

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка

С. Б. Беліков, О. Е. Нарівський, М. С. Хома

**ПІТІНГОВА КОРОЗІЯ ТЕПЛООБМІННИКІВ
В ОБОРОТНИХ ВОДАХ ТА ЇЇ ПРОГНОЗУВАННЯ**

Запоріжжя, 2019

*Рекомендовано до друку Вченими радами національного університету
«Запорізька політехніка» (протокол № 11 від 04.07.2019 р.)
та Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка НАН України
(протокол № 6 від 21.06 2019 р.)*

Рецензенти:

Похмурський В. І., д-р техн. наук, професор, Головний науковий співробітник ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України член-кор. НАН України, президент Української асоціації корозіоністів, віцепрезидент Європейської асоціації корозіоністів;

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

Беліков С. Б.

Б 43

Пітингова корозія теплообмінників в оборотних водах та її прогнозування: монографія / Беліков С. Б., Нарівський О. Е., Хома М. С. – Запоріжжя: НУ «Запорізька політехніка», 2019. – 216 с. ISBN 978-617-7520-59-6

У монографії висвітлено сучасні уявлення про пітингову корозію корозійнотривких сталей і сплавів у хлоридовмісних середовищах, які присутні при роботі теплообмінного обладнання різних галузей промисловості. Представлено теоретичні та експериментальні дані українських та зарубіжних учених щодо оцінки та прогнозування корозійної поведінки конструкційних матеріалів у таких середовищах. Розглянуто та проаналізовано широке різноманіття теоретичних уявлень про механізми впливу легувальних елементів, шкідливих домішок та елементів структури сталей і сплавів на їх пітинготривкість. Наведено експериментальні та теоретичні дані про закономірності та механізми пітингування сталі AISI 321 в модельних хлоридовмісних оборотних водах, які найчастіше зустрічаються при експлуатації теплообмінників. Запропоновано методики оцінки та прогнозування пітинготривкості сталі AISI 321 та швидкості підростання пітингів на її поверхні залежно від її хімічного складу в межах стандарту і структурної гетерогенності в модельних оборотних водах. Запропоновано критерій ідентифікації метастабільних і стабільних пітингів, який ґрунтується на особливостях селективного розчинення металів із них. У роботі запропоновано багато ілюстрованого матеріалу та табличних даних. Зокрема, рисунків 49, таблиць 46, бібліографічних посилань 281.

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

The monograph chowed the modern concepts of pittings corosion of corosion-resistant steels and alloys in chloride-containing media, which are present during workind of heat exchange equipment in various industries

A wide variety of theoretical ideas about the mechanisms of influence of doping elements, harmful impurities and elements of the structure of steels and alloys on their pyrotechnics are considered and analyzed. The experimental and theoretical data on the patterns and mechanisms of pitting of AISI 321 steel in model chloride-containing recycled waters, which are most commonly encountered in the operation of heat exchangers, are presented. The methods of estimation and prediction of compressive strength of AISI 321 steel and speed of pitting growth on its surface depending on its chemical composition within the limits of standard and structural heterogeneity in model reversal waters are offered. The criterion of identification of metastable and stable pittings is proposed, which is based on the features of selective dissolution of metals from them. Many of the illustrated material and table data are proposed in the paper. In particular, figures 49, tables 46, bibliographic references 281.

Recommended for scientists and specialists who manufacture and operate heat-exchange equipment, as well as doctoral students, graduate students and students of the corresponding specialties.

УДК 620.293; 620.197:669.15

ЗМІСТ

Передмова	5
Розділ 1. Сучасні уявлення про локальну корозію корозійнотривких сталей і сплавів	11
1.1. Вплив легування на пітінготривкість корозійнотривких сталей і сплавів у хлоридвмісних середовищах	11
1.2. Механізми пітінгової та виразкової корозії конструкційних металів залежно від їх структурної гетерогенності	20
1.3. Вплив параметрів хлоридовмісних середовищ на пітінгову корозію сталей і сплавів	30
1.4. Вплив пластичної деформації сталей на їх тривкість до пітінгової корозії у хлоридовмісних середовищах	36
Розділ 2. Закономірності і механізми пітінгування сталі AISI321 у модельних оборотних водах	40
2.1. Нові підходи до дослідження пітінготривкості сталей у хлоридвмісних середовищах	40
2.2. Мікромеханізми локального корозійного руйнування пластин теплообмінників в оборотних водах	41
2.3. Закономірності селективного розчинення сталі AISI 321 у метастабільних і стабільних пітінгах	51
2.4. Закономірності селективного розчинення основних компонентів сталі AISI 321 у пітінгах	61
2.5. Механізми корозійного руйнування сталі AISI 321 у пітінгах	82
2.6. Оцінювання корозійних втрат ΔCr , ΔNi та ΔFe сталі AISI 321 в пітінгах, застосовуючи нейромережові математичні моделі	98
Розділ 3. Пітінготривкість сталі AISI 321 у модельних оборотних водах	117
3.1. Пітінготривкість сталі AISI321 різних плавок у модельних оборотних водах	117
3.2. Вплив структурної гетерогенності на пітінготривкість сталі AISI 321 у модельних оборотних водах	122
3.3. Вплив хімічного складу сталі AISI 321 на її пітінготривкість у модельних оборотних водах	146

3.4. Синергетичний вплив модельної оборотної води та хімічного складу і структури сталі AISI 321 на її пітінготривкість	151
Розділ 4. Електрохімічні властивості сталей AISI 321 та 12X18H10T у модельних оборотних водах	165
4.1. Методика електрохімічних досліджень сталей AISI 321 і 12X18H10T на пітінготривкість	165
4.2. Схильність сталей AISI 321 і 12X18H10T до пітінгової корозії у модельних оборотних водах за електрохімічними властивостями	167
Розділ 5. Практичне застосування результатів експериментів для прогнозування пітінготривкості сталі AISI 321 у роботі теплообмінного обладнання в оборотних водах	178
Список використаних джерел	185

ПЕРЕДМОВА

Пітінгова корозія є надзвичайно небезпечним видом локальної корозії, оскільки за незначних матеріальних втрат теплообмінне обладнання часто перфорує наскрізь. Це призводить до його виходу із технологічних режимів та псування продукції внаслідок перемішування середовищ. Цьому виду корозії найчастіше підлягають сталі і сплави, що пасивуються. Зазвичай корозійнотривкі сталі і сплави, які легко пасивуються в окиснювальних середовищах, піддаються пітінгуванню в хлоридовмісних середовищах. Оборотної води, що використовують у роботі теплообмінників, містять хлорид-йони, які за певних умов (температура, концентрація хлоридів, рН – середовища тощо) можуть бути ініціаторами пітінгової корозії корозійнотривких сталей і сплавів. В оборотних водах є завислі частинки різних речовин як органічної, так і неорганічної природи, які можуть осаджуватись і затримуватись на поверхні теплообмінних елементів обладнання. Загально відомо, що під таким осадом може збільшуватися вміст хлоридів та суттєво знижуватися рН внаслідок процесу гідролізу солей, що містять катіони розчинених з поверхні теплообмінних елементів металів. Це, в решті решт, призведе до початку їх пітінгування під осадом на їх поверхні. Цей процес розпочнеться незалежно від ступеню легування корозійнотривких сталей і сплавів, але він може відрізнятись лише тривалістю інкубаційного періоду, який залежить від інтенсивності накопичення хлоридів під осадом та зниження рН середовища. Адже процес гідролізу продуктів корозії сталі або сплаву під осадом залежить від швидкості іонізації металів.

Сказане можна узагальнити словами академіка І. Л. Розенфельда, що будь-яка сталь або сплав, які пасивуються, піддаються пітінговій корозії [1]. Отже, якщо на поверхні теплообмінного обладнання з боку оборотної води формується осад, то початок його пітінгування є лише питанням часу, який залежить від марки сталі або сплаву. Наприклад, завод «Павлоградхіммаш» виробив і поставив на «Рубіжанський картонно-тарний комбінат» пластинчастий теплообмінник із хромонікелевої сталі AISI 321 стабілізованої титаном, при цьому впродовж трьох місяців експлуатації його пластини були перфоровані внаслідок пітінгової корозії під осадом органічного характеру з оборотної води. У цих умовах експлуатації аналогічний пластинчастий теплообмінник із хромонікельмолібденової сталі

AISI316Ti піддався корозійному руйнуванню під осадом упродовж дев'яти місяців експлуатації. Цей приклад показує, що додаткове легування корозійнотривкої сталі типу 18-10 молібденом знизило швидкість іонізації металів на її поверхні, що зменшило інтенсивність процесу гідролізу та зниження рН під осадом на поверхні теплообмінних пластин з цієї сталі. На поверхні теплообмінного обладнання може утворюватися накип з оборотної води. Процес накипоутворення залежить від жорсткості оборотної води та інтенсивно розвивається за температури близько 75°С. Між накипом з оборотної води і поверхнею теплообмінних елементів обладнання, утворюється щілина, де протікають згадані процеси накопичення хлоридів та підкислення середовища внаслідок гідролізу продуктів корозії сталі або сплаву. Це призводить до пітингової або виразкової корозії теплообмінників навіть у гарантійні строки їх експлуатації. Узагальнюючи ці дані, можна зазначити, що не можна допускати під час експлуатації теплообмінників утворення на їх теплопередавальних поверхнях з боку оборотної води осаду або накипу, оскільки це призведе до їх корозійного руйнування та знизить ефективність їх роботи через зменшення теплопередачі між середовищами.

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. Зазвичай для визначення пітинготривкості сталей і сплавів застосовують електрохімічний метод, який описаний в ГОСТ 9.912—89. Він пролягає у встановленні граничних потенціалів сталей та сплавів, за яких вони починають пітингувати. З поляризаційних кривих прямого та зворотного ходу визначають потенціали пітингоутворення (E_{pit}) та репасивації (E_{rp}), які знаходять за однакової емпірично підібраної густини анодного струму. Для більш повної характеристики пітингостійкості металів використовують додаткові показники – базиси пітингостійкості. Їх визначають за різницею між потенціалами репасивації або пітингоутворення та потенціалом корозії (E_{cor}) $-\Delta E_{rp}$ та ΔE_{pit} . Пітингостійкість тим вища, чим вищі значення цих базисів. Додаткові показники використовують коли не можна диференціювати за пітингостійкістю зразки з практично однаковими значеннями E_{pit} або коли необхідна повніша характеристика пітингостійкості металів. При цьому величину ΔE_{rp} , вважають більш значимою, ніж ΔE_{pit} .

Однак зазвичай оборотні системи промислових виробництв використовують низько мінералізовану 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 300...600 мг/л [6]. Це обмежує застосування такої методики. До цього ж Академік Я. М. Колотиркін зауважив, що корозійні випробування сталей і сплавів потрібно проводити в хлоридовмісних середовищах з рН і концентрацією хлоридів максимально наближеною до умов експлуатації обладнання [7]. Тому на практиці часто застосовують методи, коли їх пітінготривкість визначають за критичною температурою пітінгування в хлоридовмісних середовищах з рН і концентрацією хлоридів максимально наближеною до умов на виробництві. Разом з тим, дотепер метастабільні та стабільні пітінги для встановлення критичної температури пітінгування ідентифікували за геометричними ознаками (діаметр або об'єм). Але вони мають похибку та не стабільні навіть для різних плавок сталей або сплавів. Запропонований нами критерій ідентифікації метастабільних і стабільних пітінгів 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 пітінгів. Застосування цього критерію для ідентифікації пітінгів суттєво підвищило точність визначення критичних температур пітінгування конструкційних матеріалів у хлоридовмісних середовищах та дало можливість встановити аналітичні залежності для розрахунку швидкості підростання стабільних пітінгів. Розроблені аналітичні залежності ґрунтуються на встановлених нами регресійних залежностях між коефіцієнтами участі включень у пітінгуванні сталі, корозійними втратами ΔCr , ΔFe , ΔNi із стабільних пітінгів залежно від параметрів модельних оборотних вод (рН, концентрація хлоридів) і хімічного складу та структурної гетерогенності сталей. В основному дослідження присвячено сталі AISI 321, оскільки найчастіше використовують у виробництві теплообмінників. Встановлені залежності між критичними температурами пітінгування сталі AISI 321 та її параметрами дають можливість прогнозувати пітінготривкість будь-якої її плавки у разі зміни параметрів оборотних вод у межах рН = 4...8, $C_{\text{Cl}^-} = 350\text{...}600 \text{ мг/л}$. Це дає можливість персоналу, який обслуговує теплообмінне обладнання, не допускати початку

пітінгування сталі у разі раптової зміни рН і концентрації хлоридів в оборотних водах. Адже у разі зниження рН та збільшення концентрації хлоридів в оборотній воді знижується критична температура пітінгування сталі. Отже, щоб запобігти її пітінгуванню необхідно знизити температуру оборотної води до розрахункового значення, збільшуючи швидкість її протікання в порожнинах теплообмінника. Таке рішення проблеми дає можливість запобігати пітінгуванню сталі під час експлуатації теплообмінників в оборотних водах у разі зміни її параметрів, але воно може сприяти зниженню ефективності виробничого процесу, оскільки дещо змінюються режими роботи теплообмінника. Тому організації, які використовують теплообмінне обладнання в технологічних процесах, навіть у разі його пітінгування, пов'язаного зі зміною параметрів оборотної води, не можуть терміново змінювати їх. Разом з тим, щоб не допустити перфорацію теплообмінних елементів від пітінгування 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 від виробництва ми розробили методику розрахунку швидкості підростання стабільних пітінгів на поверхні сталі AISI 321 в модельних оборотних водах, яка ґрунтується на чинниках, згаданих вище.

Оптимальні плавки сталі AISI 321 за їх пітінготривкістю в хлоридовмісних оборотних водах у наших працях запропоновано визначати, застосовуючи встановлені прямолінійні регресійні залежності між критичною температурою їх пітінгування, корозійними втратами ΔCr , ΔFe , ΔNi із пітінгів та їх хімічним складом і структурною гетерогенністю. Водночас, якщо між цими показниками не встановлено лінійних залежностей, запропоновано використовувати побудовані графічні залежності. Вони, разом з прямолінійними регресійними залежностями, дали можливість встановити закономірності і механізми пітінгової корозії сталі AISI 321. На підставі встановлених характерних особливостей селективного розчинення металів із метастабільних і стабільних пітінгів, аналізу сучасних літературних даних та розроблених механізмів пітінгової корозії запропоновано нову концепцію зародження та розвитку пітінгів. Вона ґрунтується на тому, що анодні процеси в метастабільних пітінгах підтримуються лише катодними процесами відновлення кисню в їх околі. У стабільних пітінгах анодні реакції підтримуються катодни-

ми реакціями відновлення кисню в їх околі та водню, безпосередню, на їх поверхні.

Автори висловлюють велику подяку працівникам і керівникам дирекції з якості ПАТ завод «Павлоградхіммаш» С. Е. Бережному, І. В. Висторопській, Л. В. Волоховій, Е. І. Курочкіній, І. Г. Ниш, О. В. Пестеревій, О. А. Пазиній, О. В. Тіхорській, М. І. Ткаченко, Л. Г. Шуміловій за допомогу у проведенні корозійних випробувань великої кількості зразків, голові правління заводу П. В. Іванову за фінансову підтримку досліджень, головному інженеру С. П. Вороніну, головному конструктору В. В. Звегенцеву і головному зварювальнику заводу Е. П. Нарівському за технічні рекомендації в організації досліджень та обговоренні їх результатів, генеральному директору ПрАТ «Азовський машинобудівний завод» І. В. Гершикову і директору ТОВ «Укрспецмаш» С. В. Гершикову за матеріальну і технічну підтримку в організації та впровадженні результатів дослідження у виробництво ємнісної та теплообмінної апаратури для нафто переробної, газотранспортної, енергетичної та металургійної галузей промисловості, д.т.н., проф. Волчку І. П., д.т.н., проф. Міщенко В. Г., д.т.н., проф. Ольшанецькому В. Ю, д.т.н, проф. Слинько Г. І. з Національного університету «Запорізька політехніка» за обговорення і практичні рекомендації щодо результатів дослідження та їх тлумачення з точки зору фізичного матеріалознавства та особисто завідувачу кафедри «Програмні засоби» д.т.н., проф. Суботіну С. О. за допомогу у побудові нелінійних складних нейромережових математичних моделей локальних корозійних процесів та тлумаченні їх застосування на практиці, д.т.н., проф. Технологічного інституту Східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля Архипову О. Г. за конструктивний аналіз результатів наших досліджень та практичні рекомендації; д.т.н., проф. генеральному директору УкрНДІхіммаш Данілову Ю. Б. за критичні зауваження до результатів дослідження, к.х.н. начальнику відділу механічних та корозійних випробувань конструкційних матеріалів УкрНДІхіммаш Качанову В. Я. за допомогу у проведенні електрохімічних випробувань сталей і сплавів та конструктивне обговорення результатів дослідження, д.т.н., проф. КазНУ ім. Аль-Фарабі, член коресп. НАН Казахстану Яр-Мухамедовій Г. Ш. за обговорення результатів дослідження, корисні науково-технічні рекомендації та побажання висвітлені у спільних публікаціях, членам спеціалізованої вченої ра-

ди Д.35.226.02 при Фізико-механічному інституті ім. Г. В. Карпенка НАН України і особисто д.т.н., проф., члену-кореспонденту НАН України Похмурському В. І., д.т.н., проф., член коресп. НАН України І. М. Дмитраку за обговорення результатів дослідження та корисні рекомендації щодо їх тлумачення, узагальнення та подальших досліджень.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ЛОКАЛЬНУ КОРОЗІЮ КОРОЗІЙНОТРИВКИХ СТАЛЕЙ І СПЛАВІВ

1.1. Вплив легування на пітінготривкість корозійнотривких сталей і сплавів у хлоридовмісних середовищах

Пітінгова корозія є надзвичайно небезпечним видом руйнування корозійнотривких сталей та сплавів, адже вона виводить із експлуатації обладнання впродовж нетривалого періоду [1–7]. За певних умов, їй піддаються всі конструкційні матеріали, що пасивуються (рис. 1.1, 1.2).



Рис. 1.1. Пітінгова корозія пластин теплообмінника зі сталі AISI316Ti в оборотній воді



а)



б)



в)



г)

Рис. 1.2. Пітингова та виразкова корозія трубного пучка конденсатора зі сплаву 06ХН28МДТ під осадам, що утворився із 5% розчину кремнієвої кислоти:

- а – корпус конденсатора;
- б – виразкова корозія теплообмінних трубок конденсатора під осадам;
- в – осад на поверхні теплообмінних трубок;
- г – щілина між осадам і поверхнею теплообмінних трубок.

Корозійнотривкі сталі аустенітного класу (КСА) найчастіше застосовують як конструкційний матеріал у виробництві емнісної, теплообмінної апаратури та реакторів на швидких нейтронах. Вони тривкі до загальної корозії внаслідок утворення складних оксидних пасивувальних плівок на поверхні, однак схильні до локального пошкодження. Найчастіше КСА піддаються міжкристалітному корозійному розтріскуванню під напруженням внаслідок сенсibilізації. Цю проблему розв'язують, знижуючи вміст вуглецю. Однак при цьому падає їх міцність. Міцність КСА збільшують, легуючи їх азотом. До

того ж він сприяє росту пітінготривкості КСА у хлоридовмісних середовищах [8].

Масове застосування КСА, легованих азотом (AISI304, AISI304L, AISI321, AISI316, AISI316L, AISI316Ti та ін.), зумовлено їх перевагами перед іншими сталями, які його не містять. Опір КСА, легованих азотом, пітінговій корозії пов'язують зі збільшенням стабільності пасивності оксидної плівки [9].

Механізми, які запропоновано для поліпшення пасивної стабільності плівок внаслідок легування КСА азотом, включають:

утворення йонів амонію [9-11] або нітрат (нітрит) йонів [9-13];

сегрегацію азоту на поверхні за анодного розчинення [13-17];

формування на поверхні зв'язків Cr-N [18];

утворення комплексів аміаку або NO [19] та солей амонію [13, 19, 20].

Вважають [21], що позитивний ефект азоту зумовлений інгібувальним впливом на анодне розчинення сталі. У початкових дослідженнях японські вчені передбачали [9], що азот збільшує тривкість корозійотривких сталей до пітінгової корозії, утворюючи аміак, який підвищує рН на поверхні КСА або нітрат-йони, які стабілізують пасивні плівки. Дослідження [22] виявили присутність нітратів на поверхні КСА в хлоридовмісних розчинах. Висока пітінготривкість у хлоридовмісних середовищах сталей, легованих азотом зумовлена також утворенням NH_4^+ у пітінгах.

Раніше [23-26] повідомляли, що нітрат-йони стабілізують пасивну плівку, попереджаючи адсорбцію хлоридів і, збільшуючи тривкість КСА до пітінгової корозії в хлоридовмісних середовищах. У багатьох працях [27-29] передбачають синергетичний ефект азоту з молібденом, де Мо бере участь у депротонуванні гідрооксидів. Це сприяє збільшенню кисню у внутрішніх шарах пасивних плівок і зростанню активності протонів [30] на поверхні плівок, що сприяє утворенню йонів амонію.

Електрохімічними вимірюваннями та вивченням поверхні металу методами спектроскопії рентгенівських фотоелектронів і Оже-спектроскопії [28] КСА типу 20Cr-20Ni-6Mo, леговану азотом та без нього в розчині 0,1M HCl + 0,4M NaCl при 22 та 65°C. Встановлено, що анодні потенціодинамічні криві, склад та товщина пасивних плівок на поверхні обох сталей при 22°C практично однакові. Проте при 65°C сталь, легована азотом, пасивна, а без нього – піддається інтенсив-

ному пітінгуванню. Межа поділу сталь-оксид на першій сталі збагачена азотом внаслідок його сегрегації, і тим більше, що вищий потенціал та триваліша поляризація.

Аналогічні результати отримано в праці [29], 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 пітінгів внаслідок утворення йонів NH_4^+ , які зменшують підкислення середовища в пітінгах. Найінтенсивніше це протікає за достатнього вмісту в сталі молібдену.

Вважають [29], що синергетичне збільшення пітінготривкості сталей легованих молібденом та азотом зумовлено накопиченням Mo, Ni і Cr на поверхні пітінгу, що знижує швидкість корозії, а утворення NH_4^+ сприяє репасивації пітінгів. Очевидно, що таке накопичення легувальних елементів на поверхні пітінгів зумовлено селективним розчиненням металів на їх поверхні. Крім того, селективне розчинення металів з поверхні пітінгів спостережено на пластинах теплообмінника (див. рис. 1.1), який піддався пітінговій та виразковій корозії в оборотних водах, що містять хлориди [31].

Вважають [32, 33], що особливості селективного розчинення сталей і сплавів пов'язано з термодинамічними властивостями сукупності атомів, що є в їх складі. До того ж у сплавах з високим вмістом елемента з додатнішим електродним потенціалом спостерігають селективне розчинення компонента з від'ємнішим потенціалом. Це сприяє накопиченню першого елемента на поверхні сплаву, що може сприяти його твердофазній дифузії від поверхні в об'єм [34]. Крім того, розчинення твердих розчинів із високим вмістом компонента з від'ємнішим електродним потенціалом супроводжується реорганізацією поверхні внаслідок твердофазної дифузії [35]. Разом з тим, у дослідженнях [32, 36, 37] 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. До того ж 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. Це пов'язують із тамманівськими концентраційними межами [38]. При цьому концентраційні межі тривкості в сплавах пов'язують із впливом природи окисника і кінетики його відновлення.

Сплави Fe-Cr і Fe-Ni, які є основою корозійнотривких сталей і сплавів, в активному стані розчиняються селективно [35, 39, 40]. Водночас вважають, що селективне розчинення сплав Fe-Cr протікає на початковій

стадії. При цьому, за даними праці [41] менш термодинамічно тривкі компоненти сплаву (наприклад Mn), ніж Fe, розчиняються селективно і пришвидшують його розчинення. Водночас Mo, Ni та Cu, які термодинамічніші, ніж Fe, накопичуються на поверхні сплаву та уповільнюють розчинення Fe. Слід відзначити, що йонізація хімічного елемента з від'ємнішим електродним потенціалом на поверхні сплаву сприяє зародженню нерівноважних вакансій, які дифундують у його об'єм, де коагулюють і утворюють пори.

Дефекти структури аустеніту, утворені внаслідок твердофазної дифузії, пришвидшують анодне розчинення сталей і сплавів. Циклічна деформація корозійнотривких сталей при навантаженнях рівних границі корозійної втоми призводить до зниження струмів корозії в 1,6...24 рази [42]. Отже, вона сприяє підвищенню корозійної тривкості та опору цих сталей локальним видам корозійних процесів. Це пов'язується з впливом механічних напружень на їх селективне розчинення, яке може змінити структурно-морфологічний стан поверхні металу [43]. На прикладі сталей 20, 20X13 і 08X18H10T показано, що найбільше циклічна деформація активує розчинення заліза, менше хрому і найменше нікелю, внаслідок чого значення коефіцієнтів селективного розчинення хрому (Z_{Cr}) і нікелю (Z_{Ni}) зменшуються [44]. Порівнюючи вплив механічних навантажень на пришвидшення йонізації заліза із різних сплавів видно, що при однаковій їх величині найбільше він проявляється на сталі 20, менше на сталі 20X13 і найменше на сталі 08X18H10T. Даний ефект пов'язують, в основному, із зростанням вмісту хрому, який йонізується повільніше, ніж залізо, і може гальмувати його розчинення [45].

Виявлено [46], що для корозійнотривких сталей в 3% розчині натрію хлориду натрію при напруженнях, рівних границі корозійної втоми, після базового числа циклів спостерігається зменшення густини струму корозії і зростання потенціалу пітінгоутворення. Це супроводжується також зменшенням диференційної ємності і збільшенням активної складової [47]. Такі результати досліджень пов'язують із збагаченням анодних ділянок металу хромом [48].

Підсумовуючи особливості анодного розчинення сплавів на основі Fe-Cr, Fe-Ni можна зробити висновок, що йому притаманний селективний механізм. Такий механізм розчинення металів також виявлено в пітінгах на поверхні пластин теплообмінника, який підлягав пітінгуванню в оборотній хлоридовмісній воді [31]. Дослідження характерних особливостей селективного розчинення металів із пітінгів на поверхні сталей і сплавів дали можливість встановити механізми їх пітінгування в хлоридовмісних середовищах. Зокрема, механізми пітінгування корозійнотривких сталей

AISI304, 08X18H10, AISI321, 12X18H10Ti сплаву 06ХН28МДТ в модельних оборотних водах, які ґрунтуються на характерних особливостях селективного розчинення металів із пітінгів, встановлено в працях [49–57].

У праці [58] підтверджено, що вплив легувальних елементів Cr, Mo, Cu, W і N на електрохімічну поведінку сталі залежить від 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 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.

Вплив N на формування пасивної плівки на поверхні сталі описано в праці [59]. Ця плівка складається із декількох шарів. До того ж до поверхні матричного металу корозійнотривкої сталі прилягає шар оксиду Cr₂O₃, над ним розташовано шар гідроокису Cr, що містить Fe і йони NH₄⁺, який утворюється внаслідок взаємодії легованої азотом сталі із адсорбованою вологою. Водночас є дані [60], що сталь 19,3Cr – 5,2Mn – 5,2Ni – 2,2Mo – 0,24C – 0,69N після відпалу при 700°C схильна до сенсibiliзації через утворення на межах зерен високохромистих нітридів Cr₂N. На межах із нітридами виявлено зону із меншим вмістом Cr. Отже, імовірно зародження пітінгів у хлоридовмісних середовищах в околі включень Cr₂N. Взагалі зі збільшенням у КСА вмісту N зростає вірогідність зародження вогнища щільної корозії, але знижується швидкість її підростання в глибинну [61].

Хром і молібден, що в складі дуплексних корозійнотривких сталей, не тільки сприяють утворенню σ-фази, але й є ініціаторами утворення R, V та інших небажаних для локальної корозії фаз [62]. Їх легування азотом «гальмує» формування шкідливих інтерметалевих фаз (R, V), однак сприяє утворенню нітридів титану [63]. До того ж азот є слабкорозчинним в аустеніті і майже не розчиняється у фериті [64]. Хром [65] і, особливо, марганець [66] збільшують розчинність азоту в корозійнотривких сталях. Автори праці [67] вважають, що хром збільшує розчинність азоту, а отже, їх пітінготривкість. Молібден із хромом і азотом внаслідок синергетичного ефекту, збільшує пітінготривкість цих сталей у хлоридовмісних середовищах. Запобігаючи утворенню інтерметалевих фаз, вміст молібдену в сталях цього класу обмежують до 4% [68].

Деякі автори [69] вважають, що пітінготривкість корозійнотривких сталей у хлоридовмісних середовищах визначається їх хімічним складом і, в основному, залежить від вмісту Cr, Mo і N. При цьому еквівалентний опір пітінгуванню (PREN) визначають за формулами: [70]

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

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

Вважають [66], що за рівнянням (1.1) можна встановити кореляцію між тривкістю сталей до пітінгування в хлоридовмісному середовищі та їх хімічним складом. Однак, деякі дослідження [71] пропонують для визначення пітінготривкості сталей застосовувати формулу (1.2), щоб підкреслити важливість азоту для цього типу корозії. Взагалі показник PREN застосовують для порівняння корозійної тривкості дуплексних корозійнотривких сталей у хлоридовмісних середовищах під час розробки нових їх марок. Однак, поки що небагато досліджень механізмів покращення корозійної тривкості цих сталей легуванням їх хромом, азотом і марганцем. Останні публікації присвячено дослідженню структури і складу пасивних плівок та шару сплаву під плівкою. Адже легувальні елементи в сталі, в тому числі в оксидній плівці на їх поверхні, повинні рівномірно розподілятися, щоб забезпечити високу тривкість до локальної корозії в хлоридовмісних середовищах. Однак, вони розподіляються в фазах нерівномірно. Хром і молібден, здебільше – в складі феритної, а азот – аустенітної фази. Варто відзначити, що показник PREN не враховує структурну гетерогенність сталі або сплаву.

Молібден є високоефективним елементом, що підвищує тривкість сталей до пітінгової і щілинної корозії у хлоридовмісних розчинах [72, 73]. Запропоновано багато моделей, що пояснюють цей позитивний вплив. Вважають [73, 74], що Мо збільшує опір пасивних плівок до «пробою» у хлоридовмісних середовищах, підвищує пасиваційні характеристики [75] і знижує швидкість розчинення металу в пітінгах [76].

Колотиркін Я. М. зі співавторами [77] ретельно проаналізували публікації і результати досліджень механізмів підвищення пітінготривкості корозійнотривких сталей, легованих молібденом. Зокрема, дослідження виявили, що Мо разом із Cr утворюють у пасивній плівці змішані оксиди, корозійнотривкіші за оксиди хрому. Така гіпотеза ґрунтується на тому, що Мо збільшує пітінготривкість хромонікелевих сталей у хлоридовмісних середовищах, тоді як сплави заліза з молібденом, нелеговані Cr і Ni, схильні до пітінгування [78]. Інша точка зору, якої дотримуються деякі вчені, ґрунтується на тому, що поліпшення захисних властивостей пасивних плівок у нейтральних розчинах внаслідок додаткового легування корозійнотривких сталей молібденом зумовлено адсорбцією на них йонів MoO_4^{2-} , що утворюються в результаті окиснювального розчинення Мо із сталі та витісняють з її поверхні хлорид-йони [77]. Підтвердженням цієї теорії вважають [79] зниження протидії пітінговій корозії корозійнотрив-

ких сталей, легованих Мо, за переходу від хлоридних до бромідних розчинів. Адже йони Br краще адсорбуються на поверхні сталей, ніж йони хлору. Таким чином, йони бромиду, що адсорбуються, ускладнюють адсорбцію йонів MoO_4^{2-} . Така гіпотеза узгоджується із загальною теорією про пітінгову корозію [1], яка пов'язує пітінгоутворення з адсорбцією аніонів-активаторів на активних центрах.

Автори праці [80] дотримуються думки, що збільшення пітінготривкості корозійнотривких сталей під час легування їх молібденом не варто пов'язувати лише з інгібувальною дією MoO_4^{2-} , тому що потрібно враховувати спільний вплив Cr і Mo внаслідок формування щільніших пасивних плівок. Дещо іншу гіпотезу про механізм підвищення пітінготривкості сталей, легованих Мо, запропонував Я. М. Колотиркін зі співавторами [77]. Зокрема, пов'язав це із гальмуванням пітінгового розчинення близько до потенціалу репасивації внаслідок утворення адсорбційних або інших блокувальних шарів на поверхні металу в пітінгу. До того ж в аустенітних сталях, легованих молібденом, у бромідовмісних 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.

Раніше згадували, що корозійнотривкі хромонікелеві сталі аустенітного класу легують молібденом у кількості до 4%. Комплексні дослідження впливу легувальних елементів на пітінготривкість корозійнотривких сталей виявили, що зі збільшенням вмісту Мо від 1,3 до 2,8% потенціал $E_{\text{пу}}$ зсувається на 0,2...0,3 В у додатний бік, але суттєвого зменшення глибини вогнищ корозії та їх кількості не зафіксовано [81]. На нашу думку, це зумовлено тим, що ці сталі містять включення MnS, тому що вміст сірки становить до 0,01%. При цьому є дані [82, 83], що 2/3 молібдену, який додають до сталі 03X17H11M3, і не менше 1/2 нікелю витрачають на компенсацію негативного впливу включень MnS на пітінготривкість.

Хромонікельмолібденові сталі, леговані молібденом, мають високу тривкість до пітінгової корозії, але схильні до корозійного розтріскування у хлоридовмісних середовищах [84]. Деякі дослідження присвячено визначенню пітінготривкості і тривкості до корозійного розтріскування хромонікелевих і хромонікельмолібденових сталей, легованих Si [84–86]. За даними [84], сталь 03X17H14M2C3 тривка як до пітінгової корозії, так і до корозійного розтріскування у хлоридо-

вмісному середовищі. Однак, під час легування аустенітних корозійнотривких сталей $\text{Si}\alpha$ -фаза збагачується Si і Cr . Це є причиною міжкристалічної корозії сталей в околі зварних швів зварних з'єднань через випадіння σ -фази, збагаченої Cr і Mo [86]. Крім того, корозійнотривкістали, що містять більше 0,9% Si , схильні до пітінгування в галоїдних розчинах. Температура розчину і високий вміст хлоридів пришвидшують цей процес [85]. Автори праці [87] вважають, що Si підвищує корозійну тривкість сталей у пасивному стані, але ускладнює її перехід до пасивного стану.

Взагалі можна відзначити таку тенденцію:

– останні системні дослідження корозійної тривкості хромонікелевих і хромонікельмолібденових сталей, легуваних Si , виконували у 70-х роках минулого сторіччя;

– зразки досліджували електрохімічними методами в корозивних середовищах із високим вмістом хлоридів, яке в умовах експлуатації, в першу чергу, теплообмінного обладнання відсутнє.

Хромонікелеві або хромонікельмолібденові сталі, легувані Si , за результатами аналізу нормативно-технічної документації не застосовують у виробництві ємнісного і теплообмінного обладнання для нафтогазової та нафтопереробної промисловості.

На нашу думку, варто дослідити вплив Si , сполуки якого додають у сталі як розкисник, на їх пітінготривкість у хлоридовмісних середовищах та корозійну тривкість у високоокиснювальних середовищах. Адже такі середовища часто зустрічаються в роботі теплообмінної апаратури. Саме тому результати таких досліджень нами проведено в працях [5, 88–110].

Сьогодні є достатня кількість досліджень про вплив Mn на корозійну тривкість сталей [111–122]. Вони, в основному, присвячені здатності Mn утворювати сульфід MnS , які є осередками зародження пітінгів на поверхні сталей у хлоридовмісних середовищах.

Напевно, варто дослідити вплив Mn як розкисника сталей на їх корозійну тривкість у хлоридовмісних та високоокиснювальних середовищах. Такі дослідження проведено нами в лабораторіях заводу ПАТ завод «Павлоградхіммаш» і висвітлено в працях [88–110]. Крім того, в цих роботах визначали вплив легувальних елементів на пітінготривкість в оборотних водах корозійнотривких сталей 12X18H10T, 08X18H10, AISI304, AISI321 та сплаву 06XH28MДТ, які найчастіше використовують у виробництві теплообмінної апаратури (рис. 1.1, 1.2).

1.2. Механізми пітінгової та виразкової корозії конструкційних металів залежно від їх структурної гетерогенності

Пітінгова та виразкова корозії є багатофакторним процесом і має стохастичний характер. Це зумовлено тим, що зародження пітінгів та можливість перетворення їх у корозійні виразки безпосередньо пов'язано зі структурною гетерогенністю сталей і сплавів. Структурна гетерогенність конструкційних матеріалів визначається кількістю, розміром і хімічним складом включень, розміром зерна, вторинними фазами та недосконалостями структури. Міжфазні границі найчастіше є місцями зародження пітінгів. Зазвичай цим видам корозійного руйнування піддаються сталі і сплави, що пасивуються.

Згідно з теорією І. Л. Розенфельда [1] для розвитку пітінгової корозії потрібно три умови:

- наявність в електроліті деполяризатора і активатора;
- окиснювально-відновлюваний потенціал системи має бути додатнішим за деякий критичний, тобто за потенціал пітінгоутворення;
- спорідненість металу до кисню в основній частині поверхні має бути більшою, ніж металу до активуючого йона.

Адсорбований кисень насичує не скомпенсовані зв'язки всіх або найактивніших поверхневих атомів металу, знижуючи його хімічну активність. Захисна дія кисню, який адсорбується навіть на окремих ділянках металу, за теорією А. М. Фрункіна, Б. В. Єршлера, Б. М. Кабанова, З. О. Йофа і Я. М. Колотиркіна, можна пов'язати зі суттєвим електрохімічним «гальмуванням» анодного процесу розчинення металу [112]. Для пояснення всіх явищ, що спостерігаються за пасивністю металу та його активації на окремих ділянках поверхні, слід поєднати дві теорії пасивності, які описують плівкову або адсорбційну, а в деяких випадках плівково-адсорбційну пасивність конструкційних матеріалів [1].

Хоча спорідненість пасивного металу до кисню майже по всій поверхні більша, ніж до активувального йона, на ній є окремі ділянки, де кисень слабо пов'язаний із металом [1]. Цими ділянками можуть бути межі зерен, дислокації, включення тощо.

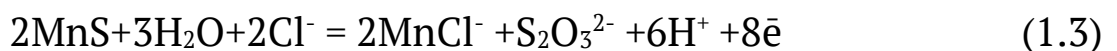
Відомо [7], що схильність корозійнотривких сталей та сплавів до локальних видів корозії визначається не тільки основними легувальними елементами, але й вмістом таких домішок, як S, Mn і C. Доміш-

ки сірки і марганцю утворюють у структурі металу неметалеві включення MnS [123]. Ці включення в корозійнотривких сталях та сплавах виникають, коли добуток концентрацій сірки і марганцю в металі ($\Pi = [S][Mn]$) досягне критичного значення $\Pi_{кр}$, яке відповідає добутку розчинності MnS у сталі [111]. При цьому неметалеві включення MnS відрізняються від інших сульфідів доброю розчинністю у кислотах. На поверхні сталі 304 вони є зародками пітингової корозії [124–132]. Як правило, анодне розчинення сульфідних включень закінчується утворенням агресивних середовищ в їх околі, що сприяє «пробою» пасивної плівки на поверхні корозійнотривкої сталі.

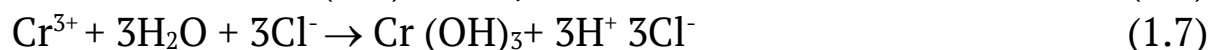
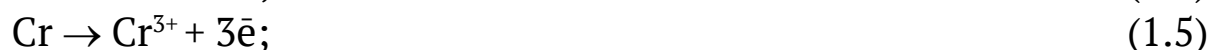
У праці [133] є інформація, що розмір включень та їх хімічний склад має значення, тому що дрібні включення не можуть ініціювати пітингову корозію. Встановлено, що пітинги на поверхні сталі 430 зароджуються в околі включень MnS, що перевищують 2 мкм.

За даними [134] включення MnS розчиняються в середовищах із рН = 3, але Т. Сутер зі співавторами [135] отримали результати, що за таких рН стабільні пітинги не утворюються. Моделювання цього процесу передбачає, що стабільні пітинги на сталі 430 утворюються в хлоридовмісних середовищах з рН = 2.

Вебб Е. Г. [125] вважає, що йони Cl^- каталізують розчинення MnS за реакцією і сприяють пошкодженню пасивних плівок [134, 136]:



Константа тривкості $MnCl^-$ не дуже висока, але під час міграції хлорид-йонів можливий автокаталітичний ефект [137] і внаслідок реакції (1.3) може знизитися рН в околі неметалевих включень MnS, що сприяє руйнуванню пасивної плівки та розчиненню металів (Fe, Cr) внаслідок реакцій (1.4) і (1.5). Деякі з йонів металу можуть гідролізувати за реакціями (1.6) і (1.7). Крім того, реакція (1.7) сприяє зниженню рН середовища:



Решта йонів металів дифундують назовні із пітингів та розсіюються, а деякі з них знижують рН розчину в околі пітингів внаслідок гідролізу (1.7), що сприяє розчиненню металу біля пітингу. Деякі йо-

ни металів за достатньо високого рН розчину можуть утворювати нерозчинні оксиди та гідроксиди і осідати на поверхні. На цих ділянках проявляється також іржа (рис. 1.1, 1.2). Зокрема, встановлено [138], що катодна реакція займає важливе місце в процесі підростання пітінгів у сталі 430. Після пітінгування потенціал корозії E_{corr} швидко зсувається з пасивного до активного стану. Інтенсивна дифузія кисню до поверхні металу та накопичення агресивних продуктів корозії в пітінгах сприяють їх підростанню [139–143]. Продуктами розчинення MnS є агресивні корозивні середовища, які містять сірку [82]. Реєстрація зміни анодного струму під час нанесення подряпин на поверхні зразків із корозійнотривких сталей 304 і 316 при 150 мВ відносно насиченого каломельного електрода та дослідження поверхні методами сканувальної електронної мікроскопії, маспектроскопії, електронної спектроскопії та хімічного аналізу свідчать, що пітінги на сталі 304 містять велику кількість хрому і сірку у вигляді сульфідів та сульфатів. У пітінгах на сталі 316 виявлено продукти корозії з великим вмістом Мо. В околі пітінгів зафіксовано тонкий шар з великою кількістю хлоридів. Очевидно, на сульфідах, які містяться в сталях, найінтенсивніше адсорбуються хлориди [144].

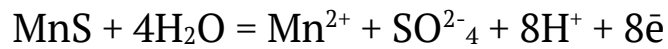
У праці [145] встановлено, що сульфідна фаза ускладнює репасацію анодно-активних мікроділянок поверхні, але практично не впливає на її пасивацію. Колотиркін Я. М. вважає [112], що сірка та марганець, які є в корозійнотривких сталях, не впливають на їх розчинення та пасивацію в окиснювальних середовищах. Крім того, виявлено [113], що перед початком пітінгової корозії сталі AISI304L у розчині 0,3М NaCl на кривих «струм у пасивній області – час» присутні пікоамперні флуктації, які приписують утворенню прекурсор-ініціатора, зумовленого невеликою кількістю сульфідних включень. Таким чином, сульфідні включення збільшують схильність корозійнотривких сталей до активації та знижують здатність до репасації. Але практично не впливають на її пасивацію.

Результати праці [114] свідчать, що суттєве поліпшення пасивації та відповідно корозійної тривкості сталі 03X18H11 зі зменшенням добутку концентрацій сірки та марганцю в металі нижче за критичне значення зумовлено, в основному, стрибкоподібним зниженням граничного струму пасивації (i_{lim}). Протиріччя між даними праць [114] та [145] немає, тому що сталі досліджували у різних розчинах, зокрема, хлоридовмісному [114] та кислому [145]. Взагалі в розчині

сульфатної кислоти включення MnS у сплавах Fe–Cr погіршують здатність їх до пасивації тим сильніше, що більший вміст Cr у сплаві [115]. За впливом на струм i_{lim} , який є більшим внаслідок активувальної дії MnS, Cr в сплавах Fe–Cr принципово відрізняється від Ni у сплавах Fe–Ni–Cr та від Mo у сплавах Fe–Cr–Ni–Mo. Адже Ni та Mo послабляють вплив MnS на струм i_{lim} , як і чистота металу за сульфідами. Нікель та молібден, як відомо, «гальмують» активне розчинення корозійнотривких сталей у неокиснювальних кислотах, у тому числі в таких, які містять H_2S [115]. За даними праці [116] зниження струму 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 сталь 03X18H11 на відміну від сталі 03X17H14M3 можна використовувати в сильноокиснювальних середовищах. Внаслідок цього чисту сталь 03X18H11 можна застосовувати для елементів теплообмінної апаратури, які одночасно контактують з сильноокиснювальними середовищами та хлоридовмісними оборотними водами [116]. Таку рекомендацію цілком обґрунтовано, тому що включення MnS, окрім центрів пітінгоутворення та збільшення струму пасивації в окиснювальних середовищах, є осередком зародження тріщин у хлоридовмісних середовищах на поверхні хромонікелевих сталей [117].

Включення сульфїду марганцю в структурі корозійнотривких сплавів негативно впливають на основні характеристики пітінготривкості - граничні потенціали, бази пи пітінготривкості, кількість пітінгів та швидкість їх підростання [117–120, 82]. Це зумовлено декількома причинами, зокрема, внаслідок дещо вищого коефіцієнта термічного розширення сульфїдів Mn, ніж сталі. Через це під час охолодження металу між включенням та металевою матрицею вірогідне утворення мікрощілин. Захисні властивості пасивувальної плівки над сульфїдними включеннями і межами метал-сульфїд найчастіше гірші, ніж на матриці. Підвищена активність металу безпосередньо в околі неметалевих включень за даними Я. М. Колотиркіна [121] зумовлена різними причинами, в тому числі підвищеною дефектністю крісталічної 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. Полегшення депасивації сталі

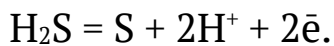
в околі сульфідів та збільшення швидкості розчинення металу в пітінгу пояснюють утворенням мікрощілини між металом і включенням MnS, яка утворюється внаслідок перетікання реакції



та накопиченням у щілині підкисленого розчину H_2S , який утворюється за реакцією



При цьому частина сірководню може окиснюватися до сірки:



Залежно від хімічного складу аустенітної корозійнотривкої сталі зростання швидкості розчинення металу в пітінгу під впливом продуктів розчинення сульфідів Mn може становити 1–2 порядки [122].

Очевидно, внаслідок цього ефекту вірогідність, що концентрація продуктів корозії з активаторами в пітінгу досягне критичного значення, суттєво зростає. При цьому пітінги втрачають півсферичну форму і pojawiaються ознаки щілинної корозії. Це зумовлено локальним підкисленням розчину в щілині через недостатню кількість у ній окисника і характеризується критичним потенціалом E_{crev} , який визначають за критичною концентрацією H^+ іонів у щілині та відповідним значенням рН. Значення E_{crev} за логарифмічним законом знижується зі зростанням глибини щілини [146].

Розенфельд І. Л. також вважає, що пришвидшення реакції йонізації 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 двовалентних сполук заліза, які не володіють захисними властивостями [1].

Обмежене поступлення електроліту до щілини сприяє відносно швидкій зміні рН середовища. При цьому може відбуватися як його підлуження, так і підкиснення. Ларін В. І. та З. О. Йофа виявили [1], що в кислих електролітах (рН = 1...4) підлуження пришвидшує ано-

дну реакцію йонізації заліза. У нейтральних електролітах викликає зворотній ефект, тобто швидкість анодного процесу знижується.

Дослідження авторів [147, 148] встановили, що на поверхні корозійнотривких сталей 12X18H9T та 03X16H14M4 у розчинах із великим вмістом хлоридів пітінги утворюються в околі SiO_2 , але в розчинах із меншим їх вмістом – в околі включень із S, Mn, Ca, Si, Al і O [147]. У нестабілізованих корозійнотривких сталях пітінги виникають в околі включень MnS, але їх ініціаторами можуть бути оксиди [148]. При цьому показано, що Ti_2S не витравлюються з аустенітної матриці. Взагалі тип сульфідних включень у сталях визначається енергією Гіббса (ΔG) на їх утворення. У порядку зменшення абсолютних значень ΔG сульфідів, які потенційно містять сталі, розташовано в ряду: $\text{CaS} > \text{TiS} > \text{MnS} > \text{CrS} > \text{NiS} > \text{FeS}$. Таким чином, нестабілізовані сталі, в першу чергу, містять сульфідів CaS і MnS [149].

Сульфід CaS у структурі корозійнотривких сталей, як правило, відсутній, тому що під час їх плавлення до розплавленого металу не додають Ca. Отже, стабілізовані титаном корозійнотривкі сталі містять сульфідів Ti_2S , які тривкіші до пітінгування у хлоридовмісних середовищах.

Проте нестабілізовані сталі містять оксисульфідів, а отже, схильніші до пітінгування.

Двофазні оксид-сульфідні включення утворюються, коли вміст кисню в сульфіді або сірки в оксиді перевищує їх розчинність. Сульфідна складова оксисульфідів формує оболонку в околі оксидного ядра або розташовується біля оксиду. Однак, очевидно, корозійна небезпека включень обох типів визначається тільки їх сульфідною складовою [150].

Згідно з даними праць [149, 151] сульфідів металів за розчинністю у кислих середовищах можна розташувати у такому ряду: $\text{MnS} > \text{FeS} > \text{NiS}$. Сульфідів Mo і Ti у кислих середовищах взагалі не розчиняються. Варто зазначити, що на поверхні теплообмінного обладнання з боку оборотної води часто накопичується осад, де під час гідролізу продуктів корозії, утворюється кисле середовище [4, 6, 88, 152, 153]. Таким чином, сульфідів Ti_2S , які містять корозійнотривкі сталі та сплави, не розчиняються як у нейтральних, так і кислих хлоридовмісних розчинах. Очевидно, внаслідок цього сталі, які стабілізовано титаном, тривкіші до пітінгування в оборотних водах, ніж нестабілізовані. Варто зауважити, що в хлоридовмісних розчинах

із рН = 4...8 і концентрацією хлоридів від 350 до 600 мг/л критична температура пітінгування (КПТ) сплаву 06ХН28МДТ зростає зі збільшенням у ньому вмісту сульфідів та оксисульфідів Ті від 0,0036 до 0,0091 об.% [5]. Крім того, встановлено [88], що потенціал пітінгоутворення сплаву 06ХН28МДТ у таких розчинах за прямолінійною залежністю зсувається у додатніший бік зі зростанням у ньому вмісту Ti_2S та оксисульфідів Ті. Проте потенціали репасивації і вільної корозії не залежать від вмісту сульфідів та оксисульфідів титану у ньому.

Крім неметалевих сульфідних включень, місцями пітінгоутворення на поверхні корозійнотривких сталей та сплавів у хлоридовмісних середовищах часто є оксиди, нітриди, карбіди, межі зерен тощо [2–4].

У працях [5, 88, 89, 154, 155] досліджували вплив вмісту нітридів Ті в сталі AISI 321 та сплаві 06ХН28МДТ на їх корозійну тривкість у модельних оборотних водах, які містять хлориди. Встановлено [154], що 45,5% круглих та 22,7% гострокутових оксидів у сталі AISI 321 задіяно у пітінгуванні. При цьому коефіцієнти зв'язку пітінгів із нітридами титану на порядок менші, ніж коефіцієнти зв'язку із оксидами. До того ж нітриди, більші за 11,85 мкм, взагалі не беруть участі у пітінгуванні, а їх активність за розміру до 1,98 мкм та від 7,9 до 11,85 мкм утричі менша, ніж від 1,98 до 7,9 мкм. При цьому, враховуючи, що нітриди більші за розмірами, ніж оксиди, стабільні пітінги зароджуються тільки в околі нітридів титану визначеного розміру. Таким чином, встановлено [5, 154, 155], що природа і розміри включень безпосередньо впливають на пітінготривкість сталей і сплавів у модельних оборотних водах.

Природа включень по-різному впливає на електродні потенціали сталі AISI 321 у досліджених хлоридовмісних розчинах. Зокрема, потенціал репасивації сталі AISI 321 зсувається у додатніший бік зі збільшенням у ній вмісту нітридів титану, а потенціали активації та вільної корозії – у від'ємніший з ростом у ній вмісту оксидів. Отже, оксиди та нітриди титану збільшують ΔE -критерії цієї сталі у хлоридовмісних середовищах, однак оксиди також можуть сприяти активації сталі [89]. Слід відзначити, що потенціал пітінгоутворення сплаву 06ХН28МДТ у хлоридовмісному розчині 3% NaCl зсувається у додатний бік зі збільшенням у ньому вмісту сульфідів та оксисульфідів титану [5]. Встановлено [90], що його значення для сталі AISI 304 у 3% NaCl залежить від розміру зерна аустеніту, об'єму включень та не залежить від зміни хімічного складу в межах стандарту і роз-

ташування карбідів і δ -фериту в аустенітній матриці. Водночас потенціали репасивації сталі AISI 321 залежить від кількості та морфології карбідів, а потенціал вільної корозії – від вмісту аустенітотвірних елементів. Варто відзначити, що температура пітінгування сталі AISI 304 у хлоридовмісних розчинах з $\text{pH} = 4 \dots 8$ і концентрацією хлоридів від 350 до 600 мг/л більше залежить від її структурної гетерогенності, ніж від зміни її хімічного складу в межах стандарту [156].

Після відпалу і повільного охолодження разом із піччю сталі типу 19Cr-17Mn-0,2N межами зерен аустеніту випадають карбіди, нітриди, карбонітриди та фаза типу Cr_2Fe . Це сприяє зниженню вмісту Cr межами зерен аустеніту в околі цих включень. Ці ділянки на поверхні сталі є місцями пітінгоутворення під час її випробування в нейтральних та кислих розчинах NaCl (0,05...0,5M). Слід зауважити, що δ -ферит у структурі сталі 19Cr – 17Mn–0,2N практично не впливає на її пітінготривкість [157]. Однак зі зростанням вмісту фериту в структурі двофазної сталі UNS S32550 (тип 26Cr –6Ni–3Mo–1,6 Cu–0,2N) її КТП у хлоридовмісному розчині знижується. До того ж у розчині NaCl пітінги на поверхні сталі утворюються тільки на феритній фазі. При цьому PREN ($\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3 \text{ Mo} + 16\% \text{ N}$) фериту після відпалу при 1020...1100°C більше, ніж аустеніту. PREN фериту знижується зі зростанням температури відпалу внаслідок зменшення в ньому вмісту Cr і Mo зі збільшенням об'ємної частки фериту в сталі [157]. Вважають [158], що нижча пітінготривкість фериту, ніж аустеніту, зумовлена тим, що формула PREN не враховує позитивний вплив підвищеного вмісту Cu в аустеніті та негативний більшого вмісту S у фериті або позитивний синергізму Mo і N в аустеніті.

Встановлено [159], що місцями зародження метастабільних пітінгів на поверхні дуплексних корозійнотривких сталей UNS S31803 та UNS S32750 є межі зерен аустеніту та рідше – аустенітне зерно. При цьому PREN аустеніту ($\text{PREN} = 34,07$) для сталі UNS S31803 менше, ніж фериту ($\text{PREN} = 36,24$). PREN аустеніту ($\text{PREN} = 40,02$) сталі UNS S32750 також дещо менше, ніж феритної фази ($\text{PREN} = 40,98$). Таким чином, саме нижче значення PREN аустенітної фази дуплексних корозійнотривких сталей, ніж PREN фериту, є причиною утворення пітінгів в аустеніті та межами зерен аустеніту. До того ж зерна фериту обмежують підростання пітінгів на їх периферії. Враховуючи топографію пітінгоутворення в дуплексних корозійнотривких сталях у хлоридовмісних середовищах, вважають [157, 158], що їх корозійну

тривкість необхідно визначати за цією характеристикою більш слабкої фази. Отже, щоб краще зрозуміти як оцінювати пітінготривкість дуплексних корозійнотривких сталей за PREN, його варто визначати для обох різних фаз.

Корозійні властивості фериту і аустеніту залежать від їх фактичного хімічного складу. Основні легувальні елементи хром, молібден, нікель і азот нерівномірно розподіляються у фериті та аустеніті: аустеніт збагачено нікелем та азотом, тоді як ферит - хромом і молібденом [160]. Зі зростанням вмісту хрому і молібдену в дуплексній корозійнотривкій сталі збільшується PREN фериту та його фазовий об'єм. Вміст хрому і молібдену в сталі обмежують, тому що це сприяє збільшенню об'єму фериту та утворення інтерметалічних фаз. Азот зменшує тенденцію до випадання σ -фази зі збагаченого хромом фериту та збільшує PREN аустеніту [160–163].

У дуплексних корозійнотривких сталях, окрім фериту і аустеніту, є велика кількість різноманітних небажаних вторинних фаз, які (в тому числі й σ -фаза) знижують їх тривкість до загальної і локальної корозії. Хром і молібден тут є основними хімічними елементами, що сприяють випаданню σ -фази. Часто на потрійних стиках, які складаються із двох зерен аустеніту і одного зерна фериту, формується σ -фаза, яка має тенденцію до зростання в феритну фазу [162]. Зростаюча σ -фаза збагачується Cr і Mo не тільки із фериту, але й із вторинного аустеніту [161]. Найімовірніше, саме в околі σ -фази зароджуються пітінги у хлоридовмісних середовищах. У більшості випадків відповідна термічна обробка дуплексних корозійнотривких сталей запобігає утворенню σ -фази в місцях перетинання двох зерен аустеніту і одного зерна фериту. Гартування в воді пересичує ферит азотом, що сприяє виникненню нітридів хрому [160]. Найчастіше нітриди хрому утворюються в центрі феритного зерна і майже не зустрічаються близько до межі аустеніт-ферит. Таке розташування нітридів хрому мінімізує вірогідність зародження стабільних пітінгів в їх околі. Варто відзначити, що під час повільного охолодження дуплексної корозійнотривкої сталі від 1000°C у феритному зерні можливе зародження вторинного аустеніту у вигляді відманштетових голок [160]. Межі вторинного аустеніту з феритом у цих сталях не є місцями пітінгоутворення.

У праці [161] досліджували вплив σ -фази, нітридів Ti та вторинного аустеніту на корозійну тривкість сталі SAF 2507. Енергодиспер-

сійним аналізом виявлено, що в околі σ -фази вміст Cr і Mo менший, а Ni і Fe більший, ніж в об'ємі первинного аустеніту. Вторинний аустеніт у вигляді голок відманштетової структури менше містить Cr і Mo та більше Ni і Fe, ніж первинний. Автори праці [161] вважають, що евтектоїдний розпад фериту на σ -фазу і вторинний аустеніт суттєво знижує корозійну тривкість дуплексних корозійнотривких сталей у хлоридовмісних середовищах. Нітриди хрому менше впливають на їх корозійну тривкість, ніж σ -фаза з вторинним аустенітом.

Електрохімічні випробування дуплексних корозійнотривких сталей, які не містять σ -фази та нітридів хрому, виявили, що пітінги найчастіше утворюються межами фериту з аустенітом та безносередньо в зерні фериту. В аустенітній фазі вони зароджуються не часто [159]. Навіть нетривале перебування цієї сталі при 850°C сприяє випаданню карбідів Cr_{23}C_6 на межах зерен аустеніту і фериту. Карбіди утворюються та зростають з боку зерен фериту. Зниження КТП дуплексної корозійнотривкої сталі пов'язують із випадінням карбідів [160].

Встановлено [161], що мікроструктура дуплексних корозійнотривких сталей залежить від режимів термічної обробки і суттєво впливає на їх корозійну тривкість у хлоридовмісних середовищах. Автори праці [161] виявили, що пітінги на поверхні сталей $22,5\text{Cr}-7,8\text{Ni}-2,3\text{Mo}-3,5\text{Cu}$ і $0,1-26,6\text{Cr}-7,6\text{Ni}-2,5\text{Mo}-2,9\text{Cu}-0,12\text{N}$ утворюються в околі хромовмісних включень MnS . Водночас межі включень оксидів та нітридів титану з аустенітною або феритною матрицею тут не є місцями пітінгування. Корозійна тривкість, в тому числі пітінготривкість, корозійнотривких сталей, які містять вторинні фази, залежить від їх природи [164]. σ -фаза в сталях SAF 2304, SAF 2205, UN 32760 знижує їх пластичні властивості та не істотно впливає на корозійну тривкість [164]. Проте згідно з результатами праці [165] під час зварювання двох різних корозійнотривких сталей із твердого розчину випадає σ -фаза, збагачена Cr (FeCr). При цьому α -фаза є анодною, а σ -фаза катодною ділянкою, яка пришвидшує катодну реакцію та швидкість корозії взагалі. На корозійну тривкість двофазних корозійнотривких сталей суттєво впливають карбіди. Зокрема, за даними праці [166] корозійнотривкіші сталі з низьким вмістом карбону (0,09% C) та піддані гомогонізувальному відпалу, що сприяє зміні морфології та вмісту фериту.

1.3. Вплив параметрів хлоридовмісних середовищ на пітінгову корозію сталей і сплавів

Вважається, що пітінгова корозія корозійнотривких сталей тісно пов'язана з температурою, рН, концентрацією хлоридів та інших аніонів у розчині [167]. При цьому такі сталі пітінгують лише тоді, коли концентрація хлоридів у розчині досягає критичного значення [168].

Автори праць [169, 170] дотримуються думки, що температура є найважливішим чинником, що впливає на пітінготривкість корозійнотривких сталей і сплавів. Поняття КТП вперше застосували Р. Ж. Бридж і Е. В. Тозер у 1973 році [1]. З цього часу цей параметр широко використовують як критерій тривкості сталей та сплавів до пітінгової корозії [171, 172]. Автори праці [79] запропонували новий спосіб визначення КТП дуплексної корозійнотривкої сталі за допомогою нульового амперметра. КТП є значенням функції, аргументом якої є потенціал пробою $E_{пр}$ пасивної плівки. Цей метод дуже чутливий, тому в 1997 році його введено до стандарту ASTM. Таким чином, параметр КТП корозійнотривких сталей і сплавів часто застосовують для визначення їх пітінготривкості в хлоридовмісних середовищах. Однак для встановлення стабільності «активних» пітінгів на їх поверхні вважають за потрібне знайти критичну температуру репасивації (КТР) пітінгів [171], тому що швидке падіння температури розчину нижче за температуру репасивації сталі або сплаву в конкретному хлоридовмісному середовищі є запорукою запобігання стабільному підростанню «активних» пітінгів у часі.

Спочатку КТР щільної корозії визначали поступово знижуючи температуру за спонтанно вибраного електродного потенціалу [173]. У 2004 році запропоновано циклічну зміну температури для визначення КТР алюмінію у розчині нітратної кислоти [174]. Автори встановили, що за циклічної зміни температури сталі UNS S31803 в 1M NaCl розчині за потенціалу 750 мВ її КТП на 23,1°C перевищує КТР. До того ж вони вважають, що різницю між КТП та КТР можна вживати як важливий критерій для оцінювання здатності корозійнотривких сталей та сплавів до репасивації у хлоридовмісних середовищах. При цьому, що більша різниця між КТП та КТР, то складніша репасивація сталей та 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 [173].

Відомо [175], що схильність корозійнотривких сталей до пітінгової корозії збільшується зі зростанням температури хлоридовмісного розчину. По-перше, збільшується пористість пасивних плівок, що підтверджується зростанням вмісту хлорид-йоніву пасивних плівок за високих температур. По-друге, змінюється хімічний склад та структура пасивних плівок через зміну густини вакансій. Деякі вчені вважають [176], що оксидні плівки на поверхні корозійнотривких сталей змінюються від р-типу при кімнатній температурі до п-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 – п-типу [177]. У праці [178] встановили кореляцію між пітінготривкістю корозійнотривкої сталі в хлоридовмісному середовищі та напівпровідниковими властивостями пасивної плівки на її поверхні. Пітінготривкість залежить від властивостей пасивних плівок [179]. При визначенні характеристик пасивних плівок за потенціалом пітінгування сталі, який залежить від температури, рН, концентрації хлоридів тощо [180] виявлено, що корозійнотривкі сталі, які мають пасивні плівки з тіснішим донорським зв'язком, більше схильні до пітінгування у хлоридовмісних середовищах [178].

У пітінгах або в щілинах на поверхні корозійнотривких сталей або сплавів утворюються агресивні продукти корозії, які внаслідок гідролізу продуктів корозії збагачуються йонами H^+ . Крім того, пітінги накопичують хлориди через дифузію хлор-йонів крізь отвори в плівках над пітінгами. Йони хлору і водню пришвидшують підростання пітінгів та корозійних виразок [181, 182]. Автори праці [182] повідомляють, що темпи підростання пітінгів можна знизити, якщо позбутися продуктів корозії в пітінгах. Це пояснюють зниженням концентрації хлоридів і H^+ у пітінгах і порівнюють з механізмом зменшення концентрації H^+ аміаком, що утворюється за корозії легованих азотом сталей [183].

Дослідження впливу кавітації на корозію заліза, міді, цинку та корозійнотривких сталей показали [184–192], що вона приводить до руйнування пасивної плівки та активування загальної та локальної корозії.

Водночас недостатньо вивчено вплив температури середовищ на склад і структуру пасивних плівок. Автори [193] вважають, що хемосорбція хлорид-йонів на поверхні корозійнотривких сталей і сплавів зростає з підвищенням температури хлоридовмісного розчину. Це є причиною зсуву потенціалу пітінгування до від'ємніших значень і пояснює, чому він знаходиться нижче транспасивної області.

Деякі дослідники відзначають [194], що пітінгова корозія корозійнотривкої сталі залежить не лише від рН середовища та концентрації хлоридів але й від вмісту інших аніонів у розчині. Вони впливають на критичну концентрацію хлоридів у розчині [195].

Концентрація хлоридів у хлоридовмісному розчині комплексно впливає на пітінготривкість корозійнотривких сталей і сплавів. Зокрема, зі зменшенням вмісту хлоридів від 0,1 до 1 М потенціал пітінгування сталі зсувається в додатніший бік від 228 до 390 мВ, а її КТП зростає від 70 до 80°C. Дослідження [174, 196-198] виявили, що при постійній температурі потенціал пітінгування (E_{pit}) є пропорційним до логарифма концентрації хлоридів у розчині:

$$E_{pit} = A + B \lg [C_{Cr}];$$

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

C_{Cr} - концентрація хлорид-йонів.

Варто відзначити, що ΔE -критерій, який визначають за різницею потенціалів пітінгування E_{pit} та вільної корозії E_{cor} , знижується з підвищенням температури розчину та вмісту хлоридів [199]. При цьому зі зростанням температури хлоридовмісного розчину від 70 до 80°C потенціал E_{corr} сплаву 1,5Co–Cr–Fe–1,5Ni–0,5Ti–0,1Mo зсувається у додатніший бік.

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

Встановлено [196], що опірність корозійнотривких сталей і сплавів до пітінгування залежить від вмісту в розчині як хлорид-, так і сульфат-йонів, які мають приблизно однакову рухливість, і тому можуть конкурувати між собою при адсорбції на пасивній поверхні сплаву. Крім того, автори праці [200] встановили, що відносна концентрація катіонів металів в пітінгах знижується зі збільшенням співвідношення SO_4^{2-} до Cl^- . Водночас за таких умов зростають потенціал E_{pit} та КТП сплаву.

Відомо [200–205], що осциляції струму під час електрохімічних випробувань сталей і сплавів на пітінготривкість у хлоридовмісних середовищах зумовлений зародженням, підростанням і репасивацією метастабільних пітінгів на їх поверхні. Автори [200–205] досліджували метастабільні пітінги, щоб зрозуміти механізми локальної корозії корозійнотривких сталей. Між метастабільним і стабільним пітінгуванням сталей і сплавів є тісний зв'язок. Тому, знаючи механізми локальної корозії, можна прогнозувати її на початкових стадіях.

У праці [206] методом локальної спектроскопії електрохімічного імпедансу вивчено пітінгову корозію корозійнотривкої сталі (13% Cr). Зразки досліджували в розчині NaCl та будували мапу розподілу локального електрохімічного імпедансу. Це дало можливість виявити пітінги на початковій стадії. За результатами випробувань також запропоновано стадійний механізм розчинення пітінгів.

Автори праці [207] вважають, що підростання метастабільних пітінгів на поверхні аморфного нікелевого сплаву відбувається в дві стадії, яким відповідає нижча (кришки на метастабільному пітінгу ще немає) та вища (кришка є) швидкості дифузії. Під час руйнування кришки відбувається швидка репасивація пітінгів. Різні стадії їх розвитку досліджували в праці [208]. Запропонували рівняння електрохімічного імпедансу (Z) електродів із відкритими та закритими пітінгами, 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 $0,1\text{N H}_2\text{SO}_4 + 0,6\text{ M NaCl}$ (А) відкриті, а в розчині $-0,5\text{ M NaCl}$ (В) закриті пітінги. Виявлено, що в розчині (А) кількість та розміри пітінгів зростають у часі, а імпеданс знижується, але форма високочастотної частини годографа імпедансу не змінюється. При цьому зміну констант у рівнянні для Z пояснюють зростанням площі поверхні у пітінгах. У розчині (В) кількість та розміри пітінгів у часі

не змінюються, а в області високих частот для різного часу характерні 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 пітінги підростають під дифузійним контролем [200, 202, 209].

Потенціодинамічні вимірювання сталі AISI 316L у морській воді та стохастичний аналіз результатів дали можливість виявити два процеси зародження пітінгів. Швидший процес контролює інтенсивність підростання пітінгів до визначеного потенціалу корозії та має зв'язок із накопиченням Cr у внутрішньому шарі пасивної плівки [210].

Стабільні пітінги на поверхні корозійнотривких сталей і сплавів утворюються, коли температура хлоридовмісного розчину більша, ніж їх КТП. Внаслідок пришвидшення розчинення металу зі збільшенням у хлоридовмісному розчині вмісту хлоридів зростають розміри пітінгів. За даними праці [211] це зумовлено тим, що чим більша концентрація хлоридів у хлоридовмісному розчині, то більш відкриті пітінги, тому що хлорид-йони руйнують залишки оксидної плівки над ними. Мікрофотографії пітінгів, які зроблено на електронному мікроскопі після потенціодинамічної поляризації корозійнотривкого сплаву в розчині 1 М NaCl з додатком 0,5 і 0,75 М Na₂SO₄, виявили, що діаметр пітінгів суттєво зростає з підвищенням у хлоридовмісному розчині концентрації SO₄²⁻. Вважають [211], що SO₄²⁻ – йони «гальмують» адсорбцію хлорид-йонів на поверхні сплаву, а отже, знижують кількість пітінгів. Через це «активні» пітінги підростають у розмірах.

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

– процес активації 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» пітінгову корозію та їх окиснювальними властивостями.

Багато аніонів, наприклад NO₃⁻, мають низьку окиснювальну здатність, але більше «гальмують» пітінгову корозію, ніж аніони, що з високою окиснювальною здатністю SO₄²⁻; ClO₃⁻. Розенфельд І. Л. робить висновок [1], що суть не у здатності цих аніонів заліковувати ді-

лянки оксидної плівки, які зруйновані хлорид-йонами, а в здатності до пріоритетної адсорбції, яка сприяє витісненню хлорид-йонів 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 оксиду хрому. Сульфат-, хромат-, бікарбонат- і фосфат-йони знижують ризики їх пітінгування у хлоридовмісних середовищах. «Гальмування» пітінгування пов'язують із конкурентною адсорбцією цих аніонів із хлорид-йонами [212-217]. Захисна здатність оксидних плівок протидіяти пітінговій корозії знижується зі збільшенням у розчині концентрації хлорид- або бромід-йонів. Крім того, додаток невисокої концентрації хлорид-йонів (0,1 М) і бромід-йонів (0,1) до розчину 0,5 М Na_2CO_3 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-йонів і (0,1 М) бромід-йонів. Конку- рентна адсорбція CO_3^{2-} з Cl^- або Br^- «гальмує» пітінгову корозію [218, 219]. Варто зазначити, що тривкість сталей AISI 304L і AISI 316L до пітінгової корозії зростає зі збільшенням рН розчину. Початок пі- тінгової корозії пов'язують із конкурентною адсорбцією аніонів Cl^- або Br^- на поверхні пасивних плівок і витісненням OH^- і H_2O -диполів за потенціалу E_{pit} [220]. По-друге, ініціаторами початку пітінгування корозійнотривких сталей є галогеніди, що проникають крізь пасивні плівки та під дією сильного електричного поля потрапляють до ос- новного металу [201]. 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 пітінги. Це зумовлено пріори- тетною адсорбцією CO_3^{2-} щодо Br^- на поверхні оксидних плівок ста- лей [219]. 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 [220].

У праці [221] досліджували вплив йонів SO_4^{2-} на морфологію ста- більних пітінгів, які формуються на поверхні сталі AISI 304 під час поляризації в розчині NaCl за кімнатної температури. Встановлено, що залишки оксидної плівки над пітінгами після додавання до хло- ридовмісного розчину сульфат-йонів мають пористу структуру.

Накопичення у пітінгах, що утворюються на поверхні сталі AISI 904L, сульфат-йонів сприяє їх стабілізації і знижує КТП сталі [222].

Однак щодо сплаву $Co_{1,5}-CrFe-Ni_{1,5}-Ti_{0,5}-Mo_{0,1}$, то додаток до хлоридовмісного розчину сульфат-йонів є інгібітором пітингової корозії, ефективність якого можна порівняти з позитивним впливом легування сталі Мо, який збільшує потенціал їх пітингування та КТП.

Визначення КТП корозійнотривких сталей AISI 304, AISI 321, 12X18H10T, 08X18H10 та сплаву 06XH28МДТ [5] за критичним розміром пітинга [223] 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 сплавів утворюються лише тоді, коли температура хлоридовмісного середовища впродовж деякого інкубаційного періоду вища за максимальну, тобто критичну температуру їх репасивації.

1.4. Вплив пластичної деформації сталей на їх тривкість до пітингової корозії у хлоридовмісних середовищах

Пітинги на поверхні корозійнотривкої сталі в конкретних умовах є потенційним вогнищем зародження корозійно-механічних тріщин [145, 224–226], зокрема, корозійно-втомних [227]. Потенціал пітингування характеризує тривкість пасивних плівок до локального пошкодження та впливає на схильність сталей до стрес-корозійного розтріскування. Це підтверджують дослідження авторів [228–230], які показали взаємозв'язок стрес-корозійних та корозійно-втомних тріщин у корозійнотривких сталях з їх пітинготривкістю у хлоридовмісних середовищах.

Пластична деформація визначається утворенням і рухом дислокацій, які виходячи на поверхню сприяє утворенню дефектів на поверхні корозійнотривких сталей аустенітного класу [231]. Вона також викликає перетворення в них аустеніту на мартенсит деформації. Через це виникають напруження, які впливають на пітинготривкість таких сталей. У праці [232] 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 [232], що потенціал пітінгування сталі 304 стрімко зсувається у додатніший бік зі зниженням у розчині вмісту хлоридів та ступеня деформації зразків від 30 до 0%. Виявлено, що кожному напруженому стану зразків із деформацією 0; 10 і 30% відповідає критичне значення концентрації хлоридів 463, 121 і 98 мг/л, відповідно, які викликають зародження та розвиток пітінгів.

Корозійнотривкі сталі аустенітного класу чутливі до мартенситного перетворення внаслідок холодної обробки при кімнатній температурі [233]. До того ж пластична деформація може стати причиною руйнування включень на межах з матрицею [234–237]. 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 пітінгів на поверхні корозійнотривкої сталі зростає зі збільшенням ступеня її деформації [237]. Однак на початковій стадії корозії сталей AISI 304 і AISI 430 в таких розчинах виявлено, що максимальній кількості метастабільних пітінгів відповідає 10%-а деформація зразків. При 20%-ій деформації кількість метастабільних пітінгів на поверхні цих сталей знижується [231].

Така тенденція не відповідає теорії, що мартенсит деформації є основним чинником, який визначає чутливість аустенітних сталей до пітінгової 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 пітінгів зменшується, а стабільні пітінги підростають [231]. Такі висновки узгоджуються з даними праці [238]. Встановлено, що локалізація механохімічної активності в окремих мікроб'ємах металу відбувається зі збільшенням ступеня його деформації. Це пов'язують зі зменшенням кількості пітінгів при $E > 8\%$ і зростанням інтенсивності розчинення металу в пітінгах. Багатофакторність механізмів впливу пластичної деформації сталей на їх пітінготривкість у хлоридовмісних середовищах підтверджено в праці [239]. Адже встановлено, що дробоструменева обробка сприяє зміщенню стаціонарних потенціалів і потенціалів пітінгоутворення сталей у від'ємніший бік. Значення потенціалів репасивації практично не змінюються. Через це спостерігається незначне зменшення

ΔE_{pit} і збільшення $\Delta E_{\text{гр}}$. Обкочування зразків роликками практично не змінює стаціонарний потенціал, потенціал репасивації, густину корозійного струму і дещо збільшує потенціал пітінгоутворення [239]. Слід відзначити, що всі дослідження пітінготривкості корозійнотривких сталей і сплавів залежно від ступеня їх пластичної деформації виконували у хлоридовмісних середовищах із високим вмістом хлоридів. Такі середовища в умовах експлуатації ємнісного і теплообмінного обладнання зустрічаються не часто, тому результати цих досліджень можна застосовувати лише для якісної оцінки процесів пітінгування деформованих сталей і сплавів.

У деяких працях [187] зустрічаються узагальнення про вплив пластичної деформації сталей на їх пітінготривкість, які не можна застосувати ані для практичних цілей, ані для теоретичного тлумачення процесів корозії. Наприклад [187]: «Пластична деформація збільшує кількість дефектів кристалічної ґратки металів, сприяючи збільшенню схильності сталі до утворення пітінгів». Процеси пітінгоутворення сталей, що пасивуються, мають складний стохастичний характер, тому, щоб робити такі узагальнюючі висновки, потрібно, щонайменше вказати конструкційний матеріал, ступень його деформації, умови і методику випробувань та критерії оцінки пітінготривкості. Адже у деяких дослідженнях аустенітних і феритних сталей з різним ступенем деформації навіть виявлено позитивний її вплив на пітінготривкість у хлоридовмісних розчинах. Зокрема, за даними праці [240] попередня деформація феритної антибактеріальної корозійнотривкої сталі на 10...20% збільшує її пітінготривкість 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 [4] вплив деформації зразків на пітінготривкість. Встановили, що на недеформованих зразках, вирізаних із западин теплопередавальних пластин теплообмінника, масовий показник корозії K_1 прямопропорційно зростає від 19 до 27 г/ (м²·год) зі збільшенням коефіцієнта участі неметалевих включень у пітінгуванні сталі K_2 від 0,72 до 0,82. Аналогічні результати одержані 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 виявила, що пластичну деформацію пластин після штампування не варто враховувати, визначаючи критерії пітінготривкості корозійнотривких сталей аустенітного класу 08X18H10, AISI 304, 12X18H10T, AISI 321 і сплаву 06XH28MДТ, тому що цей вплив несуттєвий і може враховуватися емпіричними коефіцієнтами [4].

Слід зауважити, що пластичну деформацію застосовують у технологічних процесах виробництва ємнісної апаратури для релаксації залишкових напружень у біляшовній зоні зварних з'єднань [241]. Зокрема, ВАТ завод «Павлоградхіммаш» для ПАТ«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 [241].

РОЗДІЛ 2

ЗАКОНОМІРНОСТІ І МЕХАНІЗМИ ПІТІНГУВАННЯ СТАЛІ AISI321 У МОДЕЛЬНИХ ОБОРОТНИХ ВОДАХ

2.1. Нові підходи до дослідження пітінготривкості сталей у хлоридовмісних середовищах

У цьому розділі проаналізовано вплив хімічного складу, структурної гетерогенності і показників хлоридовмісних середовищ на пітінготривкість корозійкотривкої сталі AISI321. Встановлено, що, в основному, дослідження присвячені виявленню впливу цих чинників на тривкість сталі до пітінгової корозії не враховують синергетичний ефект їх спільної дії. Цей недолік ускладнює визначення механізмів пітінгової корозії залежно від параметрів середовища і конкретних плавок сталі. До того ж ідентифікація метастабільних і стабільних пітінгів за геометричними ознаками [223] часто сприяє хибним результатам. Водночас на практиці на промислових підприємствах хлоридовмісні оборотні середовища переважно низкомінералізовані, що утруднює застосування електрохімічних методів для ідентифікації метастабільних і стабільних пітінгів. У цьому розділі монографії запропонована методика ідентифікації метастабільних і стабільних пітінгів, на поверхні сталі AISI321 в низкомінералізованих хлоридовмісних середовищах, яка ґрунтується на встановлених особливостях селективного розчинення металів із цих пітінгів. Запропонований критерій ідентифікації метастабільних і стабільних пітінгів на сталях і сплавах позбавлений недоліків попередніх методик [223].

Застосування сучасних методик математичної обробки масиву інформації [242–244] для встановлення кореляції між критерієм пітінготривкості сталі AISI321 та її хімічним складом, показниками структурної гетерогенності і показниками модельних оборотних вод, дало можливість побудувати математичні моделі, застосовуючи невелику кількість плавок цієї сталі.

Однак ці моделі дають лише уявлення про вплив параметрів на процес зародження пітінгів. Разом з тим, у першу чергу, персонал, який обслуговує теплообмінне обладнання, також цікавить швидкість підростання пітінгів у разі їх зародження та розвитку на поверхні теплообмінних елементів з боку хлоридовмісних оборотних вод.

Для відповіді на це питання потрібно мати уявлення про мікромеханізми зародження та розвитку пітінгів у корозійні виразки та закономірності розчинення основних компонентів сталі із пітінгів.

2.2. Мікромеханізми локального корозійного руйнування пластин теплообмінників в оборотних водах

Загальноприйнято, що неметалеві включення відіграють головну роль у зародженні пітінгів на поверхні корозійнотривких сталей і сплавів у хлоридовмісних середовищах [7, 58–66, 70–76, 78–81, 83, 84, 179–181]. Разом з тим, аналіз літературних даних [82, 112–119, 143, 145, 156] переконує, що анодне розчинення сплавів, в основному, протікає селективно, тобто інтенсивність розчинення різних елементів на анодних ділянках не однакова і залежить від багатьох чинників, зокрема від параметрів хлоридовмісного середовища і хімічного складу сталей чи сплавів тощо. Водночас низка праць [172–180] свідчить про те, що на селективне розчинення металів на анодних ділянках впливає деформація сталей і сплавів. Проте, дослідження пітінготривкості пластини пластинчастого теплообмінника показали, що ступінь її деформації, яку вона зазнала після холодного штампування, не суттєво впливає на кількість і швидкість підростання пітінгів [4]. Тому подальші наші досліджені пітінготривкості теплопередавальних елементів теплообмінників проводили у модельних хлоридовмісних оборотних водах, застосовуючи не деформовані зразки. Разом з тим, необхідно було переконатися, що в пітінгах і вогнищах корозії метал також розчиняється селективно. В праці [31] досліджено мікромеханізм корозійного руйнування в пітінгах і корозійних виразках на поверхні теплопередавальної пластини теплообмінника, який зазнав руйнування з боку оборотної хлоридовмісної води. Зокрема, пластинчастий теплообмінник загальною площею 160 м², який використовували для охолодження компресорного мастила водою, корозійно зруйнувався протягом 7000 годин безперервної експлуатації. Тепло передавальні пластини площею 0,6 м² виготовлені зі сталі AISI316Ti (0,032 мас. % C; 16,7 Cr; 10,57 Ni; 2 Mo; 1,52 Mn; 0,41 Si; 0,0103 N; 0,245 Ti; 0,001S; 0,012 P; 68,48 Fe) завтовшки 1 мм. Впродовж експлуатації вони покрилися осадом завтовшки 5 мм. Під час експлуатації теплообмінників в осаді збільшився вміст хлоридів та сульфатів. Крім того, через накопи-

чення в ньому продуктів корозії знизився рН середовища від 8,2 до 4,4 (табл. 2.1). Можна припустити, що на поверхні пластин і у виразках середовище кисліше, ніж у загальному об'ємі осаду, що узгоджується з даними праці [1].

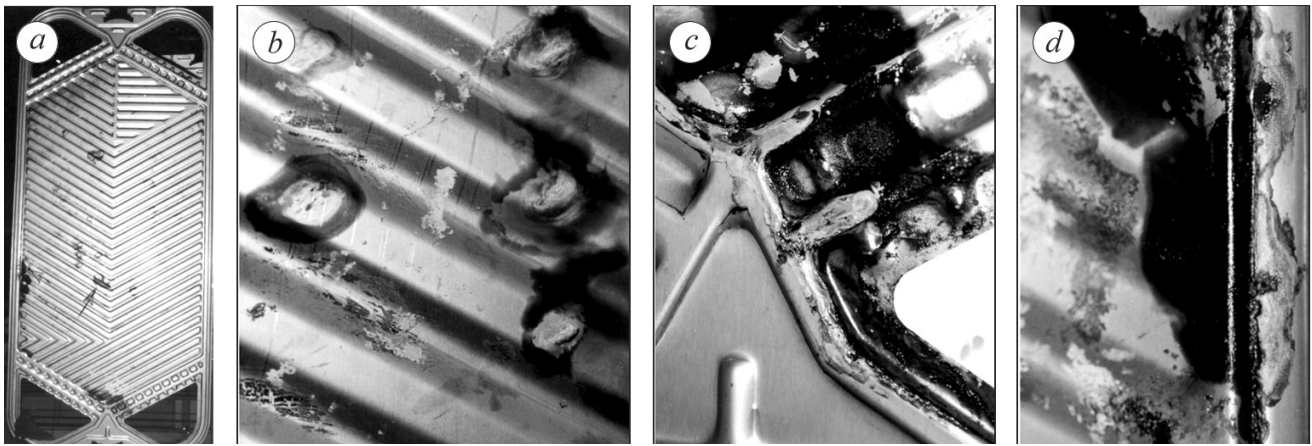
Таблиця 2.1

Характеристика оборотної води та осаду

	на вході	в осаді
Температура, °С	18	18
рН	8,2	4,4
Прозорість, м	0,3	–
Сухий залишок, мг/л	1097	–
Жорсткість, мг. екв/л	9,5	–
Вміст кальцію, мг/л	130,03	295,7
Вміст магнію, мг/л	36,5	80,3
Вміст хлоридів, мг/л	170,2	1130
Вміст сульфатів, мг/л	280...390	2350

Слід додати, що теплообмінник подібної конструкції з пластин зі сталі AISI304L (0,021 мас.% C; 0,30 Si; 1,63 Mn; 0,032 P; 0,001 S; 18,25 Cr; 8,33 Ni; 0,005 N; 0,36 Cu; 0,068N) піддався корозійному руйнуванню протягом 2960 годин безперервної експлуатації в аналогічних умовах. Корозійні пошкодження пластин зі сталей AISI 304 L та AISI 316 Ti мали однаковий характер.

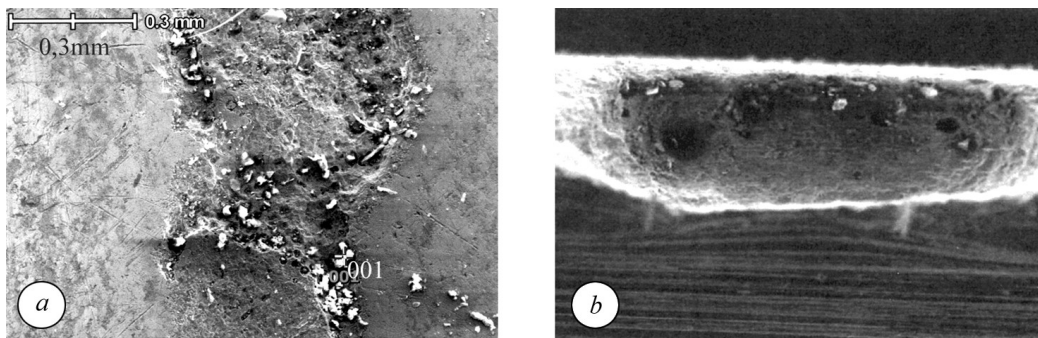
Візуально виявлено, що корозійні виразки розташовані, в основному, на вершинах гофрів, тобто в місцях перетинання суміжних пластин (рис. 2.1 б), біля колекторних вікон (рис. 2.1 в), та на торці пазу під ущільнювальну прокладку (рис. 2.1 г). На вершинах гофрів вони витягнуті і мають довжину до 3 мм та глибину від 0,1 мм до перфорації пластин (рис. 2.2).



а) б) в) г)

Рис. 2.1. Корозійні пошкодження на теплопередавальній пластині теплообмінника:

а – загальний вигляд пластини з пітінгами; б – на вершинах гофрів; в – біля колекторного вікна; г – по торцю паза під ущільнювальну прокладку.



а) б)

Рис. 2.2. Корозійна виразка на поверхні гофри пластини (а) та її вид з торця (б).

У поперечному перетині корозійні виразки мають форму півсфери (рис. 2.2 б). На бічних її поверхнях знаходяться неметалеві включення та витравлені отвори, імовірно, у місцях попереднього розташування неметалевих включень. Крім виразок, на поверхні пластин, зокрема на вершинах гофрів, спостерігали зародки пітінгів (2.1 б, 2.3). Вони виникали біля неметалевих включень визначеної природи (рис. 2.3), що узгоджується з даними праць [4, 85, 121].

За даними енергодисперсійного мікроаналізу неметалеві включення класифікували як оксисульфіди, оксиди та нітриди титану (табл. 2.2). Вони мали розміри від 1 до 6 мкм, тобто найбільші за розміром були сумірні з деякими аустенітними зернами, і розташовувались межами зерен, що додатково збільшувало некогерентність їх кристалічних ґраток.

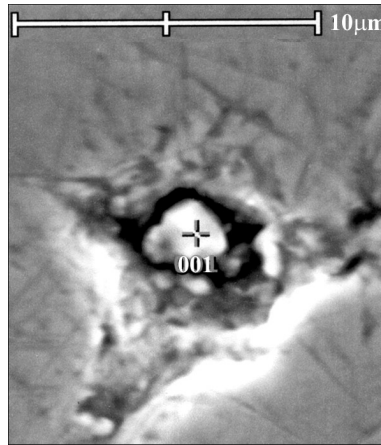


Рис. 2.3. Пітинг біля неметалевого оксидного включення (x5000)

Напруженому стану у таких місцях сприяє суттєва різниця за вмістом сірки, кальцію, марганцю і магнію в аустенітних зернах та на межах зерен з неметалевими включеннями (табл. 2.2). Марганець і кремній погіршують властивості сталі [245]. Особливо Mn, який через сегрегацію на межах зерен та взаємодію з фосфором та сіркою збільшує градієнт хімічного потенціалу. За даними мікроаналізу (енергодисперсійних варіант), на межах зерен з неметалевими включеннями вміст сірки – 0,48%, кальцію – 0,5%, марганцю – 3,5% і магнію – 0,6%, що значно перевищує граничні розчинності цих елементів в аустенітній матриці [246, 247]. Результати енергодисперсійного мікроаналізу продуктів корозії та осаду оборотної води біля неметалевих включень (рис. 2.2) (49,21 мас. % C; 15,82% O; 4,09 Mg; 6,85 Al; 3,85 Si; 12,66% S; 0,44% Cu; 2,08% Ti; 0,89% Cr; 4,48% Fe) свідчать, що вони утворені здебільшого з хімічних елементів, які знаходяться на межах зерен і неметалевих включень (табл. 2.2).

Щоб дослідити перетворення пітингів у корозійні виразки на растровому електронному мікроскопі вивчали бічну поверхню виразки (рис. 2.4). Встановлено, що вона має шерехату поверхню з мікроб'ємами зруйнованого металу, які мають неправильну форму розміром від 10 до 25 мкм, тобто складаються з 2...5 зерен. Мікроаналізом (енергодисперсійний варіант) встановили хімічний склад характерного місця між зруйнованими макрооб'ємами металу (рис. 2.4) (3,86 мас.% C; 1,09% Na; 1,11% Al; 1,29% Si; 0,90% Ca; 7,56% Ti; 14,61% Cr; 56,64% Fe; 7,95% Ni; 1,05% Zn; 4,04% Mo).

Хімічний склад неметалевих включень

	Вміст хімічних елементів, %		
	центр	периферія	межа неметалевого включення і матриці
C	2,34...5,82	2,14...3,69	1,55...3,83
O	5,00...5,93	2,88...4,09	1,51...1,79
Mg	2,45...3,78	0,81...1,89	0,16...0,63
Al	8,31...10,92	2,21...5,73	0,62...1,97
Si	0,39...0,42	0,50...0,92	0,34...0,39
S	0,03...0,33	0,05...0,40	0,41...0,48
Ca	0,47...1,01	0,75...2,54	0,17...0,50
Ti	0,02...1,48	0,06...1,01	0,14...0,21
Cr	12,9...13,70	14,08...15,15	14,55...15,47
Mn	4,79...6,14	3,20...5,38	3,05...3,53
Fe	47,33...52,29	54,23...88,21	61,31...66,08
Ni	6,76...7,66	7,57...9,45	9,85...10,16
Mo	1,10	1,74	1,69

Отже, можна припустити, що поверхня корозійної виразки вкрилась осадом із неметалевих включень складного характеру (Al, Si, Ca, Zn, O) карбідів титану та імовірно молібдену (рис. 2.4). Це узгоджується з даними енергодисперсійного сканування поверхні дна корозійної виразки і непошкоджених корозією місць пластини біля виразки (рис. 2.5). Одержана діаграма свідчить, що поверхня дна виразки селективно розчинилась з такою інтенсивністю: залізо і майже однаково хром та нікель. Отримані результати узгоджуються з даними енергодисперсійного мікроаналізу іржі біля корозійних виразок (див. рис. 2.1) (11,87 мас. % C; 13,020% Cr; 0,72%Si; 0,26% S; 1,43% Ca; 1,65% Cr; 70,26% Fe; 6,79% Ni) та праці [248]. Крім того, практично не розчинилися титан і молібден, а в деяких місцях їх кількість збільшилась, що свідчить про присутність на поверхні виразки карбідів молібдену та титану. Кількість алюмінію, кальцію, силіцію та кисню помітно зросла, що підтверджує дані енергодисперсійного мікроаналізу про наявність оксидних неметалевих включень на поверхні дна виразки. Наявність там (рис. 2.4; 2.5) вивільнених з аусте-

нітної матриці неметалевих включень і карбідів титану пояснюють розчиненням аустенітної матриці насамперед межами зерен та межами зерен з неметалевими включеннями.

Зниження рН до 4,4 та карбіди титану і молібдену на поверхні виразки [7] свідчать про те, що остання мала підкислене середовище внаслідок гідролізу продуктів корозії, що містять залізо, марганець, хром, нікель тощо

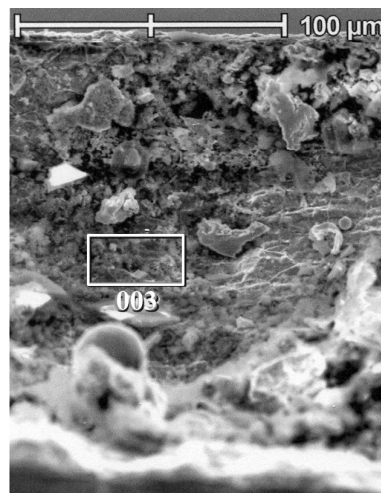
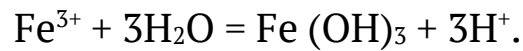


Рис. 2.4. Бічна поверхня корозійної виразки (x450).

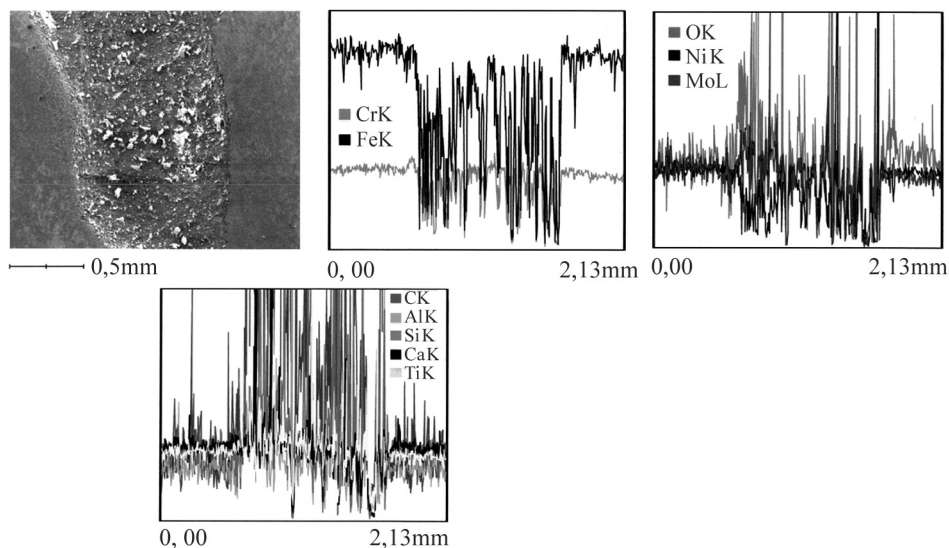


Рис. 2.5. Діаграма енергодисперсійного сканування.

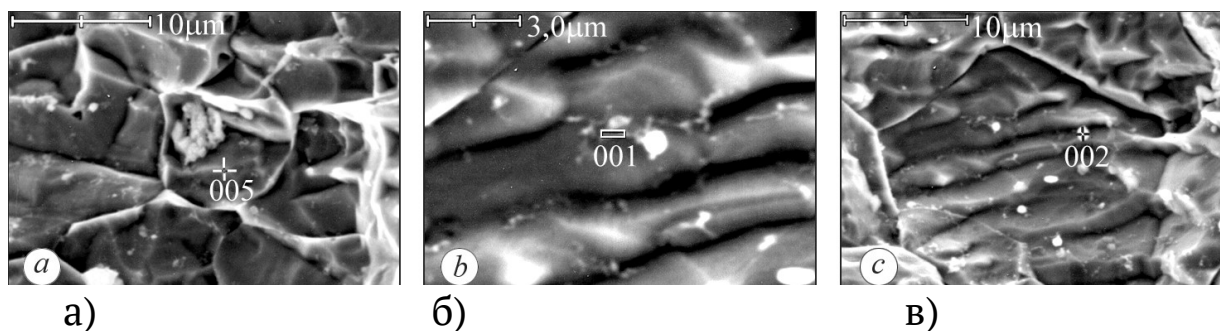


Рис. 2.6. Мікрорельєф поверхні корозійної виразки на теплопередавальній пластині:

- а – міжзеренне руйнування (x4500);
- б – міжзеренна фасетка з гребенями відриву (x 10000);
- в – ділянка поверхні, зруйнована сколом (x 4000).

Бічна поверхні корозійної виразки зруйнувалася за змішаним механізмом, тобто міжзеренним (рис. 2.6 а, б) та сколом (рис. 2.6 в), який притаманний водневому окрихчуванню або корозії під напругою [249], що свідчить про можливість наводнювання сталі при корозії в хлоридвмісних оборотних водах.

Про останнє свідчать продукти корозії на міжзеренних фасетках та вторинні тріщини на поверхні зламу (рис. 2.6 а). Донедавна існувала думка, що дрібні гребені відриву більш розповсюджені на міжзеренних фасетках, обумовлених водневим окрихчуванням, а не корозією під напругою. Зараз існує думка, що за обох механізмів гребені відриву утворюються однаково часто [250, 251].

За великих збільшень (x10000) на міжзеренних фасетках виявили гребені відриву (рис. 2.6 в), які свідчать про міжзеренне руйнування за деякої пластичної деформації. Враховуючи незначну кількість продуктів корозії на них (рис. 2.6 а, б), а також присутність на них гребенів відриву (рис. 2.6 а, в), можна припустити, що міжзеренне руйнування протікало за механізмом водневого окрихчування і корозії під напругою. Крім міжзеренного, на поверхні виразки спостерігали руйнування сколом (рис. 2.6 в), притаманне здебільш ОЦК металам: залізу, молібдену, танталу, хрому тощо [249]. Але, як відомо [249], багато сплавів можуть руйнуватися сколом при корозійній втомі, який, ймовірно, спричинив водень. Останнє можна пояснити дифузією водню межами зерен та межами зерен з неметалевими включеннями. Давно відома можливість оклюзії водню неметалевими включеннями [252], а той, що дифундує у сталь межами зерен, прагне концентруватись на недосконалостях кристалічної ґратки та

в несучільностях біля неметалевих включень [253]. Скол і міжзеренний розвиток тріщин – низькоенерговмісні механізми руйнування, одночасне їх протікання можливе тоді, коли ефективні напруження розчеплення межами зерен і внутрішньозеренного сколу наближені одне до одного. Аналізуючи мікрорельєф (рис. 2.6 в) встановили, що зерно №002 та багато інших фасеток мають сходинки сколу. Об'єднання сходинок вказує напрямок тріщини від місця перетинання вторинних тріщин у верхній частині мікрофотографії вниз, принаймні через межу двох зерен. Праворуч від фронту розповсюдження тріщини спостерігали скупчення продуктів корозії, а у правому верхньому та нижньому кутах мікрофотографії – вторинні тріщини, що свідчить про корозію під напругою.

Дія водню на пластичні властивості сталі проявилась на зламі під корозійною виразною пошкодженого зразка (рис. 2.7). На думку авторів [254], водень накопичується у місцях високих напружень, насамперед, місцях високої концентрації неметалевих включень.

Під корозійною виразкою є безліч каналів стільникового характеру, відстань між ними дорівнює розміру зерна у сталі, тобто 5... 10 мкм. На поверхні зламу зразка під корозійною виразкою спостерігали лійкоподібні отвори, розміри яких збігались з розміром неметалевих включень (рис. 2.7 а, б). Під каналами фіксували борозенки корозійної втоми. Появу крихких борозенок можна віднести до впливу корозійного середовища на фронт тріщини [249]. Відстань між борозенками до 2 мкм, а напрямок розповсюдження втомної тріщини – від дна корозійної виразки вниз по товщині листа. Розмір втомної тріщини до 100 мкм, тобто від 10 до 15 зерен. Джерелом її зародження та розповсюдження є межі зерен, неметалеві включення, наводнена сталь під корозійною виразкою (рис. 2.7 а, б) та циклічні навантаження на теплопередавальну пластину, тобто тріщина з'явилася під час роботи теплообмінника.

Нижче борозенок циклічної втоми (рис. 2.7 а, б) зафіксували поверхню, вкриту гребенями відриву, язиками, сходинками та фасетками (рис. 2.7 г). Спостережений мікрорельєф за складної мікроструктури є квазісколом, що притаманне водневому руйнуванню [250, 251]. Локалізовані мікротріщини зароджувались у різних напрямках (рис. 2.7 в, г). Руйнування квазісколом відбувалось шляхом злиття багатьох мікротріщин у єдину тріщину. В результаті пластичної деформації і руйнування перемичок між локальними тріщинами

створювались елементи мікрорельєфу у вигляді гребенів, язиків і сходинок (рис. 2.7 в, г).

Присутність у зламі гладких ділянок пов'язують з інтенсивною зсувною деформацією, що притаманне в'язкому руйнуванню. Загалом квазіскол вважають результатом пластичної деформації, локалізованої та вичерпаної в тонких прошарках, що завершилась мікровідривом [255]. Про це свідчить формування на поверхні водневого руйнування сталі AISI 316 Ті стільникового рельєфу у правому верхньому куті (рис. 2.7 в).

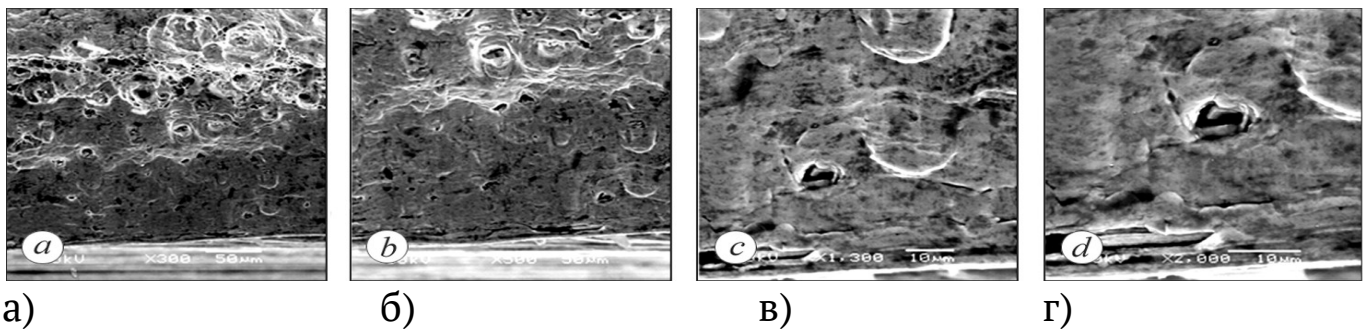


Рис. 2.7. Злами зразків із пластини, корозійно зруйнованої у хлоридовмісному середовищі:

- а – зруйновані межі зерен під корозійною виразкою (x300);*
- б – борозенки малоциклової корозійно-втомної тріщини (верхній лівий кут) (x500);*
- в – (x1300); г – мікрорельєф поверхні скольного зламу (x2000).*

Ці результати досліджень та аналіз літературних даних дав можливість описати мікромеханізм корозійного руйнування теплопередавальних пластин теплообмінника. Його можна розділити на три стадії. Перша – виникнення пітінгів на локальних ділянках металу з дефектною оксидною плівкою на межі зерен біля неметалевих включень (рис. 2.3). На аноді під оксидною плівкою корозійне середовище у наслідок гідролізу продуктів корозії, що містять залізо, марганець, хром, нікель тощо підкислюється. Друга стадія характеризується двома механізмами: а) переходом поверхні пітінга в пасивний стан внаслідок репасивації; б) розвитком пітінга з утворенням корозійних виразок (рис. 2.2). Імовірність протікання корозійного руйнування за першим або другим механізмами пояснюють критичним радіусом пітінга [223], тобто менш якого він репасивується. За даними праці [223] критичний радіус пітінга для сталі типа 18–10...5 мкм. За другим механізмом його розвиток у корозійну виразку спричини-

ло руйнування меж зерен у кислому корозивному середовищі. Разом з тим ідентифікація метастабільного пітінгу, який з часом репасивується, і стабільного, що розвивається до корозійних виразок, за геометричними ознаками не дає стабільних результатів, оскільки вони не враховують відмінностей у хімічному складі і структурі сталей і сплавів та їх плавов. Однак виявлений селективний характер корозійного розчинення металів у корозійних виразках дає можливість сподіватися, що встановлені характерні особливості селективного розчинення основних компонентів сплаву (Cr, Ni, Fe) із пітінгів уможливають ідентифікацію їх стабільного або метастабільного характеру, застосовуючи критерій, який матиме фізичну суть та буде сприйнятливим для сталей і сплавів різних марок. Такий критерій встановлено в наших працях [49–51, 53, 54]. Його особливості та обґрунтування вибору і застосування на практиці буде описано далі.

Малоциклові навантаження, залишкові напруження, а також напружений стан деяких мікрооб'ємів металу біля пітінга внаслідок наводнювання та його дифузія межами зерен (рис. 27 а) сприяли відокремленню макрооб'ємів металу у пітінгу (рис. 2.2, 2.4). Третя стадія мікромеханізму руйнування пластин теплообмінника характеризується зародженням і розповсюдженням втомних тріщин під корозійними виразками, зумовлених навантаженнями, корозивним середовищем, наводнюванням тощо. Ця стадія сприяє перфорації теплопередавальної пластини і є найкритичнішою. З мікромеханізму корозійного руйнування теплопередавальної пластини зрозуміло, що запобігання початку першої стадії руйнування є безальтернативним заходом запобігання корозійного руйнування пластин теплообмінників у хлоридовмісному середовищі, враховуючи товщину пластин до 1 мм.

На підставі даних про мікромеханізм корозійного руйнування теплообмінників у хлоридовмісних оборотних водах з метою ідентифікації метастабільних і стабільних пітінгів на поверхні теплопередавальних елементів теплообмінників, розрахунку швидкості підростання стабільних пітінгів у працях [49–51, 53, 54, 92–98] досліджено характерні особливості селективного розчинення металів у пітінгах, встановлено залежності між КТП сталі AISI 321 та її хімічним складом і структурою, визначені коефіцієнти участі включень у пітінгуванні сталів модельних оборотних водах.

2.3. Закономірності селективного розчинення сталі AISI 321 у метастабільних і стабільних пітінгах

Дослідження особливостей селективного розчинення металів у пітінгах на поверхні сталі AISI 321 проводили в модельних хлоридовмісних оборотних водах з $\text{pH} = 4 \dots 8$ і з концентрацією хлоридів 300 і 600 мг/л. Такі параметри оборотних вод найчастіше зустрічаються на виробництвах або утворюються під осадом чи накипом з них на теплопередавальних елементах обладнання.

Корозійні випробування п'яти промислових плавків сталі виявили, що в хлоридовмісних розчинах з концентрацією хлоридів 600 мг/л середня кількість корозійних втрат ΔFe зі сталі стрімко зменшується зі збільшенням pH розчинів від 4 до 6 (рис. 2.8 а). Зокрема, в цьому інтервалі корозійні втрати ΔFe знижуються в ~ 23 рази. Зі зменшенням вмісту хлоридів у розчинах до 300 мг/л залежність між корозійними втратами ΔFe зі сталі та pH розчинів дещо змінюється (рис. 2.8 б).

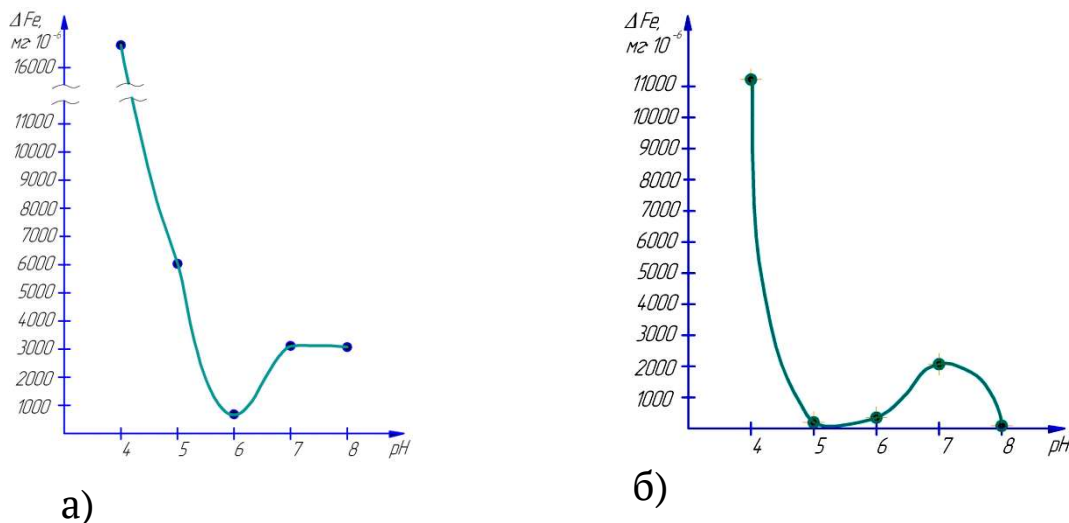


Рис. 2.8. Середня кількість Fe, що розчинилося зі сталі AISI 321, залежно від pH хлоридовмісного розчину з концентрацією хлоридів:

а – 600 мг/л; б – 300 мг/л.

Зокрема, корозійні втрати ΔFe зі сталі AISI 321 знижуються в ~ 163 рази зі збільшенням pH хлоридовмісного розчину від 4 до 5. Подальше збільшення pH розчину до 6 є причиною зростання корозійних втрат ΔFe зі сталі в $\sim 1,6$ рази. Слід зауважити, що середнє значення корозійних втрат ΔFe зі сталі у хлоридовмісних розчинах

з концентрацією хлоридів 600 мг/л більше, ніж у розчинах з концентрацією хлоридів 300 мг/л.

Це узгоджується з даними праць [1, 2, 200, 202, 209, 211, 256], які свідчать, що хлориди пришвидшують підростання пітінгів та корозійних виразок на поверхні корозійнотривких сталей у хлоридовмісних середовищах. Адже електричний струм між анодом і катодом сприяє руху хлорид-йонів у пітінги, де утворюються розчини з підвищеною концентрацією хлоридів металів. Внаслідок їх гідролізу зростає кислотність середовища в пітінгах [2, 180–183, 256], через що підвищуються швидкості їх підростання.

Очевидно, що чим більший вміст хлоридів у хлоридовмісному розчині, то інтенсивніша їх дифузія в пітінги і більша швидкість їх підростання [211]. Саме тому встановлено, що середня кількість корозійних втрат ΔFe із пітінгів на поверхні сталі AISI 321 у модельній оборотній воді з рН = 4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л у ~1,5 рази більша, ніж з рН4 і їх концентрацією 300 мг/л (рис. 2.8). Водночас виявлено, що в модельних оборотних водах з рН = 6; 7 і вмістом хлоридів 600 мг/л корозійні втрати ΔFe із пітінгів у середньому в ~2,7 та 1,5 рази, відповідно, більші, ніж з рН = 6; 7 і їх вмістом 300 мг/л. Проте встановлено, що в модельних оборотних водах з рН = 5; 8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л корозійні втрати ΔFe із пітінгів на поверхні сталі у середньому в ~37,1 та 21,8 рази, відповідно, більші, ніж у модельних оборотних водах з рН = 5; 8 і концентрацією хлоридів 300 мг/л (рис. 2.8). Таким чином, узагальнюючи вищенаведене, можна зазначити, що в модельних оборотних водах з рН = 4...8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л корозійні втрати ΔFe із пітінгів на поверхні сталі AISI 321 у середньому більші, ніж у модельних оборотних водах з рН = 4...8 і вмістом хлоридів 300 мг/л. При цьому найбільший вплив рН середовища на корозійні втрати ΔFe із пітінгів зі збільшенням у ньому вмісту хлоридів від 300 до 600 мг/л виявлено в модельних оборотних водах з рН = 5 і 8, а найменший – з рН = 4 і 7 (рис. 2.8). Найвірогідніше, такий взаємозв'язок між корозійними втратами ΔFe із пітінгів на поверхні сталі та рН і вмістом хлоридів у модельних оборотних водах зумовлений співвідношенням метастабільних і стабільних пітінгів до їх загальної кількості. Адже відомо [1, 5], що рН хлоридовмісного середовища суттєво впливає на кількість пітінгів на поверхні корозійнотривких сталей, яка зростає зі зниженням рН. При цьому хлорид-йони слабше, ніж рН середовища,

впливають на кількість пітінгів, але пришвидшують їх підростання [1, 211, 256]. Водночас, що більша концентрація хлоридів у розчинах, то відкритіші пітінги, оскільки хлорид-йони руйнують залишки оксидної плівки над ними, що сприяє репасивації пітінгів [207].

Перелічені чинники та структурна гетерогенність сталі AISI 321 визначають корозійні втрати ΔFe із пітінгів на її поверхні. До того ж відчутніше структурна гетерогенність сталі впливає на її корозійні втрати ΔFe із пітінгів у модельних оборотних водах з $pH = 4$ і концентрацією хлоридів 300 і 600 мг/л. У модельній оборотній воді з $pH = 4$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔFe із пітінгів зростають від $5996 \cdot 10^{-6}$ (плавка 5) до $47528 \cdot 10^{-6}$ мг (плавка 1) (табл. 2.3), а з $pH = 4$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л – від $615 \cdot 10^{-6}$ (плавка 5) до $31723 \cdot 10^{-6}$ мг (плавка 1) (табл. 2.4). При цьому об'єм нітридів титану в плавці 1 становить 0,475, а в плавці 5 – 0,297 об. % [154].

Отже, у цих корозивних середовищах об'єм нітридів титану більше впливає на ΔFe із пітінгів у модельній оборотній воді з концентрацією хлоридів 300 мг/л, ніж з 600 мг/л (табл. 2.3; 2.4). Адже за концентрації хлоридів 600 мг/л корозійні втрати ΔFe із пітінгів зростають у ~7,9 рази зі збільшенням вмісту нітридів титану від 0,297 до 0,475 об.%, а за концентрації 300 мг/л – в ~51,6 рази.

Таблиця 2.3

Корозійні втрати ΔFe , ΔCr , ΔNi сталі AISI 321 із пітінгів після витримки в розчинах з концентрацією хлоридів 600 мг/лу продовж 240 год при 70°C

pH розчину	Хімічний елемент	Плавка, №				
		1	2	3	4	5
		Корозійні втрати, мг 10^{-6}				
1	2	3	4	5	6	7
4	Fe	47528	5324	12722	12524	5996
	Cr	3922	796	900	275	1563
	Ni	21756	1621	2755	4599	4741
5	Fe	5785	5091	5862	6324	7175
	Cr	275	165	199	171	275
	Ni	1905	588	2472	1763	1763
6	Fe	268	264	279	1397	1415
	Cr	2045	275	138	796	796
	Ni	1337	2755	3181	1075	1196

Продовження табл. 2.3

1	2	3	4	5	6	7
7	Fe	3978	4987	3474	1568	1524
	Cr	483	275	379	379	825
	Ni	1054	1196	628	1337	1054
8	Fe	1944	1963	1963	4767	4727
	Cr	796	796	275	2160	1847
	Ni	21999	7969	5835	1711	2188

Таблиця 2.4

Корозійні втрати ΔFe , ΔCr , ΔNi сталі AISI 321 із пітінгів після витримки в розчинах з концентрацією хлоридів 300 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	31723	14908	5996	2465	615
	Cr	206	1066	1144	206	1691
	Ni	14241	3323	873	52526	912
5	Fe	279	102	144	146	146
	Cr	379	588	128	112	96
	Ni	1337	912	7576	6300	7782
6	Fe	276	268	278	259	261
	Cr	100	588	441	362	284
	Ni	800	1054	4032	1479	4036
7	Fe	1930	2297	2048	2087	1851
	Cr	1109	692	2480	2838	468
	Ni	621	1575	2148	2464	2580
8	Fe	150	150	130	146	130
	Cr	483	1710	2480	2838	500
	Ni	1957	1193	3102	1384	1193

Це зумовлено тим, що в модельній оборотній воді з концентрацією хлоридів 300 мг/л кількість нітридів титану, які беруть участь у пітінгуванні сталі, більша, ніж у модельній оборотній воді з їх вмістом 600 мг/л.

Відомо [154], що коефіцієнти участі включень у пітінгуванні сталі AISI 321 за прямолінійною залежністю знижуються зі збільшенням у хлоридовмісному розчині концентрації хлоридів.

З результатів аналізу даних (табл. 2.3) випливає, що в модельних оборотних водах з рН = 6; 8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л корозійні втрати ΔFe із пітінгів набагато менші, ніж з рН = 4; 5; 7 і їх вмістом 600 мг/л. До того ж у модельних оборотних водах з рН = 6 і 8 ΔFe із пітінгів, навпаки, знижуються зі збільшенням у сталі об'єму включень. Найвірогідніше, це зумовлено тим, що в модельній оборотній воді з рН = 8 на поверхні сталі метастабільні пітінги репасивуються внаслідок впливу йонів OH^- . Адже відомо [2], що додаток до розчину хлоридів лугу «гальмує» їх підростання, тому що рухливість йонів OH^- більша, ніж Cl^- , і в пітінгах теж підвищується рН, що сприяє репасивації. У такому середовищі кисень може дифундувати до пітінга, що теж підтримує його репасивації. До того ж за даними праці [2] зі збільшенням рН хлоридовмісного середовища потенціал сталі зсувається у додатніший бік, що приводить до зменшення різниці потенціалів активно-пасивних елементів. Крім того, що більше метастабільних пітінгів в околі включень, то менша вірогідність утворення стабільних.

У модельній оборотній воді з рН = 6 і концентрацією хлоридів 600 мг/л взаємозв'язок між ΔFe із пітінгів та об'ємом у сталі нітридів титану не можна описати загальновідомими теоріями пасивності. Отже, щоб пояснити таку залежність необхідні додаткові дослідження.

З результатів аналізу даних (табл. 2.4) випливає, що в модельних оборотних водах з рН = 5; 6; 8 і концентрацією хлоридів 300 мг/л корозійні втрати ΔFe із пітінгів невеликі і практично не залежать від об'єму нітридів титану в сталі. Проте в модельній оборотній воді з рН = 7 і концентрацією хлоридів 300 мг/л корозійні втрати ΔFe із пітінгів на порядок більші, ніж з рН = 5; 6; 8 і вмістом хлоридів 600 мг/л і зростають зі збільшенням кількості нітридів титану в сталі.

Встановлено, що в модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 300 і 600 мг/л корозійні втрати ΔCr сталі AISI 321 із пітінгів інтенсивно знижуються зі збільшенням рН від 4 до 5 (рис. 2.9). До того ж тут виявлено аналогічну тенденцію зниження корозійних втрат ΔFe і ΔNi із пітінгів зі збільшенням рН розчинів від 4 до 5 (рис. 2.8; 2.9; 2.10).

Однак подальше зростання рН модельних оборотних вод від 6 до 8 як із концентрацією хлоридів 300, так і 600 мг/л сприяє суттєвій зміні структури корозійних втрат сталі із пітінгів.

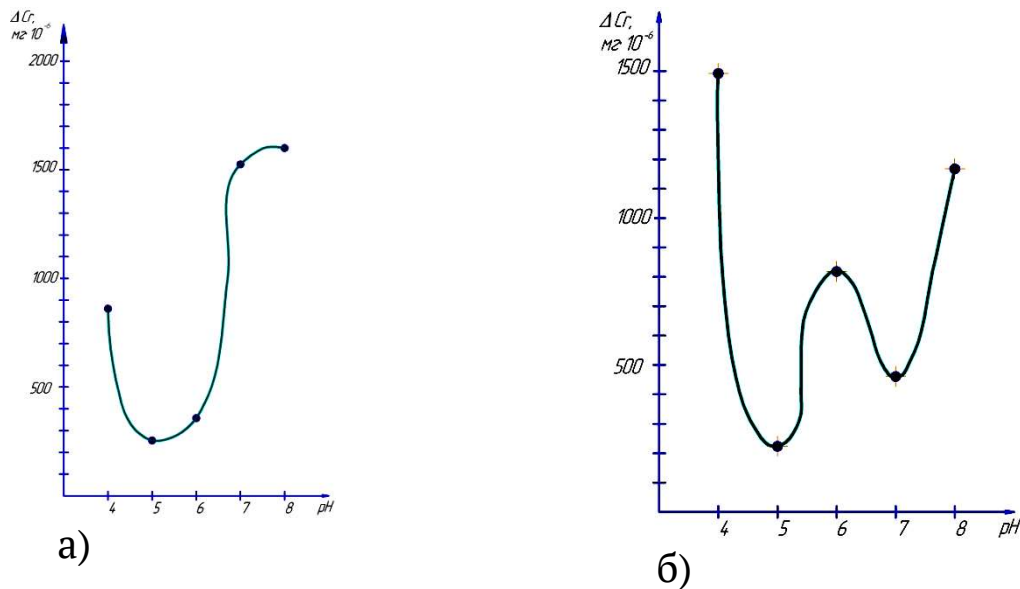


Рис. 2.9. Середня кількість Cr, що розчинився зі сталі AISI 321, залежно від рН хлоридовмісного розчину з концентрацією хлоридів:
а – 300 мг/л; б – 600 мг/л.

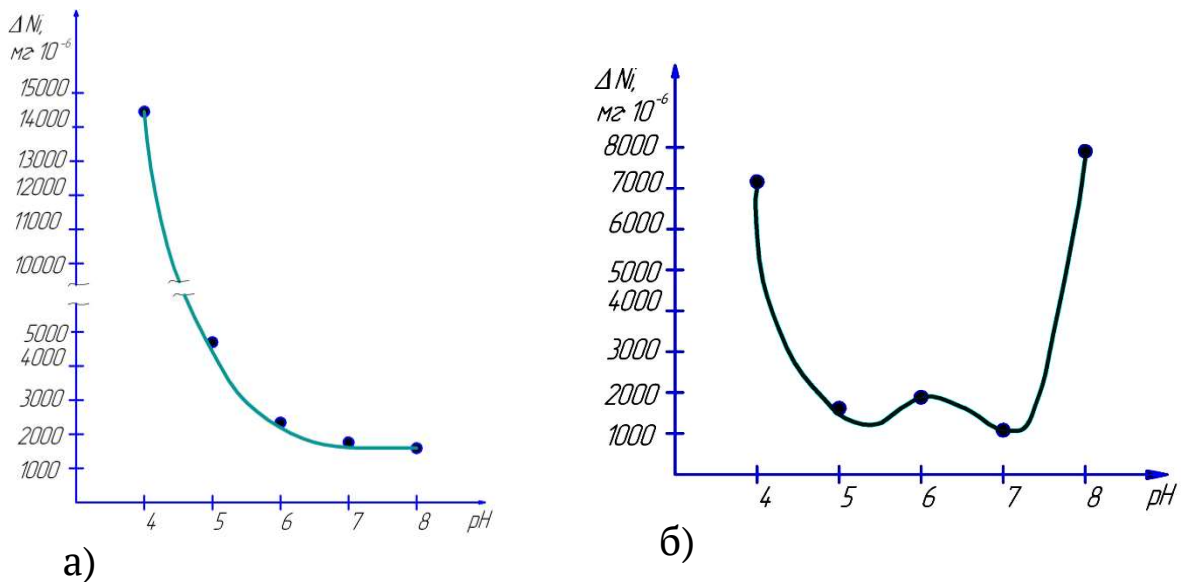


Рис. 2.10. Середня кількість Ni, що розчинився зі сталі AISI 321, залежно від рН хлоридовмісного розчину з концентрацією хлоридів:
а – 300 мг/л; б – 600 мг/л.

Для з'ясування причин зміни структури корозійних втрат сталі AISI 321 із пітінгів зі збільшенням рН модельних оборотних вод від 6 до 8 аналізували коефіцієнти селективного розчинення Cr і Ni із пі-

тінгів залежно від рН і концентрації хлоридів у модельних оборотних водах. Коефіцієнти селективного розчинення Cr (Z_{Cr}) і Ni (Z_{Ni}) із пітінгів на поверхні сталі визначали застосовуючи дані (табл. 2.3; 2.4; 3.1) за формулою:

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

де: $\Delta m_{(Cr,Ni)}$ - вміст Cr і Ni у розчинах після витримки в них зразків, мг;

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

$m_{(Fe)}$ - вміст Fe в досліджуваних сталях і сплаві, мас.%;

$m_{(Cr,Ni)}$ - вміст Cr і Ni в досліджуваних сталях і сплаві, мас.%.
Розраховані коефіцієнти Z_{Cr} і Z_{Ni} наведено в (табл. 2.5; 2.6).

Таблиця 2.5

Коефіцієнти селективного розчинення Cr і Ni сталі AISI 321 із пітінгів у розчинах 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	0,03	3,5	0,3	1,7	0,8	1,1	0,3	16,3	10,1	11,5
5	5,7	37,5	25,2	70,1	3,6	382,9	3,1	331,1	2,6	413,9
6	1,5	22,7	9,6	30,9	6,4	105,6	5,7	43,8	4,3	119,8
7	2,4	2,5	1,3	5,4	4,9	7,6	5,5	9,1	1,0	10,8
8	13,4	102,0	49,7	62,4	77,3	173,7	79,2	72,7	15,3	71,2

З результатів аналізу даних (табл. 2.5) випливає, що лише в модельній оборотній воді з рН = 4 і концентрацією хлоридів 300 мг/л коефіцієнти селективного розчинення Cr із пітінгів на поверхні сталі AISI 321, в основному, менші за одиницю. Це свідчить про те, що інтенсивність розчинення Fe із пітінгів тут більша, ніж Cr. Водночас встановлено, що коефіцієнти Z_{Ni} із пітінгів більші за одиницю і зростають від 1,1 (плавка № 3) до 16,3 (плавка № 4). Це є ознакою того, що інтенсивність ΔNi із пітінгів більша, ніж ΔFe . У решті модельних оборотних водах з рН = 5...8 і концентрацією хлоридів 300 мг/л коефіцієнти Z_{Cr} і Z_{Ni} із пітінгів більші за одиницю (табл. 2.5). Це свідчить про те, що інтенсивність ΔCr і ΔNi із пітінгів на поверхні сталі більша, ніж ΔFe . До того ж коефіцієнти Z_{Ni} із пітінгів, у цих модельних оборотних водах, на багато більші, ніж коефіцієнти Z_{Cr} . Отже, у цих

хлоридовмісних середовищах корозійні втрати металів із пітінгів на поверхні сталі зростають у такому ряду: ΔFe , ΔCr і ΔNi .

Таблиця 2.6

Коефіцієнти селективного розчинення Cr і Ni сталі AISI 321 із пітінгів у розчинах 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	0,35	3,4	0,66	2,4	0,29	1,6	0,10	2,8	1,04	6,2
5	0,20	2,59	0,14	0,91	0,14	3,09	0,11	2,15	0,15	1,92
6	31,93	39,2	4,57	82,3	2,01	83,5	2,33	59,33	2,25	6,59
7	0,51	2,08	0,24	1,89	0,44	1,32	0,99	6,57	2,17	5,39
8	1,71	88,95	1,78	32,01	0,57	21,77	1,87	2,77	1,57	3,61

Зі збільшенням вмісту хлоридів у розчинах до 600 мг/л залежності між корозійними втратами ΔCr , ΔFe , ΔNi сталі із пітінгів та рН модельних оборотних вод змінюються. Зокрема, якщо у розчині з концентрацією хлоридів 300 мг/л корозійні втрати ΔCr сталі AISI 321 із пітінгів зменшуються в $\sim 3,3$ рази зі збільшенням рН розчину від 4 до 5 (рис. 2.9 а), то з концентрацією хлоридів 600 мг/л – в $\sim 6,9$ рази (рис. 2.9 б). Така тенденція і залежність (рис. 2.8 а) є причиною того, що у розчинах з рН = 4; 5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л коефіцієнти $Z_{\text{Cr}} < 1$ (табл. 2.6). Отже, вміст Cr на поверхні пітінгів після випробування у цих розчинах збільшується проти його вмісту в об'ємі.

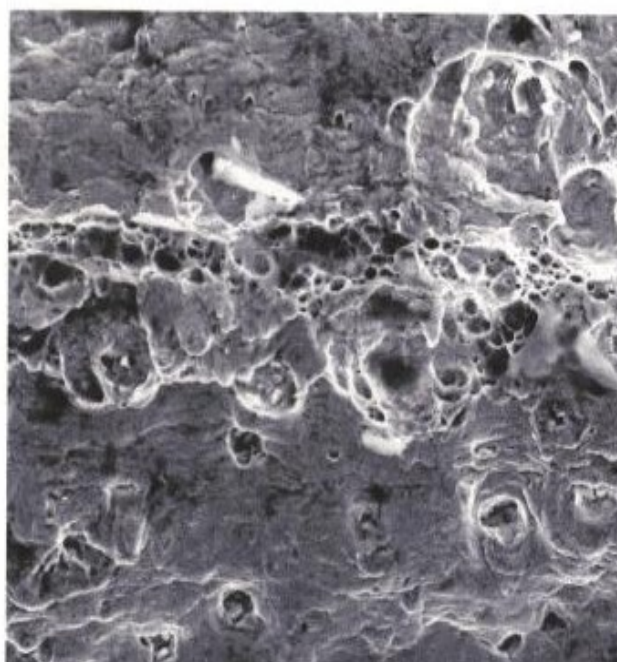
Водночас встановлено, що в модельній оборотній воді з рН = 4 коефіцієнти Z_{Ni} для пітінгів більші за одиницю і зростають від 1,6 (плавка № 3) до 6,2 (плавка № 5). Крім того, виявлено, що в модельній оборотній воді з рН = 5 коефіцієнти Z_{Ni} для пітінгів також, в основному, більші за одиницю і зростають від 0,91 (плавка № 2) до 3,09 (плавка № 3). Таким чином, розраховані коефіцієнти Z_{Ni} для пітінгів свідчать про те, що в модельних оборотних водах з рН = 4; 5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л інтенсивність корозійних втрат ΔNi із пітінгів більша, ніж ΔFe . До того ж той факт, що коефіцієнт Z_{Ni} плавки № 3 у модельній оборотній воді з рН = 4 має мінімальне, а з рН = 5 максимальне значення переконує в тому, що хімічний склад і складові структури сталі можуть значно змінювати вплив на її корозійні втрати із пітінгів.

За результатами розрахунків встановлено, що в нейтральній модельній оборотній воді з концентрацією хлоридів 600 мг/л коефіцієнти Z_{Cr} для пітінгів, в основному, менші за одиницю (табл. 2.6). Отже, у цьому середовищі інтенсивність корозійних втрат ΔFe для пітінгів більша, ніж ΔCr . При цьому за даними (табл. 2.6) корозійні втрати ΔNi для пітінгів більші, ніж ΔFe . Отже, можна зазначити, що в модельних оборотних водах із рН = 4; 5; 7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л корозійні втрати металів для пітінгів на поверхні сталі AISI 321 зростають у такому ряду: ΔCr , ΔFe і ΔNi .

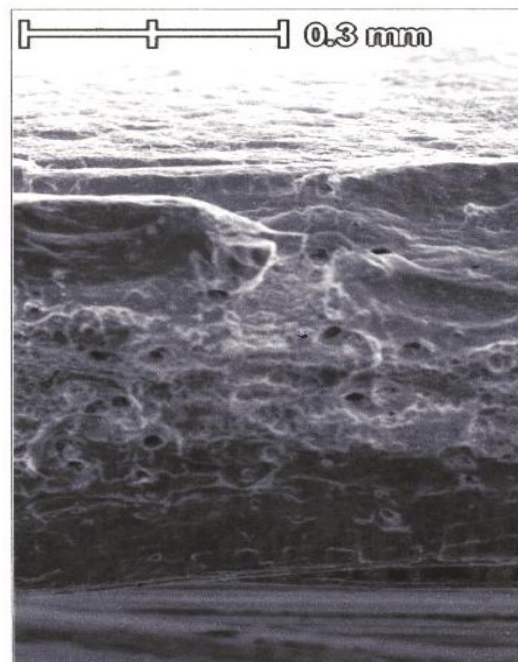
За результатами розрахунків встановлено, що в модельних оборотних водах з рН = 6 і 8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л коефіцієнти Z_{Cr} і Z_{Ni} для пітінгів на поверхні сталі, в основному, більші за одиницю (табл. 2.6). Це свідчить про те, що у цих середовищах корозійні втрати ΔCr і ΔNi для пітінгів інтенсивніші, ніж ΔFe . Водночас коефіцієнти Z_{Ni} набагато більші, ніж Z_{Cr} . Отже, в модельних оборотних водах з рН = 6; 8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л корозійні втрати металів для пітінгів на поверхні сталі AISI 321 зростають у такому ряду: ΔFe , ΔCr і ΔNi .

Враховуючи вищезазначене та розвинуту поверхню стабільних пітінгів із порами й корозійними виразками (рис. 2.11 а), можна зазначити, що в оборотних водах йонізація атомів Cr, Fe і Ni в пітінгах супроводжується твердофазною дифузією в об'ємі сталі, що в їх околі. До того ж аналіз поверхні зламу під стабільним пітінгом на поверхні теплопередавальної пластини теплообмінника, який піддався пітінгуванню в оборотних водах, виявив, що мікрорельєф є квазівідколом [249], що притаманне водневому руйнуванню (рис. 2.11 б).

Таким чином, у модельних оборотних водах з рН = 4; 5; 7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л пітінги в поверхневих шарах збіднюються Fe і Ni, що може сприяти їх твердофазній дифузії із об'єму сталі. Водночас у цих модельних оборотних водах поверхня пітінгів збагачується Cr, що може сприяти його твердофазній дифузії в поверхневих шарах сталі в протилежному напрямку. У модельних оборотних водах з рН = 6; 8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л поверхня пітінгу збіднюється Cr і Ni, а Fe накопичується на його поверхні. Це можна пов'язати з тим, що в середовищах з рН = 4; 5; 7 сталь AISI 321 пітінгує з утворенням стабільних, а з рН = 6; 8 метастабільних пітінгів.



а)



б)

**Рис. 2.11. Пілінг, що утворився на пластині теплообмінника зі сталі AISI 321 в оборотній воді з рН7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л:
а – поверхня стабільного пілінгу; б – поверхня зламу під ним**

У модельних оборотних водах з рН = 4 і концентрацією хлоридів 300 мг/л, де сталь пілінгує з утворенням стабільних пілінгів, їх поверхневі шари збагачуються Cr та збіднюються Fe і Ni. Це може сприяти дифузії атомів Fe і Ni із об'єму сталі, а Cr – у протилежному напрямку. Однак у модельних оборотних водах з рН = 5...8 і концентрацією хлоридів 300 мг/л, де сталь пілінгує з утворенням метастабільних пілінгів, їх поверхневі шари збагачуються Fe та збіднюються Cr і Ni. Це може сприяти дифузії атомів Fe в об'єм сталі, а Cr і Ni – у протилежному напрямку.

Узагальнюючи вищенаведене, можна зазначити, що особливістю метастабільних і стабільних пілінгів на поверхні сталі AISI 321 є характер селективного її розчинення в них, показниками якого є коефіцієнти Z_{Cr} і Z_{Ni} . Адже поверхневий шар сталі у пілінгах, зазнавши корозійних втрат ΔCr , ΔNi і ΔFe , реорганізується. Це є наслідком дифузії атомів Cr, Ni і Fe в поверхневих (10...30 нм за даними І. К. Маршакова [43]) шарах в околі пілінгу. До того ж дифузія атомів Fe до поверхні стабільних пілінгів призводить до зародження пор і корозійних каналів під ними, пришвидшуючи підростання стабільних пілінгів (рис. 2.11 а).

Враховуючи вищенаведене та коефіцієнт $Z_{Cr}=0,88$, який розраховано за результатами енергодисперсійного аналізу поверхні пластини зі сталі AISI316Ti (вміст Cr і Fe, відповідно 16,43; 71,77 мас. %) теплообмінника, що піддався пітінгуванню в оборотних водах з рН = 7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л, та поверхні пітінгу (рис. 2.11 а) (вміст Cr і Fe, відповідно, становить 14,2; 82,88 мас. %), запропоновано коефіцієнти Z_{Cr} із пітінгів використовувати для ідентифікації стабільних і метастабільних пітінгів. Зокрема, якщо коефіцієнт $Z_{Cr}<1$, то сталь пітінгує з утворенням стабільних пітінгів, а якщо $Z_{Cr} > 1$, то метастабільних.

Слід зауважити, що в модельних оборотних водах, де сталь пітінгує з утворенням метастабільних пітінгів, продукти корозії в пітінгах, в основному, складаються із йонів Cr і Ni, а де з утворенням стабільних – із йонів Fe і Ni. Збільшення кількості йонів Fe у стабільних пітінгах на поверхні сталі сприяє їх інтенсивному підростанню, тому що Fe є основним компонентом сталі.

2.4. Закономірності селективного розчинення основних компонентів сталі AISI 321 у пітінгах

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 уможливлють встановлення механізмів їх пітінгування, розрахування швидкості підростання пітінгів і вибір оптимальних плавок.

За результатами досліджень виявили, що в хлоридовмісному розчині з рН = 4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔCr сталі AISI 321 за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням середнього діаметра зерна аустеніту (2.1) і об'єму нітридів титану (2.2):

$$\Delta Cr = 10^{-6}(-3512,0 + 20000d^3); \quad r = 0,74, \quad (2.1)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6}(-2640,9 + 12500V_H); \quad r = 0,79. \quad (2.2)$$

Крім того, встановлено, що ΔCr , ΔNi та ΔFe сталі стрімко зростають зі збільшенням у ній вмісту Mn від 1,58 до 1,70 мас. % та зменшенням Ni від 9,20 до 9,10 мас.% (рис. 2.12-2.14 а, б). Водночас мі-

німальні значення ΔCr , ΔNi та ΔFe спостережено за мінімального і максимального вмісту Cr (рис. 2.12–2.14 в).

Слід зауважити, що об'єм нітридів титану та середній діаметр зерна аустеніту сталі AISI 321 неоднозначно впливають на її ΔNi та ΔFe (рис. 2.13; 2.14 г, д).

Адже ΔNi та ΔFe сталі знижуються зі збільшенням у ній середнього діаметра зерна аустеніту від 196 до 278 мкм та стрімко зростають зі збільшенням від 278 до 312 мкм (рис. 2.13; 2.14 г). При цьому ΔNi та ΔFe сталі знижуються з ростом у ній об'єму нітридів титану від 0,23 до 0,42 об. % (рис. 2.13; 2.14 д).

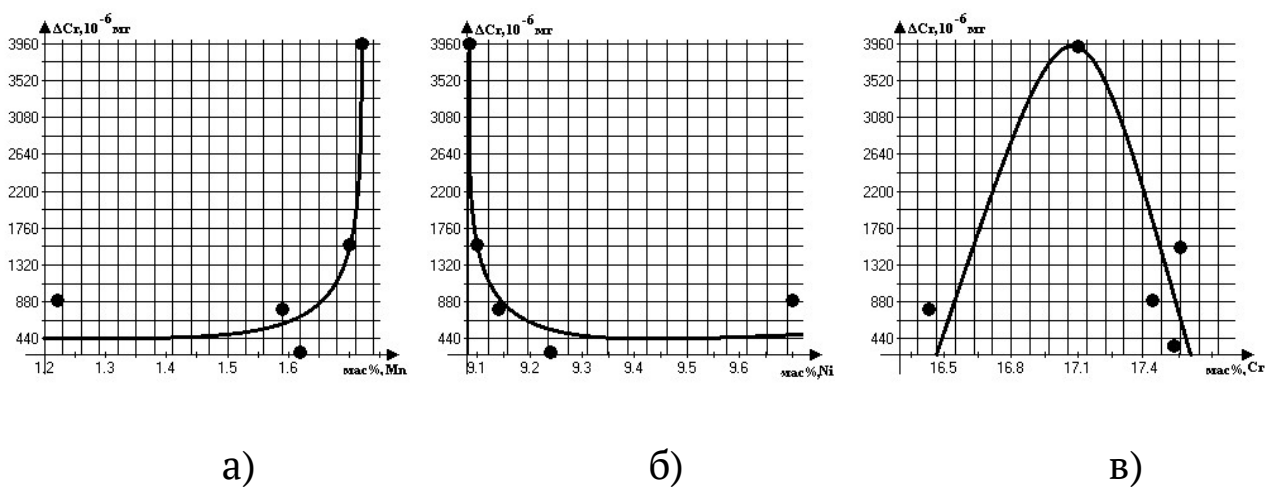
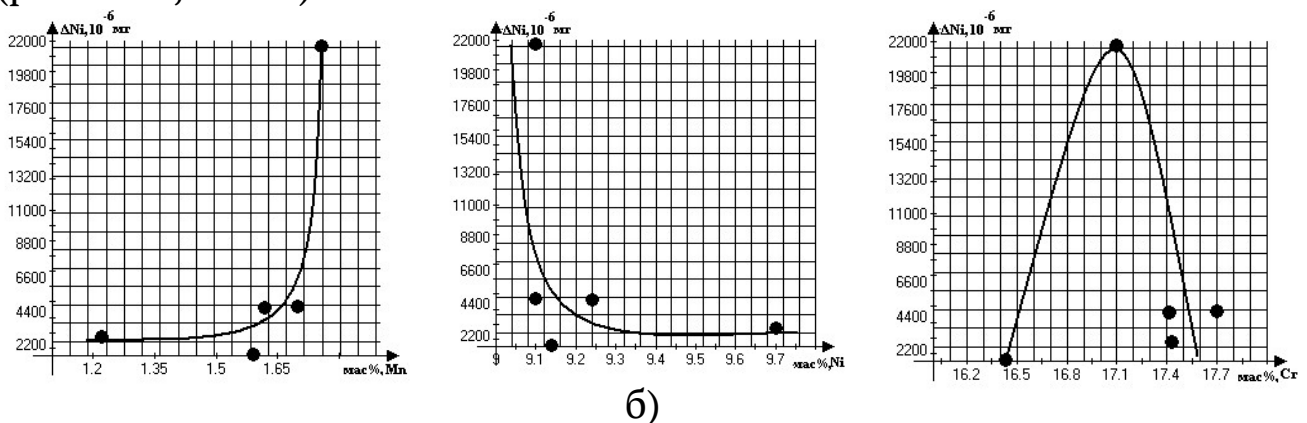


Рис. 2.12. Корозійні втрати ΔCr зі сталі AISI 321 у хлоридовмісному розчині з $pH = 4$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від вмісту: а – Mn; б – Ni; в – Cr.

Проте подальше збільшення об'єму нітридів титану до 0.47 об% сприяє стрімкому зростанню ΔNi і ΔFe . Результати аналізу даних (рис. 2.13; 2.14 е) свідчать, що ΔNi та ΔFe сталі стрімко знижуються зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту від 0,099 до 0,15 об. %. Однак з подальшим його збільшенням до 0,36 об. % ΔNi та ΔFe не змінюються (рис. 2.13; 2.14 е).



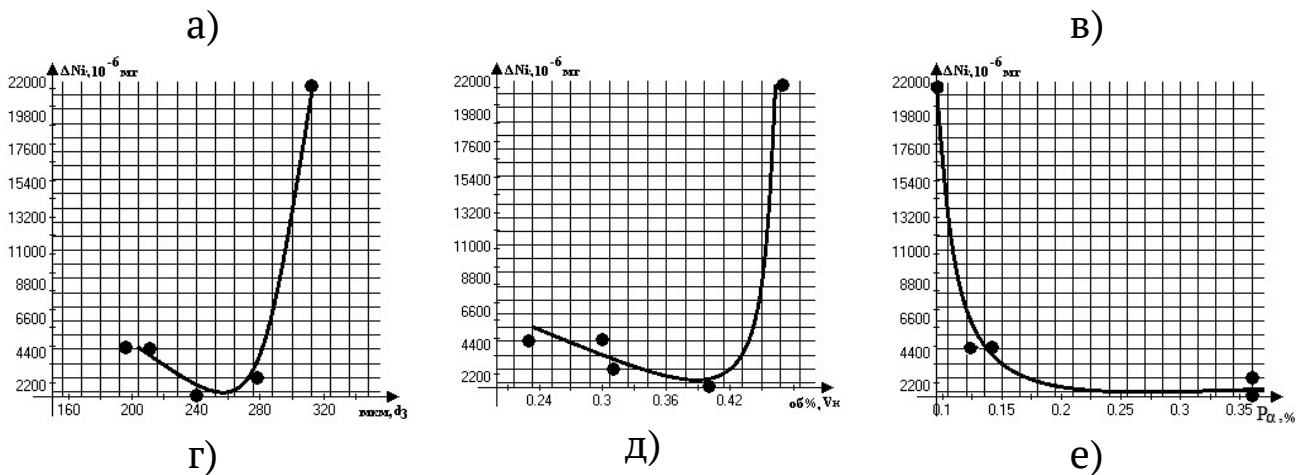


Рис. 2.13. Корозійні втрати ΔNi зі сталі AISI 321 у хлоридовмісному розчині з рН - 4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від її параметрів:
а – Mn; б – Ni; в – Cr; г – середнього діаметра зерна аустеніту, d_z ;
д – об'єму нітридів титану V_n ; е – об'єму δ -фериту P_a .

У хлоридовмісному розчині з рН = 5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔCr сталі за прямолінійною залежністю зростають зі зменшенням у ній середньої відстані між нітридами титану (2.3) і вмісту P (2.4):

$$\Delta Cr = 10^{-6} (561,87 - 4,38L_n); \quad r = -0,74, \quad (2.3)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (1534 - 50000P); \quad r = -0,74. \quad (2.4)$$

Крім того, встановлено, що ΔCr стрімко зростають з ростом у сталі вмісту Mn від 1,58 до 1,70 мас. % та зменшенням Ni від 9,20 до 9,10 мас. % (рис. 2.15 а, б).

Водночас за даними (рис. 2.15 в, г) ΔCr сталі зростають зі збільшенням у ній об'єму оксидів від 0,005 до 0,008 об % та середньої відстані між ними від 280 до 360 мкм. Однак подальше збільшення об'єму оксидів до 0,012 об % та середньої відстані між ними до 431 мкм сприяє зниженню ΔCr .

Слід відзначити, що середній діаметр зерна аустеніту також неоднозначно впливає на ΔCr сталі (рис. 2.15д), тому що ΔCr знижуються зі збільшенням середнього діаметра зерна аустеніту від 196 до 240 мкм, але стрімко зростають в діапазоні його зміни від 240 до 312 мкм.

У хлоридовмісному розчині з рН = 5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔNi сталі за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту Cr (2.5) та зменшенням Si (2.6):

$$\Delta Ni = 10 (-17434,0 + 1111 Cr); \quad r = 0,79, \quad (2.5)$$

$$\Delta Ni = 10 (4250,8 - 4761 Si); \quad r = -0,75. \quad (2.6)$$

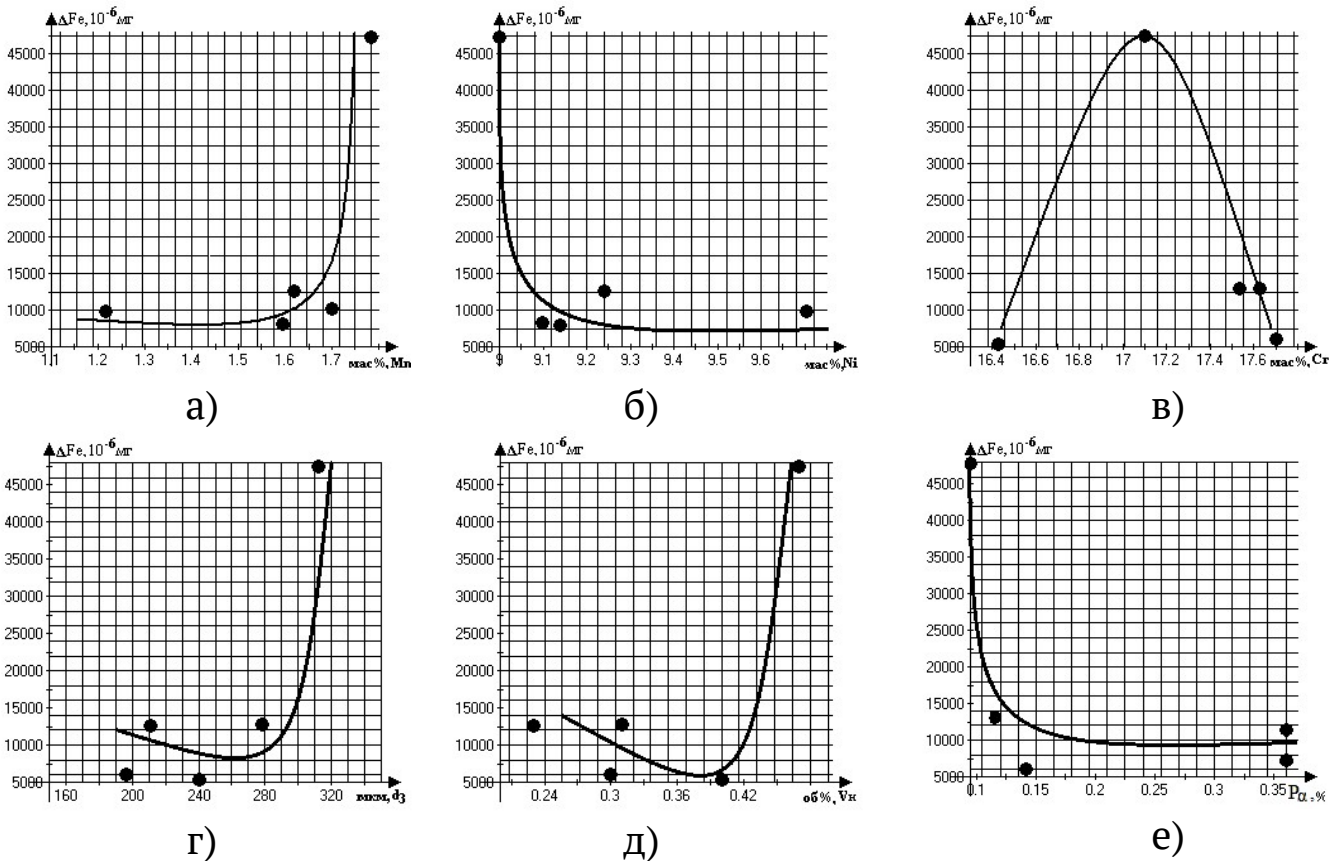
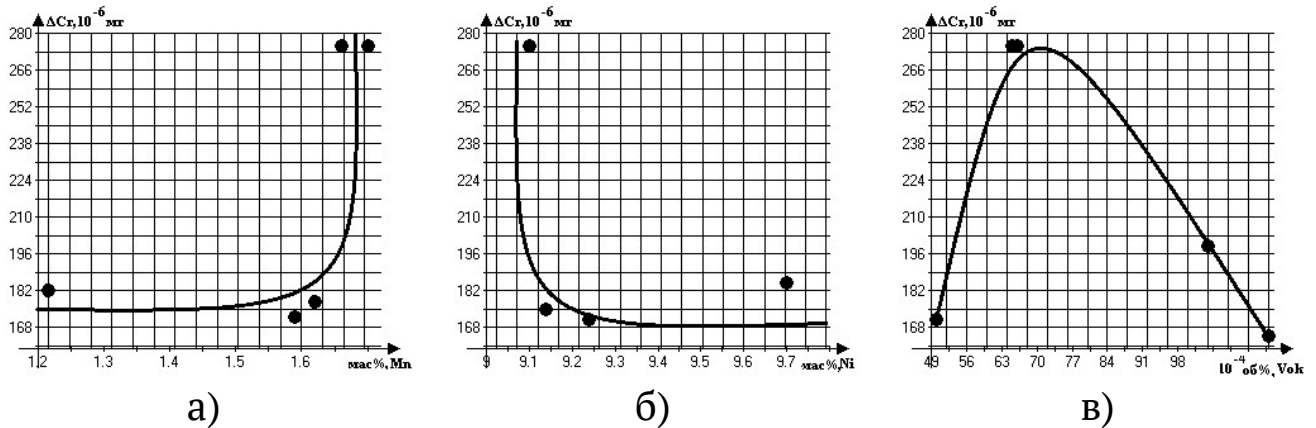
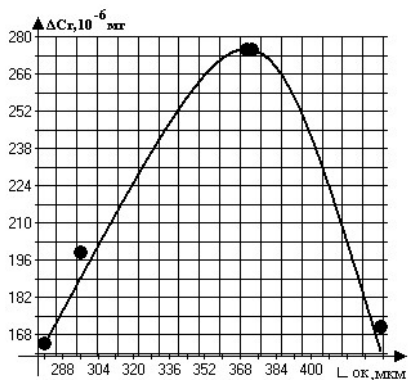


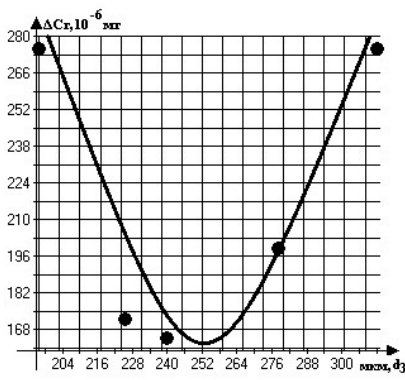
Рис. 2.14. Корозійні втрати ΔFe зі сталі AISI 321 у хлоридовмісному розчині з $pH = 4$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від її параметрів: а – Mn; б – Ni; в – Cr; г – середнього діаметра зерна аустеніту, d_3 ; д – об'єму нітридів титану V_n ; е – об'єму δ -фериту P_α .

До того ж виявлено (рис. 2.16), що ΔNi сталі AISI 321 зростають зі збільшенням у ній середньої відстані між нітридами титану від 66 до 84 мкм, об'єму оксидів від 0,005 до 0,010 об.% та середньої відстані між оксидами від 280 до 300 мкм. Однак подальше збільшення середньої відстані між нітридами титану до 91 мкм, об'єму оксидів до 0,012 об. % та середньої відстані між оксидами до 431 мкм сприяє їх зниженню (рис. 2.16).



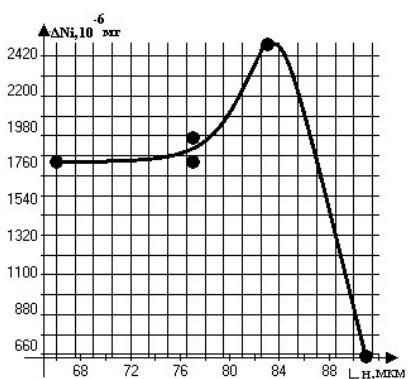


Г)

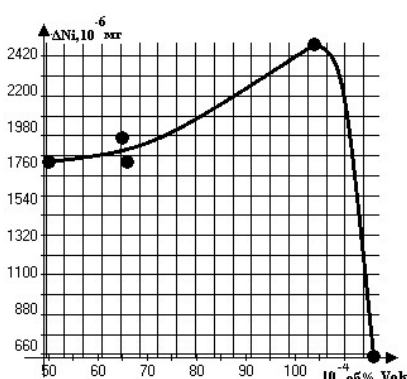


Д)

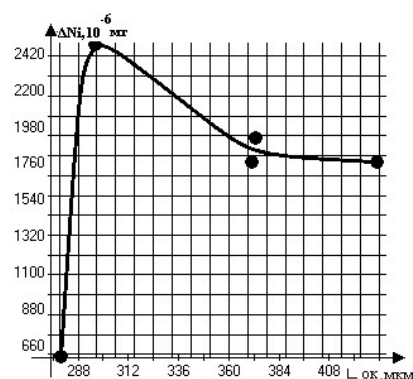
Рис. 2.15. Корозійні втрати ΔCr зі сталі AISI 321 у хлоридовмісному розчині з $pH = 5$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від її параметрів: а – Mn; б – Ni; в – об'єму оксидів, $V_{ок}$; г - середньої відстані між оксидами, $L_{ок}$; д – середнього діаметра зерна аустеніту, $d_з$.



а)



б)



в)

Рис. 2.16. Корозійні втрати ΔNi зі сталі AISI 321 у хлоридовмісному розчині з $pH = 5$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від її параметрів: а – середньої відстані між нітридами титану L_n ; б – об'єму оксидів $V_{ок}$; в – середньої відстані між оксидами $L_{ок}$.

У модельній оборотній воді з $pH = 5$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔFe за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту Cr (2.7), N (2.8) та зменшенням Mn (2.9), Si (2.10) і середньої відстані між нітридами титану (2.11):

$$\Delta Fe = 10^{-6} (18218,0 + 1408,5Cr); \quad r = 0,90, \quad (2.7)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (-4231,5 + 1,19N); \quad r = 0,92, \quad (2.8)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (7145,5 - 895,98 Mn); \quad r = -0,80, \quad (2.9)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (9883,5 - 6250,0 Si); \quad r = -0,73, \quad (2.10)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (12335,0 - 79,81L_n); \quad r = -0,95. \quad (2.11)$$

Крім того, встановлено (рис. 2.17), що ΔFe сталі AISI 321 знижуються зі збільшенням середнього діаметра зерна аустеніту від 196 до

255 мкм. Однак з подальшим його збільшенням до 285 мкм втрати ΔFe сталі зростають від 0,005 до 0,006 мг.

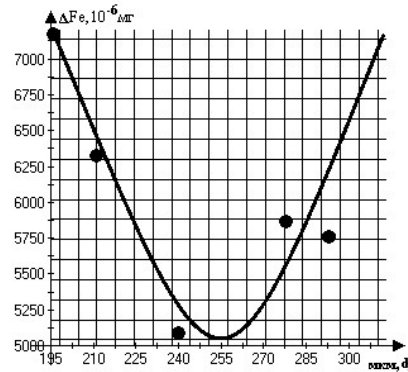


Рис. 2.17. Корозійні втрати ΔFe зі сталі AISI 321 у хлоридовмісному розчині з $pH = 5$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від середнього діаметра зерна аустеніту, d_z .

Аналіз перших похідних залежностей (2.3) і (2.11) виявив, що ΔFe сталі у хлоридовмісному розчині з $pH = 5$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л в 18,2 рази інтенсивніше знижуються зі збільшенням середньої відстані між нітридами титану, ніж зростають ΔCr . Крім того, за результатами аналізу перших похідних залежностей (2.5), (2.6), (2.7), (2.10) впливає, що ΔFe сталі в $\sim 1,3$ рази інтенсивніше зростають зі збільшенням у ній вмісту Cr та зменшенням Si, ніж ΔNi .

У хлоридовмісному розчині з $pH = 6$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔCr за прямолінійною залежністю знижуються зі збільшенням у сталі вмісту C (2.12) і об'єму оксидів (2.13):

$$\Delta Cr = 10^{-6} (2424,29 - 33333,3C); \quad r = - 0,72, \quad (2.12)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (1549,35 - 10000V_{ок}); \quad r = - 0,73. \quad (2.13)$$

Крім того, встановлено, що ΔCr стрімко зростають зі збільшенням вмісту в сталі Mn від 1,58 до 1,70 мас. % та зменшенням Ni від 9,20 до 9,10 мас. % (рис. 2.18 а, б). Водночас ΔCr знижуються зі збільшенням у ній об'єму нітридів титану від 0,23 до 0,35 об. %, середнього діаметра зерна аустеніту від 196 до 265 мкм, об'єму δ -фериту від 0,12 до 0,20 об. % та середньої відстані між нітридами титану від 77 до 91 мкм (рис. 2.18 в-е). Проте подальше збільшення в сталі об'єму нітридів титану до 0,47 об. % та середнього діаметра зерна аустеніту до 312 мкм сприяє зростанню ΔCr (рис. 2.18 в, д). При цьому зі збільшенням у сталі об'єму δ -фериту від 0,20 до 0,36 об. % ΔCr не знижу-

ються, але зі зменшенням середньої відстані між нітридами титану до 66 мкм знижуються (рис. 2.18 г, е).

Результати досліджень показали, що в розчині з рН = 6 і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔNi сталі за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у ній вмісту С (2.14), Si (2.15), об'єму оксидів (2.16), середньої відстані між нітридами титану (2.17), об'єму δ -фериту (2.18) та зменшенням Mn (2.19) і середньої відстані між оксидами (2.20):

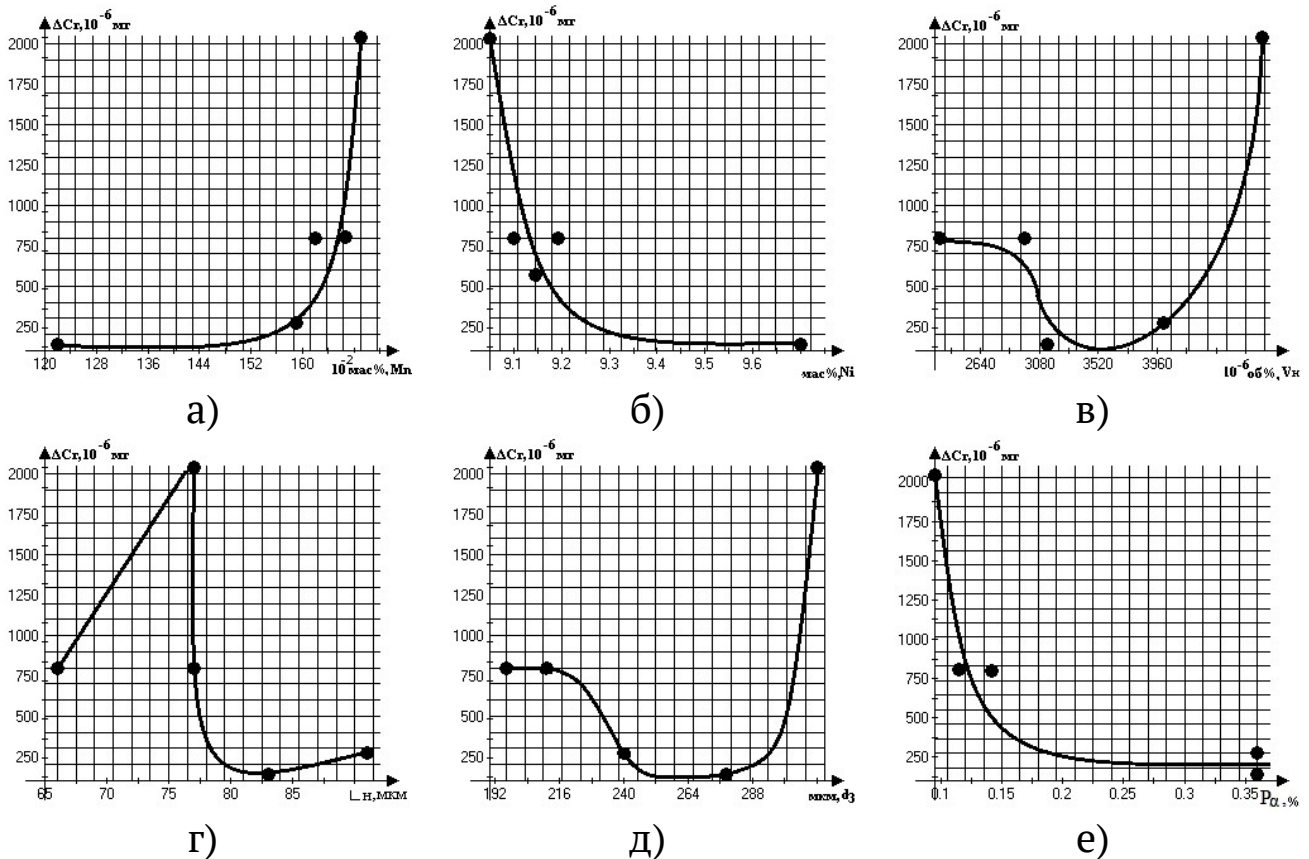


Рис. 2.18. Корозійні втрати ΔCr зі сталі AISI 321 у розчині з рН = 6 і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від її параметрів: а – Mn; б – Ni; в – об'єму нітридів титану Vн; г – середньої відстані між нітридами титану Lн; д – середнього діаметра зерна аустеніту, dз; е – об'єму δ -фериту Pa.

$$\Delta Ni = 10^{-6} (-471,1 + 50000 C); \quad r = 0,98, \quad (2.14)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (-2676,2 + 8333 Si); \quad r = 0,83, \quad (2.15)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (-717,8 + 322580,64 V_{ок}); \quad r = 0,94, \quad (2.16)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (-4483,1 + 81,12 L_H); \quad r = 0,76, \quad (2.17)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (370,8 + 7180,4 P_{\alpha}); \quad r = 0,98, \quad (2.18)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (8301,5 - 4166,7 Mn); \quad r = -0,81, \quad (2.19)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (7010,9 - 14,57 L_{ок}); \quad r = -0,92. \quad (2.20)$$

Крім того, як свідчать результати аналізу даних (рис. 2.19), ΔNi сталі зростають зі збільшенням у ній об'єму нітридів титану від 0,23 до 0,34 об. % та середнього діаметра зерна аустеніту від 196 до 255 мкм. Однак подальше збільшення в сталі об'єму нітридів титану до 0,47 об. % та середнього діаметра зерна аустеніту до 312 мкм сприяє зниженню ΔNi .

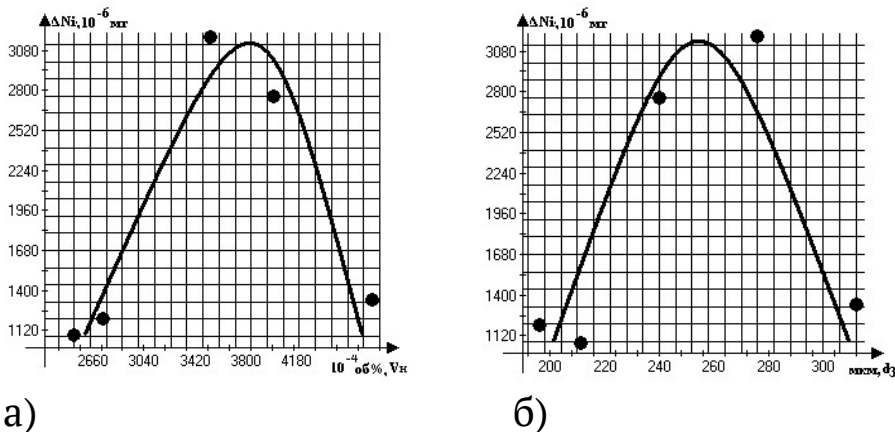


Рис. 2.19. Корозійні втрати ΔNi зі сталі AISI 321 у хлоридовмісному розчині з рН6 і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від її параметрів: а – об'єму нітридів титану V_n ; б – середнього діаметра зерна аустеніту d_z .

У модельній оборотній воді з рН = 6 і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔFe за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту Cr (2.21), N (2.22), середньої відстані між оксидами (2.23) та зменшенням C (2.24), Si (2.25), об'єму оксидів (2.26), об'єму нітридів титану (2.27), середньої відстані між нітридами титану (2.28) і середнього діаметра зерна аустеніту(2.29):

$$\Delta Fe = 10^{-6}(-13518 + 826Cr); \quad r = 0,75, \quad (2.21)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(722,0 + 12500N); \quad r = 0,88, \quad (2.22)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(-1894,2 + 7,48 L_{ок}); \quad r = 0,74, \quad (2.23)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(1920,0 - 25000 C); \quad r = -0,74, \quad (2.24)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(3402,4 - 5000 Si); \quad r = -0,75, \quad (2.25)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(1987,2 - 100000 V_{ок}); \quad r = -0,72, \quad (2.26)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(2452,6 - 5000 V_n); \quad r = -0,76, \quad (2.27)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(4635,7 - 49,6 L_n); \quad r = -0,73, \quad (2.28)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(3525,5 - 11111 d_z); \quad r = -0,84. \quad (2.29)$$

Порівняльний аналіз перших похідних залежностей (2.12), (2.14), (2.24) виявив, що ΔNi удвічі інтенсивніші зі збільшенням у ній

вмісту С, ніж зниження ΔFe , та в $\sim 1,5$ рази, ніж ΔCr . Порівняння перших похідних залежностей (2.13), (2.16), (2.26) показало, що ΔCr і ΔFe знижуються з однаковою інтенсивністю зі збільшенням у сталі об'єму оксидів. Однак ΔNi в $\sim 3,2$ рази швидше зростають зі збільшенням цього параметра, ніж ΔCr і ΔFe . За результатами аналізу перших похідних залежностей (2.15), (2.25) впливає, що ΔNi в $\sim 1,7$ рази інтенсивніше зростають зі збільшенням у сталі вмісту Si, ніж знижуються ΔFe . Крім того, із порівняння перших похідних залежностей (2.17), (2.28) бачимо, що корозійні втрати Ni зі сталі в $\sim 1,6$ рази інтенсивніші зі збільшенням середньої відстані між нітридами титану, ніж знижуються ΔFe . Аналогічний аналіз залежностей (2.20), (2.23) довів, що ΔNi в $\sim 1,9$ рази інтенсивніше знижуються зі збільшенням у сталі середньої відстані між оксидами, ніж зростають ΔFe .

У хлоридовмісному розчині з $pH = 7$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л встановлено, що ΔCr сталі за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у ній вмісту Cr (2.30), N (2.31), об'єму δ -фериту (2.32) та зменшенням середньої відстані між нітридами титану (2.33):

$$\Delta Cr = 10^{-6}(-4727,9 + 319 Cr); \quad r = 0,79, \quad (2.30)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6}(-600,6 + 10^5 N); \quad r = 0,75, \quad (2.31)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6}(641,7 + 809,96P^\alpha); \quad r = 0,71, \quad (2.32)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6}(2144,5 - 21,3 L_H); \quad r = -0,92. \quad (2.33)$$

Крім того, виявлено (рис. 2.20 а, б), що ΔCr сталі стрімко зростають зі збільшенням у сталі вмісту Mn від 1,58 до 1,70 мас. % та зменшенням Ni від 9,20 до 9,10 мас. %. Водночас ΔCr сталі стрімко знижуються зі збільшенням середнього діаметра зерна аустеніту від 196 до 230 мкм, але з подальшим його збільшенням до 315 мкм ΔCr зростають (рис. 2.20 в).

У модельній оборотній воді з $pH = 7$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔNi за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту Mn (2.34), P (2.35) та зменшенням C (2.36), Ni (2.37) і об'єму δ -фериту (2.38):

$$\Delta Ni = 10^{-6}(-674,88 + 1111 Mn); \quad r = 0,81, \quad (2.34)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6}(-4836,44 + 222222P); \quad r = 0,75, \quad (2.35)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6}(1555,00 - 1111 C); \quad r = -0,73, \quad (2.36)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6}(8548,76 - 809,7 Ni); \quad r = -0,78, \quad (2.37)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6}(1274,41 - 1029,95P^\alpha); \quad r = -0,71. \quad (2.38)$$

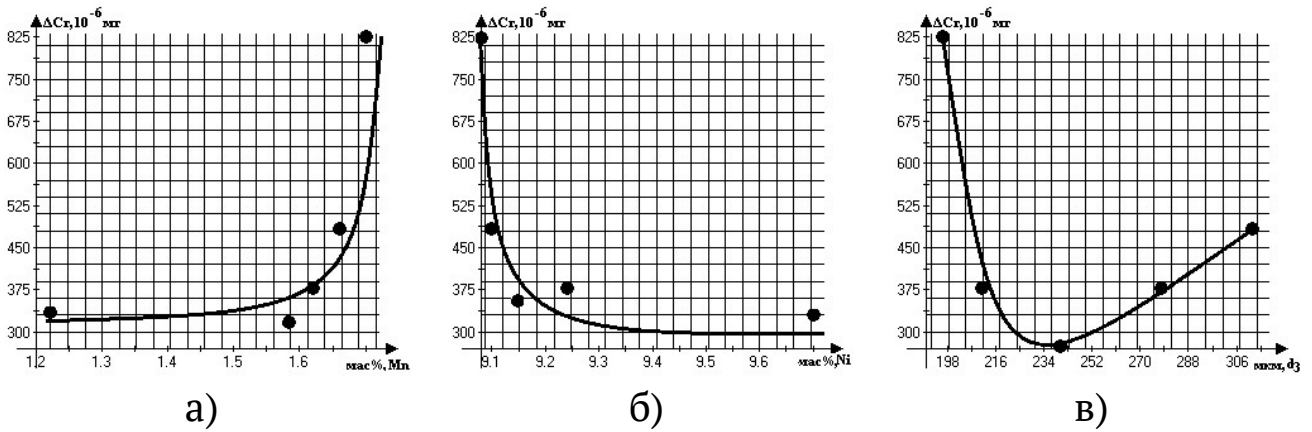


Рис. 2.20. Корозійні втрати ΔCr зі сталі AISI 321 у хлоридовмісному розчині з $pH = 7$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від її параметрів: а – Mn; б – Ni; в – середнього діаметра зерна аустеніту d_3 .

У хлоридовмісному розчині з $pH = 7$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔFe за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту С (2.39), Si (2.40), об'єму нітридів титану (2.41), середньої відстані між нітридами титану (2.42), середнього діаметра зерна аустеніту (2.43) та зменшенням вмісту Cr (2.44) і середньої відстані між оксидами (2.45):

$$\Delta Fe = 10^{-6}(-284,68 + 50000C); \quad r = 0,7, \quad (2.39)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(-4549,00 + 14286 Si); \quad r = 0,90, \quad (2.40)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(-1273,62 + 12500 V_N); \quad r = 0,79, \quad (2.41)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(-7042,75 + 136 L_N); \quad r = 0,82, \quad (2.42)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(-2067,94 + 20000 d_3); \quad r = 0,76, \quad (2.43)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(60711,00 - 3333 Cr); \quad r = -0,86, \quad (2.44)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(9707,45 - 18,85 L_{ок}); \quad r = -0,77. \quad (2.45)$$

Аналіз перших похідних залежностей (2.30) і (2.44) виявив, що ΔFe сталі в $\sim 104,5$ рази інтенсивніше знижуються зі збільшенням у сталі вмісту Cr, ніж зростають ΔCr . Із порівняння перших похідних залежностей (2.33) і (2.42) випливає, що ΔFe в $\sim 6,4$ рази інтенсивніше зростають зі збільшенням у сталі середньої відстані між нітридами титану, ніж знижуються ΔCr . Порівняльний аналіз перших похідних залежностей (2.36) і (2.39) переконав, що ΔFe в ~ 45 разів інтенсивніше зростають зі збільшенням у сталі вмісту С, ніж знижуються ΔNi .

За даними (рис. 2.21) встановлено, що в хлоридовмісному розчині з $pH = 8$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔCr зростають зі

збільшенням у сталі вмісту С від 0,030 до 0,048 мас. %, Mn від 1,58 до 1,70 мас. % та зменшенням Ni від 9,20 до 9,10 мас. %. Водночас ΔCr знижуються зі збільшенням вмісту С від 0,048 до 0,064 мас. % (рис. 2.21, а).

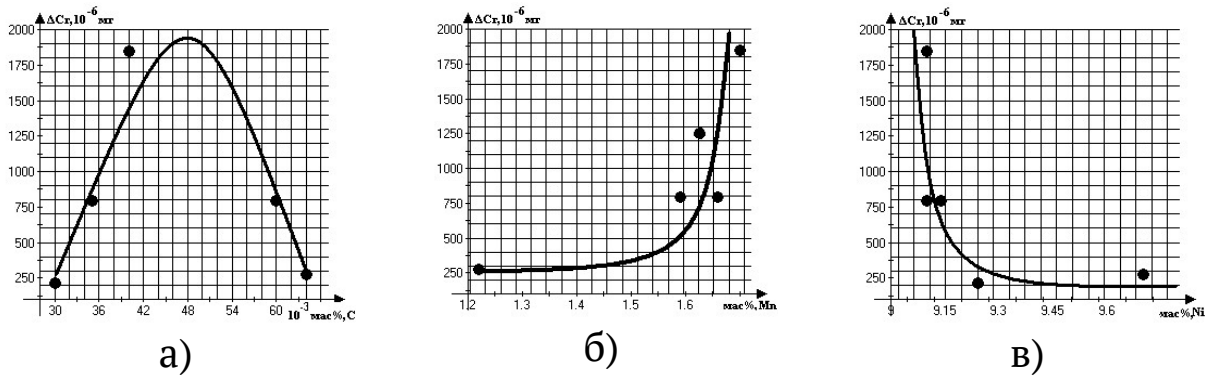


Рис. 2.21. Корозійні втрати ΔCr зі сталі AISI 321 у хлоридовмісному розчині з $pH = 8$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від вмісту: а – С; б – Mn; в – Ni.

У хлоридовмісному розчині з $pH = 8$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔNi за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі об'єму нітридів титану (2.46) і середнього діаметра зерна аустеніту (2.47):

$$\Delta Ni = 10^{-6}(-23950 + 100000V_H); \quad r = 0,92, \quad (2.46)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6}(-14836 + 100000d^3); \quad r = 0,86. \quad (2.47)$$

Крім того, за даними (рис. 2.22) ΔNi зростають зі збільшенням у сталі вмісту Cr від 16,43 до 17,10 мас. %. Однак з подальшим збільшення його вмісту до 17,70 мас. % ΔNi знижуються.

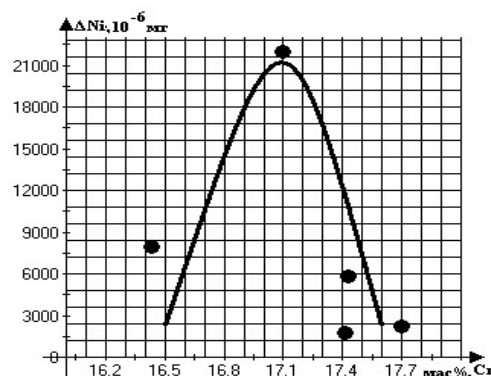


Рис. 2.22. Корозійні втрати ΔNi зі сталі AISI 321 у розчині з $pH = 8$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від вмісту Cr.

У хлоридовмісному розчині з рН = 8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔFe за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту Cr (2.48), середньої відстані між оксидами (2.49) та зменшенням середнього діаметра зерна аустеніту (2.50), вмісту C (2.51), Si (2.52), об'єму оксидів (2.53), об'єму нітридів титану (2.54) і середньої відстані між нітридами титану (2.55):

$$\Delta Fe = 10^{-6}(-31350 + 2000Cr); \quad r = 0,74, \quad (2.48)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(-3399,3 + 18,48L_{ок}); \quad r = 0,75, \quad (2.49)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(9720,6 - 25000d^3); \quad r = -0,84, \quad (2.50)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(6025,1 - 50000C); \quad r = -0,74, \quad (2.51)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(9661,6 - 12500Si); \quad r = -0,75, \quad (2.52)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(6178,5 - 387446V_{ок}); \quad r = -0,72, \quad (2.53)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(7337 - 12500V_{н}); \quad r = -0,76, \quad (2.54)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(12520 - 119,9L_{н}); \quad r = -0,72. \quad (2.55)$$

Аналіз перших похідних залежностей (2.46) і (2.54) виявив, що ΔNi у ~8 разів інтенсивніше зростають зі збільшенням у сталі об'єму нітридів титану, ніж знижуються ΔFe . Крім того, із порівняння перших похідних залежностей (2.47) і (2.50) випливає, що ΔNi сталі в ~4 рази інтенсивніше зростають зі збільшенням середнього діаметра зерна аустеніту, ніж знижуються ΔFe .

У модельних оборотних водах з рН = 4 і концентрацією хлоридів 300 мг/л ΔCr зростають зі збільшенням у сталі вмісту C від 0,030 до 0,045 мас. %. Проте з подальшим підвищенням вмісту C до 0,064 мас.% ΔCr знижуються (рис. 2.23 а). Хром також неоднозначно впливає на ΔCr сталі. Встановлено, що ΔCr знижуються зі збільшенням у сталі вмісту Cr від 16,43 до 17,2 мас. %, але далі зростають з його підвищенням до 17,7 мас. % (рис. 2.23 б).

Водночас встановлено, що ΔCr зростають зі збільшенням у сталі об'єму нітридів титану від 0,23 до 0,35 об. %, об'єму δ -фериту від 0,099 до 0,17 об. % та зменшенням середньої відстані між нітридами титану від 78 до 66 мкм (рис. 2.23 в-д). Однак подальше збільшення об'єму нітридів титану в ній до 0,47 мас. %, об'єму δ -фериту до 0,36 об. % та середньої відстані між нітридами титану від 78 до 99 мкм сприяє зростанню ΔCr (рис. 2.23 в-д).

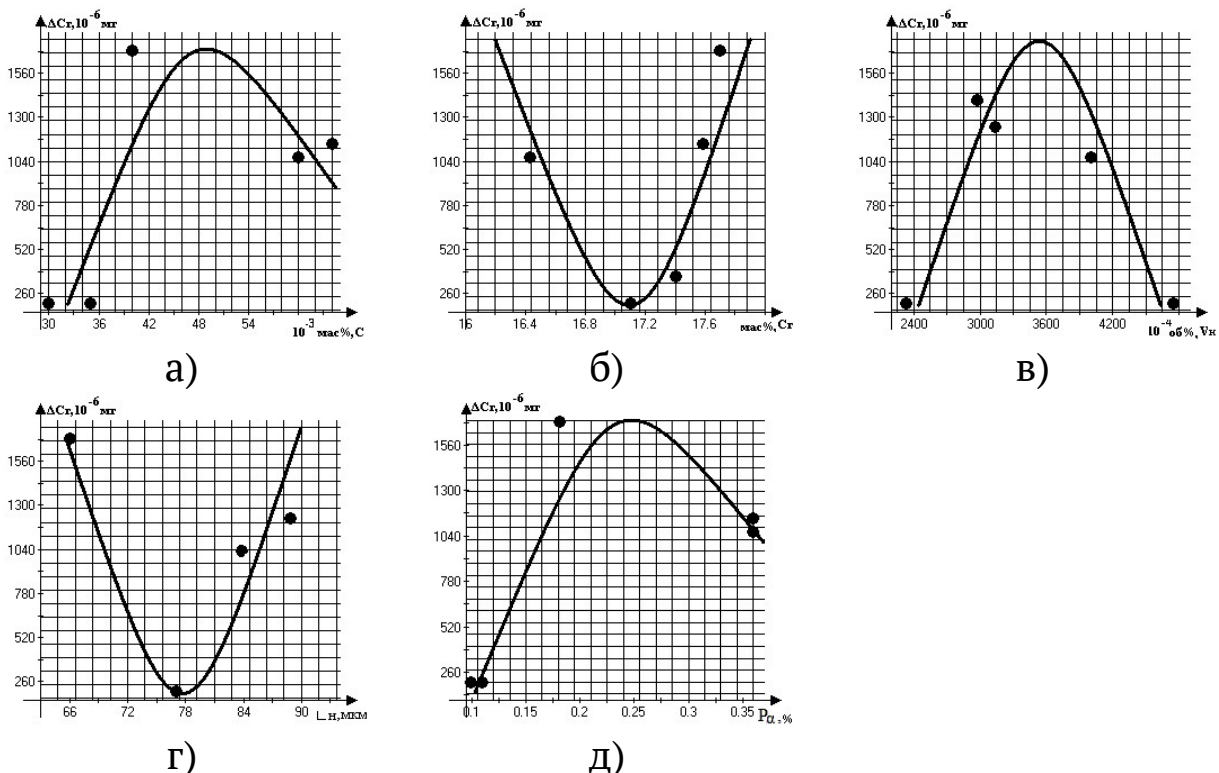


Рис. 2.23. Корозійні втрати ΔCr зі сталі AISI 321 у хлоридовмісному розчині з рН4 і концентрацією хлоридів 300 мг/л залежно від її параметрів: а – С; б – Cr; в – об'єму нітридів титану V_n ; г – середньої відстані між нітридами титану L_n ; д – об'єму δ -фериту P_δ .

У хлоридовмісному розчині з рН = 4 і концентрацією хлоридів 300 мг/л ΔNi за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту P (2.56), середньої відстані між оксидами (2.57) та зменшенням вмісту C (2.58), Si (2.59) і об'єму оксидів (2.60):

$$\Delta Ni = 10^{-6} (-529403,6 + 204422803P); \quad r = 0,83, \quad (2.56)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (-33208 + 116L_{ок}); \quad r = 0,97, \quad (2.57)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (59963,8 - 995387,6C); \quad r = -0,71, \quad (2.58)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (61257 - 100000Si); \quad r = -0,71, \quad (2.59)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (18272,4 - 581700,2V_{ок}); \quad r = -0,71. \quad (2.60)$$

Крім того, за даними (рис. 2.24) ΔNi знижуються зі збільшенням у сталі об'єму нітридів титану від 0,23 до 0,35 об. % та об'єму δ -фериту від 0,099 до 0,17 об. %.

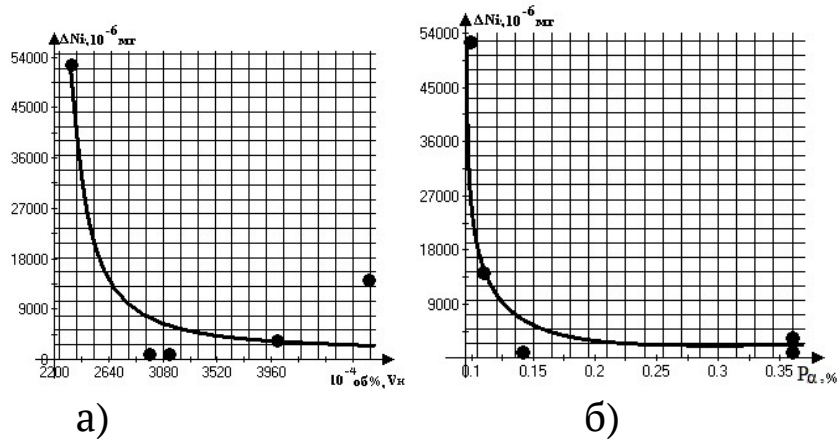


Рис. 2.24. Корозійні втрати ΔNi зі сталі AISI 321 у розчині з $pH = 4$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л залежно від її параметрів: а – об'єму нітридів титану V_n ; б – об'єму δ -фериту P_{α} .

При цьому слід зазначити, що подальше збільшення об'єму нітридів титану в сталі до 0,47 мас. % сприяє зростанню ΔNi до 0,014 мг (рис. 2.24 а).

У хлоридовмісному розчині з $pH = 4$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л ΔFe за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі об'єму нітридів титану (2.61) і середнього діаметра зерна аустеніту (2.62):

$$\Delta Fe = 10^{-6} (-30610 + 100000V_n); \quad r = 0,94, \quad (2.61)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (48119,4 + 149466,4d^3); \quad r = 0,82. \quad (2.62)$$

До того ж встановлено, що ΔFe зростають зі збільшенням у сталі вмісту Cr від 16,43 до 17,10 мас. % (рис. 2.25). Проте з подальшим його підвищенням до 17,70 мас. % ΔFe знижуються від 0,030 до 0,002 мг.

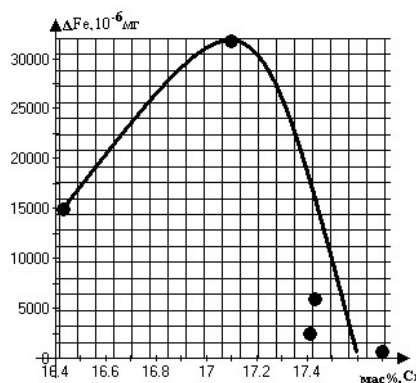


Рис. 2.25. Корозійні втрати ΔFe зі сталі AISI 321 у розчині з $pH = 4$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л залежно від вмісту Cr.

У модельній оборотній воді з рН = 5 і концентрацією хлоридів 300 мг/л ΔCr за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту Si (2.63), об'єму нітридів титану (2.64), середньої відстані між нітридами титану (2.65) та зменшенням вмісту Cr (2.66) і N (2.67):

$$\Delta Cr = 10^{-6} (- 846,5 + 2127,7 Si); \quad r = 0,88, \quad (2.63)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (- 340,7 + 1754,4V_H) \quad r = 0,86, \quad (2.64)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (- 1249,3 + 16,62L_H); \quad r = 0,87, \quad (2.65)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (7660,9 - 429,9Cr); \quad r = - 0,97, \quad (2.66)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (3051,8 - 228105,9N); \quad r = - 0,88. \quad (2.67)$$

У хлоридовмісному розчині з рН5 і концентрацією хлоридів 300 мг/л ΔNi за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту N (2.68), Cr (2.69) та зменшенням Si (2.70) і об'єму нітридів титану (2.71):

$$\Delta Ni = 10^{-6} (- 31793,4 + 2997930N); \quad r = 0,74, \quad (2.68)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (- 102486,4 + 6250Cr); \quad r = 0,88, \quad (2.69)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (17635,3 - 25000Si); \quad r = - 0,71, \quad (2.70)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (16807 - 33333,3V_H) \quad r = - 0,83. \quad (2.71)$$

У хлоридовмісному розчині з рН5 і концентрацією хлоридів 300 мг/л ΔFe за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі середнього діаметра зерна аустеніту (2.72):

$$\Delta Fe = 10^{-6} (- 76,5 + 969,9d^3); \quad r = 0,71. \quad (2.72)$$

Крім того, за даними (рис. 2.26 а) впливає, що ΔFe зростають зі збільшенням у сталі вмісту Cr від 16,43 до 17,10 мас. %. Однак подальше його підвищення до 17,70 мас. % сприяє зниженню ΔFe . Водночас встановлено, що ΔFe сталі стрімко знижуються від $280 \cdot 10^{-6}$ до $120 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту від 0,1 до 0,15 об. % (рис. 2.26 б). Слід відзначити, що подальше збільшення в сталі об'єму δ -фериту до 0,36 об. % не впливає на ΔFe . Проте вони стрімко зростають зі збільшенням у ній об'єму нітридів титану від 0,40 до 0,47 об. % (рис. 2.26 в).

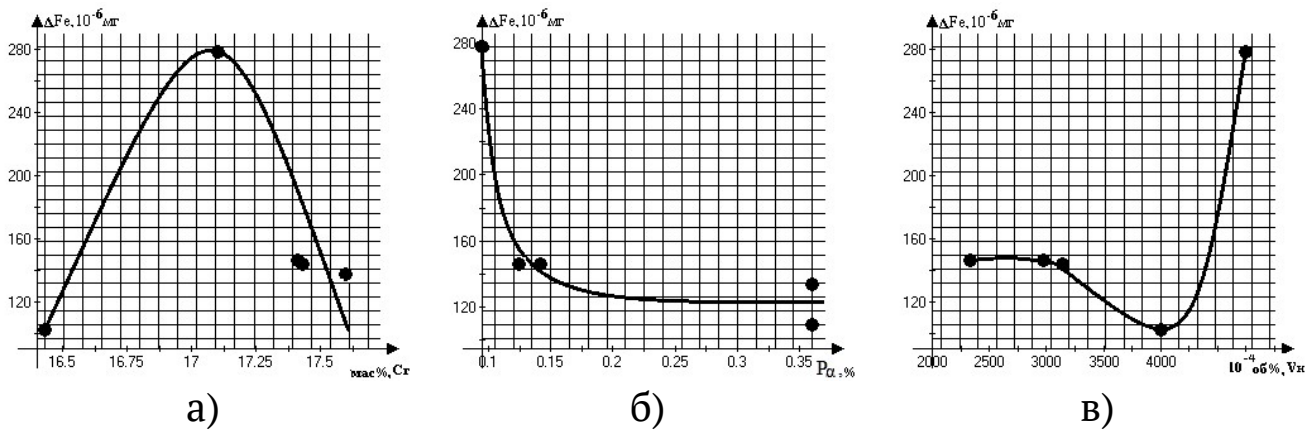


Рис. 2.26. Корозійні втрати ΔFe зі сталі AISI 321 у розчині з $pH = 5$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л залежно від її параметрів:
а – Cr; б – об'єму δ -фериту P_{α} ; в – об'єму нітридів титану V_n .

Порівняльний аналіз перших похідних залежностей (2.64) і (2.71) виявив, що ΔNi в ~ 19 разів інтенсивніше знижуються зі збільшенням у сталі об'єму нітридів титану, ніж зростають ΔCr . Із порівняння перших похідних залежностей (2.63) і (2.70) встановлено, що ΔNi в $\sim 11,7$ рази інтенсивніше знижуються зі збільшенням у сталі вмісту Si, ніж зростають ΔCr .

Водночас, порівнюючи перші похідні залежності (2.66) і (2.69), (2.67) і (2.68), встановили таке:

– ΔNi сталі в $\sim 14,5$ рази інтенсивніше зростають зі збільшенням у ній вмісту Cr, ніж ΔCr ;

– ΔCr сталі в $\sim 7,6$ рази інтенсивніше знижуються зі збільшенням у ній вмісту N, ніж ΔNi .

У хлоридовмісному розчині з $pH = 6$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л ΔCr за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту C (2.73), об'єму оксидів (2.74), середньої відстані між нітридами титану (2.75) та зменшенням середньої відстані між оксидами (2.76):

$$\Delta Cr = 10^{-6} (-34,3 + 8333,3C); \quad r = 0,72, \quad (2.73)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (-23,3 + 50000V_{ок}); \quad r = 0,73, \quad (2.74)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (-711,7 + 13,54L_n); \quad r = 0,68, \quad (2.75)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (988 - 1,81L_{ок}); \quad r = -0,62. \quad (2.76)$$

До того ж встановлено, що ΔCr зростають від $450 \cdot 10^{-6}$ до $600 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у сталі вмісту Mn від 1,22 до 1,62 мас. % (рис. 2.27 а).

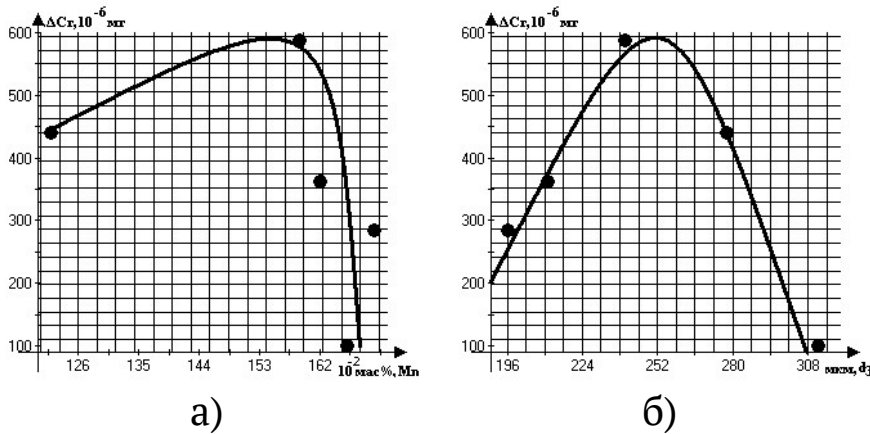


Рис. 2.27. Корозійні втрати ΔCr зі сталі AISI 321 у розчині з $pH = 6$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л залежно від її параметрів: а – Mn; б – середнього діаметра зерна аустеніту d_3 .

Однак подальше збільшення вмісту Mn до 1,70 мас. % сприяє зниженню ΔCr сталі до $100 \cdot 10^{-6}$ мг. Аналогічну залежність виявлено між ΔCr та середнім діаметром зерна аустеніту, тому що ΔCr зростають від $280 \cdot 10^{-6}$ до $600 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у сталі середнього діаметра зерна аустеніту від 196 до 252 мкм (рис. 2.27 б). З подальшим збільшенням середнього діаметра зерна аустеніту до 312 мкм ΔCr сталі знижуються до $100 \cdot 10^{-6}$ мг.

У хлоридовмісному розчині з pH 6 і концентрацією хлоридів 300 мг/л ΔNi за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту Cr (2.77):

$$\Delta Ni = 10^{-6} (37748 + 2335,6Cr); \quad r = 0,71. \quad (2.77)$$

Крім того, за даними (рис. 2.28) встановлено, що ΔNi зростають від $1500 \cdot 10^{-6}$ до $4200 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у сталі об'єму нітридів титану від 0,23 до 0,35 об. %.

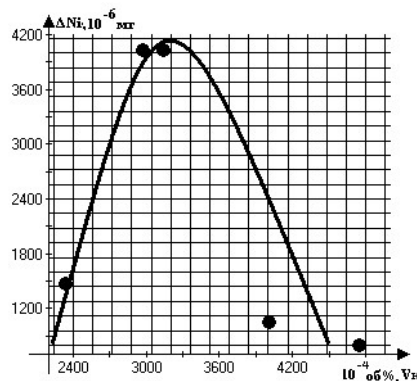


Рис. 2.28. Корозійні втрати ΔNi зі сталі AISI 321 у розчині з $pH = 6$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л залежно від об'єму нітридів титану V_n .

При цьому подальше збільшення об'єму нітридів титану до 0,47 об % сприяє зниженню ΔNi сталі до $1000 \cdot 10^{-6}$ мг.

У хлоридовмісному розчині з $pH = 6$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л ΔFe за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі об'єму нітридів титану (2.78), середнього діаметра зерна аустеніту (2.79), об'єму δ -фериту (2.80) та зменшенням вмісту Mn (2.81) і P (2.82):

$$\Delta Fe = 10^{-6} (249 + 57,99V_H); \quad r = 0,64, \quad (2.78)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (227,48 + 165,4d^3); \quad r = 0,92, \quad (2.79)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (262 + 30,2P_a); \quad r = 0,61, \quad (2.80)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (311 - 27,5Mn); \quad r = -0,62, \quad (2.81)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (428 - 5882P); \quad r = -0,63. \quad (2.82)$$

Залежності (2.75), (2.76), (2.78), (2.80), (2.81), (2.82) маловартісні, але придатні для якісної оцінки процесів, що відбуваються під час пітінгування сталі у досліджуваній модельній оборотній воді.

Крім того, встановлено, що ΔFe зростають від $255 \cdot 10^{-6}$ до $280 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у сталі вмісту Si від 0,41 до 0,51 мас.% (рис. 2.29). Однак з подальшим його підвищенням до 0,66 мас.% ΔFe незначно знижуються.

У розчині з $pH 7$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л ΔCr за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту Ni (2.83):

$$\Delta Cr = 10^{-6} (-24211 + 2728Ni); \quad r = 0,67. \quad (2.83)$$

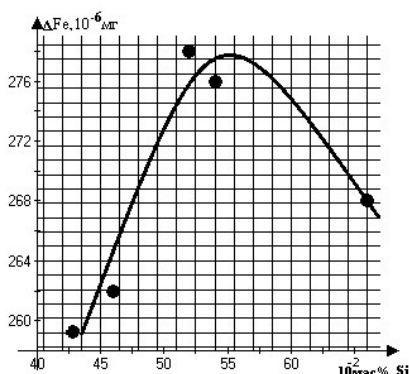


Рис. 2.29. Корозійні втрати ΔFe зі сталі AISI 321 у розчині з $pH = 6$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л залежно від вмісту Si.

У розчині з рН7 і концентрацією хлоридів 300 мг/л ΔNi за прямолінійною залежністю знижуються зі збільшенням у сталі об'єму нітридів титану (2.84) і середнього діаметра зерна аустеніту (2.85):

$$\Delta Ni = 10^{-6}(4654 - 8333V_H); \quad r = -0,90, \quad (2.84)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6}(5349 - 14286d^3); \quad r = -0,83. \quad (2.85)$$

До того ж за даними (рис. 2.30) встановлено, що ΔNi знижуються зі збільшенням у сталі вмісту Cr від 16,43 до 17,0 мас. %. Проте з подальшим його підвищенням до 17,7 мас.% зростають від $350 \cdot 10^{-6}$ до $2600 \cdot 10^{-6}$ мг.

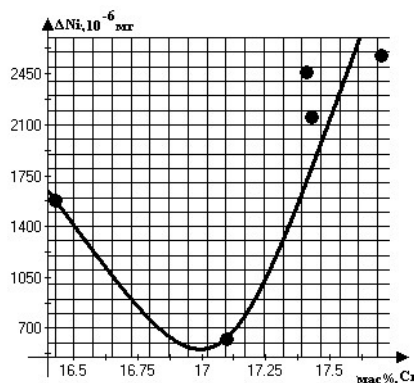


Рис. 2.30. Корозійні втрати ΔNi зі сталі AISI 321 у розчині з рН = 7 і концентрацією хлоридів 300 мг/л залежно від вмісту Cr.

У розчині з рН = 7 і концентрацією хлоридів 300 мг/л ΔFe за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі середньої відстані між нітридами титану (2.86), об'єму оксидів (2.87) та зменшенням вмісту Cr (2.88) і Ni (2.89):

$$\Delta Fe = 10^{-6}(708,6 + 16,93L_H); \quad r = 0,91, \quad (2.86)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(1732,9 + 33333,3V_{ок}); \quad r = 0,64, \quad (2.87)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(6938,0 - 284,4Cr); \quad r = -0,81, \quad (2.88)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6}(3092,4 - 100Ni); \quad r = -0,71. \quad (2.89)$$

Залежності (2.83), (2.87) маловартісні, але придатні для якісної оцінки корозійного розчинення сталі AISI 321 у розчині з рН = 7 і концентрацією хлоридів 300 мг/л. Крім того, слід відзначити, що між ΔFe сталі та об'ємом δ -фериту є прямолінійна залежність, але збільшення об'єму δ -фериту майже не впливає на ΔFe .

За даними (рис. 2.31 а) виявлено, що ΔFe зростають від $2000 \cdot 10^{-6}$ до $2340 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у сталі вмісту Mn від 1,22 до 1,53 мас.%. Однак з подальшим його підвищенням до 1,70 мас. % знижуються до $1845 \cdot 10^{-6}$ мг. Крім того, результати аналізу даних (рис. 2.31 б) свідчать, що ΔFe знижуються від $2295 \cdot 10^{-6}$ до $1890 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у сталі середньої відстані між оксидами від 280 до 370 мкм. При цьому слід відзначити, що подальше її збільшення до 431 мкм сприяє зростанню ΔFe до $2100 \cdot 10^{-6}$ мг. За даними (рис. 2.31 в) виявлено, що ΔFe сталі зростають від $1845 \cdot 10^{-6}$ до $2300 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у сталі середнього діаметра зерна аустеніту від 196 до 252 мкм. Проте з подальшим його збільшенням до 312 мкм знижуються до $1940 \cdot 10^{-6}$ мг.

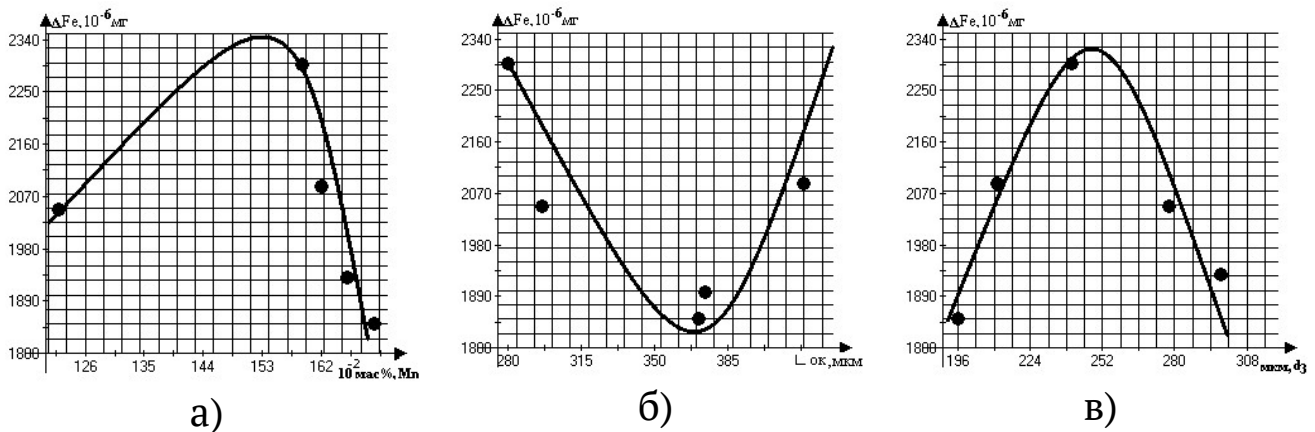


Рис. 2.31. Корозійні втрати ΔFe зі сталі AISI 321 у хлоридовмісному розчині з рН 7 і концентрацією хлоридів 300 мг/л залежно від її параметрів: а – Mn; б – середньої відстані між оксидами $L_{ок}$; в – середнього діаметра зерна аустеніту d_z .

У хлоридовмісному розчині з рН8 і концентрацією хлоридів 300 мг/л ΔCr за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту Ni (2.90) і P (2.91):

$$\Delta Cr = 10^{-6} (-23420 + 2703Ni); \quad r = 0,63, \quad (2.90)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (-19847 + 806376P); \quad r = 0,66. \quad (2.91)$$

Крім того, встановлено (рис. 2.32), що вони знижуються від $2800 \cdot 10^{-6}$ до $420 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням у ній вмісту C від 0,03 до 0,04 мас. %. Однак з подальшим його підвищенням до 0,064 мас. % зростають до $2550 \cdot 10^{-6}$ мг.

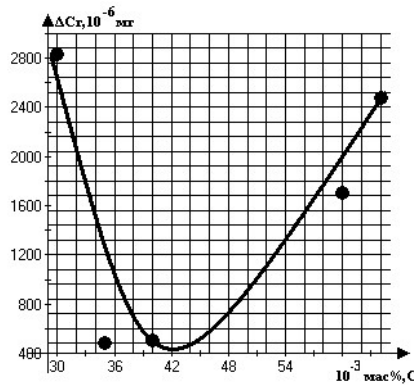


Рис. 2.32. Корозійні втрати ΔCr зі сталі AISI 321 у розчині з $pH = 8$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л залежно від вмісту C.

У розчині з $pH = 8$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л ΔNi за прямолінійною залежністю зростають зі збільшенням у сталі середнього діаметра зерна аустеніту (2.92):

$$\Delta Ni = 10^{-6}(-966,0 + 111113d^3); \quad r = 0,65. \quad (2.92)$$

У розчині з $pH = 8$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л ΔFe за прямолінійною залежністю зростають зі зменшенням вмісту в сталі Cr (2.93):

$$\Delta Fe = 10^{-6}(410,1 - 15,6Cr); \quad r = -0,73. \quad (2.93)$$

Залежності (2.90) і (2.92) маловартісні, але придатні для якісної оцінки корозійних втрат сталі AISI 321 у розчині з $pH = 8$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л.

Варто відзначити, що між ΔFe та об'ємом у ній δ -фериту є прямолінійна залежність, але ΔFe практично не залежать від об'єму δ -фериту.

Застосовуючи встановлені залежності між корозійними втратами Cr, Ni та Fe із пітінгів сталі AISI 321 та її хімічним складом і складовими структури і загальновідомі теорії пасивності металів і сплавів у хлоридовмісних середовищах, можна описати механізми її корозійного руйнування.

2.5. Механізми корозійного руйнування сталі AISI 321 у пітінгах

Використовуючи вищенаведені залежності між корозійними втратами ΔCr , ΔFe і ΔNi сталі AISI 321 із пітінгів та її хімічним складом і складовими структури, оцінемо механізми пітінгування, які ґрунтуються на встановлених особливостях селективної йонізації атомів Cr, Fe і Ni у пітінгах.

У модельній оборотній воді з $\text{pH} = 4$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л, де сталь пітінгує, поверхня стабільних пітінгів збіднюється Fe, що може сприяти його дифузії із об'єму сталі. За таких умов корозійні втрати ΔFe із пітінгів на поверхні сталі зростають зі збільшенням об'єму нітридів титану і середнього діаметра зерна аустеніту та зменшенням вмісту Ni і об'єму δ -фериту (табл. 2.7). Отже, Ni сприяє збагаченню поверхні стабільних пітінгів Fe. Водночас, зі збільшенням у сталі об'єму нітридів титану і середнього діаметра зерна аустеніту посилюється твердофазна дифузія атомів Fe до поверхні стабільних пітінгів в околі нітридів титану, розташованих на межах зерен аустеніту. Це сприяє зростанню ΔFe сталі із пітінгів. Проте включення δ -фериту є осередком зародження метастабільних пітінгів, що уповільнює підростання стабільних та сприяє зниженню ΔFe із них. Це узгоджується з даними праці [1].

У модельній оборотній воді з $\text{pH} = 4$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л, де сталь пітінгує, поверхня стабільних пітінгів збагачується Cr, що може сприяти його дифузії в об'єм сталі.

За таких умов корозійні втрати ΔCr із пітінгів на поверхні сталі зростають зі збільшенням у ній вмісту Mn, об'єму нітридів титану і середнього діаметра зерна аустеніту та зменшенням вмісту Ni (табл. 2.8). Отже, Mn сприяє збідненню, а Ni – збагаченню поверхні стабільних пітінгів Cr. При цьому механізм впливу об'єму нітридів титану та середнього діаметра зерна аустеніту на ΔCr сталі із пітінгів аналогічний механізму їх дії на ΔFe із пітінгів, про який згадувалося вище.

Схема впливу хімічного складу та складових структури сталі AISI 321 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					
V _H	↑		↓	↑	↓
L _H		↓	↓	↑	↓
V _{OK}			↓		
L _{OK}			↑	↓	↑
P _α		↓			
d ₃	↑		↓	↑	↓

У модельній оборотній воді з рН = 4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л, де сталь пітінгує, поверхня стабільних пітінгів збіднюється Ni, що може сприяти його дифузії із об'єму сталі. За таких умов, корозійні втрати ΔNi із пітінгів на поверхні сталі зростають зі збільшенням у ній вмісту Mn, об'єму нітридів титану і середнього діаметра зерна аустеніту та зменшенням вмісту Ni і об'єму δ -фериту (табл. 2.9). Отже, Mn сприяє збідненню, а Ni – збагаченню поверхні стабільних пітінгів Ni. Слід зазначити, що механізми впливу об'єму нітридів титану, середнього діаметра зерна аустеніту та об'єму δ -фериту такі самі, як і їх вплив на ΔFe сталі із стабільних пітінгів, про які йшлося вище. Таку тенденцію пов'язано з тим, що атоми менш благородного Fe активують йонізацію атомів благороднішого Ni, що узгоджується з даними праці [35].

У модельній оборотній воді з рН = 5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л, де сталь пітінгує, поверхня стабільних пітінгів збіднюється Fe, що може сприяти його дифузії із об'єму сталі. За таких умов корозійні втрати ΔFe із пітінгів на поверхні сталі AISI 321 зростають зі збільшенням у ній вмісту Cr і N та зменшенням Si, Mn і середньої ві-

дстані між нітридами титану (табл. 2.7). Таким чином, Si і Mn сприяють збагаченню, а Cr і N – збідненню поверхні стабільних пітінгів Fe.

Таблиця 2.8

Схема впливу хімічного складу та складових структури сталі AISI 321 на її ΔCr 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		↓			
V _H	↑				
L _H		↓		↓	
V _{OK}			↓		
Lo _K					
P _α				↑	
d ₃	↑				

Слід зауважити, що вплив Si на ΔFe із пітінгів також можна пов'язати з карбонітридами титану, тому що за результатами праці [86] Si сприяє випадінню карбідів із твердого розчину аустеніту. При цьому ΔFe сталі із пітінгів знижуються як зі збільшенням у ній вмісту Si, так і середньої відстані між нітридами титану. Водночас, середня відстань між нітридами титану визначає їх розміри. Зокрема, що вона більша, то більші ці включення, але менша площа їх меж, де активується йонізація атомів Fe.

У модельній оборотній воді з рН = 5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л, де сталь пітінгує, поверхня стабільних пітінгів збагачується Cr, що може сприяти його дифузії в об'єм сталі. За таких умов корозійні втрати ΔCr із пітінгів зростають зі збільшенням у ній вмісту Mn та зменшенням Ni, P і середньої відстані між нітридами титану (табл. 2.8). Отже, Ni і P сприяють збагаченню, а Mn – збідненню поверхні стабільних пітінгів Cr. Крім того, слід зауважити, що нітриди титану за однаковим механізмом впливають як на ΔFe сталі із пітін-

гів, так і на ΔCr , тому що між цими величинами встановлено аналогічні залежності (табл. 2.7 і 2.8), а вплив цих включень на ΔFe і ΔCr сталі із пітінгів не пов'язано з інтенсивністю дифузії атомів Cr і Fe в околі нітридів титану.

Таблиця 2.9

Схема впливу хімічного складу та складових структури сталі AISI 321 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				↑	
V _H	↑				↑
L _H			↑		
V _{OK}				↑	
L _{OK}			↓		
P _α	↓		↑	↓	
d3		↑			↑

У модельній оборотній воді з рН = 5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л, де сталь пітінгує, поверхня стабільних пітінгів збіднюється Ni, що може сприяти його дифузії із об'єму сталі. За таких умов корозійні втрати ΔNi із пітінгів зростають зі збільшенням у ній вмісту Cr та зменшенням Si (табл. 2.9). Отже, Si сприяє збагаченню, а Cr – збідненню поверхні стабільних пітінгів Ni. До того ж слід зауважити, що йонізація атомів Ni залежить від активувального впливу атомів менш благородного Fe на атоми благороднішого Ni, тому що між ΔFe сталі із пітінгів та вмістом у ній C і Cr та між ΔNi та вмістом у ній C і Cr встановлено аналогічні залежності (табл. 2.7, 2.9). Це узгоджується з даними праці [35].

У модельній оборотній воді з рН = 7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л, де сталь AISI 321 пітінгує, поверхня стабільних пітінгів збіднюється Fe, що може сприяти його дифузії із об'єму сталі. За таких

умов корозійні втрати ΔFe сталі із пітінгів зростають зі збільшенням у ній вмісту C, Si, об'єму нітридів титану, середньої відстані між нітридами титану, середнього діаметра зерна аустеніту та зменшенням вмісту Cr і середньої відстані між оксидами алюмінію (табл. 2.7). Таким чином, Cr сприяє збагаченню поверхні стабільних пітінгів Fe. Вплив C і Si на ΔFe сталі із пітінгів пов'язаний із нітридами титану. Адже відомо [86], що C утворює карбіди, а Si сприяє їх випадінню із твердого розчину аустеніту. Отже, карбонітриди титану сприяють збільшенню ΔFe сталі із пітінгів. Це зумовлено збільшенням дифузії атомів Fe у твердому розчині аустеніту, що в околі цих включень, до поверхні пітінгів. Адже, що більша середня відстань між карбонітридами титану, то більші їх розміри і кількість дефектів структури аустеніту в їх околі. Водночас, що більший середній діаметр зерна аустеніту, то більший ступінь некогерентності між суміжними ґратками зерна і тим більша дифузія атомів Fe до поверхні стабільних пітінгів на межах зерен аустеніту. Саме тому ΔFe сталі із пітінгів зростають зі збільшенням середнього діаметра зерна аустеніту. В околі оксидів алюмінію зароджуються лише метастабільні пітінги [5], тому зі збільшенням середньої відстані між оксидами алюмінію зростають їх розміри, що підвищує корозійні втрати металів із метастабільних та знижує із стабільних пітінгів. Це узгоджується з даними І. Л. Розенфельда [1].

У модельній оборотній воді з рН = 7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л, де сталь пітінгує, поверхня стабільних пітінгів збагачується Cr, що може сприяти його дифузії в об'єм сталі. За таких умов корозійні втрати ΔCr сталі із пітінгів зростають зі збільшенням у ній вмісту Mn, Cr, N та зменшенням Ni, середньої відстані між нітридами титану і об'єму δ -фериту (табл. 2.8). Отже, Mn, Cr і N сприяють збідненню, а Ni – збагаченню поверхні стабільних пітінгів Cr. При цьому вплив нітридів титану з прошарком в їх околі δ -фериту на ΔCr сталі із пітінгів не пов'язаний з дифузією Cr у твердому розчині аустеніту, тому що ΔCr знижуються зі збільшенням середньої відстані між нітридами титану і об'єму δ -фериту. Це зумовлено тим, що зі збільшенням середньої відстані між включеннями зростають їх розміри, але зменшується площа меж між включеннями та аустенітною матрицею. Внаслідок цього знижується активація атомів Cr на цих ділянках сталі.

У модельній оборотній воді з $pH = 7$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л, де сталь пітінгує, поверхня стабільних пітінгів збіднюється Ni, що може сприяти його дифузії із об'єму сталі. За таких умов корозійні втрати ΔNi сталі із пітінгів знижуються зі збільшенням у ній вмісту C, Ni, об'єму δ -фериту та зменшенням Mn і P (табл. 2.9). Отже, C і Ni сприяють збагаченню, а Mn і P – збідненню поверхні стабільних пітінгів Ni. До того ж збільшення ΔNi сталі із пітінгів з підвищенням у ній вмісту Mn та зменшенням Ni і об'єму δ -фериту зумовлено посиленням впливом атомів Cr на атоми Ni, з додатнішим електродним потенціалом, тому що між ΔNi і ΔCr сталі із пітінгів та вмістом у ній Mn, Ni і об'ємом δ -фериту встановлено аналогічні залежності (табл. 2.8 і 2.9). Це узгоджується з даними праць [35, 58]. До того ж P, знижуючи перенапругу йонізації Ni [257], збільшує, а селективне розчинення C у стабільних пітінгах знижує ΔNi із пітінгів.

У модельній оборотній воді з $pH = 6$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л, де сталь AISI 321 пітінгує, поверхня метастабільних пітінгів збагачується Fe, що сприяє його дифузії в об'єм сталі. За таких умов корозійні втрати ΔFe сталі із пітінгів знижуються зі збільшенням у ній вмісту C, Si, об'єму нітридів титану, середньої відстані між нітридами титану, об'єму оксидів алюмінію, середнього діаметра зерна аустеніту та збільшенням вмісту Cr, N і середньої відстані між оксидами алюмінію (табл. 2.7). Таким чином, C і Si сприяють збагаченню, а Cr і N – збідненню поверхні метастабільних пітінгів Fe. Крім того, межами зерен аустеніту збільшується дифузія атомів Fe від поверхні метастабільних пітінгів у твердий розчин аустеніту, оскільки що більший середній діаметр зерна аустеніту, то більше ступінь некогерентності між суміжними ґратками зерна. Через це ΔFe сталі із пітінгів знижуються зі збільшенням середнього діаметра зерна аустеніту (табл. 2.7). Слід відзначити, що вплив C і Si на ΔFe сталі із пітінгів також можна пов'язати з нітридами титану, тому що C утворює карбіди, а Si сприяє їх випадінню із твердого розчину аустеніту [86] в околі нітридів титану. При цьому ΔFe сталі із пітінгів знижуються зі збільшенням у ній вмісту C, Si, об'єму нітридів титану і середньої відстані між ними. Це зумовлено посиленням дифузії атомів Fe від поверхні метастабільних пітінгів у твердий розчин аустеніту в околі карбонітридів титану, оскільки, що більша середня відстань між цими включеннями, то більші їх розміри і більше дефектів структури твердого розчину аустеніту в їх околі. Вплив оксидів алюмінію на

ΔFe сталі із пітінгів пов'язаний з їх розміром. Зокрема, коли об'єм оксидів алюмінію складається, в основному, із дрібних включень, то метастабільні пітінги в їх околі не зароджуються, тому ΔFe сталі із пітінгів знижуються зі збільшенням об'єму оксидів. Проте в околі великих оксидів утворюються метастабільні пітінги, що сприяє підвищенню ΔFe сталі із пітінгів зі збільшенням середньої відстані між оксидами алюмінію. Адже, що більша середня відстань між оксидами, то вони більші.

У модельній оборотній воді з $pH = 6$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л, де сталь пітінгує, поверхня метастабільних пітінгів збіднюється Cr, що може сприяти його дифузії із об'єму сталі. За таких умов корозійні втрати ΔCr сталі із пітінгів зростають зі збільшенням у ній вмісту Mn та зменшенням Ni і об'єму оксидів алюмінію (табл. 2.8). Отже, Mn сприяє збідненню, а Ni – збагаченню поверхні метастабільних пітінгів Cr. Слід відзначити, що зростання ΔCr сталі із пітінгів зі зменшенням у ній об'єму оксидів алюмінію не зумовлено дифузією атомів Cr в околі цих включень, а зумовлено активацією атомів Cr в околі дрібних оксидів алюмінію.

У модельній оборотній воді з $pH = 6$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л, де сталь пітінгує, поверхня метастабільних пітінгів збіднюється Ni, що може сприяти його дифузії із об'єму сталі. За таких умов корозійні втрати ΔNi сталі із пітінгів зростають зі збільшенням у ній вмісту C, Si, середньої відстані між нітридами титану, оксидами алюмінію, об'єму δ -фериту та зменшенням вмісту Mn і середньої відстані між оксидами алюмінію (табл. 2.9). Такі залежності зумовлено посиленням впливом атомів менш благородного Fe на атоми більш благородного Ni. Водночас залежність між ΔNi із пітінгів та вмістом у ній Mn пов'язана з домінуючим впливом атомів Cr на Ni, що має додатніший електродний потенціал. ΔNi і ΔCr сталі із пітінгів зростають зі збільшенням у ній вмісту Mn (табл. 2.8, 2.9). Це узгоджується з даними праць [35, 58].

У модельній оборотній воді з $pH = 8$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л, де сталь пітінгує, поверхня метастабільних пітінгів збіднюється Fe, що може сприяти його дифузії із об'єму сталі. За таких умов корозійні втрати ΔFe сталі із пітінгів знижуються зі збільшенням у ній вмісту C, Si, об'єму нітридів титану, середньої відстані між нітридами титану, середнього діаметра зерна аустеніту та зменшенням вмісту Cr і середньої відстані між оксидами алюмінію (табл. 2.7).

Отже, С і Si сприяють збагаченню, а Cr – збідненню поверхні метастабільних пітінгів Fe. Вплив С і Si на ΔFe сталі із пітінгів також можна пов'язати із нітридами титану, тому що С утворює карбіди, а Si сприяє їх випадінню із твердого розчину аустеніту [86] в околі нітридів титану. До того ж ΔFe сталі із пітінгів знижуються як зі збільшенням у ній вмісту С і Si, так і об'єму нітридів титану і середньої відстані між ними (табл. 2.7). Це зумовлено тим, що в околі карбонітридів титану пришвидшується дифузія атомів Fe від поверхні метастабільних пітінгів у твердий розчин аустеніту. До того ж, що більша середня відстань між карбонітридами титану, то більші включення, більше дефектів структури аустеніту в їх околі і сильніша дифузія атомів Fe на цих ділянках. На межах зерен аустеніту також збільшується дифузія атомів Fe від поверхні метастабільних пітінгів у твердий розчин аустеніту. Водночас, що більший середній діаметр зерна аустеніту, то більший ступінь некогерентності між суміжними ґратками зерна і інтенсивніша дифузія атомів Fe від поверхні пітінгів у твердий розчин аустеніту. Слід зазначити, що вплив середньої відстані між оксидами алюмінію на ΔFe сталі із пітінгів не пов'язаний з дифузією атомів Fe, а з активністю атомів Fe в околі цих включень, тому що ΔFe сталі із пітінгів зростають зі збільшенням середньої відстані між включеннями.

У модельній оборотній воді з рН8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л, де сталь пітінгує, поверхня метастабільних пітінгів збіднюється Cr, що може сприяти його дифузії із об'єму сталі. За таких умов корозійні втрати ΔCr сталі із пітінгів зростають зі збільшенням у ній вмісту Mn та зменшенням Ni (табл. 2.8). Отже, Mn сприяє збідненню, а Ni – збагаченню поверхні метастабільних пітінгів Cr.

У модельній оборотній воді з рН = 8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л, де сталь пітінгує, поверхня метастабільних пітінгів збіднюється Ni, що може сприяти його дифузії із об'єму сталі. За таких умов корозійні втрати ΔNi сталі із пітінгів зростають зі збільшенням у ній об'єму нітридів титану та середнього діаметра зерна аустеніту (табл. 2.9). Це зумовлено активацією йонізації атомів Ni в околі нітридів титану на перетині з межами зерен аустеніту.

Відомо [180, 207, 208], що пітінгова корозія корозійнотривких сталей тісно пов'язана з температурою, рН і концентрацією хлоридів у середовищах. До того ж за даними праць [194, 196] йони хлору і водню пришвидшують підростання пітінгів та корозійних виразок.

Водночас ΔE -критерії, за яким визначають пітінготривкість цих сталей у хлоридовмісних середовищах, знижується з підвищенням температури розчину та вмісту хлоридів [256]. Взагалі збільшення кислотності розчину та вмісту хлоридів у пітінгах сприяє їх підростанню [256]. Це зумовлено тим [224], що чим більша концентрація хлоридів у розчині, то відкритіші пітінги, оскільки хлорид-йони руйнують залишки оксидної плівки над ними. Водночас, відомо [2], що навіть несуттєве зниження концентрації хлоридів у розчині сприяє зростанню розчинності у ньому кисню, який підтримує катодну реакцію. Тому наведені вище дані про вплив хлорид-йонів на пітінготривкість сталей свідчать про те, що зменшення вмісту хлоридів у модельних оборотних водах від 600 до 300 мг/л суттєво впливатиме на залежності між ΔFe , ΔCr і ΔNi сталі AISI 321 із пітінгів та її хімічним складом і складовими структури.

У модельній оборотній воді з $pH = 4$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л, де сталь AISI 321 пітінгує, поверхня стабільних пітінгів збідається Fe, що може сприяти його дифузії із об'єму сталі. За таких умов корозійні втрати ΔFe сталі із пітінгів зростають зі збільшенням у ній об'єму нітридів титану та середнього діаметра зерна аустеніту (табл. 2.10).

Таблиця 2.10

Схема впливу хімічного складу та складових структури сталі AISI 321 на її ΔFe у модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 300 мг/л

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

Вплив об'єму нітридів титану і середнього діаметра зерна аустеніту на ΔFe сталі із пітінгів зумовлено пришвидшенням дифузії атомів Fe у твердому розчині аустеніту до поверхні стабільних пітінгів на межах зерен аустеніту і нітридів титану з аустенітною матрицею. Адже, що більший середній діаметр зерна аустеніту, то більший ступінь некогерентності між суміжними ґратками зерна і сильніша дифузія атомів Fe до поверхні стабільних пітінгів. До того ж кількість дефектів структури аустеніту в околі нітридів титану більша, ніж у твердому розчині аустеніту.

У модельній оборотній воді з $pH = 4$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л, де сталь пітінгує, поверхня стабільних пітінгів збагачується Ni, що може сприяти його дифузії із об'єму сталі. За таких умов корозійні втрати ΔNi сталі із пітінгів знижуються зі збільшенням у ній вмісту C, Si, об'єму оксидів алюмінію, об'єму δ -фериту та зменшенням вмісту P та середньої відстані між оксидами алюмінію (табл. 2.11).

Таблиця 2.11

Схема впливу хімічного складу та складових структури сталі AISI 321 на її ΔNi у модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 300 мг/л

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

Отже, C і Si сприяють збагаченню, а P – збагаченню поверхні стабільних пітінгів Ni. Вплив оксидів та δ -фериту на ΔNi сталі із пітінгів пов'язаний з утворенням у їх околі метастабільних пітінгів. Зок-

рема, що більше цих включень у сталі, то більше метастабільних пітінгів і менші ΔNi сталі із стабільних пітінгів. (табл. 2.11).

У модельній оборотній воді з $pH = 4$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л, де сталь пітінгує, поверхня стабільних пітінгів збагачується Cr, що може сприяти його дифузії в об'єм сталі. За таких умов корозійні втрати ΔCr сталі із пітінгів зростають зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту (табл. 2.12).

Таблиця 2.12

Схема впливу хімічного складу та складових структури сталі AISI 321 на її ΔCr у модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 300 мг/л

Хімічний склад і складові структури	pH оборотної води				
	4	5	6	7	8
C			↑		
Si		↑			
Mn					
Cr		↓			
Ni				↑	↑
N		↓			↑
P					
V _H		↑			
L _H			↑		
V _{OK}				↑	
L _{OK}			↓		
P _α	↑				
d3					

Зростання ΔCr сталі із пітінгів зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту не пов'язано з дифузією атомів Cr в околі карбонітридів титану з прошарком δ -фериту [49]. Враховуючи дані [38, 40] це зумовлено активацією йонізації атомів Cr в пітінгах в околі цих включень.

У модельній оборотній воді з $pH = 8$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л, де сталь пітінгує, поверхня метастабільних пітінгів збіднюється Cr, що може сприяти його дифузії із об'єму сталі. За таких умов корозійні втрати ΔCr сталі із пітінгів зростають зі збільшенням у ній вмісту Ni та N (табл. 2.12). Таким чином, Ni та N сприяють збідненню поверхні метастабільних пітінгів Cr.

У модельній оборотній воді з $pH = 8$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л, де сталь пітінгує, поверхня метастабільних пітінгів збагачується Fe, що може сприяти його дифузії в об'єм сталі. За таких умов корозійні втрати ΔFe сталі із пітінгів знижуються зі збільшенням у ній вмісту Cr (табл. 2.10). Отже, Cr сприяє збагаченню поверхні метастабільних пітінгів Fe.

У модельній оборотній воді з $pH = 8$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л, де сталь пітінгує, поверхня метастабільних пітінгів збіднюється Ni, що може сприяти його дифузії із об'єму сталі. За таких умов корозійні втрати ΔNi сталі із пітінгів зростають зі збільшенням середнього діаметра зерна аустеніту (табл. 2.11). Це пов'язано з активацією йонізації атомів Ni на межах зерен аустеніту в метастабільних пітінгах, тому що вплив середнього діаметра зерна аустеніту на ΔCr і ΔFe сталі із пітінгів не виявлено.

У модельній оборотній воді з $pH = 7$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л, де сталь AISI 321 пітінгує, поверхня метастабільних пітінгів збіднюється Cr, що може сприяти його дифузії із об'єму сталі. За таких умов корозійні втрати ΔCr сталі із пітінгів зростають зі збільшенням у ній вмісту Ni (табл. 2.12). Таким чином, Ni сприяє збідненню поверхні метастабільних пітінгів Cr.

У модельній оборотній воді з $pH = 7$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л, де сталь пітінгує, поверхня метастабільних пітінгів збагачується Fe, що може сприяти його дифузії в об'єм сталі. За таких умов корозійні втрати ΔFe сталі із пітінгів знижуються зі збільшенням у ній вмісту Cr і Ni та зменшенням середньої відстані між нітридами титану і об'єму оксидів алюмінію (табл. 2.10). Отже, Cr і Ni сприяють збагаченню поверхні метастабільних пітінгів Fe. Разом з тим зростання ΔFe сталі із пітінгів зі збільшенням у ній середньої відстані між нітридами титану не пов'язано з дифузією атомів Fe в околі цих включень. Адже зі збільшенням середньої відстані між нітридами титану зростають їх розміри та кількість дефектів структури аустеніту в їх околі, але дифузія атомів Fe від поверхні пітінгів у твердий розчин аустеніту не посилюється, тому що ΔFe сталі із пітінгів зростають. Це зумовлено тим, що в метастабільних пітінгах, які зародилися в околі нітрідів титану, активується йонізація атомів Fe.

У модельній оборотній воді з $pH = 7$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л, де сталь пітінгує, поверхня метастабільних пітінгів збіднюється Ni, що може сприяти його дифузії із об'єму сталі. За таких умов

корозійні втрати ΔNi сталі із пітінгів зростають зі збільшенням у ній вмісту Cr та зменшенням об'єму нітридів титану та середнього діаметра зерна аустеніту (табл. 2.11). Отже, Cr сприяє збідненню поверхні метастабільних пітінгів Ni. Водночас активація йонізації атомів Fe у пітінгах, які зароджуються в околі нітридів титану на перетині з межами зерен аустеніту, сприяє уповільненню йонізації атомів Ni. Це узгоджується з даними праці [58].

У модельній оборотній воді з рН = 6 і концентрацією хлоридів 300 мг/л, де сталь AISI 321 пітінгує, поверхня метастабільних пітінгів збіднюється Cr, що може сприяти його дифузії із об'єму сталі. За таких умов корозійні втрати ΔCr сталі із пітінгів зростають зі збільшенням у ній вмісту C, середньої відстані між нітридами титану, об'єму оксидів алюмінію та зменшенням середньої відстані між оксидами алюмінію (табл. 2.12). До того ж в околі карбонітридів титану активується йонізація атомів Cr, що сприяє зростанню ΔCr . При цьому, що більша середня відстань між цими включеннями, то більші їх розміри і більші ΔCr сталі із пітінгів. Разом з тим в околі дрібних оксидів, розташованих межами зерен аустеніту, зароджуються метастабільні пітінги, що сприяє зростанню ΔCr сталі із пітінгів. Це узгоджується з даними І. Л. Розенфельда [1].

У модельній оборотній воді з рН = 6 і концентрацією хлоридів 300 мг/л, де сталь пітінгує, поверхня метастабільних пітінгів збагачується Fe, що може сприяти його дифузії в об'єм сталі. За таких умов корозійні втрати ΔFe сталі із пітінгів зростають зі збільшенням у ній вмісту Si, об'єму нітридів титану, об'єму δ -фериту, середнього діаметра зерна аустеніту та зменшенням вмісту Mn і P (табл. 2.10). Таким чином, Mn та P сприяють збагаченню, а Si – збідненню поверхні метастабільних пітінгів Fe. Водночас ріст ΔFe сталі із пітінгів зі збільшенням у ній середнього діаметра зерна аустеніту, об'єму нітридів титану та δ -фериту (табл. 2.10) не пов'язаний з їх впливом на дифузію атомів Fe в об'ємі сталі. Це зумовлено активацією йонізації атомів Fe у метастабільних пітінгах, що розвиваються в околі цих включень.

У модельній оборотній воді з рН = 6 і концентрацією хлоридів 300 мг/л, де сталь пітінгує, поверхня метастабільних пітінгів збіднюється Ni, що може сприяти його дифузії із об'єму сталі. За таких умов корозійні втрати ΔNi сталі із пітінгів зростають зі збільшенням у ній вмісту Cr (табл. 2.11). Отже, Cr сприяє збідненню поверхні метастабільних пітінгів Ni.

У модельній оборотній воді з $\text{pH} = 5$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л, де сталь AISI 321 пітінгує, поверхня метастабільних пітінгів збіднюється Cr, що може сприяти його дифузії із об'єму сталі. За таких умов корозійні втрати ΔCr сталі із пітінгів зростають зі збільшенням у ній вмісту Si, об'єму нітридів титану, середньої відстані між нітридами титану та зменшенням вмісту Cr і N (табл. 2.12). Таким чином, Cr і Ni сприяють збагаченню, а Si – збідненню поверхні метастабільних пітінгів Cr. Разом з тим в околі нітридів титану, де розвиваються метастабільні пітінги, пришвидшується дифузія атомів Cr із об'єму сталі. До того ж, що більші за розміром нітриди титану, то більше дефектів структури аустеніту в їх околі і більші ΔCr сталі із пітінгів.

У модельній оборотній воді з $\text{pH} = 5$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л, де сталь пітінгує, поверхня метастабільних пітінгів збагачується Fe, що може сприяти його дифузії в об'єм сталі. За таких умов корозійні втрати ΔFe сталі із пітінгів зростають зі збільшенням у ній об'єму нітридів титану, середнього діаметра зерна аустеніту та зменшенням об'єму δ -фериту (табл. 2.10). Вплив об'єму нітридів титану та середнього діаметра зерна аустеніту на ΔFe сталі із пітінгів не пов'язаний з дифузією атомів Fe в їх околі, а зумовлено активацією йонізації атомів Fe на цих ділянках.

У модельній оборотній воді з $\text{pH} = 5$ і концентрацією хлоридів 300 мг/л, де сталь пітінгує, поверхня метастабільних пітінгів збіднюється Ni, що може сприяти його дифузії із об'єму сталі. За таких умов ΔNi сталі із пітінгів знижуються зі збільшенням у ній вмісту Si, об'єму нітридів титану та зменшенням вмісту Cr та N (табл. 2.11). Отже, Si сприяє збагаченню, а Cr та N – збідненню поверхні метастабільних пітінгів Ni. Разом з тим, враховуючи дані праці [35], з пришвидшенням активації атомів менш благородного Fe у пітінгах, що розвиваються в околі нітридів титану, уповільнюється активація атомів благороднішого Ni.

Взагалі корозійні втрати ΔCr і ΔFe із стабільних і метастабільних пітінгів на поверхні сталі AISI 321 можна описати узагальненими емпіричними залежностями (2.94)–(2.96), які встановили, застосовуючи прямолінійні регресійні залежності між ΔCr , ΔFe сталі із пітінгів та її хімічним складом і складовими структури.

Для метастабільних і стабільних пітінгів:

$$\Delta Gr = a_0 + a_1 Mn - a_2 Ni ; \quad (2.94)$$

де: $a_0 \dots a_2$ - емпіричні коефіцієнти;

Mn, Ni – вміст Mn і Ni в сталі, мас. %.

Для стабільних пітінгів:

$$\Delta Fe = a_0 - a_1 Cr + a_2 V_H + a_3 L_H - a_4 L_{ok} + a_5 d_3 ; \quad (2.95)$$

Для метастабільних пітінгів:

$$\Delta Fe = a_0 + a_1 Cr - a_2 V_H - a_3 L_H - a_4 V_{ok} + a_5 L_{ok} - a_6 d_3 ; \quad (2.96)$$

де: $a_0 \dots a_6$ - емпіричні коефіцієнти;

Cr – вміст Cr в сталі, мас. %;

V_H – об'єм нітридів титану в сталі, об. %;

L_H – середня відстань між нітридами титану, мкм;

V_{ok} – об'єм оксидів алюмінію в сталі, об. %;

L_{ok} – середня відстань між оксидами алюмінію, мкм;

d₃ – середній діаметр зерна аустеніту, мкм.

Згідно з формулою (2.94) корозійні втрати ΔCr із метастабільних та стабільних пітінгів, що утворюються на поверхні сталі, зростають зі збільшенням у ній вмісту Mn та зменшенням Ni. При цьому результати аналізу залежностей (2.95); (2.96) та коефіцієнтів Z_{Cr} сталі (табл. 2.6) у модельних оборотних водах з рН = 4; 6...8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л свідчать, що корозійні втрати ΔFe із метастабільних пітінгів зростають, а із стабільних знижуються зі збільшенням у ній вмісту Cr та середньої відстані між оксидами алюмінію. Водночас корозійні втрати ΔFe із стабільних пітінгів зростають, а із метастабільних знижуються з ростом у сталі об'єму нітридів титану, середньої відстані між нітридами титану та середнього діаметра зерна аустеніту. Це пов'язано з характером селективного розчинення Fe в околі метастабільних та стабільних пітінгів.

Узагальнює сказане схема початкової стадії пітінгування сталі AISI 321 у модельних оборотних водах (рис. 2.33).

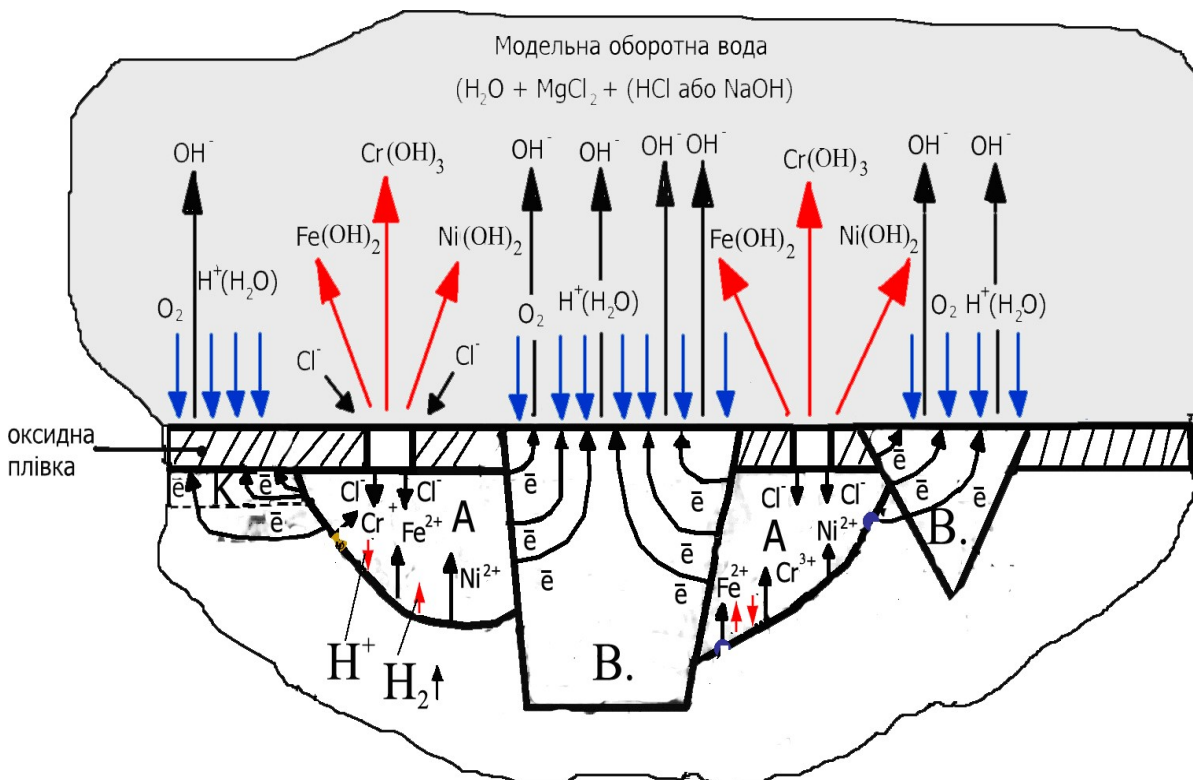
Зокрема, метастабільні пітінги:

1. Зароджуються в околі карбонітридів титану та оксидів алюмінію внаслідок локального пошкодження оксидної плівки.

2. Повільно підростають внаслідок йонізації металів у пітінгах за реакцією $Me \rightarrow Me^{n+} + n\bar{e}$, яку підтримують катодні реакції віднов-

лення кисню на поверхні сталі $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ в лужному і нейтральному хлоридовмісному середовищі та $O_2 + 2H^+ + 4e^- \rightarrow 2OH^-$ і $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_{адс} \rightarrow H_2$ у кислому. При цьому селективне розчинення металів із метастабільних пітінгів супроводжується збагаченням їх поверхні Fe та збідненням Cr і Ni (коефіцієнти Z_{Cr} і Z_{Ni} більші за одиницю). До того ж Ni сприяє уповільненню, а Mn – пришвидшенню розчинення Cr в поверхневих шарах сталі в околі пітінгів. Разом з тим Cr активізує розчинення Fe у поверхневих шарах сталі в околі пітінгів. Отже, Cr і Ni сприяють зниженню, а Mn – збільшенню коефіцієнта Z_{Cr} .

3. Репасивуються внаслідок руйнування «кришок» із залишків оксидної плівки над ними, тому що вільний доступ кисню у відкриті пітінги та твердофазна дифузія Cr і Ni до їх поверхні сприяють формуванню щільної оксидної плівки.



- А – анодна ділянка (пітінг);
- К – катодна;
- В – включення;
- ↑ – напрямок руху електронів, катіонів та аніонів.

Рис. 2.33. Схема початкової стадії пітінгування корозійнотривких сталей і сплаву в оборотних водах

Стабільні пітінги:

1. Зароджуються в околі карбонітридів титану внаслідок локального пошкодження оксидної плівки.

2. Підростають внаслідок йонізації металів у пітінгах за реакцією $Me \rightarrow Me^{n+} + n\bar{e}$, яку підтримують катодні реакції відновлення кисню на поверхні сталі (п. 2 для метастабільних пітінгів) та йонів водню на поверхні пітінгів за реакцією $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2H_{адс}$ з подальшою його абсорбцією, що сприяє окрихчуванню металу в їх околі. При цьому селективне розчинення металів зі стабільних пітінгів супроводжується збагаченням їх поверхні Cr та збідненням Fe. Саме тому коефіцієнти $Z_{Cr} < 1$. Водночас Mn пришвидшує, а Ni – уповільнює розчинення Cr у поверхневих шарах сталі в околі стабільних пітінгів. У свою чергу, Cr уповільнює розчинення Fe у поверхневих шарах сталі в околі пітінгів. Це призводить до зниження коефіцієнта Z_{Cr} зі збільшенням у сталі вмісту Cr і Ni та зменшенням Mn.

3. Інтенсивно підростають внаслідок руйнування розвинутої поверхні із порами й корозійними каналами, що утворюються через твердофазну дифузію атомів Fe до їх поверхні (рис. 2.11 а).

4. Значна кількість пітінгів репасивується внаслідок переходу закритих пітінгів у відкриті через руйнування «кришок» із залишків оксидної плівки над ними.

5. Інтенсивно підростають внаслідок репасації більшості з них, що сприяє їх перетворенню у корозійні виразки.

2.6. Оцінювання корозійних втрат ΔCr , ΔNi та ΔFe сталі AISI 321 в пітінгах, застосовуючи нейромережові математичні моделі

У розділі 2.4 корозійні втрати ΔCr , ΔNi та ΔFe сталі AISI 321 із пітінгів визначали, застосовуючи встановлені лінійні регресійні залежності (2.1–2.96). Вони показують взаємозв'язок між ΔCr , ΔNi та ΔFe із пітінгів та хімічним складом і структурною гетерогенністю сталі AISI 321 в модельних хлоридовмісних водах з $pH = 4...8$ і концентрацією хлоридів 300 і 600 мг/л. Отже, визначені за формулами (2.1–2.96) ΔCr , ΔNi та ΔFe із пітінгів мають дискретний характер, тому їх необхідно екстраполювати. Встановлені, таким чином, ΔCr , ΔNi та ΔFe сталі AISI 321 із пітінгів можуть мати суттєві похибки. Через це, застосували нейромережові моделі, які дають дуже високу точ-

ність визначення ΔCr , ΔNi та ΔFe із пітінгів залежно від параметрів модельних оборотних вод (x_1 – рН кислотність середовища, x_2 – Cl^- , мг/л вміст хлоридів) та хімічного складу і структурної гетерогенності сталі AISI 321. Зокрема, загальна формула для визначення вихідної ознаки на основі двошарової нейронної мережі прямого розповсюдження сигналу має такий вигляд (2.97).

$$y^s = w_0^{(2,1)} + \sum_{i=1}^{N_n} w_i^{(2,1)} \psi \left(w_0^{(1,i)} + \sum_{j=0}^N w_j^{(1,i)} x_j^s \right), \quad (2.97)$$

де: $\psi(a) = \frac{2}{1 + e^{-2a}} - 1$

y^s – значення на виході з мережі (ΔCr , ΔNi , ΔFe , ($Z_{Cr} < 1$; $Z_{Cr} \geq 1$), ($Z_{Ni} < 1$; $Z_{Ni} \geq 1$));

$w_j^{(n,i)}$ – ваговий коефіцієнт j -го входу i -го нейрона η -го шару мережі;

x_j^s – значення j -ої вхідної ознаки s -го екземпляру (спостереження вибірки);

N_n – число нейронів у прихованому шарі.

Для розрахунку ΔCr сталі AISI 321 із пітінгів значення вагових коефіцієнтів $w_j^{(n,i)}$ наведено в (табл. 2.13).

Таблиця 2.13

Вагові коефіцієнти $w_j^{(n,i)}$ для визначення ΔCr сталі AISI 321 із пітінгів, застосовуючи модель (2.97)

$\eta = 1$	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$	$i=5$	$i=6$	$i=7$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
j=1	0.0392	-3.4102	-2.8109	4.8334	4.1670	4.5964	-1.7290	
j=2	0.5741	1.3945	-0.6961	-1.7901	-1.4744	-1.9803	0.7099	
j=3	0.6330	0.7598	0.3967	1.8590	-1.4707	-0.1491	0.4014	
j=4	-0.0247	1.0180	0.4577	-1.1165	-1.0317	0.5105	0.4586	
j=5	0.6778	-1.5348	-0.7827	-0.3272	-0.8094	0.7793	0.4473	
j=6	0.3440	-1.9884	-0.4650	-0.0634	1.3805	-0.5106	0.3674	
j=7	0.3055	1.3224	1.7752	1.6789	-1.6376	0.1936	1.4561	
j=8	-0.1729	-1.0015	0.0549	-0.4214	-0.3511	-0.2760	-0.7439	
j=9	-0.0288	-0.6241	0.3676	0.5962	0.5259	-0.4581	-0.1856	
j=10	0.8062	0.0893	-1.0104	0.6580	0.1920	-0.5903	0.3554	
j=11	-0.1817	-1.1970	-0.9306	0.0365	-1.0596	-0.1078	-0.3772	
j=12	-0.3727	-0.3717	0.2503	-0.2205	1.1687	0.5030	0.1326	
j=13	-0.7362	0.6547	0.8580	-1.0323	0.0217	-0.4030	0.1907	

Продовження табл. 2.13

1	2	3	4	5	6	7	8	9
j=14	-0.5193	-1.0810	-0.4749	-0.0280	0.0985	-0.9778	-0.0840	
j=15	-0.1671	-0.3002	-0.2763	-0.2438	1.0655	0.5779	-0.0589	
j=16	0.5699	0.0670	-0.1129	-1.5322	0.6870	0.3398	-0.5176	
j=17	-0.2691	0.3638	0.7032	-0.8633	-0.1022	-0.5925	-0.7013	
j=0	-1.3825	1.7153	1.2272	-1.3370	-0.2235	3.3582	-1.6654	
$\eta=2$	j=1	j=2	j=3	j=4	j=4	j=6	j=7	j=0
i=1	1.9387	-3.6131	0.6350	-2.8529	1.1697	1.3241	2.9111	1.3001

Для розрахунку ΔFe сталі AISI 321 із пітінгів необхідно застосувати математичну модель (2.97) з ваговими коефіцієнтами $w_j^{(n,i)}$, які наведено в (табл.2.14).

Таблиця 2.14

Вагові коефіцієнти $w_j^{(n,i)}$ для визначення ΔFe сталі AISI 321 із пітінгів у модельних оборотних водах з рН = 4...8 і концентрацією хлоридів 300...600 мг/л.

$\eta=1$	i=1	i=2	i=3	i=4	i=5	i=6	i=7	
j=1	4.1840	-2.1072	1.2801	-3.9952	2.2913	-0.7546	-1.3143	
j=2	0.1084	1.5856	0.0622	2.1373	-0.9378	-1.1668	0.0529	
j=3	0.1756	-0.4013	0.0922	-0.0522	0.7372	0.3281	-0.1107	
j=4	-0.6922	-0.8819	-0.7471	-0.8425	-0.6788	0.0610	0.5898	
j=5	0.4022	-0.1273	-0.1995	-0.3938	-0.1231	0.2966	-0.3268	
j=6	-0.0208	1.0314	-0.0159	-0.2928	0.3517	-0.0603	0.0785	
j=7	0.6954	-0.4849	-1.1544	-1.0240	-0.1567	-0.3050	0.4273	
j=8	0.2459	0.3050	-0.3536	-0.6414	-1.0225	-0.1137	-0.6875	
j=9	-0.0956	0.1853	-0.1459	-0.1019	-0.7796	0.0543	0.5711	
j=10	-0.3169	0.4274	0.7857	-0.1217	0.8238	0.8630	-0.3358	
j=11	-0.0985	0.4631	0.7284	0.7095	0.8468	-0.1622	0.3386	
j=12	-0.6803	-0.3407	-0.5263	-0.1643	-0.2850	0.0732	0.2519	
j=13	-0.5855	0.0746	-0.3707	-0.0441	-0.2978	0.3561	-0.4519	
j=14	-0.1836	-0.0804	0.5247	0.5571	0.1357	0.1725	-0.0291	
j=15	0.0541	-0.6229	0.4881	-0.2550	-0.7535	0.2027	-0.5615	
j=16	-0.2357	0.3300	0.0247	0.4409	0.2478	-0.2377	0.2832	
j=17	0.4652	-0.2248	-0.2150	0.3492	0.1437	0.5039	0.0988	
j=0	-2.8159	-1.6911	0.1672	-2.7103	-1.4949	-2.2958	-1.9456	
$\eta=2$	j=1	j=2	j=3	j=4	j=4	j=6	j=7	j=0
i=1	-0.2147	-2.7301	0.9887	1.7785	-0.7508	-2.0608	3.4696	-0.4667

Для визначення ΔNi сталі AISI 321 із пітінгів у модельних оборотних водах з рН 4...8 і концентрацією хлоридів від 300 ... 600 мг/л

слід застосувати модель (2.97), використовуючи вагові коефіцієнти $w_j^{(n,i)}$, які наведено в (табл. 2.15).

Таблиця 2.15

Вагові коефіцієнти $w_j^{(n,i)}$ для визначення ΔNi сталі AISI 321 із пітінгів у модельних оборотних водах з рН 4...8 і концентрацією хлоридів 300 ... 600 мг/л.

$r=1$	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$	$i=5$	$i=6$	$i=7$	
$j=1$	-2.0648	-1.3460	4.6757	-1.9714	-0.0545	-6.9137	6.2252	
$j=2$	-0.9249	2.9423	-6.3045	-0.6897	0.5243	-0.2672	6.5501	
$j=3$	-1.3095	0.2672	-2.3411	0.8332	0.0651	0.5518	-1.0082	
$j=4$	-0.3869	0.9599	0.4784	-0.7597	-0.3477	1.4328	0.6275	
$j=5$	-0.2690	0.9526	0.0140	0.4258	0.3760	0.8727	-0.7085	
$j=6$	0.1218	2.3948	1.3831	1.9412	0.0542	-0.5760	-0.5906	
$j=7$	-1.1260	0.7698	-0.1356	0.4189	-0.0940	3.1589	0.2721	
$j=8$	-0.2339	0.8081	1.0759	0.7298	0.0328	0.2233	-0.3566	
$j=9$	-0.3896	-0.8721	2.1761	0.5168	-0.3990	2.0909	-1.5046	
$j=10$	1.3084	-0.0139	-2.5991	0.0159	0.3808	-1.6227	1.9414	
$j=11$	0.1877	0.5271	-0.9197	0.6465	-0.3886	-0.1232	-0.2828	
$j=12$	0.6425	-0.0891	2.0217	-0.0212	0.2059	0.1205	-0.0329	
$j=13$	-2.0577	-0.8810	3.1364	0.0112	0.6704	2.1330	-1.5956	
$j=14$	-0.4360	0.1260	1.1502	0.6276	-0.2804	0.8681	-1.7985	
$j=15$	0.4713	-0.3610	0.4564	-0.9840	-0.3673	-1.3143	0.3537	
$j=16$	0.8354	-0.1333	-0.4750	-0.1767	0.2474	-0.8128	0.8545	
$j=17$	-0.1826	-0.7909	0.8491	0.7235	-0.3903	0.1994	0.1344	
$j=0$	3.1958	1.8779	-0.1772	-1.3960	1.0729	-1.6418	5.3308	
$\eta=2$	$j=1$	$j=2$	$j=3$	$j=4$	$j=4$	$j=6$	$j=7$	$j=0$
$i=1$	-8.0098	-6.9102	-5.9267	10.5343	6.1453	-1.9750	5.4274	5.2861

Метастабільні та стабільні пітінги, які утворюються на поверхні корозійнотривких сталей і сплавів, в розділі 2.3 запропоновано оцінювати за коефіцієнтом селективного розчинення хрому із пітінгів Z_{Cr} . Зокрема, якщо він менший за одиницю $Z_{Cr} < 1$, то сталь пітінгує в хлоридовмісних середовищах з утворенням стабільних пітінгів, а якщо $Z_{Cr} \geq 1$, то – метастабільних. Метастабільні пітінги впродовж деякого часу репасивуються. Для розрахунку коефіцієнтів селективного розчинення Cr із пітінгів запропонована математична модель (2.97). При цьому вагові коефіцієнти $w_j^{(n,i)}$ наведено в (табл. 2.16).

Таблиця 2.16

Вагові коефіцієнти $w_j^{(n,i)}$ для визначення коефіцієнтів Z_{Cr} сталі AISI 321 під час її пітінгування в модельних оборотних водах з рН 4...8 і концентрацією хлоридів 300 ... 600 мг/л.

$\eta = 1$	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$	$i=5$	$i=6$	$i=7$	
$j=1$	-1.5874	-1.6651	2.4207	-2.0720	-4.3727	-2.5164	-3.6663	
$j=2$	0.1298	4.1110	-1.9893	1.2398	-0.0070	-1.0162	2.9890	
$j=3$	-0.7710	-0.8661	-1.0027	-0.2322	-1.6826	0.2815	-1.5496	
$j=4$	0.0112	0.6356	-0.8055	0.2711	-1.7357	-0.5045	-0.6535	
$j=5$	-0.0928	-0.7640	0.2492	-0.2332	-1.2237	0.1788	-0.5048	
$j=6$	0.4335	-0.0635	0.0315	-1.0107	1.2155	-0.2291	-2.2561	
$j=7$	-0.2702	-0.2955	-1.6066	0.5376	-0.9286	-0.1757	-2.2078	
$j=8$	-0.6175	-0.1636	-0.0911	0.2866	-0.9665	-0.6369	-0.4767	
$j=9$	-0.5891	0.3858	-0.1676	-0.6964	-0.1902	-0.0440	0.2041	
$j=10$	-0.1894	-0.8189	0.3555	-0.1550	0.8126	-0.5521	-0.2722	
$j=11$	-0.9108	-1.1331	-0.5794	-0.9599	-1.2759	-0.6242	-1.7434	
$j=12$	-0.2624	0.8005	0.6782	1.0652	0.8741	0.3525	1.3385	
$j=13$	-0.1916	0.7050	-0.5168	-0.3390	-0.6304	-0.5770	1.0646	
$j=14$	-0.2572	1.1194	0.8164	-1.1826	0.2781	0.3385	0.5339	
$j=15$	0.5022	0.1958	0.6840	0.0081	1.2336	0.9453	2.1110	
$j=16$	-0.0392	-0.2574	0.3414	0.4013	0.0016	-0.3147	-0.1083	
$j=17$	0.7701	0.2637	0.9137	-1.0109	-0.0272	0.1971	-0.0211	
$j=0$	1.0477	-0.9595	-1.9477	2.2857	-0.5911	-1.4285	-0.8906	
$\eta = 2$	$j=1$	$j=2$	$j=3$	$j=4$	$j=4$	$j=6$	$j=7$	$j=0$
$i=1$	0.8462	-2.8447	-2.8423	-4.9191	2.0123	-2.8285	2.8602	1.0641

Коефіцієнти селективного розчинення хрому із пітінгів Z_{Cr} характеризують характер цих пітінгів, зокрема метастабільні та стабільні. Проте коефіцієнти селективного розчинення Ні із них Z_{Ni} характеризують інтенсивність підростання цих пітінгів. Зокрема, якщо коефіцієнт $Z_{Ni} < 1$, то пітінги інтенсивно підростають, оскільки основний компонент сталі Fe інтенсивніше розчиняється з них, ніж Ні. Разом з тим, якщо коефіцієнт $Z_{Ni} \geq 1$, то пітінги підростають повільніше, оскільки Ні інтенсивніше розчиняється з них, ніж Fe. Для розрахунку коефіцієнтів Z_{Ni} запропоновано використовувати модель (2.97), застосовуючи вагові коефіцієнти $w_j^{(n,i)}$, наведені в (табл. 2.17).

Таблиця 2.17

Вагові коефіцієнти $w_j^{(n,i)}$ для визначення коефіцієнтів Z_{Ni} сталі AISI 321 під час її пітінгування в модельних оборотних водах з рН 4...8 і концентрацією хлоридів 300 ... 600 мг/л.

$\eta = 1$	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$	$i=5$	$i=6$	$i=7$	
$j=1$	-1.7440	1.1691	-6.8314	-7.8423	-10.1975	-1.2292	-0.6748	
$j=2$	1.6562	0.3796	-6.8108	-0.2212	-2.9312	-0.4199	-0.2349	
$j=3$	1.2849	-0.7001	-0.0238	-2.0542	-4.1282	-0.8698	-0.8560	
$j=4$	0.6482	-0.7711	-1.4108	0.2278	3.6636	0.0126	0.3623	
$j=5$	-0.5027	-0.9502	-2.4944	0.7495	0.7544	-0.2338	-0.1540	
$j=6$	3.3437	-2.9755	2.0570	-0.0198	-0.7861	-1.6353	0.9332	
$j=7$	1.2287	-0.2268	-0.0830	-1.9951	-0.5495	-0.6677	-0.4319	
$j=8$	-0.8289	-0.2860	-2.3718	0.2869	2.0439	-0.5363	0.2929	
$j=9$	-0.8196	0.4246	-2.4573	-1.1242	-0.7333	-0.1066	-0.4586	
$j=10$	0.7359	0.2018	2.3287	0.0377	-2.4570	-0.5227	-0.2558	
$j=11$	0.2819	-0.2467	-0.0025	0.3869	-2.0390	-0.8038	0.2482	
$j=12$	-0.8665	0.6034	0.1278	-1.0399	0.8173	0.5856	-0.2450	
$j=13$	-1.4252	0.7133	-2.7587	-0.4713	2.3370	0.4678	-0.0639	
$j=14$	-0.9568	-0.4347	-1.8520	-0.3952	-0.0585	-0.6312	0.3753	
$j=15$	-0.5791	-0.0391	0.9182	-0.1103	0.7530	0.4415	0.0135	
$j=16$	0.6600	-0.3624	0.4382	3.5023	4.2961	0.1394	-0.2839	
$j=17$	1.2320	0.8177	1.2474	2.3114	2.7034	-0.0075	-0.4412	
$j=0$	-1.3267	0.1525	0.1106	-0.2900	4.6021	-0.2971	-0.6110	
$\eta = 2$	$j=1$	$j=2$	$j=3$	$j=4$	$j=4$	$j=6$	$j=7$	$j=0$
$i=1$	1.8438	5.0741	1.7735	-2.2534	3.0717	-8.6587	9.6892	0.8376

Для побудови моделей (2.97) (табл. 2.13-2.17) використовували такі вихідні ознаки:

– y_1 (ΔCr), мг (10^{-5}) – втрати хрому із пітінгів на поверхні сталі AISI 321 (табл. 2.3, 2.4);

– y_2 (ΔFe), мг (10^{-5}) – втрати заліза із пітінгів на поверхні сталі AISI 321 (табл. 2.3, 2.4);

– y_3 (ΔNi), мг (10^{-5}) – втрати нікелю із пітінгів на поверхні сталі AISI 321 (табл. 2.3, 2.4);

– y_4 ($\frac{\Delta Cr}{\Delta Fe}$) – коефіцієнт селективного розчинення хрому із пітінгів на поверхні сталі AISI 321 (табл. 2.5, 2.6);

– y_5 ($\frac{\Delta Ni}{\Delta Fe}$) – коефіцієнт селективного розчинення нікелю у із пітінгів Z_{Ni} на поверхні сталі AISI 321 (табл. 2.5, 2.6).

Для побудови моделей (2.97) (табл. 2.13–2.17) використовували такі вхідні ознаки.

Параметри середовища:

- x_1 (рН) – кислотність середовища;
- x_2 (Cl^- , мг/л) – концентрація хлоридів у модельних оборотних водах.

Параметри сталі:

- x_3 (V_N , об %) – об'єм нітридів титану в сталі (табл. 3.3);
- x_4 (L_N , мкм) – середня відстань між нітридами титану в сталі;
- x_5 ($V_{ок}$, об %) – об'єм оксидів у сталі (табл. 3.3);
- x_6 ($L_{ок}$, мкм) – середня відстань між оксидами в сталі;
- x_7 (d_3 , мкм) – середній діаметр зерна аустеніту в сталі (рис. 3.3);
- x_8 (P_α , об %) – об'єм δ -ферита в сталі (табл. 3.12);
- x_9 (С, мас. %) – вміст вуглецю в сталі (табл. 3.1);
- x_{10} (Mn, мас. %) – вміст марганцю в сталі (табл. 3.1);
- x_{11} (Si, мас. %) – вміст кремнію в сталі (табл. 3.1);
- x_{12} (Cr, мас. %) – вміст хрому в сталі (табл. 3.1);
- x_{13} (Ni, мас. %) – вміст нікелю в сталі (табл. 3.1);
- x_{14} (Ti, мас. %) – вміст титану в сталі (табл. 3.1);
- x_{15} (N, мас. %) – вміст азоту в сталі (табл. 3.1);
- x_{16} (S, мас. %) – вміст сірки в сталі (табл. 3.1);
- x_{17} (P, мас. %) – вміст фосфору в сталі (табл. 3.1).

Лінійних залежностей між вхідними ознаками $x_1 \dots x_{17}$ та вихідними $y_1 \dots y_7$ не встановлено. Найвірогідніше це пов'язано з відносно невеликою кількістю експериментів та параметрів, але між коефіцієнтами парної кореляції вхідних ознак (параметрів модельних оборотних вод та сталі) встановлена достатньо щільна прямопропорційна кореляція. Зокрема, в (табл. 2.18) жирним виділені значення коефіцієнтів парної кореляції, які більші $|0,51|$, що свідчить про взаємозв'язок між відповідними вхідними ознаками.

Таблиця 2.18

Коефіцієнти парної кореляції вхідних ознак x_1, \dots, x_{17} між собою

	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8	x_9	x_{10}	x_{11}	x_{12}	x_{13}	x_{14}	x_{15}	x_{16}	x_{17}
x_1	1.0000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
x_2	0	1.0000	-	0	0.0000	0.0125	0.0000	-	0.0000	0.0000	-	-	0.0000	0.0000	-	0	0.0000
x_3	0	-	1.0000	0.3249	0.3115	-	0.7496	0.1251	-	0.1632	0.7042	-	-	-	-	-	-
x_4	0	0	0.3249	1.0000	0.7717	-	0.3680	0.7542	0.0112	-	0.6769	-	0.2948	0.1783	-	0.5173	0.2620
x_5	0	0.0000	0.3115	0.7717	1.0000	-	0.2427	0.9756	0.3697	-	0.8248	-	0.3990	0.6185	-	0.0905	-
x_6	0	0.0125	-	-	-	1.0000	-	-	-	0.5553	-	0.5568	-	-	0.8296	0.0627	0.3958
x_7	0	0.0000	0.7496	0.3680	0.2427	-	1.0000	0.1778	0.3141	-	0.3346	-	0.2664	0.1910	-	-	-
x_8	0	-	0.1251	0.7542	0.9756	-	0.1778	1.0000	0.4896	-	0.6819	-	0.5652	0.7164	-	0.1042	-
x_9	0	0.0000	-	0.0112	0.3697	-	0.3141	0.4896	1.0000	-	-	0.4220	0.8848	0.9423	0.0042	-	-
x_{10}	0	0.0000	0.1632	-	-	0.5553	-	-	-	1.0000	-	-	-	-	0.2657	0.2218	0.2254
x_{11}	0	-	0.7042	0.6769	0.8248	-	0.3346	0.6819	-	-	1.0000	-	-	0.1747	-	0.1107	-
x_{12}	0	-	-	-	-	0.5568	-	-	0.4220	-	-	1.0000	0.2533	0.2149	0.8994	-	-
x_{13}	0	0.0000	-	0.2948	0.3990	-	0.2664	0.5652	0.8848	-	-	0.2533	1.0000	0.8311	-	-	-
x_{14}	0	0.0000	0.3265	0.1783	0.6185	-	0.1910	0.7164	0.9423	-	0.1747	0.2149	0.8311	1.0000	-	-	-
x_{15}	0	-	-	-	-	0.8296	-	-	0.0042	0.2657	-	0.8994	-	-	1.0000	-	0.1336
x_{16}	0	0	-	0.5173	0.0905	0.0627	-	0.1042	-	0.2218	0.1107	-	-	-	-	1.0000	0.9186
x_{17}	0	0.0000	-	0.2620	-	0.3958	-	-	-	0.2254	-	-	-	-	0.1336	0.9186	1.0000

Згідно з даними (табл. 2.18) ознаки x_1 (рН модельних оборотних вод) та x_2 (концентрація хлоридів у модельних оборотних водах) не залежать від інших вхідних ознак x_3, \dots, x_{17} . Це зумовлено тим, що вхідні ознаки x_1 та x_2 є параметрами, що характеризують модельні оборотні води, а x_3, \dots, x_{17} - сталі AISI 321. Слід відзначити, що вхідні ознаки x_3, \dots, x_{17} сильно пов'язані між собою. Зокрема, між об'ємом нітридів титану в сталі (x_3) та середнім діаметром зерна аустеніту, коефіцієнт парної прямопропорційної кореляції $r=0,7496$, а між x_3 та вмістом у ній кремнію (x_{11}), хрому (x_{12}) і азоту (x_{15}) він, відповідно, становить 0,7042; - 0,5997 та -0,6773. Така кореляція між цими вхідними ознаками (параметрами) сталі AISI 321 зумовлена тим, що в околі нітридів титану є карбідна складова та навіть δ -ферит. При цьому хром і кремній є карбідотвірними елементами, а азот складовою нітридів титану. Разом з тим, слід зауважити, що хром (x_{12}) і азот (x_{15}) сприяють зниженню об'єму нітридів титану (x_3), оскільки коефіцієнти па-

рної кореляції між цими вхідними ознаками мають від'ємне значення. Найвірогідніше, це зумовлено тим, що хром, як феритотвірний елемент, сприяє зниженню дифузії атомів азоту до центрів зародження та росту карбонітридів титану. До того ж, що вищий вміст азоту в сталі, то хром більше «гальмує» його дифузію до цих центрів. Позитивне значення коефіцієнту парної кореляції між об'ємом нітридів титану (x_3) в сталі AISI 321 та вмістом в ній кремнію (x_{11}) показує, що зростання об'єму нітридів (x_3) з ростом у сталі вмісту кремнію (x_{11}) зумовлено збільшенням об'єму карбідної фази або δ -фериту в околі цих включень. Середня відстань між нітридами титану $L_H(x_4)$ визначає їх розміри. При цьому, що вона вище, то розміри цих включень більші. З аналізу даних (табл. 2.18) можна відзначити, що між $L_H(x_4)$ та об'ємом оксидів $V_{ок}(x_5)$, середньою відстанню між ними $L_{ок}(x_6)$, об'ємом δ -фериту в сталі $P_\alpha(x_8)$, вмістом у ній кремнію (x_{11}), хрому (x_{12}), азоту (x_{15}) та навіть сірки (x_{16}) є прямопропорційна кореляція з коефіцієнтами 0,7717; -0,6857; 0,7542; 0,6769; - 0,8405; -0,8727 та 0,5173 відповідно (табл. 2.18). Отже виходить, що більше об'єм оксидів та менше їх розміри, то крупніші нітриди титану в сталі AISI 321. Водночас середня відстань між нітридами титану в сталі збільшується, тобто вони підростають, коли зростає об'єм δ -фериту (x_8). Це зумовлено тим, що в околі нітридів титану є δ -ферит (рис. 3.5). Вплив кремнію, хрому і азоту (x_{11}, x_{12}, x_{15}) на середню відстань між нітридами титану $L_H(x_4)$, аналогічний їх впливу на об'єм нітридів титану (x_3), оскільки коефіцієнти парної кореляції між цими вхідними ознаками мають аналогічні знаки та близькі за значенням. Разом з тим, слід відзначити, що сірка (x_{16}) сприяє росту середньої відстані між нітридами титану (x_4). Таким чином, вони підростають зі збільшенням вмісту сіркау в сталі, що, найвірогідніше, зумовлено зростанням дифузії атомів титану, азоту та карбідотвірних елементів до осередків утворення карбонітридів титану, оскільки сірка є елементом впровадження в твердому розчині аустеніту сталі, а це, як відомо, сприяє росту параметрів кристалічної ґратки. За даними аналізу (табл. 2.18) виходить, що об'єм оксидів (x_5) у сталі AISI 321 підростає зі збільшенням у ній об'єму нітридів титану (x_4), δ -фериту (x_8), вмісту кремнію (x_{11}) і титану (x_{14}) та зменшенням середньої відстані між ними (x_6), вмісту марганцю (x_{10}), хрому (x_{12}) і азоту (x_{15}), оскільки коефіцієнти парної прямопропорційної кореляції між цими вхідними ознаками (параметрами) сталі AISI 321 відповідно становлять:

0,7717; 0,9756; 0,8248; 0,6185; -0,9850; -0,5644 та -0,8482. Таким чином, на об'єм оксидів (x_5) в сталі AISI 321 навіть впливають інші фази, зокрема нітриди титану і δ -ферит. Водночас слід зауважити, що вміст хрому (x_{12}), кремнію (x_{11}) і азоту (x_{15}) у сталі аналогічно впливають як на об'єм і розміри нітридів титану (x_3, x_4), так і на об'єм у ній оксидів (x_5), оскільки коефіцієнти парної кореляції між цими вхідними ознаками (параметрами) сталі мають аналогічні за знаком та близькі за значенням цифри (табл. 2.18). Найвірогідніше, ці хімічні елементи аналогічним чином впливають на об'єм цих включень. Адже на розміри цих включень, які визначаються середньою відстанню між ними, вони впливають за протилежними механізмами, оскільки знаки між коефіцієнтами парної кореляції середньої відстані між оксидами (x_6) та вмістом у сталі AISI 321 хрому (x_{12}), кремнію (x_{11}) і азоту (x_{15}) протилежні тим, що між її вхідними ознаками (параметрами) об'ємом нітридів титану (x_3), середньою відстанню між ними (x_4), об'ємом оксидів (x_5) та вмістом у ній цих елементів (табл. 2.18). До того ж можна відзначити, що й інші включення, зокрема нітриди титану та δ -ферит також за протилежними механізмами впливають на середню відстань між оксидами (x_6), як і вищезгадані елементи.

За даними (табл. 2.18) виходить, що середній діаметр зерна аустеніту сталі AISI 321 (x_7) залежить від об'єму в ній нітридів титану (x_3) та вмісту азоту (x_{15}). Зокрема, він зростає зі збільшенням у сталі об'єму нітридів титану (x_3) та зниженням вмісту азоту (x_{15}). Найвірогідніше це зумовлено тим, що нітриди титану кристалізуються із розплаву сталі раніше, ніж формуються зерна аустеніту, що впливає на їх розмір. Разом з тим, азот є аустенітотвірним елементом, що, вірогідно, сприяє зниженню середнього діаметра зерна аустеніту сталі (x_7) зі збільшенням у ній вмісту азоту (x_{15}), оскільки коефіцієнт парної кореляції між цими вхідними ознаками (параметрами) сталі має від'ємне значення -0,5028. Дельта ферит у сталі AISI 321, як і нітриди титану, оксиди та зерна аустеніту, також є окремою фазою в твердому розчині аустеніту, в основному, в околі нітридів титану (рис. 3.5). При цьому його об'єм у сталі залежить від об'єму і розмірів нітридів титану, оксидів та вмісту в ній марганцю (x_{10}), кремнію (x_{11}), нікелю (x_{13}), титану (x_{14}) та азоту (x_{15}). З аналізу коефіцієнтів парної кореляції між цими вхідними ознаками (параметрами) сталі AISI 321 можна зазначити, що об'єм δ -фериту у ній (x_8) зростає зі збільшенням сере-

дньої відстані між нітридами титану (x_4), об'єму оксидів (x_5), вмісту кремнію (x_{11}), нікелю (x_{13}), титану (x_{14}) та зменшенням середньої відстані між оксидами (x_6), вмісту марганцю (x_{10}) і азоту (x_{15}), оскільки коефіцієнти парної прямопропорційної кореляції між цими ознаками (параметрами) сталі AISI 321 відповідно становлять: 0,7542; 0,9756; 0,6819; 0,5652; 0,7164; -0,9471; -0,7004; -0,7428. З аналізу цих коефіцієнтів кореляції між вхідними ознаками (параметрами) сталі AISI 321 виходить, що дрібніші нітриди титану та більші за розміром оксиди, то вищий об'єм δ -фериту (x_8). Разом з тим, марганець (x_{10}) і азот (x_{15}) сприяють зниженню, а кремній (x_{11}) і дещо нікель (x_{13}) збільшенню його об'єму, оскільки його прямопропорційна кореляція між ними не висока ($r=0,5652$). Найвірогідніше це зумовлено тим, що марганець і азот аустенітотвірні поверхнево активні хімічні елементи, а кремній феритотвірний елемент. При цьому нікель хоча є аустенітотвірним елементом у сталі, але він не суттєво впливає на міжфазні процеси, оскільки він не поверхнево-активний елемент, як марганець і азот.

Узагальнюючи вищевказане, можна зазначити, що елементи структурної гетерогенності сталі AISI 321, зокрема об'єм нітридів титану (x_3), середня відстань між ними (x_4), об'єм оксидів (x_5), середня відстань між ними (x_6), об'єм δ -фериту (x_8) і середній діаметр зерна аустеніту (x_7) залежать від її хімічного складу та решти елементів структури. Зокрема, на структурну гетерогенність сталі AISI 321, в основному, впливають кремній, хром, вуглець і азот, та дещо менше марганець, нікель і титан. До того ж об'єми і розміри нітридів, оксидів і δ -фериту залежать між собою. Очевидно, ці процеси протікають ще на стадії кристалізації сталі, оскільки навіть середній діаметр зерна аустеніту залежить від об'єму нітридів титану в сталі. При цьому слід зауважити, що всі перелічені елементи структури сталі AISI 321 (V_H , L_H , V_{OK} , L_{OK} , d_3 , P_α) та кремній, вуглець, азот, марганець, нікель і хром активно впливають на корозійні втрати ΔCr , ΔNi і ΔFe із пітінгів залежно від параметрів модельних оборотних вод (2.1-2.96). Разом з тим, можна зазначити, що вплив вуглецю, кремнію, титану, марганцю, азоту і хрому на ΔCr , ΔNi і ΔFe сталі із пітінгів, в основному, зумовлено їх першочерговим впливом на формування структурної гетерогенності сталі, зокрема включень нітридів з карбідною і δ -феритною оболонкою в їх околі.

Кількісно вплив вищевказаних хімічних елементів сталі AISI 321 на її структурну гетерогенність можна оцінити за даними аналізу лінійних коефіцієнтів регресійних залежностей між вхідними ознаками моделі (2.97) між рештою цих вхідних ознак x_i . Зокрема, згідно з даними (табл. 2.19) об'єм нітридів титану в сталі AISI 321 знижується зі збільшенням у ній середньої відстані між ними $L_H(x_4)$, об'єму оксидів $V_{ок}(x_5)$ і вмісту хрому (x_{12}) та зменшенням середнього діаметра зерна аустеніту $d_3(x_7)$, об'єму δ -ферита $P_\alpha(x_8)$ і вмісту марганцю (x_{10}).

Таблиця 2.19

Лінійна регресійна модель $V_H(x_3)=a \pm b(x_i)$, оцінка коефіцієнтів (b)

(Intercept)	0
x1	9.5191e-18
x2	1.3908e-19
x4	-0.0042085
x6	-9.4737e-18
x7	0.0020401
x8	0.55216
x10	0.43679
x12	-0.036477

Згідно з даними (табл. 2.19) виходить, що крупніші нітриди титану, то менше їх об'єм у сталі. До того ж, що вищий об'єм оксидів у сталі (x_5), то нижчий нітридів титану (x_3). Але цей вплив не суттєвий, оскільки коефіцієнт (b) регресійної залежності між ними дуже низький (табл. 2.19). При цьому об'єм нітридів титану (x_3) в сталі AISI 321 інтенсивніше зростає зі збільшенням середнього діаметру зерна аустеніту $d_3(x_7)$ і об'єму δ -фериту $P_\alpha(x_8)$. Разом з тим, слід відзначити, що марганець (x_{10}) і хром (x_{12}), розчинені в твердому розчині аустеніту, суттєво впливають на об'єм нітридів титану (x_3) в сталі $V_H(x_3)$. Зокрема, марганець сприяє його росту, а хром – зниженню. Це зумовлено тим, що хром збільшує розчинність азоту в твердому розчині аустеніту [65], що сприяє зниженню об'єму нітридів титану. Слід зауважити, що марганець [66] аналогічним чином сприяє росту розчинності азоту в твердому розчині аустеніту, але, найвірогідніше, він, як аустенітотвірний елемент у сталі, збільшує твердофазну дифузю атомів титану і азоту до осередку утворення нітридів титану. Цей процес протікає у твердофазному стані сталі та, очевидно, сприяє росту нітридів титану. Така гіпотеза підтверджується тим, що се-

редня відстань між нітридами титану в сталі, а отже, їх розміри збільшуються з ростом у ній аустенітотвірних елементів марганцю і нікелю (табл. 2.20).

Таблиця 2.20

Лінійна регресійна модель $L_n(x_4)=a \pm b(x_i)$, оцінка коефіцієнтів (b)

(Intercept)	0
x1	-1.1852e-14
x2	6.0575e-16
x3	0
x6	-7.6301e-16
x7	-0.01581
x8	-9.1135
x10	29.011
x12	-22.838
x13	46.737

З аналізу даних (табл. 2.20) виходить, що об'єм оксидів у сталі $V_{ок}(x_5)$ аналогічним чином впливає й на середню відстань між нітридами титану $L_n(x_4)$, оскільки вона знижується з ростом об'єму цих включень (x_5). Разом з тим, слід відзначити, що середній діаметр зерна аустеніту в сталі $d_3(x_7)$ і об'єм δ -ферита $P_\alpha(x_8)$ діаметрально протилежно впливають на середню відстань між нітридами титану $L_n(x_4)$, оскільки вона знижується, коли вони ростуть. Отже, δ -ферит (x_8), що в околі нітридів титану, «гальмує» їх підростання, оскільки він, найвірогідніше, є оболонкою, яка перешкоджає твердофазній дифузії атомів азоту і титану до осередку зародження нітриду титану. Оскільки стабільні пітінги на поверхні сталі AISI 321 зароджуються в околі великих біля 7...10 мкм, нітридів титану, то можна зазначити, що вищий в сталі AISI 321 вміст хрому (x_{12}) та об'єм оксидів (x_5), δ -фериту (x_8), середній діаметр зерна аустеніту в сталі $d_3(x_7)$ та нижчий вміст марганцю і нікелю, то вище її пітінготривкість у модельних оборотних водах з рН = 4..8 і концентрацією хлоридів 300...600 мг/л.

Вище згадувалось, що в околі оксидів зароджуються, в основному, метастабільні пітінги. Це, через перерозподіл анодних струмів у пітінгах, що в околі нітридів титану, знижує густину струму в них. Внаслідок цього суттєво знижується вірогідність перетворення метастабільних пітінгів в околі нітридів титану в стабільні. Разом з тим, слід відзначити, що навіть метастабільні пітінги біля оксидів можуть

зароджуватись, коли вони мають критичний розмір. Тому позитивний вплив оксидів на пітінготривкість сталі AISI 321 знижується зі збільшенням у ній середнього діаметру зерна аустеніту $d_3(x_7)$, об'єму δ -фериту $P_\alpha(x_8)$, вмісту марганцю (x_{10}) та зниженням хрому (x_{12}) і середньої відстані між нітридами титану (x_4) (табл. 2.21).

Таблиця 2.21

Лінійна регресійна модель $L_{ок}(x_6)=a\pm b(x_i)$, оцінка коефіцієнтів (b)

(Intercept)	0
x1	-5.5891e-15
x2	0.0045333
x4	3.2741
x7	-0.36097
x8	-614.08
x10	-82.263
x12	25.473

Слід відзначити, що вплив середнього діаметру зерна аустеніту $d_3(x_7)$, об'єму δ -фериту (x_8), марганцю (x_{10}), хрому (x_{12}) і середньої відстані між нітридами титану (x_4) на об'єм оксидів у сталі AISI 321 $V_{ок}(x_5)$ протилежний їх впливу на середню відстань між ними $L_{ок}(x_6)$, але він суттєвіше нижчий (табл. 2.22).

Таблиця 2.22

Лінійна регресійна модель $V_{ок}(x_5)=a\pm b(x_i)$, оцінка коефіцієнтів (b)

(Intercept)	0
x1	-1.5936e-20
x2	1.0298e-20
x4	-3.3097e-05
x6	-1.3302e-19
x7	9.639e-06
x8	0.02562
x10	0.0043238
x12	-0.00023126

Це виходить з аналізу коефіцієнтів (b) залежностей (див. табл. 2.21, 2.22). До того ж порівняння коефіцієнтів (b) регресійних залежностей (див. табл. 2.20, 2.21) показало, що для хрому (x_{12}) вони близькі за модулем, але коефіцієнт (b) для марганцю (x_{12}) (див. табл. 2.20) майже втричі нижчий, ніж для марганцю (x_{12}) (див. табл. 2.21). Таким чином, можна зазначити, що хром (x_{10}) практично не впливає на пітінготривкість сталі AISI 321, оскільки він однаково інтенсивно

сприяє зниженню $L_H(x_4)$ та росту $L_{ок}(x_6)$. Однак марганець (x_{10}) сприяє росту пітінготривкості сталі AISI 321, оскільки він інтенсивніше знижує $L_{ок}(x_6)$, які є протекторами внаслідок зародження в їх околі метастабільних пітінгів, ніж збільшує $L_H(x_4)$. При цьому слід нагадати, що вище L_H або $L_{ок}$, то відповідні включення більші за розміром.

З аналізу коефіцієнтів (b) залежностей (див. табл. 2.20, 2.21) виходить, що більше середній діаметр зерна аустеніту $d_3(x_7)$ і об'єм δ -фериту (x_8) в сталі AISI 321, то нижча її пітінготривкість, оскільки $L_{ок}(x_6)$ інтенсивніше знижується та зменшуються розміри оксидів з ростом $d_3(x_7)$ і $P_\alpha(x_8)$, ніж $L_H(x_4)$.

Слід зауважити, що згідно з даними (табл. 2.23) середній діаметр зерна аустеніту $d_3(x_7)$ сталі AISI 321 зростає зі збільшенням у ній об'єму нітридів титану $V_H(x_3)$ і середньої відстані між ними $L_H(x_4)$. Виходить, що крупніші нітриди титану, то більше середній діаметр зерна аустеніту $d_3(x_7)$. Це сприяє зниженню пітінготривкості сталі AISI 321 в модельних оборотних водах. Водночас, згідно (табл. 2.24), що більше $L_H(x_4)$, то вище $P_\alpha(x_8)$. Через це пітінготривкість сталі також падає. Крім того, марганець (x_{10}) сприяє зниженню $d_3(x_7)$ і $P_\alpha(x_8)$ сталі AISI 321 внаслідок цього її пітінготривкість підростає. Разом з тим хром (x_{12}) сприяє росту $P_\alpha(x_8)$ і, особливо, $d_3(x_7)$, що може знизити пітінготривкість сталі, але він більше сприяє зниженню середньої відстані між нітридами титану $L_H(x_4)$ (див. табл. 2.20), внаслідок цього зменшуються їх розміри та падає вірогідність утворення стабільних пітінгів в їх околі.

Таблиця 2.23

Лінійна регресійна модель $P_\alpha(x_8)=a \pm b(x_i)$, оцінка коефіцієнтів (b)

(Intercept)	0
x1	1.5639e-17
x2	5.4653e-20
x4	0.0024172
x6	1.1522e-18
x7	-0.00099475
x10	-0.48675
x11	1.0719
x12	0.027101

Лінійна регресійна модель $d_3(x_7) = a \pm b(x_i)$, оцінка коефіцієнтів (b)

(Intercept)	0
x1	1.6699e-14
x2	-6.608e-17
x3	490.18
x4	2.0629
x6	-2.4253e-15
x8	-270.66
x10	-214.11
x12	17.88

Узагальнюючи вищенаведене, можна зазначити, що хімічний склад сталі суттєво впливає на параметри її структури, зокрема V_H (x_3), L_H (x_4), $V_{ок}$ (x_5), $L_{ок}$ (x_6), $d_3(x_7)$, $P_\alpha(x_8)$. При цьому найсуттєвіше на них впливають Cr, Ni, Mn і Si. До того ж Cr і Mn інтенсивно впливають на всі перелічені елементи структури сталі AISI 321, а нікель (x_{13}) лише на параметр, який визначає розмір нітридів титану $L_H(x_4)$, а Si (x_{11}) на δ -ферит (x_8). Це, найвірогідніше, пов'язано з його сильними феритотвірними властивостями. Таким чином, можна зазначити, що пітінготривкість сталі AISI 321 в модельних оборотних водах, у першу чергу, визначається розмірами та кількістю нітридів титану і оксидів, які залежать від середнього діаметру зерна аустеніту $d_3(x_7)$, об'єму δ -ферита $P_\alpha(x_8)$ та вмісту Mn (x_{10}), Si (x_{11}) та Ni (x_{13}) в сталі.

Аналіз парної кореляції вхідних ($x_1 \dots x_{17}$) та вихідних ознак ($y_1 \dots y_7$) (табл. 2.25) показав, що лише між y_5 , y_7 та x_2 (вміст хлоридів у сталі, мг/л) є кореляція з коефіцієнтом, який вище $|0,5|$. Водночас слід відзначити, що параметри модельних оборотних вод x_1 (рН-кислотність середовища) та x_2 (Cl⁻-концентрація хлоридів в модельних оборотних водах, мг/л) найбільш особисто значимі для вихідних ознак ($y_1 \dots y_7$). Між рештою вхідних ($x_3 \dots x_{17}$) та вихідних ознак ($y_1 \dots y_7$) кореляція дуже низька (табл. 2.25). Саме тому, для досягнення поставленої мети, ми застосували двошарову нейронну мережу прямого розповсюдження сигналу (2.97). Разом з тим, слід зауважити, що вагові коефіцієнти $w_j^{(n,i)}$ для визначення ΔCr , ΔNi і ΔFe сталі AISI 321 із пітінгів (табл. 2.12–2.15) або коефіцієнтів селективного розчинення Cr (Z_{Cr}) і Ni (Z_{Ni}) із пітінгів (табл. 2.16, 2.17) не можна проаналізувати, застосовуючи звичайні методи. Проте встановлені регресійні залежності (2.1–2.96) між ΔCr , ΔNi і ΔFe сталі AISI 321 із пітінгів та її хімічним складом і

структурою у поєднанні з даними, що описані в цьому підрозділі дають можливість зробити аналіз про вплив параметрів сталі на її корозійне розчинення в пітінгах у модельних оборотних водах.

Таблиця 2.25

Коефіцієнти парної кореляції вхідних ($x_1 \dots x_{17}$) та вихідних ($y_1 \dots y_7$) ознак

r	y1	y2	y3	y4	y5	y6	y7
x1	<u>0,1912</u>	<u>-0,4407</u>	<u>-0,2282</u>	<u>0,3632</u>	0,2425	-0,0534	0,2831
x2	-0,0502	0,1974	-0,0608	-0,3214	<u>-0,5145</u>	<u>-0,3963</u>	<u>-0,5604</u>
x3	-0,0255	0,2531	-0,0210	-0,0507	0,0288	-0,1755	-0,0144
x4	-0,0614	0,0115	-0,0583	0,0948	0,0637	-0,0777	0,0205
x5	-0,1099	-0,0657	-0,1989	0,0463	0,0607	-0,0246	0,0377
x6	0,1017	0,0470	0,2128	-0,0239	-0,0593	0,0094	-0,0518
x7	0,0245	0,2555	0,0527	0,0047	-0,0074	-0,0679	0,0287
x8	-0,1014	-0,1069	-0,1906	0,0650	0,0521	0,0204	0,0487
x9	-0,0101	-0,0597	-0,0893	0,0243	-0,0332	0,1633	0,0766
x10	0,0187	0,0703	0,0682	-0,0836	0,0079	-0,1338	-0,0782
x11	-0,1052	0,0534	-0,1655	-0,0055	0,0719	-0,1408	-0,0020
x12	0,0699	-0,0765	0,0574	-0,0381	-0,0772	0,1751	0,0198
x13	0,0004	-0,0905	-0,0397	0,0839	-0,0218	0,1647	0,0780
x14	-0,0525	-0,1122	-0,1609	0,0279	-0,0074	0,1414	0,0732
x15	0,0851	-0,0770	0,1156	-0,0353	-0,0688	0,1293	-0,0107
x16	-0,0202	-0,1007	0,0389	0,0822	0,0525	-0,0691	-0,0327
x17	0,0272	-0,0982	0,1155	0,0845	0,0214	-0,0174	-0,0300

Водночас слід відзначити, що запропонована двохшарова нейронна мережа прямого розповсюдження сигналу (2.97) дуже корисна для практичних цілей. Адже вона дає можливість дуже точно (табл. 2.26) визначати корозійні втрати Cr, Ni і Fe із пітінгів (див. табл. 2.13–2.15), коефіцієнти селективного розчинення Cr (Z_{Cr}) і Ni (Z_{Ni}) із пітінгів (табл. 2.16, 2.17) та швидко ідентифікувати метастабільні і стабільні пітінги (табл. 2.27) і оцінювати інтенсивність їх підростання (табл. 2.28).

Застосовуючи модель (2.97) та дані (див. табл. 2.27, 2.28) можна ідентифікувати метастабільні і стабільні пітінги та розраховувати швидкість їх підростання на поверхні сталі AISI 321 будь-якої плавки в оборотних водах з рН = 4...8 і концентрацією хлоридів від 300 до 600 мг/л. Для цих цілей є програмне забезпечення, що дуже зручно в умовах експлуатації теплообмінників з цієї сталі, де використовуються оборотні системи для охолодження технологічного продукту.

Таблиця 2.26

Сумарна похибка визначення вихідних ознак ($y_1 \dots y_7$)

y	$E(y)$
y_1	$9.1560 \cdot 10^{-5}$
y_2	$1.1841 \cdot 10^{-10}$
y_3	$4.1015 \cdot 10^{-5}$
y_4	$2.1755 \cdot 10^{-10}$
y_5	$8.6111 \cdot 10^{-6}$
y_6	$1.0404 \cdot 10^{-12}$
y_7	0.0028

Таблиця 2.27

Вагові коефіцієнти $w_j^{(n,i)}$ вихідної ознаки y_6

$\eta = 1$	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$	$i=5$	$i=6$	$i=7$	
$j=1$	5.7083	3.4533	6.0477	-3.5949	6.1529	5.3369	8.9731	
$j=2$	-4.3238	-2.8817	5.6488	4.7119	2.2337	-1.3135	2.2028	
$j=3$	-0.2005	0.3665	2.5528	-1.2355	0.8743	0.7047	0.2007	
$j=4$	-1.0185	-0.7767	-2.3484	0.2391	-0.5890	1.2762	1.7895	
$j=5$	0.4582	-0.2249	0.4484	-0.3983	-2.1533	0.7968	0.0767	
$j=6$	1.2659	0.1503	0.2149	-2.5907	0.8075	-2.1641	0.4897	
$j=7$	-1.9532	0.6226	1.6772	-0.8790	1.7206	-0.1722	-0.1278	
$j=8$	1.7349	0.1097	-0.5520	0.0903	-2.2885	1.6099	0.2148	
$j=9$	0.5396	0.6485	1.2054	-1.0619	-0.5653	0.3120	-2.0062	
$j=10$	0.3201	0.2303	1.0161	0.3772	0.7831	-0.3470	0.3002	
$j=11$	1.0948	0.0373	1.9565	0.2517	-1.2775	1.1653	0.5423	
$j=12$	-0.1546	-1.0649	-0.8376	0.4701	-0.0736	-0.9386	-1.5496	
$j=13$	-0.1210	0.6457	-0.9435	-1.2140	-0.7083	-0.0912	-0.4339	
$j=14$	1.0628	0.5597	0.1268	-0.3082	-1.9845	0.6348	-1.9298	
$j=15$	-0.5138	-0.3386	-0.4763	0.4647	0.6505	-0.4290	-1.3547	
$j=16$	0.8111	1.1952	-3.8043	1.4533	-0.2960	0.3861	4.2316	
$j=17$	0.7143	0.9770	-2.3360	0.7961	0.0390	-0.8779	3.7207	
$j=0$	-3.6475	-3.4339	-3.3583	1.4594	0.8572	1.6466	2.2380	
$\eta = 2$	$j=1$	$j=2$	$j=3$	$j=4$	$j=4$	$j=6$	$j=7$	$j=0$
$i=1$	2.0886	-3.0272	2.6044	-2.6032	-3.5547	-3.5587	2.6043	0.6607

Таблиця 2.28

Вагові коефіцієнти $w_j^{(\eta,i)}$ вихідної ознаки y_7

$\eta = 1$	$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$	$i=5$	$i=6$	
$j=1$	-16.2556	-6.7112	-3.8965	14.7150	3.1633	13.5672	
$j=2$	-3.6898	1.6636	0.9773	-17.5079	-0.7773	-3.3519	
$j=3$	-1.0394	-1.4161	-1.7028	5.4407	0.6620	0.2909	
$j=4$	0.2052	0.1666	-0.4995	-0.5462	0.3345	-3.0555	
$j=5$	-0.6910	1.5725	-0.6086	-4.9446	-0.4212	0.2318	
$j=6$	-0.4091	0.1504	-0.5866	4.1807	0.5170	0.0359	
$j=7$	-1.9157	-1.2087	-1.2007	9.1753	1.1617	-4.0064	
$j=8$	-0.3134	0.9126	0.0163	-6.6416	-0.6724	0.5669	
$j=9$	-2.0732	-0.7009	-0.7815	-0.2627	0.4299	0.2684	
$j=10$	2.4919	0.2412	0.9129	0.1573	-0.3605	0.5292	
$j=11$	-1.0403	0.2725	-0.9009	-0.7724	-0.1868	2.4898	
$j=12$	1.8552	0.7607	1.5689	-0.9836	-0.7203	-1.5285	
$j=13$	-1.9914	0.1907	-0.9062	-0.6482	0.1019	-1.2370	
$j=14$	-0.9045	0.1205	-0.5189	-3.4520	0.5557	1.4137	
$j=15$	1.4402	0.8832	0.6371	-0.1792	-0.2393	-0.3506	
$j=16$	-1.9251	0.8050	0.2310	-4.2298	-0.2098	2.1750	
$j=17$	-3.0838	-0.6058	-0.4496	-0.9803	-0.2892	2.6141	
$j=0$	6.9379	3.0533	2.1882	-2.5695	-2.0779	-9.6202	
$\eta = 2$	$j=1$	$j=2$	$j=3$	$j=4$	$j=4$	$j=6$	$j=0$
$i=1$	-1.1357	-102.5178	-30.1410	1.0051	-126.7055	-58.3487	-51.2573

РОЗДІЛ 3
ПІТІНГОТРИВКІСТЬ СТАЛІ AISI 321
У МОДЕЛЬНИХ ОБОРОТНИХ ВОДАХ

3.1. Пітінготривкість сталі AISI321 різних плавок у модельних оборотних водах

У працях [258, 259] досліджували пітінготривкість п'яти промислових плавок сталі AISI 321 і однієї 08X18H10T (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Хімічний склад сталей AISI 321 і 08X18H10T

Сталь, плавка	Вміст легувальних елементів, %								
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Ti	S	P	N
AISI 321 №1	0,035	1,66	0,54	17,10	9,10	0,32	0,001	0,026	0,012
AISI 321 №2	0,060	1,59	0,66	16,43	9,14	0,34	0,002	0,027	0,011
AISI 321 №3	0,064	1,22	0,52	17,43	9,70	0,41	0,001	0,026	0,012
AISI 321 №4	0,030	1,62	0,41	17,41	9,24	0,31	0,002	0,028	0,013
AISI 321 №5	0,040	1,70	0,49	17,70	9,10	0,35	0,001	0,026	0,013
12X18H10T	0,070	1,70	0,49	17,97	10,46	0,46	0,007	0,027	----

Їх пітінготривкість оцінювали за критичною температурою пітінгоутворення (КТП), яку визначали в модельних оборотних водах з рН = 4...8 і концентрацією хлоридів 350, 400, 500, 550, 600 мг/л. Такі параметри модельних хлоридовмісних оборотних вод найчастіше зустрічаються під час експлуатації теплообмінників. Стабільні пітінги на поверхні досліджуваних сталей ідентифікували за появи розчиненого металу в околі включень розміром більше 5 мкм [223]. При цьому фіксували температуру і параметри модельних оборотних вод. Зразки витримували в розчинах за таких умов упродовж 8 годин. Разом з тим, ідентифікацію стабільних пітінгів на поверхні сталей AISI 321 і 08X18H10T підтверджували дослідженням зразків сталі у цих умовах упродовж 240 годин.

Після цього в розчинах визначили корозійні втрати ΔCr , ΔFe і ΔNi зі сталей та встановлювали коефіцієнти селективного розчинення Cr і Ni. При цьому, якщо $Z_{Cr} < 1$ (коефіцієнт селективного розчинення Cr із пітінгів, які зароджувались на поверхні сталей), то вважали, що пітінги 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 пітінгів на поверхні сталі, а, якщо коефіцієнт $Z_{Cr} \geq 1$, то температури модельних оборотних вод підвищували на 2°C і процедуру досліджень продовжували до встановлення коефіцієнта $Z_{Cr} < 1$. Визначені критичні температури пітінгування на поверхні сталей AISI 321 і 08X18H10T наведено в (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Критичні температури пітінгування (КТП) сталей AISI 321 і 08X18H10T в модельних оборотних водах.

pH	Вміст хлоридів, мг/л	Сталь AISI 321, плавка					Сталь 12X18H10T
		1	2	3	4	5	
		T°, C					
4	600	43	44	45	47	49	44
5		48	46	42	52	50	44
6		52	50	48	56	53	48
7		55	50	50	59	54	52
8		57	53	50	59	58	54
4	550	45	48	49	52	53	46
5		47	49	51	57	56	48
6		57	55	55	59	58	54
7		60	57	59	64	65	56
8		63	58	57	67	62	62
4	500	48	50	51	52	53	46
5		52	54	55	58	57	52
6		58	57	55	62	62	56
7		60	57	59	64	65	58
8		64	63	65	71	66	68
4	400	56	58	59	61	63	58
5		60	62	63	66	64	58
6		64	67	62	71	71	68
7		65	67	68	73	71	68
8		66	72	73	78	74	70
4	350	60	61	62	64	65	62
5		63	65	66	68	69	62
6		66	70	71	75	77	64
7		66	78	75	78	76	68
8		68	80	83	80	77	68

За даними (табл. 3.2) виходить, що в модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 600 мг/л КТП сталей AISI 321 зроста-

ють від 43° до 57°С плавка 1 та від 47 до 59°С плавка 4 зі збільшенням рН досліджених розчинів від 4 до 8. Аналогічну тенденцію спостережено у сталі 08X10H10T, оскільки її КТП зростає від 44 до 54°С. Таким чином, в модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 600 мг/л найвищий ріст КТП на 14°С виявлено у плавки 1, а найнижчий 10°С – у сталі 08X10H10T. Отже, КТП сталей AISI 321 і 08X10H10T у цих модельних оборотних водах значно залежить від їх рН. Це узгоджується з даними праць [167–194].

Зокрема, деякі дослідники відзначають [194], що пітінгова корозія корозійнотривкої сталі залежить від рН середовища, концентрації хлоридів та інших аніонів у розчині. Вона відбувається лише тоді, коли концентрація хлоридів у розчині досягне критичного значення [195]. Разом з тим, пітінготривкість сталей у хлоридовмісних середовищах пов'язують з типом і станом пасивної плівки на їх поверхні [175–179]. Зокрема, в праці [178] виявлено, що корозійнотривкі сталі, які мають пасивні плівки з тіснішим донорським зв'язком, більше схильні до пітінгування у хлоридовмісних середовищах. При цьому характеристики пасивних плівок визначають потенціалом пітінгування сталі, який залежить від температури, рН, концентрації хлоридів тощо [180].

Слід відзначити, що в модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 600 мг/л у сталі 08X10H10T встановлено менший ріст її КТП зі збільшенням рН розчинів від 4 до 8, ніж у сталей AISI 321 (див. табл. 3.2). Це зумовлено додатковим легуванням сталі AISI 321 азотом. Вплив азоту на пітінготривкість корозійнотривких сталей у хлоридовмісних середовищах пов'язують з утворенням йонів амонію в пітінгах [9–11] або нітрат (нітрит) – йонів [11–13], сегрегацією азоту за анодногорозчинення поверхні [13–17], формуванням з'єднання Cr – N на поверхні [18], утворенням комплексів аміаку або NO [19] та солей амонію [13, 19, 20]. До того ж вважають [21], що позитивний ефект азоту зумовлений інгібувальним впливом на анодне розчинення сталі. У початкових дослідженнях японські вчені передбачили [9], що азот збільшує тривкість корозійнотривких сталей до пітінгової корозії, утворюючи аміак, який підвищує рН на поверхні сталей, або нітрат-йони, які стабілізують пасивні плівки. За даними [22] вважають, що сталі леговані азотом, мають високу пітінготривкість у хлоридовмісних середовищах, що зумовлено утворенням NH_4^+ у пітінгах.

Зі зменшенням концентрації хлоридів у модельних оборотних водах до 550 мг/л. Спостерігали ріст КТП сталей AISI 321 і 08X10H10T (див. табл. 3.2). Зокрема виявлено, що КТП плавок 1 та 5 підвищилося від 45 до 63°C та від 53 до 62°C, відповідно з ростом рН модельних оборотних вод від 4 до 8. Отже, в модельних оборотних водах з такою концентрацією хлоридів КТП сталі AISI 321 мінімально зросла на 9°C у №1 та 3 (див. табл. 3.2). Разом з тим, слід відзначити, що КТП сталі 08X10H10T, не леговані азотом, збільшилася на 16°C з ростом рН модельних оборотних вод від 4 до 8. Таким чином, у модельних оборотних водах з рН = 4...8 і концентрацією хлоридів 550 мг/л легування сталі типа 18–10 азотом не є визначальним фактором, що впливає на їх пітинготривкість, оскільки у сталей AISI 321 максимальний ріст КТП зі збільшенням рН модельних оборотних вод від 4 до 8 становить 4°C, а у сталі 08X10H10T – 8°C. Найвірогідніше, що така тенденція пов'язана із структурною гетерогенністю цих сталей, оскільки в складі сталі 08X10H10T значно менше оксидів, ніж у сталях AISI 321 (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Вміст включень у сталях AISI 321 і 08X10H10T

сталі / № плавки	включення	V, об. %
AISI 321 / 1	Нітриди	0,4745
	Оксиди	0,0065
AISI 321 / 2	Нітриди	0,4006
	Оксиди	0,0116
AISI 321 / 3	Нітриди	0,3137
	Оксиди	0,0104
AISI 321 / 4	Нітриди	0,2336
	Оксиди	0,0050
AISI 321 / 5	Нітриди	0,2974
	Оксиди	0,0066
12X18H10T	Нітриди	0,4670
	Оксиди	0,0027

Подальше зниження концентрації хлоридів у модельних оборотних водах до 500 мг/л також сприяє росту КТП сталей AISI 321 і 08X10H10T (див. табл. 3.3). При цьому найменший ріст КТП сталі зі збільшення рН середовища від 4 до 8 спостережено у плавок 4 та 5 (на 13°C), а найвищий - у №4 (на 19°C). Водночас КТП сталі 08X10H10T зростає на 22°C зі збільшенням її рН від 4 до 8. Однак у

слабокислих модельних оборотних водах з рН = 4...6 та нейтральній з рН = 7 КТП практично всіх плавок сталі AISI 321 вищі, ніж у сталі 08X10H10T.

Слід відзначити, що в нейтральних оборотних водах з концентрацією хлоридів 600, 550, 400 і 350 мг/л спостережено майже аналогічну тенденцію (див. табл. 3.2).

Отже, можна зазначити, що легування сталей типу 18–10 азотом сприяє росту їх КТП більше в слабокислих і нейтральних хлоридовмісних середовищах, ніж у лужних.

У модельній оборотній воді з концентрацією хлоридів 400 мг/л максимальний ріст КТП сталі AISI 321 зі збільшенням рН середовища виявлено у плавок 2, 3, 4 на 14, 14 і 17°C, відповідно, а мінімальний – у № 1,5 на 10 і 11°C (табл. 3.2). Разом з тим, у сталі 08X10H10T спостережено підвищення КТП на 12°C. Таким чином, у модельній оборотній воді з концентрацією хлоридів 400 мг/л у сталі 08X10H10T ріст її КТП за підвищення рН хлоридовмісного середовища від 4 до 8 уповільнився майже вдвічі, тоді як для сталі AISI 321 такої тенденції не виявлено. Водночас у модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 400 мг/л ріст КТП сталі 08X10H10T удвічі інтенсивніший, ніж у 350 мг/л. Однак у плавки 3,5 зростання КТП сталі AISI 321 навіть пришвидшилось. Таким чином, виходить, що в модельних оборотних водах з найвищою (600 мг/л) і найнижчою (350, 400 мг/л) концентрацією хлоридів ріст КТП сталі 08X10H10T зі збільшенням рН середовища суттєво менший, ніж з концентрацією хлоридів 500, 550 мг/л. Проте в сталі AISI 321 така тенденція спостережена лише в модельній оборотній воді з концентрацією хлоридів 600 мг/л. Водночас слід відзначити, що вплив структурної гетерогенності сталей та їх хімічного складу на пітінготривкість сталей AISI 321 і 08X10H10T суттєво залежить від параметрів модельних оборотних вод (рН, концентрація хлоридів), оскільки максимальний ріст КТП сталей AISI 321 спостережено у плавки 4 в модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 400, 500, 600 мг/л та № 3 – з 350 і 550 мг/л. Разом з тим, мінімальне підвищення КТП сталей AISI 321 виявлено у плавки 3 в модельній оборотній воді з концентрацією хлоридів 600 мг/л, № 2,5 – з 500 і 550 мг/л, № 1,5 – з 400 мг/л та № 1,2 – з 350 мг/л.

Узагальнюючи вищенаведене, можна зазначити, що рН модельних оборотних вод та концентрація в них хлорид-йонів суттєво

вливають на пітінготривкість сталі AISI 321. Зокрема, встановлена тенденція, що КТП сталі зростає зі збільшенням рН модельних оборотних вод від 4 до 8 та зниженням у них концентрації хлоридів від 600 до 350 г/л. Це узгоджується з загально відомими даними [1–3,7]. Разом з тим, аналіз даних (табл.3.2)показав, що КТП різних плавок сталі AISI 321 з різною інтенсивністю змінюється зі зміною параметрів оборотних вод. Це, зрозуміло, пов'язано з їх хімічним складом у межах стандарту та структурною гетерогенністю.

3.2. Вплив структурної гетерогенності на пітінготривкість сталі AISI 321 у модельних оборотних водах

Щоб визначити вплив природи і кількості неметалевих включень на КТП сталі AISI 321, досліджували п'ять промислових її плавок, вибраних із великої кількості так, щоб вміст легувальних елементів був близьким (див. табл. 3.1) [154].

Враховуючи імовірність забруднення поверхні пластин теплообмінників осадом з води, вибрали розчини, що найчастіше зустрічаються під час експлуатації теплообмінників. Параметри модельних оборотних вод згадувалися вище, але для зручності їх ідентифікації при аналізі отриманих результатів концентрацію хлоридів у них 350, 400, 500, 550 і 600 мг/л маркували № 1 – 5. Пітінги реєстрували візуально на мікроскопі ММР-2Р (х320) враховували стабільні пітінги, тобто, в основному, з діаметром 7 мм і більше [223]. Разом з тим, ідентифікацію стабільних пітінгів також підтверджували за результатами фотометричного аналізу розчинів у яких досліджували зразки впродовж 240 годин, та подальшими визначеннями коефіцієнтів селективного розвичення Cr (Z_{Cr}) і Ni (Z_{Ni}) із пітінгів. Вважали [49–51], що пітінги стабільні, якщо коефіцієнти $Z_{Cr} < 1$.

Гетерогенність сталі визначали за вмістом неметалевих включень визначеної природи на 100 ділянках, на які ділили поле зору в мікроскопі ММР – 2Р (х320) (див. табл. 3.3).

Участь неметалевих включень у пітінгуванні сталі оцінювали за коефіцієнтами зв'язку пітінгів із включеннями визначеної природи, розміру і форми.

$$k = \frac{Ni}{N}, i = 0...5, \quad (3.1)$$

де: k_0, k_1, k_2, k_3 – коефіцієнти зв'язку пітінгів із нітридами титану відповідного розміру (до 1,98 мкм, від 1,98 до 3,95 мкм, від 3,95 до 7,9 мкм, від 7,9 до 11,85 мкм;) N_0, N_1, N_2, N_3 – кількість пітінгів біля нітрідів титану цих розмірів; k_4, k_5 – коефіцієнти зв'язку пітінгів із оксидами круглої та гоотроокутової форми; N_4, N_5 – кількість пітінгів біля цих оксидів; N – загальна кількість нітрідів титану (N_0, N_1, N_2, N_3) чи оксидів (N_4, N_5) у сталі.

Щоб отримати регресійні залежності між КТП сталі AISI 321 різних плавок та загальним об'ємом (V) неметалевих включень, задіяних у пітінгуванні, використовували регресійний аналіз та метод найменших квадратів [260].

Параметр V визначали за формулою (3.2):

$$V = V_1(k_0 + k_1 + k_2 + k_3) + V_2(k_4 + k_5), \quad (3.2)$$

де: V_1, V_2 – вміст нітрідів титану і оксидів у сталі, об. % (див. табл. 3.3).

Для практичного використання залежностей КТП сталі від V запропоновано середньоарифметичні коефіцієнти участі нітрідів титану (α) і оксидів (β) у пітінгуванні сталі в модельних оборотних водах (див. табл. 3.4), тобто:

$$V = \alpha V_1 + \beta V_2, \quad (3.3)$$

Про вплив параметрів модельних оборотних вод (рН, S_{Cl^-}) на КТП сталі AISI 321, згадувалося вище. Разом з тим, у розчинах №1 і 3 з рН = 4 мінімальну різницю КТП (біля 5°C) спостерігали між плавками № 1 і 5, а максимальна 8°C була між плавками № 1 і 5 у розчині № 4. Зі зменшенням кислотності розчинів до 5 мінімальна різниця КТП 6°C була між плавками 1 і 4 у розчині № 2 і 3 та між плавками 1 і 5 у розчині № 1. Максимальну різницю КТП до 10°C спостерігали між плавками 1 і 4 у розчині № 4 та між № 3 і 4 у розчині № 5. Зі збільшенням рН розчинів до 6 максимальна різниця КТП (9...11)°C була між плавками 1 і 5 у розчині № 1 та між № 4;5 і 1 у розчині № 2. Мінімальну різницю до 4°C спостерігали між № 2; 3 і 4 у розчині № 4. Наступне збільшення рН розчинів до рН = 7 призвело до росту різниці між значенням КТП різних плавок сталі. Зокрема, максимальну різницю (9...12°C) зафіксовано між плавками 3 і 4 у розчинах № 4 і 5 та між плавками 1 і 4 у розчині № 1. Мінімальну КТП 8°C – між плавками № 1 і 4 у розчині № 2 та між № 2 і 5 у розчині № 3.

Найсуттєвіша різниця КТП різних плавко сталі у слаболужних розчинах з рН 8. Найбільша (12...15°C) – між плавками 1 і 4 у розчині №2 та між № 1 і 3 у розчині № 1. Менша до 8°C – між плавками 2 і 4 у розчині № 3 та до 9°C – між № 3 і 4 у розчині № 5. Враховуючи зростання температури води від 36 до 75°C, зрозуміло, що різниця КТП між плавками сталі від 8°C при рН = 4 до 15°C при рН = 8 досить суттєва. Тому вибираючи матеріали теплообмінних елементів теплообмінників для конкретних умов їх експлуатації, необхідно враховувати гетерогенність сталей, тобто ті параметри структурних складників, які відчутніше впливають на її КТП у даному хлоридовмісному середовищі. За даними праць [4, 120, 261], неметалеві включення сильніше впливають на пітінготривкість корозійностривких сталей у хлоридовмісних середовищах, ніж інші складники. Тому гетерогенність п'яти плавко сталі AISI 321 визначали за природою і вмістом неметалевих включень (табл. 3.3) [262]. За природою їх поділяли на нітриди титану (рис. 3.1а) з вмістом 8,86 мас% N; 81,32% Ti; 2,38% Cr; 6,68% Fe; 0,57% Ni; складні оксиди алюмінію гострокутної форми (рис. 3.1б) з 17,44 мас.% O; 35,82% Al; 4,89%Ca; 3,69% Ti; 7,08% Cr; 1,21% Mn; 25,41% Fe; 3,65% Ni; 0,82% Mo; складні оксисульфідні круглої форми (зараховували до групи оксидів) з 2,34 мас% C; 3,79% O; 0,84% Mg; 1,86% Al; 1,44% Si; 0,43% Si; 4,35% Ca; 0,14% Ti; 15,02% Cr; 3,25% Mn; 58,16% Fe; 8,45% Ni (рис. 3.1в) та оксиди круглої форми з 2,89 мас.% C; 4,3% O; 2,13% Mg; 7,22% Al; 0,31% Si; 0,58% Ca; 0,01% Ti; 14,21%Cr; 4,40% Mn; 55,10% Fe; 7,89% Ni; 1,31% Mo (рис. 3.1 д).

За результатами експериментів участь неметалевих включень у пітінгуванні визначали за формулою (3.1).

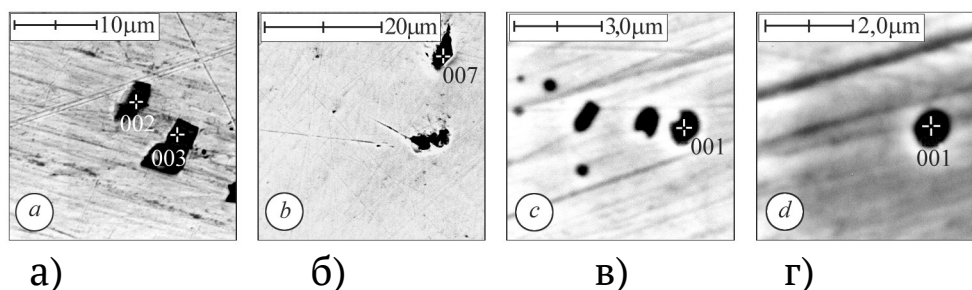


Рис. 3.1. Неметалеві включення: а – нітриди титану (x3000); б – гострокутові оксиди алюмінію (x2000); в – оксисульфідні (x 10000); г – оксиди круглої форми (x 15000)

Як показник гетерогенності сталі запропоновано використовувати загальний об'єм (V) неметалевих включень, задіяних у пітінгуванні

ванні в модельних оборотних водах (рис. 3.2). За даними випробувань та підрахунками отримали залежності КТП сталі від загального об'єму неметалевих включень V (рис. 3.2). Під час їх побудови використовували статистичний метод найменших квадратів [260].

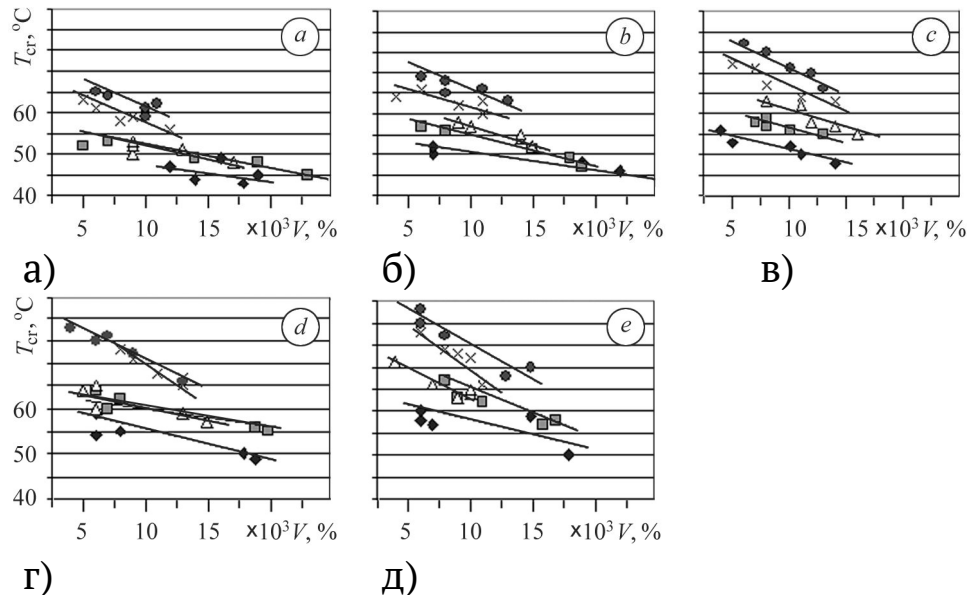


Рис. 3.2. Критична температура пітингування сталі AISI 321 залежно від загального об'єму (V) неметалевих включень, що брали участь у пітингуванні сталей у хлоридовмісних розчинах:

a – рН4; $б$ – рН5; $в$ – рН6; $г$ – рН 7; $д$ – рН8.

◆ - 600 мг/л; ■ - 550; Δ - 500; × - 400; • - 350.

За одержаними результатами (рис. 3.2) встановили прямолінійні залежності КТП сталі від V . Крім того, в розчинах № 1–5 з рН = 4...8 зі збільшенням об'єму КТП сталей знижувалась із різною інтенсивністю. Слід зауважити, що у розчинах з рН від 4 до 8 можна виокремити дві групи цих залежностей. Перша група прямолінійних залежностей отримана за результатами випробувань сталі у розчинах № 1 і 2 з подальшими підрахунками за формулами (3.1) і (3.2), а друга – за даними випробувань у розчинах № 3; 4; 5 з підрахунками за цими ж формулами. Встановлено, що кут нахилу прямих першої групи (22...25)°, а другої (10... 12)°. Це свідчить про те, що швидкість зміни КТП сталі зі зміною V між прямими першої ($C_{Cl} \leq 400$ мг/л) та другої ($C_{Cl} \geq 500$ мг/л) груп різниться майже вдвічі. У розчинах з рН = 4 та 5 зі збільшенням вмісту хлоридів від 350 до 400 мг/л КТП сталей знизилась на (2...4)°С, а з його ростом від 400 до 500 мг/л – на (8...10)°С (рис. 3.2 а, б). Імовірно, у розчинах з рН = 4 і 5 це обумовле-

но, насамперед, збільшенням середньоарифметичного коефіцієнта зв'язку пітінгів із нітридами титану (α) від 0,0178 до 0,0307 та від 0,0192 до 0,0309 відповідно (табл. 3.4).

Таблиця 3.4

Середньоарифметичні коефіцієнти участі нітридів титану і складних оксидів у пітінгуванні сталі у модельних оборотних водах

pH	C_{Cl^-} , мг/л	α , $\times 10^4$	β , $\times 10^4$
4	600	375	1400
5		437	1381
6		220	1547
7		276	2513
8		269	1817
4	550	310	1432
5		313	2056
6		244	1805
7		312	1817
8		325	2095
4	500	307	1520
5		309	2229
6		329	1613
7		231	2216
8		186	1922
4	400	178	2639
5		192	2238
6		220	2157
7		279	1815
8		215	2208
4	350	207	2493
5		226	2202
6		225	2717
7		153	2937
8		231	2038

Головну роль у формуванні значення коефіцієнта α відіграють параметри k_1 і k_2 , тобто нітриди титану розміром від 1,98 до 3,95 мкм та від 3,95 до 7,9 мкм, а від 11,85 до 15,8 мкм, які присутні в плавках № 1 і 2 взагалі не беруть участі у пітінгуванні (табл. 3.3). Для випробувань у розчинах з pH 6; 7 та 8 кут нахилу прямих першої та другої

груп до осі абсцис однаковий (рис. 3.2 в-д). Для першої групи він дорівнює біля 30° , а для другої – $(15...18)^\circ$. Це означає, що швидкість зміни КТП сталей зі зміною V у розчинах № 1 – 5 з $pH = 6; 7; 8$ однакова. Але інтенсивність цієї зміни між прямими першої та другої груп різниться майже вдвічі. Таку різницю у модельних оборотних водах спостерігали за даними (рис. 3.2 в-д), коли концентрація хлоридів становила від 400 до 500 мг/л. У розчинах з $pH = 6; 7; 8$ за вмісту хлоридів від 350 до 400 мг/л КТП сталей знизилася в середньому на $4,8; 4,6$ і $3,6^\circ C$, а за їх вмісту від 400 до 500 мг/л – у середньому на $8,2; 7,8$ і $6,6^\circ C$. Різницю між значеннями КТП сталей у розчині з $pH = 6$ на межі концентрацій хлоридів від 400 до 500 мг/л можна пояснити суттєвою різницею середньоарифметичних коефіцієнтів зв'язку пітінгів із нітридами титану (α). Зокрема, за концентрації 400 мг/л цей коефіцієнт дорівнював 0,022, а зі збільшенням у розчині до 500 мг/л зріс до 0,0329 (табл. 3.4). У модельних оборотних водах з $pH = 7$ і 8 встановити залежність між коефіцієнтами зв'язку пітінгів із неметалевими включеннями і КТП сталей неможливо. Абсолютна кількість пітінгів, пов'язаних з нітридами титану, вдвічі більша, ніж пов'язаних з оксидами. Однак середня кількість нітрідів титану була в ~ 19 разів більша, ніж оксидів у сталі. У пітінгуванні задіяно не більше ніж 4% нітрідів титану розміром від 1,98 до 7,9 мкм від загальної їх кількості у сталі. Ще менш активні у пітінгуванні нітриди від 7,9 до 11,85 мкм (до 1,4%). Таку тенденцію зумовлено тим, що в околі оксидів та дрібних до 1,98 мкм нітрідів титану зароджуються лише метастабільні пітінги. При цьому внаслідок перерозподілу струмів у цих пітінгах знижується вірогідність перетворення в стабільні метастабільних пітінгів в околі нітрідів титану розміром від 3,5 до 7,9 мкм. За чіткими прямолінійними залежностями між КТП сталі AISI 321 та загальним об'ємом неметалевих включень, які брали участь у пітінгуванні, встановили математичні залежності між цими показниками. Для цього провели регресійний аналіз з допомогою методів найменших квадратів і отримали:

$$\text{КТП} = a + bV; \quad (3.4)$$

Значення коефіцієнтів a і b подано нижче (табл. 3.5).

Оцінка вагомості взаємозв'язку між КТП сталі і V за коефіцієнтом кореляції показала досить високу його щільність ($r=0,92-0,99$).

Перевірка важливості за критичними значеннями коефіцієнта кореляції виявила його невипадковість. Тому залежності КТП від V запропоновано використовувати, вибираючи сталі для роботи в хлоридовмісних середовищах. Для визначення об'єму неметалевих включень, які беруть участь у пітінгуванні, запропоновано середньоарифметичні коефіцієнти зв'язку пітінгів із нітридами титану (а) та оксидами (b) (табл. 3.5). Різниця між значеннями КТП сталей, які отримані за розрахунками (3.2) та експериментально (табл. 3.2), становить не більше 0,75 °C, що для практики не суттєво.

Слід відзначити, що між КТП сталей AISI 321 та V об'ємом включень, задіяних у її пітінгуванні, встановлено пряmlinійні регресійні залежності (табл.3.5) не залежно від параметрів модельних оборотних вод. Однак між КТП цих сталей та об'ємом у них оксидів такі залежності встановлено, в основному, в модельних оборотних водах з найшвищим вмістом хлоридів 500, 550 і 600 мг та рН = 6, 7, 8.

Зокрема, КТП сталей за прямопропорційною залежністю знижуються зі збільшенням у них об'єму оксидів (табл 3.6). Разом з тим, у хлоридвмісних оборотних водах з такими параметрами встановлено, що КТП сталі підвищуються зі збільшенням середньої відстані між оксидами ($L_{ок}$) (табл. 3.7). При цьому, що більше $L_{ок}$, то більші за розміром оксиди. Отже, це неопосередковано підтверджує запропоновану вище гіпотезу про те, що оксиди відіграють роль протекторів внаслідок зародження в їх околі метастабільних пітінгів, де протікають процеси перерозподілу анодних струмів, що сприяє зниженню вірогідності перетворення метастабільних пітінгів в околі більших за розміром нітридів титану за аналогічних умов випробувань. Це сприяє підвищенню КТП сталей AISI 321.

Таблиця 3.5

Значення коефіцієнтів a і b залежно від хлоридовмісного середовища

рН розчинів	Концентрація хлоридів у розчинах C_{Cl^-} , мг/л	a	b	Коефіцієнт кореляції між КТП і V
4	350	69	718	0,84
	400	67	907	0,93
	500	56	452	0,82
	550	55	396	0,96
	600	51	400	0,85
5	350	72	666	0,80
	400	67	549	0,83
	500	66	871	0,99
	550	61	733	0,99
	600	54	408	0,94
6	350	87	1569	0,98
	400	77	1138	0,97
	500	72	1091	0,96
	550	62	569	0,85
	600	58	660	0,95
7	350	83	1255	0,97
	400	84	1422	0,98
	500	67	646	0,87
	550	66	555	0,95
	600	60	530	0,88
8	350	90	1497	0,94
	400	93	2359	0,95
	500	75	1102	0,93
	550	73	962	0,94
	600	62	688	0,99

Слід визначити, що залежності (табл. 3.5) встановлено в усіх досліджуваних модельних оборотних водах. Однак між КТП цих ста-

лей та об'ємом у них оксидів і середньою відстанню між ними $L_{ок}$ такі залежності встановлено, в основному, в модельних оборотних водах з найшвищим вмістом хлоридів 500, 550 і 600 мг/л та рН = 6, 7, 8 (табл. 3.6, 3.7).

Таблиця 3.6

Критична температура пітінгування (КТП) сталі AISI 321 у хлоридовмісних розчинах залежно від вмісту оксидів (V_1) $КТП=a+b V_{ок}$

рН	Вміст хлоридів, мг/л	a	b	r_1	r_2	Рівень значущості
8	500	72,2	-800,6	-0,72	0,71	0,10
	550	72,4	-1371,8	-0,95	0,94	0,05
	600	65,3	-1230,3	-0,91	0,90	0,05
7	500	69,3	-1031,2	-0,85	0,84	0,05
	550	70,0	-1320,7	-0,96	0,95	0,05
	600	64,0	-1297,9	-0,96	0,95	0,05
6	500	66,1	-911,8	-0,82	0,81	0,05
	550	61,8	-620,8	-0,97	0,96	0,05
	600	59,5	-964,8	-0,89	0,88	0,05
5	600	57,0	-1169,6	-0,85	0,40	0,05

Таблиця 3.7

Критична температура пітінгування (КТП) сталі AISI 321 у хлоридовмісних розчинах залежно від $L_{ок}$

$$КТП=a+b L_{ок}$$

рН	Вміст хлоридів, мг/л	a	b	r_1	Рівень значущості
8	500	51,5	0,04	0,81	0,05
	550	39,0	0,06	0,98	
	600	36,1	0,05	0,90	
7	500	45,3	0,04	0,82	
	550	38,5	0,06	0,96	
	600	32,4	0,06	0,99	
6	500	44,2	0,04	0,83	
	550	47,0	0,03	0,97	
	600	35,9	0,05	0,93	
5	600	28,7	0,05	0,87	

У слабокислих модельних оборотних водах, не залежно від концентрації хлоридів, КТП сталей AISI 321 за прямопропорційною залежністю знижуються з ростом у них об'єму нітридів титану. Таку ж тенденцію виявлено в модельних оборотних водах з рН = 7; 8 і концентрацію хлоридів 350, 400, 500 мг/л (табл. 3.8).

Водночас слід зауважити, що лінійних залежностей між КТП сталей AISI 321 та середньою відстанню між нітридами титану не встановлено. Однак виявлено пропорційні залежності між коефіцієнтами участі включень у пітінгуванні сталі в модельних оборотних водах з рН = 4... 8 і концентрацією хлоридів 350, 400, 500, 550 і 600 мг/л (табл. 3.9). Зокрема встановлено, що коефіцієнти участі нітридів титану у пітінгуванні сталі AISI 321 знижуються зі збільшенням концентрації хлоридів у модельних оборотних водах. Отже, що вище концентрація хлоридів у розчинах, то менше пітінгів утворюється в околі нітридів титану. Це, як відомо [1, 49, 51, 54], сприяє зростанню інтенсивності підростання пітінгів. З аналізу коефіцієнтів b регресійних залежностей (табл. 3.9) виходить, що в модельних оборотних водах з рН = 4; 5; 6 вони більш ніж удвічі вищі, ніж з рН = 8 та майже в 1,5 рази, ніж з рН = 7. Таким чином, можна зазначити, що в модельних оборотних водах з рН = 4...6 зі збільшенням у них концентрації хлоридів коефіцієнти участі нітридів титану у пітінгуванні сталі AISI 321 знижуються набагато інтенсивніше, ніж з рН = 7; 8. Отже, в модельних оборотних водах з рН = 5...6 швидкість підростання пітінгів в околі нітридів титану значно вища, ніж з рН = 7, 8. Це зумовлено процесом перерозподілу струмів між існуючими пітінгами.

Слід зазначити, що з ростом концентрації хлоридів у модельних оборотних водах коефіцієнти участі оксидів у пітінгуванні сталі AISI 321 збільшуються. Це, внаслідок перерозподілу струмів у метастабільних пітінгах, сприяє зниженню вірогідності перетворення метастабільних пітінгів, в околі нітридів титану, у стабільні. З аналізу даних (табл. 3.9) виходить, що в модельних оборотних водах з рН = 5; 6 коефіцієнти (b) у регресійних залежностях між коефіцієнтами участі оксидів у пітінгуванні сталі AISI 321 та концентрацією хлоридів в модельних оборотних водах є найнижчими.

Таблиця 3.8

Критична температура пітінгування (КТП) сталі AISI 321 у хлоридовмісних розчинах залежно від вмісту нітридів титану (V_n)

$$КТП = a + b V_2$$

рН	Вміст хлоридів, мг/л	a	b	r_1	r_2	Рівень значущості
8	350	98,1	-65,3	-0,91	0,86	0,05
	400	87,8	-44,2	-0,95	0,96	0,05
	500	76,1	-29,9	-0,86	0,85	0,05
7	350	89,5	-43,4	-0,78	0,74	0,05
	400	80,4	-33,8	-0,95	0,95	0,05
	500	69,7	-25,4	-0,67	0,67	-
	550	71,8	-36,1	-0,84	0,83	0,05
6	350	87,1	-44,4	-0,92	0,88	0,05
5	350	74,9	-25,3	-0,95	0,90	0,05
	400	71,9	-24,5	-0,98	0,98	0,05
	500	64,1	-25,8	-0,97	0,97	0,05
	550	67,7	-45,7	-0,94	0,93	0,05
4	350	69,0	-19,2	-0,87	0,87	0,05
	400	67,7	-24,1	-0,84	0,84	0,05
	500	51,1	-18,4	-0,90	0,90	0,05
	550	60,1	-31,1	-0,91	0,91	0,05
	600	52,6	-20,5	-0,80	0,80	0,05

Отже, інтенсивність росту коефіцієнтів участі оксидів у пітінгуванні сталі зі збільшенням концентрації хлоридів у модельних оборотних водах з рН = 5 і бменше, ніж з рН = 7; 8. Разом з тим, слід відзначити, що в модельних оборотних водах з рН = 4; 5; 6 крефіцієнти (b) регресійних залежностей між участю нітридів титану у пітінгуванні сталі та концентрацією хлоридів вищі, ніж з рН = 7; 8. Це означає, що в модельних оборотних водах з рН = 4; 5; 6 участь нітридів титану у пітінгуванні сталі AISI 321 найінтенсивніше знижується зі збільшенням концентрації хлоридів, а оксидів – найповільніше росте. Через це ці хлоридовмісні середовища небезпечніші для пітінгування сталі, ніж з рН = 7; 8.

Коефіцієнти участі нітридів титану (k_1) та оксидів алюмінію (k_2) у пітінгуванні сталі AISI 321 залежно від концентрації хлоридів у модельних оборотних водах

рН	Коефіцієнт участі немет. вкл.	a	$b \cdot 10^{-4}$	r_1	r_2	Рівень значущості
8	k_1	0,258	-1,76	-0,88	0,87	0,05
	k_2	0,020	1,14	0,71	0,70	0,10
7	k_1	0,363	-3,8	-0,82	0,82	0,05
	k_2	0,040	1,52	0,84	0,86	0,05
6	k_1	0,401	-4,6	-0,84	0,84	0,05
	k_2	0,042	0,57	0,77	0,76	0,05
5	k_1	0,409	-4,9	-0,88	0,87	0,05
	k_2	-0,004	0,7	0,89	0,88	0,05
4	k_1	0,373	-4,2	-0,93	0,93	0,05
	k_2	-0,027	1,1	0,99	0,98	0,05

Такий висновок також підтверджується результатами аналізу регресійних залежностей між КТП сталі AISI 321 та загальним об'ємом у ній включень (табл. 3.10).

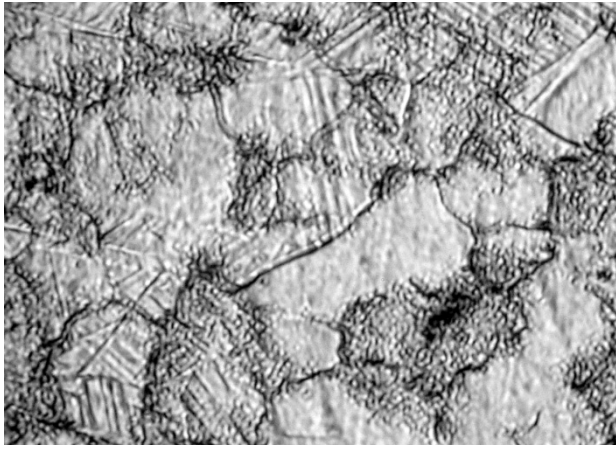
Зокрема, з аналізу даних (табл. 3.10) виходить, що КТП сталей AISI 321 найінтенсивніше знижується зі збільшенням у ній об'єму всіх включень у модельних оборотних водах з рН = 7, 8. Крім того, аналіз коефіцієнтів (b) регресійних залежностей (табл. 3.10) показав, що в модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 350, 400, 500 мг/л КТП сталей інтенсивніше знижується з ростом у них об'єму включень, ніж з C_{Cl-555} і 600 мг/л. Така тенденція найвірогідніше пов'язана з тим, що вище концентрація хлоридів у розчині, то більше їх здатність до адсорбції межами нітридів і оксидів з аустенітною матрицею. Це разом з ростом об'єму і кількості включень, сприяє зародженню метастабільних пітінгів в їх околі, що внаслідок перерозподілу струмів у них знижує вірогідність перетворення метастабільних пітінгів в околі нітридів титану в стабільні.

Таблиця 3.10

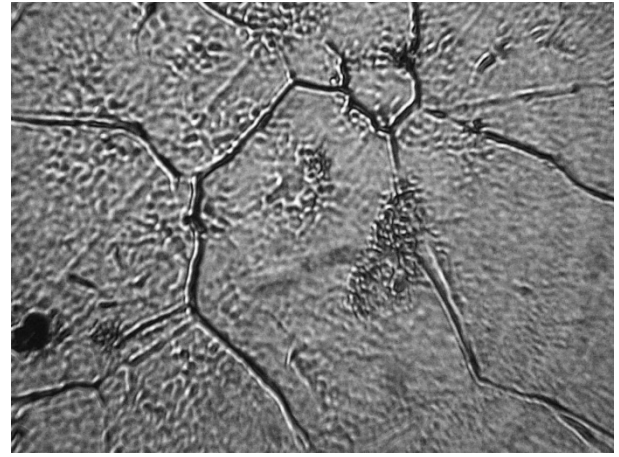
Критичні температури пітінгування (КТП) сталі AISI 321 в модельних оборотних водах залежно від об'єму включень (Vвк)

рН	Вміст хлоридів, мг/л	а	в	r ₁	r ₂	Рівень значущості
1	2	3	4	5	6	7
4	350	69	-718	-0.84	0,80	0,05
	400	67	-907	-0.93	0,87	
	500	56	-452	-0.82	0,78	
	550	55	-396	-0.96	0,92	
	600	51	-400	-0.85	0,79	
5	350	72	-666	-0.80	0,79	
	400	67	-549	-0.83	0,82	
	500	66	-871	-0.99	0,96	
	550	61	-733	-0.99	0,97	
	600	54	-408	-0.94	0,94	
1	2	3	4	5	6	4
6	350	87	-1569	-0.98	0,95	0,05
	400	77	-1138	-0.97	0,93	
	500	72	-1091	-0.96	0,93	
	550	62	-569	-0.85	0,80	
	600	58	-660	-0.95	0,89	
7	350	83	-1255	-0.97	0,92	
	400	84	-1422	-0.98	0,92	
	500	67	-646	-0.87	0,85	
	550	66	-555	-0.95	0,92	
	600	60	-530	-0.88	0,86	
8	350	90	-1497	-0.94	0,92	
	400	93	-2359	-0.95	0,93	
	500	75	-1102	-0.93	0,90	
	550	73	-962	-0.94	0,94	
	600	62	-688	-0.99	0,95	

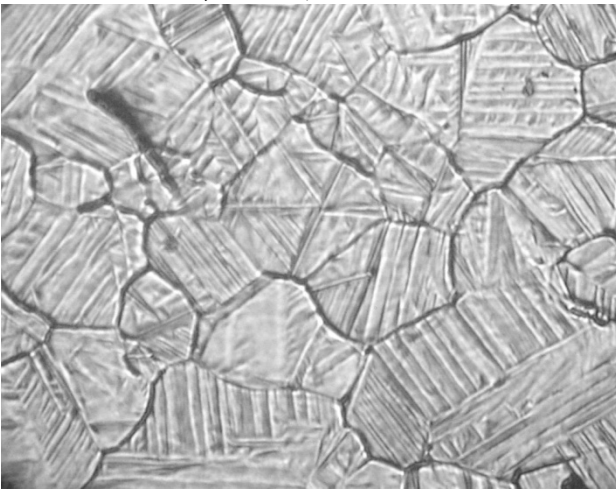
Вплив середнього діаметра зерна аустеніту на пітінготривкість сталі AISI 321 також представляє інтерес, оскільки ця складова її структури неабияк впливає на КТП. Металографічним аналізом встановлено, що середній діаметр зерна аустеніту сталі AISI 321 змінювався від 196 мкм плавка № 5 до 312 мкм плавка № 1 (рис. 3.3).



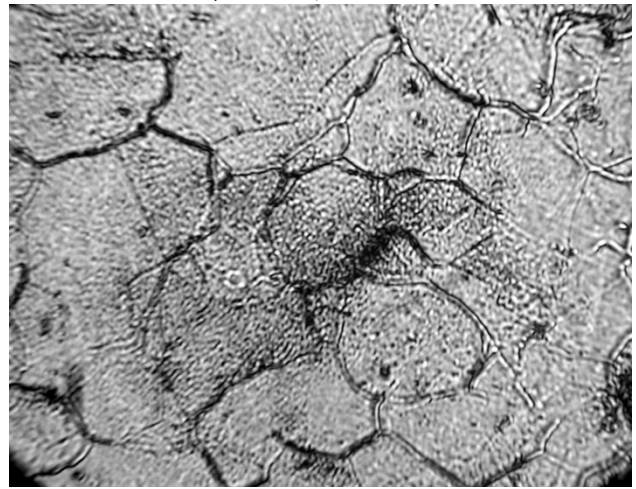
а) $d_3=0,312\text{мм}$



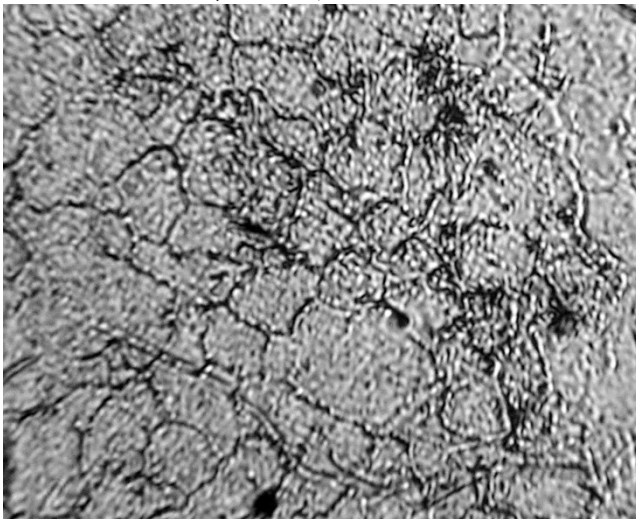
б) $d_3=0,240\text{мм}$



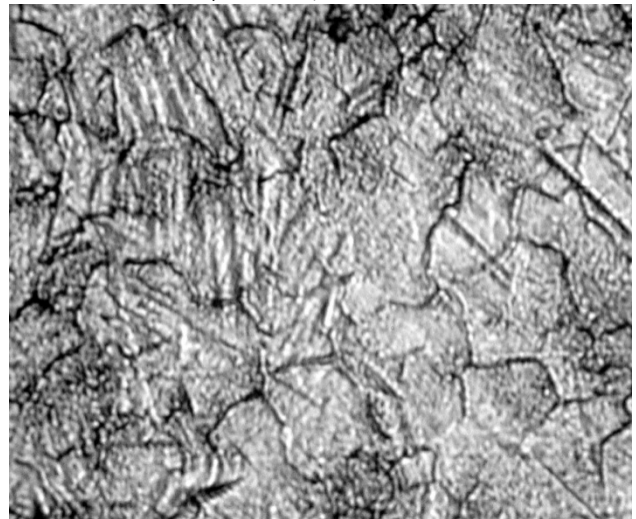
в) $d_3=0,278\text{мм}$



г) $d_3=0,211\text{мм}$



д) $d_3=0,196\text{мм}$



е) $d_3=0,264\text{ мм}$

**Рис. 3.3. Зерно аустеніту сталі AISI 321 та 12X18H10T ($\times 500$):
а-д – 5 плавок сталі AISI 321; е – сталь 12X18H10T**

Аналіз рівнянь регресії впоказаво, що в модельних оборотних водах з $\text{pH} = 4...7$, практично у всьому діапазоні концентрацій хлоридів, КТП сталі за лінійною залежністю знижуються з ростом серед-

нього діаметра зерна аустеніту (табл. 3.11). Лише в модельній оборотній воді з рН = 8 таку залежність встановлено в розчині, де концентрація хлоридів 400 мг/л. Крім того, слід відзначити, що коефіцієнти (b) цих регресійних залежностей не залежать від концентрації хлоридів та рН модельних оборотних вод. Це може свідчити, що межі зерен не впливають на потенціал пітінгування сталі в модельних оборотних водах. Найвірогідніше, що більше середній діаметр зерна аустеніта, то вище ступінь некогерентності між атомами суміжних зерен, що в разі перетинання з нітридами титану сприяє зародженню пітінгів у їх околі.

Таблиця 3.11

Критична температура пітінгування (КТП) сталі AISI 321 у хлоридовмісних розчинах залежно від середнього діаметру зерна (d_3) аустеніту ($КТП=a+bd_3$)

рН	Вміст хлоридів, мг/л	a	b	r_1	r_2	Рівень значущості
8	400	91,0	-74,4	-0,82	0,81	0,05
7	350	95,2	-83,4	-0,80	0,80	0,05
	400	83,0	-57,5	-0,86	0,86	0,05
	500	72,1	-44,7	-0,63	0,31	-
6	350	92,6	-84,2	-0,93	0,93	0,05
	400	85,9	-76,5	-0,90	0,90	0,05
	500	70,6	-47,6	-0,73	0,73	0,10
5	350	77,4	-45,4	-0,91	0,81	0,05
	400	72,4	-37,9	-0,81	0,81	0,05
	500	66,0	-43,5	-0,87	0,86	0,05
	550	71,4	-78,5	-0,86	0,86	0,05
4	350	72,6	-42,0	-0,91	0,88	0,05
	400	72,0	-50,9	-0,90	0,90	0,05
	500	59,7	-35,8	-0,89	0,88	0,05
	550	64,9	-62,5	-0,93	0,92	0,05
	600	56,4	-43,8	-0,87	0,87	0,05

Корозійнотривка сталь AISI 321 є конструкційним матеріалом з однофазною аустенітною структурою. Крім того, в ній є включення нітридів титану об'ємом до 0,47 об. %, оксиди до 0,012 об. % [5] і δ -ферит до 0,36 об. % (табл. 3.12).

Вміст δ -фериту в об'ємних відсотках у сталі AISI 321

Номер плавки				
1	2	3	4	5
0,110	0,360	0,360	0,099	0,142

Більшість дослідників для визначення кількості α -фази в сталі застосовують різні методи розрахунку їх фазового складу за хімічним складом, використовуючи відповідні формули і діаграми, наприклад, діаграму Шефлера де Лонга. Магнітні методи точніші для визначення кількості α -фази в корозійнотривких сталях [263–266]. Однак для встановлення дуже малого об'єму δ -фериту в сталях їх точність незадовільна. Це зумовлено тим, що вони не враховують намагнічування парамагнітної аустенітної матриці в сталях з низьким об'ємом δ -фериту.

Для визначення невеликого об'єму δ -фериту в об'ємних відсотках застосовували інтегральну методику ідентифікації α -фази [267]. 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 [268]. За достатньо сильних сталей

магнітних полів (від $2,0$ до $6,0 \cdot 10^5$ А/м) залежність $\chi = f\left[\frac{1}{H}\right]$ для сталей типу 18-10 є лінійною. Кількість феритної складової визначали за формулою (3.5):

$$P_{\alpha} = \frac{\sigma_m}{\sigma_{\alpha}} \cdot 100\% = \frac{[\chi - \chi_{\infty}] \cdot H}{\sigma_{\alpha}} \cdot 100\% = \frac{[\chi[\chi_0 - \chi_p]] \cdot H}{\sigma_{\alpha}} \cdot 100\%; \quad (3.5)$$

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

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

χ – загальна питома магнітна сприйнятливості зразка, м²/кг;

χ_{∞} – часткова питома магнітна сприйнятливості χ_0 аустеніту і парапроцеса 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 визначен-

ня σ_α використовували емпірично-експериментальні співвідношення С. Д. Ентіна, А. П. Гуляєва, І. Б. Черненко та М. І. Коперсака [269–271].

В сталі AISI 321 об'єм δ -фериту зростає зі збільшенням у ній вмісту вуглецю і азоту (рис. 3.4). Це зумовлено тим, що в сталі AISI 321 є карбонітриди титану. До того ж δ -ферит у ній розташований в околі карбонітридів титану та дрібних включень (рис. 3.5).

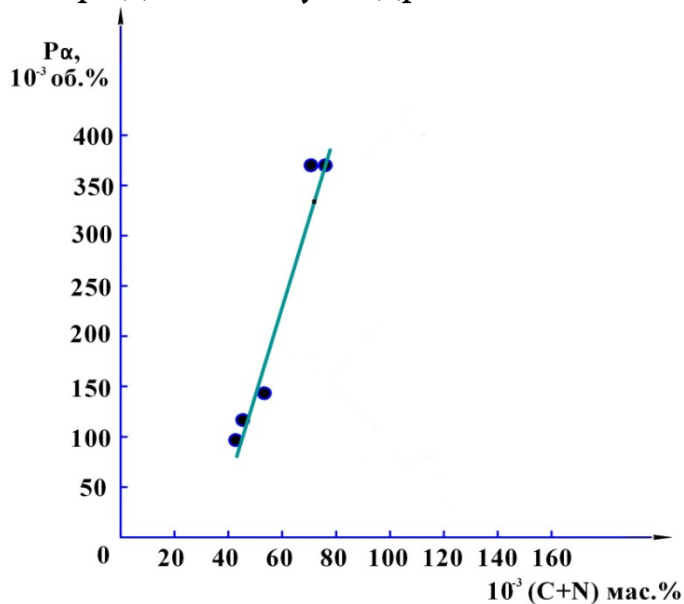
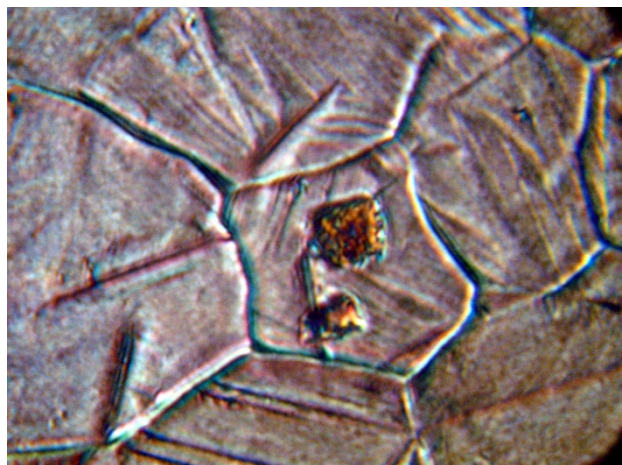


Рис. 3.4. Вміст δ -фериту (P_α) в сталях AISI 321 (об.%) залежно від вмісту вуглецю та азоту



а)



б)

Рис. 3.5. Включення в сталі AISI 321: а – дрібні включення δ -фериту; б – δ -ферит в околі карбонітридів титану ($\times 500$) [5].

Об'єми δ -фериту і нітридів титану в сталі AISI 321 мають значення одного порядку. При цьому слід зауважити, що КТП сталі знижуються як зі збільшенням у ній об'єму нітридів титану, так і їх розміру [5, 154]. До того ж у слабокислих хлоридовмісних розчинах,

незалежно від вмісту хлоридів, між КТП сталі та об'ємом у ній нітридів титану встановлено прямолінійні залежності [5].

Такі залежності також встановлено між КТП сталі та об'ємом у ній δ -фериту. Зокрема, в модельних оборотних водах з рН = 5...8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л КТП сталі за прямолінійною залежністю знижуються зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту (3.6-3.9):

$$\text{КТП} = 52,91 - 24,7 P_{\alpha}; r = - 0,86, \quad (3.6)$$

$$\text{КТП} = 56,02 - 19,7 P_{\alpha}; r = - 0,87, \quad (3.7)$$

$$\text{КТП} = 59,15 - 25,8 P_{\alpha}; r = - 0,91, \quad (3.8)$$

$$\text{КТП} = 66,11 - 26,6 P_{\alpha}; r = - 0,94. \quad (3.9)$$

Такі залежності узгоджуються з даними І. Л. Розенфельда про вплив феритної фази на пітінготривкість аустенітних сталей у хлоридовмісних середовищах [1]. Дослідження [4–7, 123-124] переконують, що структурна гетерогенність знижує пітінготривкість корозійнотривких сталей у хлоридовмісних середовищах. Це пов'язують з погіршенням властивостей оксидної плівки в околі включень, межами зерен, на дислокаціях та інших недосконалоостях структури. При цьому включення заслуговують на особливу увагу, тому що вони найчастіше є осередком зародження метастабільних і стабільних пітінгів [4–7, 58, 148, 154, 156, 158].

Отже, в модельних оборотних водах з рН = 5...8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л на поверхні сталі AISI 321 утворюються як метастабільні, так і стабільні пітінги незалежно від розміру і розташування у ній δ -фериту. Аналіз залежностей (3.6) – (3.9) виявив, що КТП сталі знижуються від 66 до 53°C зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту від 0,099 до 0,36 об. %. Однак у модельній оборотній воді з рН = 4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л її КТП зростає від 43 до 49°C зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту від 0,099 до 0,24 об.% (рис. 3.6 а). Це зумовлено тим, що об'єм δ -фериту в такому інтервалі значень складається із дрібних включень, які в модельній оборотній воді з рН = 4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л за температури середовища нижче 43°C є осередком зародження лише метастабільних пітінгів. Водночас, що більше в сталі дрібних включень δ -фериту, то більше метастабільних пітінгів у їх околі і менша вірогідність утворення стабільних. Це узгоджується з даними І. Л. Розенфельда [1], які свід-

чать про зростання кількості пітінгів на поверхні корозійнотривких сталей у хлоридовмісних середовищах.

З подальшим збільшенням об'єму δ -фериту в сталі до 0,36 об. % виявлено прошарок δ -фериту в околі великих за розміром нітридів титану (рис. 3.5) [5], які є осередком утворення стабільних пітінгів. До того ж, що більший об'єм δ -фериту в інтервалі від 0,24 до 0,36 об. %, то більші за розміром карбонітриди титану з прошарком δ -фериту і менша КТП сталі (рис. 3.6 а).

Результати аналізу коефіцієнтів α рівнянь (3.6) – (3.9) свідчать, що КТП сталі AISI 321 зростають зі збільшенням рН хлоридовмісного розчину від 5 до 8. Це узгоджується з даними праці [1]. Однак за результатами аналізу рівнянь (3.6) – (3.9) виходить, що в хлоридовмісних розчинах з рН = 5...8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л КТП сталі AISI 321 знижуються зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту. Аналіз перших похідних рівнянь (3.6) – (3.9) виявив, що КТП сталі найінтенсивніше знижуються зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту в модельних оборотних водах з рН = 8 і 7. Це узгоджується з даними [123] про те, що нейтральні та близькі до них хлоридовмісні середовища найнебезпечніші для пітінгування корозійнотривких сталей і сплавів.

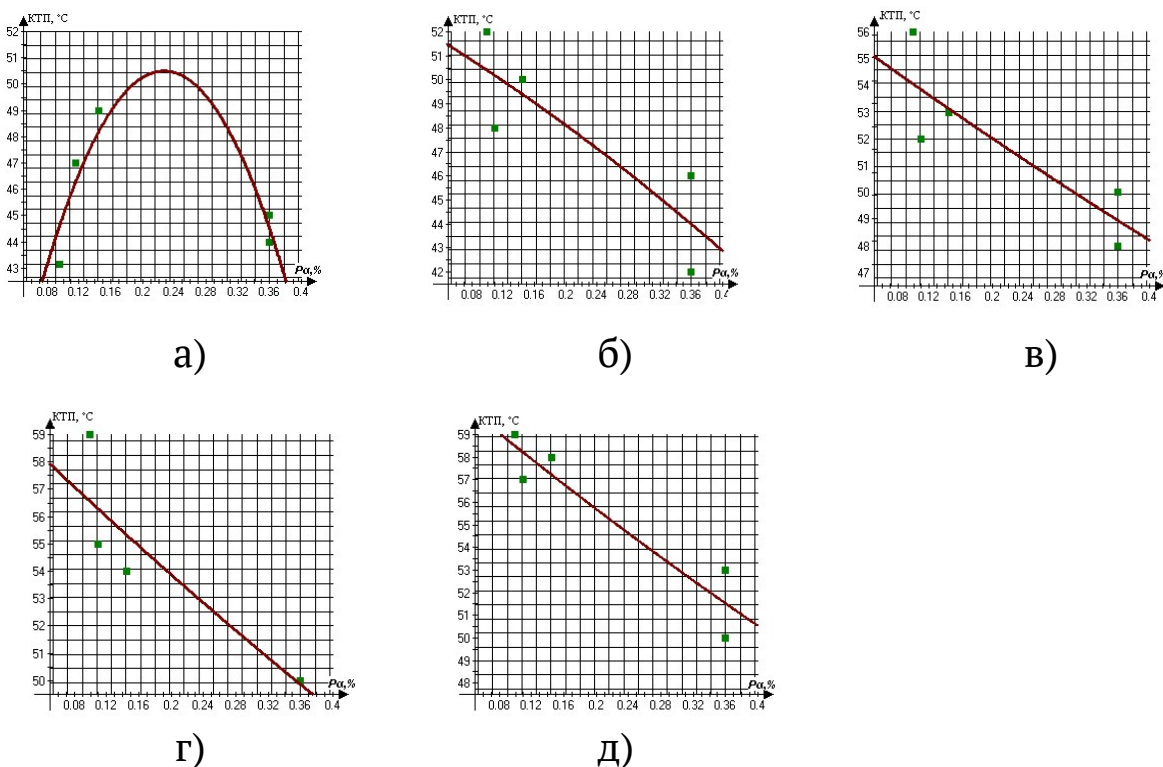


Рис. 3.6. Критична температура пітінгування сталі AISI 321 залежно від об'єму в ній δ -фериту в хлоридовмісних розчинах з концентрацією хлоридів 600 мг/л і рН: а – 4; б – 5; в – 6; г – 7; д – 8.

У слабокислих хлоридовмісних розчинах з рН = 4; 5 і концентрацією хлоридів 550 мг/л між КТП сталі та об'ємом у ній δ-фериту виявлено параболічні залежності (рис. 3.7а, б).

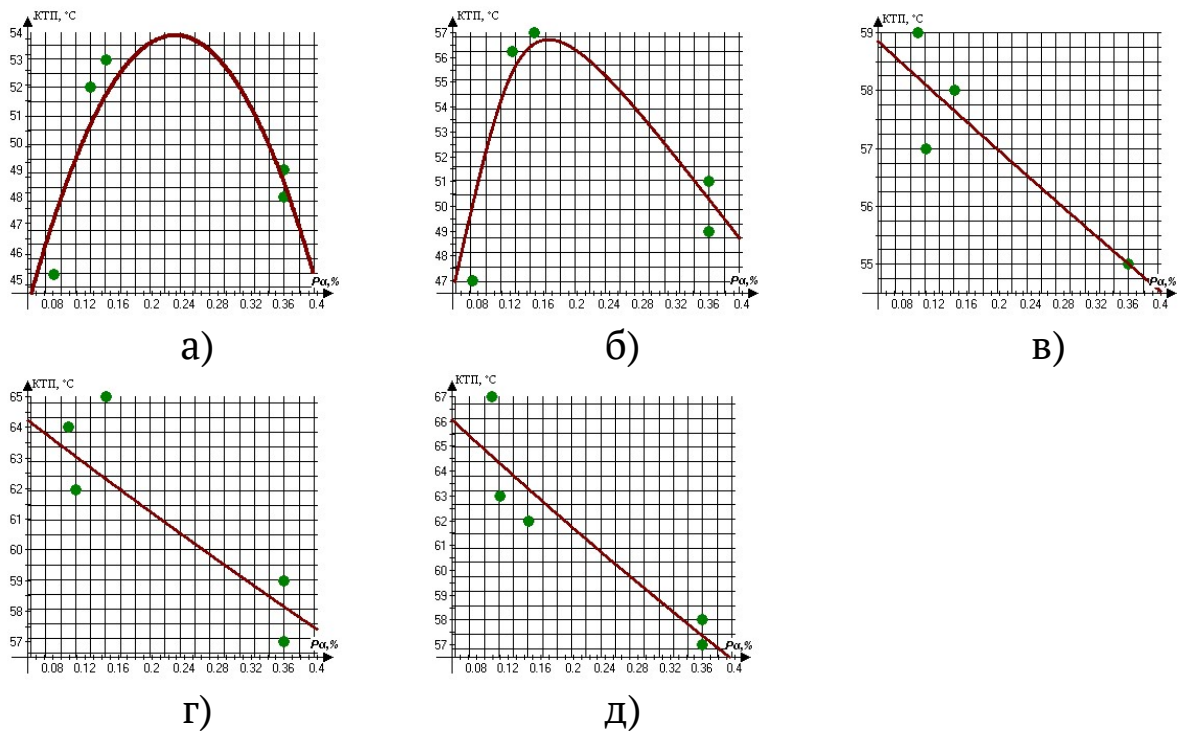
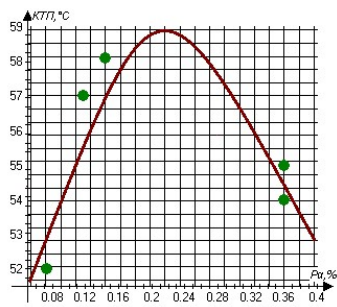


Рис. 3.7. Критична температура пітінгування сталі AISI 321 залежно від об'єму в ній δ-фериту в хлоридовмісних розчинах з концентрацією хлоридів 550 мг/л і рН: а – 4; б – 5; в – 6; г – 7; д – 8.

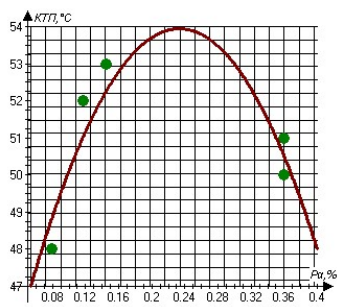
Очевидно, що в модельних оборотних водах з рН = 4; 5 і концентрацією хлоридів 550 мг/л механізми впливу об'єму δ-фериту в сталі AISI 321 на її КТП такі ж, як в модельній оборотній воді з рН = 4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л.

До того ж слід відзначити тенденцію до збільшення таких залежностей між КТП сталі AISI 321 та об'ємом у ній δ-фериту зі зменшенням вмісту хлоридів у модельних оборотних водах від 600 до 350 мг/л. При цьому слід зазначити, що КТП сталі, які відповідають мінімальному і максимальному об'єму в ній δ-фериту, зростають зі збільшенням рН та зменшенням концентрації хлоридів у модельних оборотних водах (рис. 3.6–3.10).

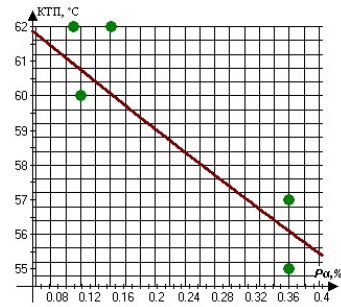
Зокрема, в хлоридовмісних розчинах з рН = 4; 5 КТП сталі зростають зі збільшенням у ній об'єму δ-фериту від 0,099 до 0,24 об.%. З подальшим його підвищенням до 0,36 об. % її КТП інтенсивно знижується. Це пов'язано з тим, що на поверхні сталі AISI 321 зі збільшенням рН модельних оборотних вод зменшується кількість метастабільних пітінгів[1] в околі дрібних включень δ-фериту, що сприяє зростанню густини струму анодної реакції в пітінгах [123].



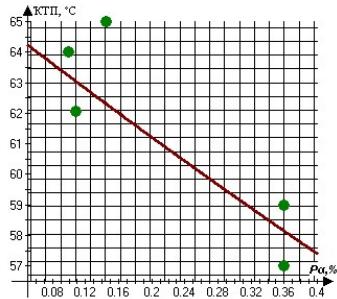
а)



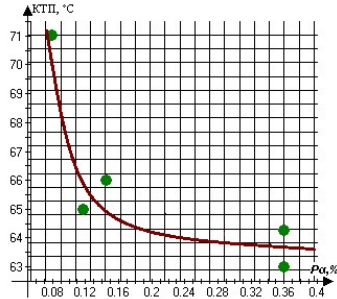
б)



в)



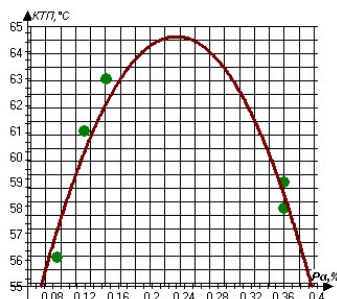
г)



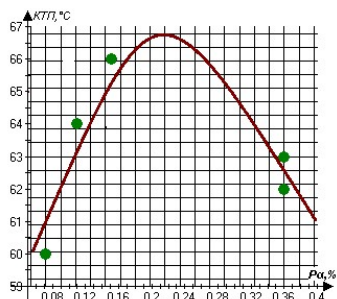
д)

Рис. 3.8 Критична температура пітингування сталі AISI 321 залежно від об'єму в ній δ -фериту в хлоридовмісних розчинах з концентрацією хлоридів 500 мг/л і рН: а – 4; б – 5; в – 6; г – 7; д – 8.

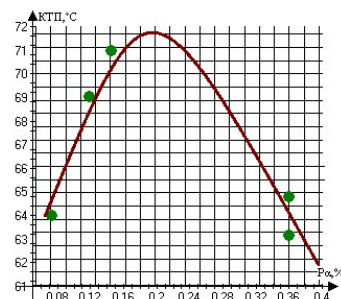
Водночас збільшення густини анодного струму сприяє дифузії хлорид-йонів у пітинги.



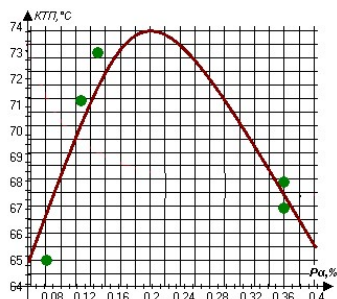
а)



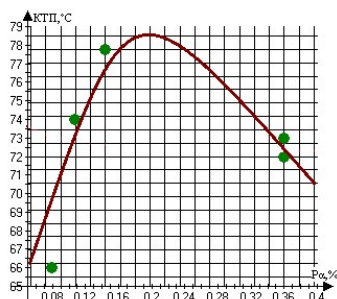
б)



в)



г)



д)

Рис. 3.9. Критична температура пітингування сталі AISI 321 залежно від об'єму в ній δ -фериту в хлоридовмісних розчинах з концентрацією хлоридів 400 мг/л і рН: а – 4; б – 5; в – 6; г – 7; д – 8.

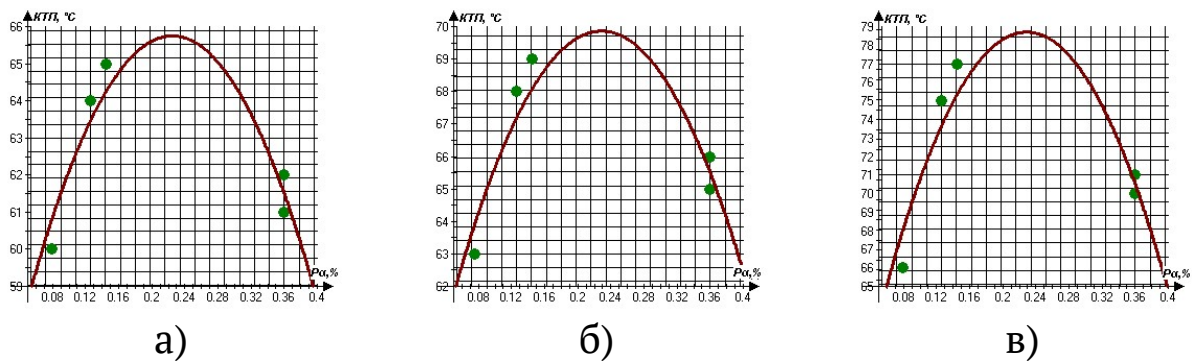


Рис. 3.10. Критична температура пітингування сталі AISI 321 залежно від об'єму в ній δ -фериту в хлоридовмісних розчинах з концентрацією хлоридів 350 мг/л і рН: а - 4; б - 5; в - 6.

Однак зі зниженням концентрації хлорид-йонів у модельних оборотних водах від 600 до 350 мг/л їх дифузія у пітинги зменшується відчутніше, ніж зростання густини струму в пітингах зі збільшенням рН середовища.

У хлоридовмісних розчинах з рН = 6; 7; 8 і концентрацією хлоридів 550 мг/л КТП сталі AISI 321 за прямолінійною залежністю знижуються зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту (3.10) – (3.12):

$$\text{КТП} = 59,45 - 12,35 P_{\alpha}; \quad r = - 0,92, \quad (3.10)$$

$$\text{КТП} = 65,19 - 19,51 P_{\alpha}; \quad r = - 0,87, \quad (3.11)$$

$$\text{КТП} = 67,38 - 27,00 P_{\alpha}; \quad r = - 0,92. \quad (3.12)$$

Результати аналізу коефіцієнтів α залежностей (3.10) – (3.12) свідчать, що в хлоридовмісному розчині з рН = 8 і концентрацією хлоридів 550 мг/л КТП сталі AISI 321 не значно більша, ніж у розчині з рН7, та в 1,13 рази, ніж з рН6. Водночас результати аналізу перших похідних залежностей (3.10) – (3.12) виходить, що в розчині з рН = 8 КТП сталі в ~1,38 рази інтенсивніше знижується зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту, ніж у розчині з рН = 7, та в ~2,19 рази, ніж з рН = 6.

Зі зменшенням концентрації хлоридів у модельних оборотних водах до 500 мг/л залежності між КТП сталі та об'ємом у ній δ -фериту такі самі, як і в модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 550, 600 мг/л (3.6) – (3.9). Лише у розчині з рН = 8 встановлено, що КТП сталі AISI 321 за гіперболічною залежністю знижується зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту (рис. 3.8 д). У розчинах з рН = 6; 7 КТП сталі AISI 321 за прямолінійною залежністю знижуються зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту (3.13), (3.14):

$$\text{КТП} = 62,78 - 18,52 \text{ Р}\alpha; \quad r = - 0,79, \quad (3.13)$$

$$\text{КТП} = 65,19 - 19,50 \text{ Р}\alpha; \quad r = - 0,77. \quad (3.14)$$

Результати аналізу коефіцієнтів α залежностей (3.13) і (3.14) свідчать, що КТП сталі не суттєво підвищуються зі збільшенням рН хлоридовмісного розчину від 6 до 7. Водночас із порівняння перших похідних залежностей (3.13) і (3.14) можна зазначити, що КТП в модельній оборотній воді з рН = 7 і концентрацією хлоридів 500 мг/л інтенсивніше знижується зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту, ніж у модельній оборотній воді з рН = 6. Таким чином, у модельних оборотних водах з рН = 6; 7 і концентрацією хлоридів 500 мг/л інтенсивність впливу рН оборотної води та об'єму δ -фериту в сталі на її КТП однакова і не значна.

Слід виокремити тенденцію, що в модельних оборотних водах з рН = 8 і концентрацією хлоридів 600, 550 мг/л між КТП сталі та об'ємом у ній δ -фериту існують прямолінійні регресійні залежності (рис. 3.6 д; 3.7 д), а у розчині з рН = 8 і концентрацією хлоридів 500 мг/л гіперболічна (рис. 3.8д). При цьому КТП сталі знижується на 5°C зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту від 0,099 до 0,24 об.%. Однак з подальшим його підвищенням до 0,36 об.% знижується на 4°C (рис. 3.8 д). Результати аналізу коефіцієнтів α залежностей (3.13) і (3.14) та дані (рис. 3.8 д) свідчать, що зі збільшенням рН модельної оборотної води до 8 баланс між позитивним впливом рН хлоридовмісного розчину на пітінготривкість сталі порушується негативним впливом δ -фериту.

Зі зменшенням концентрації хлоридів у модельних оборотних водах до 400 і 350 мг/л незалежно від їх рН між КТП сталі та об'ємом у ній δ -фериту встановлено параболічні залежності (рис. 3.9, 3.10). Таким чином, найнижчі КТП сталі виявлено за мінімального 0,099 та максимального 0,36 об.% об'єму в ній δ -фериту. Про причини таких залежностей згадувалося вище.

Узагальнюючи, можна зазначити, що в модельних оборотних водах з рН = 6; 7; 8 і концентрацією хлоридів 550; 600 мг/л КТП сталі незалежно від морфології і розташування δ -фериту знижуються зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту від 0,099 до 0,36 об.%, а в модельних оборотних водах з рН = 4; 5 і концентрацією хлоридів 500...600 та з 350 і 400 мг/л незалежно від рН середовища залежать від морфології і розташування δ -фериту, що зумовлено утворенням метаста-

більших пітінгів в околі дрібних включень δ -фериту, які знижують вірогідність утворення стабільних в околі карбонітридів титану з про шарком δ -фериту.

Пітінготривкість корозійнотривких сталей часто оцінюють за ΔE -критерієм репасивації, який визначають за різницею потенціалів репасивації та вільної корозії (ΔE_{rp}). За даними [272], якщо $\Delta E_{rp} \geq 0,5$, то сталь або сплав тривкі до пітінгування у хлоридовмісних середовищах. За результатами електрохімічних випробувань у розчині 3%NaCl розрахунків встановлено, що ΔE_{rp} сталі AISI 321 за гіперболічною залежністю зростає зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту (рис. 3.11 г). До того ж найінтенсивніше – з його збільшенням від 0,099 до 0,16 об. %. Саме в цьому інтервалі найінтенсивніший зсув потенціалу вільної корозії сталі у від'ємніший бік (рис. 3.11а).

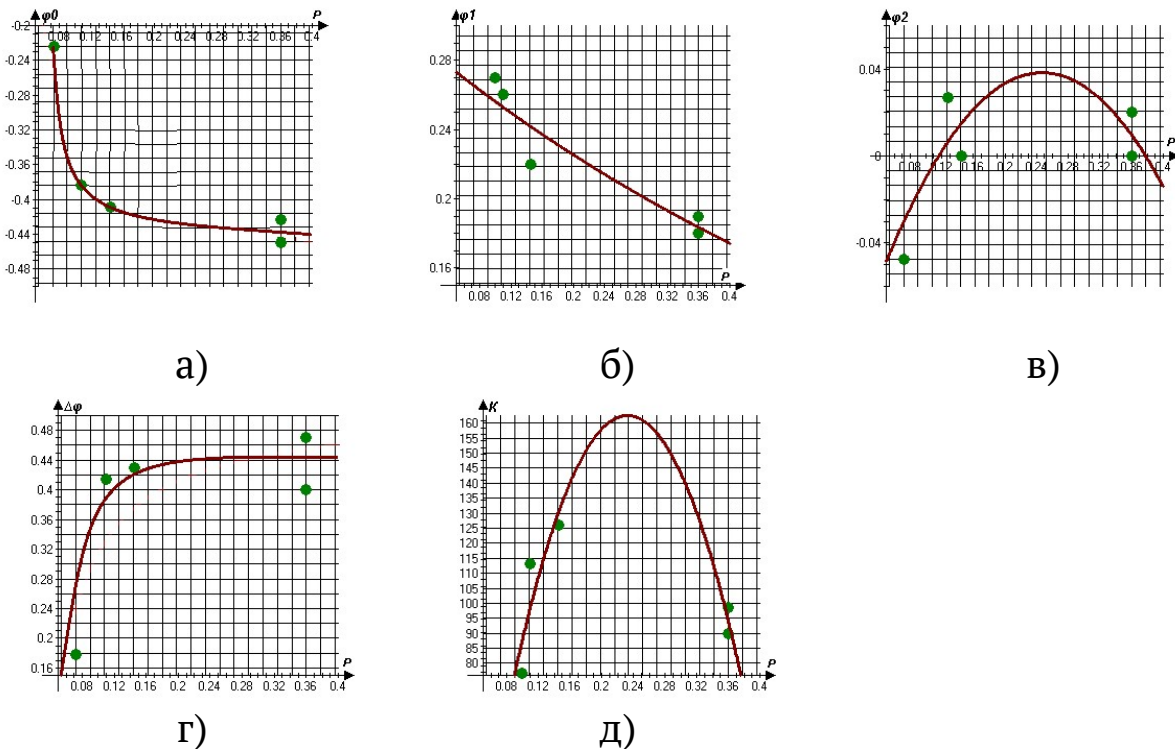


Рис. 3.11. Залежність критеріїв пітінготривкості сталі AISI 321 від об'єму у ній δ -фериту об. %: а - потенціал вільної корозії, В; б - потенціал пітінгоутворення, В; в - потенціал репасивації, В; г - ΔE -критерій репасивації; д - корозійні втрати, мг/м².

Слід відзначити, що потенціал репасивації сталі зсувається у додатніший бік зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту від 0,099 до 0,24 об. %, проте з подальшим його підвищенням зсувається у від'ємніший бік (рис. 3.11 в). Таким чином, встановлено (рис. 3.11 а, в, г), що в розчині 3% NaCl найбільшу корозійну тривкість мають

плавки, в складі яких середні за розміром включення δ -фериту. Отже, такі включення δ -фериту збільшують пітінготривкість сталі AISI 321 як за ΔE_{rp} -критерієм, так і за КТП. Слід зазначити, що у попередніх дослідженнях [155] встановлено, що ΔE_{rp} -критерієм сталі також зростає зі збільшенням у ній об'єму нітридів Ti, тому що потенціал її репасивації зсувається у додатніший, а вільної корозії – у від'ємніший бік зі збільшенням об'єму нітридів титану.

Встановлено [155], що потенціал пітінгоутворення сталі AISI 321 зсувається у від'ємніший бік зі збільшенням у ній об'єму нітридів титану. Аналогічну залежність виявлено за даними (рис. 3.11 б). Зокрема, потенціал пітінгоутворення сталі за прямолінійною залежністю зсувається у від'ємніший бік зі збільшенням у ній об'єму δ -фериту (3.15).

$$\varphi_{пу} = 0,285 - 0,282 P\alpha; \quad r = - 0,93. \quad (3.15)$$

Таким чином, включення δ -фериту (3.15) і нітридів Ti [155] сприяють активації сталі в їх околі. Водночас збільшують її пітінготривкість, позитивно впливаючи на потенціал репасивації та вільної корозії.

Випробування сталі AISI 321 у дуже агресивному корозивному середовищі 6% FeCl₃ виявили, що найбільші корозійні втрати сталі пов'язані із включеннями δ -фериту середнього розміру (рис. 3.11 д). Таким чином, дрібні включення δ -фериту і δ -ферит в околі нітридів Ti не є осередками зародження стабільних пітінгів на поверхні сталі. Тому сталь з такою морфологією δ -фериту тривка до пітінгування у такому хлоридовмісному розчині. Враховуючи це, зрозуміло, що пітінготривкість сталі слід визначати у хлоридовмісних середовищах, які за рН і вмістом хлоридів близькі до реальних умов експлуатації обладнання.

3.3. Вплив хімічного складу сталі AISI 321 на її пітінготривкість у модельних оборотних водах

Кореляційним і регресійним аналізом, застосовуючи метод найменших квадратів [260], встановлювали лінійні регресійні залежності між КТП сталі AISI 321 (табл. 3.2) та її хімічним складом (табл. 3.1). Для системи лінійних регресійних залежностей визначали спільне рішення (табл. 3.13).

Критична температура пітінгування (КТП) сталі AISI 321 у хлоридовмісних розчинах залежно від її хімічного складу

рН	Вміст Cl ⁻ , мг/л	Залежність	г ₂
8	350	КТП= - 102,30 - 19,20 Ni	0,73
	400	КТП= - 4,61 + 2902,50 P	0,71
	500	КТП= 46,60 + 735 N + 590,75 P - 7,73 Si - 31,62 C	0,95
	550	КТП=43,20 + 685,20 N + 472,60 P + 2,64 Mn - 50,76 C - 6,68 Si	0,97
	600	КТП=67,80+ 614,70N + 3,36 Mn - 4,90Si - 47,54 C - 2,34 Ni	0,99
7	400	КТП=57,85 + 1469,65 N - 13,35 Si	0,78
	500	КТП= 30,18 + 997,90N + 1,40Cr - 41,40C - 7,95 Si	0,94
	550	КТП=59,24 + 754,10N + 2,780Mn - 19,26 Ti - 6,28 Si - 47,86 C	0,99
	600	КТП=57,93 + 836,20N - 58,83 C - 8,35 Si - 22,13 Ti	0,98
6	350	КТП=17,70+1206 N + 5,67 Mn + 1,78Cr	0,63
	400	КТП= 78,62 + 716,13 N + 3,68 Mn - 20,58 Ti - 1,95 Ni	0,98
	500	КТП=68,92+490,13N+2,01Mn-27,87C-3,65Si -1,30Ni-11,58Ti	0,85
	550	КТП=55,28 + 372 N + 1,16 Mn - 6,40Ti - 3,20Si - 22 C	0,99
	600	КТП=42,81+344,4 P+1,80Mn+429 N - 30,50C - 3,80Si - 14,20Ti	0,99
5	350	КТП=42 + 694,40N + 1,05 Cr - 3,20Si	0,71
	400	КТП=44,70+ 597 N + 525 P - 5,70Si	0,84
	500	КТП=47,25 + 1041 N - 9 Si	0,71
	550	КТП=7,11 + 1,97 Cr + 1424 N - 12 Si	0,78
	600	КТП=66,20 + 613,62 N + 3,34 Mn - 22,48 Ti - 45,34 C - 2,32 Ni	0,95
4	350	КТП=38 + 669,20N + 1,00Cr - 5,00Si	0,77
	400	КТП=5,10+ 1775,55 N + 1,85 Cr	0,72
	500	КТП=20,27 + 747,20N + 1,20Cr	0,61

Слід відзначити, що коефіцієнти кореляції між значеннями КТП сталі AISI 321 визначеними експериментально (табл. 3.2) та розрахованим шляхом, застосовуючи залежності (табл. 3.13), змінювалися від 0,71 до 0,99. Отже, отримані залежності (табл. 3.13) можна використовувати для визначення КТП сталі AISI 321 в модельних оборотних водах з рН = 4...8 і концентрацією хлоридів 350, 400, 500, 550 і 600 мг/л залежно від її хімічного складу. Разом з тим їх можна використовувати для аналізу впливу хімічних елементів сталі AISI 321 на її пітінготривкість у модельних оборотних водах.

Зокрема, в модельних оборотах водах рН = 4 і концентрацією хлоридів 350, 400, 500 мг/л КТП сталей росте зі збільшенням у них вмісту хрому і азоту. Збільшення пітінготривкості корозійнотривких сталей легованих азотом пов'язують з поліпшенням стабільності пасивної плівки внаслідок утворення йонів амонію [9-11] або нітрат (нітрит) – йонів [11-13], сегрегацією азоту за анодного розчинення поверхні [13-17], формуванням з'єднань Cr – N на поверхні [18], утворенням комплексу аміаку або NO [13, 19, 20]. Вважають [21], що позитивний ефект азоту зумовлений інгібувальним впливом на анодне розчинення сталі. До того ж є дані, що азот, утворюючи аміак, підвищує рН на поверхні сталей або нітрат-йони, які стабілізують пасивні плівки [9]. Автори праць [23-26] повідомили, що нітрат-йони стабілізують пасивну плівку, конкуруючи з адсорбцією хлоридів і, підвищуючи тривкість аустенітних сталей до пітінгової корозії в хлоридовмісних середовищах. Водночас вважають [27-29], що азот з молібденом підвищують пітінготривкість сталей внаслідок синергетичного ефекту, де Мо бере участь у депротонуванні гідроксидів. Це сприяє збільшенню кисню у внутрішніх шарах пасивних плівок і зростанню активності протонів [30] на поверхні плівок, що сприяє утворенню йонів амонію.

У праці [58] показано, що вплив Cr на електрохімічну поведінку сталі залежить від потенціалу. За потенціалів, які відповідають пасивній області, невелику швидкість розчинення сталі визначає Cr, а азот не суттєво впливає на неї. Взагалі азот є слабкорозчинним елементом у твердому розчині аустеніту [64], а хром [65] і, особливо, марганець [66] збільшують розчинність азоту в корозійнотривких сталях. Зокрема, автори [67] переконані, що хром збільшує розчинність азоту, що підвищує їх пітінготривкість. Взагалі підвищення пітінготривкості корозійнотривких сталей, легованих хромом, пов'язують зі

зниженням критичного струму пасивації більше ніж у 100 разів та зниженням швидкості корозії в пасивному стані на 3–4 порядки. Вважають [274, 276], що Cr і Mo є найефективнішими компонентами, які протидіють хлоридам. При цьому за даними Герасимова В. В. [238] сталь, яка легована хромом у кількості біля 25 мас.% в хлоридовмісному розчині 3% NaCl має потенціал пітінгування 0,1 В, який не змінюється з подальшим збільшенням вмісту Cr у сталі. Це пов'язують з тим, що за такого вмісту Cr у сталі її поверхневий моношар складається виключно з атомів хрому.

Слід відзначити, що в модельній оборотній воді з концентрацією хлоридів 350 мг/л КПТ сталі AISI 321 також знижується зі збільшенням у ній вмісту кремнію. Це, за даними [245], можна пов'язати з тим, що кремній сприяє зростанню градієнтів потенціалів між включеннями, де зароджуються пітінги, та аустенітною матрицею.

У модельних оборотних водах з рН = 5 позитивний вплив легування сталей AISI 321 азотом виявлено для будь-якої концентрації хлоридів у них. Проте такий вплив хрому на їх пітінготривкість встановили лише в модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 350 і 550 мг/л, а негативний силіцію - з 350, 400, 500 і 550 мг/л. Водночас у модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 400 мг/л позитивний вплив на пітінготривкість сталі AISI 321 виявив фосфор, а з 600 мг/л-марганець. Однак титан, вуглецьтанікель навпаки сприяють зниженню КТП сталі. Позитивний вплив фосфору на пітінготривкість сталі AISI 321 можна пов'язати з його здатністю сприяти зростанню вмісту Cr в оксидній плівці, оскільки за даними [275] фосфор сприяє зростанню вмісту Mo в оксидній плівці хромонікель-молібденової сталі, а за своїми пасиваційними властивостями хром і молібден дуже близькі. Негативний вплив вуглецю і титану на пітінготривкість сталі AISI 321 у цій модельній оборотній воді можна пов'язати з дією карбідів титану, оскільки в праці [273] вважають, що електродні потенціали карбідів, особливо TiC, характеризуються дуже низькою перенапругою водню, і отже, здатні пришвидшувати розряд йонів водню.

Разом з тим, негативний вплив Ti та C на пітінготривкість сталі AISI 321 встановлено в модельних оборотних водах з рН = 6 і концентрацією хлоридів 400; 500; 550 і 600 мг/л, який також можна пов'язати з низькою перенапругою водню на карбідах титану. Проте в нейтральних модельних оборотних водах з рН = 7 і з 500; 550 і 600

мг/л та слаболужних з $pH = 8$ і такою ж концентрацією хлоридів негативний вплив карбідівне можна пов'язати з низькою перенапругою водню на них. Водночас слід відзначити, що в слаболужних модельних оборотних водах та нейтральній з 500 мг/л негативний вплив Ti на пітінготривкість сталі AISI 321 не виявлено. Але встановлено, що КТП сталі знижується зі збільшенням у ній вмісту кремнію. Отже, можна припустити, що в цих модельних оборотних водах карбіди Si сприяють зниженню КТП сталі абовуглець і кремній сприяють росту градієнта хімічних потенціалів між включенням та аустенітною матрицею, оскільки відомо [245], що ці хімічні елементи здатні до сегрегації межами фаз.

Аналіз даних (табл. 3.13) показав, що азот однаково позитивно впливає на пітінготривкість сталі AISI 321 незалежно від параметрів модельних оборотних вод, але теж саме можна відзначити у впливі марганцю і фосфору. Адже їх позитивний вплив на пітінготривкість сталі AISI 321 виявлено в слабокислих, нейтральних і слаболужних модельних оборотних водах.

Узагальнюючи вплив хімічних елементів сталі AISI 321 на її пітінготривкість, можна зазначити, що хром сприяє росту пітінготривкості сталі, в основному, в слабокислих модельних оборотних водах внаслідок утворення щільних оксидних плівок на її поверхні та сприяння репасивації метастабільних пітінгів. Азот, найвірогідніше, також сприяє репасивації метастабільних пітінгів внаслідок зниження pH корозивного середовища у них. До того ж цей вплив не залежить від параметрів модельних оборотних вод. У слабокислих модельних оборотних водах вуглець і титан сприяють зниженню пітінготривкості сталі через зниження перенапруги водню на карбідах, а в нейтральних і слаболужних модельних оборотних водах негативний вплив C і Si на пітінготривкість сталі AISI 321, найвірогідніше, пов'язаний з їх здатністю до сегрегації межами включень з аустенітною матрицею, що сприяє росту градієнту хімічних потенціалів між поверхнею сталі та анодними ділянками в околі включень. Позитивний вплив фосфору на пітінготривкість сталі AISI 321 в деяких кислих та лужних модельних оборотних пов'язаний з його здатністю сприяти збільшенню вмісту хрому в оксидній плівці на її поверхні. Разом з тим, зниження КТП сталей AISI 321 зі збільшенням у них вмісту нікелю можна пояснити лише його здатністю збільшувати інтенсивність сегрегації вуглецю і Si до меж включень з аустені-

тною матрицею, де зароджуються пітинги, оскільки загально відомо, що гомогонізація структури сталі сприяє підвищенню її пітинготривкості у хлоридовмісних середовищах. До того ж, як згадувалося вище, нікель не впливає на селективне розчинення, перш за все, заліза.

3.4. Синергетичний вплив модельної оборотної води та хімічного складу і структури сталі AISI 321 на її пітинготривкість

Встановлені регресійні залежності (табл. 3.5-3.8, 3.10, 3.11, 3.13), регресійні залежності (3.6-3.14) та графіки (рис. 3.2, 3.6-3.14) можна застосовувати для визначення КТП сталі AISI 321 в модельних оборотних водах з рН= 4...8 і концентрацією хлоридів 350, 400, 500, 550 і 600 мг/л залежно від її хімічного складу в межах стандарту і структурної гетерогенності. Разом з тим, ці рішення мають дискретний характер, а отже, потребують екстраполяції. Крім того, вони не показують значущість кожного з елементів її хімічного складу і структури, що може призвести до не коректних висновків та обмежень у виборі оптимальної плавки для виробництва теплообмінного обладнання, яке працює у оборотних хлоридовмісних водах. Тому для нас актуальним завданням була розробка математичних моделей, які описують залежності між КТП сталі AISI 321 та її хімічним складом і структурою в модельних оборотних водах.

Для побудови математичних моделей, які дають можливість розраховувати КТП сталі AISI 321 залежно від параметрів модельних оборотних вод (x_1 – рН оборотної води, x_2 – вміст хлоридів у оборотній воді (Cl^- , мг/л), параметрів структурної гетерогенності сталі (x_3 – об'єм нітридів титану (V_n , об.%); x_4 – середня відстань між ними (L_n , мкм); x_5 – об'єм оксидів ($V_{ок}$, об.%); x_6 – середня відстань між ними ($L_{ок}$, мкм); x_7 – середній діаметр зерна аустеніту (d_3 , мкм), хімічного складу сталі (мас.%): x_9 – вміст вуглецю в сталі (C), x_{10} – марганцю (Mn), x_{11} – кремнію (Si), x_{12} – хрому (Cr), x_{13} – нікелю (Ni), x_{14} – титану (Ti), x_{15} – азоту (N), x_{16} – сірки (S), x_{17} – фосфору (P)), застосовували такі підходи та методики.

Зокрема, основою для побудови математичних моделей були багатомірні рівняння регресії різних порядків [242] та нейронні мережі прямого розповсюдження сигналу [243], які можна розглядати як багатомірні нелінійні поліноми.

У найпростішому випадку багатомірна регресія першого порядку [242] має такий вигляд (3.16):

$$Y^S = \sum_{j=1}^N W_j X_j^S, \quad (3.16)$$

де: y^S – значення вихідної ознаки для S -го екземпляра (спостереження) вибірки;

W_j – вага j – ої ознаки;

X_j^S – значення j – ої ознаки вибірки;

N – кількість ознак, які характеризують екземпляри вибірки;

S – об'єм вибірки.

У складніших випадках багатофакторна регресія, окрім змінних першого порядку, може також складатися зі змінних возведених у різні ступені та їх комбінацій у вигляді множень та часткових похідних різних порядків. При цьому кожна така комбінація або змінна деякого порядку розглядається як додаткова фіктивна змінна першого порядку. Отже, регресія, яка комбінує не лінійні функції, зводиться до лінійного зваженого додатку змінних першого порядку.

Прямоспрямована нейронна мережа з одним виходом [243] може бути описана таким чином. На виходи мережі поступають значення ознак, екземпляра, що розглядається: значення j -ої ознаки поступає на j -й вхід кожного i -го нейрона першого шару мережі, значення з виходу j -го нейрона η -го шару поступає на j -й вхід кожного i -го нейрону наступного $(\eta+1)$ шару мережі. У середині кожного шару нейрони між собою не пов'язані. У мережі не має зворотних зв'язків та прямих зв'язків через шар, окрім послідовних шарів. Вихід одного нейрона останнього шару мережі відповідає вихідній змінній.

Функціонування i -го нейрона η -шару мережі описують формулою (3.17).

$$Y^{(\eta,i)} = \psi^{(\eta,i)} [W_0^{(\eta,i)} + \sum_{j=1}^{N,r} W_j^{(\eta,i)} x_j^{(\eta,i)}], \quad (3.17)$$

де: $y^{(\eta,i)}$ – значення на виході i -го нейрона j -го шару нейромережі;

$\psi^{(\eta,i)}$ – функція активації i -го нейрона η -го шару нейромережі;

$W^{(\eta,i)}$ – ваговий коефіцієнт (вага) j -го входу i -го нейрона η -шару;

$x_j^{(\eta,i)}$ – значення на j -ому вході i -го нейрона η -шару;

N_{η} – число нейронів у η – шарі мережі.

Для оцінювання якості синтезуємих моделей використовували додаток квадратів миттєвих помилок (3.18) [242, 243]:

$$E = \sum_{S=1}^S (Y^S - Y^{S*})^2 \quad (3.18)$$

де: y^S – фактичне значення вихідної ознаки для S -го екземпляру (спостереження) навчаючої вибірки;

Y^{S*} - розрахункове значення вихідної ознаки для S -го екземпляру (спостереження) навчаючої вибірки, визначене відповідною моделлю;

S – об'єм вибірки.

Для визначення значень коефіцієнтів лінійних регресійних моделей використовували метод найменших квадратів [242], а для побудови нейромоделей – метод Левенберга-Марквартда [244] та техніку розрахунків приватних похідних на основі методу зворотного розповсюдження похибки [243].

Аналіз розробленої лінійної регресійної моделі (3.19) показав, що в модельних оборотних водах з рН = 4 ...8 і концентрацією хлоридів 350, 400, 500, 550 і 600 мг/л КТП сталі AISI 321 зростає зі збільшення рН (x_1) хлоридовмісного середовища, середньої відстані між нітридами титану $L_n(x_4)$, середньої відстані між оксидами алюмінію $L_{ок}(x_6)$, вмісту Mn (x_{10}) і Cr (x_{12}) та зі зниженням концентрації хлоридів Cl^- (x_2) в модельних оборотних водах та середнього діаметру зерна аустеніту в сталі $d_3(x_7)$.

$$КТП (y) = 3,228 x_1 - 0,074828 x_2 + 0,16033 x_4 + 0,01786 x_6 - 0,038583 x_7 + 2,1261 x_{10} + 3,7309 x_{12}; \quad (3.19)$$

Слід відзначити, що сумарна середня похибка КТП, визначеної за (3.19), становить 1,8°C, а сумарна квадратична - 662,9672. Такі результати дають можливість застосовувати (3.19) для прогнозування пітінготривкості різних плавок сталі AISI 321 в модельних оборотних водах з параметрами, які знаходяться в діапазоні для рН = 4...8 і Cl^- – від 350 до 600 мг/л. Разом з тим, ця модель дає можливість для аналізу впливу параметрів сталі і модельних оборотних вод на її пітінгот-

ривкість. Зокрема, аналіз (3.19) та даних [5] показав, що підвищення рН модельних оборотних вод від 4 до 8 і зниження в них концентрації хлоридів від 600 до 350 мг/л сприяє росту КТП сталі на 12; 9 і 17,6°C, відповідно. Водночас показники структурної гетерогенності сталі L_H (x_4), L_{OK} (x_6) і d_3 (x_7) суттєво менше впливають на її КТП (y), тому що збільшення середньої відстані між нітридами титану L_H (x_4) від 66 до 91 мкм, оксидами алюмінію від 280 до 431 мкм і зниження середнього діаметра зерна аустеніта d_3 (x_7) від 312 до 196 мкм сприяє росту критерія пітінготривкості сталі на 4,0; 2,7 і 4,4°C.

Слід відзначити, що середня відстань між нітридами титану L_H (x_4) і оксидами алюмінію L_{OK} (x_6) характеризує їх розміри. Зокрема, що вони більші, то крупніші ці включення і, відповідно, вища пітінготривкість сталі. У працях [5,258] встановлено, на КТП сталі AISI 321 впливає об'єм нітридів титану V_H (x_3) і оксидів алюмінію V_{OK} (x_5). При цьому вона за пропорційною залежністю зростає зі зниженням у сталі V_H (x_3) і V_{OK} (x_5). Але ці залежності [5,528] не враховують синергетичний вплив параметрів оборотних вод та решти параметрів сталі на її пітінготривкість. Слід відзначити, що розроблена модель не має цього недоліку, оскільки параметри L_H (x_4); L_{OK} (x_6) і d_3 (x_7) сталі та рН (x_1) і Cl^- (x_2) модельних оборотних вод значимі. Отже, враховуючи, що параметри V_H (x_3) і V_{OK} (x_5) не значимі, можна припустити, що вплив нітридів титану і оксидів алюмінію на пітінготривкість сталі AISI 321 не пов'язаний з її електрохімічними показниками, які вона отримує в модельних оборотних водах, враховуючи зміну кількості цих включень. Найвірогідніше вплив включень на пітінготривкість сталі пов'язаний з геометричним фактором, зокрема, що крупніші ці включення, то нижче ступінь некогерентності між суміжними атомами включень та аустенітною матрицею в їх околі. Це сприяє росту КТП і пітінготривкості сталі AISI 321. Ця гіпотеза ґрунтується на даних праці [258], де встановлено, що в аналогічних умовах випробувань нітриди титану більші 12 мкм не брали участь у пітінгуванні сталі, а активність розміром до 2 мкм, від 2 до 12 мкм та від 8 до 12 мкм утричі нижча, ніж від 2 до 8 мкм. Такі дані узгоджуються з даними [223], де стабільні пітінги на сталі типу 18-10 фіксували в околі включень, які не менші 5 мкм. За даними (3.19) нітриди титану на порядок інтенсивніше сприяють росту КТП (y) сталі, ніж оксиди зі збільшенням середньої відстані між ними (L_H , L_{OK}). Враховуючи дані [5], можна припустити, що це пов'язано з їх розмірами, формою

і природою. Водночас таку ж тенденцію виявлено в праці [258], оскільки показано, що коефіцієнти зв'язку пітінгів з нітридами титану на порядок менші, ніж з оксидами.

Згідно (3.19) збільшення середнього діаметра зерна аустеніта d_3 (x_7) сприяє зниженню КТП (y) сталі AISI 321. Найвірогідніше, що вище d_3 , то менша ймовірність перетину меж зерен аустеніту із включеннями. Через це менша кількість пітінгів утворюється на одиниці поверхні сталі. При цьому відомо [1], що за меншою кількості пітінгів на одиниці поверхні сталі за аналогічних умов випробувань у решти-встановлюється вища густина анодних струмів. Це може сприяти переходу метастабільних пітінгів у стабільні. Адже в працях [49, 51, 56] йдеться, що при досягненні критичного значення потенціалів i , відповідно, струмів на анодних ділянках сталі змінюється напрямок твердофазної дифузії атомів Cr, Fe і Ni. Це може сприяти переходу метастабільних пітінгів у стабільні. Слід відзначити, що для сталі AISI 304 в аналогічних модельних оборотних водах встановлено протилежні закономірності між КТП і d_3 [278]. Це, найвірогідніше, зумовлено суттєвою різницею їх параметрів d_3 і кількістю та розмірами включень. Водночас після випробувань сталей AISI 321 [5], AISI 304 [49] і сплаву 06ХН28МДТ [277] за методом ДУ ГОСТ 6032-89 між їх корозійними втратами Δm_i та параметрами структурної гетерогенності також встановлено лінійні залежності. Зокрема, виявлено, що після чотирьох з п'яти циклів випробувань Δm_i сталі AISI 321 зростають зі збільшення середньої відстані між включеннями. Це пов'язано з витравленням включень з аустенітної матриці. До того ж, що вони більші, то вищі Δm_i сталі, але менші корозійні пошкодження меж зерен аустеніту. Таке можна пояснити перерозподілом анодних струмів в околі включень і межами зерен аустеніту. Отже, незалежно від корозійної активності середовища, включення і їх розміри сильно впливають на перерозподіл анодних струмів, зокрема і в пітінгах також. Це може впливати на характер твердофазної дифузії основних елементів сталі (Cr, Ni і Fe) та переходу метастабільних пітінгів у стабільні. Це неопосередковано підтверджує вищезазначену гіпотезу про механізми впливу d_3 і включень у сталі AISI 321 на її пітінготривкість.

Згідно (3.19) КТП сталі AISI 321 росте зі збільшенням у ній вмісту Cr (x_{12}) і Mn (x_{10}). Зокрема, вона підвищується на 10°C зі збільшенням вмісту Mn від 1,22 до 1,7 мас%. Водночас КТП зростає на 4,7°C зі збільшенням у сталі вмісту Cr від 16,43 до 17,7 мас.%. Максимально

можливий вміст Cr в сталі AISI 321 становить 19 мас%. Отже, зростання її КТП може становити 9,6°C зі збільшенням у ній вмісту Cr від 16,43 до 19 мас%. Така величина вже близька до впливу рН (x_1) і Cl⁻ (x_2) на пітінготривкість сталі.

Пітінготривкість сталей і сплавів легованих Cr пов'язують з оксидними плівками на основі оксидів хрому [31, 33, 34]. Разом з тим, цей елемент впливає на твердофазну дифузію атомів Cr, Ni і Fe до поверхні метастабільних пітінгів та сприяє їх репасивації [51, 96, 279, 280].

Узагальнюючи вищевказане, можна зазначити, що в модельних оборотних водах на пітінготривкість сталі AISI 321, в основному, впливають рН і Cl⁻ середовища та вміст Cr у сталі. Вплив нітридів титану значно нижчий, але його варто враховувати при виборі оптимальної плавки сталі.

Аналіз розробленої лінійної регресійної моделі з частковими похідними (3.20) показав, що КТП сталі AISI 321 у тих же умовах випробувань росте зі збільшенням значення множень рН (x_1) середовища і L_H (x_4), рН (x_1) і L_{OK} (x_6), рН (x_1) і d_3 (x_7), Cl⁻ (x_2) і L_{OK} (x_6), Cl⁻ (x_2) і d_3 (x_7), Cl⁻ (x_2) і Mn (x_{10}), L_H (x_4) і d_3 (x_7), L_{OK} (x_6) і Mn (x_{10}), L_{OK} (x_6) і Cr (x_{12}), та зниженням рН (x_1) і Cl⁻ (x_2), рН (x_1) і L_H (x_4), Cl⁻ (x_2) і Cr (x_{12}), рН (x_1) і Mn (x_{10}), L_{OK} (x_6), L_{OK} (x_6) і d_3 (x_7).

$$КТП (Y) = \sum W_K C_K, \quad (3.20)$$

де: $x_1 \dots x_1$ – параметри середовища та сталі, які наведені вище. Значення вагових коефіцієнтів W_K наведено в таблиці (3.14).

З аналізу математичної моделі (3.20) виходить, що КТП сталі AISI 321 знижується на 7,96°C, коли множення рН (x_1) і Cl⁻ (x_2) росте зі збільшенням рН (x_1) від 4 до 8 і Cl⁻ від 350 до 600 мг/л. Водночас вона знижується на 8,6 і 1,2 °C зі збільшенням множення рН (x_1) і Mn (x_{10}), рН (x_1) і Cr (x_{12}) з ростом рН (x_1) середовища від 4 до 8 та вмісту Mn (x_{10}) від 1,22 до 1,7 мас.% і Cr від 16,43 до 17,7 мас %.

**Вагові коефіцієнти W_k лінійної регресійної моделі
з приватними (3.20)**

Складаєме c_k	Ваговий коефіцієнт w_k
$x_1:x_2$	-0.0023302
$x_1:x_4$	0.030379
$x_1:x_6$	0.010164
$x_1:x_7$	0.00083135
$x_1:x_{10}$	-0.9861
$x_1:x_{12}$	-0.016034
$x_2:x_4$	-0.00046225
$x_2:x_6$	0.00010639
$x_2:x_7$	0.00019867
$x_2:x_{10}$	0.036461
$x_2:x_{12}$	-0.0097383
$x_4:x_6$	-0.0028799
$x_4:x_7$	0.0051895
$x_6:x_7$	-0.0013534
$x_6:x_{10}$	0.00065684
$x_6:x_{12}$	0.026944

Отже, можна відзначити, що вплив Cr на пітінготривкість сталі AISI 321 не змінюється з ростом рН (x_1) середовища в досліджуемому інтервалі. Разом з тим виявлено, що якщо множення показників гетерогенності сталі $L_H(x_4)$, $L_{OK}(x_6)$ і $d_3(x_7)$ та рН середовища зростає в досліджувальних інтервалах, то КТП сталі AISI 321 збільшується на 14,1; 23,67 і 1,42°C. Відомо [1], що з ростом рН середовища потенціал сталей і сплавів зсувається в додатніший бік, знижуючи адсорбцію хлорид-йонів на недосконалостях її структури. Зокрема, за даними [31], в основному, це межі включень з аустенітною матрицею. До того ж згідно (3.20) КТП сталі AISI 321 зростає лише на 1,22°C зі збільшенням значення множення рН (x_1) і $d_3(x_7)$, коли рН (x_1) росте від 4 до 8, а $d_3(x_7)$ від 196 до 312 мкм. Таким чином, рН (x_1) середовища і середній діаметр зерна аустеніта $d_3(x_7)$ не впливають на здатність хлоридів до адсорбції на поверхні сталі AISI 321. Разом з тим, КТП сталі AISI 321 зростає на 23,56 і 17,07°C зі збільшенням значення множень $Cl^-(x_2)$ і $d_3(x_7)$ та $Cl^-(x_2)$ і $L_{OK}(x_6)$ (3.20), коли концентрація хлоридів у модельних оборотних водах збільшується від 350 до 600 мг/л, $d_3(x_7)$ від 196 до 312 мкм, а $L_{OK}(x_6)$ від 280 до 431 мкм. Це зумовлено тим, що

з ростом цих параметрів сталі і середовища збільшується інтенсивність адсорбції хлорид-йонів межами зерен аустеніта та в околі оксидів, де зароджуються метастабільні пітинги. Водночас згідно (3.20) КТП сталі знижується на $14,56^{\circ}\text{C}$, коли збільшується множення $\text{Cl}^{-}(\text{x}_2)$ (350...600 мг/л) і $L_{\text{H}}(\text{x}_4)$ (66...91 мкм). Найвірогідніше це зумовлено тим, що нітриди титану практично в 5 разів більші, ніж оксиди, тому в їх околі зароджуються стабільні пітинги. Разом з тим, найвірогідніше, що вища кількість метастабільних пітингів в околі оксидів, то більше температура переходу метастабільних пітингів в околі нітридів титану в стабільний стан. Це пов'язано з перерозподілом анодних струмів між пітингами в околі оксидів та нітридів титану. До того ж, що їх більше, то нижча густина анодного струму в пітингах, менша інтенсивність їх підростання та вірогідність переходу з метастабільного в стабільний стан.

Слід відзначити, що рН модельних оборотних вод і концентрація хлоридів практично однаково інтенсивно впливають на адсорбцію хлорид-йонів межами нітридів титану з аустенітом, оскільки КТП сталі AISI 321 згідно (3.20) підвищується на $14,1^{\circ}\text{C}$ зі збільшенням добуток $\text{pH}(\text{x}_1)$ і $L_{\text{H}}(\text{x}_4)$ та знижується на $14,56^{\circ}\text{C}$ з ростом $\text{Cl}^{-}(\text{x}_2)$ і $L_{\text{H}}(\text{x}_4)$ в інтервалах від їх мінімального до максимального значення. Таким чином, виходить, що зі збільшенням рН модельних оборотних вод потенціал сталі зсувається у додатніший бік. Через це знижується інтенсивність адсорбції хлорид-йонів в околі нітридів титану, що сприяє підвищенню пітинготривкості сталі AISI 321. Однак з ростом концентрації хлоридів інтенсивність їх адсорбції межами нітридів титану також збільшується, а пітинготривкість сталі падає. Проте КТП сталі AISI 321 зростає на $23,67^{\circ}\text{C}$ зі збільшенням рН модельних оборотних вод від 4 до 8 і середньої відстані між оксидами $L_{\text{OK}}(\text{x}_6)$ від 280 до 431 мкм. Водночас згідно (3.20) КТП сталі збільшується на $17,07^{\circ}\text{C}$ з ростом концентрації хлоридів $\text{Cl}^{-}(\text{x}_2)$ в модельних оборотних водах від 350 до 600 мг/л та $L_{\text{OK}}(\text{x}_6)$ в указаному вище інтервалі. Таким чином, на відміну від нітридів титану, рН модельних оборотних вод більше впливає на здатність хлорид-йонів до адсорбції межами оксидів, ніж їх концентрація. Взагалі з аналізу цих даних можна припустити, що процес пітингування сталі AISI 321 на початковій стадії складається з двох стадій, зокрема адсорбції хлорид-йонів біля включень і межами зерен та зародження метастабільних пітингів, де перерозподіляються анодні струми між ними. Ця стадія є критичною,

оскільки від густини струмів, особливо в околі великих нітридів титану, залежить можливість переходу метастабільних пітінгів у стабільні. До того ж, як свідчить аналіз вищенаведених даних, на цей процес, в першу чергу, впливає рН середовища, змінюючи потенціал сталі та концентрація хлорид-йонів у розчині, яка з потенціалом сталі визначає їх здатність до адсорбції на недосконалостях структури сталі.

Згідно з результатами аналізу (3.20) можна зауважити, що КТП сталі знижується зі збільшенням добутку $Cl^-(x_2)$ і $Cr(x_2)$. Вірогідно це зумовлено тим, що Cr, розчинний у аустеніті, сприяє росту адсорбції хлорид-йонів біля включень. До того ж вона інтенсивніша, що більший вміст хлоридів у розчині. Слід відзначити, що рН середовища і Cr також пришвидшують адсорбцію хлорид-йонів межами включень із аустенітною матрицею, але вона значно менша, ніж у розчинах з великим вмістом хлоридів. Разом з тим, КТП сталі AISI 321 підвищується на $23,56^\circ C$ зі збільшенням добутку $Cl^-(x_2)$ і $Mn(x_{10})$ від мінімального до максимального значення (x_2) і (x_{10}), але вона знижується на $8,6^\circ C$ зі збільшенням добутку $pH(x_1)$ і $Mn(x_{10})$ від мінімального до максимального значення.

З аналізу (3.20) виходить, що добуток параметрів сталі $L_H(x_4)$ і $d_3(x_7)$ та $L_{OK}(x_6)$ і $d_3(x_7)$ від їх мінімального ($L_H=66$ мкм; $L_{OK}=280$ мкм; $d_3=196$ мкм) до максимального ($L_H=91$ мкм; $L_{OK}=431$ мкм; $d_3=312$ мкм) значення сприяє росту її КТП на $80,21$ і $107,75^\circ C$ відповідно. Найвірогідніше це зумовлено тим, що стабільні пітінги переважно зароджуються в околі великих нітридів титану на їх перетині з межами зерен аустеніту. Адже, що вищий середній діаметр зерна аустеніту, то нижча вірогідність перетину цих нітридів з межами зерен аустеніту. Водночас КТП сталі AISI 321 знижується зі збільшенням добутку $L_{OK}(x_6)$ і $d_3(x_7)$. Найвірогідніше це зумовлено тим, що оксиди є осередком зародження лише метастабільних пітінгів. До того ж, що їх більше, то менша вірогідність переходу метастабільних пітінгів в околі великих нітридів у стабільні [4, 258]. Таким чином, що вищий середній діаметр зерна аустеніту, то нижче вірогідність перетину меж його зерен з оксидами та зародження в їх околі метастабільних пітінгів. Це підвищує вірогідність переходу метастабільних пітінгів біля нітридів титану в стабільні за нижчої температури оборотної води. Разом з тим, слід відзначити, що перерозподіл анодних струмів між метастабільними і стабільними пітінгами є вагомим чинником, який впливає на пітінготривкість сталі AISI 321, ніж вірогідність перетину

меж зерен аустеніту з великими нітридами та зародженням в їх околі стабільних пітінгів. Адже така гіпотеза також підтверджується результатами аналізу лінійної квадратичної регресійної моделі (3.21).

$$\text{КТП} (Y) = \sum W_K C_K, \quad (3.21)$$

де: C_K – складники: рН(x_1) – кислотність модельних оборотних вод;

Cr(x_{12}) – вміст хрому в сталі, мас.%;

Cl⁻(x_2) – концентрація хлоридів у модельних оборотних водах, мг/л;

L_H (x_4) – середня відстань між нітридами титану, мкм;

$L_{ок}$ (x_6) – середня відстань між оксидами, мкм;

d_3 (x_7) – середній діаметр зерна аустеніту, мкм.

Значення вагових коефіцієнтів W_K для C_K наведено в (табл. 3.15)

Таблиця 3.15

Вагові коефіцієнти W_K моделі (3.21) для її складників C_K

Параметер	Ваговий коефіцієнт
X_1	6,4166
X_1^2	-0,26571
X_{12}^2	0,090456
X_2	-0,064662
X_2^2	-1,0753 e ^{-0,5}
X_4^2	0,00126
X_6	0,18109
X_6^2	-0,00021629
X_7^2	-8,737 e ^{-0,5}

Середня помилка КТП сталі AISI 321, розрахованої за формулою (3.21) 1,72°C, а сумарна квадратична 637,7381. Слід відзначити, що для моделі (3.19) і (3.20) ці показники відповідно становлять 1,77 і 662,98 та 1,48 і 455,39. Крім того, для моделі (3.21) показник Mn(x_{10}) не вагомий, але решта показників середовища рН(x_1), Cl⁻(x_2) та сталі L_H (x_4), $L_{ок}$ (x_6), d_3 (x_7) і Cr(x_{12}) вагомі для всіх трьох моделей.

Отже, вибираючи оптимальну за пітінготривкістю плавку сталі вплив Mn на КТП сталі AISI 321 можна не враховувати. Але згідно

з розробленою лінійною квадратичною регресійною моделлю з похідними першого порядку, яка дає точніші розрахунки КТП сталі AISI 321, ніж моделі (3.19.-3.21), вплив Mn суттєвий.

Слід зауважити, що в моделях (3.20, 3.22) множення $Mn(x_{10})$ з $pH(x_1)$ та $Cl^-(x_2)$ вагомі. До того ж згідно з (3.20, 3.22) зі збільшенням вмісту Mn в сталі у вищевказаному інтервалі та pH від 4 до 8 її КТП знижується, а з ростом концентрації хлоридів – збільшується. Це, найвірогідніше, зумовлено тим, що Mn, розчинний у аустеніті, сприяє зниженню адсорбції хлорид-йонів на дефектах структури сталі. До того ж, що вищий вміст хлоридів у модельних оборотних водах, то інтенсивніший цей процес. Проте згідно (3.20) вплив Mn на КТП сталі не суттєвий, тому, можна вважати, що Mn практично не впливає на пітинготривкість сталі AISI 321 в модельних оборотних водах.

Слід відзначити, що згідно (3.20, 3.22) вплив Cr на пітинготривкість сталі AISI 321 також залежить від параметрів модельних оборотних вод. Зокрема, з ростом вмісту Cr в сталі і pH середовища її КТП збільшується. Це пов'язано з тим, що Cr інтенсивно бере участь в утворенні оксидної плівки на поверхні сталі та в пітингах на її поверхні. При цьому, що вищий її потенціал, який росте зі збільшенням pH середовища, то інтенсивніший цей процес і, вірогідно, щільніша оксидна плівка [49]. Разом з тим, ріст концентрації хлоридів у модельних оборотних водах та вмісту Cr в сталі AISI 321 сприяє зниженню її КТП. Це, враховуючи дані [282], найвірогідніше зумовлено впливом Cr і концентрації хлоридів у розчинах на твердофазну дифузію атомів Cr, Fe, Ni в метастабільних пітингах, які за певних умов, як приклад зміна напряму твердофазної дифузії атомів Cr і Fe в їх околі, може перейти в стабільний стан.

$$\text{КТП} (Y) = \sum W_K C_K, \quad (3.22)$$

З аналізу (3.20) і (3.22) виходить, що КТП сталі AISI 321 зростає зі зниженням у ній середньої відстані між нітридами титану $L_n(x_4)$ і концентрації хлоридів $Cl^-(x_2)$ у розчинах та збільшенням середньої відстані між оксидами $L_{ок}(x_6)$, pH середовища і вмісту хлоридів $Cl^-(x_2)$ у ньому.

Водночас слід відзначити, що пітинготривкість сталі збільшується з ростом параметра $d_3(x_7)$ та pH і концентрації хлоридів у модельних оборотних водах $Cl^-(x_2)$.

Таблиця 3.16

Вагові коефіцієнти W_K лінійної квадратичної регресійної моделі з приватними першого порядку (3.22) для її складників C_K

Параметр	Ваговий коефіцієнт
$X_1 \times X_2$	-0,0023302
$X_1 \times X_4$	0,037035
$X_1 \times X_6$	0,009875
$X_1 \times X_7$	0,00099534
$X_1 \times X_{10}$	-0,75451
$X_1 \times X_{12}$	0,12129
$X_2 \times X_4$	-0,00044103
$X_2 \times X_6$	0,00010547
$X_2 \times X_7$	0,00019919
$X_2 \times X_{10}$	0,037199
$X_2 \times X_{12}$	-0,0093005
$X_4 \times X_6$	0,0011145
$X_6 \times X_7$	-0,0017688
$X_6 \times X_{12}$	0,025939
X_1^2	-0,26571
X_2^2	-1,0753 e ^{-0,5}
X_6^2	-0,00031445
X_7^2	0,0010018

На підставі аналізу моделей (3.19–3.22) узагальнюючи можна описати вплив параметрів сталі та хлоридовмісного середовища на її пітінготривкість. Зокрема, стабільні пітінги зароджуються в околі нітридів титану на перетині їх з межами зерен аустеніту. До того ж, що вони більші та вищий вміст хлоридів в модельних оборотних водах, то нижче КТП сталі AISI 321. Разом з тим, ріст рН хлоридовмісного середовища за участі Cr сприяє інтенсивному утворенню оксидної

плівки на поверхні сталі та метастабільних пітингів, що призводить до їх репасивації та підвищенню її пітинготривкості. Оксиди в сталі позитивно впливають на її пітинготривкість, виконуючи роль протекторів, оскільки в їх околі зароджуються лише метастабільні пітинги, що сприяє перерозподілу анодних струмів між метастабільними пітингами в околі оксидів і нітридів титану, які потенційно є осередком утворення стабільних пітингів.

Таблиця 3.17

Вагові коефіцієнти j -го входу i -го нейрона другого шару мережі нейромережевої моделі на основі двошарової нейронної мережі прямого розповсюдження сигналу

$w_j^{(1,i)}$	j								i	$w_i^{(2,i)}$
i	0	1 (x_1)	2 (x_2)	3 (x_4)	4 (x_6)	5 (x_7)	6 (x_{10})	7 (x_{12})	0	
1	6.8503	-9.8069	-0.3636	-4.9572	3.3499	4.0264	-1.2982	8.6463	1	-1.6921
2	2.4786	-0.0820	1.0546	1.4357	-1.4375	-2.0242	-2.5178	1.3872	2	9.3631
3	3.0824	-1.5590	-4.4740	-2.4564	2.6468	3.4934	-1.0090	2.6641	3	0.7046
4	-3.6965	8.4871	8.9202	-1.3262	-4.8690	7.1635	2.6216	-2.3052	4	-0.2334
5	2.1984	10.2768	-13.1303	-4.3703	10.5007	-3.1618	6.9186	4.8144	5	0.1491
6	-0.5557	-0.6742	-0.7286	0.5711	-0.4269	-0.3200	-0.8047	-0.2804	6	-3.0800
7	7.9383	-10.2441	0.2052	4.9496	11.3267	4.3056	-4.4800	3.2544	7	-0.0991
8	0.4149	3.2222	0.8215	1.1624	3.5260	0.3810	0.9712	-0.6450	8	-1.2592
9	3.1952	8.2977	11.4121	4.4668	-8.9635	3.1563	-0.5811	-4.2289	9	0.3680
10	0.3389	0.8693	1.4879	0.1073	0.0427	-0.7717	0.5216	0.1816	10	-1.1612
11	2.3488	1.6859	2.7455	-1.3028	1.5774	1.0158	-0.0008	2.4809	11	-0.8740
12	-1.8273	0.1225	-0.9806	-2.2571	2.0927	2.7792	0.2628	0.1696	12	8.7939
13	2.9453	-1.6947	-3.5650	0.3187	-0.0172	-1.0461	-0.9197	1.5125	13	-0.4477
14	-2.4285	-2.6580	-0.5920	-1.5841	-2.0349	-0.6325	2.0215	-1.3870	14	-1.3949
15	4.7583	-1.7114	-2.4547	-1.6973	0.0952	-0.1332	0.7698	2.2776	15	1.4054

Розроблена модель на основі двошарової нейронної мережі прямого розповсюдження сигналу (3.23) не має переваг моделей (3.20, 3.22) щодо аналізу попарного впливу параметрів середовища та сталі на її пітинготривкість, але вона дає можливість точніше визначити пітинготривкість сталі AISI 321 залежно від зміни її параметрів, зокрема L_H (x_4), L_{OK} (x_6), d_3 (x_7), Mn (x_{10}), Cr (x_{12}) та модельних оборотних вод pH (x_1) та Cl^- (x_2). Адже середнє значення помилки КТП сталі AISI 321, визначеної розрахунком (3.23), становить $0,0795^\circ C$, а сумарна квадратична помилка $2,1598$. Це дуже висока точність, яка значно нижча за середнє значення похибки встановленої КТП сталі при експерименті. Тому для прогнозування пітинготривкості сталі AISI 321 при експлуатації теплообмінників в оборотних водах реко-

мендовано використовувати модель (3.23), а для вибору оптимальної за пітінготривкістю плавки – моделі (3.20, 3.22).

$$KTH(y) = w_0^{(2,1)} + \sum_{i=1}^{15} w_i^{(2,1)} \psi^{(1,i)} \left(w_0^{(1,i)} + \sum_{j=1}^7 w_j^{(1,i)} x_j^{(1,i)} \right), \quad (3.23)$$

де: $\psi^{(1,i)}(a) = \frac{2}{1 + e^{-2a}} - 1$ – функція активації i -го нейрона першого шару мережі,
 $w_j^{(1,i)}$ – ваговий коефіцієнт j -го входу i -го нейрона першого шару мережі,
 $w_i^{(2,1)}$ – ваговий коефіцієнт i -го входу єдиного нейрона другого шару мережі

Аналіз коефіцієнтів парної кореляції між параметрами модельних оборотних вод та сталі AISI 321 показав, що рН(x_1) модельних оборотних вод і концентрація в них хлоридів Cl^- (x_2) не залежать від параметрів сталі V_n (x_3) ... P (x_{17}) (табл. 2.18). Проте параметр V_n (x_3) залежить від d_3 (x_7), Si (x_{11}), Cr (x_{12}), N (x_{15}), оскільки коефіцієнти прямолінійної кореляції становлять 0,7496; 0,7042; -0,5997; -0,6773 (табл. 2.18). Це зумовлено тим, що карбідотвірні елементи, зокрема Si , Cr та азот визначають об'єм карбонітридів (V_n) у сталі. Разом з тим, кореляцію між V_n (x_3) та d_3 (x_7) можна пов'язати з тим, що стабільні пітінги на поверхні сталі AISI 321 утворюються в околі нітридів титану на перетеніз межами зерен аустеніту, які характеризуються середнім діаметром зерна аустеніта d_3 (x_7). Слід відзначити, що нітриди титану в сталі також характеризуються середньою відстанню між ними L_n (x_4), яка корелює за прямолінійною залежністю з $L_{ок}$ (x_6), P_α (x_8), Si (x_{11}), Cr (x_{12}), N (x_{15}), S (x_{16}), оскільки коефіцієнти прямолінійної кореляції між ними, відповідно, становлять: -0,5867; 0,7542; 0,6769; -0,8405; -0,8727; 0,5173.

РОЗДІЛ 4 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТАЛЕЙ AISI 321 ТА 12X18H10T У МОДЕЛЬНИХ

4.1. Методика електрохімічних досліджень сталей AISI 321 і 12X18H10T на пітінготривкість

Зразки для електрохімічних випробувань вирізали з промислового холодновальцованого прокату з п'яти плавки сталі AISI 321 і однієї плавки сталі 12X18H10T. Їх хімічний склад наведено в (табл.3.1). Поліровані зразки [281] 30x20x10 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. В.Я. Качанова. 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 321 і 12X18H10T, 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, межа вимірювання не менше ± 1 В, точність підрахунку не менше 5 мВ), мікроамперметри класом не нижче 1,5 (діапазон вимірювання струму від 0,1 мкА до 10 мА) та термостат для підтримки температури в межах $\pm 1^\circ\text{C}$ (рис. 4.2).



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

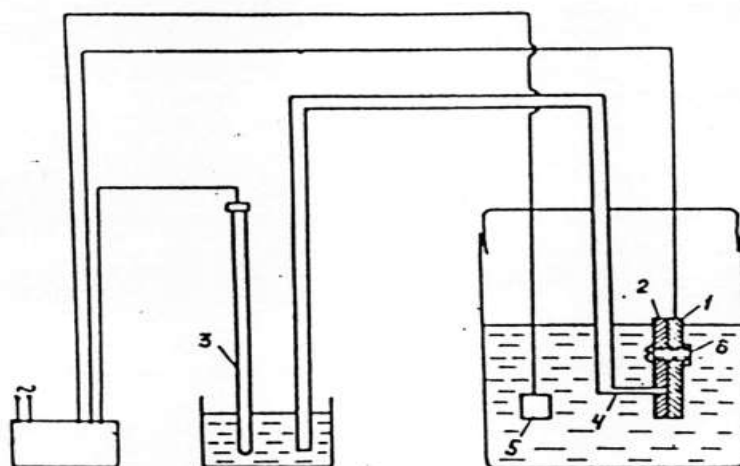


Рис. 4.2. Схема установки для електрохімічних досліджень сталі в хлоридовмісному розчині 3% NaCl: 1-зразок; 2-контртіло; 3-електрод порівняння; 4-капіляр Лугіна; 5-допоміжний електрод; 6-фторопластовий болт та гайка; 7-потенціостат П 5848

Електрохімічні дослідження проводили за кімнатної температури (20 ± 1)°C у розчині 3% NaCl. Для підготовки розчину використовували натрій хлористий з чистою не нижче «r» ГОСТ 4233-77. Капіляр Лугіна виготовляли з фторопласту, в щілину між проміжком і контртілом вводили капіляр Лугіна, а зразок на 30 мм занурювали в розчин, який декілька разів пропускали через капіляр Лугіна і щілину. 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 та репасивації зразків у щілині не перевищувало $\pm 0,01 \text{ V}$. Тривкість сталі до пітінгової 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 $\Delta E > 0,05 \text{ V}$ [281]. Потенціал пітінгоутворення E_{crev} сталі у щілині застосовували як додатковий критерій оцінки тривкості сталей до пітінгування в хлоридовмісному середовищі.

4.2. Схильність сталей AISI 321 і 12X18H10T до пітингової корозії у модельних оборотних водах за електрохімічними властивостями

Електрохімічні показники сталей AISI 321 і 12X18H10T, які встановлено згідно з методикою наведеною в розділі 4.1, наведено в табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Електрохімічні показники сталей AISI 321 і 12X18H10T в хлоридовмісному середовищі

Марка сталі	AISI 321					12X18H10T
	1	2	3	4	5	-
Плавка	1	2	3	4	5	-
E_{cor} , В	-0,40	-0,45	-0,40	-0,22	-0,43	-0,30
E_{rp} , В	+0,05	+0,02	0	-0,05	0	-0,08
E_{crev} , В	+0,26	+0,18	+0,19	+0,27	+0,22	+0,20
ΔE_{rp} , В	+0,45	+0,47	+0,40	+0,18	+0,43	+0,22

За даними (табл.) потенціал вільної корозії E_{cor} сталей AISI 321 і 12X18H10T змінювався від -0,45 плавка 2 до -0,22В плавка 4. Водночас потенціал репасивації сталей коливався від -0,08 у сталі 12X18H10T до +0,05В плавка 1 сталі AISI 321. З аналізу даних (табл. 4.1) виходить, що на критерій ΔE_{rp} сталей найбільше впливає потенціал вільної корозії E_{cor} , зокрема у плавки 2 він має найвід'ємніше, а у №4 - найпозитивніше значення. При цьому критерій ΔE_{rp} у плавки 2 має максимальне +0,47В, а у №4 – мінімальне значення +0,18В. Тому, згідно з [281], плавка 2 сталі AISI 321 має найвищу, а №4 – найнижчу пітинготривкість. Разом з тим, слід відзначити, що сталь 12X18H10T, як і плавка №4 сталі AISI 321, має найнижчий критерій ΔE_{rp} та найвід'ємніше значення потенціалу вільної корозії - 0,30В. Отже, можна припустити, що від'ємніше значення потенціалу вільної корозії E_{cor} , то вищівкритерій ΔE_{rp} сталей та їх пітинготривкість у хлоридовмісному середовищі. Слід відзначити, що сталь AISI 321, на відміну від 12X18H10T, легована азотом, але критерій ΔE_{rp} плавки 4 та 12X18H10T дуже близькі. За даними (табл.) очевидно, що азот суттєво впливає на критерій ΔE_{rp} сталі AISI 321, оскільки

у плавках 1-3, 5 він більше ніж удвічі вищий, ніж у сталі 12X18H10T. Слід відзначити, що в низькомінералізованих хлоридовмісних середовищах з рН = 4...8 і концентрацією хлоридів 350...600 мг/л азот також сприяє підвищенню критичної температури пітінгування сталі AISI 321 (табл.3.13) та її пітінготривкості. Про механізми поліпшення пітінготривкості сталей азотом йдеться в працях [9-26]. При цьому основною гіпотезою є те, що цей хімічний елемент сприяє репасивації пітінгів. Однак з аналізу (табл.) можна зазначити, що азот, окрім потенціала репасивації E_{rp} , ще суттєвіше впливає на потенціал вільної корозії сталей, сприяючи його зсуванню у від'ємніший бік. При цьому слід відзначити, що кількість азоту, яку додають до сталі AISI 321 (табл.3.1), практично не впливає на значення потенціалу E_{cor} сталі AISI 321, оскільки плавки 4, 5 містять однакову кількість азоту (0,013 мас.%), але їх потенціали вільної корозії E_{cor} , відповідно, становлять -0,22 та -0,43В. Разом з тим, можна відзначити (табл.), що більше в сталі вміст азоту, то відємніше значення її потенціалу репасивації E_{rp} . Проте сталь 12X18H10T взагалі не легована цим хімічним елементом, але вона має найвід'ємніше значення цього потенціалу. Очевидно, що це зумовлено впливом Cr на репасивацію пітінгів, оскільки в сталі 12X18H10T 17,97 мас.% хрому, а в плавках 1, 2 сталі AISI 321 17,10 та 16,43 мас.% відповідно (табл.3.1). При цьому потенціал репасивації E_{rp} сталі 12X18H10T -0,086В, а плавки 1,2 сталі AISI 321 +0,05 та -0,02В відповідно. До того ж у плавках 3-5 сталі AISI 321 вміст хрому вищий, ніж в №1,2, а потенціали репасивації мають від'ємніше значення.

Слід відзначити, що кореляційним і регресійним аналізом [260] між потенціалами репасивації E_{rp} (табл.) та хімічним складом сталі AISI 321 (табл.3.1) встановлено регресійну прямопропорційну залежність (4.1):

$$E_{rp} = 0,12 - 2,42N, \quad (4.1)$$

Значущість коефіцієнта кореляції ($r_1 = -0,79$) між потенціалом ϕ_p та вмістом азоту в сталі AISI 321 оцінено за критерієм Стьюдента з рівнем значущості 0,10. При цьому глибина кореляції ($r_2 = 0,78$) між потенціалом E_{rp} , визначеним розрахунком за формулою (4.1), та емпіричною (табл.) достатня для визначення цього потенціалу. Разом з тим, аналіз (4.1) показав, що потенціал E_{rp} зсувається у від'ємніший

бік на 0,0024В зі збільшенням у сталі вмісту азоту на 0,001 мас. %. Таким чином, можна зазначити, що азот не суттєво покращує здатність сталі AISI 321 до репасивації пітінгів у хлоридовмісних середовищах.

З аналізу потенціалів репасивації E_{rp} та хімічного складу сталей AISI 321 і 12X18H10T (табл.3.1) зрозуміло, що Cr суттєвіше впливає на репасивацію пітінгів, ніж азот. Але регресійних залежностей між потенціалом E_{rp} та вмістом Cr в цих сталях не встановлено. Водночас слід відзначити, що потенціал вільної корозії E_{cor} сталі AISI 321 за прямолінійною залежністю зсувається у додатній бік на 0,006В зі збільшенням у ній вмісту хрому на 0,1 мас.%(4.2). Отже, можна зазначити, що вплив Cr на пітінготривкість сталі AISI 321 через зсув її потенціалу E_{cor} додатніший бік компенсується високою здатністю цього хімічного елемента до утворення щільних оксидних плівок у пітінгах у широкому діапазоні потенціалів.

$$E_{cor} = 1,44 + 0,06 Cr, \quad (4.2)$$

Значущість коефіцієнта кореляції ($r_1 = 0,99$) між потенціалом E_{cor} та вмістом хрому в сталі AISI 321 оцінено за t-критерієм Стюдента з рівнем значущості 0,10. При цьому глибина кореляції між розрахунковим значенням (4.2) потенціалу E_{cor} та емпіричним (табл.) становить ($r_2 = 0,98$).

Слід зауважити, що між потенціалом активації E_{crev} сталі AISI 321 та вмістом у ній Cr пропорційної регресійної залежності не виявлено, але у плавки 2, з найменшим вмістом Cr, встановлено найвід'ємніше значення потенціалу E_{crev} . Проте в сталі 12X18H10T більший вміст Cr, ніж в п'яти плавках сталі AISI 321, але потенціал E_{crev} має значення близьке до значення потенціалу E_{crev} плавки 2 з найменшим вмістом Cr. Очевидно, що на цей потенціал сталі AISI 321 інтенсивно впливає азот, якого не має в сталі 12X18H10T (табл.3.1). До того ж кореляційним та регресійним аналізом [260] встановлено, що потенціал сталі AISI 321 інтенсивно зсувається у додатніший бік зі збільшенням у ній вмісту азоту (4.3).

$$\varphi_{ny} = -0,36 + 48,25N, \quad (4.3)$$

Значущість коефіцієнта кореляції ($r_1 = 0,99$) між потенціалом E_{crev} та вмістом азоту в сталі AISI 321 оцінено за t-критерієм Стюдента з рівнем значущості 0,10. При цьому глибина кореляції ($r_2 = 0,98$)

між розрахунковим значенням E_{crev} (4.3) та емпіричним (табл.) є високою, а отже, цю формулу можна застосувати для розрахунку потенціалу φ_a для різних плавок сталі AISI 321.

Вуглець, як і азот, є елементом впровадження в твердому розчині аустеніту, але що його більше в сталях AISI 321 та 12X18H10T, то менш позитивне значення мають їх потенціали E_{crev} . Отже, цей елемент погіршує пітінготривкість сталей AISI 321 та 12X18H10T. Водночас встановлено, що цей потенціал сталі AISI 321 за пропорційною залежністю зсувається у від'ємний бік на 0,025В зі збільшенням у ній вмісту карбону на 0,01 мас.% (4.4).

$$\varphi_a = 0,34 - 2,50C, \quad (4.4)$$

Значущість коефіцієнта кореляції ($r_1 = -0,95$) між потенціалом φ_a та вмістом карбону (С) в сталі оцінено за t-критерієм Стьюдента з рівнем значущості 0,10. При цьому глибина кореляції ($r_2 = 0,94$) між розрахунковим значенням потенціалу E_{crev} (4.4) та емпіричним (табл.) є високою, що дає можливість застосувати цю формулу на практиці.

З аналізу значень потенціалів репасивації E_{rp} сталей AISI 321 та 12X18H10T (табл.) та їх хімічного складу (табл.3.1) не встановлено будь-яких залежностей між цими параметрами. Однак кореляційним і регресійним аналізом [260] встановлено, що потенціал вільної корозії сталі AISI 321 за лінійною залежністю зсувається на 0,036В у від'ємніший бік зі збільшенням у ній вмісту вуглецю на 0,01 мас. % (4.5). Таким чином, можна зазначити, що вуглець позитивно впливає на пітінготривкість сталі AISI 321 у хлоридовмісних середовищах, оскільки потенціал її вільної корозії E_{cor} в 1,44 рази інтенсивніше зсувається у від'ємний бік, ніж потенціал E_{crev} з ростом у ній вмісту вуглецю.

$$E_{cor} = -0,21 - 3,61C, \quad (4.5)$$

Кремній є поверхнево активним елементом та розкисником у сталях AISI 321 та 12X18H10T. До того ж він активно впливає на їх потенціали в хлоридовмісному середовищі, оскільки встановлено, що потенціал пітінгоутворення E_{crev} сталі AISI 321 за лінійною залежністю на 0,02В зсувається у від'ємніший бік зі збільшенням у ній вмісту Si на 0,01 мас. % (4.6).

$$E_{crev} = -0,39 - 0,20Si, \quad (4.6)$$

Значущість коефіцієнта кореляції ($r_1 = -0,81$) між потенціалом E_{crev} та вмістом у сталі силіцію оцінено за t-критерієм Стьюдента з рівнем значущості 0,10.

З аналізу формул (4.5; 4.6) та даних (табл. 3.1) можна зазначити, що вплив силіцію на потенціал E_{crev} сталі AISI 321 на порядок вищий, ніж карбону. Найвірогідніше це пов'язано зі здатністю кремнію збільшувати градієнт хімічних потенціалів між різними фазами в сталях [245], зокрема між включеннями та аустенітною матрицею, де зароджуються пітинги.

Слід зауважити, що кремній ще інтенсивніше впливає на потенціали репасивації E_{rp} та вільної корозії E_{cor} сталі AISI 321. Адже кореляційним та регресійним аналізом встановлено, що потенціал E_{rp} сталі AISI 321 на 0,047В зсувається у додатніший бік зі збільшенням у ній вмісту кремнію на 0,01 мас. % (4.7).

$$E_{rp} = -0,24 + 0,47 Si \quad (4.7)$$

Значущість коефіцієнта кореляції ($r_1 = 0,90$) між потенціалом E_{rp} та вмістом у сталі кремнію оцінено за t-критерієм Стьюдента з рівнем значущості 0,10.

З аналізу формули (4.7) виходить, що кремній погіршує пасиваційні властивості сталі в пітингах. Це, найвірогідніше, зумовлено здатністю цього хімічного елемента збільшувати градієнт потенціалів між включеннями, в околі яких зароджуються та ростуть пітинги, та аустенітною матрицею. Разом з тим, слід відзначити, що потенціал вільної корозії E_{cor} сталі AISI 321 на 0,08В зсувається у від'ємний бік зі збільшенням у ній вмісту кремнію на 0,01 мас. % (4.8). У цьому виявляється його позитивний вплив на пітинготривкість сталі AISI 321 в хлоридовмісному середовищі. Взагалі слід відзначити, що кремній покращує пітинготривкість сталі AISI 321, сприяючи зсуванню потенціалу E_{rp} у додатніший, а E_{cor} у від'ємніший бік. Внаслідок цього росте критерію ΔE_{rp} сталі AISI 321.

$$E_{cor} = -0,04 - 0,80 Si, \quad (4.8)$$

Значущість коефіцієнта кореляції ($r_1 = -0,89$) між потенціалом E_{cor} та вмістом у сталі кремнію оцінено за t-критерієм Стьюдента з рівнем значущості 0,10.

Фосфор, як і кремній, також є поверхнево активним елементом у сталях, але його вплив на пітінготривкість сталі AISI 321 виявився цілком негативним. Адже кореляційним і регресійним аналізом встановлено, що збільшення в сталі вмісту фосфору на 0,001 мас. % сприяє зсуванню потенціалу E_{cor} на 0,078В у додатний (4.9), а E_{rp} на 0,048В (4.10) у від'ємніший бік. Через це критерій ΔE_{rp} сталі AISI 321 знижується на 0,126В, що сприяє зниженню пітінготривкості сталі в хлоридовмісному середовищі.

$$E_{cor} = 2,46 + 78,00 P; r_1 = 0,76, \quad (4.9)$$

$$E_{rp} = 1,28 - 47,92 P; r_1 = 0,90, \quad (4.10)$$

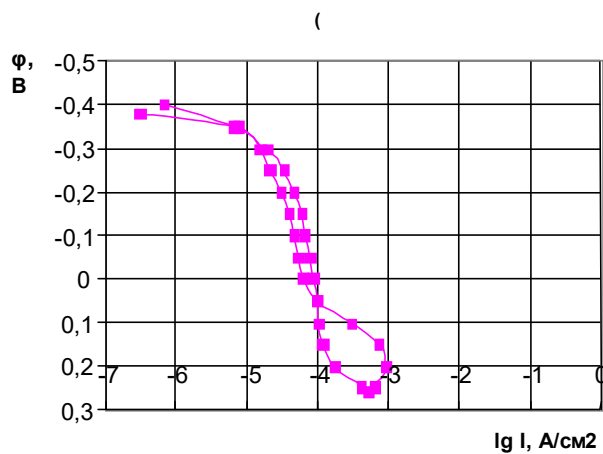
Значущість коефіцієнтів кореляції між потенціалами E_{cor}, E_{rp} та вмістом у сталі фосфору оцінено за t-критерієм Стюдента з рівнем значущості 0,10.

Слід зауважити, що фосфор сприяє зсуванню потенціалу репасації сталі AISI 321 у від'ємніший бік, отже він сприяє репасації пітінгів. Це може бути зумовлено здатністю фосфору сприяти сегрегації хрому на поверхні пітінгів, а хром, як відомо [52], утворює щільні оксидні плівки на поверхні сталі у багатьох агресивних середовищах у широкому діапазоні потенціалів.

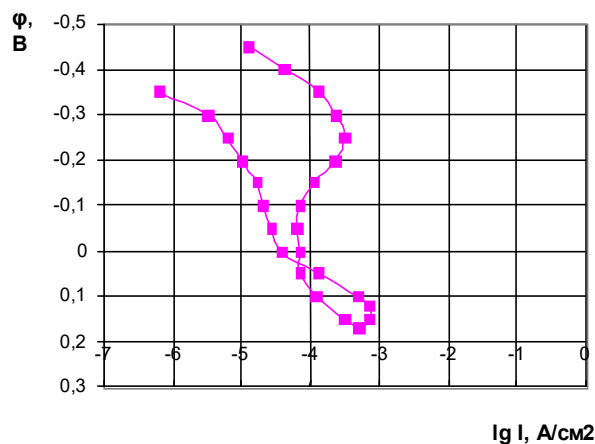
Узагальнюючи зазначене, можна вважати, що на електродні потенціали сталей AISI 321 і 12X18H10T найбільше впливають хром, азот, вуглець, фосфор і кремній. При цьому вуглець та кремній сприяють зсуванню потенціалу E_{crev} сталі AISI 321 у від'ємний бік. Через це в околі включень зароджуються пітінги. Проте азот навпаки «гальмує» зародження пітінгів на поверхні сталі, зсуваючи її E_{crev} у додатний бік. Фосфор, кремній та вуглець сприяють росту критерію ΔE_{rp} сталі AISI 321, зсуваючи потенціал E_{rp} у додатний, а E_{cor} у від'ємніший бік. Водночас хром сприяє не суттєвому зсуванню потенціала E_{cor} у додатний бік. Але він значно підвищує здатність металу до пасивації в пітінгах, сприяючи їх репасації.

У сталях AISI 321 і 12X18H10T не виявлено сульфідних включень, які є осередком зародження та росту пітінгів [117–120, 144]. Разом з тим, відомо [2–5, 88, 89, 157–159], що крім неметалевих сульфідних включень, місцями пітінгоутворення на поверхні корозійно-тривких сталей і сплавів у хлоридовмісних середовищах часто є оксиди, нітриди, карбіди, межі зерен, тощо. Зокрема, на поверхні сталей AISI 321 і 12X18H10T метастабільні пітінги, в основному, за-

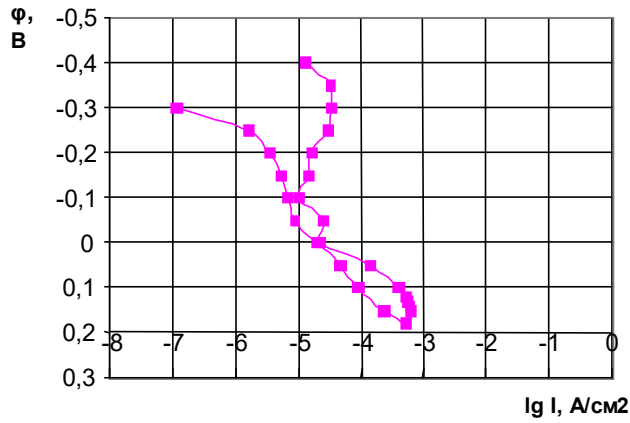
роджувалися в околі оксидів, а стабільні – нітридів титану [4, 98]. Крім того, за даними праць [117-120] неметалеві включення впливають на електрохімічні показники сталей і сплавів у хлоридовмісних середовищах. У працях [4, 98] встановлено, що в плавці 4 сталі AISI 321 та сталі 12X18H10T найменший об'єм оксидів (табл. 3.3) та найвід'ємніші значення потенціалів вільної корозії (табл.). Разом з тим, у них найменші значення критерію $\Delta E_{гр}$ та найнижча пітінготривкість у хлоридовмісних середовищах. Це також підтверджує аналіз анодних потенціодинамічних кривих прямого та зворотного ходу сталей AISI 321 і 12X18H10T (рис. 4.3), оскільки площа петлі гістерезису плавки 4 (рис. 4.3г) та сталі 12X18H10T (рис. 4.3 е) найбільша. При цьому площа петлі гістерезису, яка характеризує стійкість локальних корозійних пошкоджень на поверхні сталей, у плавках 1–3, 5 найменша, а критерій $\Delta E_{гр}$ найвищий (табл.).



а)

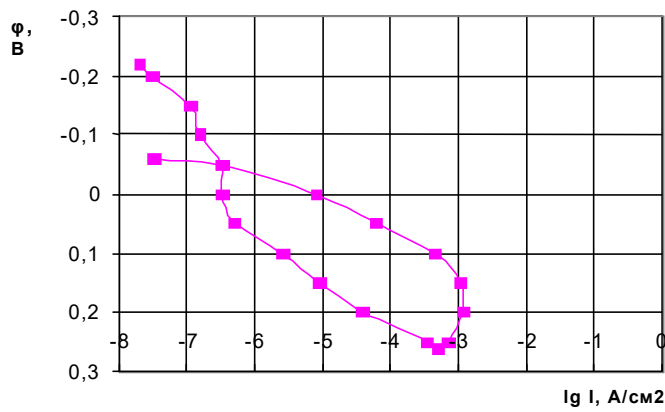


б)

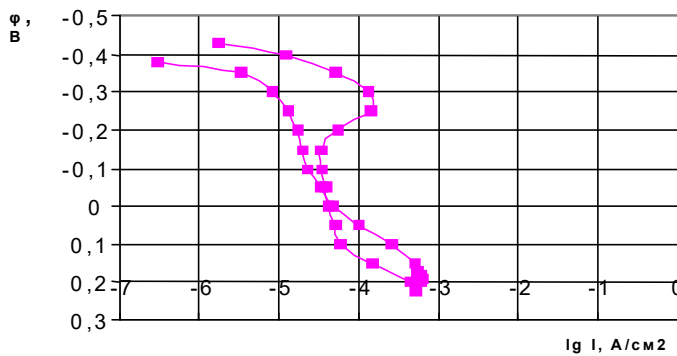


В)

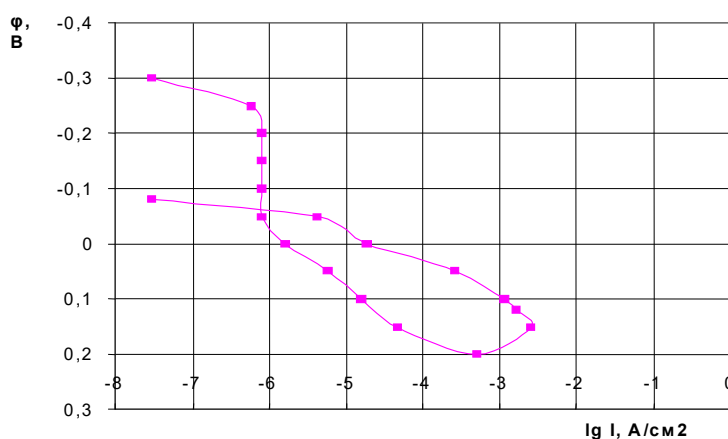
Рис. 4.3. Анодні потенціодинамічні криві сталі AISI 321 та 12Х18Н10Т у 3%-му розчині NaCl при $t = 20 \pm 1$ °С: а-в – 1-3 плавки сталі AISI 321



Г)



Д)



е)

Рис. 4.3. (продовження): г, д–4,5 плавки сталі AISI 321; е- сталь 12X18H10T

Слід відзначити, що кореляційним та регресійним аналізом [260] між потенціалами E_{cor} (табл.) та об'ємом оксидів у сталі AISI 321 (табл.3.1) встановлено лінійну регресійну залежність (4.11) з коефіцієнтом кореляції $r_1 = 0,74$.

$$E_{\text{cor}} = -0,21 - 21,49 V_{\text{ок}} \quad (4.11)$$

Згідно з формулою (4.11) потенціал вільної корозії сталі AISI 321 на 0,002В зсувається у від'ємний бік зі збільшенням у ній об'єму оксидів $V_{\text{ок}}$ на 0,0001 об. %.

Між потенціалом репасивації E_{rp} сталі AISI 321 та об'ємом у ній оксидів $V_{\text{ок}}$ пропорційної залежності не встановлено, але найменшому об'єму в ній оксидів відповідає найвід'ємніше значення цього потенціалу. Це дещо знижує критерій ΔE_{rp} сталі, але, що від'ємніше значення потенціалу E_{rp} , то пітінги легше репасивуються на її поверхні. Найвірогідніше таке протиріччя в результатах оцінки пітінготривкості сталі за критерієм ΔE_{rp} та потенціалом E_{rp} пов'язано з тим, що ΔE_{rp} не враховує, які пітінги зароджуються та ростуть на її поверхні, зокрема метастабільні та стабільні. Очевидно, що співвідношення цих пітінгів також визначає пітінготривкість сталі та об'єм локальних корозійних пошкоджень, які характеризує площа петлі гістерезису анодних потенціодинамічних кривих прямого та зворотного ходу. Відомо [49, 54], що оксиди є осередком зародження метастабільних пітінгів на поверхні сталі AISI 321 у хлоридовмісних середо-

вищах. До того ж, що їх більше в сталі, то від'ємніше значення її потенціалу активації E_{crev} . Адже регресійний аналіз показав пропорційну залежність між потенціалами E_{crev} (табл.) та об'ємом оксидів у сталі (табл. 3.3) (4.12) з коефіцієнтом кореляції $-0,93$. Зокрема, встановлено, що потенціал E_{crev} зсувається у від'ємніший бік на $0,0012\text{В}$ зі збільшенням у ній об'єму оксидів на $0,0001$ об.%. Таким чином, об'єм оксидів у сталі AISI 321 в $\sim 1,5$ рази інтенсивніше впливає на її потенціал вільної корозії E_{cor} , ніж активації E_{crev} :

$$E_{crev} = 0,33 - 13,36 V_{ок} \quad (4.12)$$

Вміст нітридів титану в сталі AISI 321 значно більший, ніж оксидів (табл. 3.3). До того ж вплив нітридів титану в сталі на її потенціал вільної корозії значно вищий, ніж оксидів. Адже регресійний аналіз [260] між потенціалами E_{cor} (табл.) та об'ємом нітридів титану в сталі (табл. 3.3) встановлено регресійну залежність (4.13) з коефіцієнтом кореляції $0,95$.

$$E_{cor} = -0,17 - 0,60 V_n \quad (4.13)$$

З аналізу формули (4.13) виходить, що потенціал E_{cor} сталі AISI 321 у хлоридовмісному середовищі зсувається у від'ємніший бік на $0,00005\text{В}$ з ростом в ній об'єму нітридів титану на $0,0001$ об.%. Таким чином, виходить, що оксиди в $\sim 21,7$ рази інтенсивніше впливають на потенціал E_{cor} сталі AISI 321, ніж нітриди титану. Разом з тим, слід відзначити, що об'єм нітридів титану в сталі AISI 321, в середньому, в 44 рази більший, ніж оксидів. Отже, взагалі нітриди титану більше впливають на потенціал E_{cor} сталі AISI 321, ніж оксиди, але інтенсивність впливу останніх вища.

Слід зауважити, що нітриди титану, на відміну від оксидів, значно більше впливають на потенціал репассивації сталі AISI 321 в хлоридовмісних середовищах. Зокрема, кореляційним і регресійним аналізом [260] між потенціалом E_{rp} (табл.) сталі AISI 321 та об'ємом у ній нітридів титану V_n (табл. 3.3) встановлено лінійну регресійну залежність (4.14) з коефіцієнтом кореляції $r_1 = 0,98$.

$$E_{rp} = -0,16 + 0,49 V_n \quad (4.14)$$

Згідно з формулою (4.14) виходить, що потенціал E_{rp} сталі AISI 321 зсувається на $0,000049\text{В}$ у додатний бік зі збільшенням у ній

об'єму нітридів титану 0,0001 об. %. Таким чином, вплив нітридів титану на потенціал E_{cor} сталі AISI 321 у $\sim 1,22$ рази вищий, ніж на потенціал $E_{\text{гр}}$. Взагалі з аналізу (4.13, 4.14) можна зазначити, що нітриди титану сприяють росту критерію $\Delta E_{\text{гр}}$ сталі AISI 321 та її пітінготривкості в хлоридовмісному середовищі. Разом з тим, вони знижують здатність пітінгів до репасивації, оскільки потенціал $E_{\text{гр}}$ зсувається у додатний бік з ростом у сталі об'єму нітридів титану.

Узагальнюючи вище вказане, можна зазначити, що оксиди і нітриди титану сприяють росту критерію $E_{\text{гр}}$ сталі AISI 321 в хлоридовмісному розчині 3%NaCl та підвищенню її пітінготривкості згідно [281]. Проте в низькомінералізованих хлоридовмісних розчинах з $\text{pH} = 4..8$ і концентрацією хлоридів 350..600 мг/л вони сприяють зниженню критичної температури пітінгування (КТП) сталі AISI 321 та її пітінготривкості. Таким чином, не можна застосовувати методіку [281] для оцінювання пітінготривкості теплообмінного обладнання зі сталі AISI 321 при роботі в оборотних хлоридовмісних водах. Це узгоджується з даними Я.М. Колотиркіна, що пітінготривкість корозійнотривких сталей і сплавів слід визначати в хлоридовмісних розчинах з параметрами, максимально наближеними до умов експлуатації обладнання [112]. Водночас слід відзначити, що вплив вуглецю, азоту, хрому та кремнію на критерій $\Delta E_{\text{гр}}$ сталі AISI 321 та на її КТП у таких хлоридовмісних середовищах виявився однаковим. Отже, регресійні залежності (4.1-4.10) можна застосовувати для оцінювання пітінготривкості сталі AISI 321 в оборотних хлоридовмісних водах. Проте слід зауважити, що така оцінка має лише порівняльний характер і вона не інформативна для персоналу, який експлуатує теплообмінне обладнання в оборотних водах.

РОЗДІЛ 5

ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ДЛЯ ПРОГНОЗУВАННЯ ПІТІНГОТРИВКОСТІ СТАЛІ AISI 321 У РОБОТІ ТЕПЛООБМІННОГО ОБЛАДНАННЯ В ОБОРОТНИХ ВОДАХ

Зараз науковцями та дослідниками напрацьовано великий об'єм теоретичного матеріалу про пітінгову корозію корозійнотривких сталей і сплавів у хлоридовмісних середовищах. Однак без системної обробки цієї інформації неможливо розробити сучасні ефективні засоби щодо захисту обладнання від пітінгової корозії, в першу чергу, в хлоридовмісних середовищах та методики оцінки і прогнозування зародження та розвитку локальних анодних процесів. Теплообмінне обладнання не є винятком, оскільки воно найчастіше піддається пітінговій корозії, зокрема в хлоридовмісних оборотних водах. До того ж особливості експлуатації цього виду обладнання практично унеможливають застосування інгібіторного або електрохімічного захисту. Це пов'язано з низкою чинників, зокрема з оборотних систем водопостачання підприємств для охолодження технологічного продукту застосовують воду для роботи теплообмінників зроблених із різних за класом сталей, тому інгібітор для однієї з них може бути каталізатором локальної корозії для іншої. Разом з тим, конструкція як пластинчастих, так і кожухотрубчастих теплообмінників практично не дає можливості ефективно застосовувати електрохімічний або, як його різновид, протекторний захист. Саме через це вибір конструкційного матеріалу тривкого до пітінгової корозії в хлоридовмісних середовищах залишається відкритим питанням, особливо для теплообмінного обладнання. Адже під час його експлуатації параметри оборотних вод можуть змінюватися. До того ж, як згадувалося в розділі 2.2 (табл. 2.1), поверхня теплопередавальних елементів обладнання може покриватися осадам з оборотної води або накипом, де в утвореній щілині рН середовища та концентрація хлоридів може змінюватися. Найчастіше вміст хлоридів підростає, а показник кислотності рН знижується. Це, як згадувалося в передмові, призведе до пітінгування корозійнотривких сталей або сплавів незалежно від їх марки, тобто ступеня легування. До того ж, якщо сталь або сплав, який тривкіший у хлоридовмісних середовищах, пітінгує, то швидкість підростання пітінгів на його поверхні

є вищою, ніж на менш корозійнотривких [1]. При експлуатації пластинчастих теплообмінників зі сталей AISI 321, 12X18H10T, AISI304, 08X18H10, AISI316Ti та AISI316L спостерігаються зазначені тенденції. Зокрема, хромонікельмолібденові сталі AISI316Ti та AISI316L, як і хромонікелеві AISI 321, AISI304 та інші, піддавалися пітінгуванню під осадом з оборотних вод. Теплообмінники із хромонікельмолібденових сталей пропрацювали до перфорації пластин від пітінгової корозії лише на декілька місяців більше, ніж із хромонікелевих сталей. 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 сталі AISI 321 та навіть AISI304. При цьому вибирали оптимальні за пітінготривкістю плавки, визначали їх пітінготривкість в оборотних водах та розраховували швидкість підростання пітінгів у разі їх утворення. Ці дані відображали в інструкціях з експлуатації теплообмінників.

Зокрема, для визначення оптимальної за пітінготривкістю плавки сталі AISI 321 запропоновано використовувати встановлені регресійні залежності (табл. 3.6–3.8, 3.10, 3.11), (3.6–3.12) між їх КТП та показниками структурної гетерогенності, графічні залежності між КТП плавки сталі AISI 321 та об'ємом у них δ -фериту (рис. 3.6–3.10) і аналітичні залежності між КТП сталі AISI 321 та їх хімічним складом (табл. 3.13).

З метою прогнозування пітінготривкості вибраної плавки сталі AISI 321, враховуючи можливі зміни параметрів оборотних вод (рН, концентрація хлоридів), слід використовувати, розроблені моделі лінійної регресії (3.19), (3.20), лінійно-квадратичної регресії (3.21), лінійно-квадратичної регресії з похідними першого порядку (3.22) та нейромережові на основі двошарової нейронної мережі прямого розповсюдження сигналу (3.23). При цьому математичні моделі (3.22 і 3.21) дають дуже точні результати з середньою похибкою для КТП менше $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Такий прогноз дуже точний.

На великих і 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 і аніонів, які можуть бути катодними або анодними деполаризаторами та пришвидшувати інтенсивність локальних корозійних пошкоджень або збільшувати вірогідність пітінгової 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 сталі AISI 321, для конкретної плавки цієї сталі представляють дані про критичні температури пітінгування залежно від параметрів оборотної води з рН = 4...8 і концентрацією хлоридів 350...600 мг/л. Таким чином, у разі зниження рН та збільшення концентрації хлоридів в оборотних водах її критична температура пітінгування знижується. Це може призвести до початку пітінгування сталі з боку оборотної води, якщо її температура буде вищою за критичну. Тому щоб запобігати розвитку пітінгової 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 режими 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 виробляему продукцію у разі перемішування її з оборотною водою. Саме тому визначення швидкості підростання стабільних пітінгів на поверхні сталі AISI 321 у разі її пітінгування в оборотних водах є дуже актуальним питанням.

Нами розроблено методику визначення середньої швидкості підростання пітінгів на поверхні сталі AISI 321 залежно від їх хімічного складу, структурної гетерогенності та, безпосередньо, показників оборотної води [5, 49]. Основні підходи для розрахунку середньої швидкості підростання пітінгів на поверхні сталі ґрунтуються на тому, що пітінги зароджуються і розвиваються в околі включень [4–6, 123–138], пітінги, в основному, метастабільні, а отже, вони репасивуються впродовж декількох хвилин [1, 6]. Тому вважали, що всі корозійні втрати ΔCr , ΔNi , ΔFe зосереджено лише в стабільних пітін-

гах. Їх ідентифікували, застосовуючи коефіцієнти селективного розчинення Cr із пітінгів.

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 321 та її структури на корозійні втрати ΔCr , ΔNi та ΔFe із стабільних пітінгів, рекомендовано використовувати встановлені регресійні залежності (2.1–2.93) та (рис. 2.13–2.32). Водночас для вибору оптимальної плавки щодо швидкості підростання пітінгів слід використовувати дані (табл. 2.7–2.12) та їх аналіз, описаний в розділі 2.5. Для розрахунку середньої швидкості підростання пітінгів на поверхні сталі AISI 321 регресійної залежності (2.1–2.93) не дуже зручні, оскільки вони визначені для модельних оборотних вод з рН = 4...8 і концентрацією хлоридів в 300 і 600 мг/л. При цьому, якщо параметри оборотних вод знаходяться у цьому інтервалі, то необхідно результати ΔCr , ΔNi та ΔFe сталі із пітінгів, розраховані для оборотних вод з такими параметрами, екстраполювати. Це сприятиме суттєвому зниженню точності визначення ΔCr , ΔNi та ΔFe із пітінгів. Для усунення цього недоліку в розділі 2.6 запропонована математична модель (2.97) на основі двошарової нейронної мережі прямого розповсюдження сигналу, яка дає можливість для будь-якої плавки сталі AISI 321 розрахувати ΔCr , ΔNi і ΔFe із пітінгів залежно від параметрів оборотних вод в інтервалі з рН від 4 до 8 і з концентрацією хлоридів від 300 до 600 мг/л. Разом з тим, на основі поліному (2.97) розроблено математичні моделі розрахунку як ΔCr , ΔFe , ΔNi (табл. 2.13–2.15), так і коефіцієнтів (Z_{Cr}) і (Z_{Ni}) (2.16–2.17) за якими ідентифікують метастабільні та стабільні пітінги. До того ж, застосовуючи, математичні моделі 2.97 (табл. 2.27, 2.28) можна, безпосередньо, розрахувати, які пітінги утворюються на поверхні сталі AISI 321 у разі її пітінгування в оборотних водах з рН = 4...8 і концентрацією хлоридів від 300 до 600 мг/л.

Враховуючи вищевказані підходи середню швидкість підростання пітінгів ($\bar{\delta}$) на поверхні сталі AISI 321 запропоновано визначити за формулою (5.1).

$$\bar{\delta} = \frac{h}{\tau}, \quad (5.1)$$

де: h – середня глибина пітінгів, мкм;

τ – час випробування, год (він сталий та становить 240 годин).

Середню глибину пітінгів (\bar{h}) розраховують за формулою (5.2).

$$\bar{h} = \frac{R}{N_{c.n.}}, \quad (5.2)$$

де: R – радіус умовного шару металу, що розчинився зі сталі або сплаву за час випробувань у модельних оборотних водах, мкм;

$N_{c.n.}$ – кількість стабільних пітінгів 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 пітінгів, мкм³ (5.4)

Об'єм металу, який розчинився з пітінгів визначають за формулою (5.4).

$$V = V_{Fe} + V_{Cr} + V_{Ni}; \quad (5.4)$$

де: $V_{(Fe,Cr,Ni)}$ – об'єм Fe, Cr, Ni, що розчинилися з поверхні пітінгів, мкм³
Об'єм металів, що розчинилися з пітінгів визначають за формулою (5.5).

$$V_{(Fe,Cr,Ni)} = \frac{m_{(Fe,Cr,Ni)}}{\rho_{(Fe,Cr,Ni)}}, \quad (5.5)$$

де: $m_{(Fe,Cr,Ni)}$ – маса Fe, Cr, Ni, що розчинилися з поверхні пітінгів, г;
 $\rho_{(Fe,Cr,Ni)}$ – густина Fe, Cr, Ni, г/мкм³.

Згідно [151] 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, $m_{(Fe,Cr,Ni)}$ можна ототожнювати з ΔFe , ΔCr і ΔNi сталі із стабільних пітінгів, які запропоновано розраховувати, застосовуючи математичні моделі (табл. 2.13 – 2.15).

Вище показано, що стабільні пітінги на поверхні сталі AISI 321 утворюються лише в околі нітридів титану, оскільки їх розміри значно більші, ніж оксидів. Біля оксидів зароджуються лише метастабільні пітінги, які практично за декілька хвилин, а за даними [1] навіть секунд репасивуються. Тому корозійні втрати ΔFe , ΔCr і ΔNi із пітінгів в околі оксидів можна не враховувати для визначення об'єму металу (V), який розчинився із пітінгів (5.4).

Раніше встановлено [5], коефіцієнти участі нітридів титану (K_1) у пітінгуванні сталі AISI 321 не залежать від вмісту в ній легувальних

елементів та шкідливих домішок. Вони залежать від рН і концентрації хлоридів у хлоридовмісних оборотних водах. Таким чином, участь нітридів титану в сталі AISI 321 у її пітінгування залежить від потенціалу, найвірогідніше пітінгоутворення. Тому коефіцієнти участі нітридів титану у пітінгуванні сталі AISI 321 (K_1) 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):

$$K_1 = 0,258-1,76 \cdot 10^{-4} Cl^{-} ; \text{ для рН} = 8 \quad (5.6)$$

$$K_1 = 0,363-3,8 \cdot 10^{-4} Cl^{-} ; \text{ для рН} = 7 \quad (5.7)$$

$$K_1 = 0,401-4,6 \cdot 10^{-4} Cl^{-} ; \text{ для рН} = 6 \quad (5.8)$$

$$K_1 = 0,409-4,9 \cdot 10^{-4} Cl^{-} ; \text{ для рН} = 5 \quad (5.9)$$

$$K_1 = 0,373-4,2 \cdot 10^{-4} Cl^{-} , \text{ для рН} = 4 \quad (5.10)$$

де: Cl^{-} – концентрація хлоридів у модельній оборотній воді, мг/л.

Формули (5.6–5.10) дають можливість встановити, яка частка нітридів титану в сталі AISI 321 бере участь у її пітінгування. Звісно, що розрахунки ведуться на визначеній площі металу, зокрема на 100 полів зору оптичного мікроскопу (x 320). При цьому загальну кількість нітридів титану на поверхні сталі AISI 321 слід визначати металографічним аналізом [262]. Слід відзначити, 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.

Нітриди титану розміром до 8 мкм є осередком зародження, в основному, метастабільних пітінгів. За даними [279] близько 4% нітридів титану розміром від 1,98 до 7,9 мкм беруть участь у пітінгуванні. Але ці пітінги метастабільні, а отже, вони репасивуються. Тому ΔFe , ΔCr і та ΔNi із них не враховують при визначенні об'єму (V) металу, що розчинився із стабільних пітінгів (5.4). При цьому слід зауважити, що лише ~1,4% нітридів титану розміром від 7,9 до 11,85 мкм беруть участь в утворенні стабільних пітінгів на поверхні сталі AISI 321 в модельних оборотних водах [258].

Враховуючи це, кількість стабільних пітінгів ($N_{c.n.}$) на площі 100 полів зору мікроскопа (x 320) рекомендовано визначати за формулою (5.11).

$$N_{c.n.} = 0,014 K_1 \cdot N_{H.T.}, \quad (5.11)$$

де: K_1 – участь нітридів титану у пітінгуванні сталі AISI 321 (5.6–5.10);
 $N_{н,т}$ – загальна кількість нітридів титану на поверхні сталі AISI 321 на 100 полях зору мікроскопа ($\times 320$).

Узагальнюючи вищенаведене, можна зазначити, що застосовуючи формули (5.1 – 5.11) можна розраховувати середню швидкість підростання стабільних пітінгів на поверхні сталі AISI 321 в 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 пітінгів ($\bar{\delta}$) на поверхні сталі AISI 321 в оборотних водах мають середню похибку $\pm 23\%$. Це підтверджують лабораторні дослідження та практика експлуатації теплообмінного обладнання. Це зумовлено стохастичним характером зародження, росту і репасивації пітінгів. Однак така методика розрахунку швидкості підростання пітінгів на поверхні сталі AISI 321 в оборотних водах дає можливість прогнозувати час до перфорації теплопередавальних елементів теплообмінників у разі їх пітінгування.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Розенфельд И. Л. Коррозия и защита металлов / И. Л. Розенфельд. – М. : Металлургия, 1970. – 448 с.
2. Улиг Г. Коррозия металлов / Г. Улиг – М. : Металлургия, 1968. – 306 с.
3. Герасимов В. В. Коррозия сталей в нейтральных водных средах / В. В. Герасимов. – М. : Металлургия, 1981. – 192 с.
4. Нарівський О. Е. Корозійне руйнування пластинчастих теплообмінників / О. Е. Нарівський // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2005. – № 1. – С. 104–108.
5. Нарівський О. Е. Корозійно-електрохімічна поведінка конструкційних матеріалів для пластинчастих теплообмінників у модельних оборотних водах: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.14 / Нарівський Олександр Едуардович. – Л., 2009. – 209 с.
6. Нарівський О. Е. Мікромеханізми корозійного руйнування пластин теплообмінників / О. Е. Нарівський // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2007. – № 1. – С. 110–116.
7. Колотыркин Я. М. Металл и коррозия / Я. М. Колотыркин. – М.: Металлургия, 1985. – 88 с.
8. Dutta R. S. The sensitization and stress corrosion cracking of nitrogen-containing stainless steels / R. S. Dutta, P. K. De, H. S. Gadiyar // Corrosion Science. – 1993. – № 34. – P. 51–60.
9. Osozawa K. / Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Based alloys / K. Osozawa, N. Okato // USA – Japan Seminar on Honolulu, NACE, Houston, Texas. – 1976. – 135 p.
10. Jargelius-Petterson R.F.A. Sensitization behaviour and corrosion resistance of austenitic stainless alloyed with nitrogen and manganese / R.F.A. Jargelius-Petterson // ISIJ International. – 1996. – № 36. – P. 818–824.
11. Jargelius-Petterson R.F.A. Electrochemical investigation of the influence of nitrogen alloying on pitting corrosion of austenitic stainless steels / R.F.A. Jargelius-Petterson // Corrosion Science. – 1999. – № 41. – P. 1639–1664.
12. Galvele J. R. Passivity of metals / J. R. Galvele, R.P. Frankenthal, J. Kruger // The Electrochemical Society. Pennington: NJ. – 1978. – № 28. – P. 285–327.

13. Newman R. C. A micro-electrode study of the nitrate effect on pitting of stainless steels / R. C. Newman, M. A. A. Ajjawi // Corrosion Science. – 1986. – N° 26. – P. 1057–1063.

14. Bandy R. Properties of nitrogen-containing stainless alloy designed for high resistance to pitting / R. Bandy, Van Rooyen // Corrosion. – 1985. – N° 41. – P. 228–233.

15. Grabke H.J. The role of nitrogen in the corrosion of iron and steels / H.J. Grabke // ISIJ International. – 1996. – N° 36. – P. 777–786.

16. Newman R. C. The effect of alloyed nitrogen or dissolved nitrate ions on the anodic behaviour of austenitic stainless steel in hydrochloric acid / R.C. Newman, T. Shahrabi // Corrosion Science. – 1987. – N° 27. – P. 827–838.

17. Sadough Vanini. The role of nitrogen in the passivity of austenitic stainless steels / Vanini Sadough, J.P. Audouard, P. Marcus // Corrosion Science. – 1994. – N° 36. – P. 1825 – 1834.

18. Ha H. Y. Effects of Cr₂N on the pitting corrosion of high nitrogen stainless steels / H. Y. Ha, H. Kwon // Electrochimica Acta. – 2007. – N° 52. – P. 2175–2180.

19. Clayton C. R. Surface enrichment of nitrogen during passivation of a highly resistant stainless steel / C. R. Clayton, Y. Lu, R. Bandy, R. C. Newman / Electrochemical Society. – 1983. – N° 130. – 1774 p.

20. Willenbruch R. D. An XPS and electrochemical study of the influence of molybdenum and nitrogen on the passivity of austenitic stainless steel / R. D. Willenbruch, C.R. Clayton, M. Oversluizen, D. Kim, Y. Lu // Corrosion Science. – 1990. – N° 31. – P. 179–190.

21. Newman R. C. Understanding the corrosion of stainless steel / R. C. Newman // Corrosion. – 2001. – N° 57. – P. 1030–1041.

22. Ramya S. Laser raman microscopic studies of passive films formed on type 316 N stainless steels during pitting in chloride solution / S. Ramya, T. Anita, H. Shaikh, P. K. Dayal // Corrosion Science. – 2010. – N° 52. – P. 2114–2121.

23. Ahila S. The evaluation of the repassivation tendency of Cr–Mn and Cr–Ni steels using scratch technique / S. Ahila, B. Reynders, H. J. Grabke // Corrosion Science. – 1996. – N° 38. – P. 1991–2005.

24. Masayuki S. Engineering of 304 stainless steel / S. Masayuki // Journal of the Japan Institute of Metals. – 2003. – N° 67. – P. 67–73.

25. Baba H. Role of nitrogen on the corrosion behaviour of austenitic stainless steels / H. Baba, T. Kodama, Y. Katada // *Corrosion Science*. – 2002. – № 44. – P. 2393–2407.
26. Grabke H. J. The role of nitrogen in the corrosion of iron and steels / H. J. Grabke // *Isij Int.* – 1996. – Vol. 36, № 7. – P. 777–786.
27. Olsson C. A. The influence of nitrogen and molybdenum on passive films 2205 studied by AES and XPS / C. A. Olsson // *Corrosion Science*. – 1995. – № 37. – P. 467–479.
28. Clayton C. R. A bipolar model of the passivity of stainless steel: The role of Mo addition / C. R. Clayton, Y. C. Lu // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1986. – № 133. – P. 2465–2473.
29. Olefjord I. The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels / I. Olefjord, L. Wegrelius // *Corrosion Science*. – 1996. – Vol. 38, № 7. – P. 1203–1220.
30. 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.
31. Narivs'kyi O. E. Micromechanism of corrosion fracture of the plates of heat exchangers / O. E. Narivs'kyi // *Materials Science*. – 2007. – 43, № 1. – P. 124–132.
32. Лосев В. В. Анодное растворение сплавов в активном состоянии / В. В. Лосев, А. П. Пчельников // *Итоги науки и техники. Электрохимия*. – М. : ВИНТИ, – 1979, Т. 15 – С. 62–131.
33. Вязовикина Н. В. Использование хроновольтамперометрии для изучения механизма селективного растворения бинарных сплавов хром–железо / Н. В. Вязовикина // *Электрохимия*. – 1992. – № 6. – С. 917–922.
34. Подобаев А. Н. Закономерности анодного растворения Ni–Fe сплавов / А. Н. Подобаев, Л. Э. Джанибахчиева, Я. М. Колотыркин // *Электрохимия*. – 1996. – № 5. – С. 549–553.
35. Fritz J. D. Selective anodic dissolution of Cu–Au alloys: TEM and current transient study / J. D. Fritz, H.W. Pickering // *Electrochem. Soc.* – 1991. – № 11. – P. 3209–3218.
36. Moffat T. P. Electrochemical and scanning–tunneling microscope study of dealloying of Cu₃Au / T. P. Moffat, F.-R. F. Fan, A. J. Bord // *Electrochem. Soc.* – 1991. – № 11. – P. 3224–3235.
37. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов / Н. Д. Томашов. – М. : Изд.-во АН СССР, 1959. – 592 с.

38. Lainonen H. Stress corrosion cracking susceptibility of nitrogen alloyed stainless steels in 50% CaCl₂ solution / H. Lainonen, H. Hanninen // Mater. Sci. Forum "High Nitrogen Steels'98". – Zurich-Ueticon (Switzerland), – 1999. – P. 545–552.

39. Зарцын И. Д. Парциальные реакции окисления металла и восстановления окислителя при адсорбционно-химическом взаимодействии их компонентов / И. Д. Зарцын, А. Е. Шугуров, И. К. Маршаков // Защита металлов. – 1997. – № 5. – С. 453–459.

40. Пласкеев А. В. О роли легирующих и примесных элементов в процессах активного растворения железа и сплавов / А. В. Пласкеев, В. М. Княжева // Коррозия и защита металлов: тез. докл. 12 Пермск. конф. – Пермь (Россия), – 1990. – 7 с.

41. Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions / M. Pourbaix, N. De Zoubov. – Oxford: Pergamon press, 1966. – 493 p.

42. Хома М. С. Теоретичні основи початкової стадії корозійно-втомного руйнування корозійнотривких сталей і сплавів та розробка методів прогнозування їх границі витривалості: дис... д-ра техн. наук: 05.17.14 / Хома Мирослав Степанович; НАН України, Фіз.-механ. ін-т ім. Г. В. Карпенка. – Л., 2003. – 292 с.

43. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов / И. К. Маршаков, А. В. Введенский, В. Ю. Кондрашин, Г. А. Боков. – Воронеж: Изд-во Воронежск. универс. – 205 с.

44. Похмурський В. І. Вплив циклічної деформації на селективність розчинення сплавів // Матеріали міжнародного науково-технічного симпозиуму "Сучасні проблеми механіки матеріалів: фізико-хімічні аспекти та діагностики властивостей" / Похмурський В. І., Хома М. С. – Львів (Україна). – 2001. – С. 18–19.

45. Колотыркин Я. М. О механизме взаимного влияния компонентов металлических сплавов на кинетику их анодного растворения в растворах электролитов / Колотыркин Я. М. // Электрохимия. – 1992. – № 6. – С. 939–943.

46. Похмурський В. І. Корозійна втома корозійнотривких сталей і сплавів та їх зварних з'єднань / Похмурський В. І., Хома М. С. Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя. – Київ: Наук. думка, 1998. – С. 604–619.

47. Крохмальный А. М. Особенности коррозионно усталостного разрушения и защиты нержавеющей сталей: Препр. / Крохмаль-

ный А. М., Хома М. С., Похмурский В. И. – АН УССР, Физико-механ. ин-т им. Г. В. Карпенко; №183. – Львов: 1992. – 47 с.

48. Похмурський В. І. О вплинні циклических напружень на селективне розчинення сплавів / Похмурський В. І., Хома М. С., Антошак І. Н., Лапка І. Я. // Защита металлов. – 1996. – № 3 – С. 246–251.

49. Нарівський О. Е. Закономірності і механізми локальної корозії корозійнотривких сталей і сплаву аустенітного класу для емнісної та теплообмінної апаратури: дис. ... доктора техн. наук: 05.17.14 / Нарівський Олександр Едуардович, 2015. – 456 с.

50. Наривский А. Э. Влияние легирующих элементов и структурной гетерогенности стали AISI 321 на селективное растворение металлов из питтингов / А. Э. Наривский, Г. Ш. Яр-Мухамедова // Вестник КазНУ. Серия физическая. – 2016. – 56, № 1. – С. 86–97.

51. Наривский А. Э. Характерные особенности селективного растворения питтингов на поверхности стали AISI 321 в модельных оборотных водах / А. Э. Наривский, С. Б. Беликов // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2015. – № 1. – С. 24–31.

52. Нарівський О. Е. Механізми корозійного руйнування в пітінгах сплаву 06ХН28МДТ у модельних оборотних водах / О. Е. Нарівський, С. Б. Бєліков, Г. Ш. Яр-Мухамедова // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2018. – № 1. – С. 53–60.

53. Нарівський О. Е. Особливості селективного розчинення металів у метастабільних і стабільних пітінгах сплаву 06ХН28МДТ у модельних оборотних водах / О. Е. Нарівський // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2017. – № 2. – С. 46–53.

54. Нарівський О. Е. Вплив легувальних елементів і структури сталі AISI 321 на особливості селективного розчинення металів у пітінгах на її поверхні / О. Е. Нарівський // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2015. – № 2. – С. 17–22.

55. Narivs'kyi O. E. Corrosion losses of alloy 06 KhN28MDT in chloride-containing commercial waters / O. E. Narivs'kyi, G.Sh.Yar-Muckhamedova. – 2017/ - group- global. org/ru/note/64634.

56. Нарівський О. Е. Особливості селективного розчинення металів у пітінгах на поверхні сталі AISI 304 / О. Е. Нарівський // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2016. – Спец. випуск. № 11. – С. 50–55.

57. Нарівський О. Е. Селективне розчинення корозійностійких сталей як передумова їх пітінгування у хлоридовмісних розчинах / О. Е. Нарівський // Университетская наука. – 2009: в 2 т.: тез. докл. междунар.научн.-техн. конф. (Мариуполь, 19–21 мая 2009 г.) / ПГТУ. – Мариуполь, 2009. – Т. 2. – С. 139–140.

58. 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 / A. Belfrouh, C. Masson, D. Vouagner and etc. // Corrosion Science. – 1996. – Vol. 38, № 10. – P. 1639–1648.

59. Koichiro Osozawa The Influence of nitrogen on resistance corrosion of stainless steels / Osozawa Koichiro // Netsu shori – I. Jap. Soc. Heat Treat. – 1996. – Vol. 36, № 4. – P. 206–212.

60. Sime J. W. Sensitization of high – nitrogen austenitic stainless steels by dichromium nitride precipitation / J. W. Sime, D. G. Atteridge, J. C. Rawers // Corrosion (USA). – 1996. – Vol. 50, № 7. – P. 491–501.

61. Azuma Shigeki. Effect of alloying nitrogen on crevice corrosion of austenitic stainless steels / Shigeki Azuma, Hideaki Miyuki, Takeo Kubo // ISU Int. – 1996. – Vol. 36, № 7. – P. 793–798.

62. Potgieter J. H. Influence of R phase on general and pitting corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steel / J. H. Potgieter // British Corrosion Journal – 1992. – Vol. 27, № 3. – P. 219–223.

63. Sedriks J. Corrosion of stainless steels / J. Sedriks // New York: John Wiley & Sons, – 1979. – 282 с.

64. Garfias-Mesias L. F. The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25 Cr duplex stainless steel in chloride solutions / L. F. Garfias-Mesias, J. M. Sykes, C.D.S. Tuck // Corrosion Science. – 1996. – № 38. – P. 319–1330.

65. Levey P. R. A mechanistic study of the effects of nitrogen on the corrosion properties of stainless steels / P. R. Levey, A. Van Bennekom // Corrosion. – 1995. – № 51. – P. 911–921.

66. Perren R.A. Microstructure and corrosion resistance of super duplex stainless steels / R. A. Perren, P. J. Uggowitzer, M. O. Speidel // Duplex Stainless Steels 97. Proceedings, 5th World Conference, 21–23 Jct. – Maastricht, Netherlands, – 1997. – Vol. 1. – 897 p.

67. Gutiérrez de Sáinz-Solabarría S. 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 /S. Gutiérrez de Sáinz-Solabarría, J. M. San Juan Nuñez // Deformación Metálica. – 1996. – № 226. – P. 77–83.

68. Duplex stainless steels: Microstructure, properties and applications // R. N. Gunn, editor. – Cambridge, England: Woodhead Publishing Ltd., – 1997. – 204 p.

69. Alfonsson E. Investigation of the applicability of some PRE expressions for austenitic stainless steels / E. Alfonsson, R. Qvarfort // ACOM. – 1992. – № 1. – P. 1–6.

70. 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 / G. Herbsleb // Werkstoffe und korrosion. – 1982. – Vol. 33, № 6. – P. 334–340.

71. Bernhardsson S. The corrosion resistance of duplex stainless steels / S. Bernhardsson, J. Charles // Proc. conf. «Duplexstainlesssteels '91», –France, Les Ulis: Leseditionsdephysique, – 1991. – Vol. 1, Beaune. – P. 185–210.

72. Sedriks J. Corrosion of stainless steels, 2nd edition / J. Sedriks // New York: John Wiley & Sons, – 1996. – 464 c.

73. Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of metals / Z. Szklarska-Smialowska // National Association of Corrosion Engineers, Houston, – 1986. – P. 147–170.

74. Sugimoto K. The role of molybdenum additions to austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in acid chloride solutions / K. Sugimoto, Y. Sawada // Corrosion Science. – 1977. – № 44. – P. 425–445.

75. Ogawa H. Auger electron spectroscopic and electrochemical analysis of the effect of alloying elements on the passivation behaviour of stainless steels / H. Ogawa, H. Omata, I. Itoh, H. Okada // Corrosion. – 1978. – № 34. – P. 52–60.

76. Newman R. C. The dissolution and passivation kinetics of stainless alloys containing molybdenum-I. Coulometric studies of Fe-Cr and Fe-Cr-Mo alloys / R. C. Newman // Corrosion Science. – 1985. – № 25. – P. 331–339.

77. О механизме повышения питтингостойкости нержавеющей сталей добавкой в них молибдена / Я. М. Колотыркин, Л. И. Фрейман, И. И. Реформатская, Е. А. Панышин // Защита металлов. – 1994. – Т. 30, № 5. – С. 453–462.

78. Hazza M. I. The effect of molybdenum on the localized corrosion behaviour of some steel alloy / M. I. Hazza, M. E. EL-Dahchan // *Desalination* – 1994. – Vol. 95, № 2. – P. 199–209.

79. Kaneko M. Effects of molybdenum on the pitting of ferritic and austenitic – stainless steels in bromide and chloride solutions / M. Kaneko, H. S. Isaacs // *Corrosion Science*. – 2002. – № 44. – P. 1825–1834.

80. Писчин Л. М. Влияние легирования молибденом на питтинг нержавеющей сталей в уксусных растворах, содержащих йоды / Л. М. Писчин, Н. И. Бальвас, А. И. Цикман // *Защита металлов*. – 1982. – № 12 – С. 910–913.

81. Влияние молибдена, углерода, азота, марганца и ряда других элементов на стойкость против точечной и щелевой коррозии аустенитно-ферритной хромоникельмолибденовой стали / Л. А. Степанова, Н. С. Безрукова, М. М. Кристаль, Э. Г. Фельдгандлер // *Новые материалы и защита от коррозии*. – 1982. – С. 86–94.

82. Фрейман Л. И. Взаимосвязь легирующих элементов и сульфидных включений на пассивируемость и питтингостойкость нержавеющей сталей / Л. И. Фрейман, И. И. Реформатская, Т. П. Маркова // *Защита металлов*. – 1991. – Т. 27, № 4. – С. 617–625.

83. Повышение эффективности легирования нержавеющей стали молибденом путем снижения содержания в ней примесей серы и марганца / Л. И. Фрейман, Я. М. Колотыркин, И. И. Реформатская и др. // *Защита металлов*. – 1992. – Т. 28, № 2. – С. 179–184.

84. Исследование устойчивости хромоникелевых сталей, легированных молибденом и кремнием, к локальной коррозии / С. А. Глазкова, Г. Л. Шварц, Л. И. Фрейман, Ф. Н. Тавадзе // *Защита металлов*. – 1974. – Т. 10, № 1. – С. 9–16.

85. О влиянии легирования кремнием на устойчивость аустенитной нержавеющей стали к питтинговой коррозии / С. А. Глазкова, Л. И. Фрейман, Г. С. Раскин, Г. Л. Шварц // *Защита металлов*. – 1972. – Т. 8, № 6. – С. 660–666.

86. Кремний как легирующий элемент в стали 000X20H20 / А. А. Бабаков, С. М. Новокрещенова, Ф. П. Левин, Т. А. Жадан, Т. Н. Шаронова // *Защита металлов*. – 1974. – Т. 10, № 5 – С. 552–554.

87. Новокрещенова С. М. Влияние кремния на стойкость к питтинговой коррозии стали типа X20H20 / С. М. Новокрещенова, А. А. Бабаков, В. Ш. Княжева // *Защита металлов*. – 1968 – Т. 4, № 6. – С. 665–669.

88. Нарівський О. Е. Оцінка тривкості сплаву 06ХН28МДТ до пітингової та щілинної корозії в хлоридовмісних середовищах / О. Е. Нарівський, С. Б. Беліков // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2007. – № 2. – С. 45–52.

89. Наривский А. Э. Оценка стойкости стали AISI 321 к локальной коррозии в хлоридсодержащих средах / А. Э. Наривский // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – № 9. – С. 1–7.

90. Нарівський О. Е. Критерії оцінки пітинготривкості нержавіючих сталей AISI 304, 08Х18Н10, що використовуються у виробництві пластинчастих теплообмінників / О. Е. Нарівський, С. Б. Беліков // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2007. – Спец. вип. № 8. – С. 172–177.

91. Нарівський О. Е. Визначення пітинготривкості сталі AISI304 в хлоридовмісному середовищі, яке присутнє в роботі теплообмінників / О. Е. Нарівський, С. Б. Беліков // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – спец. вип. № 5. – С. 316–320.

92. Наривский А. Э. Математическая модель коррозионных потерь ΔFe , ΔCr и ΔNi из стали AISI 321 в оборотной воде под осадком / А. Э. Наривский, С. Б. Беліков // Материалы I-й Международ. конф.-выст. [«Повышение надежности и долговечности оборудования нефтегазовой и химической промышленности»], (Бердянск, 3–6 сентября 2013г). – Павлоград: Мостмедия, – 2013. – С. 68–72.

93. Нарівський О. Е. Вплив хімічного складу та структурної гетерогенності на корозійне розчинення Fe, Cr, та Ni зі сталі AISI 321 у модельній оборотній воді / О. Е. Нарівський // Сб. матеріалів 13-ой междунар. промышленной конф. [«Материалы, методы, технологии», (Плавье, 18–22 февр. 2013 г.). – К.: Укр. информ. центр, 2013. – 163 с.

94. Нарівський О.Е. Кінетика корозійних процесів сталей AISI 321 та 12Х18Н10Т у нейтральних хлоридовмісних розчинах та швидкість їх корозії / О. Е. Нарівський, С. Б. Беліков // Нові матеріали та технології в металургії та машинобудуванні. – 2011. – № 1. – С. 36–43.

95. Нарівський О. Е. Закономірності та механізми корозійного розчинення сталі AISI 321 у модельних оборотних водах / О. Е. Нарівський // Вісник Східно-Українського університету ім. В. Даля. – 2013. – Т. 202, № 13. – С. 97–108.

96. Нарівський О. Е. Вплив хімічних елементів та структурної гетерогенності сталі AISI 321 на корозійне розчинення Cr, Ni та Fe у хлоридовмісних розчинах / О. Е. Нарівський // Науковий вісник Нац-

йонального лісотехнічного університету України. – 2014. – Т. 24. – № 2. – С. 164–172.

97. Нарівський О. Е. Закономірності та механізми корозійного розчинення сталі AISI 321 в слабокислому хлоридовмісному розчині / О. Е. Нарівський // Вісник Приазовськ. держ. техн. ун-ту, Сер. техн. науки. – 2013. – Вип. 26. – С. 97–108.

98. Нарівський О. Е. Закономірності та механізми корозійного розчинення сталі AISI 321 в слабокислому хлоридовмісному розчині / О. Е. Нарівський // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2014. – Спец. вип. – № 10. – С. 23–28.

99. Нарівський О. Е. Закономірності та механізми корозійного розчинення сталі AISI 304 під осадам у модельних оборотних водах / О. Е. Нарівський, С. Б. Беліков // Нові матеріали та технології в металургії та машинобудуванні. – 2013. – № 1. – С. 27–31.

100. Наривский А. Э. Коррозионные процессы и скорость роста питтингов сталей AISI 304 и 08X18H10 в модельных оборотных водах / А. Э. Наривский, Н. А. Солидор // Вісник Приазовськ. держ. техн. ун-ту, Сер. техн. науки. – 2011. – (23), № 2. – С. 87–97.

101. Наривский А. Э. Кинетика коррозионных процессов сталей AISI 304 и 08X18H10 в слабокислых хлоридосодержащих растворах и скорость их коррозии / А. Э. Наривский // 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.

102. Наривский А. Э. Кинетика коррозионного разрушения стали AISI 304 и 08X18H10 в нейтральных хлоридсодержащих растворах / А. Э. Наривский // 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.

103. Нарівський О. Е. Кінетика корозійних процесів та швидкість пітінгування сплаву 06ХН28МДТ у слабокислих хлоридовмісних розчинах / О. Е. Нарівський // Наукові нотатки. Міжвуз. збір. – 2011. – № 31. – С. 214–220.

104. Нарівський О. Е. Закономірності корозійного розчинення та швидкість пітінгування сплаву 06ХН28МДТ у нейтральних хлоридовмісних розчинах / О. Е. Нарівський // Наукові нотатки. Міжвуз. збір. – 2011. – № 32. – С. 255–261.

105. Нарівський О. Е. Вплив хімічного складу і структурної гетерогенності на корозійні втрати Cr, Ni та Fe зі сплаву 06ХН28МДТ у модельній оборотній воді / О. Е. Нарівський // Наукові нотатки. міжвуз. збір. – 2013. – № 41. – С. 177–183.

106. Наривский А. Э. Влияние химического состава и составляющих структуры сплава 06ХН28МДТ на его коррозионные потери в нейтральных хлоридсодержащих растворах / А. Э. Наривский, Г. Ш. Яр-Мухамедова // Комплексное использование минерального сырья. – 2013. – № 1. – С. 82–98.

107. Наривский А. Э. Закономерности и механизмы коррозионного растворения Cr, Ni и Fe из сплава 06ХН28МДТ в хлоридсодержащих растворах / А. Э. Наривский, Г. Ш. Яр-Мухамедова // Комплексное использование минерального сырья. – 2013. – (286), № 3. – С. 60–69.

108. Нарівський О. Е. Корозійна поведінка сплаву 06ХН28МДТ у модельній оборотній воді під осадам / О. Е. Нарівський // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. – 2014. – Т. 24. – № 1. – С. 162–171.

109. Нарівський О. Е. Закономірності та механізми корозійного розчинення сплаву 06ХН28МДТ у слабокислих низькомінералізованих хлоридовмісних розчинах / О. Е. Нарівський // Сб. матеріалів 12-й междунар. промислової конф. [«Эффективность реализации научного и промышленного потенциала в современных условиях»], (Плавье, 10–14 февр. 2011г.). – К.: Укр. інформ. центр, – 2011. – С. 3–5.

110. Нарівський О. Е. Корозійна поведінка сплаву 06ХН28МДТ у модельній оборотній воді під осадам / О. Е. Нарівський // Тези доп. 11-й Міжнародного симпозіуму українських інженерів-механіків у Львові (15–17 травня 2013р.), – Львів: КІНПАТРІ ЛТЛ, – 2013. – 196 с.

111. Производство растворимости сульфида марганца в металле как параметр коррозионной стойкости хромоникелевой нержавеющей

ющей стали / Л. И. Фрейман, И. И. Реформатская, С. Д. Боголюбов, А. Е. Волков // Защита металлов. – 1980. – Т. 16, № 6. – С. 714–717.

112. Колотыркин Я. М. Успехи и задачи развития теории коррозии / Я. М. Колотыркин // Защита металлов. – 1980. – Т. 16, № 6. – С. 600–673.

113. Zhu Yinqyang. Scanning electrochemical microscopic observation of a precursor state to pitting corrosion of stainless steels / Yinqyang Zhu, E. David Williams // J. Electrochem. Soc. – 1997. – Vol. 144, № 3. – P. 43–45.

114. Коррозионно–электрохимическое поведение стали 03X18H11 различной чистоты по примесям серы и марганца в кислых средах / И. И. Реформатская, Л. И. Фрейман, Я. М. Колотыркин и др. // Защита металлов. – 1986. – Т. 22, № 1. – С. 3–9.

115. Влияние включений сульфида марганца на пассивацию сплавов Fe-Cr в серной кислоте / Л. И. Фрейман, Т. П. Маркова, Е. А. Пикус, А. Е. Волков // Защита металлов. – 1989. – Т. 25, № 1. – С. 22–27.

116. Устойчивость к питтинговой коррозии низкоуглеродистых хромоникелевых аустенитных сталей обычной и повышенной чистоты по включениям сульфида марганца / И. И. Реформатская, Л. И. Фрейман, Ю. П. Коннов и др. // Защита металлов. – 1984. – Т. 20, № 4. – С. 552–561.

117. О модификации включений сульфида марганца титаном для улучшения пассивационных характеристик хромистой нержавеющей стали / Л. И. Фрейман, А. Е. Волков, Т. П. Маркова, Е. А. Пикус // Защита металлов. – 1993. – Т. 29, № 1. – С. 64–71.

118. Критическое произведение концентраций серы и марганца в низкоуглеродистой ферритной стали с 17% Cr / Т. П. Маркова, Л. И. Фрейман, А. Е. Волков, Е. А. Пикус, Н. М. Пахомова // Защита металлов. – 1988. – Т. 24, № 5. – С. 832–835.

119. Влияние никеля и включений MnS в металле на питтинговую коррозию низкоуглеродистых нержавеющей сталей / Л. И. Фрейман, Нгуен Тхе Донг, А. Е. Волков, Ю. П. Коннов // Защита металлов. – 1986. – Т. 22, № 5. – С. 716–720.

120. Повышение коррозионной стойкости стали при модификации состава неметаллических включений / А. Е. Волков, В. А. Петровский, Л. И. Фрейман, С. Е. Волков // Сталь. – 1989. – № 9. – С. 42–45.

121. Колотыркин Я. М. Электрохимические аспекты коррозии металлов / Я. М. Колотыркин // Защита металлов. – 1975. – Т. 11, № 6. – С. 675–686.

122. О механизме повышения питтингостойкости нержавеющей стали добавкой в них молибдена / Я. М. Колотыркин, Л. И. Фрейман, И. И. Реформатская, Е. А. Панышин // Защита металлов. – 1994. – Т. 30, № 5. – С. 453–462.

123. Колотыркин Я. М. Коррозия и защита от коррозии (Итоги науки и техники.) / Я. М. Колотыркин, Л. И. Фрейман – М. : ВИНТИ, 1978. – Т. 6. – 87 с.

124. Schmuki P. The composition of the boundary region of MnS inclusions in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion / P. Schmuki, H. Hildebrand, A. Friedrich, S. Virtanen // Corrosion Science. – 2005. – № 47. – P. 1239–1250.

125. Webb E. G. Pit initiation at single sulfide inclusions in stainless steel I. Electrochemical microcell measurements / E. G. Webb, R. C. Alkire // J. Electrochem. Soc. – 2002. – № 149. – P. 272–279.

126. Webb E. G. Pit initiation at single sulfide inclusions in stainless steel II. Detection of local pH, sulfide and thiosulfate / E. G. Webb, R. C. Alkire // J. Electrochem. Soc. – 2002. – № 149. – P. 280–285.

127. Webb E. G. Pit initiation at single sulfide inclusions in stainless steel / E.G. Webb, R.C. Alkire // J. Electrochem. Soc. – 2002. – № 149. – P. 286–295.

128. Why stainless steel corrodes / M. P. Ryan, D. E. Williams, R. J. Chater, B. M. Hutton and D. S. Mc Phail // Nature. – 2002. – № 415. – P. 770–774.

129. Williams D. E. Explanation for initiation of pitting corrosion of stainless steels at sulfide inclusions / D. E. Williams, Y. Y. Zhu // J. Electrochem. Soc. – 2000. – № 147. – P. 1763–1766.

130. Ke R. Initiation of corrosion pits at inclusions on 304 stainless steel / R. Ke, R. Alkire // J. Electrochem. Soc. – 1995. – № 142. – P. 4056–4062.

131. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions / A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy and etc. // Corrosion Science. – 2008. – № 50. – P. 1796–1806.

132. Williams D. E. Elucidation of a trigger mechanism for pitting corrosion of stainless steels using submicron resolution scanning electrochemical and photoelectrochemical microscopy / D. E. Williams,

T. F. Mohiuddin, Y. Y. Zhu // J. Electrochem. Soc. – 1998. – N^o 145. – P. 2664–2672.

133. Park J.O. Effects of temperature and chloride concentration on pit initiation and early pit growth of stainless steel / J. O. Park, S. Matsch, H. Bohni // J. Electrochem. Soc. – 2002. – N^o 149. – P. 34–39.

134. 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 / H. Krawiec, V. Vignal, O. Heintz, R. Oltra // Electrochim. Acta. – 2006. – N^o 51. – P. 3235–3243.

135. Suter T. Pit initiation on stainless steels in 1M NaCl with and without mechanical stress / T. Suter, E. G. Webb, H. Bohni, R. C. Alkire // J. Electrochem. Soc. – 2001. – N^o 148. – P. 174–185.

136. Lang G. On the reduction of ClO_4^- ions in the course of metal dissolution in HClO_4 solutions / G. Lang, M. Ujvari, G. Horanyi // Corrosion Science. – 2003. – N^o 45. – P. 1–5.

137. Eklund G.S. Initiation of pitting at sulfide inclusions in stainless steel / G.S. Eklund // J. Electrochem. Soc. – 1974. – N^o 121. – P. 467–473.

138. Hastuty Sri. Pitting corrosion of typ 430 stainless under chloride solution droplet / Sri Hastuty, Atsushi Nichikata, Tooru Tsuru // Corrosion Science. – 2010. – N^o 52. – P. 2035–2043.

139. Stratmann M. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers-I. Verification of the experimental technique / M. Stratmann, H. Streckel // Corrosion Science. – 1990. – N^o 30. – P. 681–696.

140. Stratmann M. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers-II. Experimental results / M. Stratmann, H. Streckel // Corrosion Science. – 1990. – N^o 30. – P. 697–714.

141. 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 / M. Stratmann, H. Streckel, K.T. Kim, S. Crockett // Corrosion Science. – 1990. – N^o 30. – P. 715–731.

142. Stratmann M. The influence of copper upon the atmospheric corrosion of iron / M. Stratmann, K. Bohnenkamp, T. Ramchandran // Corrosion Science. – 1987. – N^o 27. – P. 905–926.

143. Vera Cruz R.P. Pitting corrosion mechanism of stainless steels under wet-dry exposure in chloride-containing environments / R.P. Vera Cruz, A. Nishikata, T. Tsuru // Corrosion Science. – 1998. – № 40. – P. 125–139.

144. Ehrnsten U. M. Studying localized corrosion in stainless steels with surface – sensitive methods / U. M. Ehrnsten, J. Likonen, L. I. Carpen, O. A. Varjonen // Materials Characterization. – 1996. – Vol. 36, № 4–5. – P. 279–289.

145. Реформатская И. И. Влияние химического и фазового состава железа на его питтингостойкость и пассивируемость / И. И. Реформатская, А. Н. Сульженко // Защита металлов. – 1998. – Т. 34, № 5. – С. 503–506.

146. Sato N. The stability of localized corrosion / N. Sato // Corrosion Science. – 1995. – Vol. 37, № 12. – P. 1947–1967.

147. О температурной зависимости потенциала питтингообразования для некоторых нержавеющей сталей / Я. М. Колотыркин, Л. И. Фрейман, С. А. Глазкова, Г. С. Раскин // Защита металлов. – 1974. – Т. 10, № 5. – С. 508–514.

148. Чигал В. Выяснение роли сульфидов в иницировании питтинговой коррозии сталей типа X18H9T / В. Чигал, И. Кашова, Ю. Кубелка // Защита металлов. – 1972. – Т. 8, № 1. – С. 19–24.

149. Wranglen G. / Pitting and sulphide inclusions in steel / G. Wranglen // Corrosion. – 1974. – Vol, 14, №4. – P. 331–349.

150. Реформатская И. И. Образование сульфидных включений в структуре сталей и их роль в процессах локальной коррозии / И. И. Реформатская, Л. И. Фрейман // Защита металлов. – 2001. – Т. 37, № 5. – С. 511–516.

151. Справочник химика. – М.; Л.: Химия, 1966. – Т. 2. – 1167 с.

152. Some duplex applications. Test results and practical experience / J. Charles, M. Verneau, J.-P. Audouard, S. Demars // Stainless Steel World 99 Conf. on Corrosion-Resistant Alloys (16–18 Nov. 1999, Nauge, Netherlands), 1999. – P. 473–485.

153. Мелехов Р. К. Использование ферритно-аустенитных сталей для изготовления стальных изделий / Р. К. Мелехов, Г. М. Круцан, А. А. Табуренко и др. // Проблемы трибологии. – 2003. – № 3. – С. 3–10.

154. Нарівський О. Е. Вплив гетерогенності сталі AISI 321 на її пітінгування у хлоридовмісному середовищі / О. Е. Нарівський // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2007. – № 2. – С. 100–106.

155. Нарівський О. Е. Вплив неметалевих включень на електрохімічні показники сталі AISI 321 у хлоридовмісних середовищах / О. Е. Нарівський // 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.

156. Нарівський О. Е. Вплив структури нержавної сталі AISI 304 на її пітінготривкість у хлоридовмісному середовищі / О. Е. Нарівський // Сб. тезисов докл. по материалм II-ой Междунар. науч.-мет. конф. 11–14 сент. 2006 г. – Мариуполь: Приаз. гос. техн. ун-т, 2006. – 87 с.

157. Chatroraj I. The association of potentiokinetic reactivation and electrochemical pitting tests on a nitrogen bearing 19 Cr–17 Mn steel with its termal history / I. Chatroraj, A. K. Bhattamishra, S. Jana and etc. // Corrosion Science. – 1996. – Vol. 38, №6. – P. 957–969.

158. Garfias-Mesias L.F. The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25 Cr duplex stainless in chloride solutions / L. F. Garfias-Mesias, J. M. Sykes, C. D. Tuck // Corrosion Science – 1996. – Vol. 38, № 8. – P. 1319–1330.

159. High nitrogen steels. Effect of elemental partitioning on pitting resistance of high nitrogen duplex stainless steels / H. Vannevik, J. O. Nilsson, J. Frodigh, P. Kangas // ISIJ Int. – 1996. – Vol. 36, № 7. – P. 807–812.

160. Weber L. Partitioning of chromium and molybdenum in super duplex stainless steels with respect to nitrogen and nickel content / L. Weber, P. J. Uggowitzer // Mater. Sci. Engng. – 1998. – № 242. – P. 222–229.

161. Tsuge H. Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion / H. Tsuge, Y. Tarutani, T. Kodo // Corrosion. – 1988. – Vol. 44, № 5. – P. 305–314.

162. Kolchin G. G. Investigation of the localized corrosion associated with phase / G. G. Kolchin, B. S. Ermakov, R. I. Grechin, Y. V. Gladnev // Steel USSR. – 1987. – № 17. – P. 235–236.

163. Norström L. A. Investigation of the localized corrosion associated with phase transformation of tube-to-tube sheet welds of hyper duplex stainless steel in acidified chloride environments / L. A. Norström, S. Pettersson, S. Nordin, Z. Werkstofftech // Corrosion. – 1981. – № 12. – P. 229–234.

164. Charles J. Composition and properties of duplex stainless steels / J. Charles // *Welding in the World* – 1995. – № 36 – P. 89–97.
165. Vorster S. W. The pitting corrosion of stainless steels containing sigma phase / S.W. Vorster// *Eurocorr 96: Pap. present. Sess. 8. Nice.* – 1996. – 181 p.
166. Glowina J. Effect of modification and segregation on the delta-ferrite morphology and corrosion resistance of cast duplex steel / J. Glowina, J. Banas // *Metallurgy and Foundry Engineering* – 1997. – Vol. 23, № 2 – P. 261–268.
167. Pistorius P.C. Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate / P.C. Pistorius, G. T. Burstein // *Corrosion Science.* – 1992. – № 33. – P. 1885–1897.
168. Pistorius P. C. Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel / P. C. Pistorius, G. T. Burstein // *Corrosion Science.* – 1994. – № 36. – P. 525–538.
169. Nilsson J.-O. Super duplex stainless steels / J.-O. Nilsson // *Mater. Science Technol.* – 1992. – Vol. 8, № 8. – P. 685–700.
170. Bastos N. Effect of microstructure on corrosion behaviour of superduplex stainless steel at critical environment conditions / N. Bastos, S. M. Tavares, Francis Dalard, R. P. Nogueira // *Scripta Mater.* – 2007. – № 57. – P. 913–916.
171. Brigham R. J. Temperature as pitting criterion / R. J. Brigham, E. W. Tozer // *Corrosion.* – 1973. – № 29. – P. 33–36.
172. Salinas-Bravo J. M. An alternative method to determine critical pitting temperature of stainless steels in ferric chloride solution / J. M. Salinas-Bravo, R. C. Newman // *Corrosion Science.* – 1994. – № 36. – P. 67–77.
173. Tsujikaw S. Repassivation method to determine critical conditions in terms of electrode potential, temperature and NaCl concentration to predict crevice corrosion resistance of stainless steels / S. Tsujikaw, S. Okayama // *Corrosion Science.* – 1990. – № 31. – P. 441–446.
174. Burstein G. T. Cyclic thermometry / G. T. Burstein, J. J. Moloney // *Electrochem. Commun.* – 2004. – № 6. – P. 1037–1041.
175. Wang J. H. Effects of Cl^- concentration and temperature on pitting of AISI 304 stainless steel / J. H. Wang, C. C. Su, Z. Szklarska-Smialowska // *Corrosion.* – 1988. – № 44. – P. 732–737.

176. Manning P. E. The effect of temperature (25 °C–289 °C) on pit initiation in single phase and duplex 304L stainless steels in 100 ppm Cl⁻ solution / P. E. Manning, D. J. Duquette // *Corrosion Science*. – 1980. – N° 20. – P. 597–609.
177. Szklarska-Smialowska Z. Mechanism of pit nucleation by electrical breakdown of the passive film / Z. Szklarska-Smialowska // *Corrosion Science*. – 2002. – N° 44. – P. 1143–1149.
178. Li W.S. Uniformity of passive films formed on ferrite and martensite by different inorganic inhibitors / W. S. Li, J. L. Luo // *Corrosion Science*. – 2002. – N° 44. – P. 1695–1712.
179. Martínez L. Ar-implantation on AISI 304 stainless steel against pit initiation processes / L. Martínez, B. Malki, G. Berthomé, B. Baroux, F. Pérez // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – Vol. 20, N° 1. – P. 1671–1678.
180. Alonso C. Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements / C. Alonso, M. Castellote, C. Andrade // *Electrochim. Acta*. – 2002. – N° 47. – P. 3469–3481.
181. Wranglen G. An introduction to corrosion and protection of metals / G. Wranglen // Chapman and Hall. – 1985. – P. 62–65.
182. Observation by atomic force microscope of corrosion product during pitting corrosion on SUS 304 stainless steel / Q. Zhang, R. Wang, M. Kato, K. Nakasa // *Scripta Materialia*. – 2005. – Vol. 52, N° 3. – P. 227–230.
183. Preparation of high nitrogen containing stainless steels by mechanical alloying method and their localized corrosion behaviour / T. Fukutsuka, F. Anzai, M. Kaneda and etc. // *J.Soc. Mat. Sci., Japan*. – 2004. – N° 53. – 1175 p.
184. Alkire R. C. The effect of focused ultrasound on the electrochemical passivity of iron in sulfuric acid / R. C. Alkire, S. Perusich // *Corrosion Science*. – 1983. – N° 23. – P. 1121–1132.
185. Nakayama T. Effect of ultrasonic waves on the pitting potentials of 18-8 stainless steel in sodium chloride solution / T. Nakayama, K. Sasa // *Corrosion*. – 1976. – N° 32. – P. 283–285.
186. Cavitation corrosion behaviour of cast nickel–aluminum bronze in seawater / A. Al-Hashem, P. G. Caceres, W. T. Riad, H. M. Shalaby // *Corrosion*. – 1995. – N° 51. – P. 331–342.
187. Doche M.-L. Electrochemical behaviour of zinc in 20 kHz sonicated NaOH electrolytes / M.-L. Doche, J.-Y. Hihn, F. Touyeras,

J. P. Lorimer, T. J. Mason, M. Plattes // Ultrason. Sonochem. – 2001. – № 8. – P. 291–298.

188. Doche M.-L. Influence of ultrasound power and frequency upon corrosion kinetics of zinc in saline media / M.-L. Doche, J.-Y. Hihn, A. Mandroyan, R. Viennet, F. Touyeras // Ultrason. Sonochem. – 2003. – №10. – P. 357–362.

189. Whillock G. O. H. Preliminary investigation of the ultrasonically enhanced corrosion of stainless steel in the nitric/chloride system / G. O. H. Whillock, B. F. Harvey // Ultrason. Sonochem. – 1996. – № 3. – P. 111–118.

190. Whillock G.O.H. Ultrasonically enhanced corrosion of 304L stainless steel II: The effect of frequency, acoustic power and horn to specimen distance / G.O.H. Whillock, B. F. Harvey // Ultrason. Sonochem. – 1997. – № 4. – P. 33–38.

191. Kwok C. T. Synergistic effect of cavitation erosion and corrosion of various engineering alloys in 3.5% NaCl solution / C.T. Kwok, F. T. Cheng H. C. Man // Mater. Sci. Eng. – 2000. – № 290. – P. 145–154.

192. Rongguang Wang. Influence of ultrasound on pitting corrosion of SUS 304 stainless steel in chloride sodium aqueous solution / Wang Rogguang // Corrosion Science. – 2008. – № 50. – P. 325–328.

193. Szklarska-Smialowska Z. Review of literature on pitting corrosion published since 1960 / Z. Szklarska-Smialowska // Corrosion. – 1971. – № 27. – P. 223–233.

194. A pitting corrosion behaviour of superferritic stainless steel in waters containing chloride / G. Moretti, G. Quartarone, A. Tassan, A. Zingales // Werkstoffe und Korrosion – 1993. – Vol. 44, № 1. – P. 24–30.

195. Tsutsumi Y. Pitting corrosion mechanism of type 304 stainless steel under a droplet of chloride solutions / Y. Tsutsumi, A. Nishikata, T. Tsuru // Corrosion Science. – 2007. – № 49. – P. 1394–1407.

196. Leckie H. P. Environmental factors affecting the critical potential for pitting in 18-8 stainless steel / H. P. Leckie, H. H. Uhlig // J. Electrochem. Soc. – 1966. – № 113. – P. 1262–1267.

197. Abd El Meguid E. A. The effect of some sulphur compounds on the pitting corrosion of type 304 stainless steel / E. A. Abd El Meguid, N. A. Mahmoud, S. S. Abd El Rehim // Mater. Chem. Phys. – 2000. – № 63. – P. 67–74.

198. Abd El Meguid E. A. Critical pitting temperature for type 254 SMO stainless steel in chloride solutions / E. A. Abd El Meguid, A. A. Abd El Latif // Corrosion Science. – 2007. – № 49. – P. 263–275.
199. Newman R.C. 2001 W.R. Whitney award lecture: understanding the corrosion of stainless steel / R. C. Newman // Corrosion. – 2001. – № 57. – P. 1030–1041.
200. Pistorius P. C. Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate / P. C. Pistorius, G. T. Burstein // Corrosion Science. – 1992. – № 33. – P. 1885–1897.
201. Metastable pitting of stainless steel / G. S. Frankel, L. Stockert, F. Hunkeler, H. Boehni // Corrosion. – 1987. – № 43. – P. 429–436.
202. Pistorius P. C. Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel / P. C. Pistorius, G. T. Burstein // Corrosion Science. – 1994. – № 36. – P. 525–538.
203. Hashimoto M. A Stochastic analysis of potential fluctuations during passive film breakdown and repair on iron / M. Hashimoto, S. Miyajima, T. Murata // Corrosion Science. – 1992. – № 33. – P. 885–904.
204. Hashimoto M. An experimental study of potential fluctuation during passive film breakdown and repair on iron / M. Hashimoto, S. Miyajima, T. Murata // Corrosion Science. – 1992. – № 33. – P. 905–915.
205. Hashimoto M. A spectrum analysis of potential fluctuation during passive film breakdown and repair on iron / M. Hashimoto, S. Miyajima, T. Murata // Corrosion Science. – 1992. – № 33. – P. 917–925.
206. Annergren I. Localized electrochemical impedance spectroscopy for studying pitting corrosion on stainless steels / I. Annergren, D. Thierry, F. Zou // J. Electrochem. Soc. – 1997 – Vol. 144, № 4. – P. 1208–1215.
207. Zuo Y. The effect of potential on metastable pitting of amorphous Ni alloy / Y Zuo, S. Fu // Corrosion Science. – 1997. – Vol. 39, № 3. – P. 465–471.
208. Electrochemical impedance of pits. Influence of the pit morphology / F. Wenger., S. Cheriet, B. Talhi, J. Galland // Corrosion Science. – 1997. – Vol. 39, № 7. – P. 1239–1252.
209. Burstein G. T. The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel / G. T. Burstein, P. C. Pistorius, S. P. Mattin // Corrosion Science. – 1993. – № 35. – P. 57–62.

210. Comper C. Aging of type 316 L stainless steel in seawater – relationship between open – circuit potential exposure time and pitting potential / C. Comper, P. Jaffre, D. Festy // Corrosion (USA). – 1996. – Vol. 52, № 7. – P. 496–501.

211. Laycock N.J. Metastable pitting and the critical pitting temperature / N.J. Laycock, M.H. Moayed, R.C. Newman // J. Electrochem. Soc. – 1998. – № 148. – P. 2622–2628.

212. Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of metals / Z. Szklarska-Smialowska // TX:NACE, Houston. – 1986. – P. 39–69.

213. Uhlig H. H. Adsorbed and reaction–product films on metals / H. H. Uhlig // J. Electrochem. Soc. – 1950. – № 97. – P. 215–220.

214. Bohni H. Environmental factors affecting the critical pitting of aluminum / H. Bohni, H.H. Uhlig // J. Electrochem. Soc. – 1969. – № 116. – P. 906–910.

215. Leckie H.P. Environmental factors affecting the critical potential for pitting in 18 – 8 stainless steel / H.P. Leckie, H.H. Uhlig // J. Electrochem. Soc. – 1966. – № 113. – P. 1262–1267.

216. Kolotyrkin Ya.M. Effect of anions on the dissolution kinetics of metals / Ya.M. Kolotyrkin // J. Electrochem. Soc. – 1961. – № 108. – P. 209–216.

217. Hoar T. P. Breakdown of passivity of stainless steel by halide ions / T. P. Hoar, W. R. Jacob // Nature. – 1967. – № 216. – P. 1299–1301.

218. Matsuda S. Effect of pH, sulfates and chlorides on behaviour of sodium chromate and nitrite as passivators for steel / S. Matsuda, H.H. Uhlig // J. Electrochem. Soc. – 1964. – Vol. 111, № 2. – P. 156–161.

219. Refaey S.A.M. Corrosion and inhibition of stainless steel pitting corrosion in alkaline medium and the effect of chloride ions / S.A.M. Refaey, F. Taha, Abd El-Malar // Applied Surface Science. – 2005. – № 242. – P. 114–120.

220. Park J.J. Effect of bicarbonate ion additives on pitting corrosion of type 316L stainless steel in aqueous 0,5 M sodium chloride solution / J.J. Park, S.I. Pyun, W.J. Lee, H.P. Kim // Corrosion. – 1999. – Vol. 55, № 4. – P. 380–387.

221. Ernst P. Pit growth studies in stainless steel foils. II. Effect of temperature, chloride concentration and sulphate addition / P. Ernst, R. C. Newman // Corrosion Science. – 2002. – № 44. – P. 943–954.

222. Moayed M. H. Deterioration in critical pitting temperature of 904L stainless steel by addition of sulphate ions / M. H. Moayed, R. C. Newman // *Corrosion Science*. – 2006. – № 48. – P. 3513–3530.
223. Определение критического размера питтинга на нержавеющей стали / Л. И. Фрейман, А. Р. Басман, Е. А. Пикус, Л. Е. Гуджабидзе // *Защита металлов*. – 1988. – Т. 24, № 4. – С. 614–617.
224. Turnbull A. Pit to crack transition in stress corrosion cracking of a steam turbine disc steel / A. Turnbull, S. Zhou // *Corrosion Science*. – 2004. – № 46. – P. 1239–1264.
225. Hiroyuki M. SKFM observation of SCC on SUS304 stainless steel / M. Hiroyuki // *Corrosion Science*. – 2007. – № 49. – P. 120–129.
226. Haruna T. Initiation and propagation of stress corrosion cracks for type 304 stainless steel in chloride solution containing thiosulfate / T. Haruna, T. Shibata, R. Toyota // *Corrosion Science*. – 1997. – Vol. 39, № 10. – P. 1935–1947.
227. Acuna N. Analysis of the stress intensity factor around corrosion pits developed on structures subjected to mixed loading / N. Acuna, J. Gonzalez-Sanchez, G. Kú-Basulto, L. Dominguez // *Scrip. Mater.* – 2006. – № 55. – P. 363–366.
228. Liu X. L. Fracture analysis on the 4th compressor disc of some engine / X.L. Liu, W.F. Zhang, T. Jiang, C.H. Tao // *Eng. Fail. Anal.* – 2007. – Vol. 14, № 8. – P. 1427–1434.
229. Fajdiga G. Pitting formation due to surface and subsurface initiated fatigue crack growth in contacting mechanical elements / G. Fajdiga, S. Glodez, J. Kramar // *Wear*. – 2007. – Vol. 262, № 9. – P. 1217–1224.
230. Peguet L. Influence of cold working on the pitting corrosion resistance of stainless steels / L. Peguet, B. Malki, B. Baroux // *Corrosion Science*. – 2007. – № 49. – P. 1933–1948.
231. Guochend Lu. Effect of strain and chloride concentration on pitting susceptibility for type 304 austenitic stainless steel / Lu Guocheng, Cheng Haidong, Xu Chunchun, He Zonghu // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2008. – Vol. 16, № 2. – P. 314–319.
232. Effects of state and strain rate on deformation induced transformation in 304 stainless steel / S. S. Hecker, M. G. Stout, K. P. Staudhammer, J. L. Smith // *Metallurgical Transactions*. – 1982. – № 13A. – P. 619–626.

233. Rudnik S. Discontinuities in hot-rolled steel caused by non-metallic inclusions / S. Rudnik // Journal of the Iron and Steel Institute. – 1966. – № 204. – P. 374–376.
234. Rozvsky E. Corrosion and degradation of implant materials / E. Rozvsky, W.C. Hahn Jr., B. Avitzur // Metallurgical Transactions. – 1973. – № 4. – P. 927–930.
235. Vignal V. Local analysis of the mechanical behaviour of inclusions-containing stainless steels under straining conditions / V. Vignal, R. Oltra, C. Josse // Scripta Materialia. – 2003. – № 49. – P. 779–784.
236. Kamachi Mudali U. On the pitting corrosion resistance of nitrogen alloyed cold worked austenitic stainless steels / U. Kamachi Mudali, P. Shankar, S. Ningshen, R. K. Dayal, H.S. Khatak, Baldev Raj // Corrosion Science. – 2002. – № 44. – P. 2183–2198.
237. Гутман Э. М. Влияние деформации стали 12Х18Н10Т на процесс питтингообразования / Э. М. Гутман, Е. В. Будинова, Б. Ю. Лунин // Заводская лаборатория. – 1974. – № 32. – С. 731–733.
238. Герасимов В. В. Прогнозирование коррозии металлов / В. В. Герасимов. – М.: Металлургия, 1989. – 151 с.
239. Хома М. С. Вплив поверхневого пластичного деформування на електрохімічні характеристики і опір корозійно-втомному руйнуванню нержавіючих сталей / М. С. Хома // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 1994. – № 1. – С. 125–127.
240. Zhang Z. X. Effects of light pre-deformation on pitting corrosion resistance of copper-bearing ferrite antibacterial stainless steel / Z. X. Zhang, G. Zin, Z. Xu // Journal of Materials processing technology. – 2008. – № 205. – P. 419–479.
241. Беліков С.Б. Технологія виробництва сепаратора для відокремлення рециркулювального воденьвмісного газу від продукту гідроочистки / С. Б. Беліков, О. Е. Нарівський, О. Г. Олександров // Нові матеріали та технології в металургії та машинобудуванні. – 2009. – № 2. – С. 60–64.
242. Freedman O. A. Statistical Models: Theory and Practice / D. A. Freedman. – Cambridge: Cambridge University Press, 2005. – 458 p.
243. Haykin S.O. Neural Networks and learning Machines / S.O. Haykin. – London: Pearson, 2008. – 936 p.
244. Nocedal J. Numerical Optimization / J. Noceda, S. Wright. – New York: Springer – Verlag, 2006. – 664p.

245. Me Magon C.J. (jr) Mechanisms of intergranular fracture in alloy steels // Mater. Charact. – 1991. – 26, № 4, – P. 269 – 287.

246. Волков А. Е. Неметаллические включения в сталях / Волков А. Е., Петровский В. А., Борисов В. Т. – М.: Metallurgy, 1983. – 11 с.

247. Определение растворимости сульфида марганца в нержавеющей стали x18H11 / Л. А. Шварцман, Е. Ф. Петрова, С. Д. Добролюбовский и др. // Заподская лаборатория. – 1979. – 45. – С. 535–536.

248. Корній С. А. Моделювання початкової стадії корозії із застосуванням квантово-хімічного підходу: автореф. дис. канд. техн. наук. – Львів, 2003. – 20 с.

249. Справочник. Фрактография и атлас фрактограмм / пер. С англ. Е. А. Шура под ред. М. Лю Бернштейна. – М. : Metallurgy, 1982. – 448 с.

250. Электронная микроскопия в металловедении: Справ. Изд. / А. В. Смирнова, Г. А. Кокорин, С. М. Полонская и др. – М.: Metallurgy, 1982. – 192 с.

251. Справочник по практическому металловедению / В. П. Пилюшенко, Б. Б. Винокур, С. К. Кондратюк и др. – К.: Техника, 1984. – 135 с.

252. Влияние неметаллических включений на оклюзии 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.

253. Арчаков Ю. И. Водородоустойчивость стали / Арчаков Ю. И. – М. : Metallurgy, 1978. – 152 с.

254. Канайкин В. А. Диагностика коррозионных поврежденных магистральных газопроводов / Канайкин В. А. – М.: Гос. техн. ун-т им. Баумана, 2000. – 104 с.

255. Витвицький В. І. Тривкість сплавів на основі заліза, нікелю та титану у водні / Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2004. – № 6. – С. 7–18.

256. Юхневич Р. Техника борьбы с коррозией / Р. Юхневич, В. Богданович, Е. Валашковский, А. Видуховский: пер. с польск. А. М. Сухотина. – Л. : Химия, 1980. – 224 с.

257. Charbonnier J.C. Etude de l'effet d'une augmentation de la teneur en phosphore sur la resistance a la corrosion d'acier inoxydables austenitiques de type 18-10 / J.C. Charbonnier, B. Thomas // Memoirs et Etudes Scientifiques Revue de Metallurgie – Decembre. – 1982. – P. 681–685.

258. Narivs'kyi O.E. Influence of the heterogeneity of AISI 321 steel on its pitting in chloride - containing media / O. E. Narivs'kyi // Materials Science. – 2007. – 2, № 43. – P. 256–264.

259. Нарівський О. Е. Алгоритми та програма розрахунків швидкості підростання пітінгів на сталі AISI 321 у модельній оборотній воді / О. Е. Нарівський // Университетская наука – 2013: в 3 т.: тез докл. Междунар. научно-техн. конф. (Мариуполь, 14–16 апреля 2013 г.) ПГТУ – Мариуполь, 2013. – т. 2. – С. 279–280.

260. Данко П. Е. Высшая математика в упражнениях и задачах / Данко П. Е., Попов А.Г., Кожевникова Т. Я. – М. : Высш. школа, 1986. – 415 с.

261. Реформатская И. И. Образование сульфидных включений в структуре сталей и их роль в процессах локально корозии// И. И. Реформатская, И. И. Фрейман // Защита металлов. – 2001. – 37, 5 – С. 511–516.

262. ГОСТ 1778–70. Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений. Изд-во стандартов, 1970. – 24 с.

263. Niffenegger M. Life-time prediction of austenitic stainless steel by applying magnetic NDT – methods / M. Niffenegger, H.J. Leber, D. Kalkhof // Cont. Proc. 18-th Int Conf. Struct. Mech. React. Technol. China, – 2005. – P. 898–913.

264. Максимкин О. П. Параметры образования мартенситной α -фазы при деформации нержавеющей сталей, облученных в реакторах АХ ВВР_p-К и БН-350 / О. П. Максимкин, Н. Н. Гусев, И. С. Осипов // Весник НЛЦ РК. – 2007. – № 3. – С. 12–17.

265. Niffenegger M. Material characterization of fatigue specimens made from meta-stable austenitic stainless steel / M. Niffenegger, M. Grosse, D. Kalkhof, H. J. Leber, A. Vincent, L. Pasco, M. Morin // PSI Report. – 2003. – № 3. – 17 p.

266. Taxares SA. Magnetic study of the reversion of martensite α in a 304 stainless steel / S. Tavares, D. Fruchart, S. Miraglia // J. alloys and compound. – 2000. – 307. – P. 311–317.

267. Снежной Г. В. Интегральный физический метод идентификации α - фазы в аустенитных хромоникелевых сталях / Г. В. Снежной, В. Г. Мищенко, В. Л. Снежной // Литье и металлургия. – 2009. – Т. 52, – № 3. – С. 241 – 244.

268. Мирошниченко Ф. Д. Магнитометрические весы с униполярной астатической системой и механико-магнитным зацеплением призмы / Ф. Д. Мирошниченко, В. Л. Снежной // Приборостроение. Межведомственный науч.-техн. сб. – К. : Техніка, 1966. – Вып. 2. – С. 127–131.

269. Энтин С. Д. Анализ фазовых превращений по магнитной восприимчивости / С. Д. Энтин, А. В. Бариленко // Тр. ЦНИИТМАШ. – 1964 – № 41. – С. 67–72.

270. Гуляев А. П. Влияние деформации при низких температурах на фазовые превращения и свойства аустенитной стал 1X18H9Г / А. П. Гуляев, И. В. Черненко // Металловедение и обработка металлов – 1957 – № 5 – С. 2–7.

271. Коперсак Н. И. Определение относительной намагниченности α -фазы в нержавеющей сталях / Коперсак Н. И. // Автоматическая сварка – 1959. – № 1. – С. 43–48.

272. Качанов В. А. Исследования склонности стали 12X18H10T к точечно-язвенной и щелевой коррозии в нейтральных средах применительно к разборным пластинчатым теплообменникам / В. А. Качанов, Д. Г. Никитин // Отчет о НИР. – Харьков: ПАО «УкрНИИХиммаш», – 1985. – 77 с.

273. Mudali Kamachi U. Relationship between pitting and intergranular corrosion of nitrogen-bearing austenitic stainless steels / U. Mudali Kamachi, R. K. Dayal, J. B. Gnanamoorthy, P. Rodriguez // ISI Int. – 1996. – Vol. 36, № 7. – P. 799–806.

274. Тодт Ф. Коррозия и защита металлов / Тодт Ф. – М: Химия, 1966. – 848 с.

275. Joud J. C. Étude des propriétés de surface d'un acier inoxydable à l'état liquid trempé. Influence du phosphore et du molybdène / J. C. Pichard, P. Poyet / Memoires et Etudes Scientifiques. Revue de Metallurgie. – Mai – 1982. – P. 235–242.

276. Колотыркин Я. М. Металл и коррозия / Колотыркин Я. М. – М. : Металлургия, 1985. – 88 с.

277. Наривский А. Э. Влияние структуры сплава 06ХН28МДТ на его коррозионное поведение в окислительных средах / А. Э. Наривский // Коррозия: материалы, защита. – 2011. – № 2. – С. 33–40.

278. Наривский А. Э. Влияние параметров оборотных вод, химического состава и структурой гетерогенности стали AISI 304 на ее

питингостойкость / А. Э. Наривский, С. А. Субботин, С. Б. Беликов и др. // Вестник КазНУ. – 2019. – № 1. – С. 240–250.

279. Narivskiy A. E. Influence alloying elements and steel AISI 321 structural heterogeneity on the selective dissolution of metals from pitting /

A. E. Narivskiy, G. Sh. Yar-Mukhamedova // KazNU Buletin. Physics series. – 2016. – Issue № 1. – P. 86–97.

280. Беликов С. Б. Кінетика корозійних процесів сталей AISI 321 та 12х18Н10П у нейтральних хлоридовмісних середовищах/ С. Б. Беликов, О. Е. Нарівський // Нові матеріали та технології в металургії та машинобудуванні. – 2011. – № 1. – С. 36–44.

281. РТМ 26-01-68 Руководящий технический материал. Методы коррозионных испытаний металлических материалов. Основные требования: Оценка результатов. – М. : ВНИИхиммаш. – 1969. – 22 с.



Беліков Сергій Борисович народився в червні 1953 р. в місті Запоріжжя. У 1975 році з відзнакою закінчив Запорізький машинобудівний інститут, здобувши фах інженера механіка. З 1977 року та дотепер він працює у цьому вищому навчальному закладі. У 2001 році під його керівництвом університет набуває статус національного, а Сергій Борисович очолює спеціалізовану вчену раду ЗНТУ із захисту кандидатських і докторських дисертацій та раду ректорів Запорізького вузівського центру, одночасно працюючи віце-президентом Запорізького союзу промисловців та підприємців «Потенціал».

Науковими здобутками ректора ЗНТУ, доктора технічних наук, професора, академіка Академії наук вищої школи України, Транспортної академії наук України, Нью-Йорської академії наук Белікова С. Б. є понад 300 публікацій у вітчизняних та закордонних фахових виданнях та дві монографії. Під його керівництвом підготовлено та захищено декілька кандидатських та докторських дисертацій.

Він є головним редактором науково-технічного журналу «Нові матеріали та технології в металургії та машинобудуванні», заслуженим діячем освіти України, лауреатом Державної премії України, відмінником освіти України та нагороджений державними орденами «За заслуги» II і III ступеня, міжнародною нагородою «Тисячоріччя» та «Інтелект нації». Під керівництвом Белікова С. Б. Запорізький національний технічний університет отримав назву Національний університет «Запорізька політехніка».

Наукові інтереси: фізичне матеріалознавство, хімічний опір матеріалів та захист від корозії, машинобудування в авіаційній галузі та енергетиці тощо.



Нарівський Олексій Едуардович народився в березні 1966 року, м. Павлоград. У 1990 р. з відзнакою закінчив Запорізький машинобудівний інститут за спеціальністю «Обладнання та технологія зварювального виробництва». З 1990 по 2010 рік працював на заводі «Павлоградхіммаш» на посадах майстра зі зварювання, начальника котельно-зварювального, паросилового цехів, директором з якості.

У 2009 р. захистив кандидатську, а згодом у 2015 році докторську дисертації зі спеціальності «Хімічний опір матеріалів та захист від корозії». З 2010 по 2016 рік працював на ПрАТ «Азовський машинобудівний завод» на посаді заступника генерального директора з наукових питань. З 2016 року до тепер працює в ТОВ «Укрспецмаш» технічним директором, а також за сумісництвом працює на посаді професора на кафедрі фізичного матеріалознавства та термообробки Запорізького національного університету «Запорізька політехніка». Автор понад 100 наукових статей у фахових виданнях України, Казахстану, Росії та США, одного довідника зі зварювання металів та монографії.

Розробив та впровадив у виробництво велику кількість технічних умов і інструкцій для виробництва ємнісного, теплообмінного і колонного обладнання для нафтопереробної, нафтохімічної, енергетичної та інших галузей промисловості.

Наукові інтереси: матеріалознавство, хімічний опір матеріалів та захист від корозії, розробка та впровадження у виробництво сучасних технологій зварювання, зокрема товстолистового прокату електродуговими способами без розробки крайок товщиною до 60 мм за один прохід та інших інноваційних технологій, які підвищують надійність та довговічність обладнання при експлуатації в корозійно-активних середовищах за високої температури та тиску.



Хома Мирослав Степанович

Член-кореспондент Національної академії наук (з 2018 р.), професор (з 2013 р.), доктор технічних наук 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; зав. відділом корозійного розтріскування металів. В 1988 р. захистив кандидатську а в 2003 р. докторську дисертацію за спеціальністю «Хімічний опір матеріалів та захист від корозії».

Наукова діяльність М. С. Хоми спрямована, в основному, на розвиток теоретичних засад фізико-хімічних процесів при корозії металів у сірководневих середовищах та електрохімічної взаємодії напружених металів з корозійно агресивними середовищами, а також на розроблення методів та засобів протикорозійного захисту металів. Автор і співавтор понад 250 наукових праць у вітчизняних і зарубіжних виданнях, у тому числі 2 монографії, 1 навчальний посібник, 1 довідниковий посібник та 23 патенти і авторських свідоцтв. Під його керівництвом підготовлено 5 кандидатів наук та 1 доктор наук.

Наукове видання

С. Б. Беліков, О. Е. Нарівський, М. С. Хома

ПІТІНГОВА КОРОЗІЯ ТЕПЛООБМІННИКІВ В ОБОРОТНИХ ВОДАХ ТА ЇЇ ПРОГНОЗУВАННЯ

Монографія

Текст публікується в авторській редакції

Видавець:

Мокшанов В. В.

Адреса редакції:

Україна, 69035, м. Запоріжжя, пр. Соборний, 158, оф. 257.

тел. (061) 220-88-63, 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 12.11.2019.

Формат 60x84/16. Папір офсетний № 1. Гарнітура Серіф.

Друк принтерний. Ум. друк. арк. 12,56. Обл.-вид. арк. 9,83.

Наклад 300 прим. Замовлення № 972/11-А.

Макет розроблений та віддрукований:

Фізична особа-підприємець В. В. Мокшанов

тел.: (061) 220-88-63

Дата та номер запису в Єдиному державному реєстрі підприємств
та організацій України 2 103 000 0000 081508 від 02.12.2014 р.