

А. Э. НАРИВСКИЙ¹, Г.Ш. ЯР-МУХАМЕДОВА²¹ЧАО «Азовский машиностроительный завод», Бердянск, Украина, zaomz@yandex.ru²АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, gulmira-alma-ata@mail.ru**ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМЫ КОРРОЗИОННОГО РАСТВОРЕНИЯ
Cr, Ni И Fe ИЗ СПЛАВА 06ХН28МДТ В ХЛОРИДСОДЕРЖАЮЩЕМ РАСТВОРЕ**

В статье представлены результаты исследования закономерностей и механизмов коррозионного растворения Cr, Ni и Fe с поверхности сплава 06ХН28МДТ в слабоокислом хлоридсодержащем растворе с pH 5 и концентрацией хлоридов 600 мг/л. Показано, что коррозионные потери Cr, Ni и Fe с поверхности сплава 06ХН28МДТ больше зависят от составляющих его структуры, чем от изменения химического состава в пределах стандарта. Установлено, что интенсивное растворение Cr с поверхности сплава происходит на границе крупных нитридов и окисульфидов титана с аустенитной матрицей. Мелкие включения и карбиды (Cr, Si, Mn) C, расположенные по границам зерен аустенита, снижают коррозионные потери Cr из сплава. Выявлено, что коррозионные потери Ni из сплава прямо пропорционально возрастают при увеличении в нем содержания Si и уменьшении фосфора. Небольшие включения нитридов и окисульфидов титана анодно активируют сплав по границам зерен аустенита, увеличивая коррозионные потери Ni из сплава. Установлено, что коррозионные потери Fe из сплава прямо пропорционально возрастают при увеличении в нем содержания P, временного сопротивления разрыву и уменьшении объема нитридов титана, содержания C и Mn. На границах аустенитной матрицы с крупными нитридами и окисульфидами титана зарождаются питтинги, из которых интенсивно растворяется Fe.

Ключевые слова: хлоридсодержащий раствор, обратная вода, питтинг, коррозионные потери, аустенитное зерно

Введение. Сплав 06ХН28МДТ имеет высокую коррозионную стойкость в серной, хромовой и фосфорной кислоте. Кроме того, исследования [1, 2] показали возможность применения сплава для изготовления теплообменного и емкостного оборудования, работающего в окислительных средах. Однако имеются сведения [3] о склонности сплава 06ХН28МДТ к питтинговой коррозии даже в низко минерализованных средах, имеющих сходство с обратными водами по содержанию хлоридов и значению pH. Процессы питтингообразования на поверхности коррозионностойких сталей и сплавов в хлоридсодержащих средах имеют стохастический характер. Поэтому в предыдущих исследованиях в модельных хлоридсодержащих растворах определяли электрохимические потенциалы, $\Delta\phi$ - критерий и критические температуры питтингообразования сплава 06ХН28МДТ в хлоридсодержащих средах, моделирующих обратные воды по содержанию хлоридов и pH [4-6]. Внедрение результатов исследования в производство позволило в течение последних лет предотвратить локальную коррозию элементов теплообменного оборудования со стороны обратной воды. Однако при эксплуатации теплообменного оборудования часто возникают ситуации, не позволяющие с экономической точки зрения изменить условия

эксплуатации оборудования. Последние способствуют зарождению питтингов на поверхности теплообменных элементов в обратной воде. Поэтому определение скорости роста питтингов является актуальной задачей. Знание закономерностей и механизмов коррозионного растворения конструкционных материалов в обратных водах, а также возможность определения коэффициентов участия включений в питтингообразовании сплава 06ХН28МДТ позволяет определять скорость роста питтингов в модельных обратных водах. В предыдущих исследованиях устанавливали закономерности коррозионного растворения сплава 06ХН28МДТ в хлоридсодержащих растворах с pH 4...8 и концентрацией хлоридов 180 мг/дм³ [7- 8], а также pH 6 - 7 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³ [9]. Однако часто обратная вода содержит до 600 мг/дм³ хлоридов и под осадком на поверхности теплообменного оборудования имеет pH 4 - 5 [10]. Поэтому в данной работе исследовали кинетику коррозионного растворения сплава 06ХН28МДТ в модельной обратной воде с pH 5 и концентрацией хлоридов 600 мг/ дм³.

Материалы и методика исследований. Исследованы шесть образцов плавок сплава 06ХН28МДТ. Химический состав и структурную гетерогенность сплава определяли ранее

[4]. Образцы исследуемого сплава выдерживали в хлоридсодержащем растворе с pH 5 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³ при температуре 343К в течение 240 часов. Количество Cr, Ni и Fe, растворившихся с поверхности исследуемых образцов, определили по методу, описанному в работах [7-8]. Корреляционный и регрессионный анализ результатов исследования проводили по методике [11]. Коэффициенты селективного растворения Cr и Ni определяли по формуле (1):

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

где $Z_{(Cr;Ni)}$ – коэффициент селективного растворения хрома и никеля; $\Delta m_{(Cr;Ni)}$ – содержание хрома или никеля в растворах после выдержки в них образцов, мг; $\Delta m_{(Fe)}$ – содержание железа в растворах после выдержки в них образцов, мг; $m_{(Cr;Ni)}$ – содержание хрома или никеля в сплаве, мас. %; $m_{(Fe)}$ – содержание железа в сплаве, мас. %

Результаты исследований и их обсуждение. Коррозионные испытания сплава 06ХН28МДТ в хлоридсодержащем растворе с pH 5 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³ показали (таблица), что коррозионные потери Fe из сплава в среднем в 61,6 раза больше, чем Cr и в 1,58 раза больше чем Ni. При этом с поверхности образцов сплава 06ХН28МДТ растворилось в 39 раз больше Ni чем Cr.

Таблица - Коррозионные потери Cr, Ni, Fe из сплава 06ХН28МДТ после выдержки в хлоридсодержащем растворе в течение 240 часов при температуре 343К

Параметры раствора		Химический элемент	Плавка					
			1	2	3	4	5	6
pH	C _{cl} ; мг/дм ³		Коррозионные потери, мг·10 ⁻⁶					
5	600	Cr	95	95	95	95	171	110
		Ni	5024	2614	1479	9136	3184	4287
		Fe	6132	7019	6401	5939	8406	6779

Кинетику процесса коррозионного растворения Cr, Ni и Fe с поверхности коррозионностойких сталей и сплавов в электролитах оценивают по значению коэффициентов селективного растворения Cr и Ni. К тому же считают [12], что если $Z_{(Cr, Ni)} \leq 1$, то содержание хрома или никеля на поверхности образцов после выдержки их в растворе больше, чем в их объеме. Подставив данные таблицы и соответствующие значения содержания Cr, Ni и Fe [2] в шести плавках сплава 06ХН28МДТ в формулу (1) получили значения коэффициентов се-

лেকтивного растворения Cr и Ni с поверхности сплавов:

Z_{Cr} : 0,026; 0,025; 0,030; 0,030; 0,036;

Z_{Ni} : 1,20; 0,57; 0,37; 2,36; 0,57 соответственно.

Очевидно, что на поверхности образцов из шести плавов сплава существенно возросло содержание Cr после выдержки их в хлоридсодержащем растворе с pH 5 и концентрацией хлоридов 600 мг/ дм³. Однако Z_{Ni} имеют не однозначные значения, потому что для плавов 1, 4 сплава 06ХН28МДТ $Z_{Ni} > 1$. Таким образом, на поверхности образцов из плавов 1, 4 после выдержки их в исследуемом хлоридсодержащем растворе увеличилось содержание Ni по отношению к его содержанию в объеме образцов. Такая тенденция обусловлена изменением химического состава сплава в пределах стандарта и его структурной гетерогенностью.

В результате корреляционного и регрессионного анализа результатов коррозионных испытаний образцов с их химическим составом и показателями, характеризующими структурную гетерогенность сплава, установлено, что коррозионные потери Cr из сплава 06ХН28МДТ по прямолинейной зависимости возрастают при увеличении среднего расстояния между нитридами титана L_n (2), временного сопротивления разрыву σ_6 (3), предела текучести $\sigma_{0,2}$ (4) и уменьшении содержания в нем Mn (5), объема нитридов титана V_n (6).

$$\Delta Cr = 10^{-6} (-25,5 + 1,7 L_n); \quad r=0,75 \quad (2)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (-156,58 + 0,438 \sigma_6); \quad r= 0,79 \quad (3)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (-18,78 + 0,465 \sigma_{0,2}); \quad r= 0,73 \quad (4)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (200,89 - 214,31 Mn); \quad r= - 0,72 \quad (5)$$

$$\Delta Cr = 10^{-6} (232,17 - 794,15 V_n); \quad r= - 0,89 \quad (6)$$

Значимость коэффициентов корреляции между величинами уравнений (2-6) оценена по t - критерию Стьюдента с уровнем значимости 0,10. Таким образом, аналитические зависимости (2-6) адекватно описывают коррозионные потери Cr из сплава 06ХН28МДТ в зависимости от объема в нем нитридов титана, среднего расстояния между ними, содержания в нем Mn, временного сопротивления разрыву и предела текучести.

Кроме того, между коррозионными потерями Cr из сплава и содержанием в нем Si, Cr, Ni, средним диаметром зерна аустенита установлена параболическая зависимость (рисунок 1 а-в, з). Между ΔCr сплава и содержанием в нем P, Mo, объемом оксисульфидов титана и средним расстоянием между ними установлена гиперболическая закономерность (рисунок 1 г-ж).

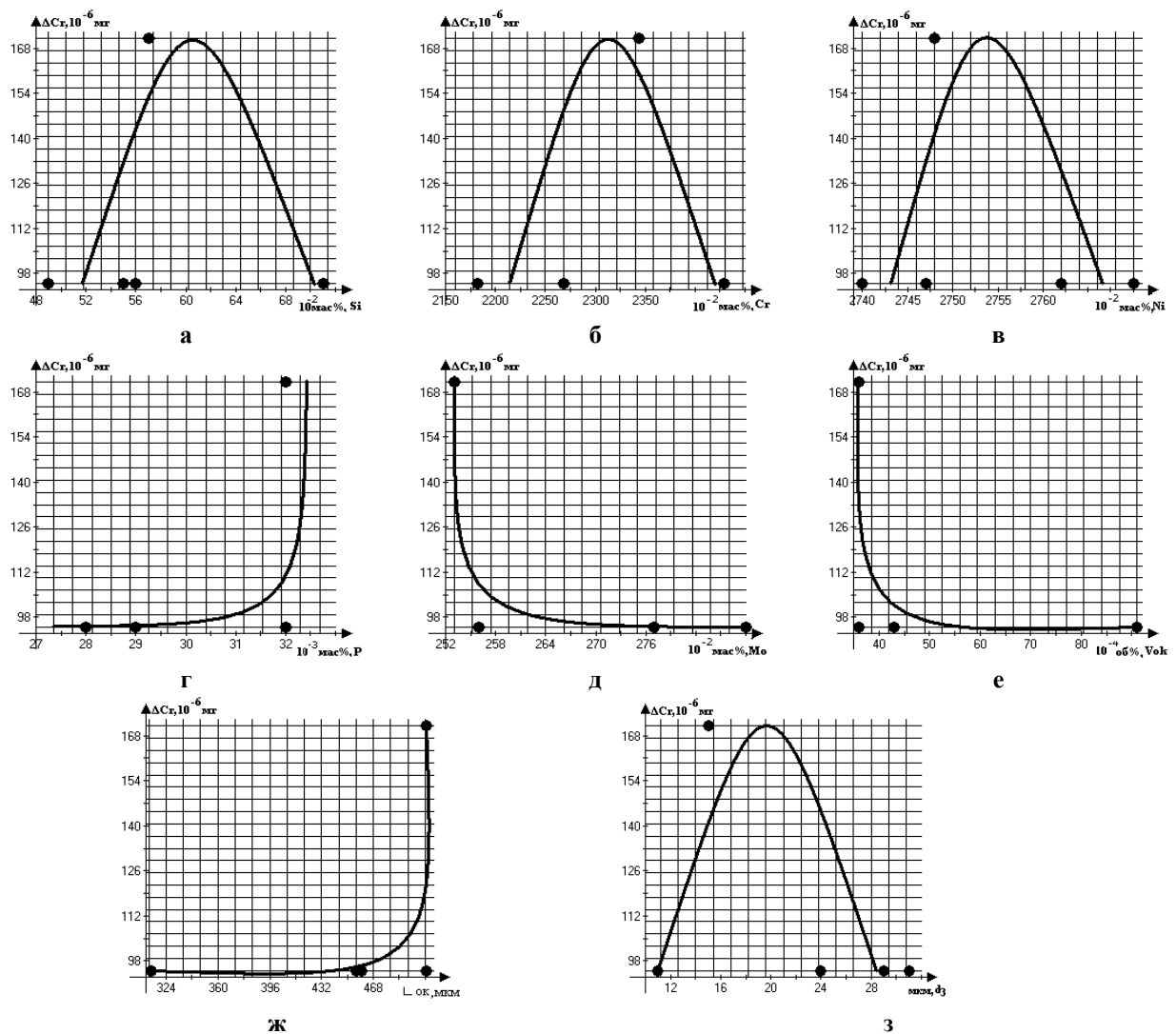


Рисунок 1 - Коррозионные потери Cr из сплава 06ХН28МДТ в хлоридсодержащем растворе с pH 5 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³ в зависимости от его параметров

Из анализа формулы (2) следует, что чем больше среднее расстояние между нитридами титана, тем больше коррозионные потери Cr из сплава 06ХН28МДТ. При этом, чем больше среднее расстояние между нитридами титана, тем больше их размеры.

Таким образом, крупные нитриды титана повышают коррозионные потери Cr из сплава в слабоокислом хлоридсодержащем растворе с pH 5 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³. Следует отметить, что согласно (6) чем больше объем нитридов титана в сплаве, тем меньше коррозионные потери Cr. Такая тенденция имеет место в случае, когда объем нитридов титана в сплаве формируется мелкими включениями. Вероятно мелкие нитриды титана, расположенные на границах зерен аустенита, блокируют растворение Cr из сплава на этих участках.

Подтверждением последнего является снижение коррозионных потерь Cr из сплава при увеличении среднего диаметра зерна аустенита от 20 до 31 мкм (рисунок 1 з). Поскольку известно [13], что при возрастании среднего диаметра зерна возрастает степень некогерентности между смежными кристаллическими решетками. Вследствие последнего большее количество мелких нитридов титана может расположиться на границах зерен аустенита. Известно [14], что границы зерен часто являются анодными участками, где ионизируются атомы металлов, входящих в состав сталей и сплавов. В исследуемых образцах плавок сплава 06ХН28МДТ границы зерен аустенита являются анодными участками при изменении среднего диаметра зерна аустенита от 11 до 20 мкм (рисунок 1 з).

Вместе с тем при возрастании среднего диаметра зерна увеличивается протяженность границ зерен, что способствует увеличению коррозионных потерь Cr из сплава в слабокислотном хлоридсодержащем растворе. Наиболее вероятно, что границы между крупными нитридами титана с аустенитной матрицей являются участками интенсивного растворения Cr из сплава. Анализируя закономерности (рисунок 1е, ж), можно предположить, что в районе крупных оксисульфидов титана интенсивно растворяется Cr. Из анализа закономерностей (рисунок 1 г) следует, что фосфор, растворенный в твердом растворе аустенита, не влияет на коррозионные потери Cr из сплава в хлоридсодержащем растворе. Однако фосфор, сегрегированный к границам зерен аустенита, способствует увеличению коррозионных потерь Cr из сплава 06ХН28МДТ. Молибден снижает коррозионные потери Cr из сплава (рисунок 1 д). Имеется гипотеза [15], что «торможение» питтинговой коррозии в молибденсодержащих сталях осуществляется за счет образования молибдат-ионов, которые ингибируют питтинги. При этом считают [16], что повышение питтингостойкости хромоникелевых сталей при легировании их молибденом нельзя связывать только с ингибирующим действием MoO_4^{2-} , потому что необходимо учитывать совместное влияние Cr и Mo, вероятно вследствие образования более плотных оксидных пленок. К тому же имеются сведения [17], что Mo существенно повышает питтингостойкость хромоникелевых сталей, тогда как сплавы Fe с Mo склонны к локальной коррозии при отсутствии Cr и Ni.

Хром, кремний и марганец являются карбидообразующими элементами. В то же время Cr и Si являются ферритообразующими элементами структуры. Вероятно, что Si при содержании в сплаве от 0,49 до 0,60 масс. %, а Cr от 21,82 до 23,0 масс. % растворены в твердом растворе и способствуют интенсивному растворению Cr из сплава 06ХН28МДТ (рисунок 1 а, б). Кремний, хром и марганец, входящие в состав карбидов, снижают коррозионные потери Cr из сплава, рисунок 1 а, б (5).

Анализируя влияние Ni на коррозионные потери Cr из сплава 06ХН28МДТ (рисунок 1в) можно предположить, что Ni при содержании в сплаве от 27,4 до 27,55 масс. % повышает коррозионные потери Cr вследствие конкуренции в расположении атомов Cr и Ni по телу зерна аустенита. Последующее увеличение содержания Ni в сплаве способствует снижению коррозионного растворения Cr. Вероятно Ni компенсирует отрицательное влияние сульфидной со-

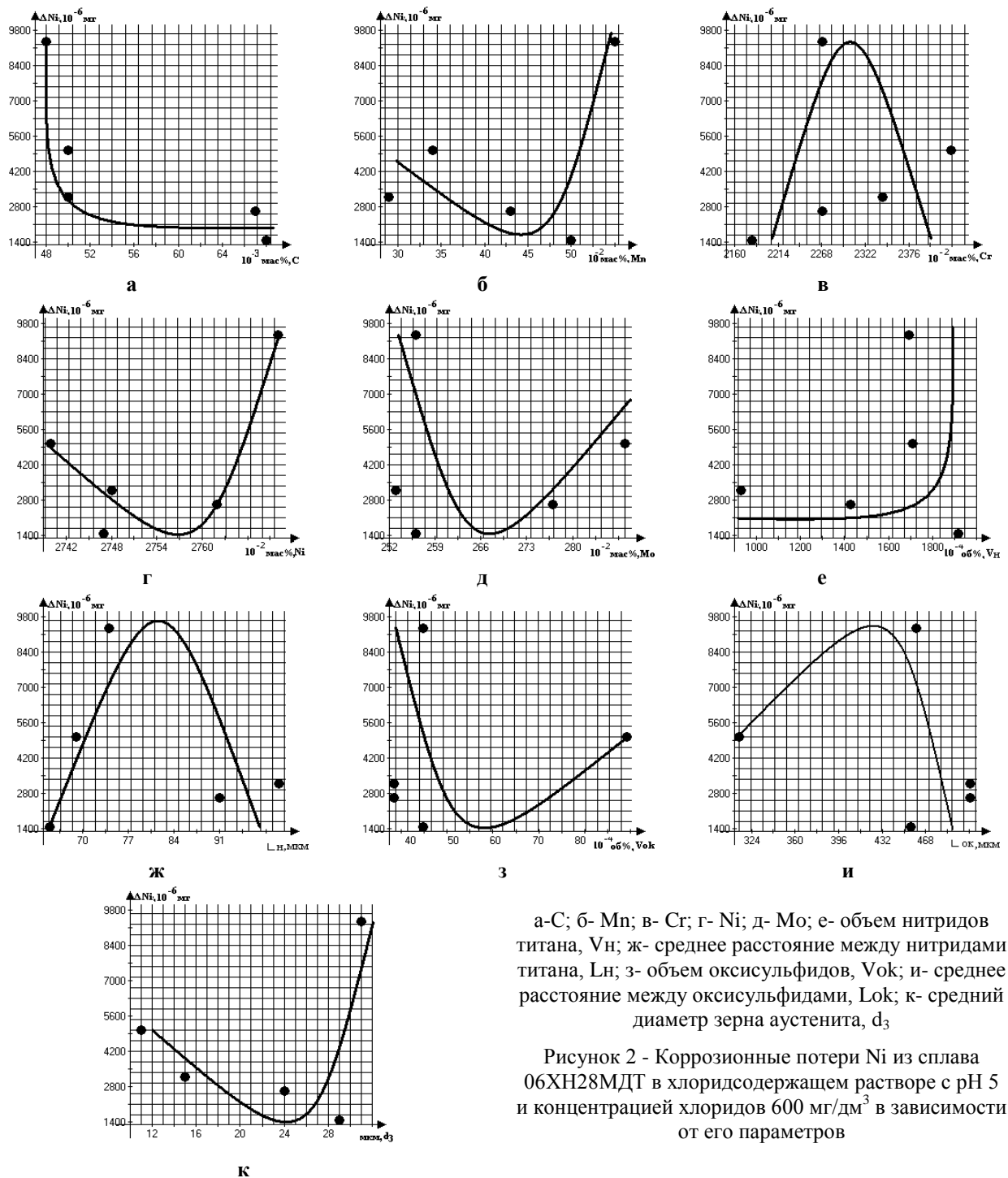
ставляющей крупных оксисульфидов на коррозионные потери Cr из сплава, потому что имеются сведения о компенсации никелем отрицательного воздействия MnS на питтингостойкость хромоникелевой стали [18].

Корреляционным и регрессионным анализом результатов коррозионных испытаний сплава 06ХН28МДТ в хлоридсодержащем растворе с pH 5 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³ установлено, что коррозионные потери Ni по прямолинейной закономерности возрастают при увеличении в нем содержания Si (7) и уменьшении P (8).

$$\Delta \text{Ni} = 10^{-6} (-10329 + 25000 \text{ Si}); r = 0,71 \quad (7)$$

$$\Delta \text{Ni} = 10^{-6} (2096 - 1,62 \text{ P}); r = -0,71 \quad (8)$$

Кроме того, графическим анализом между коррозионными потерями Ni из сплава и содержанием в нем Mn, Cr, Ni, Mo, средним расстоянием между нитридами титана (L_n), объемом оксисульфидов титана ($V_{ок}$), средним расстоянием между оксисульфидами титана ($L_{ок}$) и средним диаметром зерна аустенита установлена параболическая закономерность (рисунок 2 б-д, ж-к). Между коррозионными потерями Ni из сплава и содержанием в нем C, а также объемом нитридов титана установлена гиперболическая закономерность (рисунок 2 а, е). Из анализа данных (рисунок 2 е, ж) следует, что коррозионные потери Ni из сплава 06ХН28МДТ в хлоридсодержащем растворе с pH 5 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³ скачкообразно возрастают, когда объем нитридов титана в сплаве формируется небольшими по размеру включениями. Крупные нитриды титана, вероятно, катодно защищают сплав и, таким образом, снижают коррозионные потери Ni. Графически установлено, что ΔNi сплава снижаются при увеличении среднего расстояния между нитридами титана от 80 до 100 мкм (рисунок 2 ж). При этом, чем больше среднее расстояние между включениями в сплаве, тем больше их размеры. Небольшие включения нитридов титана анодно активируют сплав 06ХН28МДТ по границам зерен аустенита, что способствует увеличению коррозионных потерь Ni из сплава на этих участках. Последнее косвенно подтверждает закономерность (рисунок 2 к), потому что ΔNi сплава возрастают при увеличении среднего диаметра зерна аустенита от 22 до 31 мкм. При этом известно [13], что чем больше средний диаметр зерна аустенита, тем больше степень некогерентности между смежными кристаллическими решетками и тем больше мелких включений нитридов титана может рас-



положиться на границах зерен аустенита.

Из анализа данных (рисунок 2 з, и) можно сделать вывод, что коррозионные потери Ni из сплава возрастают при увеличении в нем объема оксисульфидов титана от 0,006 до 0,009 об. %. При этом объем оксисульфидов титана формируется крупными включениями, потому что коррозионные потери Ni из сплава снижаются при увеличении среднего расстояния между включениями от 400 до 505 мкм (рисунок 2 и). Небольшие по размеру оксисульфиды титана, как и нитриды титана, анодно активируют сплав на границах зерен аустенита, увеличивая

коррозионные потери Ni на этих участках. Углерод, марганец и никель, растворенные в твердом растворе аустенита, стабилизируют аустенитную структуру и, таким образом, снижают коррозионные потери Ni из сплава (рисунок 2 а, б, г). Однако пересыщенный твердый раствор аустенита (рисунок 2 б, г) увеличивает коррозионные потери Ni из сплава. Кремний, являясь ферритообразующим, а также поверхностно-активным химическим элементом, повышает коррозионные потери Ni из сплава (7). Молибден, как и Si, является ферритообразующим элементом, а также этот химический

элемент является сильным карбидообразующим компонентом сплава.

Вероятно Mo, растворенный в твердом растворе аустенита, снижает, а Mo, входящий в состав карбидов, увеличивает коррозионные потери Ni из сплава 06ХН28МДТ (рисунок 2 д). Хром при содержании в сплаве от 21,82 до 23 масс. %, являясь ферритообразующим элементом, повышает коррозионные потери Cr из сплава в исследуемом хлоридсодержащем растворе.

Однако последующее повышение содержания Cr в сплаве до 24,29 масс. % способствует снижению коррозионных потерь Ni из сплава. Вероятно такая тенденция обусловлена образованием плотных оксидных пленок из шпинелей, в состав которых входит Cr. Фосфор, согласно (8), снижает коррозионные потери Ni из сплава 06ХН28МДТ. Вероятно такая закономерность связана с поверхностно-активным действием P при сегрегации к границам зерен аустенита, где P «тормозит» ионизацию Ni за счет приоритетного растворения из сплава. Следует отметить, что, согласно данным [19], введение в хромоникельмолибденовую сталь до 0,04 масс. % P способствует обогащению ее поверхности молибденом, что повышает ее питтингостойкость в хлоридсодержащих средах.

Корреляционным и регрессионным анализом результатов испытания сплава 06ХН28МДТ в слабокислом хлоридсодержащем растворе с pH 5 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³ установлено, что коррозионные потери Fe из сплава по прямолинейной закономерности возрастают при снижении в нем содержания C (9), Mn (10), объема нитридов титана V_н (11) и увеличении среднего расстояния между нитридами титана L_н (12), P (13) и временного сопротивления разрыву σ_в (14)

$$Fe = 10^{-6} (6094,41 - 4761 C); \quad r = -0,93 \quad (9)$$

$$Fe = 10^{-6} (9463,90 - 6250 Mn); \quad r = -0,71 \quad (10)$$

$$Fe = 10^{-6} (10847,75 - 25000 V_n); \quad r = -0,92 \quad (11)$$

$$Fe = 10^{-6} (2092,40 + 58,7 L_n); \quad r = 0,89 \quad (12)$$

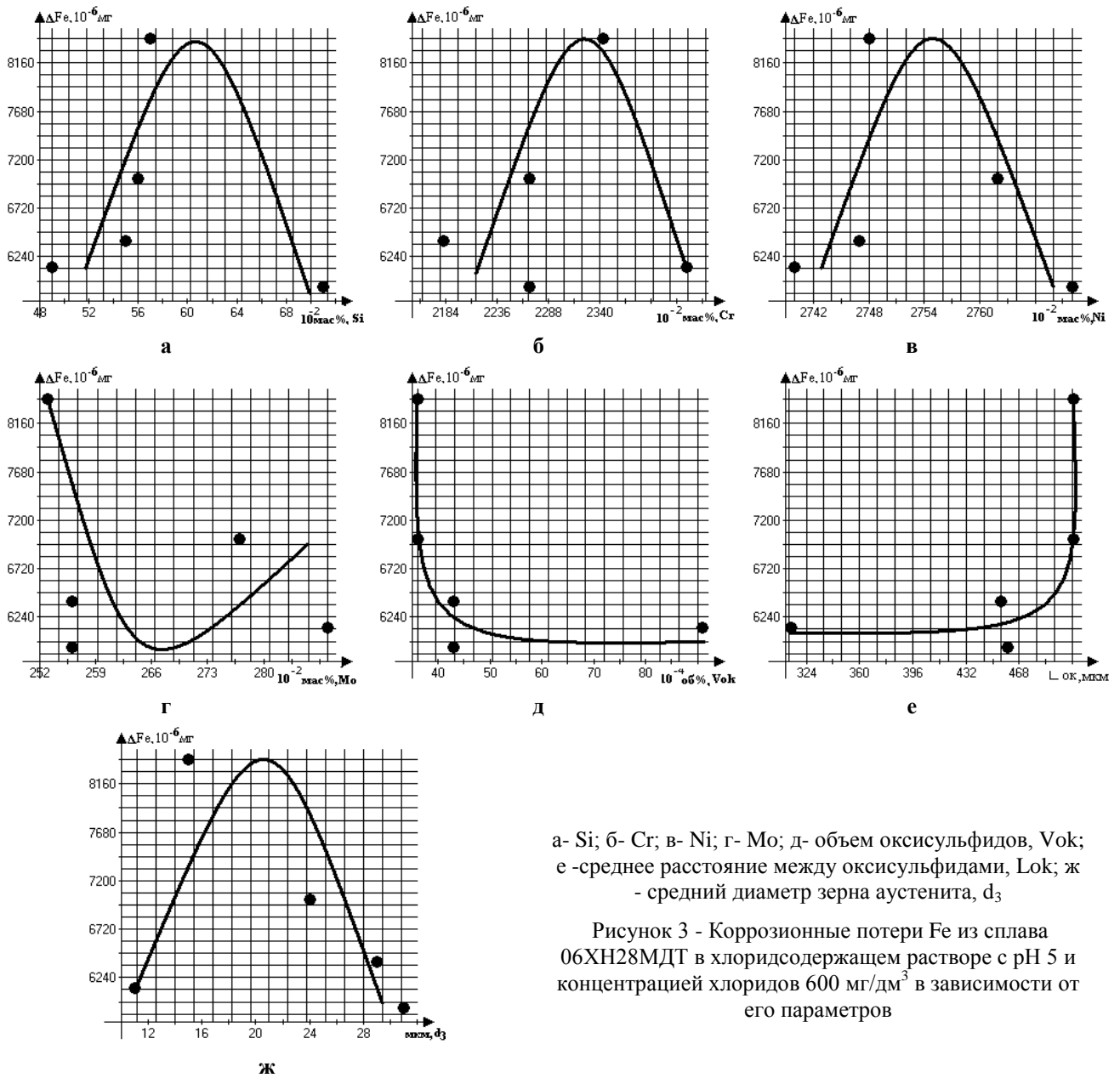
$$Fe = 10^{-6} (-2505,58 + 312500 P); \quad r = 0,71 \quad (13)$$

$$Fe = 10^{-6} (-193 + 11,49 \sigma_v); \quad r = 0,93 \quad (14)$$

Кроме того, графическим анализом между коррозионными потерями Fe из сплава и содержанием в нем Si, Cr, Ni, Mo, а также средним диаметром зерна аустенита установлена параболическая закономерность (рисунок 3 а-г, ж), а между ΔFe сплава и объемом в нем оксисульфидов титана, а также средним расстоянием

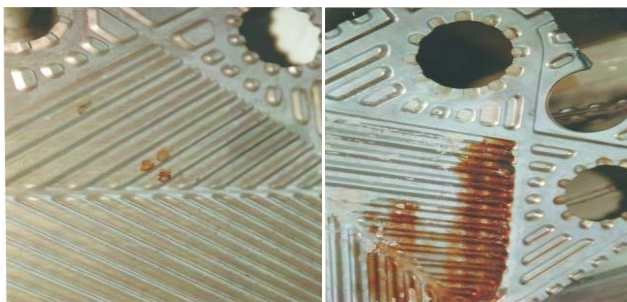
между ними - гиперболическая (рисунок 3 д, е). Из анализа формул (11, 12) видно, что чем больше среднее расстояние между нитридами титана в сплаве, тем больше коррозионные потери Fe в исследуемом хлоридсодержащем растворе. При этом, чем больше среднее расстояние между включениями, тем больше их размеры. Таким образом, в районе крупных включений нитридов титана происходит интенсивное растворение Fe из сплава. В предыдущих исследованиях [10] установлено, что в питтингах и коррозионных язвах на поверхности хромоникелевых сталей и сплавов наиболее интенсивно растворяется Fe. Такая тенденция также подтверждается ржавчиной в районе питтингов и коррозионных язв (рисунок 4). Небольшие по размеру нитриды титана не являются местами зарождения и роста питтингов [20]. Также установлено, что коррозионные потери Fe из сплава снижаются при увеличении в нем объема нитридов титана, очевидно сформированного небольшими включениями. Наиболее вероятно, что небольшие по размеру нитриды титана и карбиды (Cr, Mn, Si) C, располагаясь по границам зерен аустенита снижают коррозионные потери Fe на этих участках сплава. Такие выводы следуют из анализа закономерностей (9, 10) и данных рисунка 3 а, б, ж. Следует отметить, что Cr и Si, растворенные в твердом растворе аустенита, повышают коррозионные потери Fe из сплава (рисунок 3 а, б). Такая тенденция обусловлена тем, что Cr и Si образуют шпинели в оксидной пленке на поверхности сплава. Структура оксидных пленок, образованных шпинелями, более плотная, чем структура пленок, образованная Cr₂O₃. Поэтому на поверхности пленок, в состав которых входят шпинели, меньше адсорбируется Cl⁻, что способствует уменьшению количества питтингов на поверхности сплава и уменьшению коррозионных потерь Fe. Никель, являясь аустенитообразующим элементом, при содержании в сплаве от 27,40 до 27,56 мас. % стабилизирует аустенитную структуру, повышая коррозионные потери Fe (рисунок 3 в) и Cr (рисунок 1 в).

Однако пересыщение аустенитной матрицы Ni увеличивает коррозионные потери Ni и уменьшает Cr и Fe. Согласно (13) фосфор увеличивает коррозионные потери Fe из сплава. Вероятно такая тенденция обусловлена тем, что P, увеличивая содержание Mo в оксидной пленке [19], снижает количество питтингов на поверхности сплава. При этом размеры питтингов больше, а некоторые из них развиваются до размера коррозионных язв, где агрессивная среда с низким значением pH [10] увеличивает интенсивность растворения Fe по



сравнению с Cr и Ni.

Молибден, растворенный в твердом растворе аустенита сплава 06X28MDT, уменьшает интенсивность растворения Fe, ингибируя питтинги молибдат - ионами [14] (рисунок 3 г). Известно [17], что Mo совместно с Cr существенно увеличивает питтингостойкость коррозионностойких сталей и сплавов в хлоридсодержащих средах. Хром с молибденом образуют шпинели, которые увеличивают защитные свойства оксидных пленок на поверхности сплава, уменьшая количество питтингов. При этом в питтингах интенсивно растворяется Fe. Из анализа данных (рисунок 3 д, е) выходит, что крупные оксисульфиды титана являются очагами интенсивного растворения Fe из сплава. Процесс растворения Fe из сплава наиболее интенсивный в питтингах, образованных на границе крупных оксисульфидов титана, так



а - питтинги на вершине гофр; б - ржавчина в районе скопления питтингов на поверхности теплопередающей пластины

Рисунок 4- Коррозионные повреждения теплопередающей пластины теплообменника в оборотной воде

как сульфидная составляющая также является катализатором ионизации Fe.

Выводы. По результатам коррозионных испытаний сплава 06ХН28МДТ в модельной оборотной воде установлены закономерности и механизмы коррозионного растворения Cr, Ni и Fe с его поверхности:

- коррозионные потери Cr из сплава прямо пропорционально возрастают при увеличении в нем среднего расстояния между нитридами титана, временного сопротивления разрыву, предела текучести, уменьшении объема нитридов титана, а также содержания марганца. Интенсивное растворение Cr с поверхности сплава происходит на границе крупных нитридов и оксисульфидов титана с аустенитной матрицей. Мелкие включения и карбиды (Cr, Si, Mn) С, расположенные по границам зерен аустенита, снижают коррозионные потери Cr из сплава. Молибден снижает коррозионные потери Cr из сплава, вероятно, за счет ингибирования его поверхности молибдат-ионами. Фосфор, растворенный в твердом растворе аустенита, повышает содержание Мо в оксидной пленке и уменьшает ΔCr сплава. Хром, кремний и марганец, входящие в состава карбидов, снижают коррозионные потери Cr из сплава. Никель компенсирует отрицательное влияние сульфидной части оксисульфидов на коррозионные потери Cr;

- коррозионные потери Ni из сплава прямо пропорционально возрастают при увеличении в нем содержания Si и уменьшении фосфора. Небольшие включения нитридов и оксисульфидов титана анодно активируют сплав по границам зерен аустенита, увеличивая коррозионные потери Ni из сплава. Углерод, марганец и никель, растворенные в твердом растворе аустенита, снижают коррозионные потери Ni из сплава. Молибден, растворенный в твердом растворе аустенита, снижает ΔNi из сплава, а Мо, входящий в состав карбидов, увеличивает. Кремний, являясь поверхностно-активным элементом, повышает ΔNi из сплава, однако фосфор, обогащая оксидную пленку Мо, понижает. Хром, входящий в состав шпинелей, снижает ΔNi из сплава. Крупные включения нитридов и оксисульфидов титана катодно защищают сплав и снижают ΔNi из сплава;

- коррозионные потери Fe из сплава прямо пропорционально возрастают при увеличении в нем среднего расстояния между нитридами титана, содержания P, временного сопротивления разрыву и уменьшении объема нитридов титана, содержания С и Mn. На границах аустенитной матрицы с крупными нитридами и оксисульфидами титана зарождаются питтинги,

из которых интенсивно растворяется Fe. Мелкодисперсные включения нитридов и оксисульфидов титана, а также карбиды (Cr, Mn, Si)С снижают коррозионные потери Fe из сплава. Кроме того, Cr и Si образуют шпинели, которые уменьшают адсорбцию Cl⁻ на поверхности оксидной пленки и уменьшают ΔFe из сплава. Фосфор увеличивает ΔFe сплава, увеличивая содержание Мо в оксидной пленке т.к. при этом уменьшается количество питтингов. Однако оставшиеся питтинги активно развиваются с интенсивным растворением Fe.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Наривский А.Э. Стойкость сплава 06ХН28МДТ к межкристаллитной коррозии в зависимости от ее химического состава // Материалы: коррозия, защита. – 2010. - № 11. - С.1-7.
- 2 Наривский А.Э. Влияние структуры сплава 06ХН28МДТ на его коррозионное поведение в окислительных средах // Материалы: коррозия, защита. – 2011. - № 2. - С.33-40.
- 3 Туфанов Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей. - М.: Металлургия, 1963. - 118 с.
- 4 Нарівський О.Е. Оцінка стійкості сплаву 06ХН28МДТ до пітінгової та щілинної корозії в хлоридовмісних середовищах // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2007. - № 2. - С.45-52.
- 5 Нарівський О.Е. Корозійно-електрохімічна поведінка конструкційних матеріалів для пластинчастих теплообмінників у модельних оборотних водах: дис. канд. тех. наук. - Львів, 2009. – 209 с.
- 6 Нарівський О.Е. Беліков С.Б. Пітінгостійкість сплаву 06ХН28МДТ у хлоридовмісних середовищах // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2008. - № 4. - С.95-101.
- 7 Нарівський О.Е. Кінетика корозійних процесів та швидкість пітінгування сплаву 06ХН28МДТ у слабкокислих хлоридовмісних середовищах // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки», Луцьк. – 2011. - № 31. - С.214-220.
- 8 Нарівський О.Е. Закономірності корозійного розчинення та швидкість пітінгування сплаву 06ХН28МДТ у нейтральних хлоридовмісних розчинах // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки», Луцьк. – 2011. - № 32. - С. 255-261.
- 9 Наривский А.Э. Яр-Мухамедова Г.Ш. Влияние химического состава и составляющих структуры сплава 06ХН28МДТ на его коррозионные потери в нейтральных хлоридсодержащих растворах // Комплексное использование минерального сырья. – 2013. - № 1. - С. 82-98.
- 10 Нарівський О.Е. Мікромеханізм корозійного руйнування пластин теплообмінників // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2007. - № 1. - С.110-116.
- 11 Данко П.Е., Попов А.Г. Высшая математика в упражнениях и задачах. - М.: Высш.шк., 1986. - 415с.

- 12 Колотыркин Я.М. Успехи и задачи развития теории коррозии // Защита металлов. - 1980. - № 6. - С. 660-673.
- 13 Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. - М.: Металлургия, 1978. - 391с.
- 14 Manning P.E., Duguet D.I., Saxage W.F. Technical note: the effect of retained ferrite on localized corrosion in duplex 304 L stainless steel // Weld. - 1980, - 59, № 9. - P.260-262.
- 15 Sugimoto Katsuhisa, Yochinobu Sawada. The role of alloyed molybdenum in austenitic stainless in the inhibition of pitting in neutral halide solutions // Corrosion (USA). - 1976. - 32. № 9. - P.347-352.
- 16 Писчик Л.М., Бальвас Н.И., Цикман А.И. Влияние легирования молибденом на питтинг нержавеющих сталей в уксуснокислых растворах, содержащих йод // Защита металлов. - 1982. - № 9. - С.910 - 913.
- 17 Hazza M. I., El-Dahchan M.E. The effect of molybdenum on the localized corrosion behaviour of some steel alloys. 11- th Int. Corros. Congr. Innov. and Technol. Transfer Corros. Contr., Florence, 2-6 Apr., 1990. - V. 5. Assoc. Ital. Met. - Milano, 1990 - P. 431 - 437.
- 18 Фрейман Л.И., Нгуен Донг, Волков Д.Е. Влияние никеля и включений MnS в металле на питтинговую коррозию низкоуглеродистых нержавеющих сталей // Защита металлов. - 1986. - 22, № 5. - С. 716-720.
- 19 Joud J. C., Faur R., Namdar-Irani R., Pichard C., Poyet P. Etude des proprietes de surface d'un acier inoxydable a l'etat liquide a l'etat trempe. Influence du phosphore et du molybdene // Memoire et Etudes Scientifiques Revue de Me'tallurgie - Juillet - Aout. - 1983. - P. 235-242.
- 20 Фрейман Л.И., Басман А.Р., Пикус Е.А., Гуджабидзе Л.Е. Определение критического размера питтинга на нержавеющей стали // Защита металлов. - 1993. - 29, № 3. - С. 442-449.
- 21 Narivskij A.Eh. *Materialy: korroziya, zashchita*, **2010**, 11, 1-7 (in Russ.).
- 22 Narivskij A. Eh. *Materialy: korroziya, zashchita*, **2011**, 2, 33-40(in Russ.).
- 23 Tufanov D.G. Korrozionnaya stojkost' nerzhavayushchikh stalej. M.:Metallurgiya, **1963**, 118 (in Russ.).
- 24 Narivs'kij O.E. *Novi materiali i tehnologii v metalurgii ta mashinobuduvann*, **2007**, 2, 45-52 (in Ukrain).
- 25 Narivs'kij O.E. *Korozijno-elektrohimichna povedinka konstrukciynih materialiv dlya plastinchastih teploobminnikov u model'nih oborotnih vodah: dis. kand. tech. nauk*, **2009**, 209 (in Ukrain).
- 26 Narivskij O.E. Belikov S.B. *Fiziko-Khimichna Mekhanika materialiv*, **2008**, 4, 95-101 (in Ukrain).
- 27 Narivs'kij O.E. *Naukovi notatk*, **2011**, 31, 214-220 (in Ukrain).
- 28 Narivs'kij O.E. *Naukovi notatki*, **2011**, 32, 255-261(in Ukrain).
- 29 Narivskij A.Je. Yar-Muhamedova G.Sh. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ja*, **2013**, 1, 82-98 (in Russ.).
- 30 Narivs'kij O.E. *Fiziko-himichna mehanika materialiv*, **2007**, 1, 110-116 (in Ukrain).
- 31 Danko P.E., Popov A.G. *Vyshshaya matematika v uprazhneniyakh i zadachakh*, **1986**, 415. (in Russ.).
- 32 Kolotyarkin Ya.M. *Zashchita metallov*, **1980**, 6, 660-673 (in Russ.).
- 33 Novikov I.I. *Teoriya termicheskoy obrabotki metallov*, **1978**, 391 (in Russ.).
- 34 Manning P.E., Duguet D.I., Saxage W.F. *Weld*, **1980**, 59, 260-262. (in Eng.).
- 35 Sugimoto Katsuhisa, Yochinobu Sawada. *Corrosion (USA)*, **1976**, 32, 9, 347-352. (in Eng.).
- 36 Pischik L.M., Bal'vas N.I., Tsikman A.I. *Zashchita metallov*, **1982**, 9, 910 - 913(in Russ.).
- 37 Hazza M. I., El-Dahchan M.E. *11- th Int. Corros. Congr. Innov. and Technol. Transfer Corros. Contr. Florencer*, **1990**, 431 - 437. (in Eng.).
- 38 Frejman L.I., Nguen Dong, Volkov D.E. *Zashchita metallov*, **1986**, 22, 716-720 (in Russ.).
- 39 Joud J. C., Faur R., Namdar-Irani R., Pichard C., Poyet P. *Memoire et Etudes Scientifiques Revue de Me'tallurgie*, **1983**, 235-242 (in Germ.).
- 40 Frejman L.I., Basman A.R., Pikus E.A. *Zashchita metallov*, **1993**, 3, 442-449. (in Russ.).

REFERENCES

Түйіндеме

Бұл мақалада хлорид концентрациясы 600 мг/л және рН 5 болатын әлсіз қышқылды ерітіндіде 06ХН28МДТ қорытпасының бетінен Cr, Ni және Fe элементтерінің коррозиялық еру заңдылықтары мен механизмдерін зерттеудегі нәтижелер көрсетілген. 06ХН28МДТ қорытпасының бетінен Cr, Ni және Fe элементтерінің коррозиялық жойылуы стандарт шамасындағы химиялық құрамының өзгеруінен емес, оның құрылымын құрайтындардан тәуелді екені анықталған. Cr-ның қорытпа бетінен қарқынды еруі аустенитті матрицалы ірі титан нитридтері мен оксисульфидінің шекарасында өтетіндігі дәлелденген. Аустенит дөңдерінің шекарасында орналасқан майда қосындылар және карбидтер (Cr, Si, Mn) С, Cr-ның қорытпадан коррозиялық жойылуын төмендетеді. Si мөлшерінің ұлғаюы және фосфордың азабы кезінде Ni-дің қорытпадан коррозиялық жойылуы тура пропорционалды түрде өсетіндігі анықталған. Титан нитридтері мен оксисульфидінің біршама қосындылары Ni-дің қорытпадан коррозиялық жойылуын көтере отырып, аустенит дөңдерінің шекарасында қорытпаны анодтық-активтейді. Р мөлшерінің, үзілуге уақытша кедергісінің ұлғайғандағы және титан нитридті көлемінің, С пен Mn мөлшерінің азайғандағы кезінде Fe-дің қорытпадан коррозиялық жойылуы тура пропорционалды түрде өсетіндігі де анықталған.

Ірі титан нитридтері мен оксисульфидтері бар аустенитті матрицаның шекарасында питтингтер пайда болады және олардан Fe қарқынды түрде ериді.

Түйін сөздер: хлоридкұрамдас орта құрылым, питтингтік коррозия, аустенит түйіршігінің орташа диаметрі.

Summary

In the article the results of investigation of regularities and mechanisms of Cr, Ni and Fe corrosion dissolution from surface of the alloy 06HN28MDT in subacid chloride containing solution with pH 5 and chlorides concentration about 600 mg/dm³ are presented. It is shown, that corrosion losses of Cr, Ni and Fe from 06HN28MDT alloy surface depend on structural elements more than on chemical composition changing within the standard limits. It is established that intensive Cr dissolution from alloy surface occurs on the border of large nitrides and oxy sulfide of titanium with austenitic matrix. Small inclusions and carbides (Cr, Si, Mn) C, located on borders of austenite grains, reduce corrosion losses of Cr from the alloy. It is revealed that corrosion losses of Ni from the alloy directly proportionally increase with Si concentration increasing and phosphorus reduction. Small inclusions of nitrides and oxy sulfide of titanium anode activate the alloy along borders of austenite grains, increasing corrosion losses of Ni from the alloy. It is established that corrosion losses of Fe from the alloy proportionally increase with increasing of P concentration, temporary resistance gaping and reduction of titanium nitrides volume, concentration of C and Mn. Pitting, from which Fe is intensively dissolved, arises on the borders of an austenitic matrix with large nitrides and oxy sulfides of titanium.

Keywords: chloride solution, recycled water, pitting, corrosion losses, austenite grain

Поступила 04. 07. 2013.