

І СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ. ОПІР РУЙНУВАННЮ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

УДК 620.193:669.15

Д-р техн. наук Нарівський О. Е., д-р техн. наук Беліков С. Б.
Національний університет «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя

ВПЛИВ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ І СТРУКТУРНОЇ ГЕТЕРОГЕННОСТІ СПЛАВУ 06ХН28МДТ НА ЙОГО МЕХАНІЗМИ ПІТІНГУВАННЯ В ОБОРОТНИХ ВОДАХ

Мета роботи. Встановити вплив хімічного складу і структури сплаву 06ХН28МДТ на механізми його пітінгування в модельних оборотних водах з $pH = 4 \dots 8$ і концентрацією хлоридів 180 мг/л.

Методи дослідження. Рентгеноспектральний аналіз на спектрометрі СРМ-25, металографічний аналіз на оптичному мікроскопі. Корозійні втрати металів у пітінгах визначали фотометричним методом. Прямолінійні регресійні залежності між корозійними втратами металів у пітінгах ΔCr , ΔNi , ΔFe та параметрами сплаву визначали регресійним аналізом, методом найменших квадратів. Для визначення впливу параметрів сплаву на механізми його пітінгування використовували раніше встановлені характерні особливості селективного розчинення металів у пітінгах.

Отримані результати. Встановлено, що в модельних оборотних водах з $pH = 4-6,8$ сплав 06ХН28МДТ пітінгує з утворенням стабільних, а з $pH = 7$ і концентрацією хлоридів 180 мг/л – метастабільних пітінгів. У стабільних пітінгах Cr пришивиджує ΔFe із них, а в метастабільних – навпаки. Це зумовлено напрямком твердофазної дифузії атомів Fe з об'єму сплаву до поверхні стабільних пітінгів та від поверхні метастабільних в його об'єм. Тому збільшення вмісту Cr в сплаві сприяє росту стабільних пітінгів та репасивації метастабільних внаслідок зниження інтенсивності їх підростання. Разом з тим виявлено, що чим менші розміри нітридів титану, в околі яких утворюються пітінги, то нижчі ΔFe у метастабільних та стабільних пітінгах. Це зумовлено меншим ступенем дефектності структури аустеніту в околі невеликих за розміром нітридів титану.

Наукова новизна. Cr сприяє росту твердофазної дифузії атомів Fe до поверхні стабільних та від поверхні метастабільних пітінгів у об'єм сплаву. Це сприяє репасивації метастабільних та, відповідно, підростанню стабільних пітінгів. Збільшення розмірів нітридів титану у сплаві сприяє росту кількості дефектів структури аустеніту в їх околі та підростанню стабільних і метастабільних пітінгів.

Постановка завдань. Метою роботи є встановлення впливу хімічного складу і структури сплаву 06ХН28МДТ на механізми його пітінгування на підставі, виявлених характерних особливостей селективного розчинення металів у пітінгах в модельних оборотних водах з $pH = 4 \dots 8$ і концентрацією хлоридів 180 мг/л.

Практична цінність. Виробникам теплообмінників рекомендовано застосовувати плавки сплаву 06ХН28МДТ з мінімальним вмістом Cr нітридами титану не більше 5 мкм.

Ключові слова: пітінгова корозія сплаву 06ХН28МДТ, модельні хлоридовмісні оборотні води, селективне розчинення металів у пітінгах, хімічний склад, структура.

Постановка проблеми

Сплав 06ХН28МДТ використовують у виробництві пластинчастих і кожухотрубчастих теплообмінників [1, 2], оскільки він тривкий до міжкристалічної корозії у розчинах сірчаної, фосфорної і хромової кислоти [3, 4]. Однак він може піддаватися пітінговій корозії в оборотних хлоридовмісних водах [1, 2, 3], що сприяє перфорації пластин і теплообмінних трубок теплообмінників. Це призводить до псування технологічного продукту та зупинки виробництва.

Аналіз останніх досліджень

За даними [3], пітінготривкість сплаву 06ХН28МДТ у хлоридовмісних середовищах навіть нижча, ніж у корозійнотривких сталей аустенітного класу. Це зумовлено тим, що в його складі є сірковмісні включення [1]. У працях [5, 6] показано, що метастабільні та стабільні пітінги зароджуються переважно в околі включень. До того ж, у праці [6] встановлено, що корозійне руйнування металів у пітінгах має селективний характер. Характерні особливості селективного розчинення металів

у пітінгах на поверхні сталей AISI 304 і AISI 321 визначено в публікаціях [7–10]. Ці результати узгоджуються з даними про анодне селективне розчинення металів і сплавів, які піддавалися загальній корозії [11–26], але вони також мають характерні для локальних процесів особливості притаманні метастабільним і стабільним пітінгам. Пітінготривкість сплаву 06ХН28МДТ в модельних оборотних водах досліджено в працях [27–31]. У них встановлено залежності між критерієм пітінготривкості сплаву та його хімічним складом і структурою. Лише в праці [32] на підставі наукової інформації [7–31] встановлювали особливості селективного розчинення металів у пітінгах на поверхні сплаву 06ХН28МДТ у модельних оборотних водах з рН = 4...8 і концентрацією хлоридів 600 мг/л. Однак на практиці часто використовують оборотні води з низьким вмістом хлоридів до 180 мг/л.

Матеріали та методика досліджень

Досліджено п'ять плавок сплаву 06ХН28МДТ. Хімічний склад і структурну гетерогенність визначили раніше [1, 3, 29, 30]. Зразки дослідного сплаву витримували в хлоридовмісних розчинах з рН = 4...8 та концентрацією хлоридів 180 мг/л при температурі 343 К упродовж 240 годин. При цьому в розчинах з рН = 4–6,8 і концентрацією хлоридів 180 мг/л на поверхні сплаву утворювалися стабільні, а з рН = 7 – метастабільні пітінги [32].

Прямолінійні регресійні залежності між корозійними втратами ΔCr , ΔNi та ΔFe сплаву із пітінгів та його хімічним складом і складовими структурами встановлювали в працях [27, 28, 31], застосовуючи кореляційний та регресійний аналіз результатів дослідження. Напрямок впливу хімічного складу і структури сплаву на його корозійні втрати із пітінгів Cr, Ni та Fe наведено в табл. 1–3.

Таблиця 1 – Схема впливу хімічного складу та складових структури сплаву 06ХН28МДТ на його ΔFe у модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 180 мг/л

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

У модельній оборотній воді з рН4 і концентрацією хлоридів 180 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 знижуються зі збільшенням у ньому вмісту Mn, Ni, середньої відстані між оксисульфідами титану та зменшенням вмісту Cr і об'єму оксисульфідів титану (табл. 1).

Отже, Mn і Ni сприяють збагаченню, а Cr – збідненню поверхні стабільних пітінгів Fe. Разом з тим, що більший об'єм дрібних оксисульфідів титану, то більша довжина їх меж з аустенітною матрицею, де активується іонізація атомів Fe. При цьому слід зазначити, що зі збільшенням середньої відстані між оксисульфідами титану зменшується їх кількість у сплаві та знижується довжина їх меж з аустенітною матрицею, що сприяє зниженню ΔFe сплаву із пітінгів.

У модельній оборотній воді з рН = 4 і концентрацією хлоридів 180 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 знижуються зі збільшенням у ньому вмісту Si, середньої відстані між оксисульфідами титану та зменшенням вмісту Mo (табл. 2).

Отже, Si сприяє збагаченню, а Mo – збідненню поверхні стабільних пітінгів Ni.

Водночас вплив оксисульфідів титану на ΔNi сплаву із пітінгів не пов'язаний з дифузією атомів Ni в околі цих включень, тому що ΔNi знижуються зі збільшенням середньої відстані між оксисульфідами титану. Це зумовлено тим, що зі збільшенням середньої відстані між оксисульфідами титану вони зростають, але зменшується довжина їх меж з аустенітною матрицею, де активується іонізація атомів Ni у пітінгах.

Таблиця 2 – Схема впливу хімічного складу і складових структури сплаву 06ХН28МДТ на його ΔNi у модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 180 мг/л

Хімічний склад і складові структури	рН оборотної води				
	4	5	6	7	8
C					
Mn					↑
Si	↓				↑
Cr			↑		
Ni					
Mo	↑				
V_n			↑		
L_n		↑	↓		
$V_{ок}$					
$L_{ок}$	↓	↑			
d_z					↑
P					

У модельній оборотній воді з рН = 4 і концентрацією хлоридів 180 мг/л поверхня стабільних пітінгів збагачується Cr, що може сприяти його дифузії в об'єм сплаву. При цьому хімічний склад та складові структури сплаву не впливають на цей процес (табл. 3).

У модельній оборотній воді з рН = 5 і концентрацією хлоридів 180 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 Mn, середнього діаметра зерна аустеніту та зменшенням Mo (табл. 1). Таким чином Mn сприяє збідненню, а Mo – збагаченню поверхні стабільних пітінгів Fe. Разом з тим, що більший середній діаметр зерна аустеніту, то більший ступінь некогерентності між суміжними ґратками зерна і суттєвіша іонізація атомів Fe у стабільних пітінгах в околі включень на перетині з межами зерен аустеніту.

У модельній оборотній воді з рН = 5 і концентрацією хлоридів 180 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 об'єму нітридів титану та зменшенням середньої відстані між ними і оксисульфідами титану (табл. 3). Вплив нітридів та оксисульфідів титану на ΔCr сплаву із пітінгів пов'язаний з активацією іонізації атомів Cr на межі включень з аустенітною матрицею. До того ж, що більша середня відстань між ними, то вони більші, але менша довжина їх меж з аустенітною матрицею, де іонізуються атоми Cr у пітінгах, що в околі цих включень.

У модельній оборотній воді з рН = 5 і концентрацією хлоридів 180 мг/л поверхня стабільних пітінгів збіднюється

ся Ni, що може сприяти його дифузії із об'єму сплаву. За таких умов корозійні втрати ΔNi сплаву із пітінгів зростають зі збільшенням у ньому середньої відстані між нітридами та оксисульфідами титану (табл. 2). Це зумовлено тим, що з ростом середньої відстані між включеннями збільшуються їх розміри та кількість дефектів кристалічної ґратки, що підвищує ΔNi сплаву із пітінгів.

У модельній оборотній воді з рН = 6 і концентрацією хлоридів 180 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 об'єму нітридів титану та зменшенням середньої відстані між ними (табл. 1). При цьому механізм впливу нітридів титану на ΔFe сплаву із пітінгів такий самий, як і вплив оксисульфідів титану на цей показник у модельній оборотній воді з рН = 4 і концентрацією хлоридів 180 мг/л, тому що емпіричні залежності між цими величинами також аналогічні [27, 28, 31].

У модельній оборотній воді з рН = 6 і концентрацією хлоридів 180 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, об'єму нітридів титану та зменшенням середньої відстані між ними (табл. 2). Отже, Cr сприяє збідненню поверхні стабільних пітінгів Ni. Разом з тим механізм впливу нітридів титану на ΔNi сплаву із пітінгів такий самий, як і їх вплив на ΔFe , тому що залежності між цими величинами також аналогічні (табл. 1; 2) [27, 28, 31].

Таблиця 3 – Схема впливу хімічного складу та складових структури сплаву 06ХН28МДТ на його $\Delta C_{г}$ у модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів 180 мг/л

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

У модельній оборотній воді з рН= 6 і концентрацією хлоридів 180 мг/л поверхня стабільних пітінгів збагачується Cr, що може сприяти його дифузії в об'єм сплаву. За таких умов корозійні втрати $\Delta C_{г}$ сплаву із пітінгів знижуються зі збільшенням у ньому вмісту Cr (табл. 3). Таким чином Cr сприяє збагаченню поверхні стабільних пітінгів Cr.

У модельній оборотній воді з рН= 7 і концентрацією хлоридів 180 мг/л поверхня метастабільних пітінгів збагачується Fe, що може сприяти його дифузії в об'єм сплаву. За таких умов корозійні втрати ΔFe сплаву із пітінгів знижуються зі збільшенням у ньому вмісту Cr, середньої відстані між нітридами титану та зменшенням об'єму нітридів титану (табл. 1). Отже, Cr сприяє збагаченню поверхні метастабільних пітінгів Fe. При цьому механізм впливу нітридів титану на ΔFe сплаву із пітінгів такий самий, як і їх вплив на цей показник у модельній оборотній воді з рН= 6 і концентрацією хлоридів 180 мг/л, тому що емпіричні залежності між цими величинами також аналогічні [27, 28, 31].

У модельній оборотній воді з рН= 7 і концентрацією хлоридів 180 мг/л поверхня метастабільних пітінгів збіднюється Ni, що може сприяти його дифузії із об'єму сталі. При цьому хімічний склад та складові структури сплаву не впливають на цей процес (табл. 2).

У модельній оборотній воді з рН= 7 і концентрацією хлоридів 180 мг/л поверхня метастабільних пітінгів збіднюється Cr, що може сприяти його дифузії із об'єму сплаву. За таких умов корозійні втрати $\Delta C_{г}$ сплаву із пітінгів знижуються зі збільшенням у ньому вмісту Si, середньої відстані між оксисульфідами титану та зменшенням вмісту Cr, Mo і об'єму оксисульфідів титану

(табл. 3). Відтак, Cr і Mo сприяють збідненню, а Si – збагаченню поверхні метастабільних пітінгів Cr. При цьому механізм впливу оксисульфідів титану на $\Delta C_{г}$ сплаву із пітінгів такий самий, як і їх вплив та нітридів титану на цей показник у модельній оборотній воді з рН= 5 і концентрацією хлоридів 180 мг/л, тому що емпіричні залежності між цими величинами також аналогічні (табл. 3).

У модельній оборотній воді з рН= 8 і концентрацією хлоридів 180 мг/л поверхня стабільних пітінгів збіднюється Fe, що може сприяти його дифузії із об'єму сталі. За таких умов корозійні втрати ΔFe сплаву із пітінгів зростають зі збільшенням у ньому вмісту Mn, Si, об'єму нітридів титану та зменшенням середньої відстані між ними (табл. 1). Отже, Mn і Si сприяють збідненню поверхні стабільних пітінгів Fe. При цьому механізм впливу нітридів титану на ΔFe сплаву із пітінгів, такий самий, як і їх вплив на цей показник у модельних оборотних водах з рН= 5; 6 і концентрацією хлоридів 180 мг/л, тому що залежності між цими величинами також аналогічні (табл. 1) [27, 28, 31].

У модельній оборотній воді з рН= 8 і концентрацією хлоридів 180 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 Mn і Si (табл. 2). Отже, Mn і Si сприяють збідненню поверхні стабільних пітінгів Ni.

У модельній оборотній воді з рН= 8 і концентрацією хлоридів 180 мг/л поверхня стабільних пітінгів збагачується Cr, що може сприяти його дифузії в об'єм сплаву. За таких умов корозійні втрати $\Delta C_{г}$ сплаву із пітінгів зростають

тають зі збільшенням у ньому об'єму оксисульфідів титану та зменшенням середньої відстані між ними і нітридами титану та вмісту Si (табл. 3). Отже, Si сприяє збагаченню поверхні стабільних пітінгів Cr. Разом з тим механізм впливу нітридів та оксисульфідів титану на ΔCr сплаву із пітінгів такий самий, як і вплив нітридів титану на цей показник у модельній оборотній воді з pH = 7 і концентрацією хлоридів 180 мг/л, тому що емпіричні залежності між цими величинами також аналогічні (табл. 3) [27, 28, 31].

Корозійні втрати ΔCr , ΔNi і ΔFe із стабільних і метастабільних пітінгів на поверхні сплаву 06ХН28МДТ можна описати узагальненими емпіричними залежностями (1)–(5), які встановлено за прямолінійними регресійними залежностями між ΔCr , ΔFe та ΔNi сплаву із пітінгів та його хімічним складом і складовими структури [27, 28].

Для метастабільних пітінгів:

$$\Delta Cr = a_0 + a_1 Cr + a_2 Mo - a_3 Si + a_5 V_{ок} - a_6 a_3 \cdot (1)$$

Для стабільних пітінгів:

$$\Delta Cr = a_0 - a_1 Si - a_2 Cr - a_3 L_{ок} + a_4 V_{ок} \cdot (2)$$

Для стабільних пітінгів:

$$\Delta Ni = a_0 + a_1 Cr + a_2 Mo + a_3 Mn + a_4 L_H + a_5 L_{ок} \cdot (3)$$

Для стабільних пітінгів:

$$\Delta Fe = a_0 + a_2 Cr + a_4 V_H + a_5 L_H \cdot (4)$$

Для метастабільних пітінгів:

$$\Delta Fe = a_0 - a_1 Cr + a_2 V_H - a_3 L_H \cdot (5)$$

де $a_0 \dots a_5$ – емпіричні коефіцієнти;

Cr, Mo, Mn, Si – вміст хрому, молібдену, мангану і силіцію в сплаві, мас. %;

V_H, L_H – об'єм нітридів титану і середня відстань між ними (об., %, мкм);

$V_{ок}, L_{ок}$ – об'єм оксисульфідів титану і середня відстань між ними (об., %, мкм);

d_3 – середній діаметр зерна аустеніту, мкм.

За результатами аналізу залежності (1) виходить, що корозійні втрати ΔCr із метастабільних пітінгів на поверхні сплаву 06ХН28МДТ зростають зі збільшенням у ньому вмісту Cr, Mo, об'єму оксидів та зменшенням Si і середньої відстані між оксисульфідами і сульфідами титану, і середнім діаметром зерна аустеніту. Однак згідно з формулою (2) корозійні втрати ΔCr із стабільних пітінгів зростають зі збільшенням у сплаві об'єму оксисульфідів і сульфідів титану та зменшенням середньої відстані між ними та вмісту Cr і Si.

За результатами аналізу емпіричної залежності (3) встановлено, що корозійні втрати ΔNi із стабільних пітінгів зростають зі збільшенням у сплаві вмісту Cr, Mo, Mn та середньої відстані між включеннями $L_{ок}$ і L_H .

Згідно з формулою (4) корозійні втрати ΔFe із стабільних пітінгів на поверхні сплаву 06ХН28МДТ зростають зі збільшенням у ньому вмісту Cr, середньої відстані між нітридами титану та їх об'єму. Водночас згідно з формулою (5) корозійні втрати ΔFe із метастабільних пітінгів зростають зі збільшенням об'єму нітридів титану, середньої відстані між ними і вмісту Cr в сплаві.

Узагальненням вищевказаного є схема початкової стадії пітінгування сплаву 06ХН28МДТ в оборотних водах, яка аналогічна сталі AISI 321 [2]. При цьому механізми розвитку метастабільних і стабільних пітінгів на поверхні сплаву 06ХН28МДТ відрізняються від сталі AISI 321 осередком їх зародження та впливом їх хімічного складу на селективне розчинення металів у пітінгах. А саме, осередком зародження стабільних і метастабільних пітінгів на поверхні сплаву 06ХН28МДТ є оксисульфіди, сульфіди та нітриди титану. До того ж, що вони більше, то швидше підростають стабільні та репасивуються метастабільні пітінги, що пов'язано з ростом дефектності аустеніту в їх околі та напрямком твердофазної дифузії атомів Fe в метастабільних і стабільних пітінгах біля цих включень. При цьому Cr прискорює розчинення Fe у стабільних пітінгах та сприяє репасивації метастабільних. Отже, що більше метастабільних пітінгів репасивується, то інтенсивніше підростають стабільні. Це узгоджується з даними [33].

Таким чином, зниження вмісту хлоридів в оборотних водах від 600 до 180 мг/л не впливає на закономірності та механізми пітінгування сплаву. До того ж вплив корозійних втрат сплава в околі включень на корозійне руйнування меж його зерен аустеніту в високоокиснюваному середовищі [35, 36] аналогічний тому, що в хлоридовмісних на підростання стабільних пітінгів [34].

Висновки

За результатами корозійних випробувань сплаву 06ХН28МДТ в модельних оборотних водах з рН4 і концентрацією хлоридів 180 мг/л виявлено, що Cr, Mo пришвидшують, а Si знижує ΔCr сплаву із стабільних пітінгів. Водночас Si знижує ΔCr в пітінгах. Виявлено, що Cr, Mo і Mn пришвидшує ΔNi в стабільних пітінгах. Разом з тим, Cr пришвидшує ΔFe в стабільних та знижує в метастабільних пітінгах.

Таким чином Cr інтенсивно впливає на особливості селективного розчинення Cr, Ni і Fe в пітінгах, зокрема він пришвидшує ΔFe та знижує ΔCr в стабільних пітінгах, що сприяє їх інтенсивному підростанню. Разом з тим, що більші за розміром нітриди титану, в околі яких зароджуються та розвиваються стабільні пітінги, то вище ΔFe в них, що також сприяє їх підростанню. Це пов'язано з дефектами структури сплаву в околі цих включень. На підставі цих даних виробникам теплообмінників рекомендовано плавки сплаву з мінімальним вмістом Cr та, які містять нітриди титану менше ніж 5 мкм.

Список літератури

1. Нарівський О. Е. Корозійно-електрохімічна поведінка конструкційних матеріалів для пластинчастих теплообмінників у модельних оборотних водах: дис. канд. техн. наук: 05.17.14 / Нарівський Олександр Олександрович. – Л., 2009. – 209 с.
2. Нарівський О. Е. Закономірності і механізми локальної корозії корозійно-активних сталей і сплаву аустенітного класу для ємнісної та теплообмінної апаратури: автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук: спеціальність 05.17.14 Хімічний опір матеріалів та захист від корозії / О. Е. Нарівський, Львів, 2015. – 42 с.
3. Туфанов Д. Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей. Справочник / Д. Г. Туфанов. – М.: Металлургия, 1963. – 118 с.
4. Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств / Г. Я. Воробьева. – М.: Химия, 1975 – 815 с.
5. Narivs'kyi O. E. Corrosion fracture of platelike heat exchangers / O. E. Narivs'kyi // Materials Science, 2005. – 41, № 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. 124–129.
7. 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 // Весник КазНУ. Серия физическая. – 2016. – 56, № 1. – С. 86–97.
8. 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.
9. Нарівський О. Е. Вплив легуючих елементів і структури сталі AISI 321 на особливості селективного розчинення металів у питтингах на її поверхні / О. Е. Нарівський // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2015. – № 2. – С. 17–22.
10. Нарівський О. Е. Селективне розчинення корозійно-активних сталей як передумова їх пітінгування у хлоридовмісних розчинах / О. Е. Нарівський // Маріуполь, ПДТУ, конф. «Університетська наука», 2009. – С. 139–140.
11. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов / И. К. Маршаков, А. В. Введенский, В. Ю. Кондрашин, Г. А. Божов. – Воронеж: Изд-во Воронежск. ун-та, 1988. – 205 с.
12. 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.
13. 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.
14. Вязовикина Н. В. Использование хроновольтамперометрии для изучения механизма селективного растворения бинарных сплавов хром–железо / Н. В. Вязовикина // Электрохимия. – 1992. – № 6. – С. 917–922.
15. Подобаев А. Н. Закономерности анодного растворения Ni–Fe сплавов / А. Н. Подобаев, Л. Э. Джанибахчиева, Я. М. Колотыркин // Электрохимия. – 1996. – № 5. – С. 549–553.
16. 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.
17. 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.
18. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов / Н.Д. Томашов. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 592 с.
19. 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.
20. Pickering H. W. Characteristic fractures of alloy polarization curves / H. W. Pickering // Corrosion Science. – 1983. – №10. – P. 1101–1120.
21. Вязовикина Н. В. Анодное растворение сплавов Fe₅₅Cr₄₅ и Fe₈₄Cr₁₆ в нестационарных условиях / Н. В. Вязовикина // Электрохимия. – 1991. – № 4. – С. 484–489.
22. 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.
23. Пласкеев АВ. 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.
24. Internal friction study of environmental effects on metals and alloys / Y. Jagodzinski, H. Aaltonen, P. Smuk et. al. // J. of Alloys and Compounds. – 2002. – Vol. 310. – P. 256–260.
25. Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions / M. Pourbaix, N. De Zoubov. – Oxford: Pergamon press, 1966. – 493 p.
26. 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.
27. Нарівський О. Е. Кінетика корозійних процесів та швидкість пітінгування сплаву 06ХН28МДТ у слабодисперсних хлоридовмісних розчинах / О. Е. Нарівський // Наукові нотатки. Міжвуз. збір. – 2011. – № 31. – С. 214–220.
28. 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.
29. Narivs'kyi O.E. Pitting resistance of 06KhN28MDT alloy in chloride-containing media / O. E. Narivs'kyi // Materials Science, 2008. – 44, № 4. – P. 573–580.
30. Беликов С. Б. Оцінка тривкості сплаву 06ХН28МДТ до пітінгової та щільної корозії в хлоридовмісних середовищах / С. Б. Беликов, О. Е. Нарівський // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2007. – № 2. – С. 45–52.

31. 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.
32. Нарівський О. Е. Особливості селективного розчинення металів у метастабільних і стабільних пittingах сплаву 06ХН28МДТ у модельних оборотних водах / О. Е. Нарівський // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2017. – № 2. – С. 46–53.
33. Розенфельд И. Л. Коррозия и защита металлов / И. Л. Розенфельд. – М. : Металлургия, 1970 – 448 с.
34. Нарівський О. Е. Механізми корозійного руйнування в пittingах сплаву 06ХН28МДТ у модельних оборотних водах / О. Е. Нарівський, С. Б. Беликов, Г. Ш. Яр-Мухамедова // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2018. – № 1. – С. 53–60.
35. Narivs'kyi A. E. Influence of structure of alloy 06ХН28МДТ on its corrosion behavior in oxidative media / O. E. Narivs'kyi // Materials: corrosion, protection, 2011. – № 2. – P. 33–40.
36. Narivs'kyi A. E. Stability of alloy 06ХН28МДТ to intercrystallite corrosion depending on its chemical composition / A. E. Narivs'kyi // Materials: corrosion, protection, 2010. – № 1. – P. 1–7.

Одержано 02.10.2019

Наривский А.Э., Беликов С.Б. Влияние химического состава и структурной гетерогенности сплава 06ХН28МДТ на механизмы его питтингообразования в оборотных водах

Цель работы. Установить влияние химического состава и структуры сплава 06ХН28МДТ на механизмы его питтингообразования в модельных оборотных водах с $pH = 4 \dots 8$ и концентрацией хлоридов 180 мг / л.

Методы исследования. Рентгеноспектральный анализ на спектрометре СРМ-25, металлографический анализ на оптическом микроскопе МРР-2Р. Коррозионные потери металлов в питтингах определяли фотометрическим анализом модельных хлоридсодержащих оборотных вод после выдержки в них образцов. Прямолинейные регрессионные зависимости между коррозионными потерями металлов в питтингах ΔCr , ΔNi , ΔFe и параметрами сплава определяли регрессионным анализом, методом наименьших квадратов. Для определения влияния параметров сплава на механизмы его питтингообразования использовали ранее установленные характерные особенности селективного растворения металлов в питтингах.

Полученные результаты. Установлено, что в модельных оборотных водах с $pH = 4-6,8$ сплав 06ХН28МДТ питтингует с образованием стабильных, а с $pH = 7$ и концентрацией хлоридов 180 мг/л – метастабильных питтингов. В стабильных питтингах Cr способствует увеличению ΔFe из них, а в метастабильных – наоборот. Это обусловлено направлением твердофазной диффузии атомов Fe из объема сплава к поверхности стабильных питтингов и от поверхности метастабильных в его объем. Поэтому увеличение содержания Cr в сплаве способствует росту стабильных питтингов и репассивации метастабильных вследствие снижения интенсивности их роста. Вместе с тем обнаружено, что чем меньше размеры нитридов титана, около которых образуются питтинги, тем ниже ΔFe в метастабильных и стабильных питтингах. Это обусловлено меньшей степенью дефектности структуры твердого раствора аустенита сплава около небольших по размеру нитридов титана.

Научная новизна. Cr способствует росту твердофазной диффузии атомов Fe к поверхности стабильных и от поверхности метастабильных питтингов в объем сплава 06ХН28МДТ. Это способствует репассивации метастабильных и, соответственно, росту стабильных питтингов. Увеличение размеров нитридов титана в сплаве способствует возрастанию количества дефектов структуры аустенита около них и росту стабильных и метастабильных питтингов.

Практическая ценность. Производителям теплообменников рекомендовано применять плавки сплава 06ХН28МДТ с минимальным содержанием Cr, а также имеющие размер нитридов титана не более 5 мкм.

Ключевые слова: питтинговая коррозия сплава 06ХН28МДТ, модельные хлоридсодержащие оборотные воды, селективное растворение металлов в питтингах, химический состав, структура.

Narivs'kyi O., Belikov S. Influence of chemical composition and structural heterogeneity of 06ХН28МДТ alloy on mechanisms of its pits formation in return waters

Purpose of the work. Determine the influence of chemical composition and structure of 06ХН28МДТ alloy on mechanisms of its pits formation in model return waters with $pH = 4 \dots 8$ and chloride concentration 180 mg/l.

Research methods. X-ray spectral analysis on СРМ-25 spectrometer; metallographic analysis on optical microscope МРР-2Р. Corrosion losses of metals in pittings were determined by photometric analysis of model chloride-containing recycled waters after holding samples therein. Straight-line regression relationships between corrosion losses of metals in pittings ΔCr , ΔNi , ΔFe and alloy parameters were determined by regression analysis by least squares method. In order to determine the influence of alloy parameters on the mechanisms of its pitting formation, previously established characteristic features of selective dissolution of metals in pittings were used.

Results obtained. It has been found that in model return waters with $pH = 4-6.8$ 06XH28MДТ alloy pits to form stable, and with $pH = 7$ and chloride concentration 180 mg/l – metastable pittings. In stable pittings Cr contributes to the increase of ΔFe from them, and in metastable – vice versa. This is due to the direction of solid-phase diffusion of Fe atoms from the alloy volume to the surface of stable pittings and from the surface of metastable in its volume. Therefore, the increase in Cr content in the alloy contributes to the growth of stable pittings and the repassification of metastable ones due to the decrease in their growth intensity. However, it has been found that the smaller the sizes of titanium nitrides near which pittings are formed, the lower the ΔFe in metastable and stable pittings. This is due to the lower degree of defect of the structure of the alloy austenite solid solution about small titanium nitrides.

Scientific novelty. Cr promotes the growth of solid phase diffusion of Fe atoms to the surface of stable and from the surface of metastable pittings into the volume of the 06XH28MДТ alloy. This promotes the repassification of metastable and, accordingly, the growth of stable pittings. Increasing the size of titanium nitrides in the alloy contributes to increasing the number of austenite structure defects near them and to the growth of stable and metastable pittings.

Practical value. Manufacturers of heat exchangers are advised to use 06XH28MДТ alloy smelts with minimum Cr content, as well as those having titanium nitrides size of not more than 5 μm .

Key words: pitting corrosion of 06XH28MДТ alloy, model chloride-containing recycled waters, selective dissolution of metals in pittings, chemical composition, structure.
