Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2021. – № 5. – Physicochemical Mechanics of Materials

УДК 620.193

ОЗНАКИ КОРОЗІЙНО-ВТОМНОЇ ЕКСПЛУАТАЦІЙНОЇ ПОШКОДЖЕНОСТІ НЕРЖАВКОЇ СТАЛІ ПЛАСТИН ТЕПЛООБМІННИКА

О. І. ЗВІРКО¹, О. З. СТУДЕНТ¹, І. М. АНДРЕЙКО¹, М. С. КУРИЛАС^{1,2}, Р. В. ПАЛАШ³

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів; ² Львівський національний університет ім. Івана Франка; ³ Національний університет "Львівська політехніка"

Розглянуто випадок експлуатаційного розвитку наскрізних пошкоджень у тонких пластинах теплообмінників, які розділяють рідкі технологічне і охолоджувальне середовища, що змінило їх функціональні властивості через змішування середовищ. Пластини виготовлено зі сталі типу 18Cr–8Ni зі незначним вмістом молібдену, в якої виявили схильність до корозійного та корозійно-механічного руйнування в обох середовищах. Мікрофрактографічним аналізом встановлено, що пошкодження зумовлені корозійним пітингоутворенням та корозійно-втомним руйнуванням сталі, насамперед, у місцях контактування ребер на суміжних пластинах. На ділянках ло-кальної пластичної деформації внаслідок контактної втоми спостерігали інтенсивне двійникування, яке найімовірніше й сприяло корозійному міжкристалітному росту тріщин.

Ключові слова: нержавка хромо-нікелева сталь, теплообмінник, корозійна втома, мікрофрактографічний аналіз.

The case of operational development of through-damage in thin plates of heat exchangers, which separate liquid technological and cooling media, violated their functional properties due to mixing of environments, is considered. The plates are made of 18Cr–8Ni type steel with a low content of molybdenum, which showed a tendency to corrosion and corrosion-mechanical fracture in both media. Microfractographic analysis revealed that the damage is due to the processes of corrosion pitting and corrosion fatigue failure of steel, primarily in the places of contact of the ribs on adjacent plates. Intense twinning was observed in the areas of local plastic deformation due to contact fatigue, which most likely contributed to the corrosive intergranular crack growth.

Keywords: chromium nickel stainless steel, heat-exchanger, corrosion fatigue, microfractographic analysis.

Вступ. Відомі різні конструкції теплообмінників для охолодження рідинних технологічних середовищ [1]. У збірних теплообмінниках використовують гофровані металеві пластини, які розмежовують контури циркулювання технологічного і охолоджувального середовищ. До таких пристроїв часто висувають підвищені вимоги (зокрема, в харчовій промисловості) щодо недопустимості змішування середовищ чи забруднення продуктами взаємодії з металом теплообмінника. Тому пластини виготовляють, зазвичай, з нержавкої сталі, до якої ставлять високі вимоги не тільки щодо опору корозії, але і корозійно-механічного руйнування. Однак, незважаючи на те, що нержавкі сталі є опірними до загальної корозії, за певних умов вони можуть бути схильними до локальної, а також корозійно-механічного руйнування. Зокрема, пластинчасті теплообмінники з нержавких сталей

Контактна особа: О. І. ЗВІРКО, e-mail: olha.zvirko@gmail.com

руйнуються через пітингову [2, 3] та щілинну [3, 4] корозію, корозійне розтріскування [5] та корозійну втому [6] тощо. Умови експлуатації теплообмінників через перепад тиску різних середовищ з обох боків кожної з пластин спричиняють певний рівень механічного навантаження. Крім того, турбулентність потоків зумовлює високочастотне циклічне навантаження, тому в них можливе також корозійно-втомне руйнування. За наскрізного руйнування пластин роботоздатність теплообмінника взагалі порушується через потрапляння охолоджувального середовища з вищим тиском у технологічне і їх змішування. Нижче розглянуто такий випадок та проаналізовано можливі причини наскрізного руйнування пластин теплообмінника та особливості їх корозійного та корозійно-механічного руйнування.

Методичні аспекти досліджень. Об'єкт досліджень – пошкоджені пластини пакетного теплообмінника з нержавкої сталі, експлуатовані впродовж 12 років у технологічному процесі виготовлення дріжджів, що значно менше заявленого виробником ресурсу. Режими експлуатації пластин теплообмінника: тиск охолоджувального середовища 0,3 МРа, технологічного – на порядок менший, температура 35°С. Конструктивно теплообмінник складався із пакета продовгастих пластин з гофрованою ялиноподібною поверхнею і незначною віддаллю між ними у зібраному стані.

Вміст елементів легування в сталі аналізованих пластин визначили методом рентгенівського мікроспектрального аналізу. Встановлено, що до складу металу входило ~ 18,6% хрому, 8,5% нікелю та 0,5% молібдену. Під час експериментальних досліджень застосовували макро- та мікрофрактографічні обстеження пошкоджень на поверхнях пластин. Для цього використали сканівний електронний мікроскоп EVO 40 фірми Carl-Zeiss зі системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy. Вирізані з пластин фрагменти досліджували з боку і технологічного середовища, і системи водяного охолодження, виділяючи експлуатаційні дефекти на гребенях та на впадинах пластин. Крім того, виявляли наскрізні пошкодження пластин, використавши для цього метод візуалізації дефектів завдяки заповненню їх спеціальною високопроникливою фарбою.

Результати фрактографічного обстеження. За результатами візуального огляду теплообмінника у розібраному стані з боку контуру технологічного середовища виявили значну кількість осадів між суміжними пластинами (рис. 1*a*), а з боку системи водоохолодження осадів практично не спостерігали.



Рис. 1. Осади на пластині теплообмінника з боку технологічного середовища (*a*) та точкові місця наскрізного руйнування (*b*).

Fig. 1. Precipitations on the heat exchanger plate from the technological environment side (*a*) and detected points of through plate failure (*b*).

Наскрізні ушкодження, виявлені зафарбовуванням проникливою рідиною (рис. 1*b*), фіксували здебільшого у місцях контактування суміжних пластин або навпроти точок контакту ребер з протилежного боку. На цих ділянках спостерігали сліди затирання чи наклепу, які часом були досить глибокими. Ще одна особливість розподілу дефектів на гофрованих поверхнях пластин полягала у тому, що основна їх кількість розташована у межах двох центральних рядів ребер на ялиноподібному рельєфі, тоді як у крайніх рядах вони траплялися суттєво рідше.

Дефекти на пластинах з боку дії технологічного середовища. Сліди контактування суміжних пластин спостерігали з періодичністю, яка відповідала віддалі між ребрами. Овальні за формою сліди контакту були двох типів. Першим властива гладка фактура, характерна для наклепу металевих поверхонь зі слідами у вигляді вищербин, подряпин тощо (рис. 2*a*). Для інших характерною ознакою була їх структурна неоднорідність. Здебільшого вони чітко поділені на дві зони (рис. 2*b*). Зовнішня зона чітко окреслює площу безпосереднього контакту суміжних пластин, тоді як центральній зоні властиві чисельні виразки, які відрізнялися за формою та глибиною. Їх виникнення однозначно свідчить про інтенсифікацію корозії під дією активних деформівних процесів на поверхні металу.



Рис. 2. Типові макродефекти першого (a) та другого (b) типів на пластинах з боку технологічного середовища та мікроособливості в центральній зоні дефекту другого типу (c, d).

Fig. 2. Typical macrodefects of the first (*a*) and second (*b*) types on the plates from the side of the technological environment and micro-features in the central zone of the defect of the second defect type (c, d).

Детальніші дослідження з використанням вищої роздільної здатності дали можливість з'ясувати особливості рельєфу центральної зони дефектів. Виявлено зв'язок їх рельєфу зі структурою сталі, про що свідчить зміна орієнтації мікровиразок у вигляді паралельних рівчаків під час переходу від зерна до зерна (рис. 2*c*). На дні цих рівчаків часто можна ідентифікувати включення. Зустрічали також ділянки зі зернами, в межах яких не було рівчакоподібних виразок (рис. 2*d*). У цьому випадку самі межі зерен стають місцями локального поширення дефекту вглиб пластини. Зазначимо, що, крім смуг ковзання, у деяких зернах спостерігали також двійники деформування з характерним ялиноподібним розташуванням слідів зсуву стосовно площини двійникування.

Ще одна особливість корозійного ураження металу – дрібні пітинги, вишикувані паралельними рядами вздовж нахилу гребенів навпроти місця контактування ребер на суміжних пластинах. Їх спостерігали рідше на межах зерен, але частіше всередині них. Подібні дрібні пітинги рядами розташовувалися також на підйомах від впадин до гребенів.

Важливою особливістю пошкоджень пластин є дефекти типу тріщин (рис. 3*a*). Вони орієнтовані перпендикулярно до великої осі овальної ділянки, утвореної контактуванням двох суміжних пластин. До того ж поверхня зламу, утворена внаслідок поширення цих тріщин вглиб пластини, нахилена під кутом до її поверхні, що свідчить про втомну природу зародження цих дефектів. Завдяки такому нахилу поверхні стало можливим спостерігати особливості руйнування вглибині цієї короткої тріщини (рис. 3*b*). Очевидний зв'язок рельєфу зламу зі структурою сталі. Порівняння за розмірами фасеток руйнування на фрактограмі і зерен за мікроструктурного аналізу дає підстави стверджувати, що це величини одного порядку.



Рис. 3. Фрактографічні особливості тріщиноподібних дефектів на пластині з боку дії технологічного середовища.

Fig. 3. Fractographic features of crack-like defects on the plate from the side of the technological environment.

Дефекти на пластинах з боку diï водоохолоджувального середовища. Вони розташовувалися здебільшого поблизу місць контактування суміжних пластин, за розмірами сумірні з розмірами зерен мікроструктури і утворені за різними міжзеренними механізмами: вилущування зерен після пошкодження їх меж, скупчення пітингів вздовж меж зерен і в їх околі та міжзеренне розтріскування (рис. 4*a*).



Рис. 4. Тріщиноподібні дефекти на гребені (*a*) та у впадині пластини з боку водяного охолодження (*b*).

Fig. 4. Crack-like defects on the ridge (*a*) and in the cavity of the plate from the water cooling side (*b*).

Це особливості поверхні на гребені пластини теплообмінника з боку водяного охолодження, які не були властиві поверхні з боку технологічного середовища. Проаналізували пошкодженість впадини навпроти тріщиноподібного дефекту, виявленого на гребені пластини з боку технологічного середовища (рис. 4b), який, очевидно, спричиняє наскрізне руйнування. На поверхні спостерігали виразки з мережею мікротріщин корозійно-механічного походження на їх дні.

Обговорення результатів. Локальні корозійні процеси на поверхні нержавких сталей найчастише пов'язують з локальним пошкодженням захисних поверхневих пасивних оксидних плівок, зокрема, йонами СГ [2], а також з їх електрохімічною гетерогенністю, зумовленою появою різних фазових складових і структурних дефектів [6]. Відомо, зокрема, що аустенітні нержавкі сталі метастабільні і пластична деформація може спричиняти утворення мартенситної фази в їх мікроструктурі [7]. Це може відбуватися як під час формування конструктивних елементів, їх поверхневої обробки, так і внаслідок дії напружень в умовах експлуатації [8]. Виділена мартенситна фаза змінює механічну поведінку аустенітних нержавких сталей [9], в тому числі за дії водню [10]. До того ж мартенсит, спричинений деформацією, також може впливати на опір сталей локальній корозії. Так, в працях [11–13] показано, що внаслідок пластичної деформації аустенітних сталей зі зростанням у них частки деформаційного мартенситу їх опір пітингоутворенню та міжкристалітній корозії у хлоридвмісних розчинах знижується через те, що мартенсит пошкоджує цілісність і компактність пасивної плівки. Він також зменшує базис пітингоутворення сталей у нейтральних хлоридвмісних середовищах (3,5% розчин NaCl) [14]. До того ж показано, що існує відмінність між схильністю до локальної корозії аустенітних сталей, деформованих розтягом і стиском, причому розтяг у цьому плані небезпечніший [15], на відміну від вуглецевих сталей, для яких спостерігали практично однакове погіршення властивостей незалежно від знаку прикладеного навантаження [16, 17]. Залишкові, внаслідок виготовлення пластин, напруження [18] також підвищують чутливість нержавкої сталі до корозійного розтріскування. А попри те, що середовища в обох контурах теплообмінника не містили хлорид-йонів, виявлено значну кількість пітингів на поверхнях пластин. Їх наявність пов'язали з циклічним контактуванням суміжних пластин, яке спричинило інтенсивне локальне деформування. Оскільки пластини зібрані у теплообміннику в пакет і через еластичні прокладки по контуру притиснені одна до одної, то їх можна розглядати як своєрідні мембрани. Перепад тисків рідини у різних технологічно обумовлених контурах теплообмінника спричиняв прогин пластин, найсильніше в їх центральній частині, з формуванням розтягувальних напружень у центрі їх поверхні, яка зазнавала ще й впливу технологічного середовища. Тому аналіз пошкоджень саме на цій поверхні особливо важливий з огляду на зародження та поширення корозійних уражень. А розвиток пошкодженості на протилежній поверхні пластини слід розглядати як процес, похідний від першого, за впливу технологічного середовища.

Дефекти, однак, виявили з обох сторін пластин. В обох випадках овальна гладка зона зі слідами тертя і наклепу оточена зоною міжкристалічного розтріскування з мережею дрібних мікротріщин. Очевидно, вібрація пластин сприяла зародженню і поширенню втомних тріщин, а також пошкодженню цілісності плівки продуктів корозії [19], інтенсифікуючи локальну корозію. Механізм пластичного деформування двійникуванням міг сприяти міжкристалітному руйнуванню.

З боку технологічного середовища у межах затертої гладкої зони, зазвичай, фіксували доволі глибокі виразки, на дні яких спостерігали рельєф з дрібних рівчакоподібних пошкод, які пов'язані зі смугами ковзання та структурою сталі. Про це свідчить зміна орієнтації мікровиразок у вигляді паралельних рівчаків за переходу від зерна до зерна. Зазначимо, що наявність корозійних виразок з чіткою структурою рівчаків вздовж смуг ковзання може бути пов'язана або з недостатньою тривалістю промивання водою після кислотної обробки, або ж з перевищенням концентрації кислоти чи недотриманням температурного режиму промивання.

Головна відмінність між дефектами з обох боків пластини полягає у тому, що з боку технологічного середовища фіксували тріщини, орієнтовані поперек гребенів, яких не виявили з боку охолоджувальної води. Металографічним аналізом поперечних шліфів, орієнтованих вздовж ребра з такими тріщиноподібними дефектами, показано, що вони можуть бути і наскрізними, і ненаскрізними та виникають внаслідок міжкристалітного корозійно-втомного росту тріщин. Звідси контактна та корозійна втома є головними чинниками зародження і поширення корозійного та корозійно-механічного руйнування пластин теплообмінників.

висновки

Під час експлуатації аналізованого теплообмінника виникали сприятливі умови для реалізації контактної втоми як необхідного чинника зародження корозійних уражень на пластинах з боку дії технологічного середовища. Пошкодження пластин з протилежного їх боку слід розглядати як результат сумісної дії в місцях локалізації дефектів підвищеного напруженого стану металу та водного середовища. Пластини теплообмінника, виготовлені зі сталі типу 18Cr–8Ni з незначним вмістом молібдену, виявили схильність до корозійного та корозійновтомного руйнування з обох їх поверхонь. Механізм втомного росту тріщин міжкристалітний, що вказує на агресивну роль корозивних середовищ.

- 1. Kakaç S., Liu H., and Pramuanjaroenkij A. Heat exchangers: selection, rating, and thermal design. Boca Raton, FL: CRC Press, 2020. 546 p.
- Failure investigation of heat exchanger plates due to pitting corrosion / K. M. Deen, M. A. Virk, C. I. Haque, R. Ahmad, and I. H. Khan // Eng. Fail. Anal. – 2010. – 17. – P. 886–893.
- Internal leakage of plate heat exchangers caused by cooperation of pitting, crevice corrosion, and fretting / Z. D. Fan, J. S. Du, Z. B. Zhang, Y. C. Ma, S. Y. Cao, K. Niu, and C. X. Liu // Eng. Fail. Anal. – 2019. – 96. – P. 340–347.
- Failure analysis of a plate heat exchanger used in a blast chiller / A. Gagliardi, A. Lanzutti, M. Simonato, R. Furlanetto, M. Magnan, F. Andreatta, and L. Fedrizzi // Eng. Fail. Anal. - 2018. – 92. – P. 289–300.
- Stress corrosion cracking in Type.316 plates of a heat exchanger, Case Studies / S. H. Khodamorad, N. Alinezhad, D. Haghshenas Fatmehsari, and K. Ghahtan // Eng. Fail. Anal. - 2016. - 5-6. - P. 59-66.
- Corrosion and corrosion prevention in heat exchangers / W. Faes, S. Lecompte, Z. Y. Ahmed, J. V. Bael, R. Salenbien, K. Verbeken, and M. De Paepe // Corr. Reviews. – 2019. – 37, № 2. – P. 131–155.
- Das S., Tarafder S., and Chakraborti P.C. Estimation of deformation induced martensite in austenitic stainless steels // Mater. Sci. Eng. A. – 2011. – 529. – P. 9–20.
- Martensite caused by passive film-induced stress during stress corrosion cracking in type 304 stainless steel / H. Chen, X. Z. Guo, W. Y. Chu, K. W. Gao, Y. B. Wang, Y. J. Su, and L. J. Qiao // Mater. Sci. Eng. A. – 2003. – 358. – P. 122–127.
- Strengthening via the formation of strain-induced martensite in stainless steels / K. Spencer, J. D. Embury, K. T. Conlon, M. Véron, and Y. Bréchet // Mater. Sci. Eng. A. – 2004. – 387–389. – P. 873–881.
- Influence of machining-induced martensite on hydrogen-assisted fracture of AISI type 304 austenitic stainless steel / M. Martin, S. Weber, C. Izawa, S. Wagner, A. Pundt, and W. Theisen // Int. J. Hydrogen Energy. – 2001. – 36. – P. 11195–11206.
- Chunchun X. and Gang H. Effect of deformation-induced martensite on the pit propagation behavior of 304 stainless steel // Anti-Corrosion Methods and Materials. – 2004. – 51, № 6. – P. 381–388.

- 12. Deformation induced martensite in an AISI 301LN stainless steel: characterization and influence on pitting corrosion resistance / H. F. G. de Abreu, S. S. de Carvalho, P. de Lima Neto, R. P. dos Santos, V. N. Freire, and P. M. de Oliveira Silva // Materials Research. 2007. 10, № 4. P. 359–366.
- 13. *Effects* of pre-strain on sensitization and interganular corrosion for 304 stainless steel / X. Zhang, J. Tang, H. Liu, and J. Gong // Eng. Fail. Anal. 2019. **106**. 104179.
- Hong I. T. and Koo C. H. Antibacterial properties, corrosion resistance and mechanical properties of Cu-modified SUS 304 stainless steel // Mater. Sci. Eng. A. 2005. 393. P. 213–222.
- 15. *Effects* of U-bending on pitting corrosion of 304L stainless steel / L. Guan, X. Yang, J. Cai, Y. Li, G. Wang, and Y. Zhang // Steel Research Int. 2021. **92**, № 2. 2000328.
- Kharchenko E. V., Polishchuk L. K., and Zvirko O. I. Estimation of the in-service degradation of steel shapes for the boom of a clamp-forming machine // Materials Science. 2014. 49, № 4. P. 501–507.
- Polishchuk L. K., Kharchenko H. V., and Zvirko O. I. Corrosion-fatigue crack-growth resistance of steel of the boom of a clamp-forming machine // Materials Science. 2015. 51, N
 N
 2. P. 229–234.
- Role of residual stresses induced by industrial fabrication on stress corrosion cracking susceptibility of austenitic stainless steel / S. Ghosh, V. P. S. Rana, V. Kain, V. Mittal, and S. K. Baveja // Materials and Design. – 2011. – 32. – P. 3823–3831
- 19. Vasyliev G. S. and Herasymenko Y. S. Elevation of the operating efficiency of plate-like heat exchangers in the presence of ultrasonic vibration // Materials Science. 2021. 56, № 5. P. 654–660.

Одержано 25.06.2021