

УДК 620.193.4/220:669.15

Д-р техн. наук Нарівський О. Е.¹, д-р техн. наук Бєліков С. Б.¹,
д-р техн. наук Яр-Мухамедова Г. Ш.²¹ Запорізький національний технічний університет, м. Запоріжжя
² Казахський національний університет ім. Аль-Фарабі, м. Алмати

МЕХАНІЗМИ КОРОЗІЙНОГО РУЙНУВАННЯ В ПІТІНГАХ СПЛАВУ 06ХН28МДТ У МОДЕЛЬНИХ ОБОРОТНИХ ВОДАХ

Мета роботи. Встановити механізми впливу хімічного складу і структури сплаву 06ХН28МДТ на його корозійне руйнування в метастабільних і стабільних пітінгах.

Методи дослідження. Рентгеноспектральний аналіз на спектрометрі СРМ-15, металографічний аналіз на оптичному мікроскопі ММР-2Р [2; 10; 11]. Корозійні втрати ΔGr , ΔNi , ΔFe з пітінгів на поверхні сплаву визначали фотометричним аналізом хлоридовмісних розчинів після витримки в ній зразків при температурі 70 °С протягом 70 годин [3]. Регресійні залежності між корозійними втратами ΔGr , ΔNi , ΔFe сплаву з пітінгів і параметрами сплаву визначали регресійним аналізом, методом найменших квадратів [18, 21, 13]. Для їх аналізу використовували дані про характерні особливості селективного розчинення металів у пітінгах на поверхні сплаву в модельних оборотних водах.

Отримані результати. Встановлено, що в метастабільних і стабільних пітінгах на поверхні сплаву 06ХН28МДТ Cr і Mo прискорюють розчинення Cr і Fe в них. Це сприяє збідненню поверхні пітінгів Cr і Ni, що прискорює твердофазну дифузію цих атомів до їх поверхні. В результаті зустрічної твердофазної дифузії атомів Cr і кисню утворюється щільна оксидна плівка на поверхні метастабільних пітінгів і вони репасивуються. Виявлено, що чим більші включення у сплав, тим інтенсивніша твердофазна дифузія атомів Fe до поверхні стабільних пітінгів, що утворюються при них. Це сприяє утворенню вакансій, що коагулюють в пори, внаслідок чого зростає інтенсивність росту стабільних пітінгів.

Наукова новизна. Cr і Mo в сплаві 06ХН28МДТ сприяють збільшенню інтенсивності твердофазної дифузії атомів Cr до поверхні метастабільних пітінгів, що сприяє їх репасивації і зростанню стабільних пітінгів. Збільшення розмірів включень в металі спричиняє зростання кількості дефектів структури аустеніту біля них і зростання стабільних пітінгів.

Практична цінність. Підприємствам, які виробляють теплообмінники зі сплаву 06ХН28МДТ, що працюють в оборотних водах рекомендується використовувати плавки, які мають мінімальний вміст Cr і Mo, а також мають розмір включень не більше 5 мкм. Це зменшить імовірність виразкової корозії теплообмінників при їх експлуатації.

Ключові слова: штангова корозія, селективне розчинення металів, твердофазна дифузія атомів, оборотні хлоридовмісні води, сплав, теплообмінники.

Постановка проблеми. Сплав 06ХН28МДТ має високу корозійну тривкість в сірчаній, хромовій, фосфорній, ортофосфорній та інших кислотах та їх розчинах [1]. Тому його використовують у виробництві теплообмінної апаратури, що працює у цих середовищах. Однак, крім кислот та їх розчинів, у роботі теплообмінників застосовують воду з оборотних систем, яка містить хлор-іони, що сприяють пітінговій корозії сплаву [2, 3]. Теплообмінні елементи обладнання, що піддалися пітінгуванню не підлягають ремонту, тому визначення механізмів пітінгування сплаву в оборотних водах та на їх підставі прогнозування його пітінготривкості в умовах експлуатації є актуальним питанням.

Аналіз останніх джерел та публікацій. За даними І. Л. Розенфельда, пітінготривкість сталей і сплавів у хлоридовмісних середовищах необхідно визначати в розчинах, які за вмістом хлор-іонів та рН найближчі до умов

експлуатації [4]. Зазвичай вода в оборотних системах підприємств містить від 300 до 600 мг/л хлоридів та рН 6...8. Разом з тим, рН середовища під осадам на поверхні теплопередавальних елементів теплообмінників може знижуватися внаслідок гідратації продуктів корозії до 5;4 [5, 6]. Проте розчини з такими параметрами мають низьку електропровідність, що унеможливує дослідження пітінготривкості сталей і сплавів електрохімічними методами [2, 7–10]. Тому в таких хлоридовмісних середовищах пітінготривкість сталей і сплавів визначають за критичною температурою пітінгування [11–13]. При цьому метастабільні та стабільні пітінги на поверхні сталей і сплавів ідентифікували за геометричними ознаками [14], що, зазвичай, давало нестабільні та неточні результати. У працях [3, 15–17] запропоновано ідентифікувати характер пітінгів, застосовуючи коефіцієнт селективного розчинення Cr із пітінгів, який має фізичне

значення. Це усунуло вищевказані недоліки. Тому в праці [17] пітінги, що утворювалися на поверхні сплаву 06ХН28МДТ у модельних оборотних водах, ідентифікували за цим коефіцієнтом, а в працях [18–23] між корозійними втратами ΔCr , ΔNi , ΔFe сплаву 06ХН28МДТ та його хімічним складом і складовими структури встановлено прямолінійні регресійні залежності.

Матеріали та методика досліджень. Досліджено п'ять плавок сплаву 06ХН28МДТ. Хімічний склад і структурну гетерогенність визначали раніше [2, 10, 13]. Зразки досліджуваного сплаву витримували в хлоридовмісних розчинах з рН...8 та концентрацією хлоридів 600 мг/л при температурі 343 К упродовж 240 годин. При цьому, згідно з даними праці [17], в модельних оборотних водах з рН4 плавки № 3; 4; рН5 – № 1–5; рН6 – № 1; 2; 5, рН 7 – № 1–3; 5, рН8 – № 1–5 та концентрацією хлоридів 600 мг/л на поверхні зразків утворювалися стабільні, а в решті розчинах – метастабільні пітінги. Регресійні залежності між корозійними втратами ΔCr , ΔNi , ΔFe сплаву із пітінгів та його хімічним складом і складовими структури визначали в працях [18, 21, 23], застосовуючи кореляційний та регресійний аналіз результатів дослідження. Напрямок впливу хімічного складу і складових структури на його корозійні втрати ΔCr , ΔNi , ΔFe із пітінгів наведено в табл. 1–3. При цьому в табл. 1–3 наведено лише прямопропорційні залежності між цими величинами з рівнем значущості 0,10, який оцінювали за *t*-критерієм Стюдента.

У модельній оборотній воді з рН4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л, де сплав 06ХН28МДТ пітінгує, поверхня метастабільних пітінгів збагачується Fe, що може сприяти його дифузії в об'єм сталі. За таких умов корозійні втрати сплаву із пітінгів знижуються зі збільшен-

ням у ньому вмісту С, об'єму нітридів титану, середньої відстані між нітридами титану, об'єму оксисульфідів титану, середньої відстані між оксисульфідами титану та зменшенням вмісту Mn (табл. 1).

Отже, С сприяє збагаченню, а Mn – збідненню поверхні метастабільних пітінгів Fe. Це узгоджується з даними праці [24], де йдеться, що менш термодинамічно тривкий Mn, ніж Fe, розчиняється селективно і пришвидшує його розчинення. При цьому іонізація електровід'ємного хімічного елемента (Fe) сприяє зародженню нерівноважних вакансій, які дифундують в об'єм сплаву, де коагулюють і утворюють пори, які пришвидшують руйнування металу на анодних ділянках [25–27].

До того ж, що більші нітриди, оксисульфіди та сульфід титану, то менші ΔFe сталі із пітінгів в їх околі.

У модельній оборотній воді з рН4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л поверхня метастабільних пітінгів збіднюється Cr, що може сприяти його дифузії із об'єму сплаву. За таких умов корозійні втрати ΔCr сплаву із пітінгів зростають зі збільшенням у ньому вмісту Cr, Mo, об'єму оксисульфідів і сульфідів титану та зменшенням Si, середньої відстані між оксисульфідами і сульфідами титану та середнього діаметра зерна аустеніту (табл. 2).

Отже, Cr і Mo сприяють збідненню, а Si – збагаченню поверхні метастабільних пітінгів Cr. Водночас, що більша середня відстань між оксисульфідами титану, то вони більші, але довжина їх меж із аустенітною матрицею менша. Це сприяє зниженню ΔCr сплаву із пітінгів, тому що в пітінгах, яке розвиваються в околі цих включень, активується іонізація атомів Cr. Крім того, що більший середній діаметр зерна аустеніту, то менша вірогідність перетину меж зерен із включеннями, де розвиваються пітінги. Це сприяє зниженню ΔCr сплаву із пітінгів.

Таблиця 1 – Схема впливу хімічного складу та складових структури сплаву 06ХН28МДТ на його 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	↓	↓			
Mn	↑	↓		↓	↓
Si					↑
Cr			↑	↑	
Ni					
Mo			↑	↑	
V _H	↓	↓		↓	↑
L _H	↓	↑		↑	↓
V _{ок}	↓			↑	
L _{ок}	↓				
d ₃				↓	↑
P		↑	↓	↑	

Таблиця 2 – Схема впливу хімічного складу та складових структури сплаву 06ХН28МДТ на його $\Delta C_{г}$ у модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 600 мг/л

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

У модельній оборотній воді з рН4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л поверхня метастабільних пітінгів збіднюється Ni, що може сприяти його дифузії із об'єму сплаву. За таких умов корозійні втрати ΔNi сплаву із пітінгів зростають зі збільшенням у ньому вмісту Cr, Mo і об'єму окисульфідів і сульфідів титану та зменшенням середньої відстані між ними (табл. 3). Таким чином Cr і Mo сприяють збідненню поверхні метастабільних пітінгів Ni. При цьому слід зауважити, що механізм впливу окисульфідів титану на ΔNi сплаву із пітінгів такий самий, як і їх вплив на ΔCr , тому що емпіричні залежності між цими величинами також аналогічні (табл. 2; 3).

У модельній оборотній воді з рН5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л поверхня стабільних пітінгів збіднюється Fe, що може сприяти його дифузії із об'єму сплаву. За таких умов корозійні втрати ΔFe сплаву із пітінгів зростають зі збільшенням у ньому вмісту P, середньої відстані між нітридами титану та зменшенням вмісту C, Mn і об'єму нітридів титану (табл. 1). Отже, C і Mn сприяють збагаченню, а P – збідненню поверхні стабільних пітінгів Fe. Разом з тим, що більше середня відстань між нітридами титану, то вони більші. В околі великих нітридів титану дефектів структури аустеніту більше, що сприяє зростанню ΔFe сплаву із стабільних пітінгів.

У модельній оборотній воді з рН5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л поверхня стабільних пітінгів збагачується Cr, що може сприяти його дифузії в об'єм сплаву. За таких умов корозійні втрати ΔCr сплаву із пітінгів зростають зі збільшенням у ньому середньої відстані між

нітридами титану та зменшенням його об'єму та вмісту Mn (табл. 2). Таким чином, Mn сприяє збагаченню поверхні стабільних пітінгів Cr. При цьому вплив нітридів титану на ΔCr сплаву із пітінгів такий самий, як і їх вплив на ΔFe , тому що між цими величинами встановлено аналогічні емпіричні залежності (табл. 1; 2).

У модельній оборотній воді з рН5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л, де сплав пітінгує з утворенням стабільних пітінгів, їх поверхня збіднюється Ni, що може сприяти його дифузії із об'єму сплаву. За таких умов корозійні втрати ΔNi сплаву із пітінгів зростають зі збільшенням у ньому вмісту Si та середнього діаметра зерна аустеніту (табл. 3). Відтак, Si сприяє збідненню поверхні стабільних пітінгів Ni. Водночас, що більше середній діаметр зерна аустеніту, то вище некогерентність між суміжними ґратками зерна і суттєвіші ΔNi сплаву із пітінгів в околі включень, розташованих за межами зерен аустеніту.

У модельній оборотній воді з рН6 і концентрацією хлоридів 600 мг/л поверхня стабільних пітінгів збіднюється Fe, що може сприяти його дифузії із об'єму сплаву. За таких умов корозійні втрати ΔFe сплаву із пітінгів зростають зі збільшенням у ньому вмісту Cr і Mo та зменшенням P (табл. 1). Отже, Cr і Mo сприяють збідненню, а P – збагаченню поверхні стабільних пітінгів Fe.

У модельній оборотній воді з рН6 і концентрацією хлоридів 600 мг/л поверхня стабільних пітінгів збагачується Cr, що може сприяти його дифузії в об'єм сплаву. За таких умов корозійні втрати ΔCr сплаву із пітінгів

Таблиця 3 – Схема впливу хімічного складу та складових структури сплаву 06ХН28МДТ на його 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			↑		
Mn					
Si		↑			
Cr	↑			↑	↓
Ni					
Mo	↑			↑	
V _н					↑
L _н					↓
V _{ок}	↑			↑	
L _{ок}	↓				
d _з		↑			
P			↑	↓	

зростають зі збільшенням у ньому вмісту Mn, Si, середнього діаметра зерна аустеніту та зменшенням Mo (табл. 2). Отже, Mn і Si сприяють збідненню, а Mo – збагаченню поверхні стабільних пітінгів Cr. При цьому механізм впливу середнього діаметра зерна аустеніту на ΔCr сплаву із пітінгів такий самий, як і його вплив на ΔNi у модельній оборотній воді з рН5 і концентрацією хлоридів 600 мг/л, тому що емпіричні залежності між цими величинами також аналогічні (табл. 2; 3).

У модельній оборотній воді з рН6 і концентрацією хлоридів 600 мг/л поверхня стабільних пітінгів збіднюється Ni, що може сприяти його дифузії із об'єму сплаву. За таких умов корозійні втрати ΔNi сплаву із пітінгів зростають зі збільшенням у ньому вмісту C та P (табл. 3). Отже, C та P сприяють збідненню поверхні стабільних пітінгів Ni.

У модельній оборотній воді з рН7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л поверхня стабільних пітінгів збіднюється Fe, що може сприяти його дифузії із об'єму сплаву. За таких умов корозійні втрати ΔFe сплаву із пітінгів зростають зі збільшенням у ньому вмісту Cr, Mo, P, середньої відстані між нітридами титану, об'єму оксисульфідів титану та зменшенням вмісту Mn, об'єму нітридів титану і середнього діаметра зерна аустеніту (табл. 1). Таким чином, Cr, Mo і P сприяють збідненню, а Mn – збагаченню поверхні стабільних пітінгів Fe. Водночас, що більша середня відстань між нітридами титану, то вони більші і більше недосконалостей структури аустеніту в їх околі, що сприяє зростанню ΔFe сплаву із пітінгів. Слід зазначити, що зниження ΔFe сплаву із

пітінгів зі збільшенням у ньому середнього діаметра зерна аустеніту не пов'язано з дифузією атомів Fe межами зерен аустеніту, а зумовлено тим, що більший середній діаметр зерна аустеніту, то менша вірогідність перетину меж зерен аустеніту з пітінгами в околі включень. При цьому вплив оксисульфідів титану на ΔFe сплаву із пітінгів пов'язаний з активацією атомів Fe в околі цих включень.

У модельній оборотній воді з рН7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л поверхня стабільних пітінгів збагачується Cr, що може сприяти його дифузії в об'єм сплаву. За таких умов корозійні втрати ΔCr сплаву із пітінгів зростають зі збільшенням у ньому вмісту Cr і Mo (табл. 2). Отже, Cr і Mo сприяють збідненню поверхні стабільних пітінгів Cr. Це узгоджується з даними [4] про те, що у разі пітінгування корозійноотривких сталей та сплавів Cr і Mo пришвидшують підростання пітінгів.

За результатами досліджень встановлено, що в модельній оборотній воді з рН7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л поверхня стабільних пітінгів збіднюється Ni, що може сприяти його дифузії із об'єму сплаву. За таких умов корозійні втрати ΔNi сплаву із пітінгів зростають зі збільшенням у ньому вмісту Cr, Mo і об'єму оксисульфідів титану та зменшенням вмісту P (табл. 3). Відтак, Cr і Mo сприяють збідненню, а P – збагаченню поверхні стабільних пітінгів Ni. При цьому вплив об'єму оксисульфідів титану на ΔNi сплаву із пітінгів зумовлений активацією атомів Ni в околі цих включень.

У модельній оборотній воді з рН8 і концентрацією

хлоридів 600 мг/л поверхня стабільних пітінгів збіднюється Fe, що може сприяти його дифузії із об'єму сплаву. За таких умов корозійні втрати Δ Fe сплаву із пітінгів зростають зі збільшенням у ньому вмісту Si, об'єму нітридів титану, середнього діаметра зерна аустеніту та зменшенням Mn і середньої відстані між нітридами титану (табл. 1). Отже, Mn сприяє збагаченню, а Si – збідненню поверхні стабільних пітінгів Fe. Разом з тим, що більша середня відстань між нітридами титану, то вони більші і більше недосконалостей структури аустеніту в їх околі, що сприяє активації іонізації атомів Fe в пітінгах, які розвиваються біля цих включень. До того ж, що більший середній діаметр зерна аустеніту, то більший ступінь некогерентності між суміжними гратками зерна, що активує іонізацію атомів Fe у пітінгах, які розвиваються в околі нітридів титану на перетині з межами зерен аустеніту.

У модельній оборотній воді з рН8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л поверхня стабільних пітінгів збагачується Cr, що може сприяти його дифузії в об'єм сплаву. За таких умов корозійні втрати Δ Cr сплаву із пітінгів знижуються зі збільшенням у ньому вмісту C, P та зменшенням Mn, Si, Ni і середнього діаметра зерна аустеніту (табл. 2). Отже, C і P сприяють збагаченню, а Mn, Si та Ni – збідненню поверхні стабільних пітінгів Cr. При цьому слід зазначити, що вплив середнього діаметра зерна аустеніту на Δ Cr сплаву із пітінгів такий самий, як і його вплив на Δ Fe, тому що між цими величинами встановлено аналогічні емпіричні залежності (табл. 1; 3).

У модельній оборотній воді з рН8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л поверхня стабільних пітінгів збіднюється Ni, що може сприяти його дифузії із об'єму сплаву. За таких умов корозійні втрати Δ Ni сплаву із пітінгів зростають зі збільшенням у ньому об'єму нітридів титану та зменшенням середньої відстані між ними і вмісту Cr (табл. 3). Таким чином, Cr сприяє збагаченню поверхні стабільних пітінгів Ni. Разом з тим вплив нітридів титану на Δ Ni сплаву з пітінгів такий самий, як і їх вплив на Δ Fe, тому що залежності між цими величинами аналогічні (табл. 1; 3).

Узагальнюючи вищевикладене, можна зазначити, що в модельній оборотній воді з рН4 і концентрацією хлоридів 600 мг/л, де сплав пітінгує з утворенням метастабільних пітінгів Cr і Mo сприяють збідненню їх поверхні Cr і Ni, що може сприяти трердофазній дифузії цих елементів до поверхні пітінгів. При цьому відомо [28], що внаслідок зустрічної твердофазної дифузії атомів утворюються щільні захисні оксидні плівки, які сприяють репасивації метастабільних пітінгів. Разом з тим, що більші розміри включень, в околі яких зароджуються ці пітінги, то менші Δ Cr, Δ Ni, Δ Fe. Це зумовлено тим, що більше за розміром включення, то вище анодний струм у метастабільних пітінгах в їх околі та більші анодні струми, які пришвидшують інтенсивність твердофазної дифузії атомів Cr до поверхні пітінгів, що сприяє їх репасивації. У нейтральній модельній оборотній воді з рН7,

де на поверхні сплаву утворюються стабільні пітінги вплив Cr і Mo на твердофазну дифузію атомів Cr, Ni та Fe аналогічний тому, що в метастабільних пітінгах, але це сприяє репасивації більшості пітінгів, що пришвидшує підростання решти. Це узгоджується з даними [4], де йдеться, що в сплавах Cr і Mo пришвидшують підростання пітінгів на їх поверхні. На відміну від метастабільних пітінгів у стабільних околі включень виявлено, що вони більші, то вищі Δ Cr, Δ Ni та Δ Fe із пітінгів. Це пов'язано зі збільшенням ступеня некогерентності між атомами суміжних граток включень та аустенітної матриці з ростом розмірів включень. Водночас слід відзначити, що вплив C, Mn, Si і P на Δ Cr, Δ Ni і Δ Fe із стабільних пітінгів на поверхні сплаву неоднозначний та залежить від рН модельних оборотних вод, які змінюють потенціали сплаву. Це, як відомо [29–32], сильно впливає на селективне розчинення поверхнево-активних хімічних елементів, зокрема, C, Si і P, що, в свою чергу, інтенсивно впливає на Δ Cr, Δ Ni та Δ Fe на анодних ділянках. Разом з тим, потенціал сплаву також суттєво впливає на механізми впливу Cr і Mo на його корозійну тривкість [33].

Слід відзначити, що інтенсивний вплив цих елементів і розмірів включень на корозійну тривкість сплаву також виявлено під час його дослідження у високо окиснювальному середовищі за методом ДУ [34, 35]. Проте вплив включень на корозійні втрати сплаву межами зерен аустеніту дещо інший. Отже, це вкотре підтверджує, що вплив хімічного складу і структурної гетерогенності сплаву залежить від його потенціалу, який встановлюється в конкретному корозивному середовищі.

Висновки. За результатами аналізу регресійних залежностей між корозійними втратами Δ Cr, Δ Ni, Δ Fe із метастабільних і стабільних пітінгів на поверхні сплаву 06ХН28МДТ та його хімічним складом і складовими структури в модельних оборотних водах з рН 4...8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л, який ґрунтується на попередньо виявлених характерних особливостях селективного розчинення основних компонентів сплаву із метастабільних і стабільних пітінгів, встановлено механізми впливу хімічних елементів і структури сплаву на розвинення Cr, Ni та Fe із пітінгів. Зокрема, в модельній оборотній воді з рН4, де сплав пітінгує з утворенням метастабільних пітінгів, Cr і Mo пришвидшують розчинення Δ Cr і Δ Ni з їх поверхні. Це сприяє збідненню поверхні метастабільних пітінгів Cr і Ni, що прискорює твердофазну дифузію, в першу чергу, Cr до їх поверхні. Внаслідок зустрічної твердофазної дифузії атомів Cr і кисню до поверхні пітінгів утворюється щільна оксидна плівка і метастабільні пітінги репасивуються. Разом з тим, у модельній оборотній воді з рН7, де сплав пітінгує з утворенням стабільних пітінгів, Cr і Mo, як і в метастабільних пітінгах, сприяють збідненню їх поверхні Cr і Ni. Це сприяє репасивації більшості пітінгів. Водночас Cr і Mo сприяють збідненню поверхні стабільних пітінгів Fe. Через це атоми Fe дифундують до поверхні стабільних

пітінгів, утворюючи дефекти структури під ними у вигляді вакансій та пор, що пришвидшує руйнування металу в пітінгах. Разом з тим встановлено, що більші включення в околі яких є стабільні пітінги, то інтенсивніше їх підростання. Це пов'язано з дефектами структури металу в околі включень. Для метастабільних пітінгів ця тенденція протилежна, що пов'язано з протилежним напрямком твердофазної дифузії атомів Cr і Fe.

Рекомендовано підприємствам, які виробляють теплообмінники зі сплаву 06ХН28МДТ, застосовувати плавки з мінімальним вмістом Cr і Mo та з розміром включень до 5 мкм. Це сприятиме зниженню швидкості підростання пітінгів у разі пітінгування сплаву в оборотній воді та запобігатиме їх утворенню в околі дрібних включень (до 5 мкм).

Вдячність

Стаття підготовлена за підтримки проекту грантової фінансування АР05130069 «Розробка нанотехнології синтезу функціональних гальванічних покриттів для комплектуючих електроустаткування» НДІ експериментальної і теоретичної фізики при Казахському національному університеті ім. Аль-Фарабі.

Список літератури

1. Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств / Г. Я. Воробьева. – М. : Химия, 1975. – 815 с.
2. Наривський О. Е. Корозійно-електрохімічна поведінка конструкційних матеріалів для пластичних теплообмінників у модельних оборотних водах: дис. канд. тех. наук: 05.17.14 / Наривський Олександр Олександрович. – Львів, 2009. – 209 с.
3. Наривський О. Е. Закономірності та механізми локальної корозії корозійноотривких сталей і сплавів для емісної та теплообмінної апаратури: автореферат дис. на здобуття наукового ступеня докт.тех.наук: спеціальність: 06.17.14 / Наривський Олександр Олександрович. – Львів, 2015. – 42 с.
4. Розенфельд И. Л. Коррозия и защита металлов / И. Л. Розенфельд. – М. : Металлургия, 1970. – 448 с.
5. Narivs'kyi O. E. Corrosion fracture of platelike heat exchangers / O. E. Narivs'kyi // Materials Science. – 2005. – 44, №1. – P. 122–128.
6. 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.
7. Нищенко Ю. Я. Определение критериев стойкости нержавеющей стали 12Х18Н10Т против локальной коррозии в щелочных хлорид-сульфатных растворах / Ю. Я. Нищенко, В. С. Новицкий, В. С. Козуб // Защита металлов. – 1986. – № 5. – С. 721–724.
8. 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.
9. 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. Химические технологии и экология. – С. 61–68.
10. Беліков С. Б. Оцінка стійкості сплаву 06ХН28МДТ до пітінгової та щілинної корозії в хлоридовмісних середовищах / С. Б. Беліков, О. Е. Наривський // Нові матеріали та технології в металургії та машинобудуванні – 2007. – № 2. – С. 45–52.
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 пітінгостійкості сталі AISI304 в хлоридовмісному середовищі, яке присутнє в роботі теплообмінників / О. Е. Наривський, С. Б. Беліков // Фізико-механічна механіка матеріалів. – 2006. – спец. вип. – № 5. – С. 316–320.
13. Narivs'kyi O. E. Pitting resistance of 06KhN28MDT alloy in chloridecontaining media / O. E. Narivs'kyi, S. B. Belycov // Materials Science. – 2008. – № 44. – P. 573–580.
14. Фрейман Л. И. Определение критического размера питтинга на нержавеющей стали / Л. И. Фрейман, А. Р. Басман, Л. Е. Гуджабидзе // Защита металлов. – 1984. – № 4. – С. 614 – 617.
15. Наривський А. Э. Характерные особенности селективного растворения питтингов на поверхности стали AISI321 в модельных оборотных водах / А. Э. Наривський, С. Б. Беліков // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2015. – №1. – С. 24–31.
16. Наривський А. Э. Влияние легирующих элементов и структурной гетерогенности стали AISI321 на селективное растворение металлов из питтингов / А. Э. Наривський, Г. Ш. Яр-Мухамедова // Весник КазНУ. Серия физическая. – 2016. – № 1. – С. 86–97.
17. Наривський О. Е. Характерні особливості селективного розчинення металів у метастабільних і стабільних пітінгах сплаву 06ХН28МДТ в модельних оборотних водах / О. Е. Наривський // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2017. – № 2. – С. 46–53.
18. Наривський О. Е. Закономірності корозійного розчинення та швидкість пітінгування сплаву 06ХН28МДТ у нейтральних хлоридовмісних розчинах / О. Е. Наривський // Наукові нотатки. Міжвузівський збірник. – 2011. – № 32. – С. 255–261.
19. Наривський О. Е. Кінетика корозійних процесів та швидкість пітінгування сплаву 06ХН28МДТ у слабкокислих хлоридовмісних розчинах / О. Е. Наривський // Наукові нотатки Міжвузівський збірник. – 2011. – № 31. – С. 214–220.
20. Наривський О. Е. Корозійна поведінка сплаву 06ХН28МДТ у модельній оборотній воді під осадом / О. Е. Наривський // Науковий вісник. Національного лісотехнічного університету України. – 2014. – № 24 – № 1. – С. 162–171.
21. Наривський О. Е. Вплив хімічного складу і структурної гетерогенності на корозійні втрати Cr, Ni та Fe зі сплаву 06ХН28МДТ у модельній оборотній воді / О. Е. Наривський // Наукові нотатки Міжвузівський збірник. – 2013. – № 41. – С. 177–183.
22. Yar-Mukhamedova G. S. Corrosion losses of alloy 06XN28MDT in chloride-containing commercial waters / G. S. Yar-Mukhamedova, A. Narivskiy // group-global. org note 6463343. – 2016. – P. 63–70.
23. Наривський А. Э. Влияние химического состава и составляющих структуры сплава 06ХН28МДТ на его корро-

- зионные потери в нейтральных хлоридсодержащих растворах / А. Э Наривский, Г. Ш. Яр-Мухамедова / Комплексное использование сырья. – 2013. – (286). – № 3. – С. 60–69.
24. Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions / M. Pourbaix, N. De Zoubov. – Oxford: Pergamon press, 1966. – 493 p.
 25. Вязовикина Н. В. Использование хроновольтамперометрии для изучения механизма селективного растворения бинарных сплавов хром-железо / Н. В. Вязовикина // Электрохимия. – 1992. – № 6. – С 917–922.
 26. Pickering H. W. Characteristic fractures of alloy polarization curvas / H. W. Pickering // Corrosion Science. – 1983. – № 10. – P. 1101–1120.
 27. Вязовикина Н. В. Анодное растворение сплавов Fe 55Cr 45 и Fe 84 Cr16 в нестационарных условиях / Н. В. Вязовикина // Электрохимия, 1991. – № 4. – С. 484–489.
 28. Berhardsson S. The corrosion resistance of duplex stainless steels / S. Berhardsson, J. Charles // Proc.conf. Duplexstainless steel'91: France. Des Ulis: les editions de physique. – 1991. – Vol. 1. – Beaune. – P. 185–210.
 29. 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.
 30. Mottat T. P. Electrochemical and scanning-tunneling microscope study of dealloying of Cu₃Au / T. P. Mottat, F. -R.f. Fan, A.J. Bord // Electrochem Soc. – 1991. – № 11. – P. 3209–3219.
 31. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов / Н. Д. Томашов. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 592 с.
 32. 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.
 33. Belfrouh A. 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, A. M. De Becdelievre, N. S. Prakash, J. P. Audouard // Corrosion Science. – 1996. – Vol. 38, № 10. – P. 1639–1648.
 34. Narivskiy A. E. Influence of structure of alloy 06XN28MDT on corrosion behavior in oxidative media / A. E. Narivskiy // Materials: corrosion, protection. – 2011. – № 2. – P. 33–40.
 35. Narivskiy A. E. Stability of alloy 06XN28MDT to intercrystallite corrosion depending on its chemical composition / A. E. Narivskiy // Materials: corrosion, protection. – 2010. – №11 – P. 1–7.

Одержано 07.11.2018

Наривский А.Э., Беликов С.Б., Яр-Мухамедова Г.Ш. Механизмы коррозионного разрушения в питтингах сплава 06XN28MDT в модельных оборотных водах

Цель работы. Установить механизмы влияния химического состава и структуры сплава 06XN28MDT на его коррозионное разрушение в метастабильных и стабильных питтингах.

Методы исследования. Рентгеноспектральный анализ на спектрометре СРМ-15, металлографический анализ на оптическом микроскопе ММР-2Р[2; 10; 11]. Коррозионные потери ΔGr , ΔNi , ΔFe с питтингов на поверхности сплава определяли фотометрическим анализом хлоридсодержащих растворов после выдержки в ней образцов при температуре 70 °С в течении 70 часов [3]. Регрессионные зависимости между коррозионными потерями ΔGr , ΔNi , ΔFe сплава из питтингов и параметрами сплава определяли регрессионным анализом, методом наименьших квадратов [18, 21, 13]. Для их анализа использовали данные о характерных особенностях селективного растворения металлов в питтингах на поверхности сплава в модельных оборотных водах.

Полученные результаты. Установлено, что в метастабильных и стабильных питтингах на поверхности сплава 06XN28MDT Cr и Mo ускоряют растворение Cr и Fe в них. Это способствует обеднению поверхности питтингов Cr и Ni, что ускоряет твердофазную диффузию этих атомов к их поверхности. В результате встречной твердофазной диффузии атомов Cr и кислорода образуется плотная оксидная плёнка на поверхности метастабильных питтингов и они репассивируются. Выявлено, что чем крупнее включения в сплаве, тем интенсивней твердофазная диффузия атомов Fe к поверхности стабильных питтингов, образующихся около них. Это способствует образованию вакансий, коагулирующих в поры, вследствие этого возрастает интенсивность роста стабильных питтингов.

Научная новизна. Cr и Mo в сплаве 06XN28MDT способствуют увеличению интенсивности твердофазной диффузии атомов Cr к поверхности метастабильных питтингов, что способствует их репассивации и росту стабильных питтингов. Увеличение размеров включений в сплаве способствует возрастанию количества дефектов структуры аустенита около них и росту стабильных питтингов.

Практическая ценность. Предприятиям, производящим теплообменники из сплава 06XN28MDT, работающих в оборотных водах рекомендуется использовать плавки, имеющие минимальное содержание Cr и Mo, а также имеющие размер включений не более 5 мкм. Это уменьшит вероятность питтинговой коррозии теплообменников при их эксплуатации.

Ключевые слова: итанговая коррозия, селективное растворение металлов, твердофазная диффузия атомов, оборотные хлоридсодержащие воды, сплав, теплообменники.

Narivsky A., Belikov S., Yar-Mukhamedova G.Sh. Mechanisms of corrosion destruction in pittings of alloy 06KH28MDT in model reverse waters

Purpose. To install mechanisms of influence of the chemical composition and structure of alloy 06KH28MDT on his corrosion destruction in metastable and stable pittings.

Research methods. The X-ray spectral analysis on SRM-15 spectrometer, the metalgraphic analysis on an optical microscope of MMP-2P[2; 10; 11]. Corrosion losses ΔGr , ΔNi , ΔFe from pittings on the surface of alloy determined by the photometric analysis of chloride-containing solutions after endurance of samples in her at a temperature of 70 °C within 70 hours [3]. Regression dependences between corrosion losses ΔGr , ΔNi , ΔFe alloy from pittings and parameters of alloy determined by the regression analysis, method of the smallest squares [18, 21, 13]. For their analysis data on characteristics of selective dissolution in pittings on the surface of alloy in model reverse waters was used.

Results. It is established that in metastable and stable pittings on the surface of alloy 06KH28MDT Cr and Mo accelerate dissolution of Cr and Fe. It promotes pitting surface loss of Cr and Ni that accelerates solid-phase diffusion of these atoms to their surface. As a result of counter solid-phase diffusion of Cr atoms and oxygen the dense oxidic film on the surface of metastable pittings is formed and they are repassivated. It is revealed that larger inclusion dimensions in alloy, the more intensively solid-phase diffusion of Fe atoms to the surface of the stable pittings which are formed near them. It promotes formation of the vacancies coagulating during a time thereof the intensity of growth of stable pittings increases.

Scientific novelty. Cr and Mo in alloy 06KH28MDT promote increase in intensity of solid-phase diffusion of Cr atoms to the surface of metastable pittings that promotes their repassivation and growth of stable pittings. Increase in the amount of inclusions in alloy promotes increase of amount of defects of austenite structure near about them and growth of stable pittings.

Practical value. For the enterprises producing heat exchangers from alloy 06KH28MDT, that work in reverse waters it is recommended to use the swimming trunks having minimum content of Cr and Mo and also having the amount of inclusions no more than 5 microns. It will reduce probability of pitting corrosion of heat exchangers at their operation.

Key words: pitting corrosion, selective dissolution of metals, solid phase diffusion of atoms, chloride-containing reversible waters, alloy, heat exchangers.
