

УДК 620.193.4/620.197:669.15

О.Е.Нарівський

ЗАТ «Азовський машинобудівний завод»

КІНЕТИКА КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ ТА ШВИДКІСТЬ ПІТІНГУВАННЯ СПЛАВУ 06ХН28МДТ У СЛАБОКИСЛИХ ХЛОРИДОВМІСНИХ СЕРЕДОВИЩАХ.

Встановлено закономірності і механізми корозійного руйнування сплаву 06ХН28МДТ у слабокислих хлоридовмісних середовищах з рН 5; 6 і концентрацією хлоридів 180 мг/л. Розрахунком визначено середню швидкість пітінгування сплаву в досліджених хлоридовмісних розчинах.

Ключові слова: *пітінг, хлоридовмісне середовище, загальна корозія, швидкість зростання піттингів.*

Вступ. Сплав 06ХН28МДТ застосовують у виробництві емісійної та теплообмінної апаратури, яку використовують у технологічних процесах виробництва сірчаної кислоти [1; 2]. Начасі є дані про корозійну стійкість сплаву 06ХН28МДТ у високоокислювальних середовищах [2-5]. До того ж, останнім часом проведено дослідження стійкості сплаву до пітінгової та щільної корозії у хлоридовмісних середовищах. Так у роботах [6; 7] оцінювали електрохімічну поведінку сплаву 06ХН28МДТ у моделі морської води та проведено дослідження його пітінгостійкості у модельних оборотних водах. У довіднику [8] є дані про критичну температуру пітінгування сплаву 06ХН28МДТ у мінеральних водах. Ці дані визначають вірогідність пітінгової корозії сплаву 06ХН28МДТ у хлоридовмісних середовищах різної мінералізації. Під час експлуатації теплообмінної апаратури матеріал теплопередавальних елементів часто піддається пітінгуванню з боку оборотної води. До того ж, найбільш інтенсивне пітінгування теплообмінних елементів спостерігають під осадам із води [9-11], де рН оборотної води знижується до 5. Тому визначення швидкості зростання піттингів і кінетики корозійних процесів є актуальною проблемою. Відтак, у роботі досліджували закономірності і механізми корозійного руйнування сплаву 06ХН28МДТ та швидкість його пітінгування у модельній оборотній воді під прошарком осаду.

Матеріали та методика досліджень. Зразки виготовляли з п'яти промислових плавок сплаву 06ХН28МДТ. Хімічний склад, складові структури і механічні властивості сплаву визначали раніше [6; 7; 12]. Зразки дослідженого сплаву витримували у хлоридовмісних розчинах з рН 5, 6 і концентрацією хлоридів 180 мг/л при температурі 70°C впродовж 240 годин. Хлоридовмісні розчини із вищезгаданими параметрами отримували додаючи у водяний розчин хлористого магнію $MgCl_2$ соляну кислоту HCl або гідроксид натрію $NaOH$. Вміст заліза у розчинах після термостатування зразків визначали методом, що базується на взаємодії іонів двохвалентного заліза з 1,10-фенантроліном із утворенням червоного комплексу з максимумом світлопоглинання 510nm. Відновлення заліза (III) до заліза (II) проводили застосовуючи гідроксиламін. Вміст хрому у розчинах після термостатування зразків визначали методом, який базується на реакції Cr^{+6} з дифенілкарбазидом і екстракції утвореної сполуки із трихлороцетовою кислотою ізоаміловим спиртом, з наступним визначенням оптичної густини цієї сполуки на КФК-3 при $\lambda=540nm$. Вміст нікелю у розчинах визначили методом, який базується на взаємодії іонів нікелю із диметилглюоксином у слабоаміачному середовищі за наявності бромиду, із утворенням комплексної сполуки від жовтого до червоного кольору залежно від концентрації нікелю. Фотометричним методом визначали оптичну густину розчину при $\lambda=440nm$.

Коефіцієнти селективного розчинення хрому і нікелю визначали за формулою (1):

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

де $Z_{(Cr;Ni)}$ – коефіцієнт селективного розчинення хрому або нікелю;
 $\Delta m_{(Cr;Ni)}$ – вміст хрому або нікелю у розчинах після термостатування у них зразків, мг;
 $\Delta m_{(Fe)}$ – вміст заліза у розчинах після термостатування у них зразків, мг;
 $m_{(Cr;Ni)}$ – вміст хрому або нікелю у сталі, мас.%;
 $m_{(Fe)}$ – вміст заліза у сталі, мас.%.

Прямолінійні регресивні залежності між корозійними втратами заліза ΔFe , хрому ΔCr , нікелю ΔNi після витримки зразків у досліджених хлоридовмісних розчинах та вмістом у сплаві хімічних елементів (N_i), складовими структури (V_H – об'єм нітридів титану об.%, L_H – середня відстань між нітридами титану; мкм, $V_{ок}$ – об'єм оксисульфідів титану, об.%; $L_{ок}$ – середня відстань між оксисульфідами титану, мкм; d_3 – середній діаметр зерна аустеніту, мкм) і механічними властивостями (σ_B – тимчасовий опір розриву, МПа; $\sigma_{0,2}$ – межа текучості, МПа, δ – відносне подовження, %) визначали методом найменших квадратів [13] за формулою (2):

$$\Delta Fe; \Delta Cr; \Delta Ni = f(N_i; V_H; L_H; V_{ок}; L_{ок}; d_3; \sigma_B; \sigma_{0,2}; \delta) \quad (2)$$

Середній діаметр зерна аустеніту, об'єм нітридів та оксисульфідів титану, середню відстань між ними і механічні властивості сплаву 06ХН28МДТ визначили раніше [6; 7; 12].

Швидкість загальної корозії визначили за формулою (3):

$$V_k = \frac{87600}{St} \left(\frac{\Delta Fe}{\rho_{Fe}} + \frac{\Delta Cr}{\rho_{Cr}} + \frac{\Delta Ni}{\rho_{Ni}} \right) \quad (3)$$

де $\Delta Fe; \Delta Cr; \Delta Ni$ – корозійні втрати заліза, хрому та нікелю зі сплаву, мг;
 S – площа зразка, cm^2 ;
 t – час випробувань, год;
 $\rho_{(Fe, Cr, Ni)}$ – щільність залізі, хрому та нікелю, g/cm^3
 Данні про загальну швидкість корозії надано у (табл. 2).

Середню швидкість $\bar{\delta}$ зростання «активних» пітінгів визначали за формулою (4):

$$\bar{\delta} = \frac{\bar{h}}{\tau} \quad (4)$$

де \bar{h} – середня глибина пітінгів, мкм;
 τ – час випробувань, год.

Середню глибину пітінгів визначали за формулою (5):

$$\bar{h} = \frac{2R}{N_n} \quad (5)$$

де R – радіус умовного шару металу, що розчинився з поверхні сплаву, мкм;
 N_n – кількість «активних» пітінгів.

Для металу товщиною до 3 мм вважали, що пітінги мають форму півсфери. Це узгоджується з даними [14]. Радіус умовного шару металу, що розчинився з поверхні сплаву визначали за формулою (6)

$$R = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} \quad (6)$$

де V – об'єм металу, що розчинився з поверхні сплаву, визначали за формулою (7):

$$V = V_{Fe} + V_{Cr} + V_{Ni} \quad (7)$$

де $V_{(Fe, Cr, Ni)}$ – об'єм заліза, хрому та нікелю, що розчинився з поверхні сплаву мкм³

Об'єм Fe; Cr; Ni, що розчинився з поверхні сплаву визначили за формулою (8):

$$V_{(Fe, Cr, Ni)} = m_{(Fe, Cr, Ni)} / \rho_{(Fe, Cr, Ni)} \quad (8)$$

де $m_{(Fe, Cr, Ni)}$ – маса заліза, хрому та нікелю, що розчинилися поверхні сплаву, г;
 $\rho_{(Fe, Cr, Ni)}$ – щільність заліза, хрому та нікелю, $g/mкм^3$;

За даними [15] $\rho_{Fe} = 7,871 \cdot 10^{-12}$ $g/mкм^3$; $\rho_{Cr} = 7,19 \cdot 10^{-12}$ $g/mкм^3$; $\rho_{Ni} = 8,9 \cdot 10^{-12}$ $g/mкм^3$

Кількість «активних пітінгів на поверхні зразків визначали за формулою (9):

$$N_n = k_1 \cdot N_{н.п} \quad (9)$$

де $k_1 = 0,1$ – коефіцієнт, що показує співвідношення «активних» пітінгів до їх загальної кількості;

$N_{н.п}$ – кількість нітридів титану, що брала участь у пітінгуванні визначали за формулою (10):

$$N_{н.п} = R \cdot N_H \quad (10)$$

де N_H – кількість нітридів титану в сплаві;

R – коефіцієнт участі нітридів титану у пітінгуванні сплаву, який визначали за формулою (11)

$$R = 100 - 0,093C_{Cl^-}; \quad [12] \quad (11)$$

де C_{Cl^-} – концентрація хлоридів у розчині, мг/л.

Згідно з даними [7] рН хлоридовмісного розчину не впливає на коефіцієнт R. До того ж відомо [12], що «активні» пітинги утворюються тільки в околі нітридів титану, а пітинги, які утворюються в околі оксисульфідів титану репасивуються, оскільки розчиняється лише сульфідна складова зовнішньої оболонки оксисульфідів титану. При цьому оксидна складова є катодним включенням у сплаві 06ХН28МДТ, на яких у хлоридовмісному розчині зростає перенапряга іонізації кисню.

Кількість нітридів титану на поверхні зразків, що досліджували визначали за формулою (12):

$$N_n = N_{100} \frac{N}{100}; \quad (12)$$

де N_{100} – кількість нітридів титану на 100 полях зору мікроскопа (x320);

N – загальна кількість полів зору мікроскопа.

Загальну кількість полів зору мікроскопа визначали за формулою (13):

$$N = \frac{S}{S_0}; \quad (13)$$

де S – площа зразка; см²;

S_0 – площа одного поля зору мікроскопа (x320), см².

Результати досліджень та їх обговорення. За результатами корозійних випробувань сплаву 06ХН28МДТ та хіміко-аналітичного аналізу розчинів встановлено, що у хлоридовмісному розчині рН5 і концентрацією хлоридів 180 мг/л найбільше Fe розчинилося з поверхні зразків з плавки 3, а найменше - з плавки 1. При цьому виявлено, що найбільше Cr розчинилося з поверхні зразків з плавки 4, а найменше з плавки 2. Найменше Ni, як і Cr, розчинилося з поверхні зразків плавки 2, а найбільше – з плавки 3 сплаву 06ХН28МДТ (табл. 1).

Таблиця 1.

Корозійні втрати ΔFe , ΔCr , ΔNi зі сплаву 06ХН28МДТ після його витримки у хлоридовмісних розчинах впродовж 24 годин при температурі 70°C.

Параметри розчину		Хімічний елемент	Плавка				
			1	2	3	4	5
рН	C_{Cl^-} , мг/л		Корозійні втрати, мг·10 ⁻⁶				
5	180	Fe	952	2129	3978	2969	2129
		Cr	1066	112	597	1222	206
		Ni	12256	7435	12621	8569	9278
6	180	Fe	269	262	273	266	262
		Cr	128	206	167	128	128
		Ni	2550	2200	3323	2300	1905

Таку тенденцію зумовлено зміною хімічного складу сплаву у межах стандарту та його структурною гетерогенністю. Адже кореляційним, дисперсійним і регресивним аналізом встановлено, що у хлоридовмісному розчині з рН5 кількість Fe, що розчинилася з поверхні зразків за прямолінійною закономірністю зростає зі збільшенням у сплаві вмісту Mn, середнього діаметру зерна аустеніту та зменшенням вмісту Cr, Ni, Mo, об'єму оксисульфідів титану й механічних показників сплаву, які є його інтегральною характеристикою, яка залежить як від хімічного складу сплаву в межах стандарту, так і від складових його структури (14-22)

$$\Delta Fe = 10^{-6} (-716,930 + 7692,31 Mn); \quad r = 0,72 \quad (14)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (28862,10 - 1149,43 Cr); \quad r = -0,94 \quad (15)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (3056,50 - 9,26 Ni); \quad r = -0,74 \quad (16)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (12270,3 - 5555,56 Mo); \quad r = -0,75 \quad (17)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (3963,33 - 307692,31 V_{ок}); \quad r = -0,71 \quad (18)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (10,68 + 100000 d_3); \quad r = 0,85 \quad (19)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (9367,47 - 11,39 \sigma_B); \quad r = -0,71 \quad (20)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (6302,96 - 13,99 \sigma_{0,2}); \quad r = -0,72 \quad (21)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (8237,99 - 141,61 \delta); \quad r = -0,76 \quad (22)$$

Значущість коефіцієнтів кореляції між величинами рівнянь (14-22) оцінено за t - критерієм Стьюдента з рівнем значущості 0,10. Отже, аналітичні залежності (14-22) адекватно описують корозійні втрати Fe з поверхні зразків залежно від вмісту в сплаві Mn, Cr, Mo, об'єму оксисульфідів титану, середнього діаметру зерна аустеніту й його механічних властивостей.

Хром і молібден є феритотвірними елементами, а манган і нікель аустенітотвірними. При цьому Cr, Mo і Ni зменшують, а Mn збільшує розчинність Fe з поверхні сплаву 06ХН28МДТ. Найвірогідніше Cr і Mo сприяють репасивації пітінгів і, таким чином, знижують кількість Fe, яке розчиняється у пітінгах. Це узгоджується з відомими літературними даними [16].

Нікель знижує активність сульфідної частки оксисульфідів титану через це перехід пітінгів, які утворилися в околі оксисульфідів титану, до активного стану є малоімовірним. До того ж, оксидна частка оксисульфідів титану найвірогідніше є катодним включенням щодо аустенітної матриці. На катодних включеннях зростає перенапряга іонізації кисню і, відповідно, знижується анодний струм, який залежить від кількості іонізованого Fe. Відомо [17], що Mn, сегрегуючи границями зерен сприяє зростанню градієнту хімічного потенціалу між ними і аустенітною матрицею. Внаслідок цього у пітінгах, які розташовано межами зерен в околі нітридів титану зростає інтенсивність іонізації заліза. Процес іонізації Fe у пітінгах також зростає зі збільшенням середнього діаметру зерна аустеніту, оскільки зі збільшенням цього параметру зростає товщина границь зерен.

Згідно з формулами (20-22) кількість Fe, що розчинилося з поверхні зразків знижується зі збільшенням тимчасового опору розриву, межі текучості та відносного подовження сплаву. Таким чином, каординально різні механічні характеристики сплаву однаково впливають на корозійні втрати Fe у хлоридовмісному розчині з рН5. На перший погляд у таких закономірностях є деякі протиріччя. Однак така тенденція зумовлена тим, що Cr і Mo сприяють зростанню σ_b і $\sigma_{0,2}$, а Ni зростанню δ . Тому механізм за яким Cr, Mo, Ni сприяють зниженню розчинності Fe з поверхні сплаву пояснює чому різні за ознакою механічні характеристики однаково впливають на розчинність Fe.

За результатами дослідження встановлено, що у хлоридовмісному розчині з рН5 корозійні втрати Cr і Ni з поверхні сплаву 06ХН28МДТ не залежать від зміни його хімічного складу в межах стандарту. Адже між ΔFe і ΔNi , що розчинилися з поверхні сплаву та вмістом у ньому C, Mn, Si, Cr, Ni, Mo, P встановлено низьку прямолінійну кореляцію з коефіцієнтами $r = -0,52; 0,42; 0,33; 0,21; 0,1; 0,12; -0,60$, які менше, ніж критичне значення $/0,61/$. Проте виявлено, що корозійні втрати Cr з поверхні сплаву за прямолінійною закономірністю зростають зі збільшенням у ньому об'єму і розміру нітридів титану (23; 24). При цьому варто зазначити, що корозійні втрати Cr з поверхні сплаву також залежать від розміру оксисульфідів титану. Оскільки встановлено, що корозійні втрати хрому за прямолінійною закономірністю знижуються зі збільшенням середньої відстані між оксисульфідами титану (25). Таким чином, чим більше за розміром оксисульфіди титану в сплаві, тим менше корозійні втрати Cr. Таку тенденцію зумовлено тим, що оксисульфіди титану катодно захищають сплав. Варто нагадати, що за даними [7; 12] у низькомінералізованих хлоридовмісних розчинах критична температура пітінгування сплаву 06ХН28МДТ зростає зі збільшенням у ньому вмісту оксисульфідів титану.

$$\Delta Cr = 10^{-6} (-6039,77 + 8333,33 V_H); \quad r = 0,72 \quad (23)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (2587,02 - 24,39 L_H); \quad r = -0,74 \quad (24)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (2553,04 - 42,69 L_{ок}); \quad r = -0,67 \quad (25)$$

Значущість коефіцієнтів кореляції між величинами рівнянь (23-25) оцінено за t - критерієм Стьюдента з рівнем значущості 0,10. Таким чином, ці аналітичні залежності адекватно описують корозійні втрати Cr з поверхні сплаву залежно від вмісту і розміру нітридів титану та розміру оксисульфідів титану.

При цьому показано, що середній діаметр зерна аустеніту та механічні властивості сплаву (σ_b , $\sigma_{0,2}$, δ) не впливають на корозійні втрати хрому, тому що між ΔCr та d_3 , σ_b , $\sigma_{0,2}$ і δ встановлено дуже низьку прямолінійну кореляцію з коефіцієнтами $r = 0,13; -0,31; -0,18; -0,11$.

Варто зазначити, що між корозійними втратами Ni з поверхні сплаву та його показниками d_3 , σ_b , $\sigma_{0,2}$ і δ також встановлено низьку прямолінійну кореляцію з коефіцієнтами $r = -0,24; 0,16; 0,22; 0,31$. Однак доведено, що корозійні втрати Ni з поверхні сплаву за прямолінійною закономірністю знижуються зі збільшенням середньої відстані між нітридами та оксисульфідами титану (26; 27)

$$\Delta Ni = 10^{-6} (-108,734 - 108,70 L_H); \quad r = -0,72 \quad (26)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (-19,70 - 19,70 L_{ок}); \quad r = -0,71 \quad (27)$$

Значущість коефіцієнтів кореляції між величинами рівнянь (26; 27) оцінено за t – критерієм Стьюдента з рівнем значущості 0,10. Відтак, рівняння (26; 27) адекватно описують корозійні втрати Ni зі сплаву залежно від середньої відстані між нітридами та оксисульфідами титану. Показано, що на корозійні втрати Ni зі сплаву 06ХН28МДТ також впливають об'єм нітридів та оксисульфідів титану. Однак вплив цих чинників на розчинність Ni не є суттєвим, тому що між цими величинами встановлено пряmlinійну кореляцію з коефіцієнтами $r=0,54; 0,60$, які менше ніж критичне значення /0,61/. Позитивне значення коефіцієнтів кореляції свідчить про те, що корозійні втрати Ni зі сплаву 06ХН28МДТ зростають зі збільшенням у нього об'єму нітридів та оксисульфідів титану. До того ж, враховуючи закономірності формул (26; 27) можна зазначити, що чим більше за розміром включення, тим менше корозійні втрати Ni зі сплаву в дослідженому хлоридовмісному розчині. Узагальнюючи вищезазначені тенденції можна зазначити, що місцями інтенсивного розчинення Cr і Ni з поверхні сплаву є межі аустенітної матриці з дрібними нітридами та оксисульфідами титану. Великі за розміром включення катодно захищають сплав, зменшуючи його корозійні втрати за Cr та Ni .

За результатами корозійних випробувань, кореляційного, дисперсійного та регресивного аналізу встановлено, що у хлоридовмісному розчині з рН6 і концентрацією хлоридів 180 мг/л корозійні втрати Fe з поверхні сплаву 06ХН28МДТ не залежать від вмісту у ньому C, Mn, Si, Cr, Ni, Mo, P , об'єму та розміру оксисульфідів титану, середнього діаметру зерна аустеніту, тимчасового опору розриву, межі текучості та відносного подовження, тому що між цими параметрами виявлено низьку кореляцію з коефіцієнтами $r = -0,52; 0,39; -0,23; -0,28; -0,42; 0,01; 0,11; 0,42; -0,54; 0,22; -0,33; -0,54; -0,17$. Однак доведено, що корозійні втрати Fe з поверхні сплаву за пряmlinійною закономірністю зростають зі збільшенням у ньому об'єму нітридів титану (28) та зменшенням середньої відстані між ними (29):

$$\Delta Fe = 10^{-6} (250,332 + 104,62 V_n); \quad r = 0,84 \quad (28)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (289,52 - 0,28977 L_n); \quad r = 0,72 \quad (29)$$

Значущість коефіцієнтів кореляції між параметрами рівнянь (28; 29) оцінено за t – критерієм Стьюдента з рівнем значущості 0,10. Таким чином, аналітичні залежності (28; 29) адекватно описують корозійні втрати Fe з поверхні сплаву залежно від об'єму нітридів титану та їх розміру. Так, згідно з формулою (29), ΔFe зі сплаву 06ХН28МДТ зростають зі зменшенням середньої відстані між нітридами титану. Отже, чим більше розмір нітридів титану в сплаві, тим менше корозійні втрати Fe з його поверхні. Найвірогідніше це зумовлено тим, що Fe найінтенсивніше розчиняється в околі нітридів титану, а за однакового об'єму останніх довжина границь між нітридами титану та аустенітною матрицею більше якщо сплав містить більш дрібні включення.

За результатами досліджень встановлено, що хімічний склад сплаву в межах стандарту, складові його структури й механічні властивості не впливають на корозійні втрати Cr з його поверхні у хлоридовмісному розчині з рН6 і концентрацією хлоридів 180 мг/л. Оскільки за результатами кореляційного аналізу між ΔCr та вмістом $Mn, Si, Ni, Mo, P, V_n, L_n, V_{ок}, L_{ок}, d_3, \sigma_b, \sigma_{0,2}, \delta$ встановлено низьку пряmlinійну кореляцію з коефіцієнтами $r = -0,27; 0,29; -0,10; 0,32; 0,10; 0,15; 0,10; 0,19; -0,54; 0,55; 0,44; -0,47; -0,57; 0,53$. Однак між ΔCr та вмістом у сталі Cr виявлено пряmlinійну кореляцію з коефіцієнтом $r_1 = -0,72$. При цьому ΔCr за пряmlinійною закономірністю зростають зі зменшенням у сплаві вмісту Cr (30).

$$\Delta Cr = 10^{-6} (5,45 - 0,19 Cr); \quad r = 0,72 \quad (30)$$

Значущість коефіцієнта кореляції між величинами рівняння (30) оцінено за t – критерієм Стьюдента з рівнем значущості 0,10. Отже, аналітична залежність (30) адекватно описує корозійні втрати Cr зі сплаву залежно від вмісту у ньому Cr .

За результатами досліджень та кореляційного аналізу доведено, що хімічний склад сплаву в межах стандарту, складові структури, окрім нітридів титану, та його механічні властивості не впливають на корозійні втрати Ni з його поверхні у хлоридовмісних розчинах з рН6 і концентрацією хлоридів 180 мг/л. Оскільки між ΔNi та вмістом у сплаві C, Mn, Si, Cr, Ni, Mo, P , об'ємом оксисульфідів титану та середньою відстанню між ними, середнім діаметром зерна аустеніту, тимчасовим опором розриву, межею текучості та відносним подовженням виявлено низьку пряmlinійну кореляцію з коефіцієнтами $r = -0,57; 0,56; -0,15; -0,58; -0,24; -0,10; 0,22; 0,14; -0,264; 0,464; -0,53; -0,26; -0,43$. Однак доведено, що ΔNi зі сплаву 06ХН28МДТ за пряmlinійною закономірністю зростають зі збільшенням об'єму нітридів титану (31) та зменшенням їх розміру (32). Останню закономірність найвірогідніше зумовлено тим, що за однакового об'єму включень

менші за розміром включення мають більшу довжину границь з аустенітною матрицею де найінтенсивніше розчиняються як Fe, так і Ni.

$$\Delta Ni = 10^{-6} (1,81 + 77,79V_H); \quad r = 0,85 \quad (31)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (29,21 - 0,19L_H); \quad r = -0,84 \quad (32)$$

Значущість коефіцієнтів кореляції між величинами рівнянь (31; 32) оцінено за t – критерієм Стьюдента з рівнем значущості 0,10. Отже, аналітичні залежності (31;32) адекватно описують корозійні втрати Ni з поверхні сплаву залежно від об'єму нітридів титану та їх розміру.

Застосовуючи формулу (1) та використовуючи дані [6] і табл. 1 у хлоридовмісних розчинах з pH5; 6 і концентрацією хлоридів 180 мг/л визначено коефіцієнти селективного розчинення Cr та Ni з поверхні сплаву 06ХН28МДТ. Так у хлоридовмісному розчині з pH5 і концентрацією хлоридів 180/мг/л коефіцієнти селективного розчинення хрому становлять $Z_{Cr}=1,8; 0,1; 0,3; 0,8; 0,2$, а никелю $Z_{Ni}=18,8; 5,4; 5,0; 4,4; 0,6$. Згідно з отриманими даними тільки плавка 1 сплаву 06ХН28МДТ розчиняється в активному стані, тому що $Z_{Cr}>1$. При цьому тільки у плавки 5 сплаву на поверхні зразків зростає вміст Ni щодо його вмісту в об'єму сплаву.

Зі збільшенням лужності розчину від pH5 до 6 майже усі плавки сплаву 06ХН28МДТ розчиняються у пасивному стані, тому що коефіцієнти становлять $Z_{Cr}=0,8; 1,5; 1,2; 0,9; 0,9$. При цьому вміст Ni на поверхні сплаву знижується по відношенню до його вмісту в об'ємі сплаву, тому що коефіцієнти $Z_{Ni}<1$ та відповідно становлять 13,9; 12,1; 19,4; 13,3; 10,1. Загальну швидкість корозії сплаву 06ХН28МДТ визначали за формулою (3). Результати розрахунків надано у табл. 2. У хлоридовмісному розчині з pH 5 найменша швидкість загальної корозії у плавки 2, а найбільша у плавки 3. Однак найбільшу швидкість зростання пітінгів виявлено у плавки 5, а найменшу у плавки 3 (табл. 2). Це зумовлено тим, що плавка 5 містить найменшу кількість нітридів титану розміром від 6 до 8 мкм в околі яких зароджуються та зростають «активні» пітінги. Зі збільшенням pH хлоридовмісного розчину до 6 швидкість загальної корозії сплаву знизилася майже на порядок, а середня швидкість зростання пітінгів лише у 1,48 рази (табл. 2).

Швидкість корозії сплаву 06ХН28МДТ у нейтральних хлоридовмісних розчинах.

Таблиця 2.

Плавки	Стан сплаву у розчині		Загальна швидкість корозії, мм/рік		Середня швидкість зростання пітінгів мкм/год		Середня швидкість зростання пітінгів за рік, мм/рік	
	pH 5	pH 6	pH 5	pH 6	pH 5	pH 6	pH 5	pH 6
1	акт.	пас.	0,018	0,0045	0,034	0,020	0,30	0,18
2	пас.	акт.	0,0084	0,0041	0,030	0,039	0,27	0,34
3	пас.	акт.	0,026	0,0057	0,024	0,014	0,21	0,13
4	пас.	пас.	0,020	0,0041	0,038	0,023	0,34	0,20
5	пас.	пас.	0,018	0,0036	0,127	0,075	1,11	0,66

Враховуючи, що мінімальна товщина теплопередавальних пластин теплообмінників 0,4 мм та те, що максимальна швидкість зростання пітінгів за статистикою на 40 – 50% більше, ніж середня можна зробити прогноз, що пластини теплообмінників, які зроблено з плавки 3; 4; 5 у цих хлоридовмісних розчинах піддадуться перфорації через пітінгову корозію.

Висновки: За результатами досліджень встановлено:

1. У хлоридовмісних розчинах з pH 5 і концентрацією хлоридів 180 мг/л:

- корозійні втрати Fe зі сплаву 06ХН28МДТ за прямолінійною закономірністю зростають зі збільшенням у ньому вмісту Mn і середнього діаметру зерна аустеніту та зменшенням вмісту Cr, Ni, Mo, об'єму оксисульфідів титану, σ_6 , $\sigma_{0,2}$, δ ;

- корозійні втрати Cr з поверхні сплаву за прямолінійною закономірністю зростають зі збільшенням у ньому об'єму нітридів титану та зменшенням середньої відстані між нітридами титану;

- корозійні втрати Ni з поверхні сплаву за прямолінійною закономірністю зростають зі зменшенням середньої відстані між нітридами і оксисульфідами титану.

2. У хлоридовмісних розчинах з pH6 і концентрацією хлоридів 180 мг/л:

- корозійні втрати Fe і Ni з поверхні сплаву 06ХН28МДТ за прямолінійною закономірністю зростають зі збільшенням у ньому об'єму нітридів титану та зменшенням середньої відстані між ними;

- корозійні втрати Cr з поверхні сплаву за прямолінійною закономірністю зростають зі зменшенням у ньому вмісту Cr.

За результатами досліджень показано, що у хлоридовмісному розчині з рН 5 загальна швидкість корозії сплаву більше, ніж у хлоридовмісному розчині з рН 6. Зроблено прогноз, що пластини теплообмінників, які зроблено з плавок 3; 4; 5 сплаву 06ХН28МДТ у досліджених розчинах піддадуться перфорації внаслідок пітингової корозії.

1. Воробьева Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств /Г. Я. Воробьева.-М.:Химия, 1975-815с.
2. Ульянин Е.А. Коррозионностойкие стали и сплавы/Е.А.Ульянин.-М.:Металлургия, 1980-208 с.
3. Наривский А.Э. Стойкость сплава 06ХН28МДТ к межкристаллитной коррозии в зависимости от его химического состава /А.Э. Наривский// Коррозия: материалы, защита,-2010. - № 11 – с. 15-20.
4. Наривский А.Э. Влияние структуры сплава 06ХН28МДТ на его коррозионное поведение в окислительных средах /А.Э. Наривский// Коррозия: материалы, защита,-2011. - № 2-с.33-40.
5. Коррозия и защиты химической аппаратуры [Антановская Э.И., Беренблит В.М., Водопьянова В.А. и др.]; под ред. А.М.Сухотина.-[том1].-М.:Химия, 1969-553с.
6. Наривський О.Е. Оцінка стійкості сплаву 06ХН28МДТ до пітингової та щілинної корозії в хлоридовмісних середовищах / ОЕ. Наривський, С.Б. Беліков // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні.-2007.-№2.-с.45-52.
7. Наривський О.Е. Пітингостійкість сплаву 06ХН28МДТ у в хлоридовмісних середовищах /ОЕ. Наривський, С.Б.Беліков // Фізико-хімічна механіка матеріалів.-2008.-№4.-с.95-101.
8. Туфанов Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей/Д. Г. Туфанов// Справочник. – М.: Металлургия, 1963.-118 с.
9. Мелехов Р.К. Использование ферритно-аустенитных сталей для изготовления стальных изделий/Р.К. Мелехов, Г.М. Круцан, А.А. Табуренко и др.//Проблемы трибологии 2003.-2003.-№3.-с.3-10.
10. Наривський О.Е. Мікромеханізм корозійного руйнування пластин теплообмінників/ О.Е. Наривський // Фізико-хімічна механіка матеріалів.-2007.-№1-с.110-116.
- 11.Наривський О.Е. Корозійне руйнування пластинчастих теплообмінників /О.Е. Наривський // Фізико-хімічна механіка матеріалів.-2005.-№1.-С.104-108.
12. Наривський О.Е. Корозійно-електрохімічна поведінка конструкційних матеріалів для пластинчастих теплообмінників у модельних оборотних водах: дис. канд. тех. наук:05.17.14/ Наривський Олександр Едуардович. - /Львів, 2009-2009с.
- 13.Данко П.Е. Высшая математика в упражнениях и задачах//П.Е., А.Г. Попов,-М.:Высш.шк., 1986.-415с.
- 14.Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов// И.Л. Розенфельд.-М.:Металлургия, 1970.-448с.
- 15.Гороновский И.Т. Краткий справочник по химии/ И.Т. Гороновский., Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч; [под ред. Куриленко О.Д.].-К.: Наукова Думка, 1974.-991с.
- 16.Колотыркин Я.М. О механизме повышения питтингостойкости нержавеющей сталей добавкой в них молибдена /Я.М. Колотыркин, Л.И. Фрейман, И.И. Реформатская, Е.А. Панин // Защита металлов.-1986.- 22., №5.-С.716-720.
- 17.Me Magon C.J. Mechamisms in intergranular fracture in alloy steels/C.J. Magon// Mater Charact. – 1991.-26, № 4-P.269-287.