації (табл. 3.6), ніж між їх КТП та об'ємом у них оксидів ($V_{ок}$) (табл. 3.5).

Об'єм оксидів, задіяних у пітингуванні сталей AISI 304, розраховували за формулами (3.4, 3.5).

$$V = V_{\text{ок}} \cdot (K_1 + K_2), \quad (3.4)$$

де: $V_{\text{ок}}$ – об'єм оксидів у сталях AISI 304, об.% (табл. 3.3);

K_1, K_2 – коефіцієнти зв'язку пітингів з включеннями оксидів розміром до 1,98 та від 1,98 до 3,95 мкм відповідно.

$$K_{1,2} = \frac{N_{1,2}}{N}, \quad (3.5)$$

де: $N_{1,2}$ – кількість пітингів в околі включень оксидів відповідної групи;

N – загальна кількість включень оксидів на 100 полях зору мікроскопу ($\times 320$) (табл. 3.2).

З аналізу даних (табл. 3.6) виходить, що в усіх досліджуваних модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 350, 400, 500, 550, 600 мг/л КТП сталей AISI 304 за прямопропорційною залежністю знижуються зі збільшенням у них об'єму включень, задіяних у пітингуванні. Інтенсивність зниження КТП сталей AISI 304 зі збільшенням параметра (V) оцінювали, порівнюючи коефіцієнти (b), встановлених регресійних залежностей (табл. 3.6). За результатами аналізу коефіцієнтів (b), вищевказаних регресійних залежностей, встановлено, що в модельних оборотних водах з рН 4 і концентрацією хлоридів 600, 350 мг/л КТП сталей AISI 304 найповільніше знижуються з ростом у них об'єму включень оксидів, задіяних у пітингуванні (V), а з 400 мг/л – найінтенсивніше. Адже в модельній оборотній воді з концентрацією хлоридів 400 мг/л КТП сталей AISI 304 в 2.14; 1,55 рази інтенсивніше знижуються, ніж з 600 та 350 мг/л (табл. 3.6).

У модельних оборотних водах з рН 8, як і з рН 4, КТП сталей AISI 304 найнижчі (табл. 3.1). При цьому з аналізу коефіцієнтів (b) регресійних залежностей (табл. 3.6) встановлено, що в модельній оборотній воді з рН 8 і концентрацією хлоридів 500 мг/л КТП сталей AISI 304 найінтенсивніше знижуються зі збільшенням у них об'єму включень оксидів, задіяних у пітингуванні, а з рН 8 та 600 і 350 мг/л – найповільніше. Таким чином виходить, що рН середовища та концентрація у ньому хлоридів впливають на об'єм оксидів, задіяних у пітин-

гуванні досліджуваних сталей. При цьому, що більше включень оксидів, задіяних у пітингуванні сталей AISI 304, то нижче їх КТП та пітинготривкість у хлоридовмісних середовищах.

Таблиця 3.6

КТП сталей AISI 304 в модельних оборотних водах залежно від об'єму оксидів, задіяних у пітингуванні (V), $KTP = a - bV$

pH	C_{Cl^-} , мг/л	a	b	r_1	r_2	R
4	350	66,2	-2128	-0,85	0,75	0,72
	400	66,7	-3300	-0,82	0,82	0,67
	500	60,3	-2284	-0,95	0,83	0,90
	550	57,3	-2232	-0,99	0,84	0,98
	600	50,7	-1544	-0,87	0,98	0,76
5	350	73,4	-2796	-0,98	0,95	0,96
	400	70,7	-3753	-0,98	0,98	0,96
	500	62,5	-2728	-0,98	0,71	0,96
	550	60,5	-2633	-0,99	0,81	0,98
	600	56,3	-2203	-0,75	0,88	0,56
6	350	71,3	-1770	-0,84	0,97	0,71
	400	70,0	-3368	-0,87	0,94	0,76
	500	64,5	-1995	-0,75	0,68	0,56
	550	60,4	-1459	-0,88	0,67	0,77
	600	60,9	-3015	-0,98	0,71	0,96
7	350	76,4	-2907	-0,97	0,97	0,94
	400	70,9	-1463	-0,76	0,57	0,58
	500	65,9	-2150	-0,85	0,97	0,72
	550	63,1	-1558	-0,89	0,85	0,79
	600	64,6	-2880	-0,91	0,85	0,83
8	350	66,2	-2552	-0,99	0,87	0,98
	400	63,8	-2369	-0,95	0,99	0,90
	500	59,0	-2895	-0,99	0,75	0,98
	550	55,9	-2264	-0,99	0,72	0,98
	600	50,6	-1952	-0,99	0,87	0,98

де: r_1 – коефіцієнт кореляції зв'язку між КТП та V; r_2 – коефіцієнт кореляції між розрахунковим та емпіричним значенням КТП; R – коефіцієнт детермінації, який показує наскільки дисперсія значення КТП залежить від V.

У модельних оборотних водах з рН 8 , як і з рН 4, КТП сталей AISI 304 найнижчі (табл. 3.1). При цьому з аналізу коефіцієнтів (b) регресійних залежностей (табл. 3.6) встановлено, що в модельній оборотній воді з рН 8 і концентрацією хлоридів 500 мг/л КТП сталей AISI 304 найінтенсивніше знижуються зі збільшенням у них об'єму включень оксидів, задіяних у пітингуванні, а з рН 8 та 600 і 350 мг/л – найповільніше. Таким чином виходить, що рН середовища та концентрація у ньому хлоридів впливають на об'єм оксидів, задіяних у пітингуванні досліджуваних сталей. При цьому, що більше включень оксидів, задіяних у пітингуванні сталей AISI 304, то нижче їх КТП та пітинготривкість у хлоридовмісних середовищах.

У слабокислих оборотних водах з рН 5 і концентрацією хлоридів 400, 350, 500 мг/л КТП сталей AISI 304 найінтенсивніше знижуються зі збільшенням у них об'єму включень оксидів, задіяних у пітингуванні (табл. 3.6). Зокрема, в модельній оборотній воді з рН 5 і концентрацією хлоридів 400 мг/л КТП сталей AISI 304 в 1,43; 1,70 рази інтенсивніше знижуються зі збільшенням у них об'єму включень оксидів, задіяних у пітингуванні, ніж рН 5 та 500 і 600 мг/л. Водночас слід відзначити, що в модельній оборотній воді з рН 5 і концентрацією хлоридів 400 мг/л КТП сталей найбільше залежить від об'єму в них включень оксидів, задіяних у пітингуванні, оскільки вони в 1,14 рази інтенсивніше знижуються зі збільшенням параметру (V), ніж з рН 4 та 400 мг/л, де вплив (V) на КТП сталей найвищий.

У модельних оборотних водах з рН 6 найбільший вплив об'єму включень оксидів, задіяних у пітингуванні сталей AISI 304, на їх КТП встановлено в хлоридовмісних розчинах з концентрацією хлоридів 400, 600 мг/л. Виходить, що у модельних оборотних водах з рН 4; 6 і такою концентрацією хлоридів КТП сталей AISI 304 найінтенсивніше знижуються зі збільшенням параметру (V). Слід також зауважити, що в модельній оборотній воді з рН 5 і концентрацією хлоридів 400 мг/л вплив параметру (V) на КТП сталей AISI 304 в 1,11; 1,14 рази інтенсивніше, ніж з рН 6 та 4, відповідно.

У модельній оборотній воді з рН 7 і концентрацією хлоридів 350 мг/л встановлено, що КТП сталей AISI 304 в 1,99; 1,35; 1,87; 1,01 рази інтенсивніше знижуються зі збільшенням у них об'єму включень оксидів, задіяних у пітингуванні, ніж у хлоридовмісних розчинах з концентрацією хлоридів 400, 500, 550, 600 мг/л. Отже, в модель-

них оборотних водах з рН 7 і концентрацією хлоридів 350; 600 мг/л вплив параметру (V) на зниження КТП сталей AISI 304 максимальний, а ці середовища найнебезпечніші щодо пітингової корозії. Адже вважають [1], що в нейтральних хлоридовмісних середовищах корозійнотривкі сталі і сплави найбільше піддаються пітингуванню.

Узагальнюючи вищенаведене, можна зазначити, що КТП сталей AISI 304 найінтенсивніше знижуються зі збільшенням параметру V у модельних оборотних водах з мінімальною концентрацією хлоридів 350, 400 мг/л.

За результатами кореляційного і регресійного аналізу даних (табл. 3.1; 3.4) встановлено, що КТП сталей AISI 304 за прямопропорційною залежністю ростуть зі збільшенням середньої відстані між оксидами ($L_{ок}$) (табл. 3.7).

Адже встановлено, що КТП сталей AISI 304 за прямопропорційною залежністю ростуть зі збільшенням середнього діаметра зерна аустеніту (табл. 3.8). При цьому, що більший середній діаметр зерна аустеніту, то менше вірогідність перетину включень з межами його зерен.

З аналізу даних (табл. 3.7) виходить, що в усіх досліджуваних модельних оборотних водах середня відстань між оксидами ($L_{ок}$) найінтенсивніше впливає на КТП сталей AISI 304 у модельних оборотних водах з найменшим вмістом хлоридів 350, 400 мг/л. Виявлено, що параметр $L_{ок}$ сталей AISI 304 найінтенсивніше впливає на їх КТП у модельних оборотних водах з рН 4 і концентрацією хлоридів 400 мг/л, оскільки коефіцієнт регресійної залежності (b) між КТП сталей та їх параметром $L_{ок}$ становить 0,43. Слід відзначити, що в модельних оборотних водах з рН 5; 6; 7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л середня відстань між оксидами в сталях AISI 304 також інтенсивно впливає на їх КТП, оскільки коефіцієнти (b) встановлених регресійних залежностей, відповідно, становлять 0,29; 0,36; та 0,27 (табл. 3.7).

Виходить, що більше середня відстань між оксидами ($L_{ок}$), то вони крупніші, а КТП сталей вище у досліджуваних модельних хлоридовмісних водах. Це зумовлено тим, що більше середня відстань між оксидами, то нижче вірогідність їх перетину з межами зерен аустеніту (d_3) та перетворення метастабільних пітингів в околі цих включень у стабільні. Таку гіпотезу підтверджують встановлені регресійні залежності між КТП сталей AISI 304 та їх середнім діаметром зерна аустеніту (d_3) (табл. 3.8).

Таблиця 3.7

**КТП сталей AISI 304 у модельних оборотних водах
залежно від середньої відстані між оксидами ($L_{ок}$)**

рН	C_{Cl^-} , мг/л	a	b	r	Рівень значущості	R
4	400	-11,6	0,43	0,86	0,10	0,74
	500	18,1	0,22	0,86	0,10	0,74
	550	13,3	0,23	0,83	0,10	0,69
	600	15,1	0,19	0,91	0,05	0,83
5	350	5,15	0,37	0,85	0,10	0,72
	400	6,6	0,33	0,94	0,05	0,88
	500	31,3	0,15	0,73	0,10	0,53
	550	8,4	0,27	0,99	0,05	0,98
	600	2,4	0,29	0,88	0,05	0,77
6	350	5,5	0,38	0,89	0,05	0,79
	400	-5,4	0,42	0,94	0,05	0,88
	500	7,0	0,32	0,89	0,05	0,79
	550	19,5	0,22	0,91	0,05	0,83
	600	-5,4	0,36	0,83	0,05	0,69
7	350	16,3	0,32	0,84	0,10	0,71
	400	24,3	0,26	0,76	0,10	0,58
	500	28,4	0,20	0,90	0,05	0,81
	550	29,6	0,18	0,99	0,05	0,98
	600	12,0	0,27	0,93	0,05	0,86
8	350	6,3	0,32	0,91	0,05	0,83
	400	- 4,3	0,37	0,81	0,10	0,66
	500	1,1	0,30	0,86	0,10	0,74

де: r_1 – коефіцієнт кореляції зв'язку між КТП та L; R – коефіцієнт детермінації, який показує наскільки дисперсія значення КТП залежить від L.

Мінімальний вплив середньої відстані між оксидами на пітин-готривкість сталей AISI 304 виявлено в модельних оборотних водах з рН 5; 6; 7 і концентрацією хлоридів 500, 550 мг/л, з рН 4 та 500, 550, 600 мг/л, з рН 8 та 500 мг/л.

Таблиця 3.8

**КТП сталей AISI 304 у модельних оборотних водах
залежно від середнього діаметра зерна аустеніту (d_3)**

pH	C_{Cl^-} , мг/л	a	b	r_1	r_2	Рівень значущості	R
8	350	46,6	165,2	0,70	0,69	0,10	0,49
	400	39,3	244,7	0,79	0,74	0,05	0,62
	500	49,8	139,3	0,59	0,60	-	0,35
	550	37,0	156,7	0,86	0,86	0,05	0,74
	600	37,8	106,7	0,89	0,89	0,05	0,79
7	350	53,0	216,6	0,85	0,84	0,05	0,72
	400	59,48	105,3	0,47	0,91	-	0,22
	500	50,8	132,6	0,91	0,91	0,05	0,83
	550	52,7	77,9	0,65	0,64	-	0,42
	600	44,2	160,4	0,83	0,82	0,05	0,69
6	350	49,7	241,1	0,85	0,85	0,05	0,72
	400	45,2	239,6	0,81	0,81	0,05	0,66
	500	49,6	124,5	0,44	0,44	-	0,19
	550	-	-	0,40	-	-	0,16
	600	39,1	190,5	0,66	0,66	-	0,44
5	350	47,7	244,1	0,84	0,83	0,05	0,71
	400	47,5	181,8	0,77	0,77	0,05	0,59
	500	55,0	45,2	0,32	0,33	-	0,10
	550	45,4	80,1	0,81	0,81	0,05	0,66
4	600	36,4	188,9	0,80	0,80	0,05	0,64
	500	42,2	159,3	0,94	0,94	0,05	0,88
	550	49,7	43,0	0,20	0,25	-	0,04
	600	39,1	102,1	0,72	0,71	0,10	0,52

де: r_1 – коефіцієнт кореляції зв'язку між КТП та d_3 ; r_2 – коефіцієнт кореляції між розрахунковим та емпіричним значенням КТП; R – коефіцієнт детермінації, який показує наскільки дисперсія значення КТП залежить від d_3 .

З аналізу даних (табл. 3.8) виходить, що найменший вплив середнього діаметру зерна аустеніту на КТП сталей AISI 304 у модельних оборотних водах з pH 4 та концентрацією хлоридів 550 мг/л, з pH 5 та 500 мг/л, з pH 6 та 500, 550 мг/л, з pH 7 та 400, 550 мг/л, з pH 8 та 500 мг/л, оскільки коефіцієнти (b), встановлених регресійних залеж-

ностей, між КТП сталей AISI 304 та їх середнім діаметром зерна аустеніту, відповідно, становлять 0,20; 0,32; 0,44; 0,40; 0,47; 0,65; 0,59. Водночас максимальний вплив середнього діаметру зерна аустеніту сталей AISI 304 на їх КТП виявлено в слабокислих та слаболужних модельних оборотних водах з рН 4, 8 та мінімальною і максимальною концентрацією хлоридів. Таким чином, з аналізу даних (табл. 3.7, 3.8) виходить, що середній діаметр зерна аустеніту та середня відстань між оксидами в сталях AISI 304 найінтенсивніше впливають на їх КТП у модельних оборотних водах з мінімальним та максимальним вмістом хлоридів та рН 4, 8.

Роль включень у пітингуванні сталей AISI 304 в оборотних хлоридовмісних водах також оцінювали за коефіцієнтами участі включень оксидів K_i у їх пітингуванні, оскільки відомо [1, 33, 34], що пітинги, в основному, зароджуються в околі включень, які перетинаються з межами зерен аустеніту (рис. 3.5).

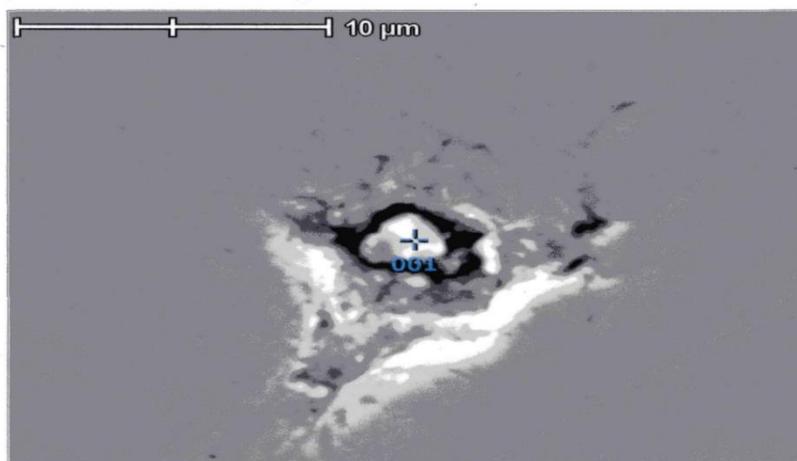


Рис. 3.5. Зародження пітингу в околі включення оксиду титану ($\times 6000$).

Коефіцієнти K_i розраховували за формулою (3.2). Пітинги реєстрували візуально на 100 полях зору мікроскопа ММР-2Р. Зразки термостатували в хлоридовмісних розчинах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 350, 400, 500, 550, 600 мг/л до появи стабільних пітингів. Згідно з даними [28] стабільними вважали ті пітинги, які більше 5 мкм. За їх відсутності температуру кожної наступної серії випробувань підвищували на 2°C до їх появи. Вміст включень у сталях AISI 304 та 08X18H10 наведено в (табл. 3.2). Коефіцієнти участі включень оксидів (K_i) у пітингуванні сталей AISI 304 у модельних оборотних водах залежно від вмісту в них хлоридів представлено в (табл. 3.9).

Таблиця 3.9

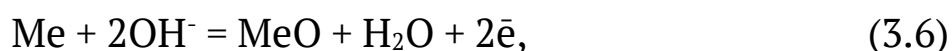
**Коефіцієнти участі включень оксидів K_i
у пітингуванні сталей AISI 304 у модельних оборотних водах
залежно від вмісту в них хлоридів, (C_{Cl^-}) $K_i = a_i \pm b C_{Cl^-}$**

pH	a	$b \cdot 10^{-4}$	r_1	r_2	t-критерій	R
8	0,341	-3,70	-0,71	0,70	0,10	0,50
7	0,081	1,20	0,93	0,76	0,05	0,86
6	0,082	1,42	0,87	0,87	0,05	0,76
5	0,085	1,14	0,78	0,78	0,05	0,61
4	0,048	2,10	0,95	0,95	0,05	0,90

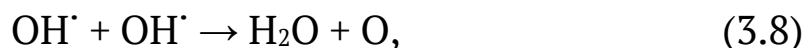
де: r_1 – коефіцієнт кореляції між K_i та C_{Cl^-} ; r_2 – коефіцієнт кореляції між розрахунковим та емпіричним значенням K_i ; R – коефіцієнт детермінації, який показує наскільки дисперсія значення K_i залежить від C_{Cl^-} .

Встановлено, що в модельних оборотних водах з pH 4-8 і концентрацією хлоридів 350, 400, 500, 550, 600 мг/л у пітингуванні сталей AISI 304 брало участь від 9,53 до 11,68% включень оксидів, які менше 1,98 мкм та від 3,1 до 5,76% тих, які від 1,98 до 3,95 мкм (табл. 3.2) [31]. Отже, місцями пітингування сталей AISI 304 найчастіше були включення оксидів, що менше 1,98 мкм. При цьому ці пітинги, в основному, мають метастабільний характер, а, отже, через не тривалий час вони репасивуються. За даними (табл. 3.2) кількість включень оксидів розміром до 1,98 мкм у 6 разів більше, ніж від 1,98 до 3,95 мкм. Саме тому оксиди цієї групи найчастіше були осередком зародження метастабільних пітингів на поверхні сталей AISI 304. Разом з тим, слід відзначити, що відносно загальної кількості включень оксидів обох груп більші за розміром оксиди втричі частіше задіяні у пітингуванні сталей AISI 304, ніж розміром до 1,98 мкм. До того ж в околі включень оксидів цієї групи переважно на перетині їх з межами зерен аустеніту фіксували стабільні пітинги (рис. 3.5). Несиметричне витравлення металу в околі включення оксиду титану свідчить, що стабільний пітинг зародився біля цього включення на перетині з межами зерен аустеніту. Вірогідність розвитку метастабільних пітингів в околі більших за розміром оксидів на їх перетині з межами зерен аустеніту знижується зі збільшенням кількості метастабільних в околі дрібніших включень оксидів внаслідок перерозподілу густини струмів між ними. Слід зауважити, що таку ж тенденцію встановлено для сталей AISI 321 за аналогічних умов випробувань [35, 45].

З аналізу даних (табл. 3.9) виходить, що в модельних оборотних водах з рН 4-7 коефіцієнти участі включень оксидів у пітингуванні сталей AISI 304 зростають за лінійною залежністю зі збільшенням у них вмісту хлоридів. До того ж аналіз коефіцієнтів (b) рівняння регресії залежностей (табл. 3.9) показав, що в модельній оборотній воді з рН 4 інтенсивність росту коефіцієнта K_i зі збільшенням у модельних оборотних водах вмісту хлоридів у 1,84; 1,48; 1,75 рази вища, ніж у хлоридовмісних середовищах з рН 5; 6; 7. Отже, зі збільшенням вмісту хлоридів у модельних оборотних водах з рН 4-7 найнебезпечніші хлоридовмісні середовища з рН 5; 7, оскільки, що менше осередків пітингування на поверхні сталей, то більша вірогідність перетворення метастабільних пітингів у стабільні. Водночас, що менше стабільних пітингів на поверхні сталей, то вище швидкість їх підростання. Слід відзначити, що обидва наслідки зниження кількості пітингів на поверхні сталей пов'язані з перерозподілом густини струмів. Така сама тенденція виявлена у сталей AISI 321 за аналогічних умов випробувань [35, 45] та узгоджується з даними Розенфельда І. Л. [1]. Згідно з цією теорією модельні оборотні води з рН 8 найнебезпечніші щодо пітингування сталей AISI 304, оскільки встановлено, що коефіцієнти K_i за лінійною залежністю знижуються зі збільшенням у них вмісту хлоридів. До того ж абсолютні значення коефіцієнтів (b) рівняння регресії, встановленої для цих модельних оборотних вод – найвищі. Це показує, що модельні оборотні води з рН 8 найнебезпечніші щодо пітингування сталей AISI 304 зі збільшенням у них концентрації хлоридів. Адже з ростом вмісту хлоридів у цих хлоридовмісних середовищах найінтенсивніше знижується кількість метастабільних пітингів на поверхні сталей AISI 304, що може бути причиною перетворення деяких метастабільних пітингів у стабільні та пришвидшення їх підростання внаслідок перерозподілу густини струмів між ними. Це узгоджується із загальновідомими даними [1], що найглибші пітинги на поверхні корозійнотривких сталей і сплавів, які пасивуються, утворюються в нейтральних або близьких до них хлоридовмісних середовищах. Таку тенденцію можна пояснити реакцією окиснення [1], тому що розчинений кисень має меншу міцність зв'язку з поверхнею сталей, ніж окисні з'єднання, які утворені за реакціями (3.6–3.8):



Таким чином, відбувається окиснення гідроксилу:



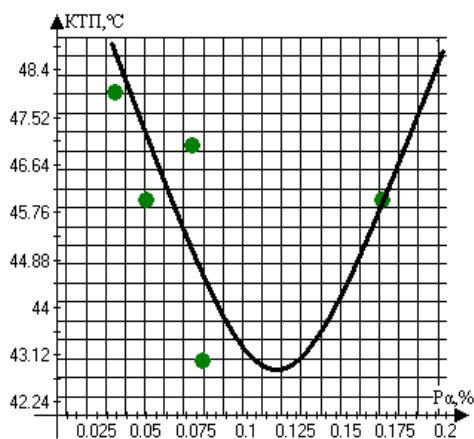
Аналіз даних табл. 3.1 та рис. 3.2 показав, що у плавки 4 сталі AISI 304 та сталі 08X18H10 КТП найменші в усіх досліджуваних модельних оборотних водах, а карбідна фаза розташована в околі включень оксидів титану. Водночас у плавках 1-3, 5 сталі AISI 304 карбіди хрому розташовано у вигляді ланцюжка із включень (рис. 3.3 а, в, г) або дрібнодисперсних включень (рис. 3.3 б, д). Таке розташування карбідів хрому не впливає на КТП сталей AISI 304 в оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 350, 400, 500, 550, 600 мг/л (табл. 3.1). Найвірогідніше, що карбідна фаза в околі включень оксидів сприяє адсорбції хлоридів межами таких включень з аустенітною матрицею та зародженню пітингів, оскільки зі збільшенням концентрації хлоридів у модельних оборотних водах КТП плавки 4 сталі AISI 304 та 08X18H10 інтенсивніше знижуються, ніж у плавках 1-3, 5 (табл. 3.1). До того ж слід відзначити, що такий негативний вплив карбідної фази в околі включень оксидів спостерігається в модельних оборотних водах з рН 4; 8 і концентрацією хлоридів 400 мг/л. Взагалі в модельних оборотних водах з рН 4; 8 виявлено найнижчі КТП сталей AISI 304 та 08X18H10 (табл. 3.1).

Дослідження селективного розчинення ΔFe , ΔCr , ΔNi із пітингів на поверхні сталей AISI 321 за аналогічних умов випробувань показали, що вуглець та кремній сприяють значному підвищенню ΔFe із стабільних пітингів у модельній оборотній воді з рН 7 [63, 64, 71]. Внаслідок цього вони інтенсивно підростають, оскільки Fe є основним хімічним елементом у їх складі. Проте, в модельних оборотних водах, де сталь AISI 321 пітингує з утворенням метастабільних пітингів, С і Si сприяють зниженню ΔFe із цих пітингів. Це пов'язано з напрямком твердофазної дифузії, оскільки в метастабільних пітингах Fe дифундує від їх поверхні до аустенітної матриці. Таким чином, Si та С незалежно від характеру пітингів пришвидшують твердофазну дифузію Fe в їх околі, що може сприяти репасивації метастабільних та росту стабільних пітингів [71]. Водночас за даними [61, 63, 70, 71] в усіх досліджуваних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 350, 400, 500, 550, 600 мг/л КТП сталей AISI 321 знижуються зі

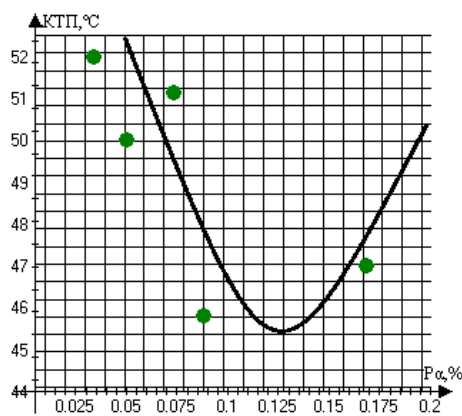
збільшенням у них С та Si. За таких умов ріст КТП сталей виявлено в усіх хлоридовмісних модельних оборотних водах зі збільшенням рН від 4 до 8. Проте, в сталях AISI 304 і 08X18H10 їх КТП підвищується з ростом рН модельних оборотних вод від 4 до 7, а з рН 8 вони практично такі, які з рН 4 (табл. 3.1). Це зумовлено тим, що в модельних оборотних водах з рН 4; 8 на поверхні сталі AISI 304 зароджуються та розвиваються стабільні, а в сталях AISI 321 метастабільні пітинги [71]. Це можна пов'язати зі стабілізацією сталей AISI 321 титаном, яка сприяє тому, що С та Si знижують КТП сталі AISI 321 [63, 64, 70]. Разом з тим, С та Si підвищують КТП сталі AISI 304, яка не стабілізована титаном (табл. 1.1, 3.5), за аналогічних умов випробувань [65, 68]

Узагальнюючи вищенаведене, можна зазначити, що С та Si підвищують пітинготривкість сталей AISI 304 в усіх модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 350, 400, 500, 550, 600 мг/л. При цьому карбіди хрому, що розташовані у вигляді ланцюжка або окремих дрібнодисперсних включень, не впливають на пітинготривкість сталей AISI 304 і 08X18H10. Але за розташування їх в околі оксидів, де зароджуються пітинги, сприяють зниженню пітинготривкості сталей AISI 304 і 08X18H10 (табл. 3.1) (рис 3.3 г, е). До того ж максимально негативний вплив такої морфології карбідів у структурі сталей AISI 304 і 08X18H10 у модельних оборотних водах з рН 4; 8 і концентрацією хлоридів 400, 500, 550 мг/л.

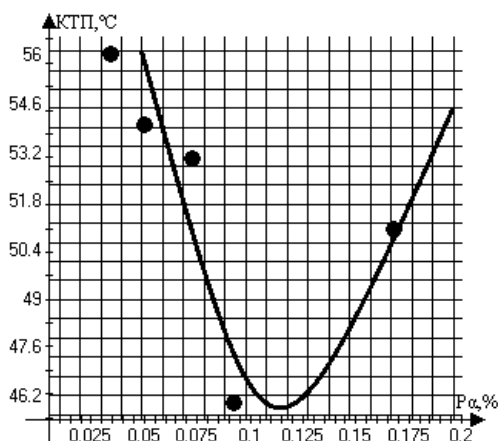
За результатами дослідження встановлено, що вміст δ -фериту в сталях AISI 304 змінювався від 0,05 у плавки 1 до 0,168 мас. % у № 5 (табл. 3.3). При цьому показано, що він розташувався в сталях AISI 304 окремими зернами (рис. 1.5). Це, безумовно, впливає на їх пітинготривкість в модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 350, 400, 500, 550, 600 мг/л. Зокрема, корозійнотривка сталь AISI 304, як і AISI 321, є однофазною аустенітною сталлю. Крім того, в ній виявлено включення оксидів об'ємом до 0,032 [35] і δ -фериту до 0,168 об.% (табл. 3.3). Таким чином, об'єм δ -фериту в сталі в 5 разів більший, ніж включень оксидів. Водночас у попередніх дослідженнях встановлено, що її КТП у таких середовищах за прямолінійною залежністю знижуються зі збільшенням об'єму включень оксидів [35]. Проте об'єм δ -фериту неоднозначно впливає на її КТП. Зокрема, у модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л між КТП сталі та об'ємом у ній δ -фериту встановлено параболічні залежності (рис. 3.6).



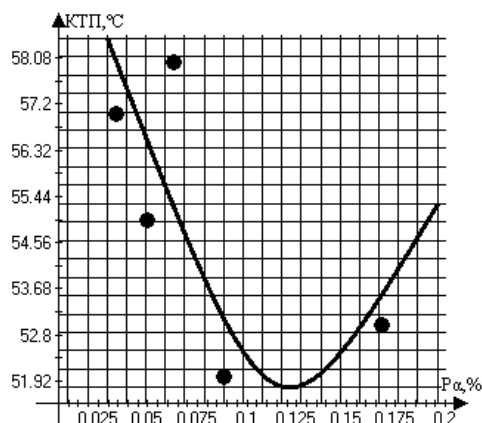
а



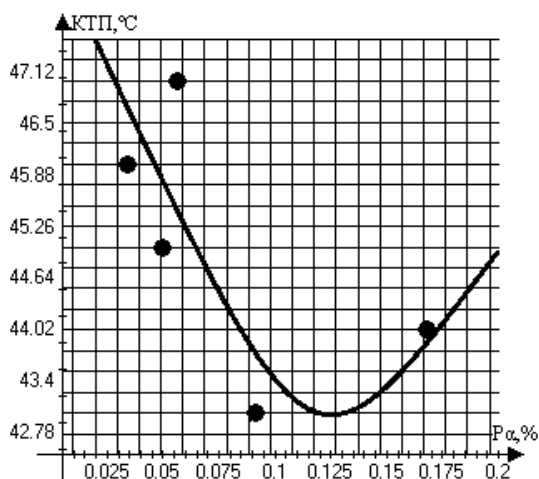
б



в



г



д

Рис. 3.6. Критична температура пітингування сталі AISI 304 залежно від об'єму δ -фериту в хлоридовмісних розчинах з концентрацією хлоридів 600 мг/л та рН: а – 4; б – 5; в – 6; г – 7; д – 8.

Аналіз даних (рис. 3.6) виявив, що в модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л КТП сталі інтенсивно знижуються зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту від 0,05 до

0,12 об.%. Найбільше зниження її КТП у хлоридовмісному розчині з рН 6 (рис. 3.6 в), а найменше – з рН 4; 8 (рис. 3.6 а, д). Адаже у хлоридовмісному розчині з рН 6 КТП сталі знижується на 1°C зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту від 0,05 до 0,12 об.%, а з рН 4; 8 – на 4,5°C.

З подальшим збільшенням об'єму δ -фериту до 0,168 об.% її КТП зростає (рис. 3.6). Найвірогідніше, це зумовлено впливом морфології δ -фериту залежно від його об'єму в сталі. Зокрема, в інтервалі від 0,05 до 0,12 об. % у сталі він, в основному, складається з окремих зерен, а в діапазоні від 0,12 до 0,168 об. % – з окремих зерен і дрібних включень.

Відомо [75, 120, 121, 142, 147, 330], що захисні властивості оксидної плівки на поверхні корозійнотривких сталей визначаються вмістом у них Cr і здатністю до опору утворенню пор з підвищенням температури хлоридовмісного середовища. Отже, ΔCr сталі неопосередковано характеризують захисні властивості оксидної плівки на її поверхні. Адаже ΔCr сталі зростають зі збільшенням на її поверхні, перш за все, кількості метастабільних пітингів. Зі збільшенням кількості метастабільних пітингів знижується вірогідність утворення стабільних. Встановлено, що в модельній оборотній воді з рН 4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежності між ΔCr сталі AISI 304 та об'ємом у ній δ -фериту такі самі, як між її КТП та об'ємом δ -фериту. За результатами аналізу даних (рис. 3.6 а) можна припустити, що дрібні включення δ -фериту, які розташовані межами зерен аустеніту, і великі, що в зерні аустеніту, є осередками зародження великої кількості метастабільних пітингів. Це сприяє підвищенню КТП сталі, тому знижується вірогідність утворення стабільних пітингів. При цьому КТП сталей і сплавів визначають за температурою утворення на їх поверхні стабільних пітингів. Слід відзначити, що аналогічні залежності між КТП сталі AISI 304 та об'ємом у ній δ -фериту і ΔCr сталі та об'ємом у ній δ -фериту встановлено в модельних оборотних водах з рН 4; 6; 7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л, з рН 6; 7 і концентрацією хлоридів 300 мг/л. Отже, можна припустити, що в хлоридовмісних розчинах з рН 6; 7 і концентрацією хлоридів 550; 500 і 400 мг/л δ -ферит за аналогічним механізмом впливає на КТП сталі. До того ж слід зазначити, що в хлоридовмісних розчинах з рН 6; 7 її КТП найбільше залежать від об'єму δ -фериту (рис. 3.6). Однак виявлено, що зі

зниженням вмісту хлоридів до 550 мг/л КТП сталі менше залежать від об'єму в ній δ -фериту.

При цьому зменшення концентрації хлоридів у хлоридовмісному розчині до 550 мг/л суттєво не впливає на загальні залежності між КТП та вмістом у ній δ -фериту (рис. 3.7). Адже між ними встановлено параболічні залежності. У хлоридовмісних розчинах з рН 7; 8 і концентрацією хлоридів 550 мг/л КТП сталі AISI 304 знижуються зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту від 0,05 до 0,14 об.%. (рис. 3.7 г, д).

Слід зауважити, що найінтенсивніше знижуються КТП сталі зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту у хлоридовмісних розчинах з рН 4; 8 і концентрацією хлоридів 550 мг/л (рис. 3.7 а, д). До того ж варто відзначити, що в хлоридовмісному розчині з рН 6 і концентрацією хлоридів 600 мг/л КТП сталі знижується на 10°C зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту від 0,05 до 0,12 об.%. (рис. 3.7 в), а з рН 4; 6 і концентрацією хлоридів 550 мг/л – на 6°C.

Така тенденція підтверджує відомі дані [209, 223], що небезпека пітингової корозії сталей і сплавів зростає з підвищенням у розчинах вмісту хлоридів. Аналіз даних (рис. 3.6; 3.7 а–в) виявив, що у розчинах з рН 4–8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л та з рН 4; 5 ; 6 і концентрацією хлоридів 550 мг/л КТП сталі зростають зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту від 0,12 до 0,168 об.%, а з рН 7; 8 і концентрацією хлоридів 550 мг/л від 0,14 до 0,168 об.%.

У модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 500 мг/л між КТП сталі та об'ємом у ній δ -фериту встановлено як прямолінійні, так і параболічні залежності (рис. 3.8).

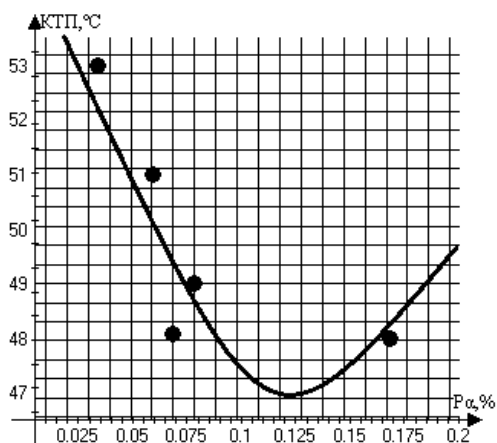
Зокрема, в модельних оборотних водах з рН 4; 6; 8 між КТП сталі AISI 304 та об'ємом у сталі δ -фериту встановлено прямолінійні (рис. 3.8 а, в, д), а з рН 5; 7 параболічні залежності (рис. 3.8 б, г).

Кореляційним та регресійним аналізом між КТП сталі AISI 304 та об'ємом у ній δ -фериту встановлено, що в хлоридовмісних розчинах з рН 4; 6; 8 КТП сталі за прямолінійною залежністю знижуються зі збільшенням у сталі об'єму δ -фериту (3.9) – (3.11):

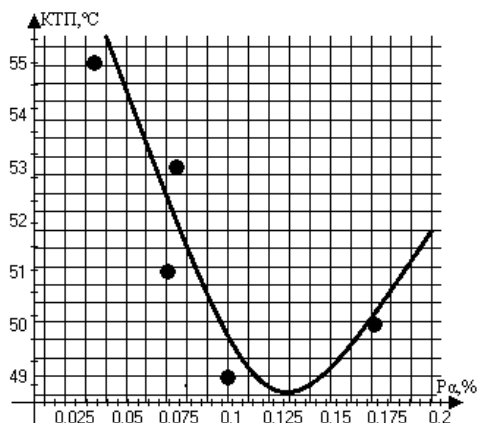
$$\text{КТП} = 58,6 - 94,6 P_{\alpha}; r = - 0,90, \quad (3.9)$$

$$\text{КТП} = 62,1 - 50,5 P_{\alpha}; r = - 0,83, \quad (3.10)$$

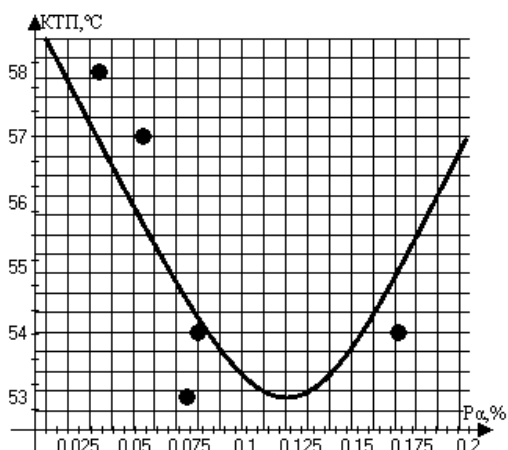
$$\text{КТП} = 53,7 - 48,8 P_{\alpha}; r = - 0,84. \quad (3.11)$$



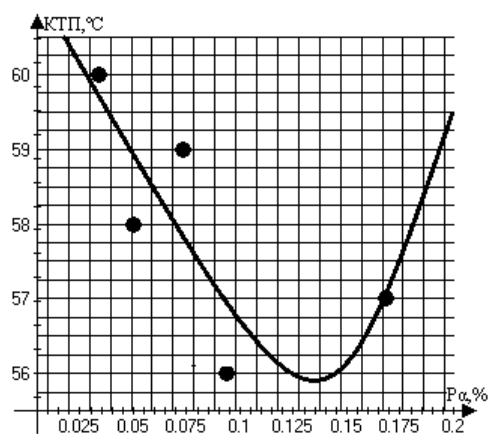
а



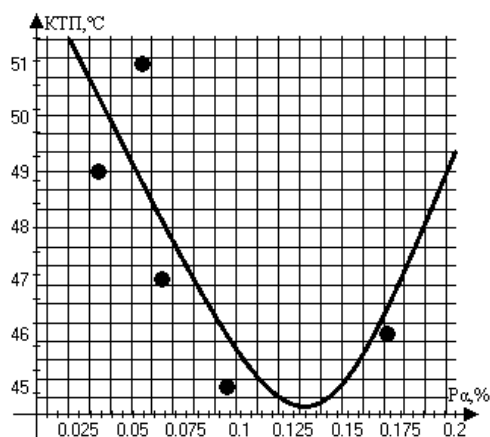
б



в



г



д

Рис. 3.7. Критична температура пітингування сталі AISI 304 залежно від об'єму δ -фериту в хлоридовмісних розчинах з концентрацією хлоридів 550 мг/л та рН: а – 4; б – 5; в – 6; г – 7; д – 8.

Аналіз перших похідних залежностей (3.9)–(3.11) засвідчив, що інтенсивність зниження КТП сталі зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту зростає з підвищенням кислотності модельної оборотної

води від рН 8 до 6 і 4. До того ж у модельній оборотній воді з рН 4 КТП в 1,87 рази інтенсивніше знижується зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту, ніж з рН 6, та у 1,94 рази, ніж з рН 8. Отже, що вище кислотність модельної оборотної води, то більший ризик пітингової корозії сталі з ростом у ній об'єму δ -фериту.

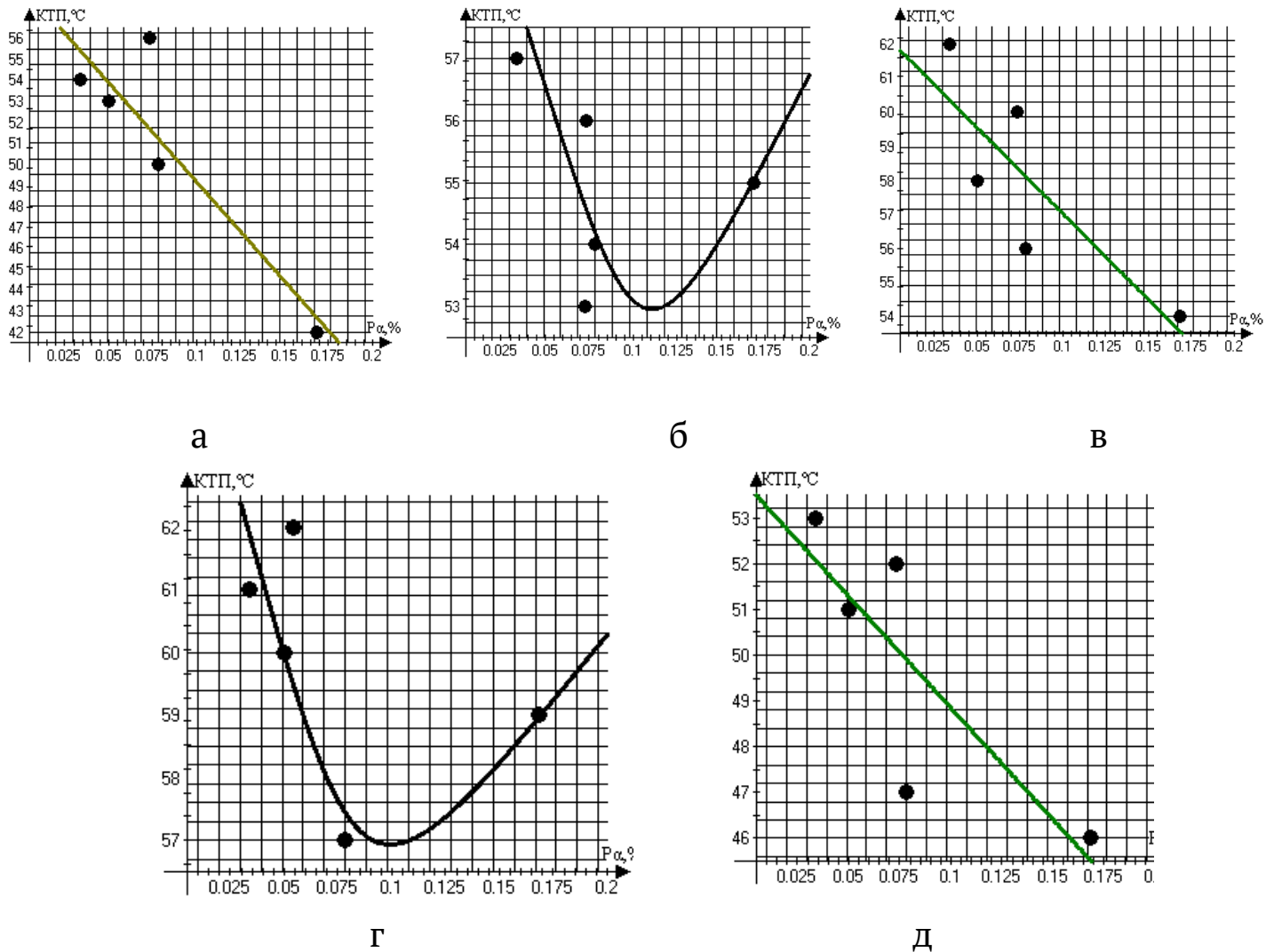


Рис. 3.8. Критична температура пітингування сталі AISI 304 залежно від об'єму δ -фериту в хлоридовмісних розчинах з концентрацією хлоридів 500 мг/л та рН: а – 4; б – 5; в – 6; г – 7; д – 8.

Слід відзначити, що в модельних оборотних водах з такими параметрами КТП сталі AISI 304 за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у ній вмісту аустенітотвірних елементів С і N та зменшенням P, який є феритотвірним [35].

Вірогідно, що P в δ -фериті сприяє зниженню КТП у модельних оборотних водах з рН 4; 6; 8 і концентрацією хлоридів 500 мг/л. Крім

того, у попередніх дослідженнях [35] встановлено, що КТП сталі у модельних оборотних водах з такими параметрами також за прямолінійною залежністю знижуються зі збільшенням у ній об'єму оксидів титану. Однак з підвищенням лужності модельних оборотних вод від рН 4 до 6 і 8 КТП найінтенсивніше знижуються зі збільшенням у сталі об'єму оксидів титану, ніж δ -фериту.

Зокрема, у модельній оборотній воді з рН 8 коефіцієнт b в залежності між КТП та об'ємом у сталі оксидів [35] в 7,2 рази більший, ніж в залежності між її КТП та об'ємом δ -фериту. У модельних оборотних водах з рН 6; 4 різниця між цими коефіцієнтами відповідно становить 6,1 та 2,6 рази.

Таким чином, лише у модельній оборотній воді з рН 4 і концентрацією хлоридів 500 мг/л об'єм δ -фериту в сталі суттєво впливає на її КТП. Це підтверджують дані (рис. 3.8 а, в, д). Адже в модельній оборотній воді з рН 4 КТП знижується на 13°C зі збільшенням у сталі об'єму δ -фериту від 0,05 до 0,168 об.%, а з рН 6; 8 – на 7°C. У модельних оборотних водах з рН 5; 7 і концентрацією хлоридів 500 мг/л між КТП та об'ємом у сталі δ -фериту встановлено параболічні залежності (рис. 3.8 б, г) і КТП знижуються на $\sim 4,5^\circ\text{C}$ зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту від 0,05 до 0,11 об.%. Проте з подальшим підвищенням у ній об'єму δ -фериту до 0,168 об.% зростають на 2°C. Таким чином, у модельних оборотних водах з рН 5; 7 і концентрацією хлоридів 500 мг/л об'єм δ -фериту несуттєво впливає на КТП сталі. Слід відзначити цікаву тенденцію, що в модельних оборотних водах з такими параметрами вплив оксидів титану на КТП також найменший [35]. Найвірогідніше, така тенденція пов'язана з тим, що в цих модельних оборотних водах оксиди і включення δ -фериту за однаковим механізмом впливають на КТП сталі.

У модельних оборотних водах з рН 4; 5; 6; 8 і концентрацією хлоридів 400 мг/л між КТП сталі та об'ємом у ній δ -фериту виявлено параболічні залежності (рис. 3.9 а – в, д), а з рН 7 – прямолінійну (рис. 3.9 г).

Результати аналізу даних (рис. 3.9 а – в, д) свідчать, що в модельних оборотних водах з рН 4; 5; 6; 8 КТП сталі в середньому знижуються на 9°C зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту від 0,05 до 0,11 об. %. З подальшим його підвищенням від 0,11 до 0,168 об.% в середньому зростають на 4°C.

У модельній оборотній воді з рН 7 і концентрацією хлоридів 400 мг/л КТП сталі за прямолінійною залежністю знижується зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту (3.12):

$$\text{КТП} = 70,1 - 44,0 P_{\alpha}; r = -0,91. \quad (3.12)$$

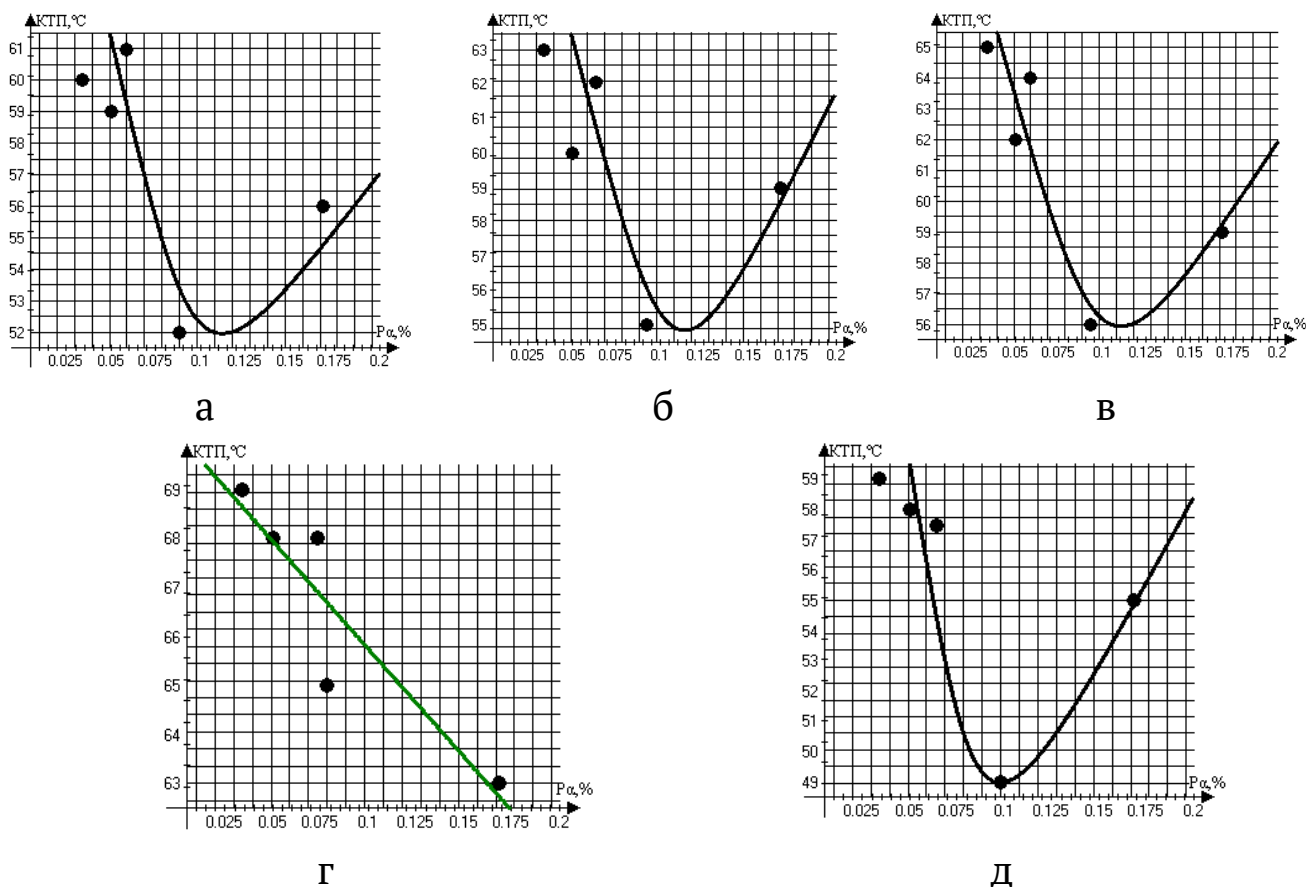


Рис. 3.9. Критична температура пітингування сталі AISI 304 залежно від об'єму δ -фериту в хлоридовмісних розчинах з концентрацією хлоридів 400 мг/л та рН: а – 4; б – 5; в – 6; г – 7; д – 8.

При цьому слід зазначити, що в модельній оборотній воді з такими параметрами КТП знижується лише на 6°C зі збільшенням у сталі об'єму δ -фериту від 0,05 до 0,168 об.% (рис. 3.9 г). Таким чином, у модельній оборотній воді з рН 7 і концентрацією хлоридів 400 мг/л об'єм δ -фериту найменше впливає на КТП сталі. До того ж аналіз перших похідних залежностей (3.12) та (3.9) – (3.11) виявив, що в модельній оборотній воді з рН 7 і концентрацією хлоридів 400 мг/л КТП сталі в 1,11 рази повільніше знижується зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту, ніж з рН 8 і концентрацією хлоридів 500 мг/л, в 1,15 рази, ніж з рН 6 і концентрацією хлоридів 500 мг/л, та в 2,15 рази, ніж з рН 4 і концентрацією хлоридів 500 мг/л. Таким чином, в модельних

оборотних водах з концентрацією хлоридів 400 мг/л, де встановлено параболічні залежності між КТП сталі та об'ємом у ній δ -фериту, пітинготривкість сталі більше залежить від об'єму δ -фериту, ніж у модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 600; 550 і 500 мг/л. Однак у модельних оборотних водах з рН 4; 6; 8 і концентрацією хлоридів 500 мг/л її пітинготривкість більше залежить від об'єму δ -фериту, ніж з рН 7 і концентрацією хлоридів 400 мг/л. До того ж у цих модельних оборотних водах між КТП і об'ємом δ -фериту встановлено прямолінійні залежності. Зі зниженням вмісту хлоридів до 350 мг/л залежності між КТП і об'ємом δ -фериту дещо змінюються (рис. 3.10).

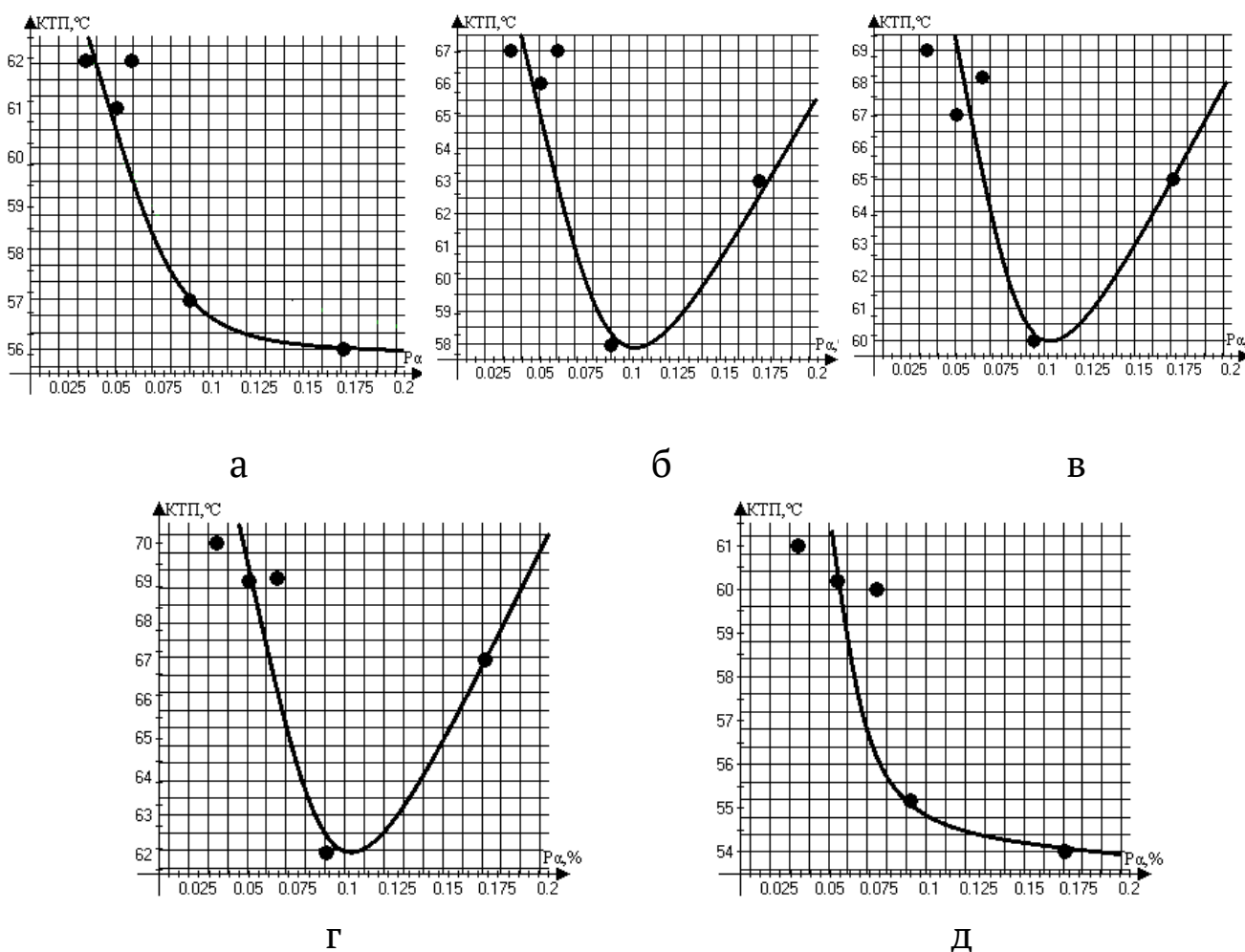


Рис. 3.10. Критична температура пітингування сталі AISI 304 залежно від об'єму δ -фериту в хлоридовмісних розчинах з концентрацією хлоридів 350 мг/л та рН: а – 4; б – 5; в – 6; г – 7; д – 8.

Встановлено, що в модельних оборотних водах з рН 4; 8 КТП сталі стрімко знижуються, відповідно, на 6 і 7°С зі збільшенням у ній

об'єму δ -фериту від 0,05 до 0,075 об.% (рис. 3.10 а, д). З подальшим його підвищенням її КТП не змінюються (рис. 3.10 а, д). Слід відзначити, що КТП у модельних оборотних водах з такими параметрами мінімальні [29]. До того ж тут інтенсивність впливу об'єму оксидів титану на КТП сталі на 30...40% менша, ніж у модельних оборотних водах з рН 5; 6; 7 і концентрацією хлоридів 350 мг/л [35]. Отже, можна переконатися в тому, що об'єм δ -фериту та оксидів титану в сталі за однаковим механізмом впливають на її КТП. Водночас об'єм δ -фериту в ній в середньому вдвічі більший, ніж оксидів.

У модельних оборотних водах з рН 5; 6; 7 і концентрацією хлоридів 350 мг/л між КТП та об'ємом у сталі δ -фериту встановлено параболічні залежності (рис. 3.10 б – г). При цьому в модельних оборотних водах з рН 5; 6; 7 КТП знижуються на 9°C зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту від 0,05 до 0,1 об.%. З подальшим його підвищенням КТП зростає на 5°C у модельних оборотних водах з рН 5; 6 та на 6°C – з рН 7 (рис. 3.10 б – г). Отже, на відміну від оксидів титану [35], δ -ферит здатен підвищувати КТП сталі AISI 304.

Таким чином, узагальнюючи вищенаведене, можна зазначити, що у високомінералізованих модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 550; 600 мг/л незалежно від рН середовища та в низькомінералізованих з рН 5; 7 і концентрацією хлоридів 500 мг/л, з рН 4-6; 8 і 400 мг/л, з рН 5-7 і 350 мг/л КТП сталі неоднозначно залежать від морфології і розташування в ній δ -фериту, що зумовлено утворенням стабільних пітингів в околі включень δ -фериту, розташованих межами зерен аустеніту, та метастабільних в околі окремих зерен δ -фериту в цих оборотних водах.

Кореляційним та регресійним аналізами встановлено, що в 3 %-му NaCl потенціал вільної корозії сталі за прямолінійною залежністю зсувається у додатний бік зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту:

$$E_{cor} = -0,44 + 0,9791 P_{\alpha}; r = -0,91. \quad (3.13)$$

Крім того, виявлено [35, 62], що потенціал E_{cor} сталі зсувається у додатний бік від -0,41 до -0,28 В зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту від 0,05 до 0,168 об.%. Водночас можна зазначити, що потенціал її репасивації також зсувається у додатний бік від -0,38 до -0,137 В зі збільшенням об'єму δ -фериту від 0,05 до 0,168 об.% [35, 62, 331]. Таким чином, зі збільшенням об'єму δ -фериту в сталі від 0,05 до

0,168 об. %. зростає її ΔE -критерій, який визначають за різницею потенціалів репасивації і вільної корозії [331], тому що потенціал репасивації інтенсивніше зсувається у додатний бік, ніж потенціал вільної корозії [32, 65, 332].

Результати аналізу даних [35] засвідчують, що мінімальному об'єму δ -фериту в сталі відповідають мінімальне значення ΔE -критерію [332] та максимальні корозійні її втрати в розчині 6% FeCl₃. Однак максимальному об'єму δ -фериту відповідають максимальні значення ΔE_{gr} -критерію та близькі до середнього значення корозійні втрати в розчині 6% FeCl₃. Отже, вплив δ -фериту на пітинготривкість сталі AISI 304 залежить від параметрів хлоридовмісних середовищ, морфології і розташування в ній δ -фериту.

3.3. Вплив хімічного складу сталі AISI 304 на її пітинготривкість у модельних оборотних водах

Кореляційним та регресійним аналізом, застосовуючи метод найменших квадратів [319], встановили залежності (табл. 3.10) між КТП сталей AISI 304 (табл. 3.1) та їх хімічним складом (табл. 1.1).

Розраховані коефіцієнти кореляції між експериментальними значеннями КТП сталі AISI 304 змінюються від 0,61 до 0,97 (табл. 3.10). Отже, отримані залежності (табл. 3.10) можна використовувати для розрахунку КТП сталі AISI 304 в оборотних хлоридовмісних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів від 350 до 600 мг/л. Разом з тим, їх можна застосовувати для аналізу впливу хімічних елементів сталі AISI 304 на її пітинготривкість у хлоридовмісних середовищах.

Таблиця 3.10

Критична температура пітингування (КТП) сталі AISI 304 в модельних оборотних водах залежно від її хімічного складу

рН	C_{Cl^-} , мг/л	Формула	r
1	2	3	4
8	350	$KTP = 53,50 + 156N + 48C - 200P$	0,80
	400	$KTP = 48,20 + 130C$	0,61
	500	$KTP = 45,63 + 169N + 53C - 240P$	0,63
	550	$KTP = 42,80 + 81,70C$	0,97
	600	$KTP = 41,60 + 57,80C$	0,69

1	2	3	4
7	400	КТП=63,5+140,4 N +44,5C-212P	0,95
	500	КТП= 56,10+63,20C	0,62
	550	КТП=55,43+77 N + 21 C-91P	0,75
	600	КТП=45,10+152,80N +51,50C	0,71
6	350	КТП=57,70+121C	0,61
	400	КТП= 45,14+244,9 N + 76,9C	0,72
	500	КТП=54,43+135,80N+38,80C+410,20S-196,70P	0,92
	550	КТП=7,23+2,38Cr+4,10Si+63N+200S	0,70
	600	КТП=37,30+234,60N+64,70C	0,67
5	350	КТП=55,60+130C	0,63
	400	КТП=53,30+178N+50,30C	0,62
	500	КТП=49,6+1,47Mn+4,2Si+417S	0,86
	550	КТП=47,94+91,40N+23,30C+312,70S-110,90P	0,74
	600	КТП=34,85+76,80C+203,40N	0,77
4	350	КТП=55,20+153N+51C-210P	0,84
	400	КТП=48,90+130C	0,67
	500	КТП=47+87,40N+34,90C	0,63
	550	КТП=2,36+60,30N+2,50Cr+3,40Si+316,60S-80,60P	0,93

Встановлено, що практично в усіх досліджуваних модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 350, 400, 500, 550, 600 мг/л КТП сталей AISI 304 зростають зі збільшенням у них вмісту вуглецю (табл. 3.10). Часто позитивний вплив аустенітотвірних елементів на пітинготривкість корозійнотривких сталей і сплавів у хлоридовмісних середовищах пов'язано зі стабілізацією аустеніту [1]. Разом з тим, у праці [71] встановлено, що ΔCr сталі AISI 304 із стабільних пітингів за лінійною залежністю знижуються зі збільшенням у ній вмісту вуглецю. Відомо [61, 63-70], що в стабільних пітингах на поверхні сталей і сплавів у хлоридовмісних середовищах хром дифундує від їх поверхні до твердого розчину аустеніту. Найвірогідніше, що вуглець сприяє зниженню інтенсивності твердофазної дифузії атомів хрому. Це може сприяти репасивації пітингів, оскільки хром у широкому діапазоні потенціалів може утворити з киснем захисні оксидні плівки на поверхні корозійнотривких сталей та пітин-

гів. Слід відзначити, що залежно від параметрів модельних оборотних вод вуглець може сприяти як росту, так і зниженню ΔFe із стабільних пітингів. Зокрема, згідно (табл. 2.3, 1.1) в модельній оборотній воді з рН 4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔFe сталі із стабільних пітингів знижуються зі збільшенням у ній вмісту вуглецю. Суттєве зниження інтенсивності ΔFe із стабільних пітингів також може сприяти їх репасивації. Зокрема, І. Л. Розенфельд [1] зауважив, що у кислих хлоридовмісних середовищах на поверхні корозійнотривких сталей і сплавів утворюється велика кількість дрібних пітингів, які, в наслідок перерозподілу густини струмів між ними, можуть репасуватися. Проте в модельних оборотних водах з рН 5; 8 вуглець пришвидшує розчинення Fe із стабільних пітингів. Це однозначно приведе до їх підростання, оскільки вони досягають критичних розмірів, коли об'єм продуктів корозії в них сприяє їх автокаталітичному підростанню. Зокрема, це може сприяти зниженню КТП сталі AISI 304 у хлоридовмісних середовищах, але, найвірогідніше, вуглець інтенсивніше впливає на твердофазну дифузію атомів хрому у твердому розчині аустеніту, ніж заліза. Взагалі у досліджуваних модельних оборотних водах вуглець сприяє росту КТП сталей AISI 304 та зниженню її в сталях AISI 321 [63, 64, 71]. Це може бути пов'язано з випадінням карбідів титану із твердого розчину аустеніту в сталі AISI 321 [174].

Практично в усіх досліджуваних модельних оборотних водах виявлено позитивний вплив азоту на пітинготривкість сталі AISI 304, оскільки вона зростає зі збільшенням його вмісту. Азот, як і вуглець, є аустенітотвірним елементом. Збільшення пітинготривкості корозійнотривких сталей легованих азотом пов'язують з поліпшенням стабільності пасивної плівки внаслідок утворення іонів амонію [90, 95, 96] або нітрат (нітрит)-іонів [96–98], сегрегацією азоту за анодного розчинення [98–102], формуванням сполук Cr-N на поверхні [103], утворенням комплексів аміаку або NO та іонів амонію [98, 104, 105]. Вважають [106], що позитивний вплив азоту зумовлений інгібувальним впливом на анодне розчинення сталі. До того ж є дані, що азот, утворюючи аміак, підвищує рН на поверхні сталей або нітрат-іони, які стабілізують пасивні плівки [90]. Автори праць [114, 115] повідомили, що нітрат-іони стабілізують пасивну плівку, конкуруючи з адсорбцією хлоридів, підвищуючи тривкість аустеніт-

них сталей до пітингової корозії у хлоридовмісних середовищах. Водночас вважають [114–117], що азот з хромом і молібденом підвищують пітинготривкість сталей внаслідок синергетичного ефекту, де Мо і Сг беруть участь у депротонуванні гідроксидів. Це сприяє збільшенню кисню у внутрішніх шарах пасивних плівок і зростанню активності протонів [119] на поверхні плівок, що сприяє утворенню іонів амонію.

Згідно з даними (табл. 3.10) позитивний вплив вмісту хрому на пітинготривкість сталі AISI 304 виявлено лише у модельних оборотних водах з рН 4; 6 і концентрацією хлоридів 550 мг/л. Відомо [2], що вплив хрому на електрохімічну поведінку сталі залежить від потенціалу. За потенціалів, які відповідають пасивній області, невелику швидкість розчинення сталі визначає Сг, а азот не суттєво впливає на неї. Він є слаборозчинним елементом у твердому розчині аустеніту [145], а хром [145] і, особливо, Mn [147] збільшують його розчинність в корозійнотривких сталях. Автори праці [148] переконані, що хром збільшує розчинність азоту, що підвищує їх пітинготривкість.

Позитивний вплив Mn, як і Сг, на пітинготривкість сталі AISI 304 виявлено у вузькому діапазоні рН і концентрації хлоридів у модельних оборотних водах. Встановлено, що КТП сталі AISI 304 зростає зі збільшенням у ній вмісту марганцю лише в модельній оборотній воді з рН 5 і концентрацією хлоридів 500 мг/л (табл. 3.10). Виходить, що Сг і Mn не впливають на КТП сталі AISI 304 у нейтральних та близьких за рН модельних оборотних водах. Підвищення пітинготривкості корозійнотривких сталей, легованих хромом, пов'язують зі зниженням критичного струму пасивації більше ніж у 100 разів та зниженням швидкості корозії у пасивному стані на 3-4 порядки. Потенціал E_{pit} сталі легової 25 мас. % Сг становить 0,1 В та не змінюється зі збільшенням його вмісту. Це пов'язують з тим, що поверхневий моношар сталі складається виключно з атомів Сг [132].

Раніше згадували, що хром також може впливати на твердофазну дифузію атомів Fe. Зокрема, ΔFe сталі AISI 304 із метастабільних пітингів знижуються зі збільшенням у ній вмісту Сг, а її опір пітинговій корозії підвищується. Хром не впливає на селективне розчинення ΔNi із стабільних і метастабільних пітингів (табл. 2.9), але в стабільних пітингах він сприяє зниженню ΔCr (табл. 2.10) та інтенсивності його дифузії у твердий розчин аустеніту від поверхні стабільних пітингів. Це може сприяти репасивації деяких із них та пришвидшен-

ню підростання решти, що узгоджується з даними праці [1]. З аналізу даних (табл. 3.10) виходить, що Si, як і Cr, підвищує КТП сталі AISI 304 майже в однакових за параметрами модельних оборотних водах. Найвірогідніше, що Si з Cr утворюють змішані оксидні плівки на поверхні корозійнотривких сталей і, таким чином, підвищують їх пітинготривкість. Очевидно, що це протікає лише за визначених потенціалів сталі, що узгоджуються з даними [125]. Слід зауважити, що КТП сталі AISI 321 практично в усіх досліджуваних модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів від 350 до 600 мг/л знижуються зі збільшенням у них вмісту хлоридів. Це може бути зумовлено тим, що Si сприяє випадінню карбідної фази із твердого розчину аустеніту корозійнотривких сталей [155]. З аналізу даних роботи [35] виходить, що карбідна фаза в сталях AISI 321 випадає в околі нітридів титану, де зароджуються та розвиваються пітинги. Адже встановлено [63, 64], що ΔFe із метастабільних пітингів на поверхні сталей AISI 321 знижувалися зі збільшенням у них вмісту C, Si, об'єму нітридів титану (V_N), середньої відстані між ними (L_N), об'єму оксидів, середнього діаметру зерна аустеніту (d_3) та зниженням вмісту Cr, N та середньої відстані між оксидами ($L_{ок}$). Виходить [56, 63, 64, 71], що більший в сталях AISI 321 вміст Si та C, то менше ΔFe із метастабільних пітингів, що може сприяти їх репасивації і зниженню їх КТП. Встановлено (табл. 2.8), що за аналогічних умов, коли сталь AISI 304 пітингує з утворенням метастабільних пітингів, Si також сприяє зниженню ΔFe із них, але це не пов'язано з впливом карбідної фази в околі включень, оскільки між ΔFe із метастабільних пітингів на поверхні сталі AISI 304 та вмістом у ній вуглецю не встановлено кореляцію. Виходить, що механізми впливу карбідної фази в сталях AISI 304 та AISI 321 на їх пітинготривкість в модельних оборотних водах залежать від її морфології та розташування. Слід відзначити, що в модельних оборотних водах, де сталі AISI 304 та AISI 321 пітингують з утворенням стабільних пітингів, Si сприяє росту ΔFe із них. Це зумовлено зміною напрямку твердофазної дифузії атомів Fe в околі стабільних пітингів. При цьому позитивний вплив Si на пітинготривкість сталі AISI 304 також зумовлено його впливом на морфологією та розташування карбідної фази (рис. 3.3).

У модельних оборотних водах з рН 4-8 встановлено, що КТП сталі AISI 304 знижується зі збільшенням у ній вмісту фосфору

(табл. 3.10). Раніше (табл. 2.3, 1.1) було виявлено, що в модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 600 мг/л фосфор сприяє росту корозійних втрат ΔCr та зниженню ΔFe із стабільних пітингів. Найвірогідніше він, сегрегований в околі оксидів, де зароджуються та розвиваються пітинги, селективно розчиняється швидше за Fe та Cr, що сприяє пришвидшенню інтенсивності твердофазної дифузії атомів Cr в аустеніт та зниженню інтенсивності твердофазної дифузії атомів Fe до поверхні стабільних пітингів. Це може сприяти лише зменшенню швидкості підростання стабільних пітингів. Вплив фосфору на ΔFe і ΔCr із метастабільних пітингів не встановлено (табл. 2.8, 2.10). Виходить, що зниження КТП сталей AISI 304 зі збільшенням у них вмісту фосфору не пов'язано з його впливом на селективне розчинення Fe та Cr. Найвірогідніше, це зумовлено тим, що фосфор, сегрегований в околі оксидів, збільшуючи градієнт напружень між оксидами і аустенітною матрицею, сприяє зменшенню КТП сталі AISI 304. Адже електрохімічні дослідження зразків зі сталі типу 17-12 у кислих хлоридовмісних розчинах показали, що незначне збільшення вмісту фосфору за встановлену норму 0,04 мас. % майже не впливає на пасивацію їх поверхні, тобто на тривкість до загальної корозії, але суттєво знижує її пітинготривкість [164]. При сегрегації фосфору межами оксидів з аустенітною матрицею може спостерігатися значний ріст його концентрації, що сприяє зниженню КТП сталей AISI 304 та їх пітинготривкості у модельних оборотних водах. Враховуючи дані (табл. 3.10) слід зауважити, що в модельних оборотних водах з рН 4, 6 і концентрацією хлоридів 550 мг/л та з рН 5 і 500, 550 мг/л КТП сталей AISI 304 зростають зі збільшенням у них вмісту сірки. Сірку вважають шкідливою домішкою в корозійнотривких сталях, оскільки вона може утворювати корозійно-активні включення в околі яких зароджуються пітинги [19, 21, 23, 25]. Природа цих включень може кардинально протилежно впливати на пітинготривкість сталей і сплавів у хлоридовмісних середовищах. Зокрема, в сплаві 06ХН28МДТ встановлено ріст КТП зі збільшенням у ньому вмісту сульфідів титану [333]. Відомо [334–337], що сульфіди марганцю, розчиняючись у хлоридовмісних середовищах, ініціюють пітингування корозійнотривких сталей, знижуючи їх пітинготривкість. Слід зазначити, що в сталі AISI 304 дуже низький вміст сірки, який змінюється від 0,001 до 0,004 мас. % (табл. 1.1) [338]. Вона розчинена в твердому розчині аустеніту та не утворює окремих корозійно-активних вклю-

чень та може збільшувати параметри його кристалічної ґратки, впливаючи на твердофазну дифузію атомів основних компонентів сталі AISI 304 та її пітинготривкість.

Узагальнюючи вищенаведене, можна зазначити, що в досліджуваних модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів від 350 до 600 мг/л КТП сталей AISI 304 зростають зі збільшенням у них вмісту С, N та зменшенням Р. У слабокислих модельних оборотних водах з рН 4-6 і концентрацією хлоридів 500, 550 мг/л КТП сталей зростають зі збільшенням у них вмісту Cr та Si. Позитивний вплив Cr на пітинготривкість сталі AISI 304 пов'язано з процесами твердофазної дифузії атомів Fe і Cr в околі, в першу чергу, метастабільних пітингів. Показано, що вищий вміст Cr в сталі, та нижча інтенсивність твердофазної дифузії атомів Cr до їх поверхні. Це "гальмує" репасивацію метастабільних пітингів, що знижує вірогідність появи стабільних, внаслідок перерозподілу густини струмів між ними. У слабокислих модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 500, 550 мг/л проявляється захисна дія хромокремнієво-вмісних оксидних плівок на поверхні сталей AISI 304, а негативний вплив фосфору на їх пітинготривкість пов'язують із його сегрегацією межами оксидів з аустенітною матрицею, що може сприяти зниженню їх КТП.

3.4. Синергетичний вплив параметрів модельної оборотної води та хімічного складу і структури сталі AISI 304 на її пітинготривкість

Встановлені регресійні залежності (табл. 3.5-3.7, 3.9, 3.10) та графіки (рис. 3.6-3.10) можна застосовувати для визначення КТП сталей AISI 304 в модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 350, 400, 500, 550, 600 мг/л залежно від їх хімічного складу в межах стандарту і структурної гетерогенності. Вони мають дискретний характер, а отже, потребують екстраполяції та не враховують значущість елементів їх хімічного складу і структури, що може привести до некоректних висновків. Тому актуальним завданням є розробка математичних моделей, які описують залежності між КТП сталей AISI 304 та їх хімічним складом і структурою в модельних оборотних водах.

Для побудови математичних моделей, які дають можливість розраховувати КТП сталей AISI 304 залежно від параметрів модельних

оборотних вод (x_1 – рН оборотної води, x_2 – вміст хлоридів у оборотній воді (Cl^-), мг/л), структурної гетерогенності сталей (x_3 – середній діаметр зерна аустеніту (d_3 , мкм), x_4 – об’єм оксидів ($V_{\text{ок}}$, об. %), x_5 – середня відстань між ними ($L_{\text{ок}}$, мкм), x_6 – кількість δ -фериту в сталях (P_α , об. %)), їх хімічного складу (мас. %) (x_7 – вміст вуглецю (C), x_8 – марганцю (Mn), x_9 – кремнію (Si), x_{10} – хрому (Cr), x_{11} – нікелю (Ni), x_{12} – азоту (N), x_{13} – титану (Ti), x_{14} – сірки (S), x_{15} – фосфору), застосовували такі підходи та методиками.

Основою для побудови математичних моделей були багатомірні рівняння регресії різних порядків [298] та нейронні мережі прямого поширення сигналу [299], які можна розглядати як багатомірні нелінійні поліноми.

У найпростішому випадку багатомірна регресія першого порядку [298] має такий вигляд (3.14):

$$y^s = \sum_{j=1}^N w_j x_j^s, \quad s=1, 2, \dots, S, \quad (3.14)$$

де: y^s – значення вихідної ознаки для s -го екземпляру (спостереження) вибірки, w_j – вага j -ї ознаки, x_j^s – значення j -ї ознаки для s -го екземпляру вибірки, N – число ознак, що характеризують екземпляри вибірки, S – обсяг вибірки.

Функціонування i -го нейрону η -го шару мережі описується формулою (3.15):

$$y^{(\eta,i)} = \psi^{(\eta,i)}(W_0^{(\eta,i)} + \sum_{j=1}^{N_\eta} w_j^{(\eta,i)} x_j^{(\eta,i)}), \quad (3.15)$$

де: $y^{(\eta,i)}$ – значення i -го нейрона η -го шару нейромережі, $\psi^{(\eta,i)}$ – функція активації i -го нейрону η -го шару нейромережі, $w_j^{(\eta,i)}$ – ваговий коефіцієнт (вага) j -го входу i -го нейрону η -го шару, $x_j^{(\eta,i)}$ – значення на j -му вході i -го нейрону η -го шару мережі, N_η – число нейронів в η -м шарі мережі.

Для оцінювання якості синтезованих моделей використовувався додаток квадратів миттєвих помилок [298, 299]:

$$E = \sum_{s=1}^S (y^s - y^{s*})^2 \quad (3.16)$$

де: y^s – фактичне значення вихідної ознаки для s -го екземпляру (спостереження) навчальної вибірки, y^{s*} – розрахункове значення вихідної ознаки для s -го екземпляру (спостереження) навчальної вибірки, визначене відповідною моделлю, S – обсяг вибірки.

Аналіз розробленої багатомірної лінійної регресійної моделі (3.17) показав, що в модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 350, 400, 500, 550, 600 мг/л КТП сталі AISI 304 зростає зі збільшенням рН модельної оборотної води, середнього діаметру зерна аустеніту (d_3), середньої відстані між оксидами ($L_{ок}$), вмісту Cr, Ni та зменшенням концентрації хлоридів у хлоридовмісному середовищі (C_{Cl^-}) та вмісту Mn.

$$КТП(y) = W_0 + 0,32934 \text{ рН} - 0,053423 C_{Cl^-} + 0,049534 d_3 + 0,024811 L_{ок} - 3,691 \text{ Mn} + 2,2966 \text{ Cr} + 0,0600093 \text{ Ni} \quad (3.17)$$

З аналізу розробленої математичної моделі (3.17) виходить, що вплив параметрів модельної оборотної води (рН, C_{Cl^-}) на пітинготривкість сталі AISI 304 аналогічний щодо сталі AISI 321 [93] та узгоджується з попередніми нашими дослідженнями [35, 190, 307, 338] та загальновідомими даними в науковій літературі [176, 207, 219, 221–223]. Але вони не враховують синергетичний ефект впливу параметрів середовища і сталі на її критерій пітинготривкості. Згідно (3.17) КТП сталі AISI 304 зростає на $1,65^\circ\text{C}$ зі збільшення рН модельних оборотних вод від 4 до 8. Невелике зростання КТП сталі AISI 304 зі збільшенням рН хлоридовмісного середовища зумовлено неоднозначним впливом цього параметра на пітинготривкість цієї сталі. Зокрема, в модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 350, 400, 500, 550, 600 мг/л КТП сталі AISI 304 зростає на $5...13^\circ\text{C}$ зі збільшенням рН від 4 до 7. Проте в модельних оборотних водах з рН 8 КТП сталі AISI 304 практично така ж як з рН 4 (табл. 3.1). При цьому при побудові багатомірної лінійної регресійної моделі (3.17), враховували КТП сталі AISI 304, встановлені в модельних оборотних водах з рН 4-8. Тому модель (3.17) показує лише якісний вплив рН хлоридовмісного середовища на КТП сталі AISI 304, оскільки в інтервалі рН від 4 до 7 її КТП зростає набагато інтенсивніше, ніж від 4 до 8. Слід відзначити, що лише рН модельних оборотних вод таким чином впливає на корозійну поведінку сталі AISI 304, оскільки концентрація хлоридів у них та її хімічний склад і структура однозначно впливають на її КТП у всьому досліджуваному інтервалі. Зокрема, за результатами аналізу (3.17) встановлено, що КТП сталі AISI 304, в середньому, зростає на $13,36^\circ\text{C}$ зі зменшенням концентрації хлоридів у модельних оборотних водах від 600 до 350 мг/л. Аналогічну залежність між цими вели-

чинами встановлено для сталі AISI 321 [35, 45, 93]. Це узгоджується з багатьма працями [182, 221–224]. Зокрема Розенфельд І. Л. і Данілов І. С. [340] встановили, що сумарний анодний струм, безперервно, зростає зі збільшенням концентрації хлоридів у хлоридовмісних середовищах. У працях [341, 342] встановлено, що в хлоридовмісних розчинах між потенціалом корозії корозійнотривких сталей та логарифмом концентрації хлоридів є складна залежність, а загальновідома лінійна залежність спостерігається лише в області помірних концентрацій хлоридів. Деякі дослідники вважають, що концентрація хлоридів у хлоридовмісному розчині комплексно впливає на пітинготривкість корозійнотривких сталей і сплавів. Зокрема, зі зменшенням вмісту хлоридів від 0,1 до 1 М потенціал пітингування сталі зсувається в додатніший бік від 228 до 390 мВ, а її КТП зростає від 70 до 80°C. Дослідження [182, 221–223] виявили, що при постійній температурі потенціал пітингування (E_{pit}) є пропорційним до логарифма концентрації хлоридів у розчині:

$$E_{pit} = A + B \lg [C_{Cl^-}];$$

де: А і В – коефіцієнти, що залежать від температури хлоридовмісного розчину;

C_{Cl^-} – концентрація хлоридів.

Разом з тим, автори праць [177, 178] дотримуються думки, що температура є найважливішим чинником, що впливає на пітинготривкість корозійнотривких сталей і сплавів. При цьому відомо [200], що тривкість корозійнотривких сталей до пітингової корозії знижується зі зростанням температури хлоридовмісного розчину. По-перше, збільшується пористість пасивних плівок за високих температур. По-друге, змінюється хімічний склад та структура пасивних плівок через зміну щільності вакансій. Автори вважають [201], що оксидні плівки на поверхні корозійнотривких сталей змінюються від р-типу при кімнатній температурі до n-типу за вищих температур.

Пасивні плівки на поверхні сталей є напівпровідниками. Їх напівпровідникові властивості можна визначати за співвідношенням Мотта-Шотки. Зовнішній шар пасивної плівки є напівпровідником р-типу, а внутрішній – n-типу [202]. У праці [203] встановили кореляцію між пітинготривкістю корозійнотривкої сталі в хлоридовмісному середовищі та напівпровідниковими властивостями пасивної плівки на

її поверхні. Пітинготривкість залежить від властивостей пасивних плівок [204]. Виявлено [203], що корозійнотривкі сталі, які мають пасивні плівки з тіснішим донорським зв'язком, більше схильні до пітингування у хлоридовмісних середовищах. При цьому характеристики пасивних плівок визначають потенціалом пітингування сталі, який залежить від температури, рН, концентрації хлоридів тощо [205]. Водночас відомо [236], що стабільні пітинги на поверхні корозійнотривких сталей і сплавів утворюються, коли температура хлоридовмісного розчину більша, ніж її КТП. Внаслідок пришвидшення розчинення металу зі збільшенням у хлоридовмісному розчині вмісту хлоридів зростають розміри пітингів. За даними праці [236] це зумовлено тим, що чим більша концентрація хлоридів у розчині, то більш відкриті пітинги, тому що хлорид-іони руйнують залишки оксидної плівки над ними. Це може сприяти репасивації більшості пітингів на поверхні сталі, що пришвидчить інтенсивність підростання тих, які залишаться на поверхні корозійнотривких сталей і сплавів. Тому пітингування сталей у середовищах з високим вмістом хлоридів небезпечніше, ніж з низьким. Розенфельд І.Л. зменшення кількості пітингів на поверхні корозійнотривких сталей і сплавів у хлоридовмісних середовищах зі збільшенням у них концентрації хлоридів пов'язує з адсорбційними явищами [1]. Про це свідчать такі факти:

– процес активації корозійнотривких сталей і сплавів суттєво залежить від потенціалу електрода, а отже, мова йде про поверхневі явища;

– відсутній прямий зв'язок між здатністю різних аніонів «гальмувати» пітингову корозію та їх окиснювальними властивостями.

Слід відзначити, що процес адсорбції хлорид-іонів на поверхні сталей впливає на зародження та розвиток пітингів. Про це свідчать встановлені залежності між КТП сталей AISI 304 та рН модельних оборотних вод (табл. 3.1). Встановлено, що їх КТП інтенсивно підростають зі збільшенням рН хлоридовмісного середовища від 4 до 7 та стрибкоподібно знижуються при рН 8. Для сталі AISI 321, яка стабілізована титаном, такої тенденції не виявлено, оскільки її КТП зростає в усьому інтервалі рН модельних оборотних вод від 4 до 8.

Таким чином виходить, що стабілізація сталей типу 18-10 титаном може впливати на адсорбцію хлорид-іонів на їх поверхні та опір пітинговій корозії. Для сталей AISI 304 він залежить від параметрів мо-

дельних оборотних вод, оскільки в працях [243, 244] встановлено, що пітинготривкість сталей AISI 304L і AISI 316 L зростає зі збільшенням рН розчину 3% NaCl в цьому діапазоні електрохімічних досліджень.

За результатами аналізу (3.17) встановлено, що КТП сталі AISI 304 зростає лише на $1,83^{\circ}\text{C}$ зі збільшенням середнього діаметра зерна аустеніту від 49 до 86 мкм (рис. 3.1). Таким чином виходить, що середній діаметр зерна аустеніту практично не впливає на її пітинготривкість у модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів від 350 до 600 мг/л. Але слід зауважити, що більше середній діаметр зерна аустеніту, то менша вірогідність перетину меж його зерен з оксидами, де зароджуються пітинги. Отже виходить, що вірогідність зародження пітингів в околі оксидів, що в твердому розчині аустеніту, та тих, які перетинаються з межами їх зерен, практично однакова. Цю тенденцію також можна пов'язати з впливом титану та вуглецю на пасиваційні плівки в околі включень, оскільки в сталі AISI 321, де пітинги, в основному, зароджуються в околі карбонітридів титану, середній діаметр зерна аустеніту набагато суттєвіше впливає на її пітинготривкість за аналогічних умов досліджень [45]. Зокрема, КТП сталі AISI 321 знижується на $4,4^{\circ}\text{C}$ зі збільшенням середнього діаметра зерна аустеніта (d_3) від 196 до 311 мкм. Слід відзначити, що КТП сталі AISI 304 зростає, а AISI 321 знижується зі збільшенням у них середнього діаметра зерна аустеніту. Враховуючи вищезгадане можна вважати, що середній діаметр зерна аустеніту сталі AISI 304 не впливає на її пітинготривкість у досліджуваних модельних оборотних водах.

З аналізу моделі (3.17) встановлено, що КТП сталі AISI 304 росте на $5,21^{\circ}\text{C}$ зі збільшенням середньої відстані між оксидами від 151 до 172 мкм. Слід зауважити, що вище середня відстань між оксидами, то вони крупніші, але їх кількість на одиниці поверхні сталі менше. Виходить, що менше оксидів у сталі та більший середній діаметр зерна аустеніту, то менше вірогідність перетину оксидів з межами зерен та вірогідність зародження пітингів та переходу їх з метастабільного у стабільний стан. Така гіпотеза узгоджується з даними аналізу математичної моделі (3.17), зокрема КТП сталі зростає зі збільшенням середнього діаметра зерна аустеніту та середньої відстані між оксидами.

Згідно (3.17) КТП сталі AISI 304 зростає на $5,75^{\circ}\text{C}$ зі збільшенням у ній вмісту хрому від 17 до 19,5 мас. %. Слід відзначити, що КТП сталі AISI 321 за аналогічних умов випробувань також зростає зі

збільшенням у ній вмісту хрому. Взагалі відомо [85], що пітинготривкість корозійнотривких сталей та сплавів підростає при легуванні їх хромом. У праці [120] підтверджено, що вплив легувальних елементів Cr, Mo, Cu, W і N на електрохімічну поведінку сталей залежить від їх потенціалу. За потенціалів, які відповідають пасивній області, невелику швидкість розчинення корозійнотривкої сталі 17Cr – 13Ni із різним вмістом Mo, Cu, W і N визначають Cr, Mo, Cu і W. Азот не суттєво впливає на неї. Однак в активній області, в умовах, коли швидкість корозії визначається анодним розчиненням основних елементів, вплив W і N негативний. Проте Mo і Cu сприяють утворенню пасивної плівки, збагаченої Cr.

КТП сталі AISI 304 росте зі збільшенням у ній вмісту Ni (3.17). Його значення зростають лише на $0,15^{\circ}\text{C}$ зі збільшенням у ній вмісту Ni від 8,0 до 10,5 мас. %. Такий ріст КТП є меншим за похибку вимірювання температури досліджуваних хлоридовмісних розчинів ($\pm 0,5^{\circ}\text{C}$). Тому можна зазначити, що зміна вмісту Ni в сталі AISI 304 в межах стандарту на її виробництво не впливає на її пітинготривкість у досліджуваних модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів від 350 до 600 мг/л. Це узгоджується з результатами праці Герасимова В. В. [132], оскільки він виявив, що в сталі, легованої Cr до 22 мас. %, збільшення вмісту Ni до 12 мас. % не змінює потенціал пробою (0,75 В). Але подальше збільшення у ній вмісту Ni до 14 мас. % сприяє його зсуванню в додатніший бік до 1,0 В. Взагалі вважають [21], що в сталях економнолегованих Ni до 5...6 мас. %, половина вмісту Ni витрачається на компенсацію негативного впливу сульфідів MnS на їх пітинготривкість у хлоридовмісних середовищах. Але в досліджуваних сталях AISI 304 сірковмісних включень не виявлено. Через це в сталях AISI 304 він не витрачається на компенсацію негативного впливу сірковмісних включень на їх пітинготривкість у хлоридовмісних середовищах.

З аналізу (3.17) виходить, що КТП сталі AISI 304 знижується зі збільшенням у ній вмісту Mn. Як згадувалося вище, негативний вплив Mn на пітинготривкість корозійнотривких сталей у хлоридовмісних середовищах пов'язують з його можливістю утворювати сульфідні сірки, але в сталях AISI 304 таких включень не виявлено. До того ж вплив Mn на пітинготривкість сталей AISI 304 в досліджуваних модельних оборотних водах несуттєвий, оскільки їх КТП знижується на

2,12°C зі збільшенням у них вмісту Mn від 1,23 до 1,81 мас. %. Враховуючи дані праці [172] можливо, що Mn, сегрегований в околі включень, сприяє росту різниці потенціалів між ними та аустенітною матрицею, що може сприяти зниженню КТП та пітинготривкості сталі AISI 304.

Узагальнюючи, можна вважати, що у досліджуваних модельних оборотних водах пітинготривкість сталей AISI 304 залежить від рН і концентрації хлоридів. Це впливає на граничні потенціали та адсорбцію хлорид-іонів на дефектах структури сталей. Складники структури сталей AISI 304, як і вміст у них Cr, теж суттєво впливають на їх пітинготривкість, зокрема, що вища середня відстань між оксидами та середній діаметр зерна аустеніту, то менша вірогідність їх перетину з межами зерен, де утворюються, зазвичай, стабільні пітинги. А Cr утворює щільні оксидні плівки на їх поверхні, які ефективно протидіють пітингоутворенню.

Згідно з побудованим рівнянням регресії другого порядку (3.18) у досліджуваних модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів від 350 до 600 мг/л КТП сталей AISI 304 зростає лише на 1,28°C зі збільшенням рН хлоридовмісного середовища від 4 до 8:

$$\text{КТП} = W_0 + 22,289 \text{ рН} - 0,0681 C_{\text{Cl}^-} - 0,234 d_3 - 1,8306 \text{ рН}^2 + 1,5743 \text{ Cl}^{-2} + 0,0018 d_3^2 + 0,00095977 L_{\text{ок}}^2 + 0,01027 \text{ Cr}^2 + 0,08997 N^2, \quad (3.18)$$

Разом з тим, з аналізу даних (табл. 3.1) виходить, що вони зростають на 10°C зі збільшенням рН модельних оборотних вод від 4 до 7. Аналогічні залежності між КТП сталей AISI 304 та рН модельних оборотних характерні і для математичної моделі (3.17).

Згідно з (3.18) КТП сталей AISI 304 зростають на 13,35°C зі зменшенням в модельних оборотних водах концентрації хлоридів від 600 до 350 мг/л. Згідно з (3.17) КТП сталей AISI 304 зростають на 13,36°C зі зниженням концентрації хлоридів у модельних оборотних водах у такому ж інтервалі. Отже, обидві моделі показують однаковий вплив концентрації хлоридів у досліджуваних хлоридовмісних середовищах на КТП сталей AISI 304.

Аналіз математичних моделей (3.17) і (3.18) показав, що складові структурної гетерогенності сталей AISI 304 незалежно від моделі однаково впливають на їх КТП у досліджуваних модельних оборотних водах. Зокрема, згідно (3.17, 3.18) вони збільшуються на 1,63 і

0,5°C з ростом середнього діаметра зерна аустеніту від 49 до 86 мкм та на 5,2 і 6,5°C зі збільшенням середньої відстані між оксидами ($L_{ок}$) від 151 до 172 мкм, відповідно.

За результатами аналізу регресійної моделі другого порядку (3.18) встановлено, що КТП сталей AISI 304 зростають на 4,15°C зі збільшенням у них вмісту Ni від 8 до 10,5 мас. %. Аналіз математичної моделі (3.18) показав, що Ni не суттєво впливає на пітинготривкість досліджуваних сталей.

Згідно з формулами (3.18 і 3.17) КТП сталей AISI 304 зростають на 0,95 та 5,74°C зі збільшенням у них вмісту Cr від 17 до 19,5 мас. %. Це показує, що в модельних оборотних водах пітинготривкість сталей AISI 304 не суттєво залежить від вмісту у них хрому і нікелю. Розроблена регресійна математична модель другого порядку з частковими похідними першого порядку (3.19) дає можливість точніше розрахувати КТП сталей AISI 304 залежно від параметрів модельних оборотних вод (рН, C_{Cl^-}) та їх хімічного складу і складових структури, ніж математичні моделі (3.17, 3.18):

$$КТП(y) = w_0 + \sum_{j=1}^N w_j x_j + \sum_{j=1}^N \sum_{p=j+1}^N \left(w_{N+j} \frac{x_j}{x_p} \right) + \sum_{j=1}^N w_{(N(0,5N-1)+j)} x_j^2, \quad (3.19)$$

де: в дужках представлено поліном, ваги якого наведено в (табл. 3.11).

Водночас розроблена регресійна поліномна математична модель (3.19) зі скороченим числом ознак (x_1 (рН), x_2 (C_{Cl^-}), x_3 (d_3), і x_5 ($L_{ок}$)) дає точніші результати розрахунків, які зазвичай використовують для експертних оцінок пітинготривкості сталей та рекомендацій виробникам теплообмінників щодо вибору найтривкіших до пітингування в оборотних хлоридовмісних водах плавок сталі.

Аналіз значень ваги регресійної моделі другого порядку з частковими похідними першого порядку (табл. 3.11) показав, що x_1 : x_3 суттєво вище, ніж x_2 : x_3 . Це свідчить, що рН середовища (x_1) має вагоміше значення, ніж концентрація у ньому хлоридів (x_2) щодо впливу середнього діаметра зерна аустеніту (x_5) на КТП сталей AISI 304.

Таблиця 3.11

Ваги регресійної моделі другого порядку з похідними першого порядку (3.19)

W ₁₆	X ₁ :X ₂	0,00066849
W ₁₇	X ₁ :X ₃	-0,011663
W ₁₉	X ₁ :X ₅	0,01813
W ₂₂	X ₁ :X ₈	4,2318
W ₂₄	X ₁ :X ₁₀	-0,16388
W ₂₅	X ₁ :X ₁₁	1,9056
W ₃₀	X ₂ :X ₃	-0,00022833
W ₃₂	X ₂ :X ₅	-0,00033949
W ₃₅	X ₂ :X ₈	0,022315
W ₃₇	X ₂ :X ₁₀	-0,0012484
W ₃₈	X ₂ :X ₁₁	-0,001783
W ₄₄	X ₃ :X ₅	-0,022957
W ₇₀	X ₅ :X ₁₀	-0,055707
W ₇₁	X ₅ :X ₁₁	0,051534
W ₁₂₁	X ₁₂	-1,8314
W ₁₂₂	X ₂₂	1,4934×10 ⁻⁵
W ₁₂₃	X ₃₂	0,026562
W ₁₂₅	X ₅₂	0.0093197

Слід відзначити, що рН хлоридовмісного середовища, безпосередньо, впливає на потенціал сталей та на адсорбцію хлоридів на недосконалостях структури, зокрема межами зерен аустеніту, оксидів з аустенітною матрицею та на перетині оксидів з межами зерен аустеніту в околі яких найчастіше розвиваються стабільні пітинги. Таке узагальнення також підтверджує аналіз коефіцієнтів ваги $x_1:x_5$, які набагато вищі за пару $x_2:x_5$ (табл. 3.11). Разом з тим рН модельних оборотних вод також більше впливає на опір пітингуванню хромовмісних оксидних плівок на поверхні сталі AISI 304, ніж концентрація у них хлоридів, оскільки вага коефіцієнтів пари $x_1:x_{10}$ вище, ніж $x_2:x_{10}$. Проте позитивний вплив Ni на пітинготривкість сталі AISI 304 у таких середовищах більше залежить від концентрації у них хлоридів, ніж рН, оскільки вага пари $x_2:x_{11}$ набагато більше, ніж $x_1:x_{11}$. Найвірогідніше, це зумовлено тим, що рН середовища, в першу чергу, впливає на здатність Cr утворювати на поверхні сталі захисні оксидні плівки в яких практично відсутній нікель. Очевидно, що нікель покращує пітинготривкість сталі на етапі репасивації пітингів на її поверхні,

які утворилися після пробою хромовмісної оксидної плівки хлорид-іонами, оскільки захисна дія нікелю набагато більше пов'язана з концентрацією хлоридів у модельних оборотних водах, ніж з їх рН. Таку гіпотезу також підтверджують дані праці [21], де йдеться, що нікель компенсує негативний вплив сірковмісних неметалевих включень у сталях на їх пітинготривкість. У досліджуваних плавках сталі AISI 304 сірковмісних включень не виявлено, оскільки вміст сірки у них менший за його розчинність у твердому розчині аустеніту 0,005 мас. % [49]. Через це ми висунули гіпотезу, що нікель в сталях AISI 304 покращує їх пітинготривкість у досліджуваних модельних оборотних водах на етапі репасивації пітингів на їх поверхні.

Для забезпечення максимальної точності прогнозування пітинготривкості сталей AISI 304 залежно від їх хімічного складу, структурної гетерогенності та параметрів оборотних хлоридовмісних вод, застосовуючи нейтронні мережі, побудували математичну модель (3.20).

$$\text{КТП}(y) = \psi^{(2,1)} \left(w_0^{(2,1)} + \sum_{i=1}^{24} w_i^{(2,1)} \psi^{(1,i)} \left(w_0^{(1,i)} + \sum_{j=1}^N w_j^{(1,i)} x_j^s \right) \right), \quad (3.20)$$

де: $\psi^{(\eta,i)}$ – функція активації i -го нейрона η -го шару нейромережі: $\psi^{(2,1)}(a) = a$, $\psi^{(1,i)}(a) = \frac{2}{1 + e^{-2a}} - 1$.

Матриця вагових коефіцієнтів двошарової нейромоделі представлена в (табл. 3.12).

Слід відзначити, що серед розроблених математичних моделей (3.17–3.20) модель (3.20) найменш придатна для аналізу впливу параметрів сталей AISI 304 та модельних оборотних вод на їх пітинготривкість. Але вона дає можливість найточніше прогнозувати пітинготривкість досліджуваних сталей залежно від зміни параметрів оборотних вод (рН, C_{Cl^-}), які використовують у технологічних процесах з теплообмінним обладнанням, зробленим зі сталей AISI 304. Адже точність визначення КТП сталей AISI 304 залежно від їх параметрів та оборотної води змінюється в межах $\pm 0,10^\circ\text{C}$. Таким чином виходить, що похибка розрахунку КТП цієї сталі суттєво менша, ніж цей параметр, встановлений експериментально ($\pm 0,5^\circ\text{C}$).

Таблиця 3.12

Матриця вагових коефіцієнтів двошарової нейронної мережі

$w_j^{(1,i)}$	j					j	$w_j^{(2,1)}$
i	0	1	2	3	4	0	-1,4701]
1	5,1883	-2,3442	6,0911	-2,8472	-2,8201	1	0,2796
2	4,9426	-3,6743	1,4896	4,0575	0,5259	2	-0,2770
3	-1,9978	1,2779	0,4668	1,1561	0,0419	3	0,8500
4	6,4622	-1,7005	-2,6446	-2,9706	-1,8061	4	0,4317
5	-2,0913	0,7425	-2,8097	0,9035	-3,1919	5	-0,5914
6	3,0633	-2,4742	4,3250	2,3750	-0,2338	6	-0,3841
7	-5,5235	3,6310	4,4237	-5,5813	-0,8157	7	-0,2869
8	-3,2443	2,6379	0,0662	-0,0172	-0,1659	8	-2,3041
9	-1,6118	-0,1469	-0,9910	-5,1603	1,5106	9	-2,0524
10	-0,3344	-0,4297	-1,4913	3,4566	0,8671	10	0,7092
11	-0,3901	4,1230	-1,7473	-1,1606	-4,2783	11	-0,2272
12	-0,8580	1,5069	-0,8273	2,6614	-2,0490	12	0,5984
13	0,8204	-1,0456	1,3423	3,0261	1,6625	13	-0,4705
14	1,1508	-0,1108	-0,1409	1,4309	-3,9010	14	1,5266
15	2,7021	4,3384	-3,2522	-4,3223	-0,6514	15	0,4301
16	0,1168	2,8876	-1,7098	1,7940	-4,5369	16	-0,3098
17	-0,1496	0,4400	-1,4937	2,9931	-2,3009	17	-0,5596
18	-1,4876	0,2188	-0,7752	-4,7101	2,1187	18	2,1687
19	4,7116	5,4322	4,6818	2,5467	5,2645	19	-0,2316
20	3,1822	0,6937	1,5710	-0,5993	-3,4633	20	-0,6100
21	-6,6068	-5,5799	-5,5747	-0,0027	-1,1067	21	0,4103
22	3,9606	4,0561	3,8443	0,6597	1,7855	22	0,4427
23	5,2412	1,4244	-2,2788	1,8085	-3,0245	23	-0,7845
24	-7,2445	-6,6678	4,0052	-2,0509	-0,1400	24	-0,3090

Узагальнюючи можна зазначити, що параметри модельних оборотних вод рН і концентрація у них хлоридів значно більше впливають на пітинготривкість сталей AISI 304, ніж їх хімічний склад в межах стандарту та складові структури.

3.5. Вплив питомої магнетної сприйнятливості сталі AISI 304 на її опір пітингуванню в модельних оборотних водах

Раніше [31, 311] було встановлено, що КТП сталей AISI 304 і 08X18H10 за прямолінійною залежністю знижуються зі збільшенням у них об'єму оксидів та об'єму цих включень, задіяних у пітингуванні. Аналогічні залежності виявлені для хромонікелевих сталей 12X18H10Т, AISI 321, стабілізованих титаном, та сплаву 06ХН28МДТ за випробувань у модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 350, 400, 500, 550, 600 мг/л [333–339]. Отже, незалежно від марки сталі або сплаву зберігається залежність між критерієм їх пітинготривкості та об'ємом у них включень. При цьому залежності між КТП сталей і сплаву та об'ємом у них включень, задіяних у пітингуванні подібні, отже, їх пітинготривкість залежить від характеристик твердого розчину аустеніту. Адже в працях [333, 339] показано, що коефіцієнти рівнянь регресії (b) таких залежностей дуже близькі. Також встановлено [311], що питома магнетна сприйнятливість χ_o сталей і сплавів корелює з їх схильністю до опору пітинговій корозії у хлоридовмісних середовищах. Питома магнетна сприйнятливість χ_o аустеніту досліджуваних сталей зростала від $2,23 \cdot 10^{-8}$ (сталь 08X18H10 і плавка 3 сталі AISI 304) до $2,31 \cdot 10^{-8}$ м³/кг (плавка 4 сталі AISI 304) [44]. Разом з тим з'ясовано, що КТП цих сталей за прямолінійною залежністю знижувалася з ростом цього параметру в зазначеному вище інтервалі (рис. 3.11).

Кореляційним та регресійним аналізом встановлено прямолінійні регресійні залежності між КТП досліджуваних сталей та їх питомою магнетною сприйнятливістю (χ_o) в модельних оборотних водах з рН 4 і концентрацією хлоридів 350 мг/л (3.21) та 600 мг/л (3.22):

$$\text{КТП} = 156,8 - 43,2 \chi_o, r = 0,61 \quad (3.21)$$

$$\text{КТП} = 150,4 - 46,3 \chi_o, r = 0,73 \quad (3.22)$$

З аналізу коефіцієнтів (b) регресійних залежностей (3.21, 3.22) виходить, що в модельній оборотній воді з концентрацією хлоридів 600 мг/л вплив параметру χ_o на значення КТП сталей на 7% вище, ніж з 350 мг/л. Це показує, що його вплив є не суттєвим. У модельних оборотних водах з рН4 і концентрацією хлоридів 400, 500, 550 мг/л виявлено аналогічну тенденцію щодо зниження КТП досліджуваних

сталей зі збільшенням їх питомої магнетної сприйнятливості, але однозначної прямолінійної залежності між цими параметрами не виявлено. При цьому загальна тенденція зниження КТП сталей зі збільшенням χ_o зберігається. Таким чином, можна відзначити, що КТП досліджуваних сталей знижується на 5...6°C зі збільшенням їх питомої магнетної сприйнятливості χ_o в діапазоні від $2,23 \cdot 10^{-8}$ до $2,31 \cdot 10^{-8}$ м³/кг в модельних оборотних водах з рН 4 і концентрацією хлоридів 350, 600 мг/л (рис. 3.11). Слід зауважити, що за таких умов випробувань КТП цих сталей зростають на 13...14°C зі зниженням у цих модельних оборотних водах концентрації хлоридів від 600 до 350 мг/л (рис. 3.11) та на 7...8°C з ростом їх рН від 4 до 7 (рис. 3.12).

Узагальнюючи вищезгадане, можна зазначити, що рН і концентрація хлоридів у модельних оборотних водах суттєвіше впливають на пітинготривкість досліджуваних сталей, ніж параметр χ_o . Зі збільшенням рН до 8 КТП цих сталей стрімко падають до значення, які вони мають у хлоридовмісному середовищі з рН 4 (рис. 3.12). Найвірогідніше за таких умов випробувань вплив параметра χ_o на пітинготривкість сталей AISI 304 і 08X18H10 набуває пріоритетніше значення, ніж їх вихідна структурна гетерогенність. Можна припустити, що це зумовлено хімічним складом цих сталей, оскільки для сталі AISI 321, яка стабілізована титаном і містить практично в 4 рази менше азоту, встановлено збільшення їх КТП зі збільшенням рН модельних оборотних вод в усьому досліджуваному діапазоні [311]. Таку ж саму тенденцію виявлено для сплаву 06XH28МДТ, який стабілізовано титаном та не леговано азотом [339].

У модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 350 мг/л КТП плавки 4 сталі AISI 304, яка є найгіршою за пітинготривкістю за таких умов випробувань, зростає від 56 до 62°C зі збільшенням рН середовища від 4 до 7 (рис. 3.12). А для найгіршої за пітинготривкістю плавки №3 сталі AISI 321 КТП зростає від 62 до 75°C зі збільшенням рН середовища у такому ж діапазоні. Проте подальше зростання рН модельних оборотних вод до 8 сприяє зростанню її КТП до 83°C та зниженню до 54°C у сталі AISI 304 (рис. 3.12).

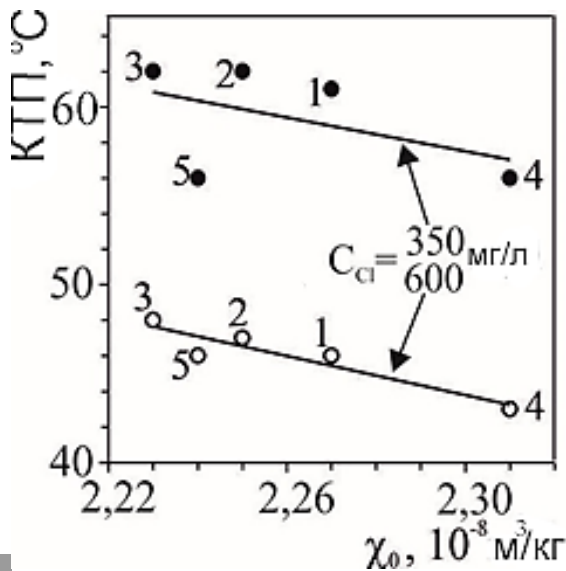


Рис. 3.11.

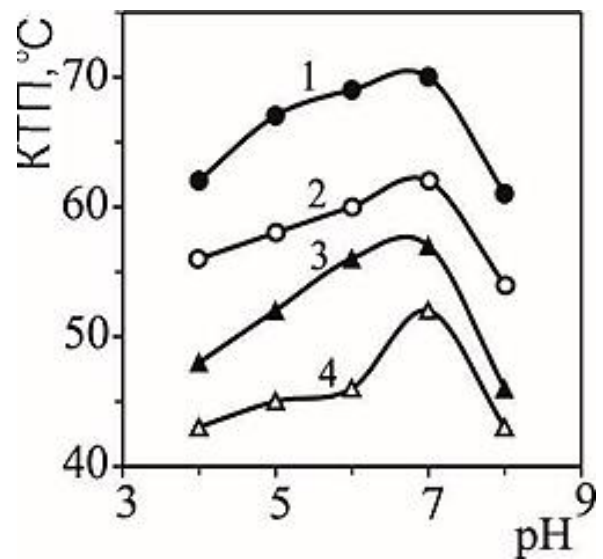
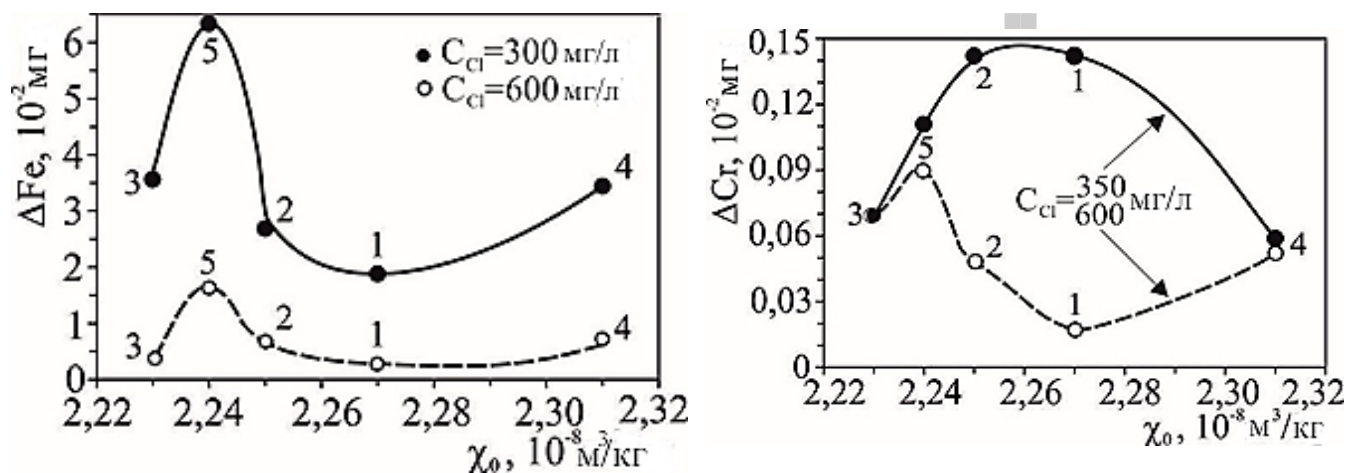


Рис. 3.12.

Рис. 3.11. Залежність КТП сталей AISI 304 від їх питомої магнетної сприйнятливості χ_0 аустеніту в модельних оборотних водах з рН4 і концентрацією хлоридів 350, 600 мг/л.

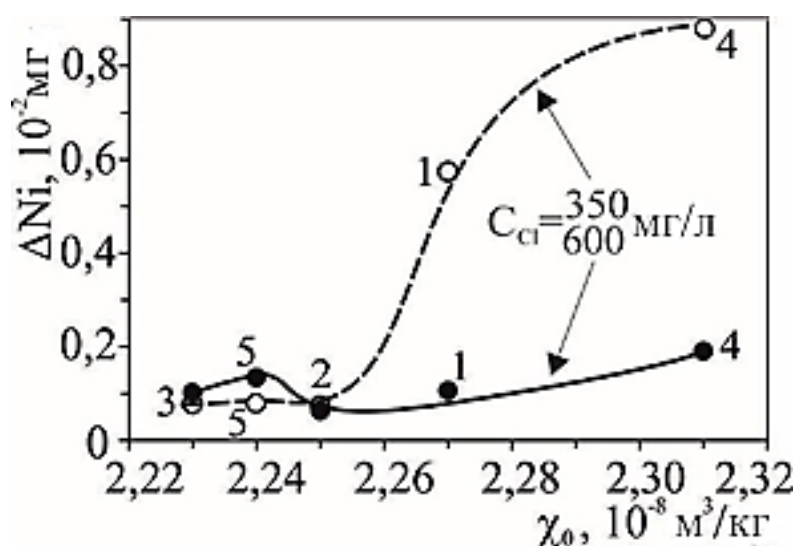
Рис. 3.12. Залежність між КТП сталі AISI 304 та рН модельних оборотних вод з концентрацією хлоридів 350 мг/л (криві 1 і 2), 600 мг/л (криві 3 і 4).

При цьому показник χ_0 у плавки 3 сталі AISI 321 становить $2,59 \cdot 10^{-8}$ м³/кг, а у плавки 4 сталі AISI 304 – $2,31 \cdot 10^{-8}$ м³/кг [44]. Це показує, що параметр χ_0 не суттєво впливає на КТП сталей AISI 304 і AISI 321 у досліджуваних модельних оборотних водах. Водночас у високоокиснювальних хлоридовмісних середовищах 3% NaCl з високою концентрацією хлоридів і нижчою рН корозійні втрати з пітингів плавки 3 сталі AISI 304 (76,8 г/м²·год.) значно нижче, ніж у №4 сталі AISI 321 (86,64 г/м²·год.) [44]. Для сталей AISI 304 і AISI 321 корозійні втрати із пітингів інтенсивно знижуються зі збільшенням їх параметра χ_0 [44]. Таким чином, можна зазначити, що КТП сталі AISI 304 незначно знижується зі збільшенням χ_0 , а її корозійні втрати із пітингів інтенсивно падають з ростом цього параметра. Слід зауважити, що на початок пітингування сталі AISI 304 значно впливає склад агресивного середовища. Але на етапі підростання пітингів роль χ_0 стає вагомішою. Саме тому корозійні втрати ΔFe , ΔCr , ΔNi із пітингів на сталі AISI 304 значно залежать від параметра χ_0 , що підтверджується встановленими залежностями (рис. 3.13).



а

б



в

Рис. 3.13. Залежність корозійних втрат ΔFe (а), ΔCr (б) та ΔNi (в) із пітингів на поверхні сталі AISI 304 від питомої магнетної сприйнятливості χ_o аустеніту в модельних оборотних водах з рН 4 і концентрацією хлоридів 300, 600 мг/л.

З аналізу залежностей $\Delta Fe - \chi_o$ (рис. 3.13 а) виходить, що у модельних оборотних водах з рН 4 і концентрацією хлоридів 300 мг/л ΔFe сталі AISI 304 із пітингів в 5...7 разів більше, ніж з 600 мг/л. Практично аналогічну залежність виявлено для $\Delta Ni - \chi_o$, але для плавок 3 і 4 вона мінімальна. Встановлено, що ΔFe зростають від $35591 \cdot 10^{-6}$ до $63335 \cdot 10^{-6}$ мг ($C_{Cl^-} = 300$ мг/л) і від $3778 \cdot 10^{-6}$ до $16253 \cdot 10^{-6}$ мг ($C_{Cl^-} = 600$ мг/л) зі збільшенням χ_o від $2,23 \cdot 10^{-8}$ до $2,24 \cdot 10^{-8}$ м³/кг в модельних оборотних водах з рН 4 (рис. 3.13 а).

Подальше зростання параметру χ_o до $2,27 \cdot 10^{-8}$ м³/кг сприяє зниженню корозійних втрат ΔFe до $18776 \cdot 10^{-6}$ ($C_{Cl^-} = 300$ мг/л) і $2633 \cdot 10^{-6}$ мг

($C_{Cl^-} = 600$ мг/л) (рис. 3.13 а). Слід зауважити, що ΔFe сталі із пітингів починають повільно зростати від $18776 \cdot 10^{-6}$ до $34414 \cdot 10^{-6}$ мг ($C_{Cl^-} = 300$ мг/л) і від $2633 \cdot 10^{-6}$ до $7173 \cdot 10^{-6}$ мг ($C_{Cl^-} = 600$ мг/л) зі збільшенням χ_o від $2,27 \cdot 10^{-8}$ до $2,31 \cdot 10^{-8}$ м³/кг. Слід відзначити, що ΔFe сталі із пітингів в модельних оборотних водах з рН4 і концентрацією хлоридів 300, 600 мг/л змінюються за такою ж самою залежністю при збільшенні параметру χ_o від $2,23 \cdot 10^{-8}$ до $2,31 \cdot 10^{-8}$ м³/кг не залежно від концентрації хлоридів. Це може свідчити про наявність кореляції між корозійними втратами ΔFe і χ_o .

Протилежну тенденцію спостережено для ΔCr із пітингів на поверхні сталі AISI 304 (рис. 3.13 б), оскільки для середовища з $C_{Cl^-} = 300$ мг/л вони зростають від $692 \cdot 10^{-6}$ до $1421 \cdot 10^{-6}$ мг при збільшенні параметру χ_o від $2,23 \cdot 10^{-8}$ до $2,27 \cdot 10^{-8}$ м³/кг, а далі зменшуються до $588 \cdot 10^{-6}$ мг при досягненні χ_o величини $2,31 \cdot 10^{-8}$ м³/кг. Залежність $\Delta Cr - \chi_o$ для середовища з $C_{Cl^-} = 600$ мг/л ще складніша, оскільки вона має максимум ΔCr $900 \cdot 10^{-6}$ мг при $\chi_o = 2,24 \cdot 10^{-8}$ м³/кг і мінімум ΔCr $171 \cdot 10^{-6}$ мг при $\chi_o = 2,27 \cdot 10^{-8}$ м³/кг. Разом з тим, слід відзначити, що ΔCr сталі із пітингів однакові ($692 \cdot 10^{-6}$ мг) при χ_o $2,23 \cdot 10^{-8}$ м³/кг і близькі ($588 \cdot 10^{-6}$ і $581 \cdot 10^{-6}$ мг) при χ_o $2,31 \cdot 10^{-8}$ м³/кг в модельних оборотних водах з рН4 і концентрацією хлоридів 300 і 600 мг/л. Через це коефіцієнти селективного розчинення Cr із пітингів (Z_{Cr}) за таких значень параметру χ_o сталі AISI 304 мають максимальну різницю між собою в цих модельних оборотних водах (рис. 3.14 а).

Проте в інтервалі χ_o від $2,25$ до $2,28 \cdot 10^{-8}$ м³/кг коефіцієнт Z_{Cr} сталі AISI 304 становить $\sim 0,27$ ($C_{Cl^-} = 600$ мг/л), тобто він несуттєво залежить від концентрації хлоридів у середовищі. Слід зауважити, що в досліджуваних модельних оборотних водах з рН 4 і $C_{Cl^-} - 300$ і 600 мг/л коефіцієнти $Z_{Cr} < 1$. Це свідчить, що сталь AISI 304 в усьому діапазоні χ_o пітингує з утворенням стабільних пітингів. До того ж практично в усьому інтервалі χ_o коефіцієнт Z_{Cr} сталі в модельній оборотній воді з меншою концентрацією хлоридів нижче, ніж з більшою. Це зумовлено інтенсивним руйнуванням «кришок» із залишків оксидної плівки над пітингами в середовищах з більшою концентрацією хлоридів [39], що сприяє вільному доступу кисню до їх поверхні та репасивації. Тому в модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 300 мг/л кількість пітингів на поверхні сталі AISI 304 вище, ніж з 600 мг, а співвідношення інтенсивності розчинення ΔFe до ΔCr із них вище.

Із залежності $\Delta Ni - \chi_o$ на рис. 3.13 в виходить, що в модельних оборотних водах з рН4 і концентрацією хлоридів 300 і 600 мг/л ΔNi сталі AISI 304 із пітингів практично не змінні, а зокрема близькі до $1000 \cdot 10^{-6}$ і $770 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням показника χ_o від $2,23 \cdot 10^{-8}$ до $2,25 \cdot 10^{-8}$ м³/кг. Однак його подальше збільшення до $2,31 \cdot 10^{-8}$ м³/кг сприяє зростанню ΔNi із пітингів до $1905 \cdot 10^{-6}$ і $8875 \cdot 10^{-6}$ мг. Отже, в модельній оборотній воді з концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔNi значно інтенсивніші, ніж з 300 мг/л. Слід зауважити, що в модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 600 мг/л така тенденція максимального росту ΔNi сталі AISI 304 із пітингів відрізняється від її у розчинах з 300 мг/л (рис. 3.13 в).

Це сприяє тому, що значення коефіцієнтів Z_{Ni} знижуються від 0,4 до 0,1 (для $C_{Cl^-} = 300$ мг/л) і від 1,8 до 0,41 (для $C_{Cl^-} = 600$ мг/л) зі збільшенням χ_o від $2,23 \cdot 10^{-8}$ до $2,24 \cdot 10^{-8}$ м³/кг (рис. 3.14). Але далі спостережено рост цих коефіцієнтів від 0,1 до 0,6 (для $C_{Cl^-} = 300$ мг/л) і від 0,41 до 16,6 (для $C_{Cl^-} = 600$ мг/л) зі збільшенням χ_o від $2,24 \cdot 10^{-8}$ до $2,27 \cdot 10^{-8}$ м³/кг та поступове зменшення Z_{Ni} до 0,5 (для $C_{Cl^-} = 300$ мг/л) і 10,9 (для $C_{Cl^-} = 600$ мг/л) з подальшим збільшенням χ_o до $2,31 \cdot 10^{-8}$ м³/кг.

У модельних оборотних водах з рН 4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л коефіцієнт Z_{Ni} більше залежить від параметра χ_o сталі AISI 304, ніж з 300 мг/л. Водночас у модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 600 мг/л коефіцієнт Z_{Ni} практично в усьому інтервалі значень χ_o сталі AISI 304 більше одиниці (рис. 3.14). Це показує, що за таких умов випробувань ΔNi повільніше розчиняються з пітингів, ніж ΔFe . Це збільшує інтенсивність їх підростання. Водночас у модельній оборотній воді з концентрацією хлоридів 300 мг/л в усьому інтервалі параметра χ_o сталі AISI 304 її коефіцієнт $Z_{Ni} < 1$ (рис. 3.14 б). Через це інтенсивність розчинення ΔNi із пітингів більше, а швидкість підростання менше, тому що Fe основний компонент сталі.

Складні залежності між ΔCr , ΔNi , ΔFe із пітингів, коефіцієнтами Z_{Cr} , Z_{Ni} та параметром χ_o сталі AISI 304 найвірогідніше зумовлено взаємним впливом цих корозійних втрат на твердофазну дифузію цих металів в околі стабільних пітингів, що пов'язано з репасацією більшості пітингів на поверхні сталі та перерозподілом густини анодних струмів між рештою.

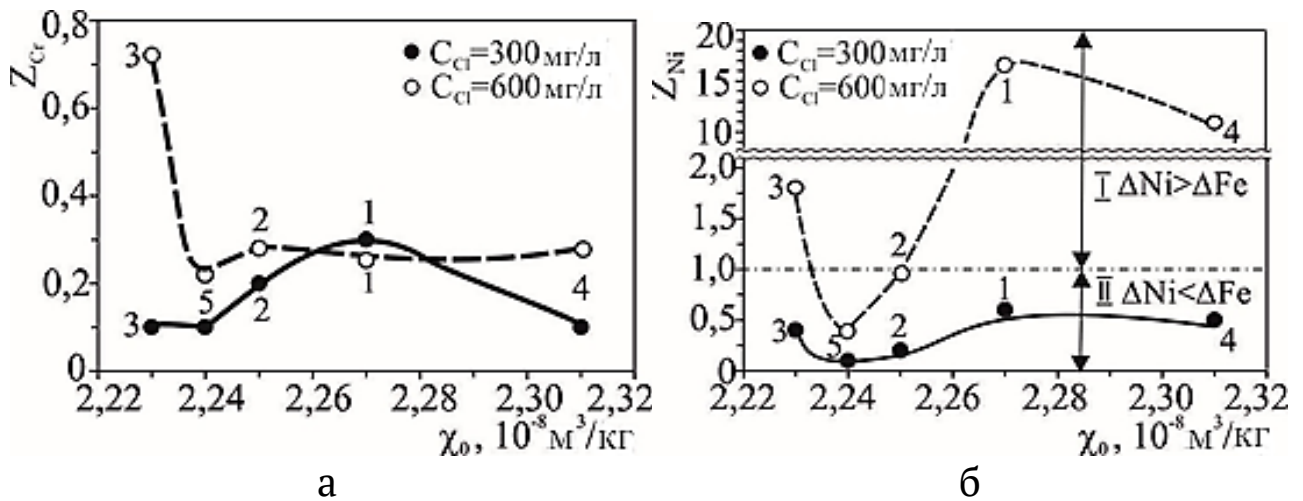


Рис. 3.14. Залежність коефіцієнтів селективного розчинення Cr із пітингів (Z_{Cr}) (а) і Ni (Z_{Ni}) (б) від питомої магнетної сприйнятливості χ_o сталі AISI 304 в модельних оборотних водах з рН4 і концентрацією хлоридів 300, 600 мг/л.

Узагальнюючи вищенаведене, можна зазначити, що на поверхні сталі AISI 304 пітинги зароджуються в околі оксидів титану. Її КТП суттєво залежить від рН і концентрації хлоридів в модельних оборотних водах. Питома магнетна сприйнятливість сталі не суттєво впливає на її КТП, але ΔCr , ΔNi , ΔFe із пітингів та коефіцієнти Z_{Cr} і Z_{Ni} значно залежать від цього параметру, оскільки його зміна на 3,5% сприяє зміні ΔNi майже в 10 разів. Екстремуми у залежностях ΔCr , ΔNi , ΔFe , Z_{Ni} , Z_{Cr} від χ_o зумовлені репасацією метастабільних пітингів та перерозподілом густини струму між стабільними. КТП сталі AISI 304 значно зростає зі збільшенням рН модельних оборотних вод від 4 до 7. Однак у модельній оборотній воді з рН 8 значення КТП менші, ніж з рН 4. Це пов'язано з більшим у 4 рази вмістом азоту [115, 116], ніж у сталі AISI 321 та відсутністю титану. Адже в сталях AISI 321, які стабілізовані титаном і у сплаві 06ХН28МДТ, який також стабілізовано титаном та не леговано азотом, КТП зростають зі збільшенням рН модельних оборотних вод від 4 до 8.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТАЛЕЙ AISI 304 і 08X18H10 У ХЛОРИДОВМІСНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

4.1. Методика електрохімічних досліджень сталей AISI 304 і 08X18H10 на тривкість до щілинної корозії

Зразки для електрохімічних випробувань вирізали з промислового холодновальцованого прокату з п'яти плавок сталі AISI 304 і однієї плавки сталі 08X18H10. Їх хімічний склад наведено в (табл. 1.1). Поліровані зразки 30×20×10 мм з отвором $\varnothing 6$ мм збирали в пакети (рис. 4.1). Між зразком і контртілом встановлювали проміжок 0,3 мм, який фіксували фторопластовими шайбами. Ширину щілини контролювали щупом №4 кл.2 ГОСТ 882-75. Такий проміжок найчастіше зустрічається між гофрами суміжних пластин пластинчастих теплообмінників. Електрохімічні дослідження проводили на потенціостаті П5848 в лабораторії УкрНДІхіммаш м. Харків під керівництвом начальника відділу механічних і корозійних випробувань к.х.н. Качанова В. Я. Для випробувань використовували скляну термостатовану триелектродну комірку об'ємом 0,5 л без розподілу анодного та катодного простору. У складі установки застосовували зразки зі сталей AISI 304 і 08X18H10, контртіло з такої ж сталі, насичений хлоросрібний електрод порівняння, капіляр Лугіна, допоміжний електрод з платини, фторопластовий болт та гайка, потенціостат П5848, катодний вольтметр (вхідний опір не менше 5 МОм, діапазон вимірювання не менше ± 1 В, точність підрахунку не менше 5 мВ), мікроамперметри класом не нижче 1,5 (діапазон вимірювання струму від 0,1 мА до 10 мА) та термостат для підтримки температури в інтервалі $\pm 1^\circ\text{C}$ (рис. 4.2) [344].



Рис. 4.1. Зразок зі струмовідводом і контртіло для електрохімічних досліджень сталі в хлоридовмісному розчині 3% NaCl [343].

Електрохімічні дослідження проводили за кімнатної температури $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ у розчині 3% NaCl. Для підготовки розчину використовували натрій хлористий ГОСТ 4233-77. Капіляр Лугіна виготовляли з фторопласту, капіляр Лугіна вводили в щілину між зразком і контртіло. Зразок на 30 мм занурювали в розчин, який декілька разів пропускали через капіляр Лугіна і щілину.

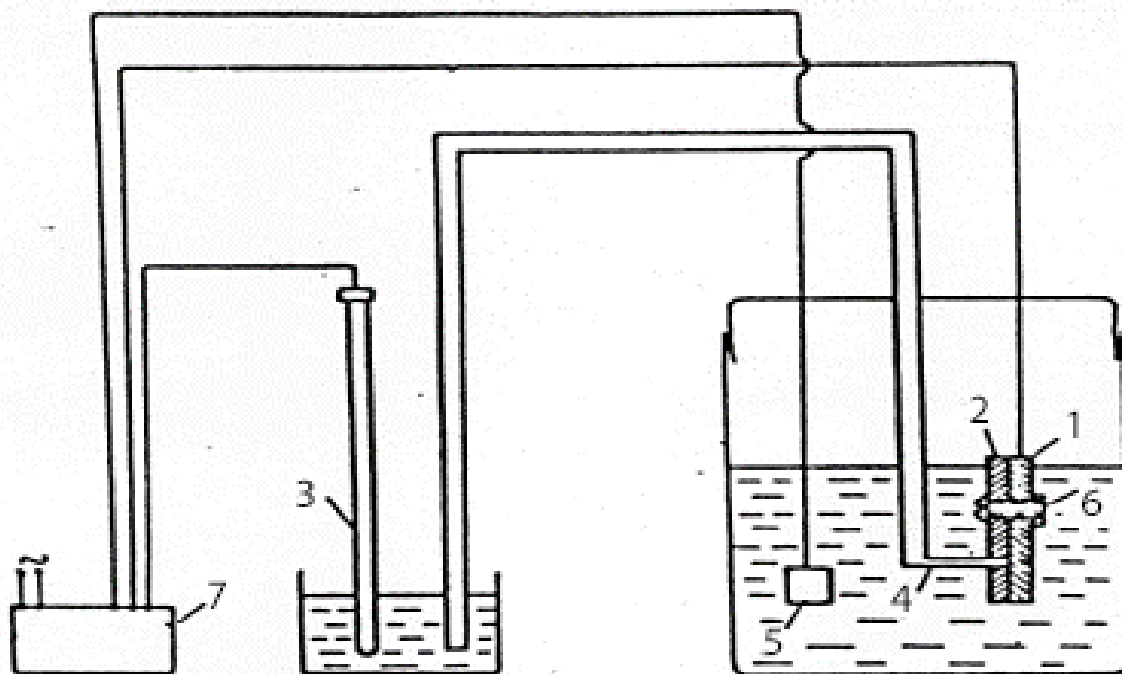


Рис. 4.2. Схема установки для електрохімічних досліджень сталі в хлоридовмісному розчині 3% NaCl: 1 – зразок; 2 – контртіло; 3 – електрод порівняння; 4 – капіляр Лугіна; 5 – допоміжний електрод; 6 – фторопластовий болт та гайка; 7 – потенціостат П 5848.

До початку поляризації зразки впродовж 10 хвилин витримували в розчині до встановлення стаціонарного потенціалу корозії та анодно поляризували зі швидкістю 1,8 В/год. Потенціодинамічні анодні криві прямого ходу знімали до густини струму 30 mA/cm^2 , а зворотні – до реєстрації мінімальних катодних струмів ($0,005 \text{ mA/cm}^2$). Відхилення потенціалів активації E_{crev} та репасивації E_{rp} зразків у щілині не перевищувало $\pm 0,01\text{В}$. Тривкість сталі до щілинної корозії оцінювали за ΔE -критерієм, який визначали за різницею між потенціалом репасивації E_{rp} та вільної корозії E_{cor} . Вважали, що сталь тривка до цього виду корозії, якщо $\Delta E > 0,05 \text{ В}$ [343]. Потенціал E_{crev} сталі у щілині застосовували як додатковий критерій оцінки тривкості сталей до щілинної корозії в хлоридовмісному середовищі.

4.2. Схильність сталей AISI 304 і 08X18H10 до щільної корозії в модельних оборотних водах за електрохімічними властивостями

Електрохімічні властивості сталей AISI 304 і 08X18H10 наведено в (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Електрохімічні показники сталей AISI 304 і 08X18H10 в хлоридовмісному середовищі

Потенціал, В	Сталь	AISI 304, плавка					08X18H10
		№1	№2	№3	№4	№ 5	
E_{cor}		-0,41	-0,40	-0,40	-0,32	-0,28	-0,39
E_{crev}		+0,10	+0,10	0	-0,02	0	-0,10
E_{rp}		-0,27	0,29	-0,38	-0,15	-0,14	-0,37
ΔE -критерій		+0,14	+0,11	+0,02	+0,17	0,14	+0,02

За даними (табл. 4.1) потенціали вільної корозії E_{cor} сталей AISI 304 і 08X18H10 змінюються від $-0,41$ плавка 1 до $-0,28$ В плавка 5. Водночас потенціали репасивації E_{rp} сталей коливаються від $-0,37$ в сталі 08X18H10 до $+0,29$ В плавка 2 сталі AISI 304. З аналізу даних (табл. 4.1) виходить, що на ΔE критерій найбільше впливають потенціали репасивації E_{rp} плавки 1 - 3 сталі AISI 304 і 08X18H10 та репасивації E_{rp} і вільної корозії E_{cor} плавки 4, 5. Через це плавка 2 сталі AISI 304 та сталь 08X18H10 мають найбільше значення ΔE -критерію $+0,02$ В. При цьому він у плавки 5 такий самий, як №1, що зумовлено найпозитивнішим значенням її потенціалу вільної корозії E_{cor} $-0,28$ В та репасивації E_{rp} $-0,14$ В. Разом з тим, слід відзначити, що ΔE критерій плавки 4 найбільший $+0,17$ В, що зумовлено від'ємнішим на $0,04$ В значенням потенціалу вільної корозії E_{cor} , ніж у № 5 та практично таким самим потенціалом репасивації E_{rp} . Взагалі за результатами аналізу даних (табл. 4.1) виходить, що ΔE -критерій досліджуваних сталей, зростає у такому ряду: сталь 08X18H10, плавки 3, 2, 1, 5, 4 сталі AISI 304. Це зумовлено тим, що потенціали їх репасивації E_{rp} зсуваються у додатніший бік у такому ряду: плавка 3, сталь 08X18H10, плавки 1, 2, 3, 5 сталі AISI 304, а вільної корозії E_{cor} у такій послідовності: плавки 1, 2, 3, сталь 08X18H10 та №4, 5.

Враховуючи дані праць [29, 35] та тенденцію росту ΔE критерію досліджуваних сталей можна зазначити, сталь 08X18H10 найменш тривка до щілинної корозії у хлоридовмісному середовищі, а плавки 4, 5 сталі AISI 304 – найтривкіші. При цьому у плавки 4, 5 сталі AISI 304 найдодатніше значення потенціалу репасивації $E_{гр}$, а у сталі 08X18H10 та у №3 – найвід’ємніше. Слід відзначити, що потенціал вільної корозії E_{cor} сталі 08X18H10 має проміжне значення між плавками 1, 2, 3 та 4, 5. Виходить, що тривкість досліджуваних сталей 08X18H10 та AISI 304 до щілинної корозії на відміну від 12X18H10T та AISI 321 [45–47], більше залежить від потенціалу репасивації $E_{гр}$, ніж вільної корозії E_{cor} .

Сталь AISI 304, на відміну від 08X18H10, легована азотом (табл. 1.1). Відомо [85], що легування корозійнотривких сталей азотом збільшує їх тривкість до локальної корозії. Опір корозійнотривких сталей, легованих азотом, до локальної корозії пов’язують зі стійкістю оксидної плівки [90], утворенням різних азотовмісних сполук [90–94, 103–105] та його сегрегацією за анодного розчинення на поверхні [98–102]. Крім того вважають [106], що позитивний ефект азоту зумовлений інгібувальним впливом на анодне розчинення сталі, а автори праці [107] виявили присутність нітратів на поверхні корозійнотривких сталей в хлоридовмісних розчинах. Взагалі сталі, леговані азотом, мають високу тривкість до пітингової корозії в хлоридовмісних середовищах, що зумовлено утворенням NH_4^+ у корозійних виразках. Це підвищує рН корозивного середовища, що сприяє їх репасивації. На нашу думку такий механізм позитивного впливу азоту на опір сталі до щілинної корозії найвірогідніший. Адже встановлено, що більше в сталях AISI 304 азоту (табл. 1.1), то позитивніше їх потенціал репасивації $E_{гр}$ (табл. 4.1). Але, слід зауважити, що у сталі 08X18H10, яка не легована азотом, він майже такий самий, як і у плавки 3 сталі AISI 304 з максимальним вмістом азоту. У сталі 08X18H10, як і у плавки 1 – 3 сталі AISI 304, потенціал вільної корозії E_{cor} має від’ємніше значення, ніж у №4, 5. Це, найвірогідніше, пов’язано з більшим, ніж у сталей AISI 304, вмістом Ni (табл. 1.1). За результатами аналізу даних (табл. 1.1; 4.1) виходить, що вищий вміст азоту в сталі AISI 304, то від’ємніше значення потенціалів репасивації $E_{гр}$ та вільної корозії E_{cor} . Нікель також сприяє зсуву цих потенціалів у від’ємніший бік. Тому в сталі 08X18H10 та у плавки 3 з найви-

щим вмістом азоту встановлено найменше значення ΔE -критерію і тривкість до щілинної корозії у хлоридовмісному середовищі. За даними (табл. 3.1) плавки 4, 5 сталі AISI 304 мають найменші КТП в модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів від 350 до 600 мг/л. Водночас за даними (табл. 3.1) КТП сталі 08X18H10 за таких самих умов випробувань такі ж, як і у плавки 4, 5 сталі AISI 304. Це обґрунтовує нашу гіпотезу, висунуту у розділі 3.4, що опір сталей AISI 304, легованих азотом, локальній корозії складається з двох етапів. На першому, він визначається пористістю хромовмісних оксидних плівок на їх поверхнях та вірогідністю утворення виразок на недосконалостях структури сталей. На другому, від їх здатності до репасивації, яка залежить від вмісту азоту, розчиненого в твердому розчині аустеніту в сталі. Це узгоджується з даними [85].

Значення потенціалів E_{crev} сталей AISI 304 та 08X18H10 зсуваються у додатніший бік від $-0,10$ у сталі 08X18H10 до $+0,10$ В у плавках 1, 2 сталі AISI 304 (табл. 4.1). Найвід'ємніше значення цього потенціалу ($-0,02$ В) встановлено у плавки 4, а у №4 і 5, з найменшим та найбільшим вмістом азоту (табл. 1.1), він становить 0 В. Таким чином вміст азоту в сталях AISI 304 не впливає на їх потенціал E_{crev} , але, як згадувалося вище, від нього залежать потенціали репасивації E_{rp} та вільної корозії E_{cor} . Це узгоджується з даними праці [107] та висунутою нами гіпотезою про дві стадії щілинної корозії в сталях AISI 304 у хлоридовмісному середовищі. Виходить, що азот не впливає на опір сталі до зародження корозійних виразок, а, в основному, сприяє їх репасивації, знижуючи рН хлоридовмісного середовища, внаслідок утворення аніонів NH_4^+ . З аналізу даних (табл. 1.1; 4.1) можна зазначити, що вміст хімічних елементів у сталях AISI 304 не впливає на їх потенціал E_{crev} , але в сталі 08X18H10, яка не легована азотом, він має найвід'ємніше значення $-0,10$ В. Це, найвірогідніше, зумовлено відсутністю азоту в її складі.

Для встановлення регресійних залежностей між потенціалами E_{crev} , репасивації E_{rp} та вільної корозії E_{cor} сталей AISI 304 та їх хімічним складом і складовими структури, застосовуючи метод найменших квадратів, проводили кореляційний та регресійний аналіз (табл. 4.1; 1.1; 3.2; 3.3; 3.4) [319]. Значущість коефіцієнтів кореляції (r) оцінювали за t -критерієм Стюдента з рівнем значущості 0,10.

Між потенціалом вільної корозії E_{cor} (табл. 4.1) та середньою відстанню між оксидами L (табл. 3.4) в сталях AISI 304 встановлено регресійну залежність (4.1):

$$E_{\text{cor}} = 0,364 - 0,004 L, \quad (4.1)$$

Коефіцієнт кореляції між потенціалом вільної корозії E_{cor} та середньою відстанню між оксидами $r_1 = -0,77$. Глибина кореляції r_2 між потенціалом E_{cor} , визначеним розрахунком за формулою (4.1) та емпірично (табл. 4.1), становить 0,76. Аналіз рівняння регресії (4.1) показав, що потенціал E_{cor} зсувається у від'ємніший бік зі збільшенням середньої відстані між оксидами в сталях. При цьому слід відзначити, що більше параметр L сталей AISI 304, то крупніше оксиди. Отже, плавки сталей з крупними оксидами мають найвід'ємніші значення потенціалів вільної корозії E_{cor} .

Кореляційним та регресійним аналізом між потенціалами репасивції E_{rp} сталей AISI 304 (табл. 4.1) та середньою відстанню між оксидами L (табл. 3.4) встановлено регресійну залежність (4.2):

$$E_{\text{rp}} = 1,4 - 0,01 L, \quad (4.2)$$

Коефіцієнт кореляції між потенціалом репасивації E_{rp} сталей AISI 304 та середньою відстанню між оксидами $r_1 = -0,91$. Глибина кореляції r_2 між потенціалом E_{rp} , визначеним розрахунком за формулою (4.2) та емпірично (табл. 4.1), становить 0,90. Аналіз рівняння регресії (4.2) показав, що потенціал репасивації E_{rp} сталей AISI 304 зсувається у від'ємніший бік зі збільшенням середньої відстані між оксидами L . Порівняльний аналіз коефіцієнтів b регресійних залежностей (4.1) і (4.2) свідчить, що потенціал репасивації E_{rp} сталей AISI 304 у 2,5 рази інтенсивніше зсувається у від'ємніший бік, ніж її потенціал вільної корозії E_{cor} . Таким чином, що більша середня відстань між оксидами цих сталей, то вони крупніші, а їх ΔE критерій менший. Отже, можна зазначити, що крупніші оксиди в сталях AISI 304, то нижче їх опір до щільної корозії в хлоридовмісних середовищах. У модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів від 350 до 600 мг/л КТП сталей AISI 304 зростають зі збільшенням у них середньої відстані між оксидами L (табл. 3.4). Але протиріччя між цими встановленими залежностями не має, оскільки вони характеризують дві стадії локальної корозії. Зокрема, КТП сталей

характеризують їх опір до зародження осередків локальної корозії, а ΔE критерій здатність до репасивації.

Встановлена аналітична залежність (4.3) підтверджує висунуту нами гіпотезу про дві стадії щілинної корозії сталей AISI 304 в хлоридовмісному середовищі 3% NaCl. В цьому переконують результати аналізу впливу C, N і P на потенціал репасивації досліджуваних сталей.

$$E_{\text{гр}} = - 0,111 + 7,5 P - 5,4 N - 1,63 C, \quad (4.3)$$

Глибина кореляції r_2 між потенціалом $E_{\text{гр}}$ визначеним розрахунком за формулою (4.3) та емпірично (табл. 4.1) становить 0,85. Аналіз формули (4.3) показав, що потенціал репасивації сталі AISI 304 $E_{\text{гр}}$ зсувається у додатніший бік зі збільшенням у ній вмісту фосфору та зменшенням вуглецю і азоту. Згідно з даними (табл. 1.1) вміст фосфору в сталі AISI 304 змінювався від 0,024 плавка 3 до 0,034 мас. % плавка 5, азоту – від 0,039 плавка 5 до 0,055 мас. % плавка 3, а вуглецю – від 0,03 плавка 5 до 0,075 мас. % плавка 3. Отже, збільшення в сталях вмісту фосфору у вказаному інтервалі сприяє зсуванню потенціалу репасивації $E_{\text{гр}}$ у додатніший бік на 0,075 В. Водночас ріст вмісту вуглецю та азоту в цих сталях сприяє зсуванню цих потенціалів у від'ємніший бік на 0,073 та 0,086 В, відповідно. Раніше згадувалося (табл. 2.10), що в модельних оборотних водах з рН 4; 7; 8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔG_r сталей AISI 304 із стабільних пітингів за прямопропорційною залежністю знижуються зі збільшенням у них вмісту вуглецю. До того ж азот аналогічним чином впливає на їх ΔG_r у модельній оборотній воді з рН 8. Це може сприяти накопиченню хрому на поверхні корозійних виразок та їх репасивації.

За результатами кореляційного та регресійного аналізу даних (табл. 4.1) та (табл. 1.1) встановлено регресійні залежності між потенціалом вільної корозії E_{cor} сталі AISI 304 та її хімічним складом у межах стандарту. Спільне вирішення цих залежностей (4.4) дає можливість точніше визначати цей потенціал залежно від вмісту фосфору, вуглецю і азоту в сталі, оскільки між значеннями E_{cor} , визначеними за формулою (4.4) та емпірично (табл. 4.1), коефіцієнт прямопропорційної кореляції становить $r_2 = 0,88$.

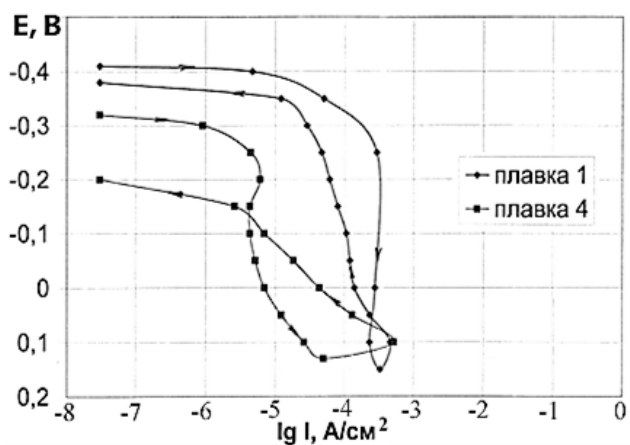
$$E_{\text{cor}} = - 0,303 + 4,45 P - 2,7 N - 1,01 C, \quad (4.4)$$

З аналізу формули (4.4) виходить, що потенціал вільної корозії E_{cor} сталі AISI 304 в хлоридовмісному водному розчині 3% NaCl зсувається у додатніший бік зі збільшенням у ній вмісту фосфору та зменшенням вуглецю та азоту. Виходить, що фосфор вуглець і азот аналогічним чином впливають на потенціали репасивації E_{rp} (4.3) сталі та вільної корозії E_{cor} (4.4) у водному розчині 3% NaCl. За результатами порівняльного аналізу формул (4.3) та (4.4), можна зазначити, що потенціал репасивації E_{rp} сталі AISI 304 в 1,69 рази інтенсивніше зсувається у додатніший бік, ніж її потенціал вільної корозії E_{cor} зі збільшенням у ній вмісту фосфору. Водночас потенціал репасивації E_{rp} сталі в 2 та 1,61 рази інтенсивніше зсувається у від'ємніший бік, ніж потенціал вільної корозії E_{cor} зі збільшенням у ній вмісту азоту та вуглецю, відповідно. Таким чином виходить, що збільшення вмісту вуглецю, азоту та зменшення фосфору у сталі сприяє зниженню її ΔE критерію. Але згідно з розробленими математичними моделями (3.17) і (3.18), які враховують синергетичний вплив параметрів хлоридовмісних середовищ (рН, C_{Cl^-}) та сталі (хімічний склад та структурна гетерогенність), вуглець, азот і фосфор не впливають на її КТП у модельних оборотних водах. Вони суттєво залежать від параметрів модельних оборотних вод, вмісту хрому в сталі та середньої відстані між оксидами. Враховуючи результати аналізу даних (табл. 4.1), математичних моделей (3.17, 3.18) та формул (4.1–4.4) для виробництва теплообмінників, працюючих в оборотних водах, рекомендовано вибирати плавки сталей AISI 304 з максимальним вмістом хрому та мінімальним вуглецю і азоту згідно зі стандартам на їх виробництво.

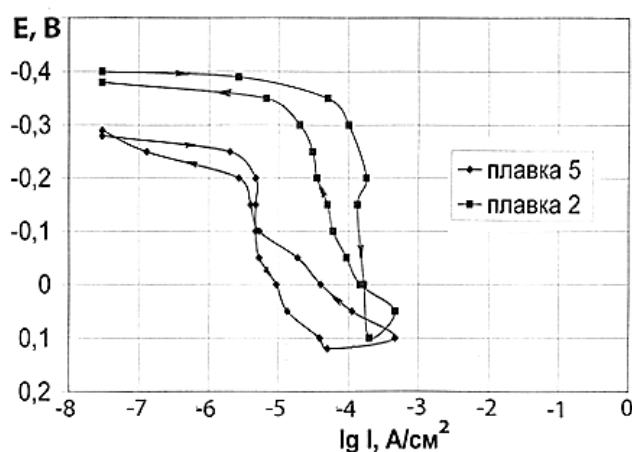
Встановлено, що потенціали E_{crev} сталей 08X18H10 і AISI 304 зсуваються у додатніший бік у такому ряду: сталь 08X18H10, плавки 3, 5, 4, 1, 2 сталі AISI 304 (табл. 4.1). Найвірогідніше така тенденція зумовлена тим, що сталь AISI 304, на відміну від 08X18H10, леговано азотом (табл. 1.1). Але його кількість в сталі AISI 304 не впливає на цей потенціал, оскільки у плавки 5 вміст азоту менше, ніж у № 4, але її потенціал E_{crev} має додатніше значення. Водночас у плавки 3, 5 з максимальним та мінімальним вмістом азоту, вуглецю і фосфору та з практично однаковим складом хрому та нікелю цей потенціал має однакове значення. Аналіз даних (табл. 4.1; 3.2) показав, що в сталі 08X18H10 та у плавки 4 сталі AISI 304 найбільший вміст включень оксидів 0,0304 та 0,0324 об.% та найвід'ємніші значення потенціалів

$E_{сrev}$ $-0,10$ та $-0,02$ В, відповідно. У плавки 4 та сталі 08Х18Н10 (рис. 3.1) також найменший середній діаметр зерна аустеніту (0,049 та 0,023 мм) та найменша кількість оксидів на 100 полях зору мікроскопу ($\times 250$) (табл. 3.2).

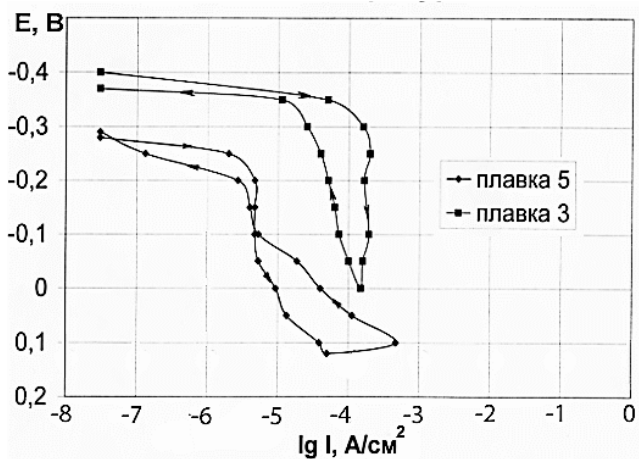
Встановлено, що об'єм включень та їх кількість в сталях 08Х18Н10 і AISI 304 (табл. 3.2) впливають на їх опір до щілинної корозії (табл. 4.1) в хлоридовмісному розчині. Зокрема, з аналізу анодних потенціодинамічних кривих прямого та зворотного ходу досліджуваних сталей (рис. 4.3) виходить, що площа петлі гістерезису плавки 4 та сталі 08Х18Н10 (рис. 3.4 а, г) більше, ніж у решти плавко сталі AISI 304 (рис. 4.3 а – в), а кількість та об'єм у них включень оксидів найвища.



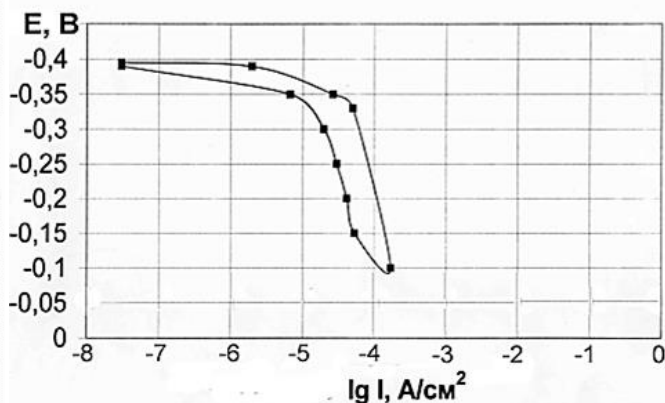
а



б



в



г

Рис. 4.3. Анодні потенціодинамічні криві прямого та зворотнього ходу сталей AISI 304 і 08Х18Н10.

Таким чином, можна зазначити, що включення оксидів в сталях AISI 304 і 08X18H10 відіграють важливу роль на обох стадіях щілинної корозії, тобто зародження та підростання корозійних виразок. На першій стадії в околі включень та на їх перетині з межами зерен аустеніту зароджуються пітинги, а на другій вони перетворюються в корозійні виразки внаслідок інтенсивної твердофазної дифузії атомів Fe до них. Таку гіпотезу підтверджують встановлені регресійні залежності між потенціалом E_{crev} досліджених сталей та вмістом у них оксидів і середнім діаметром зерна аустеніту. Зокрема, за даними аналізу регресійної залежності (4.5) встановлено, що потенціал E_{crev} сталі AISI 304 за зсувається у додатніший бік зі збільшенням у ній середнього діаметру зерна аустеніту.

$$E_{crev} = - 0,21 + 3,64 d_3, \quad (4.5)$$

Між розрахунковим (4.5) та емпірично визначеним значенням E_{crev} встановлено щільну прямопропорційну кореляцію $r_2 = 0,80$. Отже, потенціал E_{crev} сталі AISI 304 можна розрахувати, застосовуючи формулу (4.5). Згідно з формулою (4.5) потенціал E_{crev} сталі AISI 304 зсувається на 0,0364 В у додатніший бік зі збільшенням у ній середнього діаметру зерна аустеніту на 0,01 мм. Вище згадували, що більше середній діаметр зерна аустеніту, то менша вірогідність перетину його меж з оксидами в околі яких зароджуються пітинги, які можуть перетворитися в корозійні виразки. Слід зауважити, що середній діаметр зерна аустеніту сталей і сплавів можна змінювати термообробкою і, таким чином, покращувати їх опір локальній корозії у хлоридовмісних оборотних водах.

Кореляційним і регресійним аналізом встановлено регресійну залежність (4.6) між потенціалом E_{crev} сталі AISI 304 та об'ємом у ній оксидів.

$$E_{crev} = - 0,135 + 4,63 V_{ок}. \quad (4.6)$$

Між потенціалами E_{crev} сталі AISI 304, які розраховано за формулою (4.6), та встановлено емпірично (табл. 4.1), виявлено регресійну залежність з високим коефіцієнтом кореляції $r_2=0,92$. Таким чином, регресійна залежність (4.6) адекватно описує зміну потенціалу E_{crev} залежно від об'єму оксидів у сталі. При цьому, що більше об'єм оксидів $V_{ок}$ в досліджуваних сталях AISI 304 і 08X18H10, то більше у них

крупніших включень розміром від 1,98 до 3,95 мкм. (табл. 3.2). Водночас, що більші включення, то більше вірогідність зародження в їх околі пітингів та корозійних виразок за від'ємніших значень потенціалу E_{crev} .

Це узгоджуються з результатами гравіметричних досліджень п'яти плавок сталі AISI 304 і однієї 08X18H10 (табл. 1.1) у водному хлоридовмісному розчині згідно ГОСТ 9.912-89 [344]. Швидкість корозійних втрат досліджуваних сталей наведено в (табл. 4.2) [345].

Таблиця 4.2

Швидкість корозійних втрат (К) сталей AISI304 і 08X18H10, визначених згідно ГОСТ 9.912-89 у 6% водному розчині FeCl₃

Марка сталі	AISI 304					08X18H10
Плавка, №	1	2	3	4	5	
г/(м ² ·год)	47,65	57,76	86,84	43,37	67,87	98,19

Найвищу швидкість корозійних втрат (К) виявлено у сталі 08X18H10 (98,19 г/м²·год) та у плавки 3 сталі AISI 304 (86,64 г/(м²·год)), а найменшу – у №4 (табл. 4.2). Такі результати корелюють з даними електрохімічних досліджень цих зразків (табл. 4.1), оскільки сталь 08X18H10 та плавка 3 сталі AISI 304 мають найменше (+0,02 В) значення ΔE-критерію, а №4 – найбільше (+0,17 В). Кореляційним та регресійним аналізом між швидкістю корозії К (табл. 4.2) сталей AISI 304 і 08X18H10 та об'ємом у них оксидів (табл. 3.2) встановлено регресійну залежність (4.7).

$$K = 99,39 - 1801,5 V_{ок}, r = - 0,85 \quad (4.7)$$

За даними аналізу регресійної залежності (4.7) встановлено, що корозійні втрати досліджених сталей знижуються зі збільшенням у них об'єму оксидів. Слід зауважити, що цей параметр суттєво впливає на корозійні втрати сталей, оскільки його збільшення на 0,001 об. % сприяє росту К на 1,8 г/(м²·год). Згідно з формулою (4.6) потенціал E_{crev} сталі AISI304 зсувається на 0,0046 В у від'ємніший бік зі збільшенням у ній об'єму оксидів на 0,001 мас. %. Це показує, що не залежно від агресивності хлоридовмісних середовищ об'єм оксидів у сталях AISI 304 суттєво впливає як на вірогідність зародження пітингів і корозійних виразок на їх поверхні в околі включень, так і на їх

підростання. Разом з тим, слід відзначити, що корозійні втрати та швидкість корозії (K) сталей AISI 304 не залежать від їх хімічного складу в межах стандарту, оскільки між цими параметрами встановлено низьку кореляцію з коефіцієнтами від 0,15 до 0,41. Згідно з формулою (4.3) виходить, що C, N і P в цих сталях суттєво впливають на їх здатність до репасивації, але вони не впливають на швидкість підростання пітингів і корозійних виразок.

Узагальнюючи зазначене, можна стверджувати, що вірогідність зародження стабільних пітингів і корозійних виразок в околі оксидів на поверхні сталей AISI 304 і 08X18H10 залежить від потенціалу E_{crev} . Але другий етап локальної корозії сталей AISI 304 залежить від потенціалів репасивації E_{rp} та вільної корозії E_{cor} . На їх значення впливає вміст вуглецю, азоту, фосфору та середня відстань між оксидами в сталі. Ці потенціали зсуваються у від'ємніший бік зі збільшенням середньої відстані між оксидами та вмісту вуглецю, азоту та зменшенням фосфору в сталі. Потенціал репасивації E_{rp} інтенсивніше зсувається у від'ємніший бік, ніж вільної корозії E_{cor} . Це сприяє зниженню ΔE -критерію сталі та їх опору локальній корозії.

На підставі цього, підприємствам, які виробляють теплообмінне обладнання зі сталей AISI 304 і 08X18H10, рекомендовано вибирати плавки з максимальним вмістом хрому та мінімальним вуглецю і азоту.

4.3. Вплив питомої магнетної сприйнятливості сталі AISI 304 на її граничні потенціали в хлоридовмісному середовищі

Аналіз площ петлі гістерезису поляризаційних кривих досліджених сталей (рис. 4.3) та їх питомої магнетної сприйнятливості [44, 344], яка зростає у такому ряду: пл. 3 сталі AISI 304, сталь 08X18H10 ($2,23 \cdot 10^{-8}$), пл. 5 ($2,24 \cdot 10^{-8}$), пл. 2 ($2,25 \cdot 10^{-8}$), пл. 1 ($2,27 \cdot 10^{-8}$), пл. 4 ($2,31 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$), показав, що між ними існує параболічна залежність. При цьому найменшим ($2,23 \cdot 10^{-8}$; $2,24 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$) та найбільшому ($2,31 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$) значенням питомої магнетної сприйнятливості: пл. 3, 5 сталі AISI 304, сталь 08X18H10 та пл. 4 сталь AISI 304 відповідають максимальні значення площі петлі гістерезису (рис. 4.3). Слід зауважити, що більша площа петлі гістерезису, то більше корозійних

втрата сталі в локальних корозійних пошкодах. Такі результати узгоджуються з даними досліджень [35], оскільки було встановлено, що у плавок 3, 5 сталі AISI 304 і сталі 08X18H10 максимальна швидкість локальної корозії K , яку визначали у розчині FeCl_3 згідно ГОСТ 9.912-89 [346]. Таким чином, незалежно від агресивності хлоридовмісних середовищ та умов випробувань отримано аналогічні залежності. Отже, можна припустити, що розчинення металів у локальних корозійних пошкодах протікає за однаковим механізмом – селективно з характерними особливостями притаманними розчиненню металів у стабільних виразках [54].

Виявлено, що максимальним площам петлі гістерезису відповідає мінімальний вміст C і N в сталях (рис. 4.3; табл. 1.1). Таку ж тенденцію встановлено між питомою магнетною сприйнятливістю, швидкістю корозії та вмістом C і N в сталях AISI 304, 08X18H10 [21]. Водночас слід відзначити, що між площею петлі гістерезису досліджених сталей та вмістом у них Cr , Ni , Mn , Si , P , S не виявлено кореляційного зв'язку. Хоча, згідно з даними праць [93, 347–353], критична температура пітингування сталей AISI 304 і AISI 321 підвищується зі збільшенням у них вмісту Cr в модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів від 350 до 600 мг/л. Однак слід зауважити, що КТП сталей і сплавів характеризує їх опір локальній корозії, а площа петлі гістерезису та корозійні втрати із пітингів K – інтенсивність корозійних втрат металів із локальних корозійних пошкод. Таким чином, Cr , стабілізуючи оксидні плівки на поверхні сталей і сплавів, підвищує їх опір локальній корозії в хлоридовмісних середовищах, а C і N сприяють зниженню корозійних втрат металів із локальних корозійних пошкод та їх репасивації, що узгоджується з даними праць [95, 98, 348].

Аналіз даних (табл. 1.1) та значень питомої магнетної сприйнятливості досліджуваних сталей не виявив однозначну залежність χ_0 від вмісту в них Ni та розкисників Mn і Si (в межах стандарту досліджуваних сталей). Проте вміст C , N , S , P та Cr значно впливає на питому магнетну сприйнятливість цих сталей, що також відзначено в роботі [92]. Зокрема встановлено, що показник χ_0 досліджуваних сталей зростає від $2,24 \cdot 10^{-8}$ до $2,31 \cdot 10^{-8}$ м³/кг зі збільшенням у них вмісту C (табл. 1.1) від 0,03 до 0,05 мас. %, але подальше збільшення його вмісту від 0,05 пл. 4 до 0,071 мас. % пл. 1 сприяє зниженню χ_0 сталей до

$2,23 \cdot 10^{-8}$ м³/кг пл. 3 сталь AISI 304 і сталь 08X18H10. Це, найвірогідніше, зумовлено тим, що за кімнатної температури максимальна розчинність С в твердому розчині аустеніту до 0,05 мас. % для сталей аустенітного класу [13].

Водночас виявлено, що χ_0 досліджуваних сталей зростає від $2,24 \cdot 10^{-8}$ пл. 5 до $2,31 \cdot 10^{-8}$ м³/кг пл. 4 зі збільшенням у них вмісту N від 0,039 до 0,044 мас. %, а подальше збільшення його вмісту в сталях від 0,046 пл. 2 до 0,055 мас. % пл. 3 сприяє зниженню χ_0 до $2,23 \cdot 10^{-8}$ м³/кг пл. 3. Це зумовлено випадінням із твердого розчину аустеніту цих сталей карбонітридів Cr. В результаті аналізу даних (табл. 1.1) та показників χ_0 з'ясовано, що вони зростають від $2,24 \cdot 10^{-8}$ до $2,31 \cdot 10^{-8}$ м³/кг пл. 5, 4 зі збільшенням у них вмісту P від 0,039 пл.5 до 0,044 мас. % пл. 4. Подальше збільшення вмісту P в цих сталях за межу його розчинності в твердому розчині аустеніту до 0,055 мас. % сприяє зниженню показника χ_0 пл. 3 до $2,23 \cdot 10^{-8}$ м³/кг. Найвірогідніше P, сегрегований межами зерен аустеніту, сприяє зниженню показника χ_0 цих сталей. Слід відзначити, що показник χ_0 досліджуваних сталей зростає від $2,24 \cdot 10^{-8}$ пл. 5 до $2,31 \cdot 10^{-8}$ м³/кг пл. 4 зі збільшенням вмісту S від 0,001 до 0,002 мас. %, але за вмісту S в пл. 3 0,004 і 0,006 мас. % сталь 08X18H10 він найменший $2,23 \cdot 10^{-8}$ м³/кг. Найвірогідніше така тенденція пов'язана з максимальною розчинністю S в твердому розчині аустеніту таких сталей (до 0,005 мас. %) [13].

Встановлено, що потенціал вільної корозії E_{cor} досліджуваних сталей прямопропорційно зсувається у від'ємніший бік від $-0,28$ пл. 5 до $-0,41$ В пл. 1 сталь AISI 304 зі збільшенням у них вмісту С від 0,03 до 0,071 мас. % (рис. 4.4 а). Водночас потенціал репасивації досліджуваних сталей E_{rp} практично не змінюється при вмісті С від 0,03 до 0,05 мас. % і становить у середньому $-0,145$ В (рис. 4.4 с). Це зумовлено тим, що С, розчинений в твердому розчині аустеніту. Зі збільшенням у сталях вмісту С до 0,067 мас. % потенціал E_{rp} інтенсивно зсувається у додатніший бік до $+0,29$ В, що пов'язано з випадінням карбідів із твердого розчину аустеніту. Однак подальший ріст вмісту С до 0,075 мас. % пл. 3 сприяє зсуванню потенціалу E_{rp} у від'ємніший бік до $-0,3$ В. Найвірогідніше це зумовлено випадінням карбонітридів Cr за такого вмісту С в сталях. Це негативно відбивається на опорі сталей локальній корозії в щілині в хлоридовмісному середовищі, оскільки ΔE -критерій сталей в цьому інтервалі концентрацій С зни-

жується від 0,69 до 0,02 В (рис. 4.4 г). При цьому згідно [343, 354], якщо ΔE -критерій менше 0,05, то вважають, що сталь не тривка до локальної корозії за таких умов випробувань. Слід зауважити, що потенціал щілинної корозії E_{crev} при вмісті С в сталі від 0,03 до 0,05 мас. % залишається сталим $\sim -0,01$ В, але зі збільшенням С до 0,075 мас. % він зсувається у додатніший бік до +0,1 В (рис. 4.4 б).

Узагальнюючи вищенаведене, можна зазначити, що С, розчинений в твердому розчині аустеніту, не впливає на потенціали E_{crev} , $E_{\text{гп}}$ та ΔE -критерій, але випадіння карбідів Cr із твердого розчину аустеніту за концентрації С в сталі від 0,05 до 0,067 мас. % сприяє зсуванню потенціалів E_{crev} і $E_{\text{гп}}$ у додатніший бік, підвищуючи опір сталей до щілинної корозії, що також засвідчує зростання ΔE від 0,14 до 0,69 В. Проте збільшення вмісту С до 0,075 мас. % сприяє стрибкоподібному зсуванню потенціалів E_{crev} , $E_{\text{гп}}$ у від'ємніший бік та зниженню ΔE до 0,02 В, що свідчить про низький опір щілинній корозії.

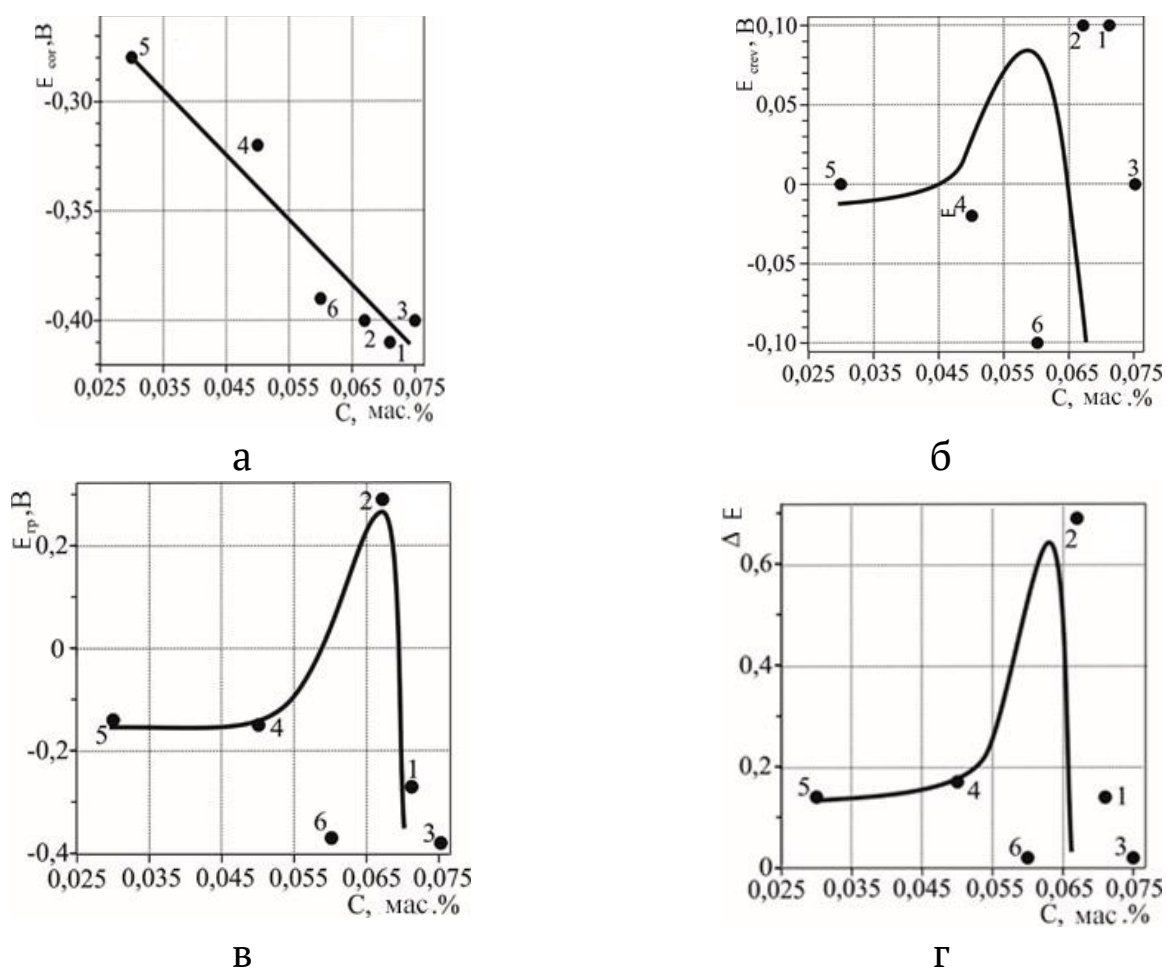


Рис. 4.4. Залежність потенціалів E_{cor} (а), E_{crev} (б), $E_{\text{гп}}$ (в) та базису тривкості до щілинної корозії ΔE (г) сталей AISI 304 і 08X18N10 від вмісту в них вуглецю. Цифри біля точок відповідають номерам плавок.

Аналіз рис. 4.5 показав, що між потенціалами E_{crev} , $E_{гр}$, E_{cor} та ΔE -критерієм досліджуваних сталей та їх питомою магнетною сприйнятливістю χ_o аустеніту існують складні залежності. Це може бути пов'язано зі зміною складових сталей, які формують значення показника χ_o . Зокрема, було показано, що параметр χ_o зростає від $2,23 \cdot 10^{-8}$ до $2,25 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{кг}$ зі збільшенням вмісту Cr від 17,44 до 17,96, С від 0,030 до 0,05, N від 0,039 до 0,044, S від 0,001 до 0,003, P від 0,024 до 0,028 мас. %. За таких умов ці хімічні елементи, в основному, розчинені в твердому розчині аустеніту і це позитивно впливає на опір досліджуваних сталей щілинній корозії в хлоридовмісних середовищах, оскільки потенціал вільної корозії E_{cor} (рис. 4.5 а) інтенсивно зсувається у від'ємніший бік від $-0,28$ пл. 5 до $-0,40$ В пл. 2, репасивації в щілині $E_{гр}$ (рис. 4.5 в) у додатніший від $-0,38$ пл. 3, $-0,37$ сталь 08X18H10 до $+0,29$ В пл. 2. Це сприяє тому, що ΔE -критерій (рис. 4.5 г) зростає від 0,02 пл. 3, сталь 08X18H10 (низький опір до щілинної корозії) до 0,69 В, пл. 2 (високий опір до щілинної корозії).

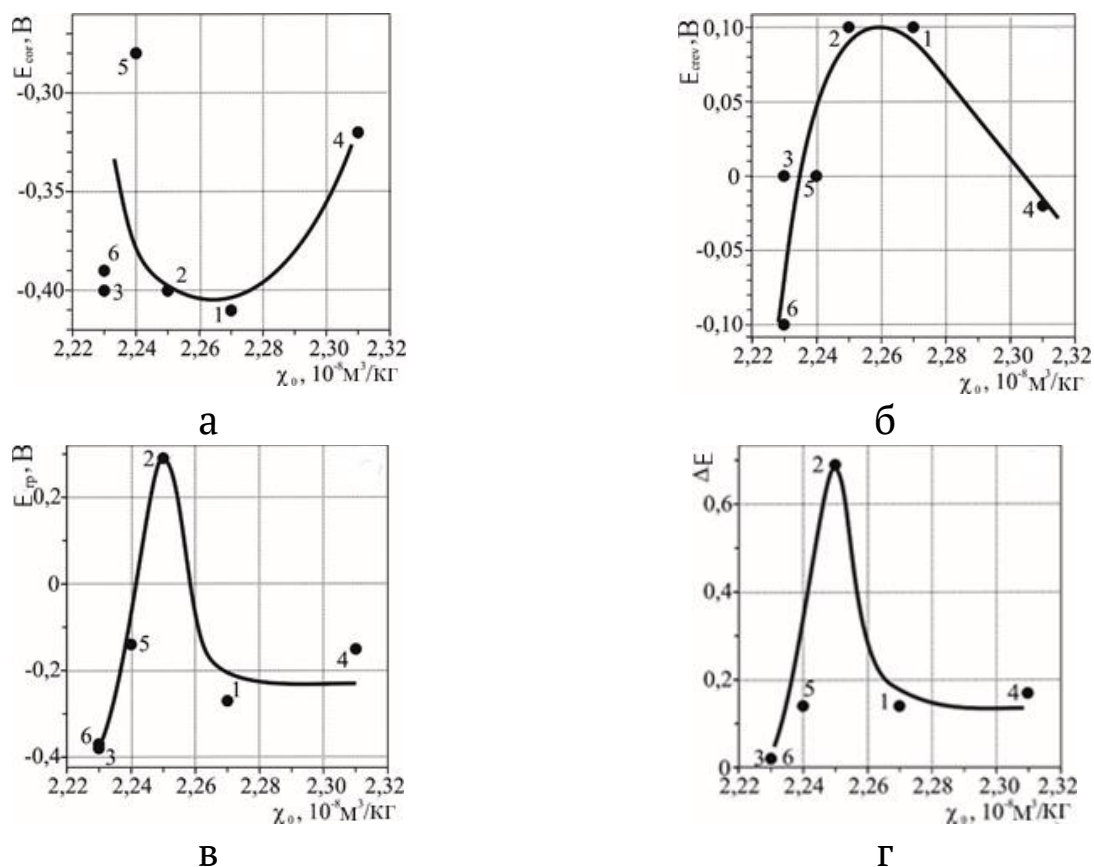


Рис. 4.5. Залежність потенціалів E_{cor} (а), E_{crev} (б), $E_{гр}$ (в) та базису тривкості до щілинної корозії ΔE (г) сталей AISI 304 і 08X18H10 від питомої магнетної сприйнятливості χ_o аустеніту. Цифри біля точок відповідають номерам плавков.

Слід відзначити, що граничний потенціал E_{crev} (рис. 4.5 б) також інтенсивно зсувається у додатніший бік від $-0,10$ сталь 08X18H10 до $+0,10$ В пл. 1, 2 сталь AISI 304. Таким чином виходить, що в опір досліджуваних сталей до щілинної корозії зростає зі збільшенням їх параметра χ_o від $2,23 \cdot 10^{-8}$ до $2,25 \cdot 10^{-8}$ м³/кг. Однак подальше зростання показника χ_o до $2,31 \cdot 10^{-8}$ м³/кг сприяє зсуванню потенціала E_{cor} у додатніший від $-0,41$ пл.1 до $-0,32$ В пл. 4 (рис. 4.5 а), а E_{gr} у від'ємніший бік від $0,29$ пл. 2 до $-0,15$ пл. 4, $-0,27$ В пл. 1 (рис. 4.5 в). Це сприяє зниженню ΔE -критерію від $0,69$ пл. 2 до $0,14$ пл. 5 і $0,17$ пл. 4 (рис. 4.5 г). З аналізу (рис. 4.5 г) виходить, що низький опір до щілинної корозії у пл. 3 сталі AISI 304 і сталі 08X18H10 відповідає найменшим значенням їх параметру χ_o ($2,23 \cdot 10^{-8}$ м³/кг). Слід відзначити, що потенціал E_{crev} також інтенсивно зсувається у від'ємніший бік від $0,10$ пл. 1, 2 до $-0,02$ В пл. 4 зі збільшенням параметра χ_o від $2,25 \cdot 10^{-8}$ до $2,31 \cdot 10^{-8}$ м³/кг (рис. 4.5 б).

Узагальнюючи вищеназване, можна зазначити, що питому магнетну сприйнятливість аустеніту сталей AISI 304 і 08X18H10 можна застосовувати для оцінки їх тривкості до щілинної корозії в хлоридовмісних середовищах, оскільки вона є інтегральною характеристикою сталей [91], яка в основному залежить від їх хімічного складу.

ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ДЛЯ ПРОГНОЗУВАННЯ ПІТИНГОТРИВКОСТІ СТАЛІ AISI 304 У РОБОТІ ТЕПЛООБМІННОГО ОБЛАДНАННЯ В ОБОРОТНИХ ВОДАХ

Зараз теплообмінне обладнання широко застосовують в багатьох технологічних процесах для отримання необхідної продукції. Тому конструкторами і науковцями розроблено багато конструкцій теплообмінників з різним матеріальним виконанням залежно від корозивної активності середовища. Часто в роботі теплообмінної апаратури для охолодження технологічного продукту застосовують оборотні води, які містять хлориди та ще деякі аніони. Теплообмінні елементи такого обладнання виготовляють із корозійнотривких сталей і сплавів. Вони тривкі до загальної корозії у багатьох середовищах, але можуть піддаватися пітингуванню в хлоридовмісних середовищах, зокрема в оборотних водах на підприємствах. Взагалі відомо [1, 3, 33–35], що сталі і сплави, які пасивуються, часто пітингують за наявності в середовищі хлоридів. Тому оцінка і прогнозування їх пітинготривкості при експлуатації обладнання є актуальним питанням. Зараз науковцями і дослідниками напрацьований великий об'єм матеріалу про пітингування корозійнотривких сталей і сплавів у хлоридовмісних середовищах. Проте без системної обробки цієї інформації не можливо розробити сучасні ефективні засоби щодо захисту обладнання від пітингової корозії в хлоридовмісних середовищах та методики оцінки і прогнозування зародження локальних анодних процесів. Теплообмінники, що працюють в хлоридовмісних оборотних водах, найчастіше піддаються пітингуванню, оскільки температура води в порожнинах цього обладнання, концентрація хлоридів та рН можуть змінюватися в широкому діапазоні. У промисловості часто застосовують інгібіторний та електрохімічний захист обладнання від локальної корозії, в тому числі і пітингової. Однак конструктивні особливості пластинчастих, кожухотрубчастих та інших типів теплообмінників практично унеможливають застосування електрохімічного захисту від пітингування. Водночас інгібіторний захист теплообмінників, зроблених з корозійнотривких сталей різно-

го класу, може бути небезпечним, оскільки інгібітор пітингової корозії для однієї марки сталі або сплаву може бути каталізатором пітингування для іншої. Через це вибір конструкційних матеріалів тривких до пітингування в хлоридовмісних середовищах залишається відкритим питанням, в тому числі і для теплообмінників. Разом з тим, при експлуатації теплообмінників параметри оборотних вод можуть змінюватися, оскільки поверхня теплопередавальних елементів може покриватися накипом та осадом з води. У цих умовах внаслідок процесів гідролізу продуктів корозії під осадом може значно змінюватися рН середовища та накопичуватися хлориди [34, 53]. Разом з тим, в науковій літературі є інформація, що під осадом змінюється температура теплопередавальних елементів, що може сприяти зародженню та розвитку пітингів. Слід відзначити, що ще Л. І. Розенфельд наголошував, що будь-який матеріал, який пасивується, піддається пітинговій корозії [1]. Це твердження підтверджено практичним досвідом експлуатації теплообмінників в оборотних водах. Зокрема, ПАТ завод «Павлоградхіммаш» виробив для ПАТ «Рубіжанський картонно-тарний комбінат» пластинчасті теплообмінники зі сталі AISI 321. Ці теплообмінники упродовж 3^x місяців експлуатації піддалися інтенсивній пітинговій корозії під осадом з оборотної води, що призвело до перфорації теплообмінних пластин товщиною 0,8 мм [350-352]. За рекомендацією УкрНДІхіммаш м. Харків, який був розробником цих типів теплообмінників, теплопередавальні пластини теплообмінників було зроблено з корозійнотривкої хромонікельмолібденової сталі AISI 316 Ti. Вони в аналогічних умовах експлуатації пропрацювали 8 місяців до перфорації теплопередавальних пластин внаслідок пітингової корозії під осадом з оборотної води на їх поверхні. Це призвело до перетоку компресорного мастила в оборотну воду [35]. Слід відзначити, що враховуючи товщину теплообмінних пластин 0,8 мм та характер локальних корозійних пошкоджень, вони не піддаються ремонту будь-яким способом, в том числі й дуговим електрозварюванням. Отже, досвід експлуатації теплообмінників в оборотних хлоридовмісних водах показав, що в сталях типу 18-10, легованих молібденом, інкубаційний період до початку пітингової корозії на поверхні теплопередавальних пластин більший, чим у сталей не легованих молібденом. Однак, якщо сталь або сплав, який тривкіший у хлоридовмісних середовищах, пітингує, то швидкість

підростання пітингів на його поверхні є вищою, ніж на менш корозійнотривких [1]. Тому з економічної точки зору не має сенсу використовувати дорожчі хромонікельмолібденові сталі для виробництва теплообмінників, які працюють в оборотних водах. На ПАТ завод «Павлоградхіммаш», застосовуючи результати наших досліджень, виробляли пластинчасті теплообмінники зі сталей AISI 321 і AISI 304. При цьому вибирали оптимальні за пітинготривкістю плавки, визначали їх пітинготривкість в оборотних водах та розраховували швидкість підростання пітингів у разі їх утворення [190, 345, 347, 348]. Зокрема, для визначення оптимальної за пітинготривкістю плавки сталі AISI 304 запропоновано використовувати встановлені регресійні залежності (табл. 3.6–3.9) та (3.9–3.12) між КТП та показниками структурної гетерогенності, графічні залежності між КТП плавки сталі AISI 304 та об'ємом у них δ -фериту (рис. 3.6–3.10) і аналітичні залежності між КТП сталі AISI 304 та їх хімічним складом (табл. 3.11).

З метою прогнозування пітинготривкості вибраної плавки сталі AISI 304, враховуючи можливі зміни параметрів оборотних вод (рН, концентрація хлоридів), слід використовувати розроблені моделі багатомірної регресії першого (3.17) та (3.18) другого порядку, квадратичні регресії другого порядку з частковими похідними першого порядку (3.19) та нейромережеві на основі двошарової нейронної мережі прямого поширення сигналу (3.20). При цьому математичні моделі (3.19–3.20) дають дуже точні результати з середньою похибкою для КТП менше $\pm 1^\circ\text{C}$. Такий прогноз дуже точний.

На великих та середніх промислових підприємствах нафтопереробної, нафтохімічної, хімічної, металургійної, енергетичної, харчової та інших галузей промисловості застосовують оборотні системи водопостачання для роботи теплообмінного обладнання. Лабораторіями цих підприємств через кожні дві години береться оборотна вода на аналіз, щоб визначити її рН, концентрацію у ній хлоридів та інших катіонів та аніонів, які можуть бути катодними або анодними деполяризаторами та пришвидшувати інтенсивність локальних корозійних пошкоджень або збільшувати вірогідність пітингової корозії. Таким чином персонал, який обслуговує теплообмінне обладнання, має постійну інформацію, про вміст хлоридів і рН оборотних вод. В інструкціях з експлуатації теплообмінників, вироблених зі сталей AISI 304 і 08X18H10, для конкретних плавки цих сталей представ-

ляють дані про критичні температури пітингування залежно від параметрів оборотної води з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 350...600 мг/л. Таким чином, у разі зниження рН і збільшення концентрації хлоридів в оборотних водах, її критична температура знижується. Це може призвести до початку пітингування сталі з боку оборотної води, якщо її температура буде вищою за критичну. Тому щоб запобігти розвиток пітингової корозії потрібно температуру оборотної води в порожнинах теплообмінника знизити до рівня, який нижче за критичний. Для цього підвищують інтенсивність протікання оборотної води через теплообмінник .

У передмові згадували, що не завжди в умовах виробництва продукції можна терміново змінювати режим його роботи, оскільки такі дії можуть вплинути на якість та кількість виробленої продукції. Через це дуже важливо оцінити час до перфорації теплопередавальних елементів, оскільки раптове їх руйнування може вивести теплообмінники з робочих режимів або взагалі зіпсувати продукцію, що виробляється у разі перемішування її з оборотною водою. Саме тому визначення швидкості підростання стабільних пітингів на поверхні сталей AISI 304 і 08X18H10 у разі їх пітингування в оборотних водах є дуже актуальним питанням.

Розроблено методику визначення середньої швидкості підростання пітингів на поверхні сталей AISI 304 і 08X18H10 залежно від їх хімічного складу, структурної гетерогенності та, безпосередньо, показників оборотної води [190]. Основні підходи для розрахунку середньої швидкості підростання пітингів на поверхні сталі ґрунтуються на тому, що пітинги зароджуються і розвиваються в околі включень [33, 34], вони, в основному, метастабільні, а отже, репасивуються впродовж декількох хвилин [1]. Тому вважали, що всі корозійні втрати ΔCr , ΔNi , ΔFe зосереджено лише в стабільних пітингах. Їх ідентифікували, застосовуючи коефіцієнти селективного розчинення Cr із пітингів.

Зокрема, якщо $Z_{Cr} < 1$, то вони стабільні, а якщо $Z_{Cr} \geq 1$ – метастабільні. При цьому слід відзначити, що для визначення впливу хімічного складу сталі AISI 304 та її структури на корозійні втрати ΔCr , ΔNi , ΔFe із стабільних пітингів, рекомендовано використовувати встановлені регресійні залежності (2.1) – (2.99) та рис. 2.4-2.20. Водночас для вибору оптимальної плавки щодо швидкості підростання пітингів слід використовувати дані табл. 2.5-2.10 та їх аналіз,

описаний в розд. 2.4. Для розрахунку середньої швидкості підростання пітингів на поверхні сталі AISI 304 регресійні залежності (2.1) – (2.99) не дуже зручні, оскільки вони визначені для модельних оборотних вод з рН 4-8 і концентрацією хлоридів 300 та 600 мг/л. При цьому, якщо параметри оборотних вод знаходяться у цьому інтервалі, то результати розрахунків ΔCr , ΔNi та ΔFe сталі із пітингів необхідно екстраполювати. Це сприятиме суттєвому зниженню точності визначення ΔCr , ΔNi та ΔFe із пітингів. Для усунення цього недоліку в розд. 2.5 запропоновано математичні моделі (2.102) – (2.104) на основі регресій другого порядку, які дають можливість для будь-якої плавки сталі AISI 304 розрахувати ΔCr , ΔNi , ΔFe із пітингів залежно від параметрів оборотних вод в інтервалі з рН від 4 до 8 і концентрацією хлоридів від 300 до 600 мг/л. Разом з тим, розроблено математичні моделі для розрахунку коефіцієнтів селективного розчинення Z_{Cr} і Z_{Ni} (2.105) і (2.108) за яким ідентифікують метастабільні і стабільні пітинги. Враховуючи зазначені підходи середню швидкість підростання пітингів ($\bar{\delta}$) на поверхні сталі AISI 304 запропоновано визначати за формулою (5.1):

$$\bar{\delta} = \frac{\bar{h}}{\tau}, \quad (5.1)$$

де: \bar{h} – середня глибина пітингів, мкм;

τ – час випробувань, год (він сталий та становить 240 год).

Середню глибину пітингів \bar{h} розраховують за формулою (5.2):

$$\bar{h} = R / N_{\text{с.н.}} \quad (5.2)$$

де: R – радіус умовного шару металу, що розчинився зі сталі за час її випробувань, мкм;

$N_{\text{с.н.}}$ – кількість стабільних пітингів на поверхні сталі.

Параметр R запропоновано визначати за формулою (5.3):

$$R = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} \quad (5.3)$$

де: V – об'єм металу, що розчинився з пітингів, мкм³ (5.4)

Об'єм металу, що розчинився з пітингів визначають за формулою (5.4):

$$V = V_{\text{Fe}} + V_{\text{Cr}} + V_{\text{Ni}}, \quad (5.4)$$

де: $V_{(Fe, Cr, Ni)}$ – об'єм Fe, Cr, Ni, що розчинилися з поверхні пітингів, мкм³.

Об'єм металів, що розчинилися з поверхні пітингів визначають за формулою (5.5.):

$$V_{(Cr, Ni, Fe)} = m_{(Cr, Ni, Fe)} / \rho_{(Cr, Ni, Fe)}, \quad (5.5)$$

де: $m_{(Cr, Ni, Fe)}$ – маса Cr, Ni, Fe, що розчинилися з поверхні пітингів, г;

$\rho_{(Fe, Cr, Ni)}$ – густина Fe, Cr, Ni, г/мкм³.

Згідно [355] густина $\rho_{Fe} = 7,874 \cdot 10^{-12}$ г/мкм³, $\rho_{Cr} = 7,19 \cdot 10^{-12}$ г/мкм³, $\rho_{Ni} = 8,9 \cdot 10^{-12}$ г/мкм³, $m_{(Cr, Fe, Ni)}$ можна ототожнювати з ΔCr , ΔFe і ΔNi сталі із стабільних пітингів, які запропоновано розраховувати, застосовуючи математичні моделі (2.102) – (2.104).

Вище показано, що стабільні пітинги на поверхні сталі AISI 304 утворюються в околі найбільших до 4 мкм оксидів на їх перетині з межами зерен аустеніту. В околі дрібних оксидів до 1,98 мкм зароджуються, в основному, метастабільні пітинги, які швидко репасивувалися. Тому коефіцієнти участі оксидів у пітингуванні сталі AISI 304 встановлювали лише для стабільних пітингів розміром більше 5 мкм. Раніше встановлено [35], що коефіцієнти участі оксидів у пітингуванні сталі AISI 304 не залежать від її хімічного складу в межах стандарту. Вони залежать від рН і концентрації хлоридів у хлоридовмісних оборотних водах. Таким чином, участь оксидів в сталі AISI 304 у її пітингуванні залежить від потенціалу, найвірогідніше пітингоутворення. Тому коефіцієнти участі оксидів у пітингуванні сталі AISI 304 в модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів від 350 до 600 мг/л запропоновано розраховувати за формулами (5.6–5.10):

$$K = 0,341 - 3,7 \cdot 10^{-4} C_{Cl^-}, \text{ для рН 8}; \quad (5.6)$$

$$K = 0,081 + 1,20 \cdot 10^{-4} C_{Cl^-}, \text{ для рН 7}; \quad (5.7)$$

$$K = 0,082 + 1,42 \cdot 10^{-4} C_{Cl^-}, \text{ для рН 6}; \quad (5.8)$$

$$K = 0,085 + 1,40 \cdot 10^{-4} C_{Cl^-}, \text{ для рН 5}; \quad (5.9)$$

$$K = 0,048 + 2,10 \cdot 10^{-4} C_{Cl^-}, \text{ для рН 4}. \quad (5.10)$$

де: C_{Cl^-} – концентрація хлоридів у модельній оборотній воді.

Формули (5.6) – (5.10) дають можливість встановити, яка частка оксидів в сталі AISI 304 бере участь у її пітингуванні. Звісно, що розрахунки ведуться на визначеній площі металу, зокрема на 100 полів

зору оптичного мікроскопу ($\times 320$). При цьому загальну кількість оксидів на поверхні сталі AISI 304 слід визначати металографічним аналізом [314]. Слід зауважити, що на сьогодні є багато оптичних мікроскопів з програмним забезпеченням, яке дає можливість швидше та точніше визначати кількість та розміри включень у сталях і сплавах.

У модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів від 350 до 600 мг/л дрібні оксиди (до 1,98 мкм) в сталі AISI 304 брали участь у їх пітингуванні в інтервалі від 8,53 до 11,68 % від їх загальної кількості на поверхні зразків, але ті оксиди, що від 1,98 до 3,95 мкм – були задіяні у пітингуванні від 3,1 до 5,76% від їх загальної кількості [35]. При цьому пітинги в околі дрібних оксидів швидко репасивуються, оскільки їх розміри не більше 2 мкм. Тому ΔFe , ΔCr , ΔNi із них не враховують при визначенні об'єму (V) металу, що розчинився із стабільних пітингів (5.4).

Слід зауважити, що в середньому 4,43% оксидів розміром від 1,98 до 3,95 мкм були задіяні у зародженні стабільних пітингів. Враховуючи це, кількість стабільних пітингів на площу 100 полів зору мікроскопа ($\times 320$) рекомендовано визначати за формулою (5.11):

$$N_{c,n} = 0,0443 K N_{ок}, \quad (5.11)$$

де: K – участь оксидів, які задіяні у пітингуванні, які визначають за формулами (5.6) – (5.10);

$N_{ок}$ – загальна кількість оксидів на поверхні сталі AISI 304 на 100 полів зору мікроскопа ($\times 320$).

Узагальнюючи зазначене, можна вважати, що застосовуючи формули (5.1) – (5.11) можна розрахувати середню швидкість підростання стабільних пітингів на поверхні сталі AISI 304 у модельних оборотних водах з рН 4-8 і концентрацією хлоридів від 350 до 600 мг/л. Разом з тим, слід зауважити, що розраховані, таким чином, швидкості підростання стабільних пітингів на поверхні сталі AISI 304 в оборотних водах мають середню похибку до $\pm 19\%$. Це підтверджують лабораторні дослідження та практика експлуатації теплообмінного обладнання. Це зумовлено стохастичним характером зародження, росту і репасивації пітингів. Однак така методика розрахунку швидкості підростання пітингів на поверхні сталі AISI 304 в оборотних водах дає можливість прогнозувати час до перфорації теплообмінних елементів теплообмінників у разі їх пітингування.

ПІДВИЩЕННЯ НАДІЙНОСТІ ТА ДОВГОВІЧНОСТІ ГАЗОХОЛОДЖУВАЧІВ ТУРБОГЕНЕРАТОРІВ ТВВ-1000-4УЗ ТА МАСЛОХОЛОДЖУВАЧІВ ТРАНСФОРМАТОРІВ ОРЦ-41700/750, ТНЦ-1250000/330, ЯКІ ПРАЦЮЮТЬ НА АЕС

У розділі досліджено проблему корозійно-втомного руйнування теплообмінних трубок газоохолоджувачів турбогенераторів атомних і теплових електростанцій після їх тривалої експлуатації. Встановлено, що корозійно-втомні тріщини зароджувалися на поверхні теплопередавальних трубок з мельхіору під впливом корозивного середовища, яке утворилося в конструктивних зазорах між ними і поверхнями отворів у трубних решітках внаслідок конденсації залишків вологи з домішками різних хімічних елементів, які присутні в турбогенераторах перед їх заповненням воднем, що охолоджується, та циклічних навантажень від вібрації під час їх експлуатації. Показано, що розвиток тріщин у цих місцях активується воднем, що виділяється на катоді гальванопари – мельхіоровій трубці. Результати корозійних досліджень гальванопар різних конструктивних матеріалів та оцінка їх здатності до адсорбції атомного водню дали можливість рекомендувати заміну мельхіорових теплопередавальних трубок газоохолоджувачів на мідні, які тривкіші до корозійно-втомного руйнування за таких умов їх експлуатації. Проведені корозійно-втомні дослідження комбінованого з'єднання теплопередавальної трубки з трубною решіткою газоохолоджувача дали можливість встановити оптимальну ступінь їх розвальцювання в отворах трубної решітки.

Встановлені вимоги до плакованого шару з міді на поверхні трубних решіток газоохолоджувачів зі сталі 09Г2С та перехідної зони між ними дало можливість розробити комбіноване з'єднання між теплопередавальними трубками та трубними решітками, що сприяє підвищенню надійності їх ущільнення. Результати цих досліджень використано в технічних умовах на виробництві газоохолоджувачів атомних електростанцій.

6.1. Проблеми при експлуатації газоохолоджувачів турбогенераторів та маслоохолоджувачів трансформаторів на АЕС

Газоохолоджувачі (ГО) турбогенераторів та холодильники масла (ХМ) трансформаторів, які працюють на атомних, теплових та гідроелектростанціях, контактують з пожежо- та вибухонебезпечними середовищами [356–359]. Адже газоохолоджувачі через воду відводять тепло від водню, яким охолоджують турбогенератори, а холодильники – від мастила, яке охолоджує високовольтні трансформатори. На вітчизняних атомних електростанціях (АЕС) працюють турбогенератори ТВВ-1000-4УЗ, укомплектовані ГО-1800/5453-УЗ (рис. 6.1).

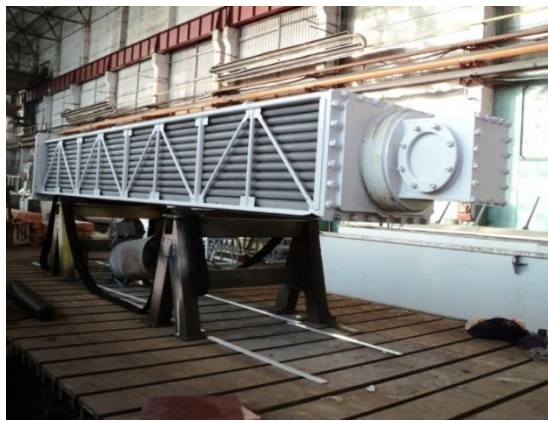


Рис. 6.1. Газоохолоджувач ГО-1800-5453-УЗ.

Водень циркулює в турбогенераторах через міжтрубні порожнини ГО, передаючи тепло через оребрені алюмінієвим сплавом теплопередавальні трубки з мельхіору. У трубних порожнинах ГО тепло відводиться водою. Після більш ніж 25^{ти} років експлуатації ГО на теплообмінних трубках у районі між трубними решітками та оребренням труб з'явилися транскристалітні поздовжні наскрізні корозійно-втомні тріщини (рис. 6.2). Водень, що циркулює у турбогенераторі, може містити близько 1,2% O₂ і мати вологість до 20%. Це є передумовою конденсації вологи у щілинах між мельхіоровими трубками та трубою решіткою зі сталі 09Г2С. У цих місцях є можливість розвитку корозійно-електрохімічних процесів, що активуються циклічними напруженнями внаслідок вібрації при роботі турбогенератора, які накладаються на напруження в місцях розвальцювання. Це може спричиняти зародження та розвиток тріщин у цих місцях та їх активацію абсорбцією водню, що виділяється на катоді гальванопари – мельхіоровій трубці.

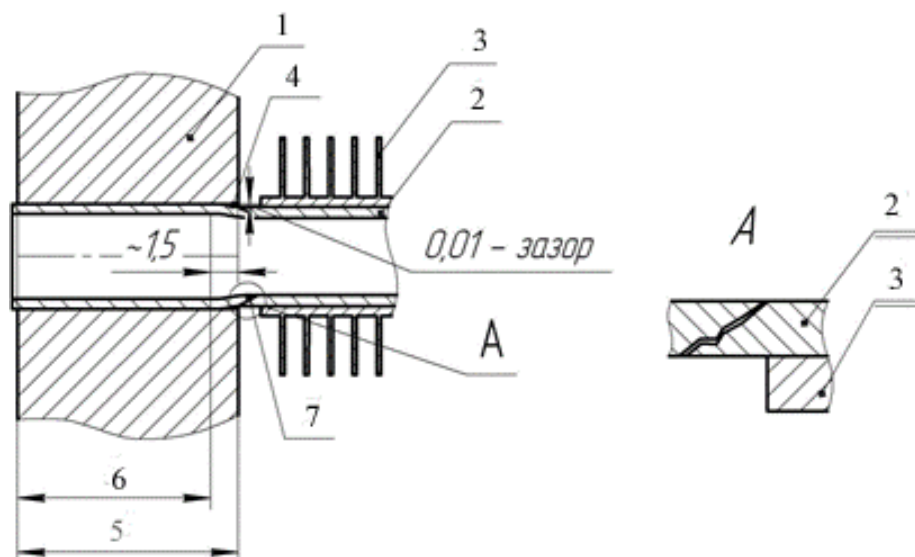


Рис. 6.2. Теплопередавальна оребрена трубка ГО розвальцьована у трубній решітці: 1 – трубна решітка ГО (сталь 09Г2С); 2 – теплопередавальна трубка ГО (мельхіор); 3 – оребрення теплопередавальної трубки (алюмінієвий сплав АД 1); 4 – зазор між теплопередавальною трубкою ГО та поверхнею отвору трубної решітки у недовальцьованому місці; 5 – товщина трубної решітки ГО, мм; 6 – глибина розвальцьовки теплопередавальної трубки у трубній решітці ГО, мм; 7 – наскрізна воднева корозійно-втомна тріщина.

Слід відзначити, що впродовж тривалої експлуатації холодильників масла на АЕС перетік середовищ між порожнинами виявлено в місцях ущільнювання розвальцьованих теплопередавальних труб у отворах трубних решіток. При цьому трансформаторне масло перетікало в порожнину з водою, забруднюючи оборотну систему підприємств. Таким чином, незаплановані витрати коштів АЕС складаються з вартості трансформаторного мастила, яке перетекло в оборотну систему, очищення цієї системи від масла та незапланованих зупинок трансформаторів для усунення протікання масла в ХМ.

Крім зазначеного тріщеноутворення на поверхні теплопередавальних труб ГО після їх довготривалої роботи інколи спостерігають витік водню через вальцьовані з'єднання теплопередавальних труб у отворах трубних решіток. Найвірогідніше це пов'язано з вібрацією під час роботи турбогенератора та їх розгерметизацією.

Для забезпечення щільності між порожнинами теплообмінників, які працюють з небезпечними середовищами, теплообмінні трубки обварюють електродуговим зварюванням з трубними решітками

[359] та розвальцьовують [360]. При цьому матеріали трубних решіток і теплопередавальних труб повинні добре зварюватися електродуговим зварюванням. Решітки газоохолоджувачів і холодильників масла виробляють, в основному, із сталі 09Г2С, а теплообмінні трубки з міді або мельхіору. Ці матеріали погано зварюються між собою електродуговим зварюванням, оскільки не можна отримати якісні зварні з'єднання. Для цього запропоновано трубні решітки таких теплообмінників плакувати міддю.

При зварюванні мідних теплопередавальних трубок теплообмінників з плакованим шаром з міді виникають залишкові напруження у біляшовній зоні, які практично важко і економічно недоцільно усунути термообробкою. До того ж після розвальцьовування теплообмінних трубок у трубних решітках, у цих місцях також, утворюються залишкові напруження, які разом з залишковими напруженнями від зварювання можуть призвести до розшарування плакованого шару з міді від трубних решіток ГО і ХМ. Це може бути причиною розгерметизації теплопередавальних трубок у трубних решітках та перетоку середовищ, що неприпустимо при експлуатації турбогенераторів і високовольтних трансформаторів на атомних, теплових та гідроелектростанціях. Наприклад в 2010 році розгерметизація теплопередавальних трубок у трубних решітках охолоджувача масла типу ОДЦ призвела до серйозної пожежі на високовольтному трансформаторі на Бурштинській ТЕС.

У наступних підрозділах цієї монографії представлено результати досліджень, які обґрунтовують заміну мельхіорових теплообмінних труб на мідні, вимоги до плакованого шару з міді на поверхні трубних решіток ГО і ХМ та зварно-вальцьованих з'єднань теплообмінних труб в отворах трубних решіток щодо підвищення надійності та довговічності ГО і ХМ, які працюють на АЕС. Звичайно такі вимоги та пропозиції розповсюджуються на ГО і ХМ, які працюють на теплових та гідроелектростанціях, але при цьому потрібно враховувати деякі конструктивні особливості цього обладнання.

6.2. Вибір матеріалу теплообмінних труб газоохолоджувачів

З конструктивних міркувань згідно [359] теплообмінні трубки в трубних решітках ГО недовальцьовуються близько 1,5 мм до їх кінця

з боку міжтрубної порожнини, тому в цих місцях між отворами у трубних решітках і трубками утворюється щілина розміром 0,01 мм (рис. 6.2). Крім того, між мельхіоровими трубками і трубою решіткою зі сталі 09Г2С утворюється контактна гальванічна пара, оскільки при експлуатації ГО в щілинах може конденсуватися волога з водню, який циркулює в турбогенераторі. Тому під час експлуатації ГО може зароджуватися контактна корозія у парі мельхіор – сталь 09Г2С та щілинна між мельхіоровими трубками та поверхнею отворів у трубних решітках зі сталі 09Г2С. У цих парах поверхня трубок є катодом, де в наслідок реакцій утворюється атомарний водень, що може дифундувати в матеріал трубок. Тому концентрацію водню в досліджуваних металах (мідь, латунь, мельхіор, сталь 09Г2С) визначали на циліндричних зразках діаметром ≤ 9 мм і висотою ≤ 30 мм методом вакуумної екстракції водню за підвищених температур (200°C) [361, 362]. Насичення проводили у розчині $0,5 \text{ M H}_2\text{O} + 10 \text{ г/л } (\text{NH}_2)_2\text{CS}$ за густини струму 10 А/дм^2 . Результати досліджень наведено в (табл. 6.1). Щілинну корозію контактних пар досліджували на зразках, які затискали між собою і занурювали у 3% розчин NaCl. Час експозиції становив 14 діб. Швидкість корозії розраховували за формулою:

$$K = \frac{m_0 - m}{S \cdot \tau},$$

де: m_0, m – маси зразка до і після експерименту, відповідно, г;

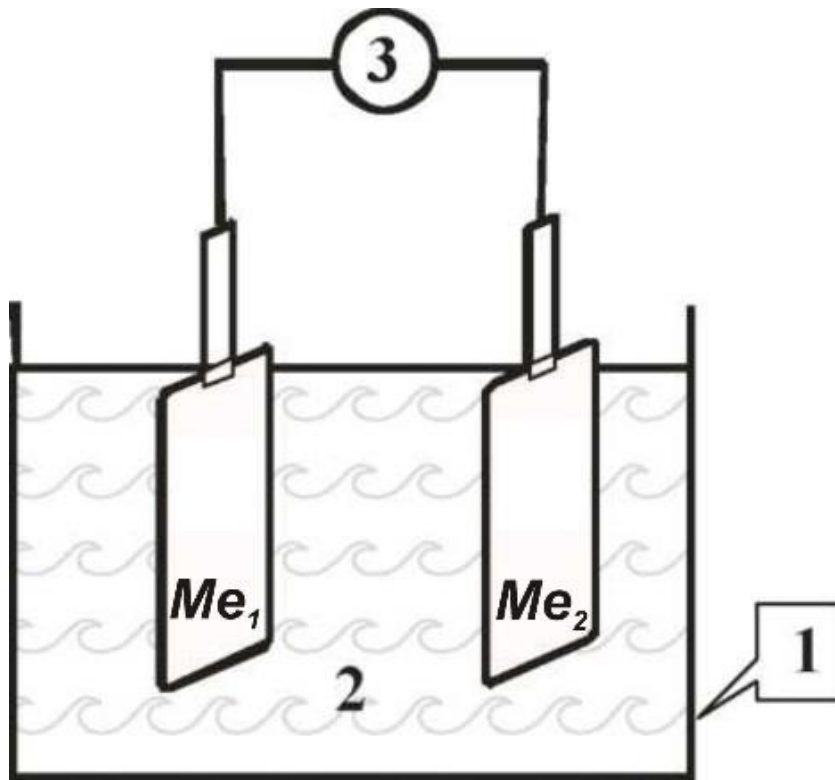
S – площа зразка, м^2 ;

τ – час витримки зразків у корозивному середовищі, год.

Результати досліджень наведено в (табл. 6.2).

Швидкість контактної корозії визначали гравіметрично у 3% розчині NaCl, а гальванічні струми контактних пар встановлювали згідно [363]. Дослідження проводили на прямокутних зразках площею 10 см^2 ($0,001 \text{ м}^2$) занурених в електролітичні комірки (рис. 6.3) та визначали початок встановлення гальванічних струмів і періодично вимірювали зміну їх значення (табл. 6.3). Після завершення досліджень зразки відчищали від продуктів корозії та зважували (табл. 6.4).

За результатами досліджень встановлено, що концентрація водню в металах коливалася від 0,5 ppm у міді до 17,5 ppm у сталі 09Г2С (табл. 6.1). Слід відзначити, що концентрація водню в мельхіорі, з якого зроблено теплопередавальні трубки ($\text{Ø } 19 \times 1 \text{ мм}$), 8,5 ppm. Це в 17,0 разів більше, ніж у міді та в 4,25 рази, ніж у латуні (табл. 6.1).



1 – склянка; 2 – розчин; 3 – мікроамперметр.

Рис. 6.3. Схема моделі корозійного гальванічного елементу.

Таблиця 6.1

Концентрація водню в металах

Матеріал	Концентрація водню, ppm
Мідь	0,5
Латунь	2,0
Мельхіор	8,5
Сталь 09Г2С	17,5

За час досліджень корозійні втрати сталі 09Г2С у розчині у 3% розчин NaCl становлять $358 \cdot 10^{-4}$ г. За контактної корозії різнорідних матеріалів вони представлені у табл. 6.2. В гальванопарах металів корозійні втрати сталі 09Г2С звичайно вищі. Зокрема, вони найвищі для сталі 09Г2С у парі з міддю – $602 \cdot 10^{-4}$ г, а в парах з латунню і мельхіором $560 \cdot 10^{-4}$ та $597 \cdot 10^{-4}$ г, відповідно. При цьому корозійні втрати сталі 09Г2С в контактних парах з міддю і мельхіором практично однакові, оскільки вони відрізняються на 0,8% (рис. 6.4).

Таблиця 6.2

**Втрати маси зразків за контактної корозії різних
гальванопар**

Гальванопари	m_0 , г	m , г	Δm , г
мідь	5,1371	5,1367	0,0004
09Г2С	19,4710	19,4108	0,0602
латунь	4,7393	4,7391	0,0002
09Г2С	18,0544	17,9984	0,056
мідь	5,0734	5,0714	0,002
латунь	4,6703	4,6581	0,0122
мельхіор	5,2362	5,2350	0,0012
09Г2С	18,1469	18,0872	0,0597

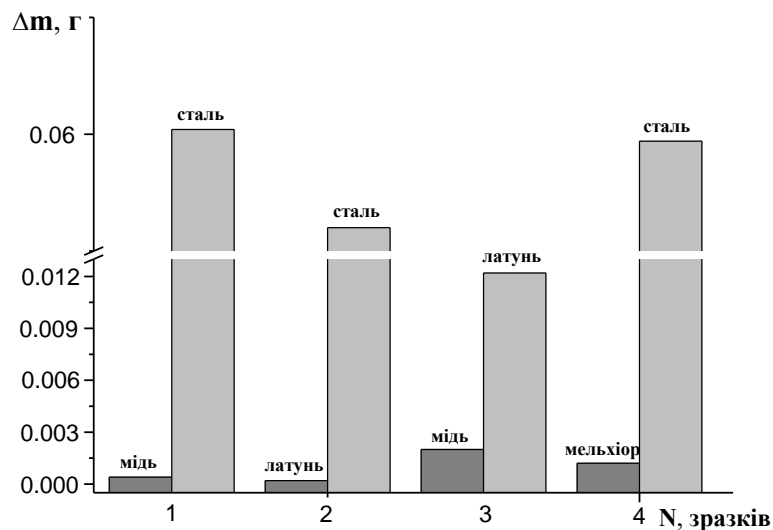


Рис. 6.4. Втрати маси зразків за контактної корозії різнорідних матеріалів.

Це зумовлено тим, що мідь і мельхіор, який відноситься до мідно-нікелевих сплавів, у ряду напружень, який склали Ла-Кэ і Кокс, розташовані практично поруч [362]. Вони вважають, що далі метали розташовані один від одного, то сильніший вплив контактних пар за однакових поляризаційних характеристик. У запропонованому ряді напружень мідь і латунь розташовані поруч, але латунь має від'ємніший потенціал. Тому в контактній парі латуні з міддю коро-

зійні втрати латуні в 6,1 рази більші, ніж міді (табл. 6.2). Разом з тим, аналіз даних (табл. 6.2) показав, що в контактних парах міді, латуні та мельхіору зі сталлю 09Г2С корозійні втрати мельхіору в 6 разів більші, ніж у латуні та у 3 разі, ніж у міді. В усіх досліджених контактних парах після 14 діб випробувань сліди локальної корозії не виявлено (рис. 6.5).

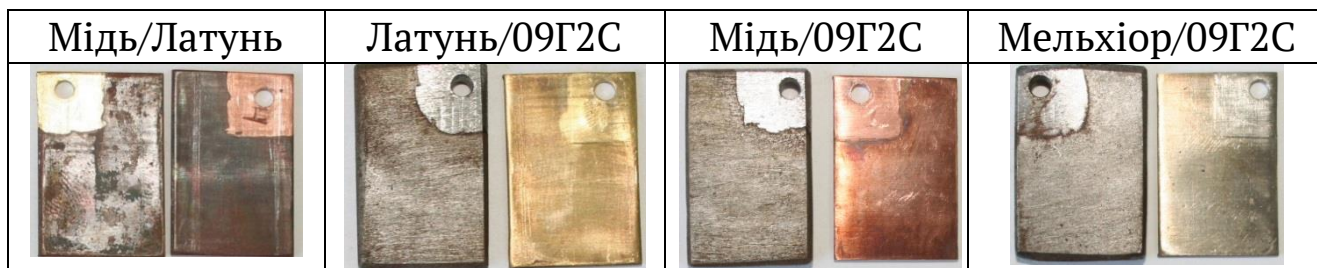


Рис. 6.5. Поверхня зразків, досліджуваних контактних пар після 14 дід випробувань.

Узагальнюючи, можна зазначити, що в досліджених контактних парах сталі 09Г2С з міддю, латунню і мельхіором її корозійні втрати практично однакові.

Аналіз гальванічних струмів контактних пар показав, що в свіжому розчині у контактної пари міді зі сталлю 09Г2С він у двічі вищий, ніж мельхіору з цією сталлю (табл. 6.3).

Таблиця 6.3

Гальванічний струм контактних пар

Стан розчину	τ , год	мідь - латунь	латунь- 09Г2С	мідь- 09Г2С	мельхіор- 09Г2С
Струми гальванічних пар, мА					
1	2	3	4	5	6
свіжий розчин	0	0,014	0,25	0,4	0,2
	7	0,016	0,19	0,2	0,16
	25	0,007	0,047	0,066	0,02
	28	0,02	0,059	0,055	0,054
заміна розчину	53	0,026	0,144	0,16	0,16
	73	0,008	0,039	0,039	0,041

Продовження табл. 6.3

1	2	3	4	5	6
заміна розчину	97	0,014	0,15	0,152	0,21
	104	0,01	0,075	0,13	0,109
	121	0,013	0,092	0,092	0,061
	145	0,006	0,043	0,061	0,068
заміна розчину	169	0,006	0,146	0,172	0,248
	194	0,005	0,041	0,051	0,048
	199	0,004	0,043	0,036	0,041
	218	0,005	0,041	0,048	0,043
заміна розчину	219	0,008	0,24	0,19	0,164
	243	0,006	0,0285	0,035	0,066
заміна розчину	248	0,008	0,151	0,16	0,17
	273	0,009	0,036	0,031	0,039
заміна розчину	274	0,012	0,109	0,145	0,128
	298	0,012	0,036	0,053	0,052
змiна розчину	318	0,011	0,188	0,182	0,108
	338	0,013	0,03	0,039	0,07

Водночас у контактній парі латуні зі сталлю цей струм в 1,25 рази більше, ніж у мельхіору зі сталлю. Найнижчий гальванічний струм – 0,014 мА виявлено між міддю і латунню. Через 7 годин випробувань загальна тенденція залишилася незмінною, але різниця гальванічного струму між контактними парами значно зменшилася, а через 28 годин практично нівелювалася.

Після заміни розчину через 53 години випробувань встановлено, що гальванічні струми контактних пар міді зі сталлю та мельхіору зі сталлю однакові (0,16 мА), а латуні зі сталлю близькі до цього значення (0,144 мА). Слід відзначити, що струми гальванопар у свіжому розчині після 53 годин випробувань менші, ніж у свіжому розчині на

їх початку (табл. 6.3). При цьому найбільше зниження струму гальванопар спостережено в парі між міддю і сталлю, оскільки струм між ними знизився в 2,5 рази, а між мельхіором і сталлю та латунню і сталлю в 1,25 та 1,74 рази, відповідно. Разом з тим, струм між міддю і латунню навпаки зріс у 1,86 рази (табл. 6.3). Однак через 73 години випробувань струми гальванопар суттєво знизилися. Зокрема, між міддю і латунню в 3,25 рази, між латунню, міддю, мельхіором і сталлю в 3,69; 4,10 та 3,9 рази, відповідно. Таким чином, струми гальванопар між латунню і сталлю та міддю і сталлю знизилися до 0,039 мА, а між мельхіором і сталлю до 0,041 мА. Виявлено, що після заміни розчину через 97 годин випробувань струми гальванопар між латунню, міддю, мельхіором і сталлю не суттєво відрізняються від тих, що встановлено між ними після заміни розчину через 53 години випробувань.

Через 150 годин випробувань встановилася загальна тенденція зміни струмів гальванопар (табл. 6.3). Зокрема, струми гальванопари між міддю і латунню після заміни розчинів коливалися від 0,006 мА після 169 годин випробувань до 0,012 і 0,011 мА після 274 та 318 годин, відповідно. З часом після зміни розчинів струми цієї гальванопари практично не змінювалися, оскільки коливалися в інтервалі від 0,006 мА після 243 години випробувань до 0,013 мА після 338 годин. Для гальванопар латуні, міді, мельхіору зі сталлю загальна тенденція зміни струмів після заміни розчинів та через деякий час випробувань залишилася не змінною, зокрема після заміни розчинів струми в цих гальванопарах були вищими за ті, що встановлювалися через деякий час випробувань. До того ж струми від 53 до 338 годин випробувань мали близькі значення. Вище було встановлено, що мідь в 17 разів менше наводнюється, ніж мельхіор (табл. 6.1) з якого виготовляють теплопередавальні трубки газоохолоджувачів. При цьому з аналізу даних (табл. 6.2; 6.3) встановлено, що корозійні втрати сталі 09Г2С в контактних парах міді та мельхіору з цією сталлю та гальванічні струми після тривалих випробувань дуже близькі. Отже, мідь після цих випробувань можна розглядати як перспективний матеріал для теплопередавальних трубок газоохолоджувачів. При цьому остаточні висновки, рекомендації можна зробити після дослідження тривкості цих матеріалів до щілинної корозії, оскільки у вальцювальних з'єднаннях теплопередавальних трубок ГО в отворах трубних решіток є щілина (рис. 6.2) та присутнє корозивне середовище.

За результатами корозійних випробувань зразків на тривкість до щілинної корозії встановлено [346], що корозійні втрати сталі 09Г2С в парі з латунню, міддю і мельхіором, відповідно, становлять 0,0463; 0,04; 0,0422 г (табл. 6.4).

Таблиця 6.4

Втрата маси зразків внаслідок щілинної корозії, г

Мідь/Латунь		Латунь/09Г2С		Міль/09Г2С		Мельхіор/09Г2С	
Мідь	Латунь	Латунь	09Г2С	Мідь	09Г2С	Мельхіор	09Г2С
5,3186	4,7062	4,7690	19,1843	5,3015	17,7388	5,6027	18,3576
5,3156	4,6998	4,7682	19,1380	5,3010	17,6988	5,6025	18,3154
0,0030	0,0064	0,0008	0,0463	0,0005	0,04	0,0002	0,0422

При цьому швидкість корозії мельхіору у парі зі сталлю найбільша, а міді найменша (рис. 6.6). Разом з тим, слід відзначити, що на поверхні досліджуваних зразків слідів локальної корозії не виявлено (рис. 6.7).

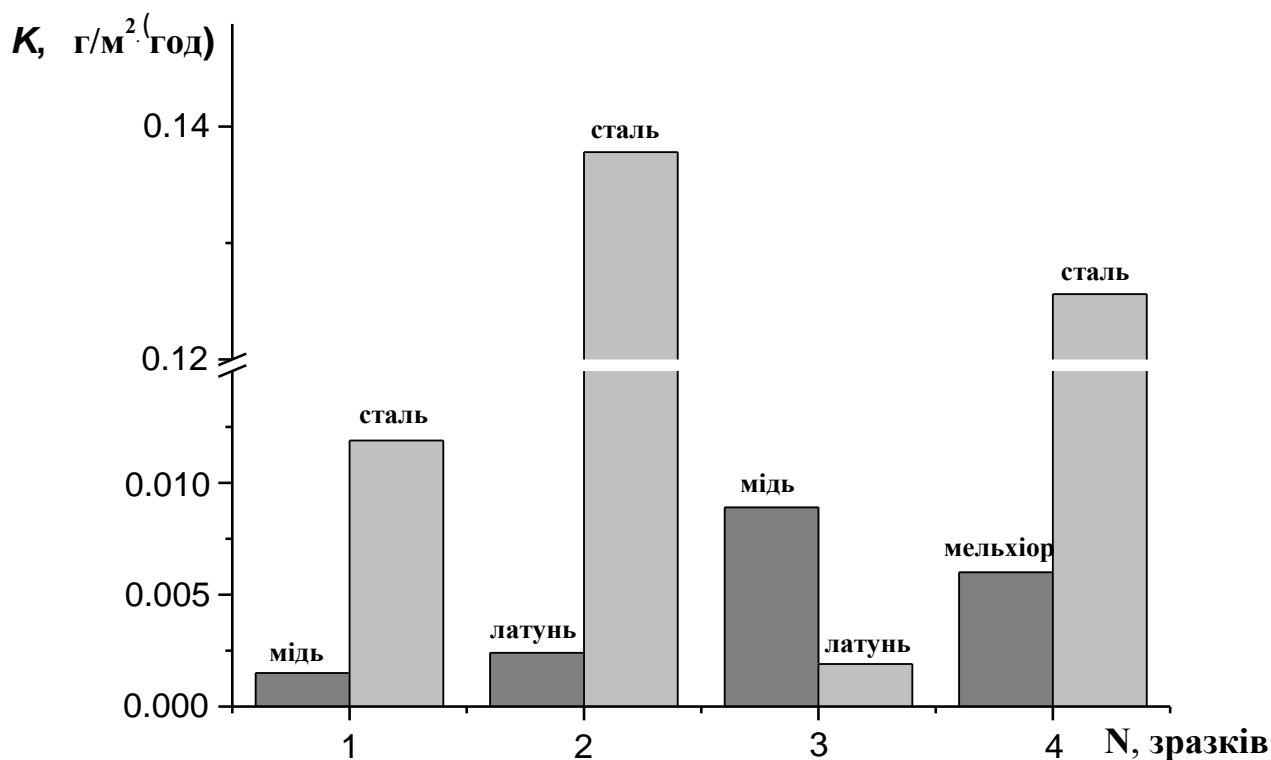


Рис. 6.6. Швидкість щілинної корозії контактних пар.



Рис. 6.7. Вигляд поверхні зразків після після випробувань на щілинну корозію у 3% розчині NaCl (відсутні сліди локальної корозії).

Досвід тривалої експлуатації ГО показав, що тріщини, які зароджувалися в щілині між мельхіоровими теплопередавальними трубками та поверхнею отворів трубних решіток зі сталі 09Г2С, не пов'язані зі зменшенням товщини трубок, а отже з втратою їхньої маси.

Узагальнюючи вищенаведене, можна зазначити, що в контактних парах між міддю, мельхіором зі сталлю 09Г2С корозійні втрати сталі та струми у них практично однакові. До того ж у цих контактних парах корозійні втрати сталі також близькі, а слідів локальної корозії на поверхні зразків не виявлено (рис. 6.5, 6.7). Серед досліджених матеріалів (латунь, мідь і мельхіор) мідь більше ніж на порядок менше наводнюється, ніж мельхіор. Отже, водневий чинник при зародженні та підростанні тріщин у міді буде мати менший вплив, ніж у мельхіорі. Відтак мідь можна рекомендувати як матеріал теплообмінних трубок, який підвищить надійність та довговічність ГО.

ВП «Запорізька АЕС» рекомендовано замовляти ГО з мідними теплопередавальними трубками. До 2020 року ТОВ «Укрспецмаш» зробив і поставив ВП «Запорізька АЕС» шістнадцять ГО з мідними теплопередавальними трубками.

6.3. Забезпечення надійності ущільнювання теплообмінних трубок у трубних решітках газоохолоджувачів турбогенераторів та маслоохолоджувачів трансформаторів

На пожежо- та вибухонебезпечних підприємствах теплообмінні труби теплообмінників ущільнюють в отворах трубних решіток комбінованим засобом, зокрема аргонодуговим зварюванням торців труб з поверхнею трубних решіток та їх розвальцьовуванням згідно

[359, 360]. Це підвищує надійність їх з'єднань. При цьому зварюваність матеріалу трубних решіток теплообмінників та теплообмінних трубок повинна бути доброю. Слід зазначити, що раніше теплопередавальні трубки газоохолоджувачів турбогенераторів та холодильників масляних трансформаторів АЕС вироблялись з мельхіору, а трубні решітки з низько легованої сталі 09Г2С. Аргонодугове зварювання цих конструкційних матеріалів не забезпечує високу якість зварних з'єднань, оскільки вони не входять до ряду матеріалів, які можуть утворити тверді розчини без обмеження їх розчинності. Для усунення цього недоліку було запропоновано трубні решітки ГО турбогенераторів та ХМ високовольтних трансформаторів плакувати міддю, оскільки мідь дуже добре зварюється аргонодуговим способом без обмежень (рис. 6.8, 6.9).

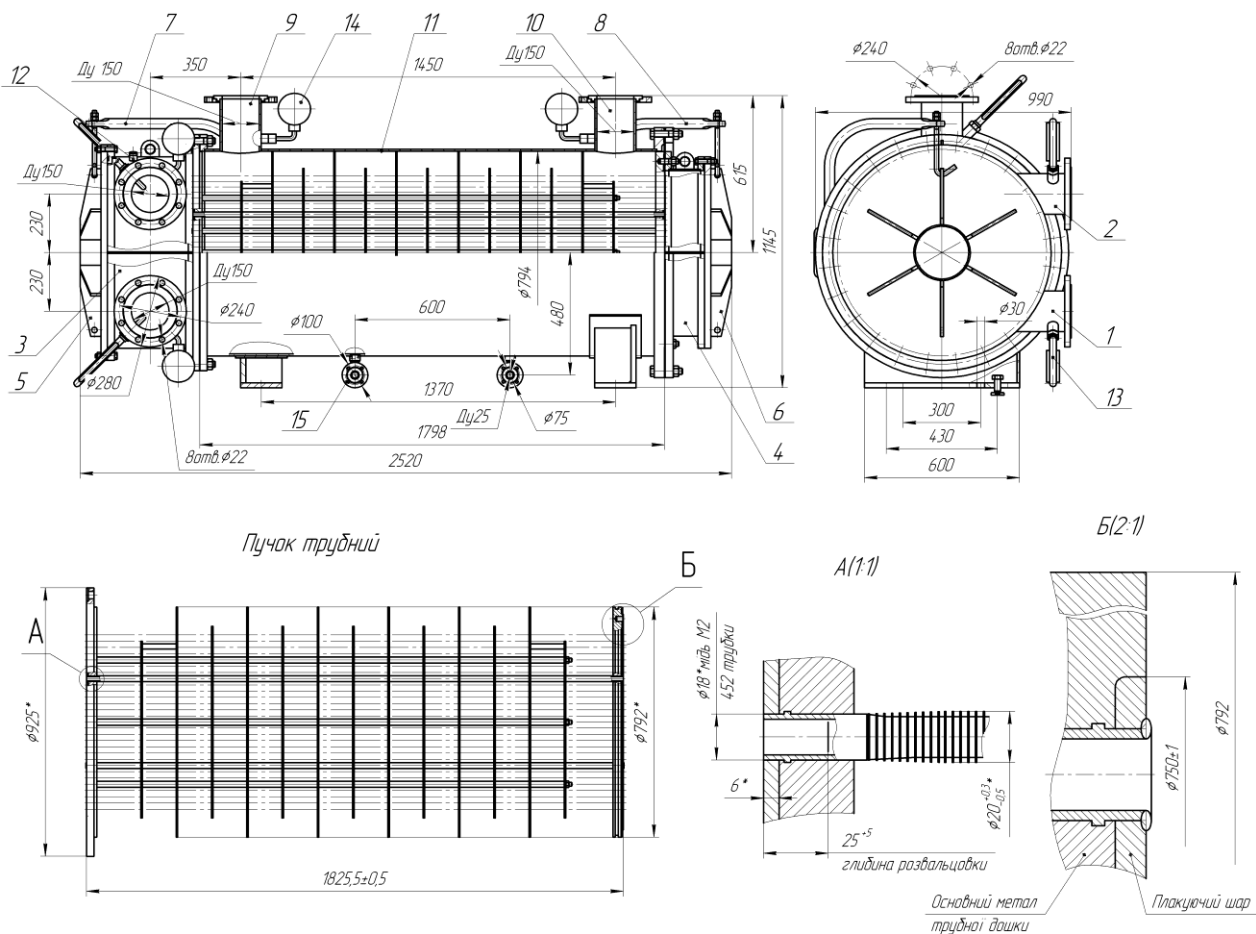


Рис. 6.8. Зовнішній вигляд і складові частини холодильника масла.

Для забезпечення високої якості зварно-вальцьованих з'єднань теплопередавальних труб з міді в отворах трубних решіток цих теплообмінників необхідно забезпечити низку технічних умов, безпосередньо, до плакованого шару з міді на поверхні трубних решіток ГО і

ХМ та до перехідної зони між плакованим шаром з міді та основним металом трубних решіток зі сталі 09Г2С. Адже під час зварювання торців теплопередавальних труб ГО і ХМ з плакованим шаром з міді на поверхні їх трубних решіток утворюються додаткові розтягуючі напруження, які разом з напруженнями, які утворюються після розвальцювання труб у отворах трубних решіток можуть сприяти руйнуванню перехідної зони та розшаруванню плакованого шару з міді з основним металом зі сталі 09Г2С. Такі руйнування не припустимі як під час виробництва ГО і ХМ, так і при їх експлуатації, коли до залишкових напружень в плакованому шарі з міді додаються напруження, викликані вібрацією та тиском технологічних середовищ у порожнинах цих теплообмінників.

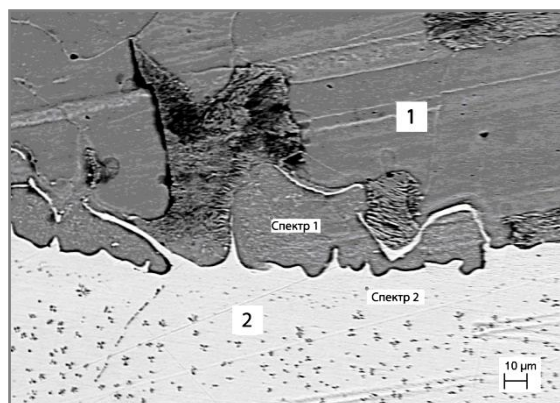


Рис. 6.9. Обварені електродуговим зварюванням кінці теплопередавальних трубок з плакованою міддю трубною решіткою.

Щоб запобігти розшаруванню плакованого шару з міді на поверхні трубних решіток ГО і ХМ з основним металом під час їх експлуатації та забезпечити високу якість зварно-вальцьованих з'єднань теплопередавальних труб в отворах трубних решіток проведено низку досліджень.

Достатня сила зчеплення мідного шару зі сталюю решіткою забезпечується технологією наплавлення ТОВ «Укрспецмаш», яка включає попередню механічну обробку для формування підвищеної рельєфності поверхні сталі (рис. 6.10 а) та необхідний режим охолодження решітки вагою 90 кг з піччю від 1250 до 350°C впродовж 24 год [364, 365].

Металографічний аналіз плакованого шару показав, що у ньому відсутні внутрішні дефекти, зокрема пори, порожнини чи усадочні раковини, а сама структура металу щільна та рівномірна (рис. 6.11 а). На границі розділу між двома металами, розплавлена мідь рівномірно заповнила мікрорельєф поверхні сталі, утворивши зубчасту форму лінії сплавлення. Визначена концентрація міді (~ 0,3 мас. %) біля лінії сплавлення у сталі відповідає її вмісту у α – твердому розчині (рис. 6.10 б).



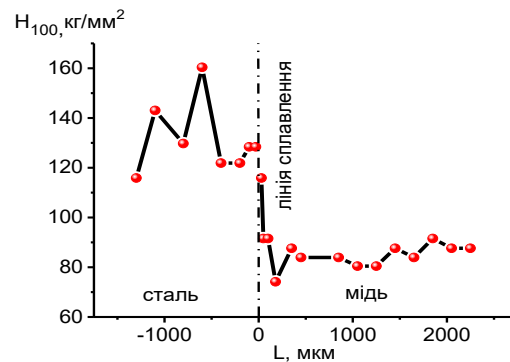
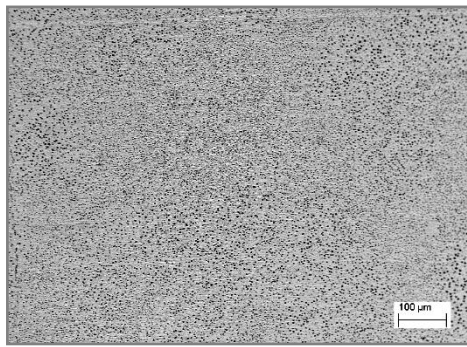
Матеріал		Еле- мент	мас., %	ат., %
Сталь	Спектр 1	Si	0,29	0,57
		Mn	0,65	0,66
		Fe	98,75	98,50
		Cu	0,32	0,28
		Всього	100	100
Мідь	Спектр 2	Fe	5,01	5,66
		Cu	94,99	94,34
		Всього	100	100

а

б

Рис. 6.10. Рельєф перехідної зони між сталлюю поверхнею (1) і плакованим шаром міді (2) та результати їх локального рентгеноспектрального аналізу.

Заміри мікротвердості основного металу та наплавленого шару показали, що на відстані більшій за 260 мкм від лінії з'єднання мікротвердість міді змінювалася від 82 до 93 кг/мм², а мікротвердість сталі 09Г2С становила 115...160 кг/мм² (рис. 6.11 б). Мінімальна різниця між значеннями мікротвердості сталі та наплавленої міді спостерігається біля лінії сплавлення двох металів, що пов'язано з морфологією перехідної зони. Згідно даних мікрорентгеноспектрального аналізу у плакованому шарі на відстані 150...200 мкм від лінії сплавлення зафіксовано підвищений (5 мас. %) вміст заліза, що свідчить про присутність тут зерен α –твердого розчину, утворених при кристалізації розплаву. Це посприяло зростанню мікротвердості цієї зони до 90...110 кг/мм² (рис. 6.11 б).



а

б

Рис. 6.11. Мікроструктура плакованого мідного шару (а) та мікротвердість перехідної зони між сталлюю поверхнею і плакованим шаром (б).

Міцність перехідної зони між основним металом зі сталі 09Г2С і плакованим шаром з міді М2 визначали на установці ЕУ-20 випробуванням розтягом на циліндричних зразках, які відтворювали контакт основного металу з плакованим шаром з боку торцевої поверхні трубних решіток та в місці розвальцювання теплопередавальних трубок. Встановлено, що руйнування відбувається по шару міді на відстані ~ 250 мкм від лінії з'єднання з основним металом за напружень 310 МПа, у зоні найменшої (73 кг/мм²) його мікротвердості. Макрозлам у шийці розтягнутого зразка має «чашкову» будову, що є ознакою в'язкого характеру руйнування (рис. 6.12). На центральній ділянці зламу присутні численні ямки розміром 5...40 мкм, які є результатом утворення, росту і злиття мікропор внаслідок значної пластичної деформації зони макровідриву у в'язкому матеріалі. На периферійних ділянках зламу, утворених у результаті руйнування металу під дією дотичних напружень, вздовж поверхні локалізованої пластичної деформації ковзанням спостерігаються витягнуті ямки менших розмірів.

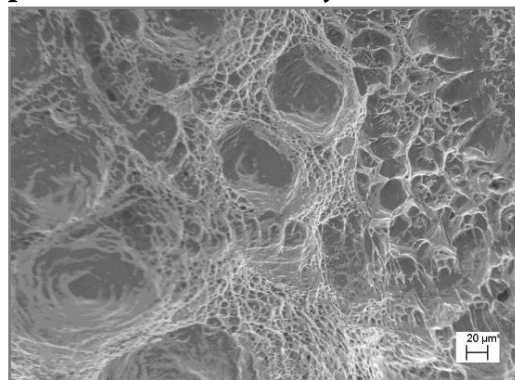


Рис. 6.12. Мікрофрактограма зразка шару міді М2 на сталі 09Г2С після випробувань розтягом.

Про високу міцність з'єднання плакованого шару міді з основним металом із сталі 09Г2С свідчать результати випробувань зразків на згин ГОСТ 14080 через призму $R=3$ мм на кут 150° . Візуальний аналіз максимально деформованих ділянок зразка показав, що на їх поверхні відсутні тріщини і розшарування, їх не виявлено за згину як уздовж, так і впоперек плакованого шару з міді (рис. 6.13).



Рис. 6.13. Згин зразка через призму, $R = 3$ мм на кут 150° .

6.4. Корозійно-втомне руйнування комбінованого з'єднання теплопередавальної трубки з трубною решіткою газоохолоджувача

Розроблено новий конструктивний елемент на основі мідної теплопередавальної трубки марки М2, яка закріплюється у плакованій міддю М2 трубній решітці зі сталі 09Г2С зварюванням із наступним розвальцюванням. (рис. 6.14). Для можливості виконання зварного з'єднання аргонодуговим зварюванням попередньо навколо кожного отвору плакованої трубної решітки виконують кільцеву канавку, шириною не менше 6 мм, оскільки висока теплопровідність і високий коефіцієнт лінійного розширення міді викликають деформацію конструкції.

Корозійно-втомні випробування зразків за умов жорсткого навантаження при консольному згині проводили на модернізованій установці, розробленій та виготовленій у Фізико-механічному інституті для дослідження втомного руйнування матеріалів [366] (рис. 6.15).

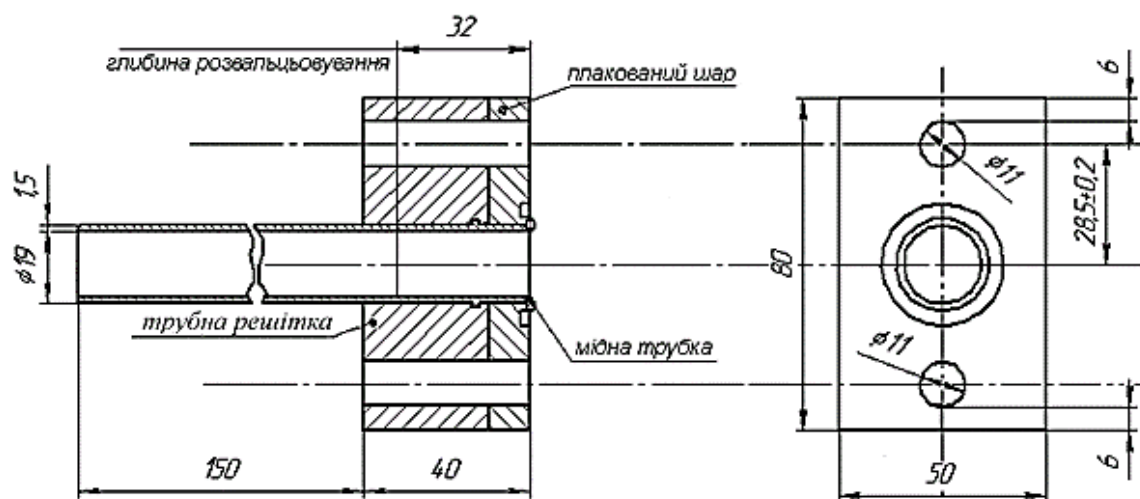


Рис. 6.14. Зварно-вальцоване з'єднання трубної решітки з плакованим шаром і теплопередавальною мідною трубкою.

Принципова схема конструкції установки наведена на (рис. 6.15). Зразок 15, який закріплений через установочну пластину 16 до плити базування 19, піддається циклічному згину переміщенням планшайби 9, розміщеної на осі вилки 8 шатуна 6. Величина прогину зразка встановлюється ексцентриковим механізмом 2, який задає визначену довжину ходу шатуна 6. Прогин зразка вимірюють індикатором 14 годинникового типу з точністю 0,01 мм, закріпленого у вертикальній стійці на рівні середньої лінії захвату 10. Регулювання швидкості обертання двигуна 1 забезпечує можливість зміни частоти циклічного навантаження зразка від 0 до 50 Гц.

За умов повного руйнування мідної трубки зразка у зоні її з'єднання з фрагментом трубної решітки, під дією пружної пластини 18 переміщується вгору захват 10 з трубкою 15 (і відповідно важіль навантаження – планшайба, вилка і шатун), при цьому спрацьовує кінцевий вимикач 17, який виключає живлення електродвигуна.

Електрохімічною коміркою слугувала порожнина трубки зразка. Корозивним середовищем був розчин $2 \cdot 10^{-5} \text{M KOH}$ (рН 9), близький до того, який циркулює в трубних порожнинах газоохолоджувачів для відведення тепла від водню, (рис. 6.15). Герметичність комірки забезпечується гумовою прокладкою, розміщеною між основою зразка 15 та установочною плитою 16. У верхній частині зразка розміщується капіляр хлоридсрібного електрода порівняння, яким вимірювали значення електродного потенціалу. Запис даних проводили двоканальним електронним реєстратором МТМ-РЭ-160-mini, використовуючи залежність «потенціал – час циклічного деформування».

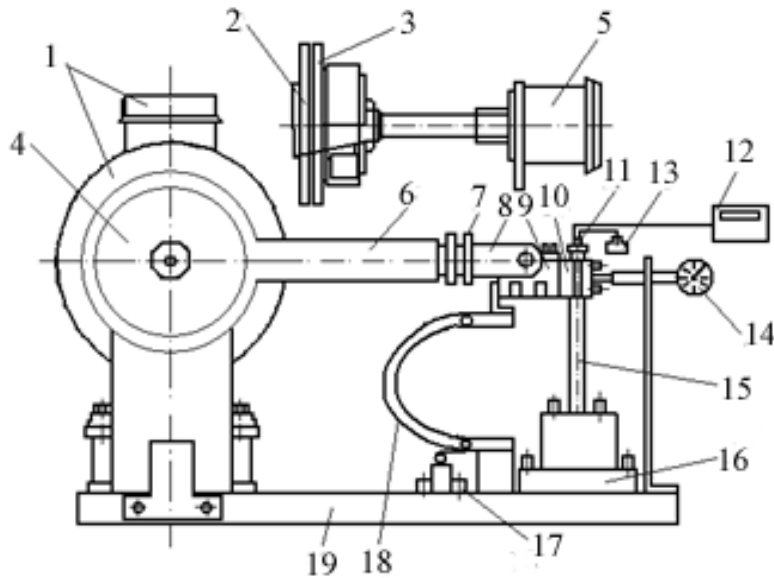


Рис. 6.15. Схема установки корозійно-втомних випробувань: 1 – електродвигун, 2 – ексцентриковий механізм, 3 – гайка фіксуюча, 4 – диск, 5 – лічильник циклів, 6 – шатун, 7 – регулятор довжини, 8 – вилка, 9 – планшайба, 10 – захват, 11 – електрод, 12 – мілівольтметр МТМ-РЭ-160 міні (потенціометр), 13 – електрод порівняння, 14 – індикатор, 15 – зразок, 16 – установочна пластина, 17 – кінцевий вимикач, 18 – пружна пластина, 19 – плита.

Максимальні напруження, що виникають у трубчатій частині зразка при його згині визначали за формулою:

$$\sigma = M / W, \quad (6.1)$$

де: M – згинаючий момент, W – момент опору зразка.

Осьовий момент опору для трубчатого перерізу з внутрішнім діаметром d і зовнішнім – D визначали за формулою:

$$W = \pi(D^4 - d^4) / 32D, \quad (6.2)$$

Згинаючий момент M визначали за формулою:

$$M = f \cdot 2E \cdot I / L^2, \quad (6.3)$$

де: f – величина прогину зразка, E – модуль Юнга для холодно-тягнутої міді,

I – момент інерції перерізу зразка, L – довжина робочої частини зразка.

Осьовий момент інерції для трубчатого перерізу з внутрішнім діаметром d і зовнішнім – D визначали за формулою:

$$I = \pi(D^4 - d^4) / 64, \quad (6.4)$$

Враховуючи (6.4), величину згинаючого моменту визначають за формулою:

$$M = f \cdot 2E \cdot \pi(D^4 - d^4) / L^2 \cdot 64, \quad (6.5)$$

Для розрахунку максимальних згинаючих напружень використовували формулу:

$$\sigma = f \cdot E \cdot D / L^2, \quad (6.6)$$

Враховуючи прогин зразка f , який задають регулюванням ексцентрикового механізму, довжину його робочої частини $L = 140$ мм, модуля пружності для міді $E = 1,25 \cdot 10^5$ МПа, геометричні характеристики поперечного перерізу трубки I та W і згинаючий момент M , визначали максимальні згинаючі напруження для трьох груп зразків: $\varnothing 19 \times 1,5$ мм, $\varnothing 19 \times 1,0$ мм, $\varnothing 16 \times 2,0$ мм. Результати розрахунків наведено у табл. 6.5.

Таблиця 6.5

Розрахункові значення M і σ_{\max} залежно від амплітуди циклу

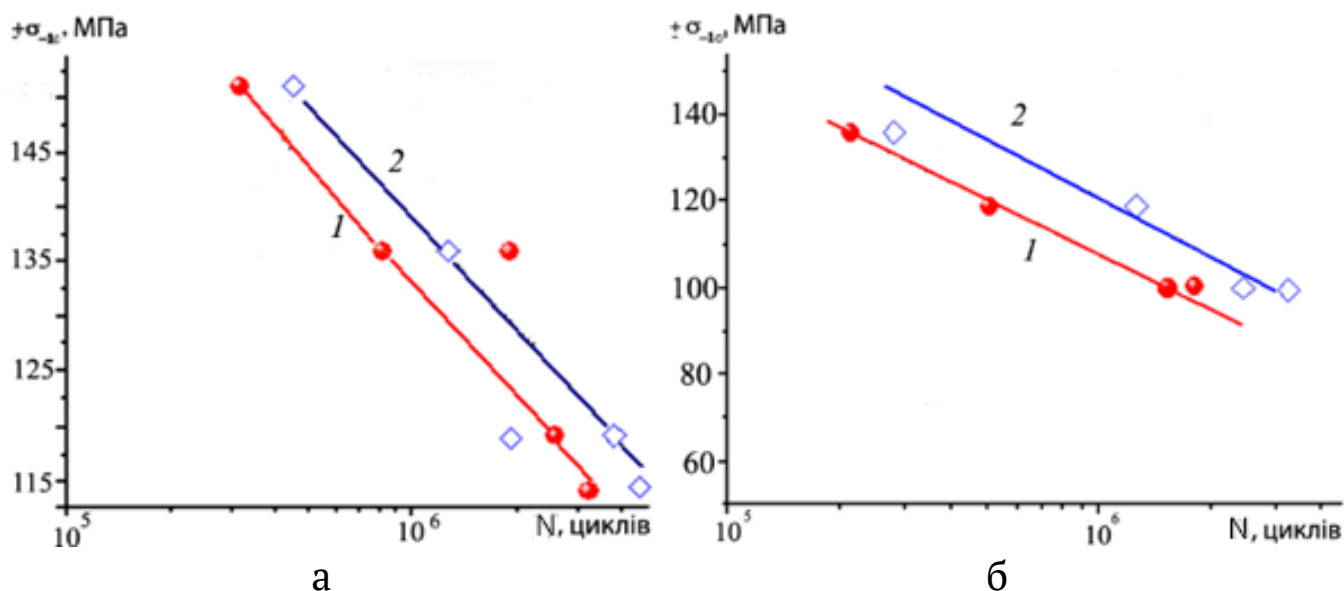
Зміщення ексцентрика, под.	Величина прогину, мм	I група ($\varnothing 19 \times 1,5$ мм)		II група ($\varnothing 19 \times 1,0$ мм)		III група ($\varnothing 16 \times 2,0$ мм)	
		M, кг·см	σ_{\max} , МПа	M, кг·см	σ_{\max} , МПа	M, кг·см	σ_{\max} , МПа
8	1,13	506,8	151,2	365,9	151,2	350,0	127,3
7	1,02	456,7	136,3	330,3	136,5	315,9	114,9
6	0,89	398,5	119,0	288,2	119,1	275,7	100,2
5	0,75	335,8	112,5	242,9	100,4	232,3	84,5
4	0,62	-	-	-	-	192,0	69,8

Досліджували вплив режимів розвальцювання комбінованих з'єднань теплопередавальних трубок різного діаметру і товщини стінки з трубною решіткою на їх опірність корозійно-втомному руйнуванню: I група – $\varnothing 19 \times 1,5$ мм, розвальцювання на внутрішні діаметри ($d_{\text{вн}}$) 16,3 і 16,4 мм; II група – $\varnothing 19 \times 1,0$ мм, розвальцювання на $d_{\text{вн}}$ 17,3 і 17,35 мм; III група – $\varnothing 16 \times 2,0$ мм, розвальцювання на $d_{\text{вн}}$ 12,4 і 12,45 мм.

Конструкція установки поєднує випробування зразка на корозійно-втомну довговічність із постійним вимірюванням його електродного потенціалу у корозивному середовищі. Така можливість є важливою при випробуваннях цих зразків, конструкція яких унеможливує візуальне спостереження за зоною руйнування. Це дає можливість фіксувати стадії зародження і розвитку втомної тріщини та моменту утворення наскрізного пошкодження стінки трубки. Протікання електроліту через наскрізну тріщину призводить до контакту середовища зі сталюю поверхнею зразка та зміни його потенціалу.

Встановлено, що у досліджуваному діапазоні циклічних напружень (табл. 6.5) опір комбінованих з'єднань з трубною решіткою ГО або МО корозійно-втомному руйнуванню зростає близько в 1,5 рази зі збільшенням ступеня розвальцювання трубок $\varnothing 19 \times 1,5$ мм і $\varnothing 19 \times 1$ мм (рис. 6.16 а, б). Разом з тим виявлено, що ступінь розвальцювання трубок $\varnothing 16 \times 2$ мм у таких з'єднаннях практично не впливає на їх опір корозійно-втомному руйнуванню за таких умов випробувань (рис. 6.16 в).

Поверхня втомних зламів зразків $\varnothing 19 \times 1,5$ мм, розвальцьованих до $d_{вн} = 16,40$ мм (рис. 6.17 а), за довговічності $3,8 \cdot 10^6$ циклів (при $\sigma_{-1} = 119$ МПа) має розвинутий рельєф з численними виступами і впадинами. Це є ознаками в'язкого характеру руйнування. Поверхня зламу має класичну борозенчасту мікроструктуру з різним рельєфом для внутрішніх і зовнішніх зон поперечного перетину розвальцьованої мідної трубки.



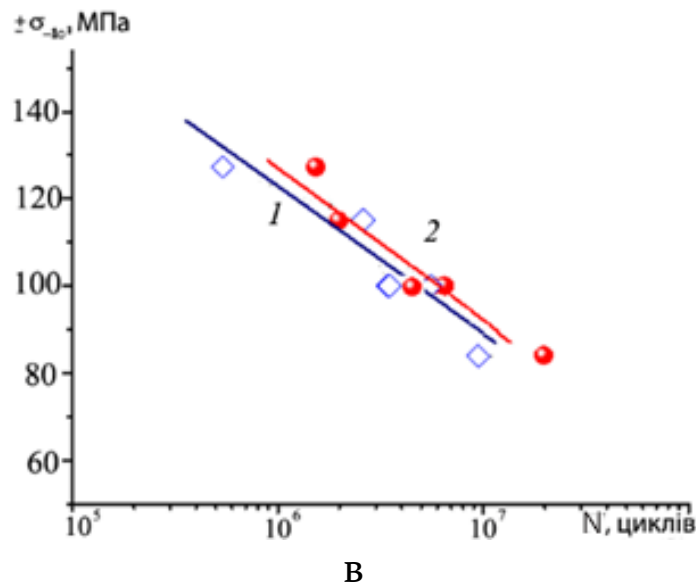


Рис. 6.16. Криві втоми зварно-вальцованого з'єднання: а – трубка $\varnothing 19 \times 1,5$ мм (1 – $d_{\text{вн}}=16,30$ мм; 2 – $d_{\text{вн}}=16,40$ мм), б – трубка $\varnothing 19 \times 1,0$ мм (1 – $d_{\text{вн}}=17,30$ мм; 2 – $d_{\text{вн}}=17,35$ мм), в – трубка $\varnothing 16 \times 2,0$ мм (1 – $d_{\text{вн}}=40$ мм; 2 – $d_{\text{вн}}=12,45$ мм).

На зламі зразка з внутрішньої сторони трубки зафіксовано невисокі борозеньки та гладкі ділянки розшарування металу. Це свідчить про умови для крихкого руйнування цієї зони внаслідок більшого ступеня пластиної деформації трубки після її розвальцювання (рис. 6.17 б). Натомість топографія зламу в центральних і зовнішніх ділянках трубки (рис. 6.17 в) має чіткий і розвинутий мікрорельєф, притаманний високоенергоємному характеру руйнування.

Разом з тим, слід відзначити, що злами зразків цієї серії можуть мати вторинні зміни зовнішнього вигляду, які зумовлені впливом тривалого фретінгу. Через це стираються виступи на мікрорельєфі і зменшується вираженість борозенчастої структури зламу (рис. 6.17 б).

Тріщини з боку внутрішньої поверхні трубки і характерний вигляд макрозламу (рис. 6.17 а) показують місце зародження і початку росту магістральної тріщини. Висока пластична деформація цієї зони при розвальцюванні трубки до $d_{\text{вн}}=16,40$ мм призводить до скупчення дефектів структури, зумовлених деформацією, і появи концентраторів напружень, які окрихчують наклепаний матеріал. Найвірогідніше розвальцювання трубок до таких розмірів є близьким до оптимального. Водночас збільшення ступеня розвальцювання трубок може сприяти перенаклепу та зниженню їх витривалості до корозійно-втомного руйнування [367].

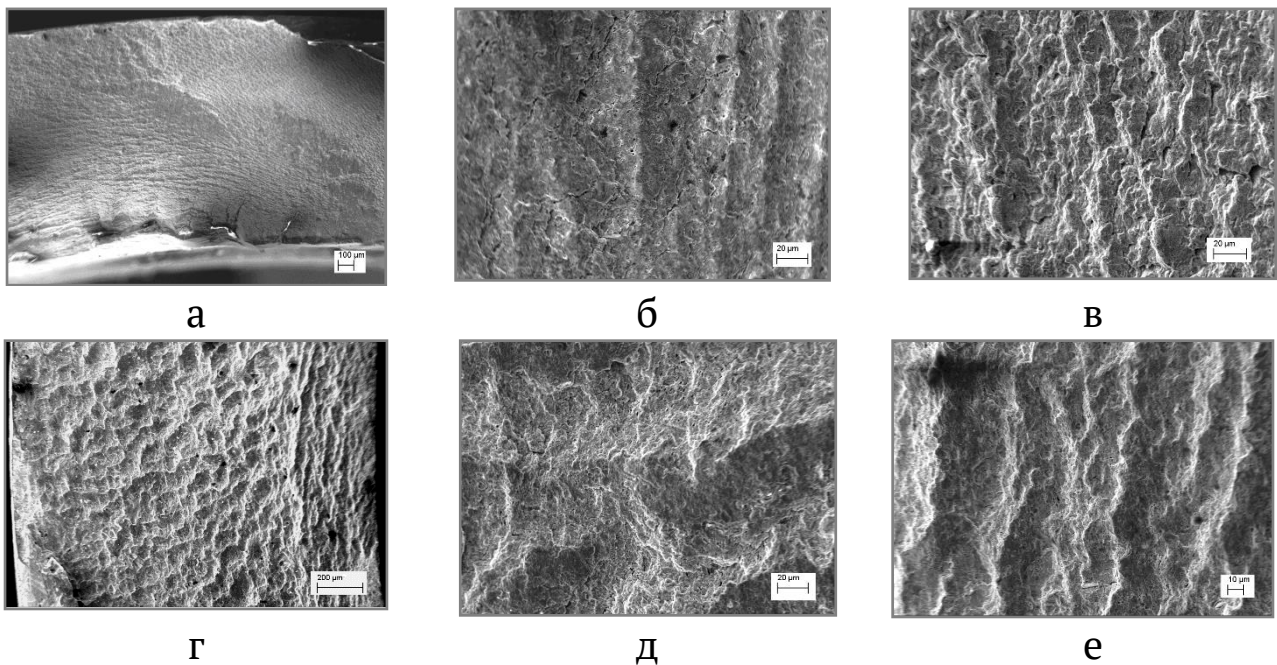


Рис. 6.17. Злам (а) та мікрофрактограми втомного руйнування зразків $\varnothing 19 \times 1,5$ мм, розвальцьованих до $d_{\text{вн}} = 16,40$ мм (б, в) і зразків $\varnothing 19 \times 1,5$ мм, розвальцьованих до $d_{\text{вн}} = 16,30$ мм (г, д, е).

Зразки із трубки $\varnothing 19 \times 1,5$ мм, розвальцьовані до $d_{\text{вн}} = 16,30$ мм також мають борозенчасту структуру втомного зламу (рис. 6.17 г). Але їх довговічність дещо менша ($2,4 \cdot 10^6$ циклів при $\sigma_{-1} = 119$ МПа), ніж зразків із трубки $\varnothing 19 \times 1,5$ мм розвальцьованих до $d_{\text{вн}} = 16,40$ мм. На мікрофрактограмі можна виділити внутрішню зону з сильно деформованим металом та центральну і зовнішню з меншим ступенем деформації (рис. 6.17 д). Найвірогідніше це впливає на ширину втомних борозенок. Збільшення густини границь субзерен сильно деформованої вальцюванням внутрішньої зони трубки знижує швидкість розповсюдження тріщини, що сприяє зменшенню кроку утворених борозенок (рис. 6.17 е).

Електродний потенціал зразків під час їх корозійно-втомних випробувань у середовищі $2 \cdot 10^{-5}$ М КОН характеризує стадії розвитку втомних пошкоджень. Для зразків з трубкою $\varnothing 19 \times 1,5$ мм, розвальцьованих до внутрішнього діаметру 16,3 мм, на початковій стадії циклічних випробувань значення електродного потенціалу становить близько 150 мВ (рис. 6.18 а).

Водночас після $1,4 \times 10^6$ циклів деформування цих зразків виявлено зсування потенціалу в бік від'ємніших значень внаслідок деформації поверхні, руйнування пасивних плівок та початку зародження

тріщин. Ріст тріщин у зразках спостерігали впродовж $2,6 \times 10^6$ циклів випробувань. Наступна стадія характеризується зсувом потенціалу у від'ємніший бік, що свідчить про перфорацію трубки. Долом зразка триває до $2,9 \times 10^6$ циклів.

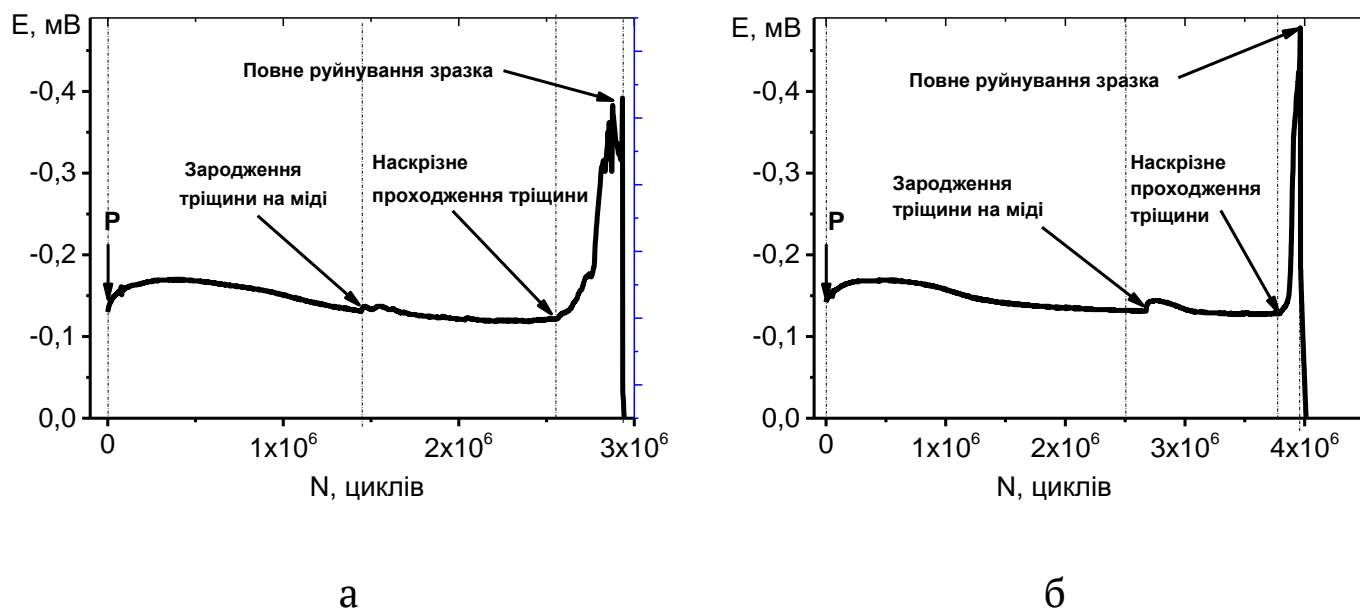


Рис. 6.18. Характер зміни електродного потенціалу комбінованого зварно-вальцованого з'єднання трубок $\varnothing 19 \times 1,5$ мм із внутрішнім діаметром 16,3 мм (а) і 16,4 мм (б) під час корозійно-втомних випробувань [368].

Такий характер зміни потенціалу спостерігається і для зразків з вищим ступенем розвальцювання (до $d_{\text{вн}} = 16,40$ мм), але перша стадія, яка характеризується зародженням тріщини, значно триваліша, а друга – менша, що сприяє зростанню довговічності комбінованих з'єднань у $\sim 1,5$ рази (рис. 6.18 б).

За результатами проведених досліджень розроблено новий конструктивний елемент ущільнювання теплообмінних трубок в отворах трубних решіток газоохолоджувачів з підвищеною опірністю корозійно-механічному руйнуванню. Розроблено тимчасові технічні умови на нову конструкцію комбінованих з'єднань мідних трубок з трубними решітками газоохолоджувача «Конструкційний елемент з підвищеною опірністю корозійно-механічному руйнуванню для газоохолоджувача турбогенератора» і їх використано при виготовленні газоохолоджувачів турбогенератора на машинобудівному підприємстві ТОВ «Укрспецмаш».

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Розенфельд И. Л. Коррозия и защита металлов. М. : Metallurgia, 1970. 448 с.
2. Колотыркин Я. М. Металл и коррозия. М. : Metallurgia, 1985. 88 с.
3. Колотыркин Я. М., Фрейман Л. И. Коррозия и защита от коррозии (Итоги науки и техники.). М. : ВИНТИ, 1978. Т. 6. 87 с.
4. Schmuki P., Hildebrand H., Friedrich A., Virtanen S. The composition of the boundary region of MnS inclusions in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion. *Corrosion Science*. 2005. № 47. P. 1239–1250.
5. Webb E. G., Alkire R. C. Pit initiation at single sulfide inclusions in stainless steel I. Electrochemical microcell measurements. *J. Electrochem. Soc.* 2002. № 149. P. 272–279.
6. Webb E. G., Alkire R. C. Pit initiation at single sulfide inclusions in stainless steel II. Detection of local pH, sulfide and thiosulfate. *J. Electrochem. Soc.* 2002. № 149. P. 280–285.
7. Webb E. G., Alkire R. C. Pit initiation at single sulfide inclusions in stainless steel. *J. Electrochem. Soc.* 2002. № 149. P. 286–295.
8. Ryan M. P., Williams D. E., Chater R. J., Hutton B. M. and Mc Phail D. S. Why stainless steel corrodes. *Nature*. 2002. № 415. P. 770–774.
9. Williams D. E., Zhu Y. Y. Explanation for initiation of pitting corrosion of stainless steels at sulfide inclusions. *J. Electrochem. Soc.* 2000. № 147. P. 1763–1766.
10. Ke R., Alkire R. Initiation of corrosion pits at inclusions on 304 stainless steel. *J. Electrochem. Soc.* 1995. № 142. P. 4056–4062.
11. Pardo A., Merino M. C., Coy A. E., Viejo F., Arrabal R., Matykina E. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions. *Corrosion Science*. 2008. № 50. P. 1796–1806.
12. Williams D. E., Mohiuddin T. F., Zhu Y. Y. Elucidation of a trigger mechanism for pitting corrosion of stainless steels using submicron resolution scanning electrochemical and photoelectrochemical microscopy. *J. Electrochem. Soc.* 1998. № 145. P. 2664–2672.
13. Фрейман Л. И., Реформатская И. И., Маркова Т. П. Взаимосвязь легирующих элементов и сульфидных включений на пассиви-

руемость и питтингостойкость нержавеющей сталей. *Защита металлов*. 1991. Т. 27, № 4. С. 617–625.

14. Ehrnsten U. M., Likonen J., Carpen L. I., Varjonen O. A. Studying localized corrosion in stainless steels with surface – sensitive methods. *Materials Characterization*. 1996. Vol. 36, No 4. P. 279–289.

15. Stratmann M., Streckel H. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers-I. Verification of the experimental technique. *Corrosion Science*. 1990. № 30. P. 681–696.

16. Stratmann M., Streckel H. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers-II. Experimental results. *Corrosion Science*. 1990. № 30. P. 697–714.

17. Stratmann M., Streckel H., Kim K. T., Crockett S. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers-III. The measurement of polarisation curves on metal surfaces which are covered by thin electrolyte layers. *Corrosion Science*. 1990. № 30. P. 715–731.

18. Stratmann M., Bohnenkamp K., Ramchandran T. The influence of copper upon the atmospheric corrosion of iron. *Corrosion Science*. 1987. № 27. P. 905–926.

19. Фрейман Л. И., Волков А. Е., Маркова Т. П., Пикус Е. А. О модификации включений сульфида марганца титаном для улучшения пассивационных характеристик хромистой нержавеющей стали. *Защита металлов*. 1993. Т. 29, № 1. С. 64–71.

20. Маркова Т. П., Фрейман Л. И., Волков А. Е., Пикус Е. А., Пахомова Н. М. Критическое произведение концентраций серы и марганца в низкоуглеродистой ферритной стали с 17% Cr. *Защита металлов*. 1988. Т. 24, № 5. С. 832–835.

21. Фрейман Л. И., Нгуен Тхе Донг, Волков А. Е., Коннов Ю. П. Влияние никеля и включений MnS в металле на питтинговую коррозию низкоуглеродистых нержавеющей сталей. *Защита металлов*. 1986. Т. 22, № 5. С. 716–720.

22. Волков А. Е., Петровский В. А., Фрейман Л. И., Волков С. Е. Повышение коррозионной стойкости стали при модификации состава неметаллических включений. *Сталь*. 1989. № 9. С. 42–45.

23. Колотыркин Я. М. Электрохимические аспекты коррозии металлов. *Защита металлов*. 1975. Т. 11, № 6. С. 675–86.

24. Sato N. The stability of localized corrosion. *Corrosion Science*. 1995. Vol. 37, No 12. P. 1947–1967.

25. Krawiec H., Vignal V., Heintz O., Oltra R. Influence of the dissolution of MnS inclusions under free corrosion and potentiostatic conditions on the composition of passive films and the electrochemical behaviour of stainless steels. *Electrochim. Acta*. 2006. № 51. P. 3235–3243.

26. Suter T. Webb E. G., Bohni H., Alkire R. C. Pit initiation on stainless steels in 1M NaCl with and without mechanical stress. *J. Electrochem. Soc.* 2001. № 148. P. 174–185.

27. Park J. O., Matsch S., Bohni H. Effects of temperature and chloride concentration on pit initiation and early pit growth of stainless steel. *J. Electrochem. Soc.* 2002. № 149. P. 34–39.

28. Фрейман Л. И., Басман А. Р., Пикус Е. А., Гуджабидзе Л. Е. Определение критического размера питтинга на нержавеющей стали. *Защита металлов*. 1988. Т. 24, № 4. С. 614–617.

29. Нарівський О. Е., Беліков С. Б. Критерії оцінки пітинготривкості нержавіючих сталей AISI 304, 08X18H10, що використовуються у виробництві пластинчастих теплообмінників. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2007. Спец. вип. № 8. С. 172–177.

30. Беліков С. Б., Нарівський О. Е. Вплив механічних властивостей сталі AISI 304 на її пітинготривкість у хлоридовмісних середовищах. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2011. № 2. С. 29–33.

31. Нарівський О. Е., Беліков С. Б. Визначення пітинготривкості сталі AISI304 в хлоридовмісному середовищі, яке присутнє в роботі теплообмінників. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2006. Спец. вип. № 5. С. 316–320.

32. Нарівський О. Е. Вплив феритної фази на пітинготривкість сталі AISI 304 у модельних оборотних водах. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2012. Спец. вип., Т. 2, № 9. С. 738–744.

33. Нарівський О. Е. Корозійне руйнування пластинчастих теплообмінників. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2005. № 1. С. 104–108.

34. Нарівський О. Е. Мікромеханізми корозійного руйнування пластин теплообмінників. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2007. № 1. С. 110–116.

35. Нарівський О. Е. Корозійно-електрохімічна поведінка конструкційних матеріалів для пластинчастих теплообмінників у модель-

них оборотних водах : автореферат дис. канд. техн. наук : 05.17.14. Львів, 2009. 29 с.

36. Фрейман Л. И., Реформатская И. И., Боголюбов С. Д., Волков А. Е. Производство растворимости сульфида марганца в металле как параметр коррозионной стойкости хромоникелевой нержавеющей стали. *Защита металлов*. 1980. Т. 16, № 6. С. 714–717.

37. Міщенко В. Г., Снежной Г. В., Нарівський О. Е. Магнітометричні дослідження корозійної поведінки криці AISI 304 у хлоридовмісних середовищах. *Фізика і нові дослідження*. 2011. № 6. С. 774–796.

38. Снежной Г. В., Мищенко В. Г., Снежной В. Л. Прогнозирование локальной коррозионной стойкости по содержанию α -фазы в хромоникелевых сталях аустенитного класса. *Збірник наукових праць «Будівництво, матеріалознавство, машинобудування». Серія: «Стародубовські читання 2012»*. Дніпропетровськ, 2012. Вип. 64. С. 409–416.

39. Алькозин П. А., Герасимов В. В. Коррозия конструкционных материалов ядерных и тепловых энергетических установок. Москва: Высшая школа. 1963. 374 с.

40. Рябченков А. В., Никифорова В. М., Решеткина Н. А. Влияние коррозионных сред на прочность стали. Москва : Машгиз, 1955. С. 58–79.

41. Яровчук А. В., Доронина Т. А., Тиванова О. В. Влияние мартенсита деформации на стойкость к питтинговой коррозии нержавеющей стали 12X18H10T. *Ползуновский альманах*. 2007. № 1–2. С. 190–196.

42. Яровчук А. В., Максимкин О. П., Цай К. В., Рубан С. В. Питтинговая коррозия холоднодеформированной нержавеющей стали 12X18H10T // *Вестник НЯЦ РК*. 2014. № 1. С. 38–44.

43. Энтин С. Д., Сиголаев С. Я. Некоторые вопросы применения термомагнитного анализа к исследованию фазового состава аустенитных сталей. Научное совещание, проходившее в Свердловске в октябре 1956. Труды ИФМ АН СССР. Свердловск, 1959. Вып. 21. С. 273.

44. Snizhnoi G. V. Dependence of the corrosion behaviour of austenitic chromium nickel steels on the paramagnetic state of austenite. *Materials Science*. 2013. Vol. 49, No 3. P. 341–346.

45. Нарівський О. Е. Вплив гетерогенності сталі AISI 321 на її пітингування у хлоридовмісному середовищі. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2007. № 2. С. 100–106.

46. Нарівський О. Е. Вплив неметалевих включень на електрохімічні показники сталі AISI 321 у хлоридовмісних середовищах. Сб. докладов 8-го Междунар. конгр. «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов», Харьков 2007 г. Т. 2. Отв. ред. И. М. Неклюдов. Харьков : Асоц. Термис. Украины, 2007. С. 132–135.

47. Наривский А. Э. Оценка стойкости стали AISI 321 к локальной коррозии в хлоридсодержащих средах. Коррозия : материалы, защита. 2008. № 9. С. 1–7.

48. Наривский А. Э. Влияние структуры сплава 06ХН28МДТ на его коррозионное поведение в окислительных средах. Коррозия : материалы, защита. 2011. № 2. С. 33–40.

49. Реформатская И. И., Фрейман Л. И., Колотыркин Я. М., Боголюбский С. Д., Коннов Ю. П. и др. Коррозионно–электрохимическое поведение стали 03Х18Н11 различной чистоты по примесям серы и марганца в кислых средах. *Защита металлов*. 1986. Т. 22, № 1. С. 3–9.

50. Фрейман Л. И., Маркова Т. П., Пикус Е. А., Волков А. Е. Влияние включений сульфида марганца на пассивацию сплавов Fe–Cr в серной кислоте. *Защита металлов*. 1989. Т. 25, № 1. С. 22 – 27.

51. Реформатская И. И., Фрейман Л. И., Коннов Ю. П., Колотыркин Я. М., Волков А. Е. и др. Устойчивость к питтинговой коррозии низкоуглеродистых хромоникелевых аустенитных сталей обычной и повышенной чистоты по включениям сульфида марганца. *Защита металлов*. 1984. Т. 20, № 4. С. 552–561.

52. Зао М., Ли Д. С., Жанг К. Анализ повреждений плакирующего покрытия нержавеющей сталью AISI 304L в реакторе хлорирования. *Защита металлов*. 2003. Т. 39, № 6. С. 660–661.

53. Мелехов Р. К., Круцан Г. М., Табуренко А. А. и др. Использование ферритно-аустенитных сталей для изготовления стальных изделий. *Проблемы трибологии*. 2003. № 3. С. 3–10.

54. Narivs'kyi O. E. Micromechanism of corrosion fracture of the plates of heat exchangers. *Materials Science*. 2007. 43, № 1. P. 124–132.

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

56. Беліков С. Б., Нарівський О. Е., Хома М. С. Пітингова корозія теплообмінників в оборотних водах та її прогнозування. Запоріжжя : НУ «Запорізька політехніка», 2019. 216 с.

57. Справочник. Фрактография и справочник фрактограм. / Пер. с англ. Е. А. Шура, под ред. М.Л. Берштейна. М. : Металлургия, 1982. 488 с.

58. Справочник по практическому металловедению. В. П. Пилющенко, Б. Б. Винокур, С. К. Кондратюк и др. К. : Техніка, 1984. 135 с.

59. Электронная микроскопия в металловедении: Справочник изд. / А. В. Смирнова, Г.А. Кокоркин, С.М. Полонская и др. М. : Металлургия, 1985. 192 с.

60. Влияние неметаллических включений на оклюзию водорода сталью в напряженном состоянии / С. К. Чучмарев, В. Г. Старчак, Л. Г. Барг и др. / Изв. АН СССР. Металлы. 1972. № 1. С. 42–44.

61. Нарівський О. Е., Беліков С. Б. Характерні особливості селективного розчинення сталі AISI 321 в модельних оборотних водах. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2015. № 1. С. 24–31.

62. Нарівський О. Е., Пуліна Т. В., Субботін С. О. Математичне моделювання селективного розчинення сталі AISI 304 в оборотних хлоридовмісних водах при експлуатації теплообмінників. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2021. № 1. С. 42–49.

63. Нарівський О. Е. Вплив легувальних елементів і структури сталі AISI 321 на особливості селективного розчинення металів у пітингах на її поверхні. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2015. № 2. С. 17–22.

64. Наривский А. Э., Яр Мухамедова Г. Ш.. Влияние легирующих элементов и структурной гетерогенности стали AISI 321 на селективное растворение металлов из питтингов // Вестник казахского национального университета им. Аль-Фараби. Физическая серия. 2016. Т. 56. № 6. С. 86–97.

65. Нарівський О. Е., Особливості селективного розчинення металів у пітингах на поверхні сталі AISI 304. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2016. Спец. вип. № 10. С. 50–55.

66. Нарівський О. Е. Особливості селективного розчинення металів у метастабільних і стабільних пітингах сплаву 06ХН28МДТ у модельних оборотних водах. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2017. № 2. С. 46–53.

67. Нарівський О. Е., Белков С. Б., Яр-Мухамедова Г. Ш. Механізми корозійного руйнування в пітингах сплаву 06ХН28МДТ у модельних оборотних водах. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2018. № 1. С. 53–60.

68. Наривский А. Э., Субботин С. А., Беликов С. Б., Яр-Мухамедова Г. Ш., Кемелжанова А. Е. Влияние параметров оборотных вод, химического состава и структурной гетерогенности стали AISI 304 на ее питтингостойкость. *Комплексное использование минерального сырья*. 2019. № 2. С. 24–33.

69. Нарівський О. Е. Вплив хімічного складу і структурної гетерогенності сплаву 06ХН28МДТ на його механізми пітингування в оборотних водах. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2019. № 2. С. 6–13.

70. Наривский А. Э., Субботин С. А., Беликов С. Б., Яр-Мухамедова Г. Ш., Атчибаев Р. А. Питтингостойкость стали ASI321 в хлоридосодержащих средах в зависимости от ее химического состава и структурной гетерогенности // *Вестник КазНУ : Серия физическая*. 2019. № 2. С. 215–222.

71. Нарівський О. Е. Закономірності і механізми локальної корозії корозійнотривких сталей і сплавів для ємнісної та теплообмінної апаратури: автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук: спеціальність 05.17.14 – Хімічний опір матеріалів та захист від корозії. Львів, 2015. 42 с.

72. Лосев В. В., Пчельников А. П. Анодное растворение сплавов в активном состоянии. *Итоги науки и техники. Электрохимия*. М. : ВИНТИ, 1975. Т. 15. С. 62–131.

73. Вязовикина Н. В. Использование хромовольтамперометрии для изучения механизма селективного растворения бинарных сплавов хром-железо. *Электрохимия*. 1992. № 6. С. 917–922.

74. Подобаев А. Н., Джанибахчиева Л. Э., Колотыркин Я. М. Закономерности анодного растворения Ni-Fe сплавов. *Электрохимия*. 1996. № 5. С. 549–553.

75. Fritz J. D., Pickering H. W. Selective anodic dissolution of Cu-Au alloys: TEM and current transient study. *Electrochim. Soc.* 1991. № 11. P. 3209–3219.

76. Moffat T. P., Fan F.–R. F., Bord A. J. Electrochemical and scanning tunneling microscope study of dealloying of Cu_3Au . *Electrochem Soc.* 1991. № 11. P. 3224–3235.

77. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. М. : Изд-во АН СССР, 1959. 592 с.

78. Lainonen H. Hanninen H. Stress corrosion cracking susceptibility of nitrogen alloyed stainless steels in 50% CaCl_2 solution . *Mater. Sci. Forum* “High Nitrogen Steels’98». – Zurich-Ueticon (Switzerland), 1999. P. 545–552.

79. Pickering H. W. Characteristic fractures of alloy polarization curves. *Corrosion Science.* 1983. № 10. P. 1101–1120.

80. Вязовикина Н. В. Анодное растворение сплавов $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{45}$ и $\text{Fe}_{84}\text{Cr}_{16}$ в нестационарных условиях. *Электрохимия.* 1991. № 4. С. 484–489.

81. Зарцын И. Д., Шугуров А. Е., Маршаков И. К. Парциальные реакции окисления металла и восстановления окислителя при адсорбционно-химическом взаимодействии их компонентов. *Защита металлов.* 1997. № 5. С. 453–459.

82. Пласкеев А. В., Княжева В. М. О роли легирующих и примесных элементов в процессах активного растворения железа и сплавов. *Коррозия и защита металлов : тез. докл. 12 Пермск. конф. Пермь (Россия), 1990. С. 7.*

83. Jagodzinski Y., Aaltonen H., Smuk P. et. al. Internal friction study of environmental effects on metals and alloys / *Alloys and Compounds.* 2002. Vol. 310. P. 256–260.

84. Pourbaix M., De Zoubov N. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Oxford : Pergamon press, 1966. 493 p.

85. Dutta R .S., De P. K., Gadiyar H. S. The sensitization and stress corrosion cracking of nitrogen-containing stainless steels. *Corrosion Science.* 1993. № 34. P. 51–60.

86. Parvathavarthini N., Dayal R., Gnanamoorthy J. Influence of prior deformation on the sensitization of AISI Type 316 LN stainless steel. *Journal of Nuclear Materials.* 1994. № 208. P. 251–258.

87. Mozhi T. A., Clark W. A. T., Nishimoto K., Jonson W. B., Macdonald D. D. The effect of nitrogen on the sensitization of AISI 304 stainless steel. *Corrosion.* 1985. № 41. P. 555–559.

88. Shaikh H., George G., Schneider F., Mummert K., Khatak H. S. Stress corrosion crack growth studies on nitrogen added type 316 stainless

steel and its weld metal in boiling acidified sodium chloride solution using the fracture mechanics approach. *Materials and Corrosion*. 2000. № 51. P. 719–727.

89. Mozhi T. A., Clark W. A. T., Wilde B. E. The effect of nitrogen and carbon on the stress corrosion cracking performance of sensitized AISI 304 stainless steel in chloride and sulfate solutions at 250°C. *Corrosion Science*. 1987. № 27. P. 266–273.

90. Osozawa K., Okato N. Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Based alloys. USA – Japan Seminar on Honolulu, NACE, Houston, Texas. 1976. P. 135.

91. Сніжної Г. В. Наукові основи впливу магнітного стану структури на властивості аустенітних сталей : дис. докт. техн. наук : 05.16.01. Запоріжжя, 2018. 390 с.

92. Снежной Г. В. Влияние суммарного содержания углерода и азота на коррозионное поведение сталей AISI 304 и AISI 321. *Авиационно-космическая техника и технология*. 2016. № 118. С. 95–99.

93. Narivskyi O. E., Belikov S. B., Subbotin S. A., Pulina T. V. Influence of chloride containing media on the pitting resistance of AISI 321 steel. *Materials Science*. 2021. Vol. 57, No 2. P. 291–297.

94. Нарівський О. Е., Субботін С. О., Пуліна Т. В., Хома М. С. Оцінювання та прогнозування пітинготривкості пластинчастих теплообмінників зі сталі AISI 304 під час їх експлуатації в оборотних водах. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2022. № 1. С. 41–46.

95. Jargelius-Petterson R. F. A. Sensitization behaviour and corrosion resistance of austenitic stainless alloyed with nitrogen and manganese. *ISIJ International*. 1996. № 36. P. 818–824.

96. Parvathavarthini N., Dayal R., Gnanamoorthy J. Influence of prior deformation on the sensitization of AISI Type 316 LN stainless steel. *Journal of Nuclear Materials*. 1994. № 208. P. 251–258.

97. Galvele J. R., Frankenthal R. P., Kruger J. Passivity of metals. *The Electrochemical Societ. Pennington: NJ*. 1978. № 28. P. 285–327.

98. Newman R. C., Ajjawi M. A. A. A micro-electrode study of the nitrate effect on pitting of stainless steels. *Corrosion Science*. 1986. № 26. P. 1057–1063.

99. Bandy R. Rooyen Van. Properties of nitrogen-containing stainless alloy designed for high resistance to pitting. *Corrosion*. 1985. № 41. P. 228–233.

100. Grabke H. J. The role of nitrogen in the corrosion of iron and steels. *ISIJ International*. 1996. № 36. P. 777–786.

101. Newman R. C., Shahrabi T. The effect of alloyed nitrogen or dissolved nitrate ions on the anodic behaviour of austenitic stainless steel in hydrochloric acid. *Corrosion Science*. 1987. Nº 27. P. 827–838.

102. Sadough Vanini, Audouard P., Marcus P. The role of nitrogen in the passivity of austenitic stainless steels. *Corrosion Science*. 1994. Nº 36. P. 1825–1834.

103. Ha H. Y., Kwon H. Effects of Cr₂N on the pitting corrosion of high nitrogen stainless steels. *Electrochimica Acta*. 2007. Nº 52. P. 2175–2180.

104. Clayton C. R., Lu Y., Bandy R., Newman R. C. Surface enrichment of nitrogen during passivation of a highly resistant stainless steel. *Electrochemical Society*. 1983. Nº 130. P. 1774.

105. Willenbruch R. D., Clayton C. R., Oversluizen M., Kim D., Lu Y. An XPS and electrochemical study of the influence of molybdenum and nitrogen on the passivity of austenitic stainless steel. *Corrosion Science*. 1990. Nº 31. P. 179–190.

106. Newman R. C. Understanding the corrosion of stainless steel. *Corrosion*. 2001. Nº 57. P. 1030–1041.

107. Ramya S., Anita T., Shaikh H., Dayal P. K. Laser raman microscopic studies of passive films formed on type 316 N stainless steels during pitting in chloride solution. *Corrosion Science*. 2010. Nº 52. P. 2114–2121.

108. Garfias Mesias L. F., Sykes J. M., Tuck C. D. S. The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25 Cr duplex stainless steel in chloride solutions. *Corrosion Science*. 1996. Nº 38. P. 1319–1330.

109. Levey P. R., Van Bennekom A. A mechanistic study of the effects of nitrogen on the corrosion properties of stainless steel. *Corrosion*. 1995. Nº 51. P. 911–921.

110. Perren R. A., Uggowitzer P. J, Speidel M. O. Microstructure and corrosion resistance of super duplex stainless steel / Duplex Stainless Steel 97. Proceeding, 5 th World Conference, 21-23 jct. –Maastricht Netherlands, 1997. Vol. 1. 897 p.

111. Gutierrez de Sainz-Solabarria, San Juan Nunez J. M. Estudio de la susceptibilidad de un acero inoxidable austenitico estabilizado con niobio al danado por tensocorrosion en medio H₂S (SSC) y corrosion intergranular (JGC) en otros medios agresivos. *Deformacion Metalica*. 1996. Nº 226. P. 77–83.

112. Clayton C.R., Lu Y.C. A bipolar model of the passivity of stainless steel: The role of Mo addition. *Journal of the Electrochemical Society*. 1986. № 133. P. 2465–2473.

113. Olefjord I., Wegrelius L. The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels. *Corrosion Science*. 1996. Vol. 38, No 7. P. 1203–1220.

114. Ahila S., Reynders B., Grabke H. J. The evaluation of the re-passivation tendency of Cr–Mn and Cr–Ni steels using scratch technique. *Corrosion Science*. 1996. № 38. P. 1991–2005.

115. Masayuki S. Engineering of 304 stainless steel. *Journal of the Japan Institute of Metals*. 2003. № 67. P. 67–73.

116. Baba H., Kodama T., Katada Y. Role of nitrogen on the corrosion behaviour of austenitic stainless steels. *Corrosion Science*. 2002. № 44. P. 2393–2407.

117. Grabke H. J. The role of nitrogen in the corrosion of iron and steels. *Isij Int*. 1996. Vol. 36, No 7. P. 777–786.

118. Olsson C. A. The influence of nitrogen and molybdenum on passive films 2205 studied by AES and XPS. *Corrosion Science*. 1995. № 37. P. 467–479.

119. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов / И. К. Маршаков, А. В. Введенский, В. Ю. Кондрашин, Г. А. Боков. Воронеж: Изд-во воронежск. универ-та, 1988. 205 с.

120. Belfrouh A., Masson C., Vouagner D., De Becdelievre A. M., Prakash N. S., Audouard J. P. The cumulative effect of alloying elements N, W, Mo and Cu on the corrosion behaviour of 17 Cr – 13 Ni stainless steel in 2N H₂SO₄. *Corrosion Science*. 1996. Vol. 38, No 10. P. 1639–1648.

121. Koichiro Osozawa. The Influence of nitrogen on resistance corrosion of stainless steels. *Netsu shori – I. Jap. Soc. Heat Treat*. 1996. Vol. 36, No 4. P. 206–212.

122. Sime J. W. Atteridge D. G., Rawers J. C. Sensitization of high – nitrogen austenitic stainless steels by dichromium nitride precipitation. *Corrosion (USA)*. 1996. Vol. 50, No 7. P. 491–501.

123. Azuma Shigeki, Miyuki Hideaki, Kubo Takeo. Effect of alloying nitrogen on crevice corrosion of austenitic stainless steels. *ISU Int*. 1996. Vol. 36, No. 7. P. 793–798.

124. Crundman R., Gumpel P., Ladwein Th. Eigenschaftsprofil des neuentwickelten Stahls X2CrNiMnMoNi231764. *Werkst korros*. 1990. 41, № 1. P. 428–430.

125. Gumpel P. Influence of silicon and nitrogen on properties of some austenitic steel. *Stainless Steels'87 : Proc. Conf. York, 14–16 Sept, 1987. London, 1988. P. 284–290.*
126. Nakayama N., Fujiwara K., Torii Y., Inoue T. Development of high-strength, high-corrosion resistance austenitic stainless steel for sour-gas service. *Corrosion*. 1989. 45, № 9. P. 749–757.
127. Rockel M. B. Pitting, crevice and stress corrosion resistance of high Cr and Mo alloy stainless steel. *Int. Congr. Corros. Toronto, June 3–7, 1984. Proc. Vol. 2, Ottawa, 1984. P. 570–577.*
128. Stefec Rudolf. Strukturkorrosion bei egiertem Austenit. *Corrosion*. 1980. 11, № 6. P. 303–310.
129. Вороненко Б. И. Совершенные коррозионностойкие аустенитно-ферритные стали (обзор). *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1997. № 10. С. 20–29.
130. Колчин Г. Г., Ермаков Б. С. Об устойчивости хромоникелевых аустенитных сталей, легированных азотом и молибденом к питтинговой коррозии. *Заводская лаборатория*. 1987. № 6. С. 989–990.
131. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. М. : Химия, 1966. 848 с.
132. Герасимов В. В. Прогнозирование коррозии металлов. М. : Металлургия, 1989. 151 с.
133. Sedriks J. *Corrosion of stainless steels*, 2nd edition. New York: John Wiley & Sons, 1996. 464 p.
134. Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of metals. National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1986. P. 147–170.
135. Sugimoto K., Sawada Y. The role of molybdenum additions to austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in acid chloride solutions. *Corrosion Science*. 1977. № 44. P. 425–445.
136. Ogawa H., Omata H., Itoh I., Okada H. Auger electron spectroscopic and electrochemical analysis of the effect of alloying elements on the passivation behaviour of stainless steels. *Corrosion*. 1978. № 34. P. 52–60.
137. Newman R. C. The dissolution and passivation kinetics of stainless alloys containing molybdenum-I. Coulometric studies of Fe-Cr and Fe-Cr-Mo alloys. *Corrosion Science*. 1985. № 25. P. 331–339.
138. Hazza M. I., EL-Dahchan M. E. The effect of molybdenum on the localized corrosion behaviour of some steel alloy. *Desalination*. 1994. Vol. 95, No 2. P. 199–209.

139. Kaneko M., Isaacs H. S. Effects of molybdenum on the pitting of ferritic and austenitic – stainless steels in bromide and chloride solutions. *Corrosion Science*. 2002. № 44. P. 1825–1834.

140. Писчин Л. М., Бальвас Н. И., Цикман А. И. Влияние легирования молибденом на питтинг нержавеющей стали в уксусных растворах, содержащих йоды. *Защита металлов*. 1982. № 12. С. 910–913.

141. 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*. 1982. С. 86–94.

142. Фрейман Л. И., Колотыркин Я. М., Реформатская И. И., Коннов Ю. П., Волков А. Е. Повышение эффективности легирования нержавеющей стали молибденом путем снижения содержания в ней примесей серы и марганца. *Защита металлов*. 1992. Т. 28, № 2. С. 179–184.

143. Potgieter J. H. Influence of R phase on general and pitting corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steel. *British Corrosion Journal*. 1992. Vol. 27, № 3. P. 219–223.

144. Sedriks J. Corrosion of stainless steels. New York: John Wiley & Sons, 1979. 282 с.

145. Garfias-Mesias L. F., Sykes J. M., Tuck C. D. S. The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25 Cr duplex stainless steel in chloride solutions. *Corrosion Science*. 1996. № 38. P. 1319–1330.

146. Levey P. R., Van Bennekom A. A mechanistic study of the effects of nitrogen on the corrosion properties of stainless steels. *Corrosion*. 1995. № 51. P. 911–921.

147. Perren R. A., Uggowitzer P. J., Speidel M. O. Microstructure and corrosion resistance of super duplex stainless steels. Duplex Stainless Steels 97. Proceedings, 5th World Conference, 21-23 Jct. – Maastricht, Netherlands, 1997. Vol. 1. P. 897.

148. Gutiérrez de Sáinz-Solabarría S., San Juan Nuñez J.M. Estudio de la susceptibilidad de un acero inoxidable austenítico estabilizado con niobio al dañado por tensocorrosión en medio H₂S (SSC) y corrosión intergranular (IGC) en otros medios agresivos. *Deformación Metálica*. 1996. № 226. P. 77–83.

149. Duplex stainless steels: Microstructure, properties and applications / R. N. Gunn, editor, – Cambridge, England: Woodhead Publishing Ltd., 1997. 204 p.

150. Глазкова С. А., Шварц Г. Л., Фрейман Л. И., Тавадзе Ф. Н. Исследование устойчивости хромоникелевых сталей, легированных молибденом и кремнием к локальной коррозии. *Защита металлов*. 1974. Т. 10, № 1. С. 9–16.

151. Alfonsson E., Qvarfort R. Investigation of the applicability of some PRE expressions for austenitic stainless steels. *ACOM*. 1992. № 1. P. 1–6.

152. Herbsleb G. Der einfluss von schwefeldioxid, schwefelwasserstoff und kohlenmonoxid auf die lochkorrosion von austenitischen chrom-nickel-stählen mit bis zu 4 massen-% molybdän in 1 m natriumchlorid-lösung. *Werkstoffe und korrosion*. 1982. Vol. 33, No 6. P. 334–340.

153. Bernhardsson S., Charles J. The corrosion resistance of duplex stainless steels. Proc. conf. «Duplex stainless steels '91», – France, Les Ulis: Les editions de physique, 1991. Vol. 1, Beaune. P. 185–210.

154. Глазкова С. А., Фрейман Л. И., Раскин Г. С., Шварц Г. Л. О влиянии легирования кремнием на устойчивость аустенитной нержавеющей стали к питтинговой коррозии. *Защита металлов*. 1972. Т. 8, № 6. С. 660–666.

155. Бабаков А. А., Новокрещенова С. М., Левин Ф. П., Жадан Т. А., Шаронова Т. Н. Кремний как легирующий элемент в стали 000X20H20. *Защита металлов*. 1974. Т. 10, № 5. С. 552–554.

156. Новокрещенова С. М., Бабаков А. А., Княжева В. Ш. Влияние кремния на стойкость к питтинговой коррозии стали типа X20H20. *Защита металлов*. 1968. Т. 4, № 6. С. 665–669.

157. Muca B., Fredj M., Dubois D. Substitution partielle du chrome par l'aluminium ou le silicium dans les aciers inoxydables du type 18-10. *Memoirs et Etudes Scientifiques Revue de Metallurgie*. 1989. 10, № 1. 97 p.

158. Глазкова С. А., Шварц Г. К., Фрейман Л. И., Тавадзе Ф. Н. Исследование устойчивости хромоникелевых сталей легированных молибденом и кремнием к локальной коррозии. *Защита металлов*. 1974. 10, № 1. С. 9–16.

159. Лангер Н. А., Ягупольская Л. Н., Каховский Н. И., Ющенко К. А. и др. Сопротивление коррозии сталей с низким содержанием

никеля в агрессивных средах. *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1966. № 2. С. 29–31.

160. Monning P. E., Duggett D. J., Savage W. F. The technical note the effect of retained ferrite on localized corrosion in duplex 904 l stainless steel. *Weld*. 1980. 59 (9). P. 260–262.

161. Колотыркин Я. М. Успехи и задачи развития теории коррозии. *Защита металлов*. 1980. Т. 16, № 6. С. 600–673.

162. Zhu Yinqyang, Williams David E. Scanning electrochemical microscopic observation of a precursor state to pitting corrosion of stainless steels. *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144, No 3. P. 43–45.

163. Charbonnier J. C., Thomas B. Etude de l'effet d'une augmentation de la teneur en phosphore sur la resistance a la corrosion d'acier inoxydable austenitiques de type 18-10. *Memoirs et Etudes Scientifiques Revue de Metallurgie – Decembre*. 1982. P. 681–685.

164. Charlonier J. C., Jossik T., Thomas B. Influence d'un augmentation de la tenues en phosthore sur la resistance a la corrosion d'acier inoxydable austenitiques de type Z2CND17-12. *Memors et Etudes Scientifiques Revue de Metallurgie. – Juillet. Aout*. 1983. P. 349–353.

165. Joud J. C., Faur R., Namdar-Irani R., Pichard C., Poyet P. Etude des proprietes de surface d'un acier inoxydable a l'etat liquide a l'etat trempe. Influence du phosphore et du molybdene. *Memoire et Etudes Scientifiques Revue de Metallurgie*. Mai. 1982. P. 236–242.

166. Фрейман Л. И., Пражак М., Кристаль М. М. и др. Об унификации методов ускоренных испытаний нержавеющей сталей на стойкость к питтинговой коррозии. Общая концепция. Химические испытания. *Защита металлов*. 1984. 20, № 5. С. 698–706.

167. Розенблюм Р. Г., Стоякин Н. В., Городничий А. П. Об устойчивости против питтинговой коррозии аустенитно-ферритных сталей в хлорид-нитратных и хлорид-сульфатных растворах. *Защита металлов*. 1985. 21, № 5. С. 784–786.

168. Нарівський О. Е., Беліков С. Б. Оцінка тривкості сплаву 06ХН28МДТ до пітингової та щілинної корозії в хлоридовмісних середовищах. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2007. № 2. С. 45–52.

169. Нарівський О. Е. Вплив механічних властивостей сплаву 06ХН28МДТ на його пітинготривкість у високоокиснювальних хло-

ридовмісних середовищах. Университетская наука 2010 : междунар. науч.-техн. конф, 2010 : тез. докл. 2010. С. 216–218.

170. Нарівський О. Е. Кінетика корозійних процесів та швидкість пітингування сплаву 06ХН28МДТ у слабокислих хлоридовмісних розчинах. Наукові нотатки. Міжвуз. збір. 2011. № 31. С. 214–220.

171. Справочник химика. М. : Химия, 1966. Т. 2. 1167 с.

172. Me Magon C. J. Mechanisms of intergranular fracture in alloy steels. *Mater. Charact.* 1991. Vol. 26, No 4. P. 269–287.

173. Нарівський О. Е. Вплив феритної фази в сталі AISI 321 на її корозійні втрати у високоокиснювальному середовищі. Тезиси докл., 2012, Мариуполь, Международная научно-практическая конференция «Інноваційні матеріали та зміцнювальні технології». – Мариуполь : Приазовський держ. техн. ун-т. 2012. С. 74–75.

174. Новаковский В. М., Сорокина А. М. Сравнительная электрохимия коррозионного растрескивания и питтинга нержавеющей стали в хлоридных растворах. *Защита металлов.* 1967. 2, № 4. С. 416–424.

175. Pistorius P. C., Burstein G. T. Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate. *Corrosion Science.* 1992. № 33. P. 1885–1897.

176. Pistorius P. C., Burstein G. T. Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel. *Corrosion Science.* 1994. № 36. P. 525–538.

177. Nilsson J.–O. Super duplex stainless steels. *Mater. Science Technol.* 1992. Vol. 8, No 8. P. 685–700.

178. Bastos N., Tavares S. M., Dalard Francis, Nogueira R. P. Effect of microstructure on corrosion behaviour of superduplex stainless steel at critical environment. *Scripta Mater.* 2007. № 57. P. 913–916.

179. Brigham R. J., Tozer E. W. Temperature as pitting criterion. *Corrosion.* 1973. № 29. P. 33–36.

180. Salinas-Bravo J. M., Newman R. C. An alternative method to determine critical pitting temperature of stainless steels in ferric chloride solution. *Corrosion Science.* 1994. № 36. P. 67–77.

181. Tsujikaw S., Okayama S. Repassivation method to determine critical conditions in terms of electrode potential, temperature and NaCl concentration to predict crevice corrosion resistance of stainless steels. *Corrosion Science.* 1990. № 31. P. 441–446.

182. Burstein G. T., Moloney J. J. Cyclic thermometry. *Electrochem. Commun.* 2004. № 6. P. 1037–1041.

183. Наривский А.Э. Математическая модель коррозионных потерь ΔFe , ΔCr и ΔNi из стали AISI 321 в оборотной воде под осадком. Материалы I-ой Междунар. конф.-выст. [«Повышение надежности и долговечности оборудования нефтегазовой и химической промышленности»], (Бердянск, 3–6 сентября 2013г). Павлоград: Мостмедия, 2013. С. 68–72.

184. Нарівський О. Е. Вплив хімічного складу та структурної гетерогенності на корозійне розчинення Fe, Cr, та Ni зі сталі AISI 321 у модельній оборотній воді // Сб. матеріалів 13-ой междунар. промышленной конф. [«Материалы, методы, технологии», (Плавье, 18 – 22 февр. 2013 г.)]. К. : Укр. информ. центр, 2013. С. 163.

185. Нарівський О. Е., Беліков С. Б. Кінетика корозійних процесів сталей AISI 321 та 12X18H10T у нейтральних хлоридовмісних розчинах та швидкість їх корозії. *Нові матеріали та технології в металургії та машинобудуванні*. 2011. № 1. С. 36–43.

186. Нарівський О. Е. Закономірності та механізми корозійного розчинення сталі AISI 321 у модельних оборотних водах. Вісник Східно-Українського університету ім. В. Даля. 2013. Т. 202, № 13. С. 97–108.

187. Нарівський О. Е. Вплив хімічних елементів та структурної гетерогенності сталі AISI 321 на корозійне розчинення Cr, Ni та Fe у хлоридовмісних розчинах. Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. 2014. Т. 24. № 2. С. 164 – 172.

188. Нарівський О. Е. Закономірності та механізми корозійного розчинення сталі AISI 321 в слабокислому хлоридовмісному розчині. Вісник Приазовськ. держ. техн. ун-ту, Сер. техн. науки. 2013. Вип. 26. С. 97–108.

189. Нарівський О. Е. Закономірності та механізми корозійного розчинення сталі AISI 321 в слабокислому хлоридовмісному розчині. Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2014. Спец. вип. № 10. С. 23–28.

190. Наривский А. Э., Солидор Н. А. Коррозионные процессы и скорость роста питтингов сталей AISI 304 и 08X18H10 в модельных оборотных водах. Вісник Приазовськ. держ. техн. ун-ту, Сер. техн. науки. 2011. (23), № 2. С. 87–97.

191. Наривский А.Э. Кинетика коррозионных процессов сталей AISI 304 и 08X18H10T в слабокислых хлоридсодержащих растворах и

скорость их коррозии. Материалы семинара «Нормативно-техническая база по эксплуатации, техническому обслуживанию и ремонту нефтеперерабатывающего оборудования. Проблемы надежной эксплуатации пластинчатых теплообменников в нефтепереработке». М. : НТЦ при Совете главных механиков, 2011. С. 209–223.

192. Наривский А. Э. Кинетика коррозионного разрушения стали AISI 304 и 08X18H10 в нейтральных хлоридсодержащих растворах // Тез. докл. междунар. конф. посвященной 110-летию со дня рождения член-кор. АН СССР Г. В. Акимова «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии», 18–19 мая 2011г., Москва. – Институт химии и электрохимии им. А. М. Фрумкина РАН, Министерство промышленности и торговли РФ, Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский Институт авиационных материалов (ВИАМТНЦ), Всероссийское общество коррозионистов (ВАКОР). 2011. С. 216–217.

193. Нарівський О. Е. Закономірності корозійного розчинення та швидкість пітингування сплаву 06ХН28МДТ у нейтральних хлоридовмісних розчинах. Наукові нотатки. Міжвуз. збір. 2011. № 32. С. 255–261.

194. Нарівський О. Е. Вплив хімічного складу і структурної гетерогенності на корозійні втрати Cr, Ni та Fe зі сплаву 06ХН28МДТ у модельній оборотній воді. Наукові нотатки. Міжвуз. збір. 2013. № 41. С. 177–183.

195. Наривский А. Э., Яр-Мухамедова Г. Ш. Влияние химического состава и составляющих структуры сплава 06ХН28МДТ на его коррозионные потери в нейтральных хлоридсодержащих растворах. *Комплексное использование минерального сырья*. 2013. № 1. С. 82–98.

196. Наривский А. Э., Яр-Мухамедова Г. Ш. Закономерности и механизмы коррозионного растворения Cr, Ni и Fe из сплава 06ХН28МДТ в хлоридсодержащих растворах. *Комплексное использование минерального сырья*. 2013. (286), № 3. С. 60–69.

197. Нарівський О. Е. Корозійна поведінка сплаву 06ХН28МДТ у модельній оборотній воді під осадам. Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. 2014. Т. 24, № 1. С. 162–171.

198. Нарівський О. Е. Закономірності та механізми корозійного розчинення сплаву 06ХН28МДТ у слабокислих низькомінералізованих хлоридовмісних розчинах. Сб. матеріалів 12-ої междунар. промислової конф. [«Эффективность реализации научного и про-

мышленного потенциала в современных условиях»], (Плавые, 10 – 14 февр. 2011 г.). Київ : Укр. информ. центр, 2011. С. 3–5.

199. Нарівський О. Е. Корозійна поведінка сплаву 06ХН28МДТ у модельній оборотній воді під осадом // Тези доп. 11-й Міжнародного симпозиуму українських інженерів-механіків у Львові (15–17 травня 2013 р.). Львів : КІНПАТРІ ЛТЛ, 2013. С. 196.

200. Martínez L., Malki B., Berthomé G., Baroux B., Pérez F. Ar-implantation on AISI 304 stainless steel against pit initiation processes. *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 20, No 1. P. 1671–1678.

201. Wang J. H., Su C. C., Szklarska-Smialowska Z. Effects of Cl⁻ concentration and temperature on pitting of AISI 304 stainless steel. *Corrosion*. 1988. № 44. P. 732–737.

202. Manning P. E., Duquette D. J. The effect of temperature (25°C – 289°C) on pit initiation in single phase and duplex 304L stainless steels in 100 ppm Cl⁻ solution. *Corrosion Science*. 1980. № 20. P. 597–609.

203. Szklarska-Smialowska Z. Mechanism of pit nucleation by electrical breakdown of the passive film. *Corrosion Science*. 2002. № 44. P. 1143–1149.

204. Li W.S., Luo J. L. Uniformity of passive films formed on ferrite and martensite by different inorganic inhibitors. *Corrosion Science*. 2002. № 44. P. 1695–712.

205. Alonso C., Castellote M., Andrade C. Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements. *Electrochim. Acta*. 2002. № 47. P. 3469–3481.

206. Wranglen G. An introduction to corrosion and protection of metals. *Chapman and Hall*. 1985. P. 62–65.

207. Zhang Q., Wang R., Kato M., Nakasa K. Observation by atomic force microscope of corrosion product during pitting corrosion on SUS 304 stainless steel. *Scripta Materialia*. 2005. Vol. 52, No 3. P. 227–230.

208. Fukutsuka T., Anzai F., Kaneda M., Matsuo Y., Sugie Y., Fukaura K. Preparation of high nitrogen containing stainless steels by mechanical alloying method and their localized corrosion behaviour. *J. Soc. Mat. Sci., Japan*. 2004. № 53. P. 1175.

209. Alkire R. C., Perusich S. The effect of focused ultrasound on the electrochemical passivity of iron in sulfuric acid. *Corrosion Science*. 1983. № 23. P. 1121–1132.

210. Nakayama T., Sasa K. Effect of ultrasonic waves on the pitting potentials of 18-8 stainless steel in sodium chloride solution. *Corrosion*. 1976. № 32. P. 283–285.

211. Al-Hashem A., Caceres P. G., Riad W. T., Shalaby H. M. Cavitation corrosion behaviour of cast nickel–aluminum bronze in seawater. *Corrosion*. 1995. № 51. P. 331–342.

212. Doche M. -L. , Hihn J. -Y., Touyeras F., Lorimer J. P., Mason T. J., Plattes Electrochemical behaviour of zinc in 20 kHz sonicated NaOH electrolytes. *Ultrason. Sonochem.* 2001. № 8. P. 291–298.

213. Doche M.-L., Hihn J.-Y., Mandroyan A., Viennet R., Touyeras F. Influence of ultrasound power and frequency upon corrosion kinetics of zinc in saline media. *Ultrason. Sonochem.* 2003. № 10. P. 357–362.

214. Whillock G. O. H., Harvey B. F. Preliminary investigation of the ultrasonically enhanced corrosion of stainless steel in the nitric/chloride system. *Ultrason. Sonochem.* 1996. № 3. P. 111–118.

215. Whillock G. O. H., Harvey B. F. Ultrasonically enhanced corrosion of 304L stainless steel II: The effect of frequency, acoustic power and horn to specimen distance. *Ultrason. Sonochem.* 1997. № 4. P. 33–38.

216. Kwok C. T., Cheng F. T., Man H. C. Synergistic effect of cavitation erosion and corrosion of various engineering alloys in 3,5% NaCl solution. *Mater. Sci. Eng.* 2000. № 290. P. 145–154.

217. Rongguang Wang. Influence of ultrasound on pitting corrosion of SUS 304 stainless steel in chloride sodium aqueous solution. *Corrosion Science*. 2008. № 50. P. 325–328.

218. Szklarska-Smialowska Z. Review of literature on pitting corrosion published since 1960. *Corrosion*. 1971. № 27. P. 223–233.

219. Moretti G., Quartarone G., Tassan A., Zingales A. A pitting corrosion behaviour of superferritic stainless steel in waters containing chloride. *Werkstoffe und Korrosion*. 1993. Vol. 44, No 1. P. 24–30.

220. Tsutsumi Y., Nishikata A., Tsuru T. Pitting corrosion mechanism of type 304 stainless steel under a droplet of chloride solutions. *Corrosion Science*. 2007. № 49. P. 1394–1407.

221. Leckie H. P., Uhlig H. H. Environmental factors affecting the critical potential for pitting in 18-8 stainless steel. *J. Electrochem. Soc.* 1966. № 113. P. 1262–1267.

222. Abd El Meguid E. A., Mahmoud N. A., Abd El Rehim S. S. The effect of some sulphur compounds on the pitting corrosion of type 304 stainless steel. *Mater. Chem. Phys.* 2000. N° 63. P. 67–74.

223. Abd El Meguid E. A., Abd El Latif A.A. Critical pitting temperature for type 254 SMO stainless steel in chloride solutions. *Corrosion Science.* 2007. N° 49. P. 263–275.

224. Newman R. C. 2001 W. R. Whitney award lecture: understanding the corrosion of stainless steel. *Corrosion.* 2001. N° 57. P. 1030–1041.

225. Pistorius P. C., Burstein G. T. Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate. *Corrosion Science.* 1992. N° 33. P. 1885–1897.

226. Frankel G. S., Stockert L., Hunkeler F., Boehni H. Metastable pitting of stainless steel. *Corrosion.* 1987. N° 43. P. 429–436.

227. Pistorius P. C., Burstein G. T. Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel. *Corrosion Science.* 1994. N° 36. P. 525–538.

228. Hashimoto M. A., Miyajima S., Murata T. Stochastic analysis of potential fluctuations during passive film breakdown and repair on iron. *Corrosion Science.* 1992. N° 33. P. 885–904.

229. Hashimoto M., Miyajima S., Murata T. An experimental study of potential fluctuation during passive film breakdown and repair on iron. *Corrosion Science.* 1992. N° 33. P. 905–915.

230. Hashimoto M., Miyajima S., Murata T. A spectrum analysis of potential fluctuation during passive film breakdown and repair on iron. *Corrosion Science.* 1992. N° 33. P. 917–925.

231. Annergren I., Thierry D., Zou F. Localized electrochemical impedance spectroscopy for studying pitting corrosion on stainless steels. *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144, No 4. P. 1208–1215.

232. Zuo Y., Fu S. The effect of potential on metastable pitting of amorphous Ni alloy. *Corrosion Science.* 1997. Vol. 39, No 3. P. 465–471.

233. Wenger F., Cheriet S., Talhi B., Galland J. Electrochemical impedance of pits. Influence of the pit morphology. *Corrosion Science.* 1997. Vol. 39, No 7. P. 1239–252.

234. Burstein G. T., Pistorius P. C., Mattin S. P. The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel. *Corrosion Science.* 1993. N° 35. P. 57–62.

235. Comper C., Jaffre P., Festy D. Aging of type 316 L stainless steel in seawater – relationship between open – circuit potential exposure time and pitting potential. *Corrosion* (USA). 1996. Vol. 52, No 7. P. 496–501.

236. Laycock N. J., Moayed M. H., Newman R. C. Metastable pitting and the critical pitting temperature. *J. Electrochem. Soc.* 1998. № 148. P. 2622–2628.

237. Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of metals. TX: NACE, Houston. 1986. P. 39–69.

238. Uhlig H. H. Adsorbed and reaction–product films on metals. *J. Electrochem. Soc.* 1950. № 97. P. 215–220.

239. Bohni H., Uhlig H. H. Environmental factors affecting the critical pitting of aluminum. *J. Electrochem. Soc.* 1969. № 116. P. 906–910.

240. Leckie H. P., Uhlig H. H. Environmental factors affecting the critical potential for pitting in 18 – 8 stainless steel. *J. Electrochem. Soc.* 1966. № 113. P. 1262–1267.

241. Kolotyркин Ya. M. Effect of anions on the dissolution kinetics of metals. *J. Electrochem. Soc.* 1961. № 108. P. 209–216.

242. Hoar T. P., Jacob W.R. Breakdown of passivity of stainless steel by halide ions. *Nature*. 1967. № 216. P. 1299–1301.

243. Matsuda S., Uhlig H. H. Effect of pH, sulfates and chlorides on behaviour of sodium chromate and nitrite as passivators for steel. *J. Electrochem. Soc.* 1964. Vol. 111, No 2. P. 156–161.

244. Refaey S. A. M., Taha F., El-Malar Abd. Corrosion and inhibition of stainless steel pitting corrosion in alkaline medium and the effect of chloride ions. *Applied Surface Science*. 2005. № 242. P. 114–120.

245. Park J. J., Pyun S. I., Lee W. J., Kim H. P. Effect of bicarbonate ion additives on pitting corrosion of type 316L stainless steel in aqueous 0,5 M sodium chloride solution. *Corrosion*. 1999. Vol. 55, No 4. P. 380–387.

246. Ernst P., Newman R. C. Pit growth studies in stainless steel foils. II. Effect of temperature, chloride concentration and sulphate addition. *Corrosion Science*. 2002. № 44. P. 943–954.

247. Moayed M. H., Newman R. C. Deterioration in critical pitting temperature of 904L stainless steel by addition of sulphate ions. *Corrosion Science*. 2006. № 48. P. 3513–3530.

248. 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.

249. Turnbull A., Zhou S. Pit to crack transition in stress corrosion cracking of a steam turbine disc steel. *Corrosion Science*. 2004. № 46. P. 1239–1264.

250. Hiroyuki M. SKFM observation of SCC on SUS304 stainless steel. *Corrosion Science*. 2007. № 49. P. 120–129.

251. Haruna T., Shibata T., Toyota R. Initiation and propagation of stress corrosion cracks for type 304 stainless steel in chloride solution containing thiosulfate. *Corrosion Science*. 1997. Vol. 39, No 10. P. 1935–1947.

252. Acuna N., Gonzalez-Sanchez J., Kú-Basulto G., Dominguez L. Analysis of the stress intensity factor around corrosion pits developed on structures subjected to mixed loading. *Scrip. Mater*. 2006. № 55. P. 363–366.

253. Liu X. L., Zhang W. F., Jiang T., Tao C. H. Fracture analysis on the 4th compressor disc of some engine. *Eng. Fail. Anal.* 2007. Vol. 14, No 8. P. 1427–1434.

254. Fajdiga G., Glodez S., Kramar J. Pitting formation due to surface and subsurface initiated fatigue crack growth in contacting mechanical elements. *Wear*. 2007. Vol. 262, No 9. P. 1217–1224.

255. Peguet L. Malki B., Baroux B. Influence of cold working on the pitting corrosion resistance of stainless steels. *Corrosion Science*. 2007. № 49. P. 1933–1948.

256. Guochend Lu, Haidong Cheng, Chunchun Xu, Zonghu He. Effect of strain and chloride concentration on pitting susceptibility for type 304 austenitic stainless steel. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2008. Vol. 16, No 2. P. 314–319.

257. Ажажа В. М., Десненко В. А., Ожигов Л. С., Ажажа Ж. С., Свечкарев И. В., Федорченко А. В. Применение магнитных методов для исследования эволюции структуры в аустенитных нержавеющей сталях после длительной эксплуатации энергоблоков на АЭС. Вопросы атомной науки и техники. Сер. : Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (94). 2009. № 4 (2). С. 241–246.

258. Энтин С. Д. Изучение влияния пластической деформации на фазовые превращения в аустенитных сталях по парамагнитным свойствам. Физико-химические исследования металлов. Книга 59. / ред. Н. И. Еремин. ЦНИИТМАШ, Москва : Машгиз, 1953. С. 16–28.

259. Сиголаев С. Я. Термопарамагнитный анализ фазовых превращений в аустенитных сталях. Физико-химические исследования

металлов. Книга 59. / ред. Н. И. Еремин. ЦНИИТМАШ, Москва : Машгиз, 1953. С. 5–15.

260. Энтин С. Д., Сиголаев С. Я. Некоторые вопросы применения термомагнитного анализа к исследованию фазового состава аустенитных сталей. Научное совещание, проходившее в Свердловске в октябре 1956. Труды ИФМ АН СССР. Свердловск. 1959. Вып. 21. 273 с.

261. Ригмант М. Б., Ничипурук А. П., Корх М. К., Миховски М. Магнитный контроль фазового состава трехфазных хромоникелевых сталей. Дни на безразрушительния контрол 2012: сб. доклады. (България, юни 2012.). България: Научни известия на НТСМ, год. XX, бр.1 (133), 2012. С. 31–37.

262. Чечерников В. И. Магнитные измерения. Москва : Московский университет, 1969. 387 с.

263. Ригмант М. Б., Ничипурук А. П., Корх М. К. Возможность отдельного измерения количества феррита и мартенсита деформации в трехфазных сталях аустенитного класса магнитным методом. *Дефектоскопия*. 2012. № 9. С. 10–23.

264. Ригмант М. Б., Корх М. К., Давыдов Д. И., Шишкин Д. А., Корх Ю. В., Ничипурук А. П., Казанцева Н. В. Методы выявления мартенсита деформации в аустенитно-ферритных сталях. *Дефектоскопия*. 2015. № 11. С. 28–42.

265. Ригмант М. Б., Ничипурук А. П., Худяков Б. А., Пономарев В. С., Терещенко Н. А., Корх М. К. Приборы для магнитного фазового анализа изделий из аустенитных коррозионностойких сталей. *Дефектоскопия*. 2005. Т. 41, № 11. С. 3–14.

266. Корх М. К. Магнитный контроль фазового состава коррозионностойких сталей аустенитно-ферритного класса : дис. кандидата техн. наук: 05.11.13. Екатеринбург, 2017. 146 с.

267. Журавлёв Л. Г., Филатов В. И. Физические методы исследования металлов и сплавов. Челябинск : Изд-во ЮУрГУ, 2004. 157 с.

268. Дурягіна З. А., Голяка Р. Л., Борисюк А. К. Автоматизований широкодіапазонний магнетометр для магнетного фазового аналізу стопів: розробка та застосування. *Успіхи фізики металів*. 2013. Т. 14, № 1. С. 33–67.

269. Barbucci A., Dellucchi M., Sacco M., Cerisola G. Electrochemical and corrosion behaviour of cold rolled AISI 301 in 1 M H₂SO₄. *Journal of alloys and compounds*. 2001. Vol. 317–318. P. 607–611.

270. Torkar M. Corrosion of AISI 316 Ti in 50% KOH due to deformation induced martensite. *Engineering failure analysis*. 2006. Vol. 13. P. 624–628.

271. Peguet B., Malki B., Baroux S. Effect of austenite stability on the pitting corrosion resistance of cold worked stainless steels. *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51. P. 493–498.

272. Abreu H. F., Carvalho S., Lima P., Santos R., Freire V. N., Oliveira P., Tavares S. Deformation induced martensite in an AISI 301LN stainless steel: characterization and influence on pitting corrosion resistance. *Materials Research*. 2007. Vol. 10. P. 359–366.

273. Алькозин П. А., Герасимов В. В. Коррозия конструкционных материалов ядерных и тепловых энергетических установок. Москва : Высшая школа. 1963. 374 с.

274. Рябченков А. В., Никифорова В. М., Решеткина Н. А. Влияние коррозионных сред на прочность стали. Москва : Машгиз, 1955. С. 58–79.

275. Gomes de Abreu H.F., Carvalho Sh. S. Deformation induced martensite in an AISI 301LN stainless steel: characterization and influence on pitting corrosion resistance. *Materials Reseach*. 2007. Vol. 10, No 4. P. 359–366.

276. Elayaperumal K., De P. K., Balachandra J. Passivity of type 304 stainless steel – Effect of Plastic Deformation. *Corrosion nace*. 1972. Vol. 28. No 7. P. 269–273.

277. Khatak H. S., Muraleedharan P., Gnanamoorthy J. V., Rodriguez P., Padmanabhan K. A. Evaluation of stress corrosion resistance of cold rolled AISI type 316 stainless using constant load and slow strain rate tests. *J. Nuclear Mater*. 1989. Vol. 168. No 1–2. P. 157–161.

278. Яровчук А. В., Доронина Т. А., Тиванова О. В. Влияние мартенсита деформации на стойкость к питтинговой коррозии нержавеющей стали 12Х18Н10Т. *Ползуновский альманах*. 2007. № 1–2. С. 190–96.

279. Яровчук А. В., Максимкин О. П., Цай К. В., Рубан С. В. Питтинговая коррозия холоднодеформированной нержавеющей стали 12Х18Н10Т. *Вестник НЯЦ РК*. 2014. № 1. С. 38–44.

280. Hamdy A. S., El-Shenawy E., El-Bitar T. The corrosion behavior of niobium bearing cold deformed austenitic stainless steels in 3,5% NaCl solution. *Materials Letters*. 2007. Vol. 61. P. 2827–2832.

281. Biehler J., Hoche H., Oechsner M. Nitriding behavior and corrosion properties of AISI 304L and 316L austenitic stainless steel with deformation-induced martensite. *Surface & Coatings Technology*. 2017. Vol. 324. P. 121–128.

282. Gomes de Abreu H.F., Carvalho Sh. S. Deformation induced martensite in an AISI 301LN stainless steel: characterization and influence on pitting corrosion resistance. *Materials Reseach*. 2007. Vol. 10. No 4. P. 359–366.

283. Rondelli G., Mazza B., Pastore T., Vicentini B. Study on the intergranular corrosion of cold worked austenitic stainless steels. Electrochemical methods in corrosion research-edited by M. *Materials Science*. 1986. Vol. 8. P. 593–604.

284. Butler E. P., Burke M. G. Chromium depletion and martensite formation at grain boundaries in sensitized austenitic stainless steel. *Acta metall*. 1986. Vol. 34. No 3. P. 557–570.

285. Barbucci A., Dellucchi M., Sacco M., Cerisola G. Electrochemical and corrosion behaviour of cold rolled AISI 301 in 1M H₂SO₄. *Journal of alloys and compounds*. 2001. Vol. 317–318. P. 607–611.

286. Leoshchnko S. D., Subbotin S. A., Oleiinyk A. O., Narivs'kiy O. E. Implementation the indicator system in modeling of complex technical systems. *Radio Elecrnics, Computer Science. Control*. 2021. 1, № 1. P. 117–126.

287. Корнієнко О. Б., Субботін С. О., Наривський О. Е. Нейромережеве моделювання критичних температур пітингування сталей. *Реєстрація, зберігання і обробка даних*. 2019. Т. 21, № 1. С. 57–67.

288. Hecker S. S., Stout M. G., Staudhammer K. P., Smith J. L. Effects of state and strain rate on deformation induced transformation in 304 stainless steel. *Metallurgical Transactions*. 1982. № 13A. P. 619–626.

289. Rudnik S. Discontinuities in hot-rolled steel caused by non-metallic inclusions. *Journal of the Iron and Steel Institute*. 1966. № 204. P. 374–376.

290. Rozvsky E., Hahn Jr. W. C., Avitzur B. Corrosion and degradation of implant materials. *Metallurgical Transactions*. 1973. № 4. P. 927–930.

291. Vignal V., Oltra R., Josse C. Local analysis of the mechanical behaviour of inclusions-containing stainless steels under straining conditions. *Scripta Materialia*. 2003. № 49. P. 779–784.

292. Kamachi Mudali U., Shankar P., Ningshen S., Dayal R. K., Khatak H. S., Raj Baldev. On the pitting corrosion resistance of nitrogen

alloyed cold worked austenitic stainless steels. *Corrosion Science*. 2002. № 44. P. 2183–2198.

293. Гутман Э. М., Будинова Е. В., Лунин Б. Ю. Влияние деформации стали 12Х18Н10Т на процесс питтингообразования. *Заводская лаборатория*. 1974. № 32. С. 731–733.

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

295. Хома М. С. Вплив поверхневого пластичного деформування на електрохімічні характеристики і опір корозійно-втомному руйнуванню нержавіючих сталей. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 1994. № 1. С. 125–127.

296. Zhang Z. X., Zin G., Xu Z. Effects of light pre-deformation on pitting corrosion resistance of copper-bearing ferrite antibacterial stainless steel. *Journal of Materials processing technology*. 2008. № 205. P. 419–479.

297. Беліков С. Б., Нарівський О. Е., Олександров О. Г. Технологія виробництва сепаратора для відокремлення рециркулювального воденьвмісного газу від продукту гідроочистки. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2009. № 2. С. 60–64.

298. Freedman D. A. *Statistical Models: theory and practice*. Cambridge University Press, 2005. 458 p.

299. Haykin S. O. *Neural Network and learning Machins*-London : Pearson, 2008. 936 p.

300. Nocedal J. and Wright S. *Numerical Optimization*. New York : Springer-Verlag, 2006. 664 p.

301. Поверхневі, підземні та зворотні води: МВВ № 081/12-0178-05 «Методика виконання вимірювань масової концентрації ніколу фото-колориметричним методом». – К. : М-во охорони навколишнього середовища України, 2005. 10 с.

302. Метрологічне забезпечення КНД 2011.1.4.034–95 «Методика фотометричного визначення загального заліза з ортофенантроліном в поверхневих і стічних водах» [Чинний від 95–07–01]. К. : М-во охорони навколишнього середовища України, 1995. 378 с.

303. Поверхневі, підземні та зворотні води: МВВ № 081/12-0114-03 «Методика виконання вимірювань масової концентрації хрому загального, хрому (IV) та хрому (III) екстракційно-фотоколориметричним методом з дифенілкарбазидом». К. : М-во охорони навколишнього середовища України, 2003. 12 с.

304. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов / И. К. Маршаков, А. В. Введенский, В. Ю. Кондрашин, Г. А. Боков. Воронеж : Изд-во Воронежск. Универс, 1988. 205 с.

305. Улиг Г. Коррозия металлов. М. : Металлургия, 1968. 306 с.

306. Герасимов В. В. Коррозия сталей в нейтральных водных средах. М.: Металлургия, 1981. 192 с.

307. Narivskiy A. E. Determination of pitting resistance AISI 304 became in chloride- containing enviroments, which are in work heat exchangers. *Physicochemical mechanics of materials*. Special. Issue. 2006. № 5. P. 316–320.

308. Spiegelhalter D. The art of Statistics: How to learn from Data. Spiegelhalter D. New York: Basic Books, 2019. 448 p.

309. Bruce P. Practical Statistics for Data Scientists: 50 Essential Colifornia. O'reilly Media, 2017. 318 p.

310. Finch W. H. Exploratory Factor Analysis: 1 st. Edition. California SAGE Pablication. 2019. 144 p.

311. Mishchenko V. G., Snizhnoi G. V., Narivs'kyu O. E. Magneto- metric investigation of corrosion behaviour of AISI 304 steel in chloride containing enviroment. *Metallofizika i noveishie tekhnologii*. 2011. Vol. 33, No 6. P. 769–774.

312. Нарівський О. Е., Беліков С. Б. Закономірності та механізми корозійного розчинення сталі AISI 304 під осадам у модельних оборотних водах. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2013. № 1. С. 27–31.

313. Montgomery D. C., Reck E. A., Vineng G. G. New Jerscy: Jonh Wiley and Sons. 2012. 672 p.

314. ГОСТ 1778-70 Сталь. Металографические методы определения неметаллических включений. Из-во стандартов, 1970. 24 с.

315. Eklund G. S. Initiation of pitting at sulfide inclusions in stainless steel. *J. Electrochem. Soc.* 1974. № 121. P. 467–473.

316. Lang G., Ujvari M., Horanyi G. On the reduction of ClO_4^- ions in the course of metal dissolution in HClO_4 solutions. *Corrosion Science*. 2003. № 45. P. 1–5.

317. Hastuty Sri, Nichikata Atsushi, Tsuru Tooru. Pitting corrosion of type 430 stainless steel under chloride solution droplet. *Corrosion Science*. 2010. № 52. P. 2035–2043.

318. Беккерт М., Клам Х. Способ металлографического травления. Справочник пер. с немецкого Туркиной Н. И., Кануткина Е. Л. М. : Металлургия, 1988. 340 с.

319. Данко П. Е., Попов А. Г. Высшая математика в упражнениях и задачах. М.: Высш. шк., 1986. 415 с.

320. Niffenegger M., Leber H. J., Kalkhof D. Life-time prediction of austenitic stainless steel by applying magnetic NDT – methods. Cont. Proc. 18-th Int Conf. Struct. Mech. React. Technol. China, 2005. P. 898–913.

321. Максимкин О. П., Гусев Н. Н., Осипов И. С. Параметры образования мартенситной α -фазы при деформации нержавеющей сталей, облученных в реакторах АХ ВВР_p-К и БН-350 // Весник НЛЦ РК. 2007. № 3. С. 12–17.

322. Niffenegger M., Grosse M., Kalkhof D., Leber H. J., Vincent A., Pasco L., Morin M.. Material characterization of fatigue specimens made from metastable austenitic stainless steel. *PSI Report*. 2003. № 3. P. 17.

323. Taxares S. A., Fruchart D., Miraglia S. Magnetic study of the reversion of martensite α in a 304 stainless steel. *J. alloys and compound*. 2000. № 307. P. 311–317.

324. Снежной Г. В. Интегральный физический метод идентификации α - фазы в аустенитных хромоникелевых сталях. *Литье и металлургия*, 2009. Т. 52, № 3. С. 241–244.

325. Мирошниченко Ф. Д., Снежной В. Л. Магнитометрические весы с униполярной астатической системой и механико–магнитным зацеплением призмы // *Приборостроение : межведомственный науч.-техн. сб. К. : «Техніка»*, 1966. Вып. 2. С. 127–131.

326. Энтин С. Д., Бариленко А. В. Анализ фазовых превращений по магнитной восприимчивости. *Тр. ЦНИИТМАШ*. 1964. № 41. С. 67–72.

327. Гуляев А. П., Черненко И. В. Влияние деформации при низких температурах на фазовые превращения и свойства аустенитной стали 1Х18Н9Т. *Металловедение и обработка металлов*. 1957. № 5. С. 2–7.

328. Коперсак Н. И. Определение относительной намагниченности α -фазы в нержавеющей сталях. *Автоматическая сварка*. 1959. № 1. С. 43–48.

329. Волчок И. П. Сопротивление разрушению стали и чугуна. М. : Металлургия, 1993. 192 с.

330. Mudali Kamachi U., Dayal R. K., Gnanamoorthy J. V., Rodriguez P. Relationship between pitting and intergranular corrosion of

nitrogen - bearing austenitic stainless steels. *ISIJ Int.* 1996. Vol. 36, No 7. P. 799–806.

331. Нарівський О. Е. Вплив структури нержавної сталі AISI 304 на її пітинготривкість у хлоридовмісному середовищі / Сб. тезисов докл. по матеріалам II-ой Междунар. науч. - мет. конф. 11 – 14 сент. 2006 г. Мариуполь : Приаз. гос. техн. ун-ет, 2006. С. 87.

332. Качанов В. А., Никитина Д. Г. Исследования склонности стали 12X18H10T к точечно-язвенной и щелевой коррозии в нейтральных средах применительно к разборным пластинчатым теплообменникам. Отчет о НИР. Харьков : ПАО «УкрНИИхиммаш», 1985. 77 с.

333. Narivs'kyi O. E., Belikov S. B. Pitting resistance of 06KhN28MDT alloy in chloride-containing media. *Materials Science.* 2008. Vol.44, No 4. P. 573–580.

334. Колотыркин Я. М., Фрейман Л. И., Глазкова С. А., Раскин Г. С. О температурной зависимости потенциала питтингообразования для некоторых нержавеющей сталей. *Защита металлов.* 1974. Т. 10, № 5. С. 508–514.

335. Чигал В., Кашова И., Кубелка Ю. Выяснение роли сульфидов в иницировании питтинговой коррозии сталей типа X18H9T. *Защита металлов.* 1972. Т. 8, № 1. С. 19–24.

336. Wranglen G. Pitting and sulphide inclusions in steel. *Corrosion.* 1974. Vol. 14, No 4. P. 331–349.

337. Реформатская И. И., Фрейман Л. И. Образование сульфидных включений в структуре сталей и их роль в процессах локальной коррозии. *Защита металлов.* 2001. Т. 37, № 5. С. 511–516.

338. Narivs'kiy A. E. Criteria of estimation of pitting resistance of non-rusting steels AISI 304, 08X18H10 which use for the production of type heat exchangers. *Физико-химическая механика материалов.* 2007. Спец. выпуск. № 6. С. 172–177.

339. Narivs'kyi O. E. Influence of heterogeneity of AISI 321 steel on its pitting in chloride – containing media. *Materials Science.* 2007. 43, № 2. P. 256–264.

340. Розенфельд И. Я., Данилов И. Л. Электрохимия питтинговой коррозии. *Защита металлов.* 1966. 2, № 2. С. 134–140.

341. Rehim S. S., Haleem S. M., Wahaab S. M., Shalaby M. Sh. Corrosion behavior of 18-8 austenitic stainless steel in NaOH solutions and the effect of chloride ions. *Surface Technol.* 1983. 13, № 3. P. 261–271.

342. Zuo Y., Fu S. The effect of potential on metastable pitting of amorphous Ni alloy // *Corrosion Science*. 1997. Vol. 39, No 3. P. 465–471.

343. РТМ 26-01-68 Руководящий технический материал. Методы коррозионных испытаний металлических материалов / Основные требования. Оценка результатов. М. : ВНИИхиммаш, 1969. 22 с.

344. Snizhnoi G. Dependence of corrosion resistance of austenitic chromium-nickel steels on the magnetic state of austenite // Published in London, United Kingdom: 2022. P. 41-62. DOI: 10.5772/intechopen.102388.

345. Нарівський О. Е. Швидкість підростання пітингів на сталі AISI 304 в модельних оборотних водах. Университетская наука 2011 : Междунар. науч. конф. – (Мариуполь, 2011). 2011. С. 293–295.

346. ГОСТ 9.912-89 Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии. Издательство стандартов.

347. Narivs'kyi O., Atchibayev R., Kemelzhanova A., Yarmukhamedova G., Snizhnoi G., Subbotin S. and Beisebayeva A. Mathematical modeling of the corrosion behavior of austenitic steels in chloride-containing media during the operation of plate-like heat exchangers. *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2022. Vol. 24, No 4. P. 295-301. DOI: <https://doi.org/10.18321/ectj1473>.

348. Narivskyi O. E., Subbotin S. A., Pulina T. V. and Khoma M. S. Assessment and prediction of the pitting resistance of plate-like heat exchangers made of AISI 304 steel and operating in circulating waters. *Materials Science*. 2022. Vol. 58. P. 41–46. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11003-022-00628-4>.

349. Narivs'kyi A. E. Determination of pitting resistance steel AISI 321 in chloride-containing environments is present in the heat-exchangers. *Physicochemical mechanics of materials*. Special issues, 2006. P. 316–320.

350. Narivs'kyi O. E. Corrosion fracture of platelike heat exchangers. *Materials Science*. 2005. Vol. 41, No 1. P. 122–128.

351. Нарівський О. Е., Беліков С. Б. Характерні особливості селективного розчинення сталі AISI 321 в модельних оборотних водах. *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. 2015. № 1. С. 24–31.

352. Наривский А. Э. Выбор материального исполнения теплообменного оборудования. *Химическая техника*. 2012. № 3. С. 38–40.

353. Наривский А. Э. Выбор материального исполнения теплообменного оборудования. Материалы семинара, «Материалы и технологии применения различных видов покрытий на объектах нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий. Обоснование выбора материалов, обеспечение качества выполняемых работ» (14–17 февр. 2012 г., Москва). М.: НТЦ при Совете главных механиков, 2012. С. 112–121.

354. Нихаенко Ю. Я., Новицкий В. С., Козуб В. С. Определение критериев стойкости нержавеющей стали 12Х18Н10Т против локальной коррозии в щелочных хлорид-сульфатных растворах. *Защита металлов*. 1986. 22, № 5. С. 721–724.

355. Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии [под ред. О. Д. Куриленко]. К. : Наук. думка, 1974. 991 с.

356. Технічні умови та умови постачання «Газоохлоджувачі турбогенератора ТВВ-1000-4УЗ» 123456. ЕЦ ГТ.ТТ 68-67 / Міністерство енергетики та вугільної промисловості України. Державне підприємство Національна атомна енергогенеруюча компанія Енергоатом ВП «Запорізька АЕС»; Енергодар, 2017. 22 с.

357. Технічні умови «Газоохлоджувач ГО-1800/5453-93 турбогенератора ТВВ-1000-494» ТУУ 29.2-3142 4275-11-2018 / Дата введення з 01.10.2018 р. Термін без обмежень. 20 с.

358. Технічні умови та умови постачання «Холодильники масляні для трансформаторів ОРЦ У17000/750 та ТНЦ 125 0000/330» 151-29 ТВ та УП-УЦ / Міністерство енергетики та вугільної промисловості України. Державне підприємство Національна атомна енергогенеруюча компанія «Енергоатом» ВП «Запорізька АЕС», Енергодар, 2020. 24 с.

359. СОУМПП 71.120-217:2009 «Посудини та апарати зварні. Загальні технічні умови» Міністерство промислової політики України. Київ, 2009. 327 с.

360. ГСТУ 3-071-2004 «Апарати кожухотрубчасті теплообмінні та повітряного охолодження» Кріплення труб у трубних решітках. Міністерство промислової політики України Київ, 2004. с. 45.

361. ISO 3690:2000 Welding and allied processes. Determination of hydrogen content in ferritic steel are weld metal.

362. Водород в металлах: в 2-х томах / Под редакцией Г. Альфреда, И. Фенгля. М. : Мир, 1981. Т 2. 430 с.

363. ASTM G 71-81 (2019) Standart guide for conducting and avaluating galvanic corrosion test in electrolytes. 2019.

364. Narivskyy O., Belikov S., Mardarevich R. and others. Encreasing the durability of gas coolere of the TBB-1000-4Y3 turbogenerator. *Phys.-chem. mechanics of materials*. 2020. Spec. issue. 13. P. 326–331.

365. Narivskyy O., Belikov S., Khoma M. and others. Ensuring the reliability of the sealing of heat transfer tubes in the tube grids of heat exchangers. *Phys.-chem. mechanics of materials*. 2020. Spec. issue. 13. P. 321–321.

366. Levitskyy M. O., Kalichak T. N, Zaverbny D. M., Pokhmurskyy V. I. Machine for fatigue testing of flat samples under conditions of soft and hard loading. *Phys.-chem. mechanics of materials*. 1981. Vol. 17, No 6. P. 116–117.

367. Pachurin G. V. Structural damage and fatigue resistance of technically pure copper. Inf. *Journal of Applied and Fundamental Research*. 2014. 2–2. P. 27–27.

368. Khoma, M. C., Narivskyy, O. E., Vynar, V. A., Ratska, N. B., Mardarevych, R. C., Korniy, S. A., Vasyliv, Ch. B., and Chuchman, M. R. Development of New Structural Elements of Gas Coolers in Atomic and Thermal Power Plants with Improved Corrosion-Mechanic Resistance. *Science and Innovation*. 2021. Vol. 17, No 6. P. 50–60.

Нарівський Олексій Едуардович



Доктор технічних наук Нарівський Олексій Едуардович відомий вчений у галузі матеріалознавства, корозії та протикорозійного захисту металоконструкцій спеціальної техніки. Автор концепції обов'язкового оцінювання надійності та довговічності металоконструкцій обладнання спеціального призначення за їх опором локальній корозії в умовах експлуатації. При реалізації своєї концепції, перебуваючи на посадах заступника генерального директора ПрАТ «Азовський машинобудівний завод», а згодом з 2016 року технічного директора ТОВ «Укрспецмаш», зробив вагомий внесок у розвиток теорії пітингової корозії конструкційних матеріалів, що пасивуються, розробив нові методи визначення пітинготривкості теплообмінного обладнання в оборотних низько мінералізованих водах для енергетичної, нафтопереробної, хімічної промисловості тощо. Обґрунтував нову методологію визначення швидкості підростання пітингів на поверхні теплообмінників, розробив новий конструктивний елемент газоохолоджувачів турбогенераторів атомних електростанцій з підвищеним опором корозійно-механічному руйнуванню.

Автор 2х монографій, 1го довідника зі зварювання металів, 145 наукових публікацій, 83 із яких у фахових виданнях України і зарубіжжя, 17 у наукометричній базі даних Scopus, 19 Web of Science.

Член науково-технічної ради Міністерства енергетики України (секція ядерна безпека), Міжвідомчої науково-технічної ради з проблем корозії та протикорозійного захисту металів при Президії НАН України, директор науково-дослідного проєктного центру «Інноваційні технології в машинобудуванні» при Національному університеті «Запорізька політехніка» і професор кафедри «Фізичне матеріалознавство» цього університету.

Хома Мирослав Степанович



Член-кореспондент Національної академії наук (з 2018 р.), професор (з 2013 р.), доктор технічних наук, заступник директора Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка НАН України, відомий вчений у галузі корозії, протикорозійного захисту та корозійно-механічного руйнування металів.

Народився 16 липня 1950 р. у Львові. У 1973 р. закінчив Львівський державний університет ім. Івана Франка за спеціальністю «Основні процеси хімічного виробництва і хімічна кібернетика» та одержав кваліфікацію інженер хімік-технолог. З 1977 р. працює у Фізико-механічному інституті ім. Г. В. Карпенка НАН України. В 1988 р. захистив кандидатську дисертацію, а в 2003 р. докторську за спеціальністю «Хімічний опір матеріалів та захист від корозії».

Наукова діяльність спрямована, в основному, на розвиток теоретичних засад фізико-хімічних процесів корозії у сірководневих середовищах та електрохімічної взаємодії напружених металів з корозійно-агресивними середовищами, а також на розроблення методів та засобів їх протикорозійного захисту. Автор і співавтор понад 300 наукових праць у вітчизняних і зарубіжних виданнях, у тому числі 3 монографій, 1 навчального посібника, 1 довідникового посібника та 23 патентів і авторських свідоцтв. Під його керівництвом підготовлено 5 кандидатів наук та 2 доктора наук.

Рацька Надія Богданівна



Науковий співробітник відділу корозії та протикорозійного захисту Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка НАН України. Автор та співавтор понад 110 наукових праць у вітчизняних і зарубіжних виданнях та 5 патентів України на корисну модель. Стаж наукової діяльності 15 років.

Народилася 26 листопада 1975 р. у Львові. У 1997 р. закінчила державний університет “Львівська політехніка» за спеціальністю «Хімічна технологія неорганічних речовин» та здобула кваліфікацію спеціаліста інженер-технолога.

У 2015 р. захистила дисертацію «Підвищення зносостійкості сплаву системи Nb–Ti термодифузійним оксидуванням» за спеціальністю «05.02.01 – матеріалознавство» та здобула науковий ступінь кандидата технічних наук.

Професійні та наукові інтереси: дослідження і вивчення характеру корозивних пошкоджень металів та сплавів в агресивних середовищах, зокрема, сірководневих, оцінювання трибокорозійних характеристик металів та проникності водню через сталеві мембрани.

Для нотаток

Для нотаток

Для нотаток

Наукове видання

**Олексій Едуардович НАРІВСЬКИЙ,
Мирослав Степанович ХОМА,
Надія Богданівна РАЦЬКА**

**ЛОКАЛЬНА КОРОЗІЯ ТЕПЛОБМІННОГО ОБЛАДНАННЯ
ТА ЇЇ ПРОГНОЗУВАННЯ І ПОПЕРЕДЖЕННЯ**

Монографія

Текст публікується в авторській редакції.

Видавець: ФОП Мокшанов В. В.

Адреса редакції:

Україна, 69035, м. Запоріжжя, пр. Соборний, 158, оф. 223.

моб.: (050) 362-8-007 bookpro.in.ua@gmail.com

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до державного реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції серія ДК № 5288 від 01.02.2017 р

Підписано до друку 30.01.2024.

Формат 60x84/16. Папір офсетний № 1. Гарнітура Серіф.

Друк принтерний. Ум. друк. арк. 14,42. Обл.-вид. арк. 11,15.

Наклад 300 прим. Замовлення № 2826.

Гарнітура PT Serif використовується відповідно до відкритої ліцензії компанії «ParaType Ltd»

Макет віддрукований:

Фізична особа-підприємець В. В. Мокшанов

Україна, 69035, м. Запоріжжя, пр. Соборний, 158, оф. 224.

тел.: (073) 362-8-007, accentmvv@gmail.com

Дата та номер запису в Єдиному державному реєстрі підприємств та організацій України 2 103 000 0000 081508 від 02.12.2014 р.