

О. Е. Нарівський

ЗАКОНОМІРНОСТІ ТА МЕХАНІЗМИ КОРОЗІЙНОГО РОЗЧИНЕННЯ СТАЛІ AISI 321 У МОДЕЛЬНИХ ОБОРОТНИХ ВОДАХ

Встановлено закономірності та механізми корозійного розчинення сталі AISI 321 після витримки у хлоридовмісних розчинах з $\text{pH} = 6\div 7$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л при температурі 70°C впродовж 240 годин. Показано, що структура стали, а саме: об'єм і розміри включень, середній діаметр зерна аустеніту, а також хімічні елементи, які визначають характеристики елементів структури інтенсивніше впливають на її корозійні втрати, ніж зміна хімічного складу в межах стандарту.

Вступ. Останнім часом у виробництві теплообмінників в Україні та країнах СНД застосовують корозійностійку сталь аустенітного класу AISI 321. Однак, теплопередавальні елементи теплообмінної апаратури, які зроблено з цієї марки сталі часто піддаються пітинговій та виразковій корозії з боку оборотної води, що містить хлорид-іони [1-4]. Найчастіше пітингостійкість корозійностійких сталей оцінюють за електрохімічними показниками, які визначають у хлоридовмісних середовищах із високим вмістом хлорид-іонів [5-7]. Однак, електрохімічні показники, які характеризують пітингостійкість сталей незручно застосувати на практиці. Тому, в роботах [8; 9] запропоновано оцінювати пітингостійкість сталей, що застосовують у виробництві теплообмінної апаратури за критичною температурою пітингування, яку визначали в модельних оборотних водах із не великим вмістом хлоридів. Проте така оцінка пітингостійкості сталей показує лише вірогідність цього процесу при заданих параметрах оборотної води. Щоб визначити швидкість зростання пітингів на теплопередавальних елементах теплообмінників, які піддалися пітингуванню, необхідна інформація про закономірності та механізми процесу корозійного розчинення сталі в модельних оборотних водах. Такі дослідження проведено для сталі AISI 321 у модельних оборотних водах і з концентрацією хлоридів 300 мг/л [8]. Однак, на практиці найчастіше вміст хлоридів в оборотній воді близько 600 мг/л. Таким чином, в роботі досліджували закономірності та механізми корозійного розчинення сталі AISI 321 у модельних оборотних водах із концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від хімічного складу сталі в межах стандарту і структурної гетерогенності.

Матеріали та методика досліджень. Досліджували 5 плавок сталі AISI 321. Хімічний склад та їх структурну гетерогенність визначали раніше [2, 4]. Зразки витримували у хлоридовмісних розчинах з $\text{pH} = 6\div 7$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л при температурі 70°C впродовж 240 годин. Кількість Fe, Cr та Ni, що розчинилися зі сталі, визначали за методикою [8]. Кореляційний та регресивний аналіз між величинами, що характеризують корозійні втрати сталі та її характеристики (хімічний склад та структурна гетерогенність) визначали за методикою [9].

Результати досліджень та їх обговорення. Використовуючи дані табл.1

та формулу (1) $Z_{(Cr;Ni)} = \frac{\Delta m_{(Cr;Ni)} \cdot m_{(Fe)}}{\Delta m_{(Fe)} \cdot m_{(Cr;Ni)}}$ отримано коефіцієнти селективного

розчинення Cr та Ni зі сталі AISI 321 у хлоридовмісному розчині з $\text{pH} = 6\div 7$. Так у

хлоридовмісному розчині з рН = 6 Z_{Cr} змінювався від 2,01 плавка 3 до 31,91 плавка 1. В одночас Z_{Ni} коливався від 6,59 плавка 5 до 83,5 плавка 3 (табл.2).

Таблиця 1

Корозійні втрати ΔFe , ΔCr , ΔNi із сталі AISI 321 після витримки у хлоридовмісних розчинах з рН = 6÷7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л впродовж 240 годин при температурі 70°C.

Параметри розчину		Хімічний елемент	Плавка				
рН	C_{Cl^-} , мг/л		1	2	3	4	5
		Корозійні втрати, $mg \cdot 10^{-6}$					
6	600	Fe	268	264	279	1397	1415
		Cr	2045	275	138	796	796
		Ni	1337	2755	3181	1075	1196
7		Fe	3978	4987	3474	1568	1524
		Cr	483	275	379	379	825
		Ni	1054	1196	628	1337	1054

Таблиця 2

Коефіцієнти Z_{Cr} та Z_{Ni} сталі AISI 321 у хлоридовмісних розчинах з рН = 6÷7

п/п № рН	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}
6	31,93	39,20	4,57	82,30	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

Зі зростанням рН хлоридовмісного розчину до 7 Z_{Cr} знизився від 1,04 рази плавка 5 до 60 разів плавка 1. Коефіцієнти Z_{Cr} плавки 1...4 менші за одиницю. Отже, на поверхні зразків вміст Cr більше, ніж в об'ємі. Кількість пітінгів на поверхні зразків також залежить від коефіцієнта Z_{Cr} . Чим менше Z_{Cr} за одиницю, тим менше кількість пітінгів, але швидкість їх зростання пропорційно збільшується. Це узгоджується з даними [10], проте, що пітінгування корозійностійких сталей у нейтральних хлоридовмісних розчинах більш небезпечне, ніж в слабкокислих або слаболужних. З аналізу даних таблиці 2 виходить, що зі збільшенням рН хлоридовмісного розчину до 7 Z_{Ni} суттєво знизився. Однак значення Z_{Ni} всіх п'яти плавки більше за одиницю. Таким чином, вміст Ni на поверхні зразків менше, ніж в об'ємі.

Кореляційним та регресивним аналізом встановлено, що у хлоридовмісному розчині з рН = 6 і концентрацією хлоридів 600 мг/л корозійні втрати Cr зі сталі AISI 321 за прямолінійною закономірністю знижуються зі збільшенням у ній вмісту C (2) та об'єму оксидів (3).

$$\Delta Cr = 10^{-6} (2424,29 - 33333,3C); \quad r = -0,72 \quad (2)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (2149,35 - 100000V_{ок}); \quad r = -0,73 \quad (3)$$

Згідно з формулою (2) корозійні втрати Cr зі сталі знижуються зі збільшенням у ній вмісту C. Найвірогідніше це зумовлено стабілізацією аустеніту вуглецем, оскільки зі збільшенням у сталі вмісту Ni корозійні втрати Cr знижуються за гіперболічною закономірністю рис. 1г.

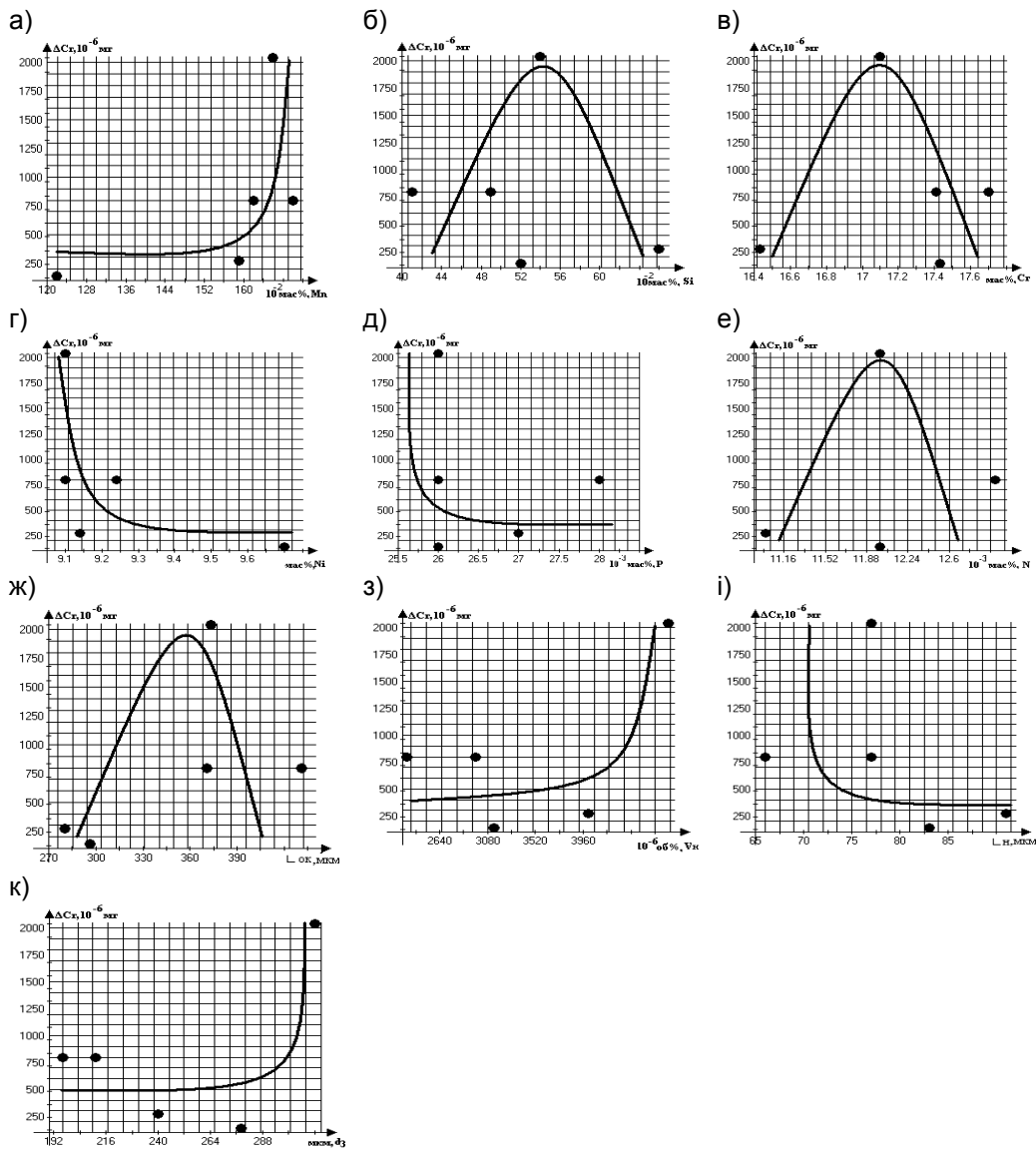


Рис. 1. Корозійні втрати Cr зі сталі AISI 321 у хлоридовмісному розчині з pH 6 і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від вмісту: а) Mn; б) Si; в) Cr; г) Ni; д) P; е) N; ж) L ок; з) V; и) Ln; к) d₃;

Відомо [11], що зі збільшенням середнього діаметру зерна аустеніту зростає ступінь некогерентності між суміжними ґратками. Саме внаслідок цього зростають корозійні втрати Cr зі сталі зі збільшенням середнього діаметру зерна аустеніту (рис.1.к), оскільки границями зерен випадають складні карбонітриди (Cr_x, Si_y, Mn_z) C, N (рис. 1а, б, в, е.) Збільшення вмісту Si, Cr та Ni у сталі від певної концентрації сприяє зниженню корозійних втрат Cr з її поверхні. Таку тенденцію зумовлено зміцненням оксидної плівки. Напевно P, сегрегуючи до границь зерен аустеніту, збільшує міцність оксидної плівки та знижує корозійні втрати Cr зі сталей (рис. 1д).

З аналізу даних (рис. 1ж) виходить, що дрібні оксиди, які розташовано границями зерен, анодно активують сталь у цих місцях і, таким чином, збільшують корозійні втрати Cr. Проте великі оксиди, які розташовано в зерні аустеніту, навпаки, катодно захищають сталь. Такі висновки зроблено з аналізу (3) та даних (рис.1ж). Аналізуючи дані (рис. 1 з, і) можна припустити, що дрібні нітриди титану також анодно активують сталь AISI 321, а великі, навпаки, катодно її захищають.

Кореляційним та регресивним аналізом встановлено, що корозійні втрати Ni зі сталі за прямолінійною закономірністю зростають зі збільшенням у ній вмісту C(4), Si(5), об'єму оксидів $V_{ок}$ (6) і середньої відстані між нітридами титану (7) та зменшенням Mn(8) та середньої відстані між оксидами $L_{ок}$ (9):

$$\Delta Ni = 10^{-6} (-971,1 + 50000 C); \quad r = 0,98 \quad (4)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (-2676,2 + 8333 Si); \quad r = 0,83 \quad (5)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (-717,8 + 322580,64 V_{ок}); \quad r = 0,94 \quad (6)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (-4483,1 + 81,12 L_{н}); \quad r = -0,76 \quad (7)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (8301,5 - 4166,7 Mn); \quad r = -0,81 \quad (8)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (7010,9 - 14,57 L_{ок}); \quad r = -0,92 \quad (9)$$

Крім того показано, що корозійні втрати Ni зі сталі AISI 321 за гіперболічною закономірністю знижуються зі збільшенням у ній вмісту Cr рис. 2а. Між ΔNi та вмістом у сталі P, об'єму нітридів титану та середнім діаметром зерна аустеніту виявлено параболічну закономірність рис. 2б, в, г.

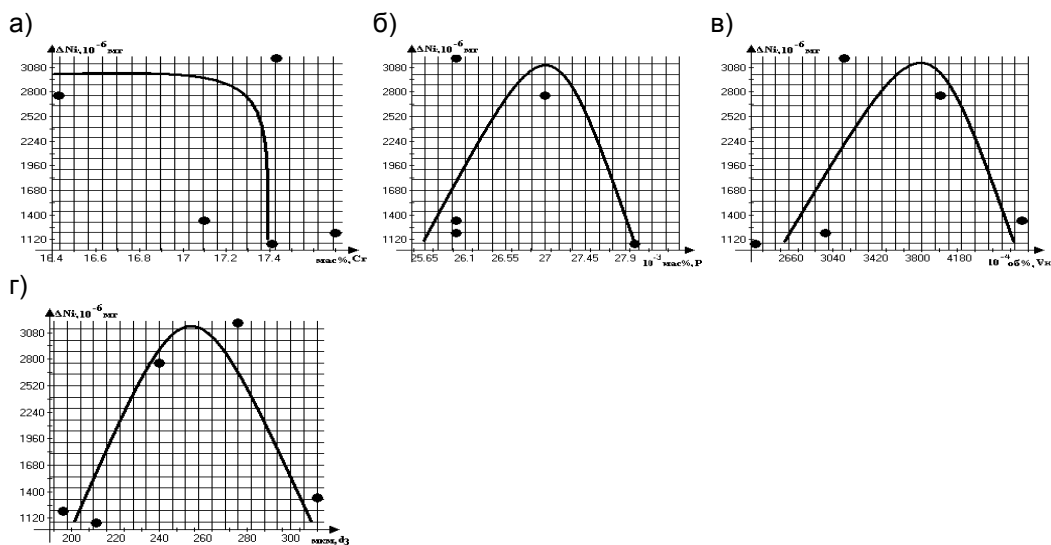


Рис. 2. Корозійні втрати Ni зі сталі AISI 321 у хлородовмісному розчині з pH=6 і концентрацією хлоридів 600мг/л залежно від вмісту: а) Cr; б) P; в) Vn; г) d_3

З аналізу формули (9) виходить, що чим більше середня відстань між оксидами, тим більше їх розміри і тим менше корозійні втрати Ni зі сталі. Однак

згідно з формулою (6), корозійні втрати Ni зі сталі зростають зі збільшенням об'єму оксидів. Можливо дрібні оксиди, які розташовано границями зерен аустеніту анодно активують сталь. До того ж виявлено, що корозійні втрати Ni зі сталі зростають зі збільшенням середнього діаметру зерна аустеніту від 200 до 250 мкм (рис.2г). Аналізуючи дані рис. 2в,г можна припустити, що корозійні втрати Ni зі сталі зростають зі збільшенням у ній об'єму дрібних нітридів титану від 0,266 до 0,380 об.% та середнього діаметру зерна аустеніту від 200 до 250 мкм внаслідок анодної активації границь зерен аустеніта. При цьому дрібні нітриди титану, карбіди до складу яких входить Si (4; 5) та P, який сегреговано до границь зерен рис.2б, інтенсифікують процес розчинення Ni границями зерен.

З аналізу формули (7) виходить, що чим більше середня відстань між нітридами титану, тим більше розміри останніх і тим більше корозійні втрати Ni зі сталі. Найвірогідніше, це зумовлено тим, що Ni з поверхні сталі найінтенсивніше розчиняється границями нітридів титану з аустенітною матрицею та границями зерен аустеніту.

Наступне збільшення середнього діаметру зерна аустеніту від 250 до 320 мкм сприяє зростанню некогерентності ґраток між суміжними зернами аустеніту рис. 2г. Внаслідок цього збільшення вмісту P (рис. 2б) та об'єму дрібних нітридів титану (рис. 2в) сприяє інтенсивному зниженню корозійних втрат Ni зі сталі. Найвірогідніше це зумовлено тим, що границями зерен аустеніту витравлюються дрібні нітриди титану та P і в цьому місці утворюється «ювенільна» поверхня, яка стійка до корозійного розчинення.

Кореляційним та регресивним аналізом встановлено, що у хлоридовмісному розчині з рН = 6 і концентрацією хлоридів 600 мг/л корозійні втрати Fe зі сталі AISI 321 за прямолінійною закономірністю зростають зі збільшенням у ній вмісту Cr(10), Ni(11), середньої відстані між оксидами $L_{ок}$ (12) та зменшенням вмісту C(13) Si(14), об'єму оксидів $V_{ок}$ (15), об'єму нітридів титану $V_{н}$ (16), середньої відстані між нітридами титану $L_{н}$ (17) і середнього діаметру зерна аустеніту d_3 (18)

$$\Delta Fe = 10^{-6} (-13518,4 + 826Cr); \quad r = 0,75 \quad (10)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (-7220 + 12500N); \quad r = 0,88 \quad (11)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (-1894,2 + 7,48L_{ок}); \quad r = 0,74 \quad (12)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (1920,0 + 25000C); \quad r = -0,74 \quad (13)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (3403,4 + 5000Si); \quad r = -0,75 \quad (14)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (1987,2 - 100000V_{ок}); \quad r = -0,72 \quad (15)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (2452,6 - 5000V_{н}); \quad r = -0,76 \quad (16)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (4635,7 + 49,6L_{н}); \quad r = 0,73 \quad (17)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (3425,5 + 11111d_3); \quad r = -0,84 \quad (18)$$

Крім того, встановлено, що корозійні втрати Fe зі сталі за гіперболічною закономірністю зростають зі збільшенням у сталі вмісту Mn (рис. 3а) та зменшенням Ni (рис. 3б).

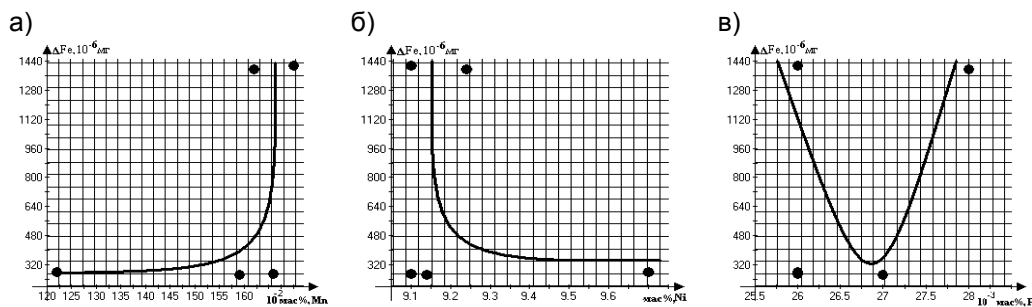


Рис. 3. Корозійні втрати Fe зі сталі AISI 321 у хлоридовмісному розчині з pH 6 і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від вмісту: а) Mn; б) Ni; в) P.

Між корозійними втратами Fe зі сталі та вмістом у ній P виявлено параболічну закономірність. З аналізу формул (16, 17) виходить, що чим більше середня відстань між нітридами титану, тим більше розмір останніх і менше корозійні втрати Fe зі сталі. До того ж корозійні втрати Fe знижуються зі збільшенням у сталі об'єму нітридів титану. Отже, великі нітриди титану катодно захищають сталь. Це узгоджується з даними [12]. Згідно з формулою (12) великі оксиди навпаки інтенсифікують розчинення Fe зі сталі. Можливо цей процес відбувається на границях оксидів з аустенітною матрицею. Аналізуючи формули (13-15; 18) та рис. 3в можна припустити, що карбіди, дрібні оксиди, які розташовано границями зерен та сегрегований P витравлюються границями зерен аустеніту. На границях зерен утворюється «ювенільна» поверхня, яка гальмує розчинення Fe зі сталі. Корозійні втрати Fe зі сталі знижуються зі збільшенням у ній вмісту Ni (рис.3б). Найвірогідніше це зумовлено стабілізацією аустенітної структури. При цьому відомо [10], що гомогенні структури збільшують корозійну стійкість сталей у хлоридовмісних середовищах. Манган та азот, як і нікель є аустенітотвірними елементами. Однак ці елементи збільшують корозійні втрати Fe зі сталі рис.3а (11).

Хром і фосфор також збільшують корозійні втрати Fe зі сталі AISI 321, але вони є феритотвірними елементами. Проте, ці хімічні елементи мають загальну властивість зміцнювати сталь. Напевно саме через це спостережено зростання корозійних втрат Fe зі сталі зі збільшенням у ній вмісту Cr, N, Mn і P.

Кореляційним та регресивним аналізом встановлено, що у хлоридовмісному розчині з pH = 7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л корозійні втрати Cr зі сталі AISI 321 за прямолінійною закономірністю зростають зі збільшенням у ній вмісту Cr(19), N(20) та зменшенням середньої відстані між нітридами титану (21).

$$\Delta Cr = 10^{-6} (-4727,9 + 301,9Cr); \quad r = 0,79 \quad (19)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (-1539,6 + 1000000N); \quad r = 0,75 \quad (20)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (2144,5 + 21,3L_n); \quad r = -0,92 \quad (21)$$

При цьому встановлено, що корозійні втрати Cr зі сталі AISI 321 за гіперболічною закономірністю знижуються зі збільшенням у ній вмісту C, Si, Ni, P, об'єму нітридів титану, об'єму оксидів, середнього діаметру зерна аустеніту та зменшенням Mn (рис. 4а-ж, і). Між корозійними втратами Cr зі сталі та середньою відстанню між оксидами виявлено параболічну закономірність рис. 4з.

Таким чином, знижують інтенсивність розчинення Cr. Аналізуючи формули (19; 20) та дані (рис. 4а, б, з, і) можна припустити, що дрібні карбонітриди (Cr_x, Mn_x) анодно активують сталь на границях зерен. До того ж чим менше середній діаметри зерна аустеніта, тим менше некогерентність між суміжними зернами і, тим більше корозійні втрати Cr зі сталі. Силіцій і Р сегрегують до границь зерен, локально зміцнюють ці ділянки і, таким чином, знижують інтенсивність розчинення Cr зі сталі (рис. 4в, д). Вуглець і нікель стабілізують аустенітну структуру і саме внаслідок цього знижують інтенсивність розчинення Cr (рис. 4а,г).

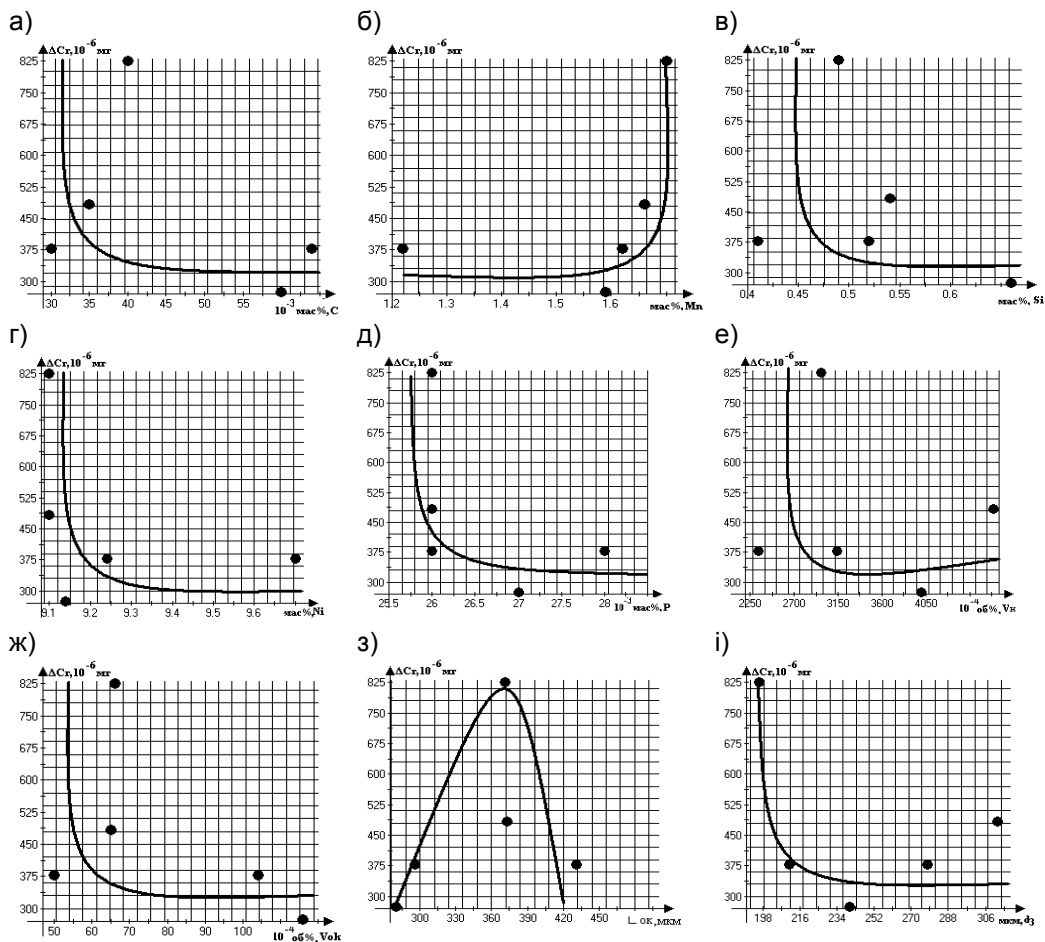


Рис. 4 Корозійні втрати Cr зі сталі AISI 321 у хлоридовмісному розчині pH = 7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від вмісту: а) С; б) Mn; в) Si; г) Ni; д) P; е) Vn; ж) Vok; з) L_{ок}; і) d₃.

Кореляційним та регресивним аналізом встановлено, що у хлоридовмісному розчині з pH = 7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л корозійні втрати Ni зі сталі AISI 321 за прямолінійною закономірністю зростають зі збільшенням у ній вмісту Mn (22), P (23) та зменшенням C (24), Ni (25).

$$\Delta Ni = 10^{-6} (-674,88 + 1111Mn); \quad r=0,81 \quad (22)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (-4836,44 + 222222P); \quad r = 0,75 \quad (23)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (1555 - 1111C); \quad r = -0,73 \quad (24)$$

$$\Delta Ni = 10^{-6} (8548,76 - 809,7Ni); \quad r = -0,78 \quad (25)$$

До того ж, графічно встановлено, що корозійні втрати Ni за гіперболічною закономірністю знижуються зі збільшенням у сталі вмісту Cr, середньої відстані між нітридами титану, об'єму оксидів та середнього діаметру зерна аустеніту (рис. 5б, д, е, з).

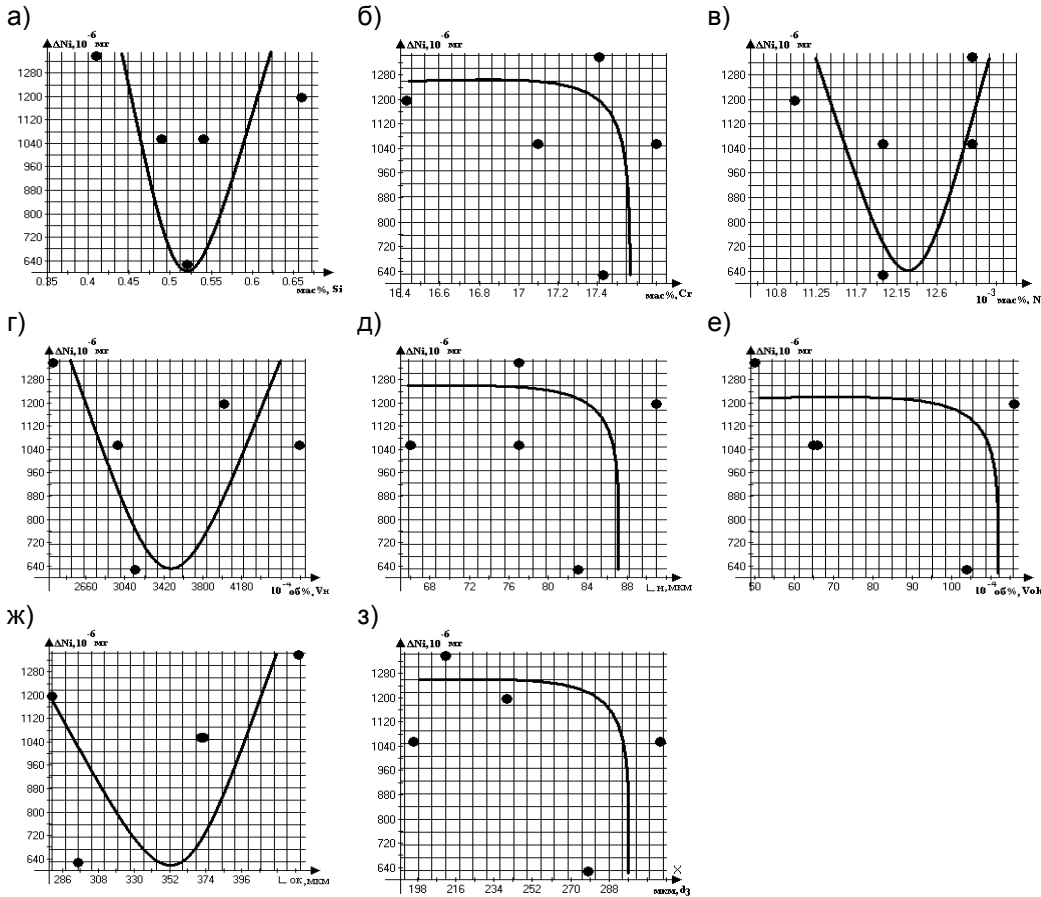


Рис. 5. Корозійні втрати Ni зі сталі AISI 321 у хлоридовмісному розчині з рН = 7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від вмісту: а) Si; б) Cr; в) N; г) Vn; д) Ln; е) Lok; ж) Lok; з) d_3 .

Між корозійними втратами Ni зі сталі та вмістом у ній C, N, об'ємом нітридів титану та середньою відстанню між нітридами титану виявлено параболічну закономірність. Отже, ці параметри сталі не однозначно впливають на інтенсивність розчинення Ni з її поверхні. З аналізу формул (22-25) виходить, що C і Ni, як аустенітотвірні елементи структури стабілізують аустеніт і, таким чином, знижують корозійні втрати Ni зі сталі. Відомо [13], що Mn сприяє сегрегації P до границь зерен аустеніту і, таким чином, анодно активує сталь на цих

ділянках. Силіцій за даними [13] має аналогічні властивості. Отже, при вмісті останнього в сталі від 0,52 мас.% інтенсивність розчинення Ni зі сталі зростає (рис.5а). При меншій концентрації Si у сталі корозійні втрати Ni знижуються. Імовірно, це зумовлено зміцненням оксидної плівки, оскільки виявлено, що корозійні втрати Ni зі сталі знижуються зі збільшенням у ній вмісту Cr (рис.5б). Відомо [10], що Cr та Si здатні утворювати щільні оксидні плівки на поверхні корозійностійких сталей у розчинах солей та кислот. За даними рис.5г,д виходить, що чим більше середня відстань між нітридами титану, тим більше їх розміри і тим менше інтенсивність розчинення Ni зі сталі AISI 321. Однак, таку тенденцію спостережено при об'ємі нітридів титану в сталі до 0,345 об.% (рис. 5г). Найвірогідніше, це зумовлено тим, що дрібні нітриди титану, які розташовано границями зерен аустеніту, анодно активують сталь на цих ділянках. До того ж, для утворення дрібних нітридів титану необхідно більше N (рис.5в). З аналізу даних (рис.5е, ж, з) виходить, що корозійні втрати Ni зі сталі AISI 321 знижуються зі збільшенням у ній об'єму оксидів певного розміру. Це зумовлено тим, що ці оксиди катодно захищають сталь на границях зерен аустеніту. Однак, наступне збільшення розміру оксидів сприяє зростанню корозійних втрат Ni зі сталі. Це зумовлено тим, що ці оксиди розташовано в зерні аустеніту та в їх околі відбувається інтенсивне розчинення Ni зі сталі.

Кореляційним та регресивним аналізом встановлено, що у хлоридовмісному розчині з pH = 7 і концентрацією хлоридів 600 мг/л корозійні втрати Fe зі сталі AISI 321 за прямолінійною закономірністю зростають зі збільшенням у ній вмісту C (26), Si (27), об'єму нітридів титану V_n (28), середньої відстані між нітридами титану L_n (29), середнього діаметру зерна аустеніту d_3 (30) та зменшенням вмісту Cr (31) і середньої відстані між оксидами $L_{ок}$ (32).

$$\Delta Fe = 10^{-6} (-284,64 + 50000C); \quad r = 0,72 \quad (26)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (-4549 + 14286Si); \quad r = 0,90 \quad (27)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (-1273,62 + 12500V_n); \quad r = 0,79 \quad (28)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (-7042,75 + 136L_n); \quad r = 0,82 \quad (29)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (-2067,94 + 20000d_3); \quad r = 0,76 \quad (30)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (61211 - 3333Cr); \quad r = -0,86 \quad (31)$$

$$\Delta Fe = 10^{-6} (9707,45 - 18,85L_{ок}); \quad r = -0,77 \quad (32)$$

До того ж, між корозійними втратами Fe зі сталі AISI 321 та вмістом у ній Mn, Ni, та P встановлено параболічні закономірності (рис.6а-в).

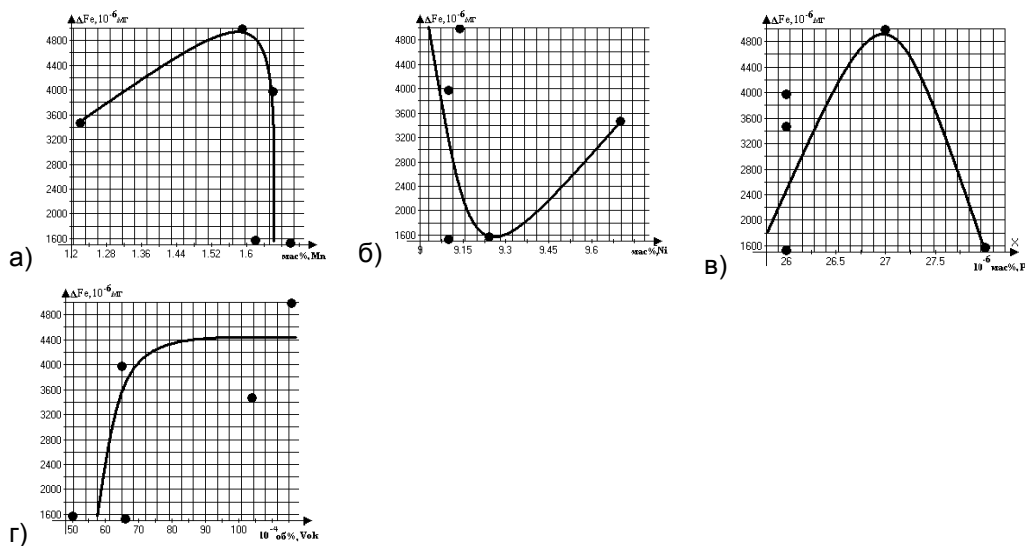


Рис. 6. Корозійні втрати Fe зі сталі AISI 321 у хлоридовмісному розчині з $\text{pH} = 7$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л залежно від вмісту: а) Mn; б) Ni; в) P; г) Vok;

Між ΔFe та об'ємом оксидів у сталі виявлено гіперболічну закономірність (рис. 6г). При цьому ΔFe зростають зі збільшенням у сталі об'єму оксидів. Однак, згідно з формулою (32) чим більше середня відстань між оксидами, тим більше їх розміри і тим менше корозійні втрати Fe зі сталі. Напевно великі оксиди катодно захищають сталь від корозійного розчинення Fe, а дрібні, які розташовано границями зерен, анодно активують ці ділянки сталі. Такі міркування підтверджує закономірність (30), оскільки зі збільшенням середнього діаметру зерна аустеніту зростає ступінь некогерентності між суміжними ґратками зерна. Внаслідок цього, на цих ділянках сталі накопичуються дрібні оксиди, карбіди (S_{ix} , M_n) С рис.6а, (26,27) та P, який здатний до сегрегації (рис.6б). Через це, границі зерен аустеніта анодно активуються і в цих місцях інтенсивно розчиняється Fe зі сталі. Слід зазначити, що інтенсивне розчинення Fe зі сталі відбувається в околі великих нітридів титану, оскільки встановлено, що корозійні втрати Fe зростають зі збільшенням об'єму нітридів титану в сталі та середньої відстані між ними (28, 29). Корозійні втрати Fe зі сталі AISI 321 інтенсивно знижуються зі збільшенням у ній вмісту Mn від 1,55 мас.% (рис.6а) та P від 0,027 мас.% (рис.6в). Найвірогідніше, це відбувається внаслідок блокування виходу Fe до розчину із границь зерен аустеніту, оскільки відомо [13], що P і Mn здатні до сегрегації. Нікель при вмісті до 9,2 мас.% знижує корозійні втрати Fe зі сталі внаслідок стабілізації аустенітної структури. Однак, наступне збільшення вмісту Ni до 9,6 мас.% сприяє зростанню корозійних втрат Fe (рис.6б). Це зумовлено тим, що при певній концентрації Ni аустенітна структура сталі має оптимальну стабільність, а наступне збільшення вмісту Ni сприяє іонізації Fe, оскільки Fe має більш від'ємний електродний потенціал, ніж Ni [12].

Висновки

За результатами корозійних випробувань, кореляційного, регресивного та графічного аналізу встановлено закономірності та механізми корозійного розчинення Cr, Ni та Fe зі сталі AISI 321 у нейтральних хлоридовмісних розчинах з $\text{pH} = 6\div 7$ і концентрацією хлоридів 600 мг/л, а саме:

- В хлоридовмісному розчині з рН = 6 корозійні втрати Cr зі сталі за прямолінійною закономірністю знижуються зі збільшенням у ній вмісту C та об'єму оксидів. Доведено, що Cr розчиняється зі сталі, в основному, границями зерен аустеніту. При цьому складні карбіди, дрібні оксиди та нітриди титану анодно активують ці ділянки сталі і, таким чином, інтенсифікують розчинення Cr. Великі за розміром оксиди та нітриди титану катодно захищають сталь.

- В хлоридовмісному розчині з рН = 7 корозійні втрати Cr зі сталі за прямолінійною закономірністю зростають зі збільшенням у ній вмісту Cr, N та зменшенням об'єму нітридів титану. Доведено, що великі за розміром оксиди та нітриди титану катодно захищають сталь і, таким чином, знижують корозійні втрати Cr. Дрібні карбонітриди титану анодно активують сталь на границях зерен аустеніту і, таким чином, інтенсифікують розчинення Cr на цих ділянках. Вуглець та нікель стабілізують аустенітну матрицю та знижують корозійні втрати Cr зі сталі.

- В хлоридовмісному розчині з рН = 6 корозійні втрати Ni зі сталі за прямолінійною закономірністю зростають зі збільшенням у ній вмісту C, Si, об'єму оксидів, середньої відстані між нітридами титану та зменшенням вмісту Mn і середньої відстані між оксидами. Доведено, що дрібні оксиди, карбонітриди титану та P анодно активують сталь на границях зерен. Внаслідок цього зростають корозійні втрати Ni. Таку тенденцію спостережено коли середній діаметр зерна аустеніту коливається від 180 до 250 мкм. При збільшенні середнього діаметру зерна аустеніту від 250 до 320 мкм корозійні втрати Ni зі сталі знижуються внаслідок утворення «ювенільної» поверхні на границях зерен після витравлення дрібних оксидів, нітридів титану та карбідів.

- В хлоридовмісному розчині з рН = 7 корозійні втрати Ni зі сталі за прямолінійною закономірністю зростають зі збільшенням у ній вмісту Mn, P та зменшенням C і Ni. Доведено, що великі за розміром нітриди титану катодно захищають сталь і, таким чином, знижують корозійні втрати Ni. Дрібні нітриди титану, які розташовано на границях зерен аустеніту, сприяють зростанню розчинення Ni зі сталі. Проте дрібні оксиди катодно захищають сталь. В околі великих за розміром оксидів інтенсивно розчиняється Ni. Хром та силіцій при певній концентрації в сталі зміцнюють оксидну плівку і внаслідок цього знижують корозійні втрати Ni. Вуглець і нікель стабілізують аустенітну структуру і внаслідок цього знижують інтенсивність розчинення Ni зі сталі. Манган та силіцій при вмісті в сталі від 0,52 до 0,70 мас.% сприяють сегрегації P до границь зерен. Внаслідок цього на границях зерен зростає розчинення Ni.

- В хлоридовмісному розчині з рН = 6 корозійні втрати Fe зі сталі за прямолінійною закономірністю зростають зі збільшенням у ній вмісту Cr, N, середньої відстані між оксидами та зменшенням вмісту C, Si, об'єму оксидів та нітридів титану і середнього діаметру зерна аустеніту.

Доведено, що великі за розміром нітриди титану катодно захищають сталь і, таким чином, знижують корозійні втрати Fe. В околі великих за розміром оксидів інтенсивно розчиняється Fe зі сталі. Карбіди, дрібні оксиди, які розташовано границями зерен аустеніта витравлюються і в цих місцях утворюється «ювенільна» поверхня, яка гальмує розчинення Fe зі сталі. Нікель стабілізує аустеніт і внаслідок цього знижує корозійні втрати Fe. Хром, азот, манган і фосфор зміцнюють сталь і внаслідок цього зростають корозійні втрати Fe.

- В хлоридовмісному розчині з рН = 7 корозійні втрати Fe зі сталі за прямолінійною закономірністю зростають зі збільшенням у ній вмісту C, Si, об'єму нітридів титану, середньої відстані між нітридами титану, середнього діаметру зерна аустеніту та зменшенням вмісту Cr і середньої відстані між нітридами

титану. Доведено, що великі за розміром оксиди катодно захищають сталь і внаслідок цього знижуються корозійні втрати Fe зі сталі. Дрібні оксиди, карбіді і фосфор, які розташовано на границях зерна аустеніту, анодно активують сталь і внаслідок цього на цих ділянках зростають корозійні втрати Fe. В околі великих за розміром нітридів титану інтенсивно розчиняється Fe.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Качанов В. А. Точечно-язвенная и щелевая коррозия аустенитных сталей в оборотных водах / В. А. Качанов, Л. А. Ключникова, Т. А. Балак // Вестник ХГПУ. Вып. Химия, химические технологии и экология. - 2000. - С. 61-68.
2. Нарівський О. Е. Вплив гетерогенності сталі AISI 321 на її пітінгування у хлоридовмісному середовищі / О. Е. Нарівський // Фіз.-хім. механіка матеріалів. - 2007. - №2. - С.100-106.
2. Нарівський О. Е. Мікромеханізми корозійного руйнування пластинчастих теплообмінників / О. Е. Нарівський // Фіз.-хім. механіка матеріалів. - 2007. - №1. - С. 110-116.
3. Нарівський О. Е. Корозійно-електрохімічна поведінка конструкційних матеріалів для пластинчастих теплообмінників у модельних оборотних водах : дис. канд. техн. наук : 05.17.14 / Нарівський О. Е. - Л., 2009. - 209 с.
4. Фрейман Л. И. Об оценке вероятности питтинговой коррозии нержавеющей сталей по данным электрохимических испытаний / Л. И. Фрейман // Защита металлов. - 1987. - 23, № 2. - С. 232-240.
5. Нихаенко Ю. Я. Определение критериев стойкости нержавеющей стали 12X18H10T против локальной коррозии в щелочных хлоридсульфатных растворах / Ю. Я. Нихаенко, В. С. Новицкий, В. С. Козуб // Защита металлов. - 1986. - 22, № 5. - С. 721-724.
6. Флорианович Г. М. О потенциалах пассивации и репассивации металлов / Г. М. Флорианович, И. И. Реформатская // Защита металлов.-1997.-33, № 4. - С. 341-350.
7. 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 технології та матеріали в металургії та машинобудуванні. - 2011. - № 1. — С. 36-43.
8. Данко П. Е. Высшая математика в упражнениях и задачах / П. Е. Данко, А. Г. Попов. - М. : Высш. шк., 1986. - 415 с.
9. Розенфельд И. Л. Коррозия и защита металлов / И. Л. Розенфельд // М. : Металлургия, 1970. - 448 с.
10. Новиков И. И. Теория термической обработки металлов / И. И. Новиков. - М. : Металлургия, 1978. - 391с.
11. Колотыркин Я. М. Металл и коррозия / Я. М. Колотыркин. - М. : Металлургия, 1985. – 88 с.
12. Me Magon C. J. Mechanism of intergranular fracture in alloy steels // Mater.Charact. - 1991.-26, № 4. - P. 269-287.