

ОСОБЛИВОСТІ СЕЛЕКТИВНОГО РОЗЧИНЕННЯ МЕТАЛІВ У МЕТАСТАБІЛЬНИХ І СТАБІЛЬНИХ ПІТИНГАХ СПЛАВУ 06ХН28МДТ У МОДЕЛЬНИХ ОБОРОТНИХ ВОДАХ

Досліджено характерні особливості селективного розчинення Cr, Ni та Fe із метастабільних і стабільних пітингів, які зароджуються, підростають або репасивуються на поверхні сплаву 06ХН28МДТ в модельних оборотних водах з рН4...8 та концентрацією хлоридів 180 і 600 мг/л. Встановлено, що рН хлоридовмісного середовища суттєво впливає на інтенсивність розчинення Cr, Ni та Fe із пітингів. Це зумовлено критичними потенціалами, які встановлюються на сплаві в хлоридовмісних середовищі та залежать від його хімічного складу і структури. За визначеними коефіцієнтами селективного розчинення Cr із пітингів встановлено, що в модельних оборотних водах з рН4 і концентрацією хлоридів 180 мг/л та з рН 5;7;8 і 600 мг/л усі плавки сплаву пітингують з утворенням стабільних, а з рН5...8 і 180 мг/л та з рН4; 6 і 600 мг/л – метастабільних пітингів.

Ключові слова: селективне розчинення металів, метастабільні пітинги, стабільні пітинги, модельні оборотні води.

Постановка проблеми

Сплав 06ХН28МДТ застосовують у виробництві пластинчастих та кожухотрубчастих теплообмінників, які використовують у технологічних процесах з сірчаною, хромовою та фосфорною кислотою. Він корозійногнривкий у розчинах цих кислот за будь-якої температури та концентрації [1]. Однак теплообмінники зі сплаву 06ХН28МДТ часто піддаються пітинговій корозії з боку оборотної води, у складі якої є хлорид-іони [2, 3]. Пітингова корозія теплообмінників виводить їх з експлуатації. При цьому вони майже не піддаються ремонту після пітингування на поверхні теплопередавальних елементів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Пітингогнривкість корозійногнривких сталей і сплавів у хлоридовмісних середовищах визначають за різницею потенціалів рапасивації та вільної корозії [4–6], корозійними втратами [3, 7–10] та критичною температурою пітингування [3, 11, 12]. При цьому критичною температурою пітингування є мінімальна температура утворення стабільних пітингів на поверхні сталі або сплаву в хлоридовмісному середовищі з певним вмістом хлоридів та рН.

Стабільні пітинги ідентифікують за геометричними ознаками [13], але це не завжди дає стабільні результати. У працях [14–15] запропоновано ідентифікувати стабільні пітинги, застосовуючи коефіцієнти селективного розчинення Cr із пітингів. Запропоновані в цих працях критерії ідентифікації стабільних і метастабільних пітингів дають стабільні результати, які не залежать від

геометричних розмірів пітингів.

Мета роботи. Встановити характерні особливості розчинення металів у пітингах на поверхні сплаву 06ХН28МДТ у модельних хлоридовмісних оборотних водах з метою ідентифікації метастабільних та стабільних пітингів.

Матеріали та методика досліджень

Досліджувані зразки виготовляли з п'яти промислових плавок сплаву 06ХН28МДТ. Їх розміри, хімічний склад та структуру сплаву визначали раніше в працях [3, 16]. Зразки зі сплаву витримували у модельних хлоридовмісних оборотних водах з рН4...8 та концентрацією хлоридів 180 і 600 мг/л за температури 70 °С упродовж 240 годин. Хлоридовмісні розчини з такими параметрами отримували, додаючи у водний розчин хлористого магнію $MgCl_2$, хлорну кислоту HCl та $NaOH$.

Вміст Fe, Cr, Ni у розчинах після витримки зразків визначили за методами [17–19]. Вважали, що Fe, Cr, Ni за таких умов розчинилися лише із метастабільних та стабільних пітингів, оскільки інтенсивність розчинення цих металів зі сплаву в активному стані у пітингах на декілька порядків вища, ніж з пасивної поверхні. Коефіцієнти селективного розчинення Cr і Ni з пітингів визначали за формулою:

$$Z_{(Cr, Ni)} = \frac{\Delta m_{(Cr, Ni)} \cdot m_{(Fe)}}{\Delta m_{(Fe)} \cdot m_{(Cr, Ni)}}, \quad (1)$$

де $Z_{(Cr, Ni)}$ – коефіцієнт селективного розчинення хро-

му або нікелю;

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

$m_{(Cr, Ni)}$ – вміст хрому або нікелю в сплаві, мас.%

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

$m_{(Fe)}$ – вміст заліза в сплаві, мас.%

Метастабільні або стабільні пітинги на поверхні сплаву 06ХН28МДТ після випробування зразків у модельних хлоридовмісних розчинах ідентифікували за критеріями, вказаними в праці [14]. Зокрема, якщо коефіцієнт селективного розчинення хрому із пітингів менший за одиницю, то вони стабільні, а якщо навпаки – метастабільні. До того ж, якщо коефіцієнти селективного розчинення нікелю і пітингів менші за одиницю, та вони підрастають пришвидшено, а якщо ні, то повільно.

Результати досліджень та їх обговорення

За результатами корозійних випробувань сплаву у модельних оборотних водах з рН 4...8 і концентрацією хлоридів 180 мг/л встановлено, що його ΔFe із пітингів знижуються зі збільшенням рН хлоридовмісних середовищ від 4 до 6 (рис. 1а).

До того ж найінтенсивніше – зі збільшенням рН від 5 до 6. У подальшому зі збільшенням рН від 7 до 8 інтенсивно зростають. Найвірогідніше, це зумовлено тим, що рН хлоридовмісного середовища суттєво впливає на кількість пітингів на поверхні корозійнотривких сталей і сплавів [20–26] і, безумовно, на процес переходу метастабільних пітингів у стабільні.

Слід зазначити, що найбільші коливання між максимальним і мінімальним значенням ΔFe сплаву з пітингів виявлено в модельній оборотній воді з рН4 і концентрацією хлоридів 180 мг/л. Це визначено за результатами аналізу даних (табл. 1) та праць [27, 28].

Це не пов'язано із впливом нітридів або сульфідів титану, тому що між ΔFe (табл. 1) і дані праць [27, 28] та об'ємом у сплаві нітридів або сульфідів титану [3] не виявлено кореляції. Найвірогідніше це зумовлено впливом хімічного складу сплаву, тому що максимальним значенням ΔFe з пітингів у плавках № 1, 5 (табл. 1) [27, 28] відповідає максимальний вміст Cr [3]. У модельних оборотних водах з рН5...8 [27, 28] коливання між максимальними і мінімальними значеннями Fe сплаву із пітингів суттєво менші, ніж з рН4 і, відповідно, становлять 4,2; 1,04; 4,45 і 1,07 рази [27, 28] та (табл. 1).

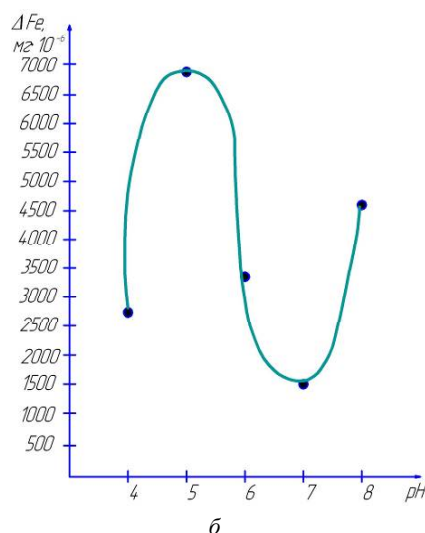
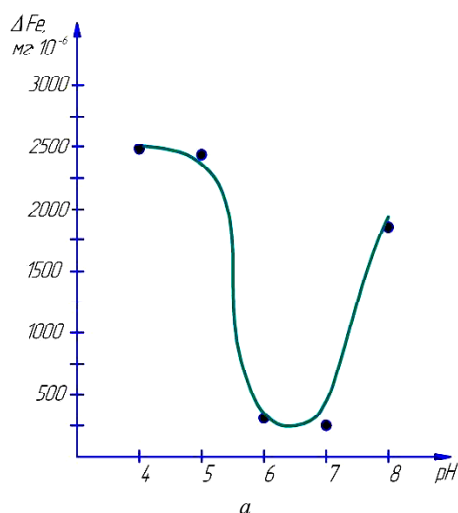


Рис. 1. Середнє значення корозійних втрат ΔFe зі сплаву 06ХН28МДТ залежно від рН модельних оборотних вод з концентрацією хлоридів: а – 180 мг/л; б – 600 мг/л

Таблиця 1 – Корозійні втрати ΔFe , ΔCr , ΔNi сплаву 06ХН28МДТ із пітингів після витримки в хлоридовмісних розчинах з концентрацією хлоридів 180 і 600 мг/л впродовж 240 год при 70 °С

Параметри розчину рН і концентрація хлоридів	Хімічний елемент	Плавка №				
		1	2	3	4	5
рН4; 180 мг/л	Fe	9191	100	100	100	5996
	Cr	597	0	0	0	0
	Ni	42317	5308	10839	5166	8002
рН5; 600 мг/л	Fe	6132	7019	6401	5939	8406
	Cr	95	95	95	95	171
	Ni	5024	2614	1479	9136	3184

Таким чином у модельних оборотних водах з рН 6; 8 і концентрацією хлоридів 180 мг/л ΔFe із піттингів майже не залежать від хімічного складу сплаву, в межах стандарту, та складових структури, а найвірогідніше, лише від його критичного потенціалу.

У модельних оборотних водах з рН 4...8 і концентрацією хлоридів 180 мг/л між ΔCr із піттингів та рН хлоридовмісного середовища виявлено, ще складнішу залежність, ніж між ΔF сплаву із піттингів та рН модельних оборотних вод (рис. 1а, 2а).

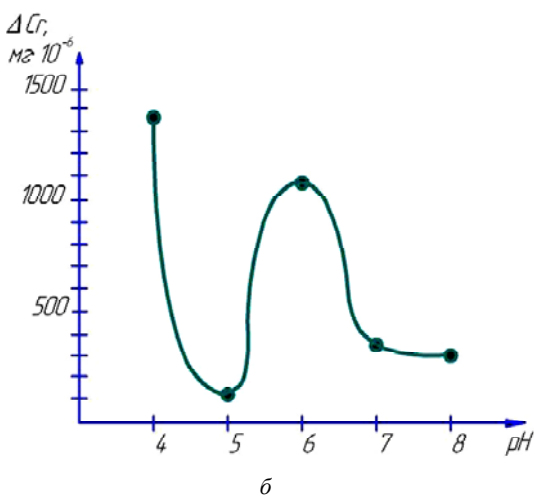
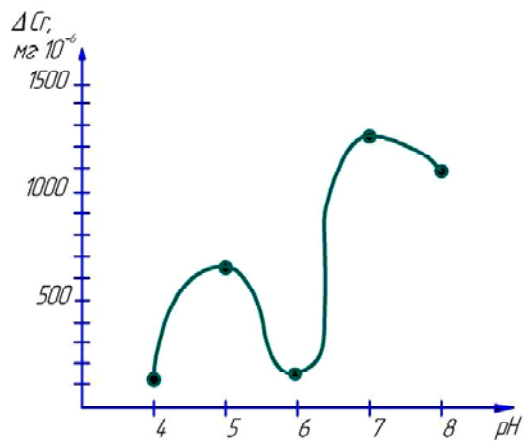


Рис. 2. Середні значення корозійних втрат ΔCr зі сплаву 06ХН28МДТ залежно від рН модельних оборотних вод з концентрацією хлоридів: а – 180 мг/л; б – 600 мг/л

Зокрема, максимальні ΔCr сплаву з піттингів зафіксовано в модельних оборотних водах з рН 7;8 і концентрацією хлоридів 180 мг/л, а мінімальні – з рН 4...6 (рис. 2а).

Це зумовлено особливостями селективного розчинення компонентів сплаву із піттингів, які залежать від критичних потенціалів. Адже відомо [29–31], що селективне розчинення компонентів зі сплавів на основі електродів'ємного елемента характеризується критичними потенціалами, за яких різко змінюється їх корозійна тривкість.

Установлено [27, 28] (табл. 1), що найбільше коливання між максимальним і мінімальним значенням ΔCr сплаву із піттингів у модельній оборотній воді з рН 4 і концентрацією хлоридів 180 мг/л. У модельних оборотних водах з рН 5...8 вони значно менші, ніж з рН 4 і, відповідно, становлять 10,9; 1,6; 9,0 і 9,0 рази.

Отже, в модельних оборотних водах з рН 4...8 і концентрацією хлоридів 180 мг/л ΔFe значно змінюються залежно від хімічного складу сплаву, в межах стандарту та складових структури.

Установлено (рис. 3а), що в модельних оборотних водах з рН 4...8 і концентрацією хлоридів 180 мг/л ΔNi з піттингів стрімко знижуються зі збільшенням рН від 4 до 6.

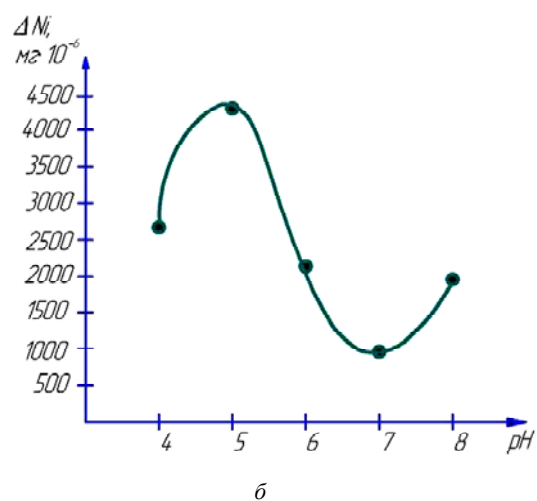
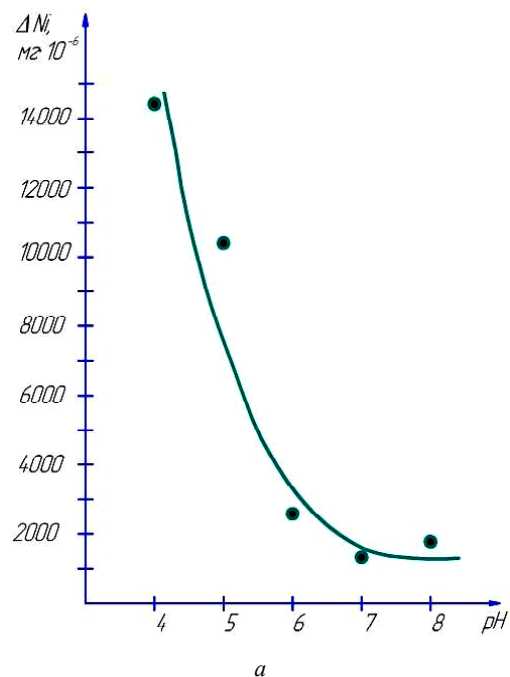


Рис. 3. Середні значення корозійних втрат ΔNi зі сплаву 06ХН28МДТ залежно від рН модельних оборотних вод з концентрацією хлоридів: а – 180 мг/л; б – 600 мг/л

Проте з подальшим збільшенням рН до 8 майже не змінюються. Це пов'язано, як згадувалося вище, з критичними потенціалами сплаву, які залежать від рН середовища. Адже відомо [20, 23–26], що рН хлоридовмісного середовища впливає на кількість пітингів на поверхні корозійнотривких сталей і сплавів та їх розміри, які визначають можливість переходу пітингів із метастабільних у стабільний стан.

Виявлено (табл. 1), що в модельних оборотних водах з рН4 і концентрацією хлоридів 180 мг/л коливання між максимальним і мінімальним значеннями ΔNi становить 8,0 разів. У модельних оборотних водах з рН5...8 і концентрацією хлоридів 180 мг/л ці коливання менші, ніж з рН4 і, відповідно, становлять 1,7; 1,7; 3,5 і 1,3 рази.

Отже, в модельних оборотних водах з рН4...8 і концентрацією хлоридів 180 мг/л ΔNi сплаву із пітингів [27, 28] (табл. 1) суттєво залежать від його хімічного складу та складових структури [3].

Для визначення інтенсивності ΔCr , ΔNi та ΔFe за формулою (1), застосовуючи дані (табл. 1) та праць [27, 28], розрахували коефіцієнти Z_{Cr} і Z_{Ni} сплаву із пітингів (табл. 2).

Результати аналізу даних (табл. 2) свідчать, що в модельній оборотній воді з рН4 і концентрацією хлоридів 180 мг/л коефіцієнти Z_{Cr} менші за одиницю. Це вказує на те, що в цій модельній оборотній воді інтенсивність ΔFe сплаву із пітингів більша, ніж ΔCr , а ΔNi , ніж ΔFe , тому що коефіцієнти Z_{Ni} більші за одиницю.

Таким чином у модельній оборотній воді з рН4 і концентрацією хлоридів 180 мг/л ΔCr , ΔNi та ΔFe сплаву з пітингів зростають у такому ряду: ΔCr , ΔFe і ΔNi . Через це поверхня пітингів збагачується Cr та збіднюється Fe і Ni, що може сприяти твердофазній дифузії в аустеніт Cr у сплав, а Fe і Ni до поверхні пітингів. Така характерна особливість твердофазної дифузії може сприяти утворенню дефектів структури сплаву у вигляді вакансій, що коагулюють у пори. Це інтенсифікує підростання стабільних пітингів.

У модельних оборотних водах з рН5; 6; 8 і концентрацією хлоридів 180 мг/л коефіцієнти Z_{Cr} , в основному,

менші за одиницю, тому що в цих середовищах коефіцієнти Z_{Cr} трьох плавок із п'яти менші за одиницю, а решти близькі до одиниці (табл. 2). При цьому в цих модельних оборотних водах коефіцієнти, в основному, більші за одиницю. Це свідчить про те, що інтенсивність ΔNi сплаву із пітингів більша, ніж ΔFe .

Таким чином у модельних оборотних водах з рН5;6;8 і концентрацією хлоридів 180 мг/л ΔCr , ΔFe та ΔNi сплаву зростає в такому ряду: ΔCr , ΔFe , ΔNi , а в деяких плавках сплаву ΔFe , ΔCr , ΔNi .

Установлено, що лише в модельній оборотній воді з рН7 і концентрацією хлоридів 180 мг/л коефіцієнти Z_{Cr} і Z_{Ni} більші за одиницю (табл. 2). Це свідчить про те, що інтенсивність ΔCr і ΔNi сплаву з пітингів більша, ніж ΔFe . Результати аналізу даних (табл. 2) свідчать, що в плавках № 1;5 ΔCr із пітингів більші, ніж ΔNi , а в плавках №2–4 – навпаки. Таким чином, у модельній оборотній воді з рН7 і концентрацією хлоридів 180 мг/л ΔCr , ΔFe , ΔNi з пітингів зростають у такому ряду: ΔFe , ΔCr , ΔNi .

Застосовуючи критерії, що запропоновано для ідентифікації метастабільних і стабільних пітингів [14], можна зазначити, що в модельній оборотній воді з рН4 і концентрацією хлоридів 180 мг/л сплав пітингує з утворенням стабільних, а з рН7 – метастабільних, а з рН5;6;8 метастабільних і стабільних пітингів залежно від його хімічного складу і складових структури.

Установили (рис. 1б), що в модельних оборотних водах з рН4...8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔFe з пітингів інтенсивно зростають зі збільшенням рН розчину від 4 до 5. Однак з подальшим його підвищенням до 7 знижується. Проте наступне його збільшення до 8 сприяє значному їх зростанню. Таку складну залежність між ΔFe сплаву з пітингів та рН модельних оборотних вод зумовлено впливом рН хлоридовмісного середовища на кількість пітингів на поверхні сплаву. Адже відомо [3, 20, 22, 32–36], що зі збільшенням рН хлоридовмісного розчину кількість пітингів на поверхні корозійнотривких сталей та сплавів знижується, але швидкість

Таблиця 2 – Коефіцієнти селективного розчинення Cr і Ni сплаву 06ХН28МДТ із пітингів у модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 180 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	0,1	6,7	0	81,7	0	172,8	0	79,3	0	2,0
5	1,8	18,8	0,1	5,4	5,4	5,0	0,8	4,4	0,2	0,6
6	0,8	13,9	1,5	12,1	1,2	19,4	0,9	13,3	0,9	10,1
7	28,0	13,9	12,5	22,0	1,6	3,9	3,5	5,2	5,9	6,5
8	2,3	1,4	0,4	1,4	2,0	1,7	0,3	1,7	0,4	1,4

підростання решти зростає. Швидкість підростання пітингів залежить від граничних потенціалів сплаву, які, очевидно, впливають на кількість та склад продуктів корозії у пітингах. При цьому вміст продуктів корозії залежить від розміру пітингів, а їх якісний склад – від інтенсивності селективного розчинення основних компонентів сплаву в пітингах. Адже відомо [30, 31, 37], що селективне анодне розчинення основних компонентів зі сплаву характеризується критичними потенціалами, за яких різко змінюється їх корозійна тривкість.

За результатами аналізу даних праць [38–40] та (табл. 1), встановлено, що найбільші коливання максимальних і мінімальних ΔFe сплаву з пітингів виявлено в модельній оборотній воді з рН4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л, які становлять 46,0 разів. У модельних оборотних водах з рН5...8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л коливання максимальних і мінімальних ΔFe менші, ніж у модельній оборотній воді з рН4 і, відповідно, становлять 1,4; 2,7; 1,1 і 1,04 рази.

Таким чином у цих модельних оборотних водах ΔFe сплаву несуттєво залежать від його хімічного складу та складових структури.

Очевидно, це пов'язано з кількістю пітингів на поверхні сплаву та якісним складом корозійного середовища в них.

Виявлено (рис. 2б), що в модельних оборотних водах з рН4..8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л між ΔCr із пітингів та рН хлоридовмісного середовища також існує складна залежність. Зокрема, ΔCr спочатку інтенсивно знижуються зі збільшенням рН хлоридовмісного середовища від 4 до 5, але далі стрімко зростають з його підвищенням від 5 до 6 та знижуються з подальшим збільшенням від 6 до 8.

Це, як згадувалося вище, пов'язано з граничними потенціалами сплаву.

Результати аналізу даних (табл. 1) та праць [38–40] свідчать, що у модельних оборотних водах з рН4..8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л між максимальними і мінімальними значеннями ΔCr сплаву з пітингів, відповідно, становлять 3,0; 1,8; 5,8; 4,8 і 2,1 рази.

Таким чином у цих модельних оборотних водах ΔCr суттєво залежать від його хімічного складу та складових структури сплаву.

За результатами аналізу даних (рис. 3б) встановлено, що в модельних оборотних водах з рН4...8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л Ni з пітингів зростають від $2600 \cdot 10^{-6}$ до $3900 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням рН хлоридовмісного середовища від 4 до 5, але далі знижуються до $900 \cdot 10^{-6}$ мг з його підвищенням до 7 та зростають до $2000 \cdot 10^{-6}$ мг зі збільшенням до 8. Це пов'язано з граничними потенціалами сплаву.

За результатами аналізу даних праць [38–40] та (табл. 1) виявлено, що в модельних оборотних водах з рН4..7 ΔNi з пітингів суттєво залежать від його хімічного складу та складових структури сплаву, тому що в цих модельних оборотних водах коливання максимальних і мінімальних ΔNi , відповідно, становлять 2,1; 3,4; 2,1 і 2,2 рази. Проте в модельній оборотній воді з рН4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л вплив хімічного складу, в межах стандарту, та складових структури на ΔNi менший, тому що максимальні значення ΔNi перевищують за мінімальні лише на 10%. Це пов'язано з впливом хімічного складу на інтенсивність селективного розчинення його компонентів залежно від критичного потенціалу сплаву, який встановлюється у цій модельній оборотній воді.

Тому для визначення інтенсивності ΔCr , ΔFe та ΔNi із пітингів за формулою (1), застосовуючи дані (табл.1) та праць [38–40], розраховували коефіцієнти Z_{Cr} і Z_{Ni} (табл. 3).

Результати аналізу даних (табл. 3) свідчать, що в модельній оборотній воді з рН4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л коефіцієнти Z_{Ni} сплаву більші за одиницю. Це вказує на те, що інтенсивність ΔNi у цій модельній оборотній воді більша, ніж ΔFe . Водночас встановлено, що в трьох із п'яти плавків сплаву коефіцієнти Z_{Cr} більші за одиницю. Отже, в цих плавках інтенсивність ΔFe із пітингів менша, ніж ΔCr . Таким чином у модельній оборотній воді з рН4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔCr , ΔFe та ΔNi із пітингів зростають у такому ряду: ΔFe , ΔCr , ΔNi або ΔCr , ΔFe , ΔNi .

Таблиця 3 – Коефіцієнти селективного розчинення Cr і Ni сплаву 06ХН28МДТ із пітингів у модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 600 мг/л

рН	Плавка, №									
	1		2		3		4		5	
	Z_{Cr}	Z_{Ni}	Z_{Cr}	Z_{Ni}	Z_{Cr}	Z_{Ni}	Z_{Cr}	Z_{Ni}	Z_{Cr}	Z_{Ni}
4	1,26	3,67	3,75	8,48	0,31	1,16	0,36	1,66	17,5	75,3
5	0,026	1,20	0,025	0,57	0,030	0,37	0,030	2,36	0,036	0,57
6	0,17	0,54	0,17	0,83	1,48	1,95	1,28	0,69	0,61	1,74
7	0,17	1,33	0,22	1,09	0,23	0,84	1,04	0,80	0,44	0,67
8	0,10	0,68	0,12	0,66	0,12	0,72	0,18	0,161	0,08	0,63

У модельній оборотній воді з рН5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л коефіцієнти Z_{Cr} менші за одиницю. Це свідчить про те, що інтенсивність ΔFe сплаву із пітингів більша, ніж ΔCr . Водночас у трьох плавках з п'яти сплаву коефіцієнти Z_{Ni} також менші за одиницю. Це вказує на те, що в цих плавках інтенсивність ΔFe із пітингів більша, ніж ΔNi . Відтак, у модельній оборотній воді з рН5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔFe , ΔCr , ΔNi сплаву із пітингів зростають у такому ряду: ΔCr , ΔNi і ΔFe або ΔCr , ΔFe і ΔNi .

Установлено (табл. 3), що в модельній оборотній воді з рН6 і концентрацією хлоридів 600 мг/л коефіцієнти Z_{Cr} і Z_{Ni} трьох плавок із п'яти менші за одиницю. Це свідчить про те, що інтенсивність ΔFe сплаву із пітингів тут більша, ніж ΔCr , а ΔNi , ніж ΔFe . До того ж коефіцієнти Z_{Cr} і Z_{Ni} плавки № 3 більші за одиницю. Це свідчить про те, що інтенсивність ΔCr і ΔNi із пітингів більша, ніж ΔFe . Крім того, коефіцієнт Z_{Cr} плавки 4 більший, а Z_{Ni} менший за одиницю. Це свідчить про те, що інтенсивність ΔCr сплаву із пітингів у цій модельній оборотній воді більша, ніж ΔFe , а ΔNi менша. Таким чином, у модельній оборотній воді з рН6 і концентрацією хлоридів 600 мг/л інтенсивність ΔCr , ΔNi і ΔFe зростає у такому ряду: ΔCr , ΔFe , ΔNi або ΔNi , ΔFe , ΔCr .

У модельній оборотній воді з рН7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л коефіцієнти Z_{Cr} і Z_{Ni} менші або близькі до одиниці (табл. 3). Це свідчить про те, що інтенсивність ΔFe сплаву із пітингів більша, ніж ΔCr , а ΔFe більша, ніж ΔNi . Таким чином, у модельній оборотній воді з рН7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔCr , ΔNi і ΔFe зростає у такому ряду: ΔCr , ΔFe , ΔNi .

У модельній оборотній воді з рН8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л коефіцієнти Z_{Cr} і Z_{Ni} сплаву із пітингів менші за одиницю. Це свідчить про те, що інтенсивність ΔFe із пітингів більша, ніж ΔCr і ΔNi . Таким чином, у модельній оборотній воді з рН8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л ΔCr , ΔNi і ΔFe зростає в такому ряду: ΔCr , ΔNi і ΔFe .

Узагальнюючи вищенаведене, можна зазначити, що в модельних оборотних водах з рН7,8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л усі п'ять плавок сплаву 06ХН28МДТ пітингують з утворенням стабільних пітингів, оскільки їх $Z_{Cr} < 1$. Водночас у модельній оборотній воді з рН6 три плавки, а з рН4 дві з п'яти пітингують з утворенням стабільних пітингів, а решта плавок – метастабільних. Це зумовлено тим, що в цих модельних оборотних водах на критичні потенціалу сплаву суттєво впливає його хімічний склад.

Для практичного застосування отриманих результатів у працях [27, 28, 38–40] встановлено регресійні залежності між ΔFe , ΔCr , ΔNi сплаву із пітингів та його хімічним складом і складовими структури в модельних оборотних водах з рН4..8 та концентрацією хлоридів 180 і 600 мг/л.

Висновки

За результатами досліджень сплаву 06ХН28МДТ у модельних оборотних водах встановлено, що в хлоридовмісних розчинах з концентрацією хлоридів 180 і 600 мг/л ΔFe і ΔCr сплаву із пітингів суттєво змінюються залежно від їх рН. Аналогічну тенденцію також виявлено для ΔNi із пітингів у модельній оборотній воді з концентрацією хлоридів 600 мг/л. Це зумовлено характерними особливостями селективного розчинення основних компонентів сплаву Cr , Ni і Fe , які залежать від критичних потенціалів сплаву, що утворюються в цих модельних оборотних водах. За встановленим характером селективного розчинення металів із пітингів на поверхні сплаву їх ідентифіковано як метастабільні та стабільні. Зокрема, в модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 180 мг/л із рН4 та 600 мг/л і з рН5;7;8 усі плавки сплаву пітингують з утворенням стабільних пітингів. Проте в модельних оборотних водах з рН5..8 і концентрацією хлоридів 180 мг/л та рН4;6 і концентрацією хлоридів 600 мг/л деякі плавки сплаву пітингують з утворенням стабільних, а інші – метастабільних пітингів. Це зумовлено впливом хімічного складу і структурної гетерогенності сплаву на критичні потенціали, що встановлюються на зразках, у досліджуваних модельних оборотних водах. Рекомендовано залежності між ΔCr , ΔNi і ΔFe сплаву 06ХН28МДТ із пітингів та його хімічним складом і структурою гетерогенністю, встановлені в інших наших працях, застосовувати для ідентифікації метастабільних і стабільних пітингів, які утворюються на сплаві в цих модельних оборотних водах залежно від коливання його хімічного складу та структурної гетерогенності.

Список літератури

1. Вороб'єва Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств / Г. Я. Вороб'єва. – М. : Химия, 1975. – 815 с.
2. Туфанов Д. Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей / Д. Г. Туфанов // Справочник. – М. : Металлургия, 1963. – 118 с.
3. Нарівський О. Е. Коррозійно-електрохімічна поведінка конструкційних матеріалів для пластинчастих теплообмінників у модельних оборотних водах : дис. ... канд. тех. наук : 05.17.14 / Нарівський Олександр Олександрович. – Львів, 2009. – 209 с.
4. Нихаенко Ю. Я. Определение критериев стойкости нержавеющей стали 12Х18Н10Т против локальной коррозии в щелочных хлорид-сульфатных растворах / Ю. Я. Нихаенко, В. С. Новицкий, В. С. Козуб // Защита металлов. – 1986. – № 5. – С. 721–724.
5. Фрейман Л. И. Об унификации методов ускоренных испытаний нержавеющей сталей на стойкость против питтинговой коррозии. Электрохимические испытания / Л. И. Фрейман, Я. Флис, М. Пражак // Защита металлов. – 1986. – № 2. – С. 179–195.
6. Качанов В. А. Точечно-язвенная и щелевая коррозия аустенитных сталей в оборотных водах / В. А. Качанов, Л. А. Ключникова, Т. А. Балак // Весник ХГПУ. – 2000. –

- вып. Химия, химические технологии и экология. – С. 61–68.
7. Чемоданов А. Н. Радиометрический метод исследования коррозионных процессов / А. Н. Чемоданов, Я. М. Колотыркин // Итоги науки и техники. Сер. «Коррозия и защита от коррозии»: Ст. ВИНТИ. – Москва, 1981. – № 8. – С. 102–154.
 8. Никитин В.И. Исследование продуктов коррозии сталей, образующихся в изделиях / В. И. Никитин, В. И. Крюков // Защита металлов. – 1982. – № 2. – С. 216–219.
 9. Sandoz G. / Solution chemistry with in stress-corrosion cracks in alloy steels / G. Sandoz, C.T. Fujii, B.F. Brown // Corrosion Science. – 1970. – № 10. – P. 839–845.
 10. Об унификации методов ускоренных испытаний нержавеющей сталей на стойкость против питтинговой коррозии. Основная концепция. Химические испытания / Л. И. Фрейман, М. Пражак, М. М. Кристалль и др. // Защита металлов. – 1984. – № 5. – С. 698–706.
 11. Анализ питтингостойкости нержавеющей сталей в системах горячего водоснабжения / Н. Д. Сахненко, П. А. Капустенко, М. В. Вель, С. Г. Желавский // Защита металлов. – 1998. – № 4. – С. 375–380.
 12. Наривський О. Е. Визначення пітингостійкості сталі AISI304 в хлоридовмісному середовищі, яке присутнє в роботі теплообмінників / О. Е. Наривський, С. Б. Бєлков // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – спец. вип. – № 5. – С. 316–320.
 13. Определение критического размера питтинга на нержавеющей стали / Л. И. Фрейман, А. Р. Басман, Е. Л. Пикус, Л. Е. Гуджабидзе // Защита металлов. – 1988. – № 4. – С. 614–617.
 14. Наривский А. Э. Характерные особенности селективного растворения питтингов на поверхности стали AISI 321 в модельных оборотных водах / А. Э. Наривский, С. Б. Бєлков // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2015. – № 1. – С. 24–31.
 15. Наривский А. Э. Влияние лигирующих элементов и структурной гетерогенности стали AISI321 на селективное растворение металлов из питтингов / А. Э. Наривский, Г. Ш. Яр-Мухамедова // Весник Каз НУ. Серия физическая. – 2016. – № 1. – С. 86–97.
 16. Narivskiy O. E. Pitting resistance of 06KhN28MDT alloy in chloridecontaining media / O. E. Narivskiy, S. B. Belykov // Materials Science. – 2008. – №. 44. – P. 573–580.
 17. Метрологічне забезпечення КНД 2011.1.4.034–95 «Методика фотометричного визначення загального заліза з ортофенантроліном в поверхневих і стічних водах» [Чинний від 95–07–01]. – К. : М-во охорони навколишнього середовища України, 1995. – 378 с.
 18. Поверхневі, підземні та зворотні води: МВВ № 081/12-0114-03 «Методика виконання вимірювань масової концентрації хрому загального, хрому (IV) та хрому (III) екстракційно-фотокolorиметричним методом з дифенілкарбазидом». – К. : М-во охорони навколишнього середовища України, 2003. – 12 с.
 19. Поверхневі, підземні та зворотні води: МВВ № 081/12-0178-05 «Методика виконання вимірювань масової концентрації ніколуфотокolorиметричним методом». – К. : М-во охорони навколишнього середовища України, 2005. – 10 с.
 20. Розенфельд И. Л. Коррозия и защита металлов / И. Л. Розенфельд. – М. : Metallurgiya, 1970. – 448 с.
 21. Улиг Г. Коррозия металлов / Г. Улиг – М. : Metallurgiya, 1968. – 306 с.
 22. Колотыркин Я. М. Металл и коррозия / Я. М. Колотыркин. – М. : Metallurgiya, 1985. – 88 с.
 23. 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.
 24. 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.
 25. 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.
 26. Refaey S. A. M. Corrosion and inhibition of stainless steel pitting corrosion in alkaline medium and the effect of cland Branions / S. A. M. Refaey, F. Taha, Abd El-Malar // Applied Surface Science. – 2005. – № 242. – P. 114–120.
 27. Наривський О. Е. Кінетика корозійних процесів та швидкість пітингування сплаву 06ХН28МДТ у слабких хлоридовмісних розчинах / О. Е. Наривський // Наукові нотатки. Міжвузівський збірник. – 2011. – № 31. – С. 214–220.
 28. Наривський О. Е. Закономірності корозійного розчинення та швидкість пітингування сплаву 06ХН28МДТ у нейтральних хлоридовмісних розчинах / О. Е. Наривський // Наукові нотатки. Міжвузівський збірник. – 2011. – № 32. – С. 255–261.
 29. Olefjord I. The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels / I. Olefjord, L. Wegelius // Corrosion Science. – 1996. – Vol. 38, № 7. – P. 1203–1220.
 30. 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.
 31. 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.
 32. Alonso C. Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements / C. Alonso, M. Castellote, C. Andrade // Electrochim. Acta. – 2002. – № 47. – P. 3469–3481.
 33. Frankel Frankel G.S. Metastable pitting of stainless steel / G.S. Frankel, L. Stockert, F. Hunkeler, H. Boehni // Corrosion. – 1987. – № 43. – P. 429–436.
 34. 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.
 35. 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.
 36. 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.
 37. 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.
 38. Наривський 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.
39. 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. Міжвузівський збірник. – 2013. – № 41. – С. 177–183.
40. 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 сырья. – 2013. – (286). – № 3. – С. 60–69.

Одержано 27.11.2017

Наривский О.Э. Особенности селективного растворения металлов в метастабильных и стабильных питтингах сплава 06ХН28МДТ в модельных оборотных водах

Исследованы характерные особенности селективного растворения Cr, Ni и Fe из метастабильных и стабильных питтингов, которые зарождаются, подрастают или репассивируются на поверхности сплава 06ХН28МДТ в модельных оборотных водах с рН4...8 и концентрацией хлоридов 180 и 600 мг/л. Установлено, что рН хлоридсодержащей среды существенно влияет на интенсивность растворения Cr, Ni и Fe из питтингов. Это связано с критическими потенциалами, которые устанавливаются на сплаве в хлоридсодержащих средах и зависят от его химического состава и структуры. Применяя коэффициенты селективного растворения Cr из питтингов установлено, что в модельных оборотных водах с рН4 и концентрацией хлоридов 180 мг/л, а также с рН 5, 7, 8 и 600 мг/л все плавки сплава подвергаются питтинговой коррозии с образованием стабильных, а с рН5...8 и 180 мг/л и с рН4, 6 и 600 мг/л – метастабильных питтингов.

Ключевые слова: селективное растворение металлов, метастабильные питтинги, стабильные питтинги, модельные оборотные воды.

Narivskiy O. Features of selective dissolution of metals in metastable and stable pittings of alloy 06HN28MDT in model circulating waters

The characteristic features of Cr, Ni and Fe selective dissolution from metastable and stable pittings that emerge, grow or repaid on the surface of 06ХН28МДТ alloy in the model recyclable waters with рН4 ... 8 and chloride concentration of 180 and 600 mg/l were investigated. It has been established that the рН of chloride-containing medium influences significantly the intensity of dissolution of Cr, Ni and Fe from pittings. It happens due to the critical potentials established on the alloy in chloride-containing media and depending on its chemical composition and structure. According to the determined coefficients of Cr selective dissolution from pittings, it has been found that in model recyclable waters with рН4 and chloride concentration of 180 mg/l and with рН 5; 7; 8 and 600 mg/l, all the alloy meltings are pitted to form stable, and with рН5 ... 8 and 180 mg/l and with рН4; 6 and 600 mg/l – metastable pittings.

Key words: selective dissolution of metals, metastable pittings, stable pittings, model circulating waters.