

Канд. техн. наук А. Э. Наривский¹, д-р техн. наук С. Б. Беликов²¹ ЧАО «Азовский машиностроительный завод», г. Бердянск² Запорожский национальный технический университет, г. Запорожье

ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СЕЛЕКТИВНОГО РАСТВОРЕНИЯ ПИТТИНГОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ AISI 321 В МОДЕЛЬНЫХ ОБОРОТНЫХ ВОДАХ

Представлены результаты исследования селективного растворения Gr, Ni и Fe из питтингов. Показано, что коэффициент селективного растворения Gr из стабильного питтинга на поверхности пластины теплообменника из стали AISI 321 меньше единицы. Предложено коэффициенты селективного растворения Gr (Z_{Cr}) из питтингов использовать для идентификации метастабильных и стабильных питтингов, а Ni (Z_{Ni}) – оценки относительной скорости их подрастания. В частности, если коэффициент $Z_{Cr} < 1$, то сталь питтингует с образованием стабильных питтингов, а, если $Z_{Cr} > 1$, то – метастабильных. К тому же, если $Z_{Ni} < 1$, то питтинги интенсивно подрастают, а, если $Z_{Ni} > 1$, то – медленно. В результате анализа рассчитанных коэффициентов Z_{Cr} и Z_{Ni} установлено, что в модельных оборотных водах с рН4; 5; 7 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³, с рН4 и 300 мг/дм³ сталь AISI 321 питтингует с образованием стабильных питтингов, а с рН6; 8 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³, с рН5...8 и 300 мг/дм³ – метастабильных.

Ключевые слова: метастабильный и стабильный питтинг, селективное растворение Gr и Ni из питтингов, хлоридсодержащая среда.

Введение

При исследовании питтингостойкости коррозионно-стойких сталей и сплавов в хлоридсодержащих средах питтинги классифицируют как метастабильные и стабильные [1–9]. В частности, метастабильные питтинги со временем репассивируются [10, 11], а стабильные развиваются автокаталитически [12, 13] вплоть до перфорации стали или сплава. Метастабильные и стабильные питтинги идентифицируют по их геометрическим размерам [14]. Однако при такой идентификации питтингов имеет место большая погрешность, потому что процесс зарождения и развития питтингов на поверхности коррозионно-стойких сталей и сплавов зависит от изменения их химического состава, структурной гетерогенности и параметров коррозионной среды.

В настоящее время достаточно широко исследованы характерные особенности селективной коррозии коррозионно-стойких сталей при анодном растворении [15–27]. В то же время только в работе [28] указано о селективном характере растворения металлов в питтингах и коррозионных язвах, образовавшихся на пластинах теплообменника, подвергшегося питтинговой коррозии в оборотных хлоридсодержащих водах. Поэтому в работе исследовали характерные особенности селективного растворения металлов в питтингах, образовавшихся на поверхности стали AISI 321 в модельных оборотных водах с целью обоснования и предложения критерия идентификации метастабильных и стабильных питтингов независимо от ее химического состава, структурной гетерогенности и параметров хлоридсодержащих растворов.

Материалы и методы исследования

В работе исследовали пять плавок стали AISI 321. Химический состав и структурную гетерогенность стали определяли ранее [29]. Полированные образцы, изготовленные по методике [30], выдерживали в хлоридсодержащих модельных оборотных водах с рН4...8 и концентрацией хлоридов 300 и 600 мг/дм³ в течении 240 часов при температуре $70 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Питтинги наблюдали на микроскопе ММР-2Р. Коррозионные потери ΔGr , ΔNi и ΔFe стали из питтингов определяли фотоколориметрическим анализом растворов после испытания образцов, применяя методики [31–33]. Коррозионные потери ΔGr , ΔNi и ΔFe стали из питтингов приведены в работах [34–37]. Коэффициенты селективного растворения Gr (Z_{Cr}) и Ni (Z_{Ni}) стали из питтингов определяли по формуле (1):

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

где $\Delta m_{(Gr, Ni)}$ – содержание Gr и Ni в растворах после выдержки в них образцов, мг;

$\Delta m_{(Fe)}$ – содержание Fe в растворах после выдержки в них образцов, мг;

$m_{(Fe)}$ – содержание Fe в стали, масс. %;

$m_{(Gr, Ni)}$ – содержание Gr и Ni в стали, масс. %.

Если $Z_{(Cr, Ni)} < 1$, то содержание Gr и Ni на поверхности питтингов больше, чем в объеме стали.

Поверхность питтинга, образовавшегося на пластине теплообменника из стали AISI 321 в оборотной

хлоридсодержащей воде, изучали на электронном растровом микроскопе JSM-6360. Химический состав питтинга и поверхности пластины определили энергодисперсионным стандартным методом количественного анализа на энергодисперсионном микроанализаторе JED-2300 с растровым электронным микроскопом JSM-6360.

Результаты исследований и их обсуждение

В результате коррозионных испытаний пяти промышленных плавок стали AISI 321 установили, что в хлоридсодержащих растворах с концентрацией хлоридов 600 мг/дм^3 среднее значение коррозионных потерь ΔFe из питтингов стремительно уменьшается при увеличении pH растворов от 4 до 6 (рис. 1, а).

В частности, в этом интервале коррозионные потери ΔFe снижаются в 23 раза. При уменьшении содержания хлоридов в растворах до 300 мг/дм^3 зависимость между коррозионными потерями ΔFe стали из питтингов и pH растворов несколько изменяется (рис. 1, б). Поскольку коррозионные потери ΔFe стали из питтингов уменьшаются в 163 раза при увеличении pH хлоридсодержащего раствора от 4 до 5. Последующее увеличение pH до 6 является причиной возрастания коррозионных потерь ΔFe стали из питтингов в 1,6 раза. Следует отметить, что среднее значение коррозионных потерь ΔFe стали из питтингов в хлоридсодержащих растворах с концентрацией хлоридов 600 мг/дм^3 больше, чем в растворах с концентрацией хлоридов 300 мг/дм^3 . Это согласовывается с данными работ [1, 2, 8, 12, 13.] в том, что хлориды ускоряют рост питтингов и коррозионных язв на поверхности коррозионностойких сталей в хлоридсодержащих средах. Поскольку электрический ток между анодом и катодом способствует движению хлорид – ионов в питтинги, где образуются концентрированные растворы хлорида металлов. Вследствие гидролиза хлорида металла возрастает кислотность среды

в питтингах [2, 38–42], что способствует возрастанию скорости их подрастания. Очевидно, что чем больше содержание хлоридов в хлоридсодержащем растворе, тем интенсивней их диффузия в питтинги и больше скорость их подрастания [13]. Это объясняет, почему среднее значение коррозионных потерь ΔFe стали из питтингов в модельной оборотной воде с pH4 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм^3 в 1,5 раза больше, чем с pH4 и концентрацией хлоридов 300 мг/дм^3 (рис. 1). В то же время, в модельных оборотных водах с pH6; 7 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм^3 коррозионные потери ΔFe из питтингов в среднем в 2,7 и 1,5 раза, соответственно, больше, чем с pH6; 7 и концентрацией хлоридов 300 мг/дм^3 . Однако установлено, что в модельных оборотных водах с pH5; 8 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм^3 коррозионные потери ΔFe из питтингов на поверхности стали в среднем в 37,1 и в 21,8 раза, соответственно, больше, чем в модельных оборотных водах с pH5; 8 и концентрацией хлоридов 300 мг/дм^3 (рис. 1). Таким образом, обобщая вышеизложенное, можно отметить, что в модельных оборотных водах с pH4...8 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм^3 коррозионные потери ΔFe стали AISI 321 из питтингов в среднем больше, чем в модельных оборотных водах с pH4...8 и концентрацией хлоридов 300 мг/дм^3 . При этом наибольшее влияние pH среды на коррозионные потери ΔFe из питтингов при увеличении в ней содержания хлоридов от 300 до 600 мг/дм^3 установлено в модельных оборотных водах с pH5; 8, а наименьшее – с pH4; 7 (рис. 1). Вероятно, это обусловлено соотношением метастабильных и стабильных питтингов на поверхности стали к их общему количеству. Поскольку известно [1, 4], что pH хлоридсодержащей среды значительно влияет на количество питтингов на поверхности коррозионностойких сталей, которое возрастает при уменьшении pH. При этом хлорид – ионы слабее, чем pH среды, влияют на

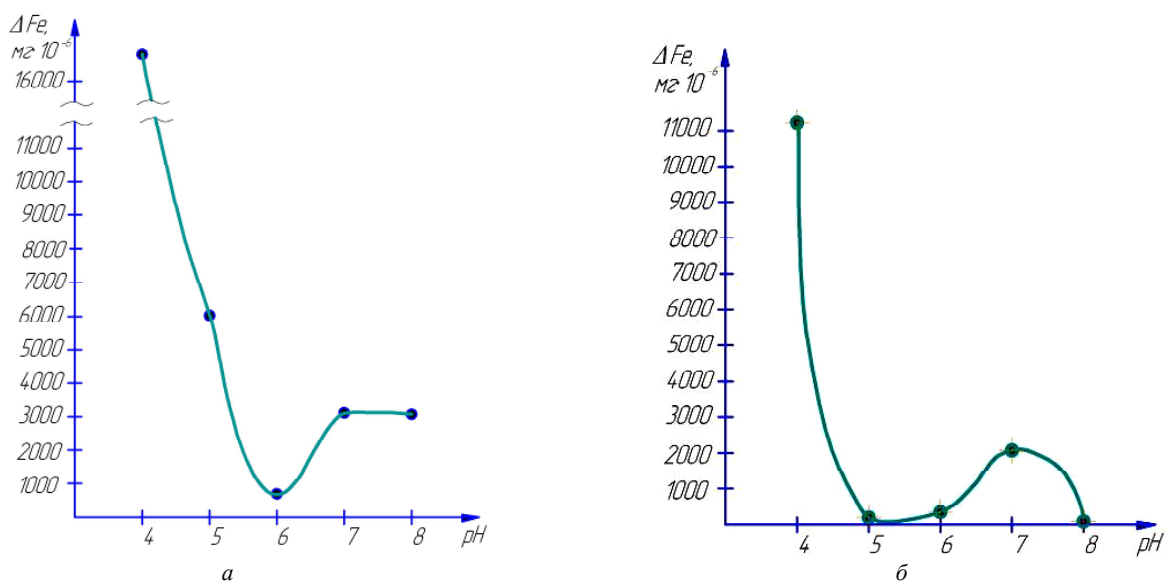


Рис. 1. Среднее количество Fe, растворившегося из стали AISI 321, в зависимости от pH хлоридсодержащего раствора с концентрацией хлоридов: а – 600 мг/дм^3 ; б – 300 мг/дм^3

количество питтингов, но ускоряют их подрастание [1, 13, 38]. В то же время, чем больше концентрация хлоридов в хлоридсодержащих растворах, тем более открыты питтинги, потому что хлорид – ионы разрушают остатки оксидной пленки над ними, способствуя их репассивации [10]. Перечисленные факторы и структурная гетерогенность стали AISI 321 определяют коррозионные потери ΔFe из питтингов. К тому же наиболее значительно структурная гетерогенность стали влияет на ее коррозионные потери ΔFe из питтингов в модельных оборотных водах с рН4 и концентрацией хлоридов 300 и 600 мг/дм³. В модельной оборотной воде с рН4 и содержанием хлоридов 600 мг/дм³ ΔFe из питтингов возрастают от $5996 \cdot 10^{-6}$ (плавка № 5) до $47528 \cdot 10^{-6}$ мг (плавка № 1), а с рН4 и концентрацией хлоридов 300 мг/дм³ – от $615 \cdot 10^{-6}$ (плавка № 5) до $31723 \cdot 10^{-6}$ мг (плавка № 1) [34]. При этом объем нитридов титана в плавке № 1 составляет 0,475, а в № 5 – 0,297 об.% [29].

Значит, в этих коррозионных средах объем нитридов титана больше влияет на ΔFe из питтингов в модельной оборотной воде с концентрацией хлоридов 300 мг/дм³, чем с 600 мг/дм³. Поскольку при концентрации хлоридов 600 мг/дм³ коррозионные потери ΔFe из питтингов возрастают в 9,7 раза при увеличении объема нитридов титана от 0,297 до 0,475 об%, а при содержании 300 мг/дм³ – в 51,6 раза. Это связано с тем, что в модельной оборотной воде с концентрацией хлоридов 300 мг/дм³ количество нитридов титана, участвующих в зарождении питтингов на поверхности стали AISI 321, больше, чем в модельной оборотной воде с их содержанием 600 мг/дм³. К тому же известно [30], что коэффициенты участия включений в питтинговой коррозии стали AISI 321 прямопропорционально уменьшаются при увеличении содержания хлоридов в модельных оборотных водах.

В модельных оборотных водах с рН6; 8 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³ коррозионные потери ΔFe из питтингов существенно ниже, чем с рН4; 5; 7 и их содер-

жением 600 мг/дм³. К тому же в модельных оборотных водах с рН6 и 8 ΔFe из питтингов, наоборот, снижаются при увеличении в стали объема включений. Вероятно, это связано с тем, что в модельной оборотной воде с рН8 на поверхности стали метастабильные питтинги репассивируются вследствие влияния ионов ОН⁻. Поскольку известно [38], что добавка к раствору хлоридов щелочи «тормозит» их подрастание, потому что ионы ОН⁻ движутся быстрее, чем Cl⁻, и в питтинги попадают основные хлориды металлов, не нарушающие пассивность. В такой среде кислород может диффундировать в питтинг и способствовать его репассивации. Кроме того, по данным работы [38] при увеличении рН хлоридсодержащей среды потенциал стали сдвигается в положительную сторону, что способствует снижению разницы потенциалов активно-пассивных элементов. К тому же, чем больше метастабильных питтингов около включений, тем меньше вероятность образования стабильных.

В модельной оборотной воде с рН6 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³ связь между ΔFe стали из питтингов и объемом в ней нитридов титана не возможно описать общеизвестными теориями пассивности. Значит для этого необходимы дополнительные исследования.

Установлено, что в модельных оборотных водах с рН5; 6; 8 и концентрацией хлоридов 300 мг/дм³ коррозионные потери ΔFe из питтингов не велики и практически не зависят от объема нитридов титана в стали. Однако в модельной оборотной воде с рН7 и содержанием хлоридов 300 мг/дм³ коррозионные потери ΔFe из питтингов на порядок больше, чем с рН5; 6; 8 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³ и возрастают при увеличении нитридов титана в стали.

В результате исследований установлено, что в модельных оборотных водах с концентрацией хлоридов 300 и 600 мг/дм³ среднее значение коррозионных потерь ΔGr стали AISI 321 из питтингов интенсивно снижаются при увеличении рН от 4 до 5 (рис. 2).

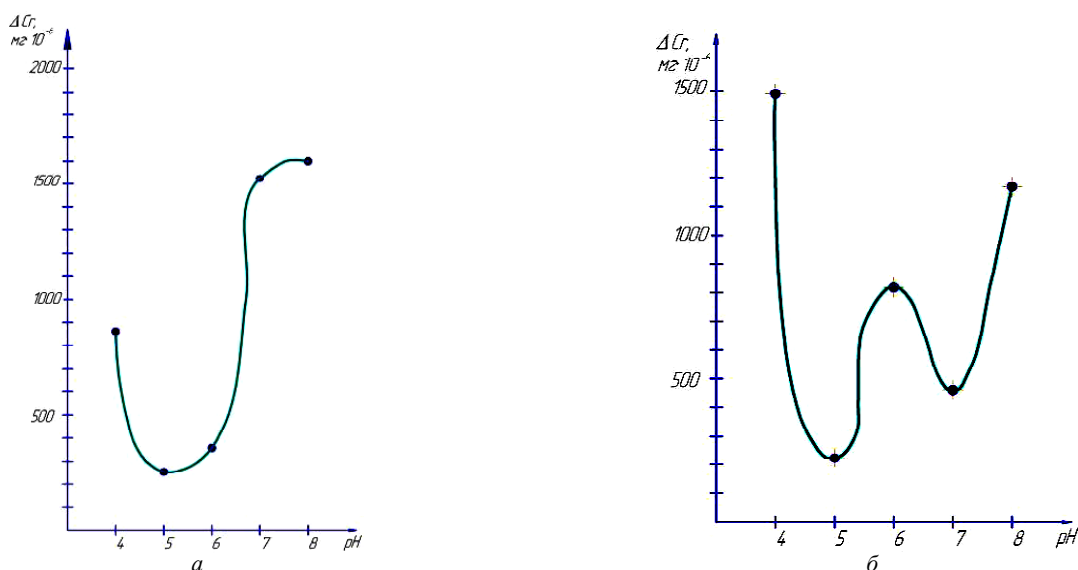


Рис. 2. Среднее количество Cr, растворившегося из стали AISI 321, в зависимости от рН хлоридсодержащего раствора с концентрацией хлоридов: а – 300 мг/дм³; б – 600 мг/дм³

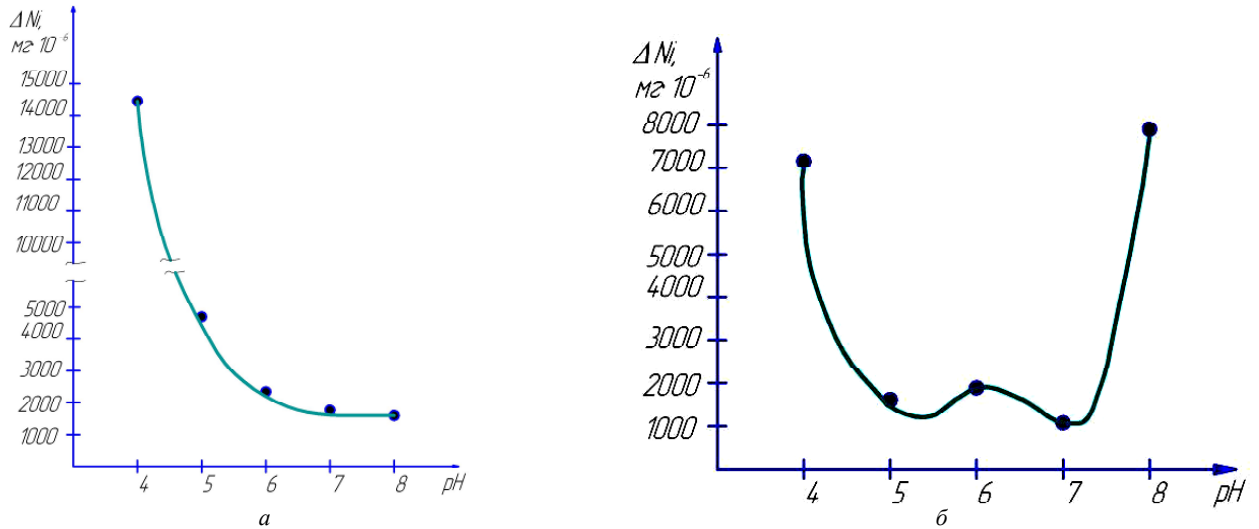


Рис. 3. Среднее количество Ni, растворившегося в стали AISI 321, в зависимости от pH хлоридсодержащего раствора с концентрацией хлоридов: а – 300 мг/дм³; б – 600 мг/дм³

К тому же здесь установлена аналогичная тенденция снижения коррозионных потерь ΔFe и ΔNi из питтингов при увеличении pH растворов от 4 до 5 (рис. 1–3). Однако последующее увеличение pH модельных оборотных вод от 6 до 8 как с концентрацией хлоридов 300, так и 600 мг/дм³ способствует значительному изменению структуры коррозионных потерь стали из питтингов.

Для определения причины изменения структуры коррозионных потерь стали AISI 321 из питтингов при увеличении pH модельных оборотных вод от 6 до 8 следует проанализировать коэффициенты селективного растворения Cr и Ni из питтингов в зависимости от pH и концентрации хлоридов в модельных оборотных водах.

Коэффициенты селективного растворения Cr (Z_{Cr}) и Ni (Z_{Ni}) из питтингов на поверхности стали рассчитывали по формуле (1), используя данные [34–37]. Рассчитанные коэффициенты Z_{Cr} и Z_{Ni} приведены в (табл. 1, 2).

В результате анализа данных (табл. 1) выходит, что только в модельной оборотной воде с pH 4 и концентра-

цией хлоридов 300 мг/дм³ коэффициенты селективного растворения Cr из питтингов на поверхности стали AISI 321, в основном, меньше единицы. Это свидетельствует о том, что интенсивность растворения Fe из питтингов здесь больше, чем Cr. В то же время установлено, что коэффициенты Z_{Ni} из питтингов больше единицы и возрастают от 1,1 (плавка № 3) до 16,3 (плавка № 4). Это означает, что интенсивность ΔNi из питтингов больше, чем ΔFe . В остальных модельных оборотных водах с pH 5...8 и концентрацией хлоридов 300 мг/дм³ коэффициенты Z_{Cr} и Z_{Ni} из питтингов больше единицы (табл. 1). Это свидетельствует о том, что интенсивность ΔCr и ΔNi из питтингов на поверхности стали больше, чем ΔFe . К тому же коэффициенты Z_{Ni} из питтингов в этих модельных оборотных водах, значительно больше, чем коэффициенты Z_{Cr} . Значит, в этих хлоридсодержащих средах коррозионные потери металлов из питтингов на поверхности стали возрастают в таком ряду: ΔFe , ΔCr и ΔNi .

Таблица 1 – Коэффициенты селективного растворения Cr и Ni стали AISI 321 из питтингов в хлоридсодержащих растворах с концентрацией хлоридов 300 мг/дм³

pH	Плавка, №									
	1		2		3		4		5	
	Z_{Cr}	Z_{Ni}	Z_{Cr}	Z_{Ni}	Z_{Cr}	Z_{Ni}	Z_{Cr}	Z_{Ni}	Z_{Cr}	Z_{Ni}
4	0,03	3,5	0,3	1,7	0,8	1,1	0,3	16,3	10,1	11,5
5	5,7	37,5	25,2	70,1	3,6	382,9	3,1	331,1	2,6	413,9
6	1,5	22,7	9,6	30,9	6,4	105,6	5,7	43,8	4,3	119,8
7	2,4	2,5	1,3	5,4	4,9	7,6	5,5	9,1	1,0	10,8
8	13,4	102,0	49,7	62,4	77,3	173,7	79,2	72,7	15,3	71,2

Таблица 2 – Коэффициенты селективного растворения Cr и Ni стали AISI 321 из питтингов в хлоридсодержащих растворах с концентрацией хлоридов 600 мг/дм³

pH	Плавка, №									
	1		2		3		4		5	
	Z _{Cr}	Z _{Ni}	Z _{Cr}	Z _{Ni}	Z _{Cr}	Z _{Ni}	Z _{Cr}	Z _{Ni}	Z _{Cr}	Z _{Ni}
4	0,35	3,4	0,66	2,4	0,29	1,6	0,10	2,8	1,04	6,2
5	0,20	2,59	0,14	0,91	0,14	3,09	0,11	2,15	0,15	1,92
6	31,93	39,2	4,57	82,3	2,01	83,5	2,33	59,33	2,25	6,59
7	0,51	2,08	0,24	1,89	0,44	1,32	0,99	6,57	2,17	5,39
8	1,71	88,95	1,78	32,01	0,57	21,77	1,87	2,77	1,57	3,61

При увеличении содержания хлоридов в хлоридсодержащих растворах до 600 мг/дм³ зависимости между коррозионными потерями ΔGr , ΔFe и ΔNi стали из питтингов и pH модельных оборотных вод изменяются. В частности, если в хлоридсодержащем растворе с концентрацией хлоридов 300 мг/дм³ коррозионные потери ΔGr стали AISI 321 из питтингов уменьшаются в 3,3 раза при увеличении pH раствора от 4 до 5 (рис. 2, а), то с концентрацией хлоридов 600 мг/дм³ – в 6,9 раза (рис. 2, б). Такая тенденция и зависимость (рис. 1, а) является причиной того, что в хлоридсодержащих растворах с pH4; 5 и содержанием хлоридов 600 мг/дм³ коэффициенты $Z_{Cr} < 1$ (табл. 2). Значит содержание Cr на поверхности питтингов после испытания стали в этих растворах возрастает против его содержания в объеме стали.

В тоже время установлено, что в модельной оборотной воде с pH4 коэффициенты Z_{Ni} из питтингов больше единицы и возрастают от 1,6 (плавка № 3) до 6,2 (плавка № 5). Кроме того установлено, что в модельной оборотной воде с pH5 коэффициенты Z_{Ni} из питтингов также, в основном, больше единицы и возрастают от 0,91 (плавка № 2) до 3,09 (плавка № 3). Таким образом, рассчитанные коэффициенты Z_{Ni} из питтингов свидетельствуют о том, что в модельных оборотных водах с pH4; 5 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³ интенсивность коррозионных потерь ΔNi из питтингов больше, чем ΔFe . К тому же тот факт, что коэффициент Z_{Ni} плавки № 3 в модельной оборотной воде с pH4 имеет минимальное, а с pH5 – максимальное значение убеждает в том, что химический состав и структура стали могут значительно изменять влияние на ее коррозионные потери из питтингов.

В результате расчетов установлено, что в нейтральной модельной оборотной воде с концентрацией хлоридов 600 мг/дм³ коэффициенты Z_{Cr} из питтингов на поверхности стали, в основном, меньше единицы (табл. 2). Значит в этой среде интенсивность коррозионных потерь ΔFe из питтингов больше, чем ΔGr . При этом по данным (табл. 2) коррозионные потери ΔNi из

питтингов больше, чем ΔFe . Таким образом, следует отметить, что в модельных оборотных водах с pH4; 5; 7 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³ коррозионные потери металлов из питтингов на поверхности стали AISI 321 возрастают в таком ряду: ΔGr , ΔFe и ΔNi .

В результате расчетов установлено, что в модельных оборотных водах с pH6; 8 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³ коэффициенты Z_{Cr} и Z_{Ni} из питтингов на поверхности стали, в основном, больше единицы (табл. 2). Это свидетельствует о том, что в этих средах коррозионные потери ΔGr и ΔNi из питтингов интенсивнее, чем ΔFe . В то же время коэффициенты Z_{Ni} намного больше, чем Z_{Cr} . Значит в модельных оборотных водах с pH6; 8 и содержанием хлоридов 600 мг/дм³ коррозионные потери металлов из питтингов на поверхности стали AISI 321 возрастают в таком ряду: ΔFe , ΔGr и ΔNi .

Учитывая вышеизложенное и развитую поверхность стабильных питтингов с порами и коррозионными каналами (рис. 4, а), можно отметить, что в оборотных водах ионизация атомов Cr, Fe и Ni в питтингах сопровождается твердофазной диффузией в объеме стали, находящимся в их окрестности.

Кроме того, анализ поверхности излома под стабильным питтингом на поверхности теплопередающей пластины теплообменника, подвергшегося питтинговой коррозии в оборотных водах, показал, что микрорельеф является квазисколом, что характерно водородному разрушению (рис. 4, б).

Таким образом, в модельных оборотных водах с pH4; 5; 7 и содержанием хлоридов 600 мг/дм³ питтинги в поверхностных слоях обедняются Fe и Ni, что может способствовать их твердофазной диффузии из объема стали. В тоже время в этих модельных оборотных водах поверхность питтингов обогащается Cr, что может способствовать его твердофазной диффузии в поверхностных слоях в противоположном направлении. В модельных оборотных водах с pH6; 8 и содержанием хлоридов 600 мг/дм³ поверхность питтинга обедняется Cr и Ni, а

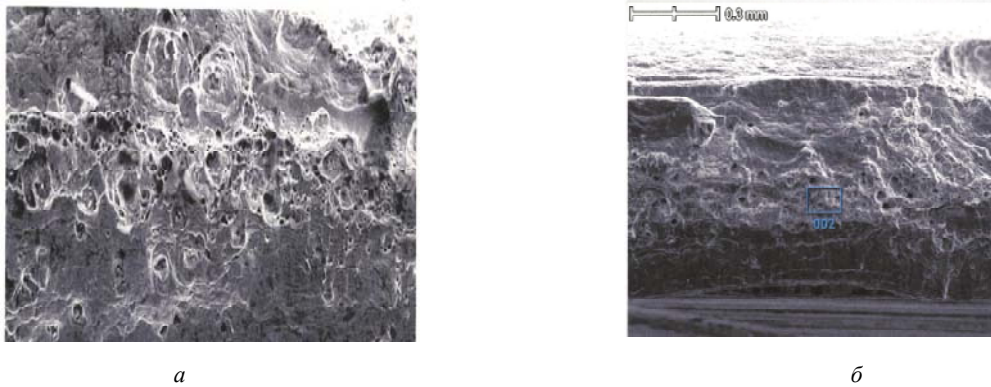


Рис. 4. Питтинг, образовавшийся на пластине теплообменника из стали AISI 321 в оборотной воде с pH7 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³: а – поверхность стабильного питтинга; б – поверхность излома под ним

Fe накапливается на его поверхности. Это можно связать с тем, что в средах с pH4; 5; 7 сталь AISI 321 питтингует с образованием стабильных, а с pH6; 8 – метастабильных питтингов.

В модельных оборотных водах с pH4 и содержанием хлоридов 300 мг/дм³, где сталь питтингует с образованием стабильных питтингов, их поверхностные слои обогащаются Gr и обедняются Fe и Ni. Это может способствовать диффузии атомов Fe и Ni в объем стали, а Gr – в противоположном направлении. Однако в модельных оборотных водах с pH5...8 и содержанием хлоридов 300 мг/дм³, где сталь питтингует с образованием метастабильных питтингов, их поверхностные слои обогащаются Fe и обедняются Gr и Ni. Это может способствовать диффузии атомов Fe в объем стали, а Gr и Ni – в противоположном направлении.

Обобщая вышеизложенное, можно отметить, что особенностью метастабильных и стабильных питтингов на поверхности стали AISI 321 является характер селективного ее растворения в них, показателями которого являются коэффициенты Z_{Cr} и Z_{Ni} . Поскольку поверхностный слой стали в питтингах, подвергшись коррозионным потерям DGr, DNi и DFe, реорганизуется. Это является следствием диффузии атомов Gr, Ni и Fe в поверхностных (10...30 нм по данным И.К. Маршакова) слоях в окрестности питтинга. К тому же диффузия атомов Fe к поверхности стабильных питтингов способствует зарождению пор и коррозионных каналов под ними, ускоряя подрастание стабильных питтингов (рис. 4, а).

Учитывая вышеизложенное и коэффициент $Z_{Cr} = 0,88$, рассчитанный по результатам энергодисперсионного микроанализа поверхности пластины из стали AISI 321 (содержание Gr и Fe, соответственно, 16,43; 71,77 масс.%) теплообменника, подвергшегося питтинговой коррозии в оборотных водах с pH7 и содержанием хлоридов 600 мг/дм³ и поверхности питтинга (рис. 4, а) (содержание Gr и Fe, соответственно, 14,2; 82,88 масс.%), предложено коэффициент Z_{Cr} из питтингов использовать для идентификации стабильных и метастабильных питтингов. В частности, если коэффициент $Z_{Cr} < 1$, то сталь питтингует с образованием стабильных питтингов, а если $Z_{Cr} > 1$, то – метастабильных.

Следует отметить, что в модельных оборотных водах, где сталь питтингует с образованием метастабильных питтингов, продукты коррозии в питтингах в основном состоят из ионов Gr и Ni, а где с образованием стабильных – из ионов Fe и Ni. Увеличение количества ионов Fe в стабильных питтингах на поверхности стали способствует их интенсивному подрастанию, потому что Fe является основным компонентом стали. Кроме того, учитывая этот фактор, необходимо отметить, что при $Z_{Ni} < 1$ стабильные питтинги на поверхности стали интенсивно подрастают. Поэтому коэффициент Z_{Ni} стали из питтингов предложено применять для оценки интенсивности роста питтингов.

Выводы

В результате исследований установлено, что в модельных оборотных водах с pH4...8 и содержанием хлоридов 300 мг/дм³ коррозионные потери DFe из питтингов на поверхности стали AISI 321 в среднем больше, чем с pH4...8 и содержанием хлоридов 600 мг/дм³. При этом наибольшее влияние pH среды на этот показатель при увеличении в ней содержания хлоридов от 300 до 600 мг/дм³ установлено в модельных оборотных водах с pH5; 8, а наименьший – с pH4; 7, что связано с соотношением метастабильных и стабильных питтингов к их общему количеству на поверхности стали.

Показано, что в модельных оборотных водах с pH4 и концентрацией хлоридов 300 и 600 мг/дм³ влияние объема нитридов титана в стали на DFe из питтингов намного больше, чем с pH5; 8. К тому же установлено, что объем нитридов титана больше влияет на DFe из питтингов в модельной оборотной воде с концентрацией хлоридов 300, чем с 600 мг/дм³.

Установлено, что в модельных оборотных водах с концентрацией хлоридов 300 и 600 мг/дм³ коррозионные потери Gr и Ni интенсивно снижаются при увеличении pH от 4 до 5. Однако последующий рост pH среды от 6 до 8 способствует существенному изменению структуры коррозионных потерь стали из питтингов, что связано с характерными особенностями селективного растворения металлов из метастабильных и стабильных питтингов.

В результате энергодисперсионного анализа поверхности стабильных питтингов на пластине теплообменника из стали AISI 321, подвергнутого питтинговой коррозии в оборотной воде, установлено, что коэффициент селективного растворения G_r из питтинга меньше единицы. Впервые предложено метастабильные и стабильные питтинги идентифицировать по коэффициенту Z_{Cr} . А именно, если $Z_{Cr} < 1$, то сталь питтингуется с образованием стабильных питтингов, а если $Z_{Cr} > 1$, то – метастабильных.

В результате анализа коэффициентов Z_{Cr} и Z_{Ni} установлено, что при $Z_{Ni} < 1$ атомы Fe интенсивней растворяются с поверхности питтингов, чем – Ni. Поэтому, учитывая, что Fe является основным химическим элементом стали, предложено коэффициент Z_{Ni} применять для оценки относительной скорости роста питтингов. А именно, если $Z_{Ni} < 1$, то питтинги интенсивно подрастают, а, если $Z_{Ni} > 1$, то – медленно.

В результате анализа рассчитанных коэффициентов Z_{Cr} и Z_{Ni} из питтингов установлено, что в модельных оборотных водах с рН4; 5; 7 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³ с рН4 и концентрацией хлоридов 300 мг/дм³ сталь AISI 321, в основном, питтингуется с образованием стабильных питтингов, а коэффициенты Z_{Cr} из питтингов, в основном, меньше единицы. При этом в остальных модельных оборотных водах с рН6; 8 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³, с рН5...8 и 300 мг/дм³, сталь питтингуется с образованием метастабильных питтингов, которые медленно подрастают, потому что коэффициенты $Z_{Ni} > 1$.

Список литературы

1. Розенфельд И. Л. Коррозия и защита металлов / И. Л. Розенфельд. – М. : Металлургия, 1970. – 448 с.
2. 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.
3. Frankel G. S. Metastable pitting of stainless steel / G. S. Frankel, L. Stockert, F. Hunkeler, H. Boehni // Corrosion. – 1987. – № 43. – P. 429–436.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Hashimoto M. A spectrum analysis of potential fluctuation during passive film breakdown and repair on iron / M. Hashimoto, S. Miyajima, T. Murata // Corrosion Science. – 1992. – № 33. – P. 917–925.
8. Burstein G.T. The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel / G.T. Burstein, P.C. Pistorius, S.P. Mattin // Corrosion Science. – 1993. – № 35. – P. 57–62.
9. Comper C. Aging of type 316 L stainless steel in seawater – relationship between open – circuit potential exposure time and pitting potential / C. Comper, P. Jaffre, D. Festy // Corrosion (USA). – 1996. – Vol. 52, № 7. – P. 496–501.
10. Zuo Y. The effect of potential on metastable pitting of amorphous Ni alloy / Y Zuo, S. Fu // Corrosion Science. – 1997. – Vol. 39, № 3. – P. 465 – 471.
11. Wenger F. Electrochemical impedance of pits. Influence of the pit morphology / F. Wenger, S. Cheriet, B. Talhi, J. Galland // Corrosion Science. – 1997. – Vol. 39, № 7. – P. 1239–1252.
12. Улиг Г. Коррозия металлов / Г. Улиг – М. : Металлургия, 1968. – 306 с.
13. Laycock N. J. Metastable pitting and the critical pitting temperature / N. J. Laycock, M. H. Moayed, R. C. Newman // J. Electrochem. Soc. – 1998. – № 148. – P. 2622–2628.
14. Фрейман Л.И. Определение критического размера питтинга на нержавеющей стали/ Л.И. Фрейман, А.Р. Басман, Е.А. Пикус, Л.Е. Губжанидзе// Защита металлов. – 1988. – 24. – №4. –С. 614–617.
15. 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.
16. Вязовикина Н. В. Использование хроновольтамперометрии для изучения механизма селективного растворения бинарных сплавов хром–железо / Н. В. Вязовикина // Электрохимия. – 1992. – № 6. – С. 917–922.
17. Подобаев А. Н. Закономерности анодного растворения Ni–Fe сплавов / А. Н. Подобаев, Л. Э. Джанибахчиева, Я. М. Колотыркин // Электрохимия. – 1996. – № 5. – С. 549–553.
18. 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.
19. 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.
20. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов / Н. Д. Томашов. – М.: Изд.-во АН СССР, 1959. – 592 с.
21. 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.
22. Pickering H.W. Characteristic fractures of alloy polarization curvas / H.W. Pickering // Corrosion Science. – 1983. – №10. – P. 1101–1120.
23. Вязовикина Н. В. Анодное растворение сплавов Fe55Cr45 и Fe84Cr16 в нестационарных условиях / Н. В. Вязовикина // Электрохимия. – 1991. – № 4. – С. 484–489.
24. 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.
25. Пласкеев А. В. О роли легирующих и примесных элементов в процессах активного растворения железа и сплавов / А. В. Пласкеев, В. М. Княжева // Коррозия и защита металлов: тез. докл. 12 Пермск. конф. – Пермь (Россия), – 1990. – 7 с.
26. 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.

27. Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions / M. Pourbaix, N. De Zoubov. – Oxford : Pergamon press, 1966. – 493 p.
28. Нарівський О. Е. Мікромеханізми корозійного руйнування пластин теплообмінників / О. Е. Нарівський // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2007. – № 1. – С. 110–116.
29. Нарівський О. Е. Вплив гетерогенності сталі AISI 321 на її пітінгування у хлоридовмісному середовищі / О. Е. Нарівський // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2007. – № 2. – С. 100–106.
30. 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.
31. Поверхневі, підземні та зворотні води: МБВ № 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.
32. Поверхневі, підземні та зворотні води: МБВ № 081/12-0178-05 «Методика виконання вимірювань масової концентрації ніколу фото- colorиметричним методом». – К.: М-во охорони навколишнього середовища України, 2005. – 10 с.
33. Метрологічне забезпечення КНД 2011.1.4.034–95 «Методика фотометричного визначення загального заліза з ортофенантроліном в поверхневих і стічних водах» [Чиний від 95–07–01]. – К.: М-во охорони навколишнього середовища України, 1995. – 378 с.
34. Беліков С. Б. Кінетика корозійних процесів сталей AISI 321 та 12X18H10T у нейтральних хлоридовмісних розчинах та швидкість їх корозії / С. Б. беліков, О. Е. Нарівський // Нові матеріали та технології в машинобудуванні та металургії. – 2011. – № 1. – С. 36–43.
35. Нарівський О. Е. Вплив хімічних елементів та структурної гетерогенності сталі AISI 321 на корозійне розчинення Cr, Ni та Fe у хлоридовмісних розчинах / О. Е. Нарівський // Науковий вісник НАТУ України. – 2014. – Вип. 24, № 2. – С. 164–172.
36. Нарівський О. Е. Закономірності та механізми корозійного розчинення сталі AISI 321 у модельних оборотних водах / О. Е. Нарівський // Вісник Східно-Українського Національного університету ім. Володимира Даля. – 2012. – 202, № 13 – С. 97–108.
37. Нарівський О. Е. Закономірності та механізми корозійного розчинення сталі AISI 321 в слабкислому хлоридовмісному розчині / О. Е. Нарівський // Вісник Приазовськ. держ. техн. ун-ту, Сер. техн. науки. – 2013. – Вип. 26. – С. 97–108.
38. Юхневич Р. Техника борьбы с коррозией / Р. Юхневич, В. Богданович, Е. Валашковский, А. Видуховский : пер. с польск. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1980. – 224 с.
39. Alonso C. Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements / C. Alonso, M. Castellote, C. Andrade // Electrochim. Acta. – 2002. – № 47. – P. 3469 – 3481.
40. Wranglen G. An introduction to corrosion and protection of metals / G. Wranglen // Chapman and Hall. – 1985. – P. 62–65.
41. Zhang Q. Observation by atomic force microscope of corrosion product during pitting corrosion on SUS 304 stainless steel / Q. Zhang, R. Wang, M. Kato, K. Nakasa // Scripta Materialia. – 2005. – Vol. 52, № 3. – P. 227–230.
42. Fukutsuka T. Preparation of high nitrogen containing stainless steels by mechanical alloying method and their localized corrosion behaviour / T. Fukutsuka, F. Anzai, M. Kaneda, Y. Matsuo, Y. Sugie, K. Fukaura. // J.Soc. Mat. Sci., Japan. – 2004. – № 53. – 1175 p.

Одержано 14.05.2015

Нарівський О.Е., Беліков С.Б. Характерні особливості селективного розчинення пітінгів на поверхні сталі AISI 321 в модельних оборотних водах

Наведено результати досліджень селективного розчинення Cr, Ni і Fe із пітінгів. Показано, що коефіцієнт селективного розчинення Cr зі стабільного пітінгу на пластині теплообмінника зі сталі AISI 321 менше за одиницю. Запропоновано коефіцієнти селективного розчинення Cr (Z_{Cr}) із пітінгів застосовувати для ідентифікації метастабільних і стабільних пітінгів, а Ni (Z_{Ni}) - оцінювання інтенсивності їх підростання. Зокрема, якщо $Z_{Cr} < 1$, то сталь пітінгує з утворенням стабільних пітінгів, а, якщо $Z_{Cr} > 1$, то метастабільних. До того ж, якщо $Z_{Ni} < 1$, то пітінги інтенсивно підростають, а, якщо $Z_{Ni} > 1$, то – повільно. За результатами аналізу коефіцієнтів Z_{Cr} і Z_{Ni} встановлено, що в модельних оборотних водах з рН4; 5; 7 і концентрацією хлоридів 600 мг/дм³, з рН4 і 300 мг/дм³ сталь AISI 321 пітінгує з утворенням стабільних пітінгів, а з рН6; 8 і концентрацією хлоридів 600 мг/дм³, з рН5...8 і 300 мг/дм³ – метастабільних.

Ключові слова: метастабільний і стабільний пітінг, селективне розчинення Cr і Ni із пітінгів, хлоридовмісне середовище.

Narsvskiy O., Belykov S. Characteristic peculiarities of selective diffusion of pittings on AISI 321 steel surface from model circulating waters

The results of investigating Cr, Ni and Fe selective diffusion from pittings are presented. It is shown that the coefficient of Cr selective diffusion from stable pitting on the surface of heat exchanger plate of AISI 321 steel is less than 1. It is suggested that the coefficient of Cr (Z_{Cr}) selective diffusion from pittings be used to identify metastable and stable pittings, and Ni (Z_{Ni}) to evaluate relative speed of their growth. In particular, if the coefficient Z_{Cr} is < 1 , steel creates stable pittings, and if Z_{Cr} is > 1 , then metastable ones. Besides, if Z_{Ni} is < 1 , pittings grow intensively, and if Z_{Ni} is > 1 , then slowly. According to the results of Z_{Cr} and Z_{Ni} calculated coefficients analysis, it is determined that in model circulating waters with pH4; 5; 7 and chlorine concentration of 600 mg/dm³, with pH4 and 300 mg/dm³ AISI 321 steel creates stable pittings, and with pH6; 8 and chloride concentration of 600 mg/dm³, with pH5...8 and 300 mg/dm³ – metastable ones.

Key words: metastable and stable pitting, Cr and Ni selective diffusion from pittings, chlorine-containing environment.