

ОЦІНЮВАННЯ ТА ПРОГНОЗУВАННЯ ПІТИНГОТРИВКОСТІ ПЛАСТИНЧАСТИХ ТЕПЛОБМІННИКІВ ЗІ СТАЛІ AISI304 ПІД ЧАС ЇХ ЕКСПЛУАТАЦІЇ В ОБОРОТНИХ ВОДАХ

О. Е. НАРІВСЬКИЙ¹, С. А. СУББОТІН², Т. В. ПУЛІНА², М. С. ХОМА³

¹ ТОВ "Укрспецмаш", смт. Мангуш; Донецька обл.;

² Національний університет "Запорізька політехніка";

³ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Розроблено математичну модель залежності критичної температури пітингування (КТП) сталі AISI304 від її хімічного складу, структурної гетерогенності, а також рН і концентрації хлоридів оборотної води. Виявлено, що модельні оборотні води більш ніж удвічі інтенсивніше впливають на КТП сталі, ніж її характеристики. Зокрема, встановлено, що КТП сталі зростає на 13,4°C зі зниженням концентрації хлоридів від 600 до 350 mg/l. Водночас підвищується лише на 5,8°C зі збільшенням у ній від 17 до 19,5 mass% хрому. Це пов'язано з утворенням щільної хромовмісної оксидної плівки, яка ефективно протидіє пітингоутворенню та зменшенню інтенсивності твердофазної дифузії атомів заліза до поверхні пітингів, що може сприяти їх репасивації. Визначено, що КТП сталі зростає на 5,2°C зі збільшенням середньої відстані між оксидами від 151 до 172 μm. Таким чином, що більші середня відстань між оксидами в сталі та середній діаметр зерна аустеніту, то менша вірогідність їх перетину з межами зерен, де найчастіше формуються стабільні пітинги. Доведено, що вищий вміст хрому в сталі та дрібніші в ній оксиди, то більша її пітинготривкість. Розроблену математичну модель рекомендовано застосовувати для прогнозування пітинготривкості теплообмінників зі сталі AISI304 під час їх експлуатації в оборотних водах та вибору оптимальної плавки.

Ключові слова: теплообмінник, оборотна вода, хімічний склад, структура, пітинготривкість, прогнозування пітинготривкості сталі AISI304.

A mathematical model of the dependence of critical pitting temperature (CPT) of AISI304 steel on its parameters (chemical composition, structural heterogeneity) and circulating water (pH, chloride concentration) has been developed. The analysis shows that the parameters of model circulating waters have more than twice intense influence on CPT steel to compare to its chemical composition and structural heterogeneity. In particular, it is found that the CPT of steel increases by 13.4°C with a decrease in the concentration of chlorides from 600 to 350 mg/l. At the same time it is found that it increases only by 5.8°C with increasing Cr content from 17 to 19.5 mass%. This is due to the formation on the steel surface of a dense chromium-containing oxide film, which effectively counteracts the appearance of pitting and reduces the intensity of solid-phase diffusion of Fe atoms on the pitting surface, which can promote their repassivation. It is determined that the CPT of steel increases by 5.2°C with an increase in the average distance between the oxides from 151 to 172 μm. Thus, the linear model shows that the higher the average distance between the oxides in the steel and the average grain diameter of austenite, the less likely they are to intersect with the grain boundaries where stable pittings are usually formed. Therefore, it is proved that the higher the Cr content in steel and the lower its oxides, the higher its pitting resistance. The developed mathematical model is recommended to be used for prediction of pitting resistance of heat exchangers from AISI304 steel during their operation in circulating waters and a choice of optimum melting concerning durability of pitting.

Keywords: *heat exchanger, circulating water, chemical composition, structure, pitting resistance, pitting resistance prediction of AISI304 steel.*

Вступ. Такі теплообмінники широко використовують у промисловості, оскільки їх пластини завтовшки від 0,3 до 0,6 mm з корозійнотривких сталей забезпечують інтенсивну теплопередачу між технологічним середовищем та оборотними водами, що містять хлориди. Тому вони можуть піддаватися пітинговій корозії [1–3], що сприяє перфорації пластин та виходу їх із експлуатації. Через конструкційні особливості неможливий електрохімічний або протекторний захист таких теплообмінників від пітингової корозії. Водночас через особливості застосування оборотних систем води на підприємствах суттєво ускладнюється використання інгібіторів пітингової корозії. Тому актуально вибрати оптимальну плавку сталей для виробництва таких теплообмінників та прогнозувати її корозійну поведінку залежно від вмісту хлоридів та рН оборотних вод. Для цього використовують хромонікельмолібденові сталі типу AISI316, AISI316L і сплав хастелой, а також згідно з рекомендаціями [4, 5] – менш вартісні хромонікелеві сталі AISI321, AISI304 та сплав 06ХН28МДТ. Однак тут не враховано синергетичний вплив параметрів оборотних вод, хімічного складу і структури сталей та сплавів на їх пітинготривкість, що обмежує технологічні можливості експлуатації теплообмінників. Тому нижче, ґрунтуючись на сучасних уявленнях про метастабільні і стабільні пітинги та застосовуючи багатовимірну лінійну регресію першого порядку, встановили взаємозв'язок між пітинготривкістю сталей типу AISI304, їх параметрами, а також рН і концентрацією хлоридів у модельних оборотних водах. Розроблена математична модель придатна для прогнозування пітинготривкості таких сталей в оборотних водах та вибору їх оптимальної плавки.

Матеріали та методика дослідження. Випробовували п'ять плавок сталі AISI304 (див. таблицю). Критичні температури їх пітингування (КТП), а також структуру досліджували раніше [4]. Математичну модель залежності КТП сталі від її хімічного складу, структури та параметрів оборотних вод будували, застосовуючи багатовимірну лінійну регресію першого порядку [6], яка має вигляд

$$y^s = \sum_{j=1}^N w_j x_j^s, \quad s=1,2,\dots,S, \quad (1)$$

де y^s – вихідна ознака; N – кількість ознак, які характеризують вибірку; S – об'єм вибірки; w_j – вага j -ої ознаки; x_j^s – її значення для s -го екземпляра вибірки.

Хімічний склад сталі AISI304 [4]

№ плавки	Вміст хімічних елементів, mass%							
	C	Mn	Si	Cr	Ni	N	S	P
1	0,071	1,23	0,22	17,96	9,34	0,048	0,001	0,027
2	0,067	1,74	0,50	18,22	8,09	0,046	0,001	0,028
3	0,075	1,65	0,43	18,25	8,09	0,055	0,004	0,024
4	0,050	1,70	0,41	18,30	8,10	0,044	0,002	0,028
5	0,030	1,81	0,39	18,10	8,20	0,039	0,001	0,034

Зокрема, вихідною ознакою моделі (1) є КТП сталі в модельних оборотних водах, а ознаками s -го екземпляра вибірки x_j^s – показники модельних оборотних вод (рН (x_1); вміст хлоридів (x_2), mg/l), складники структури сталі (x_3 – середній діаметр зерна аустеніту, μm ; x_4 – об'єм оксидів, $\text{rot}\%$; x_5 – середня відстань між оксидами, μm ; x_6 – вміст δ -фериту, $\text{rot}\%$), її хімічний склад (mass%) у межах стандарту (x_7 – вміст вуглецю; x_8 – марганцю; x_9 – кремнію; x_{10} – хрому; x_{11} – нікелю; x_{12} – азоту; x_{13} – титану; x_{14} – сірки; x_{15} – фосфору). КТП досліджуваних плавок

визначали в модельних оборотних водах з рН 4...8 і концентрацією хлоридів 350; 400; 500; 550 і 600 mg/l. Параметри плавки сталі AISI304 ($x_3 - x_{15}$) відомі [4].

Якість математичної моделі оцінювали за сумою квадратів миттєвих помилок [6]:

$$E = \sum_{s=1}^S (y^s - y^{s*})^2, \quad (2)$$

де y^{s*} – розрахункове значення вихідної ознаки для s -го екземпляра спостереження (КТП). Коефіцієнти багатовимірної лінійної регресійної моделі визначали методом найменших квадратів [6].

Результати та їх обговорення. Згідно з моделлю, КТП сталі зростає зі збільшенням рН води, середнього діаметра зерна аустеніту, середньої відстані між оксидами, вмісту Cr, Ni та зменшенням концентрації хлоридів у хлоридовмісному середовищі та марганцю:

$$\text{КТП} (y^s) = W_0 + 0,329x_1 - 0,053x_2 + 0,050x_3 + 0,023x_5 - 3,691x_8 + 2,38x_{10} + 0,06x_{11}. \quad (3)$$

Отже, вплив параметрів модельної оборотної води (x_1, x_2) на пітинготривкість сталі AISI304 такий же, як на сталь AISI321 [7–11]. Однак в літературі не врахували їх синергетичний вплив на критерій пітинготривкості сталі. Згідно з моделлю (3), КТП сталі AISI304 зростає лише на 1,7°C зі збільшення рН оборотних вод від 4 до 8. Зокрема, в модельних оборотних водах КТП сталі підвищується на 5...13°C зі збільшенням рН від 4 до 7, а за рН 8 практично така ж, як за рН 4. Під час побудови моделі (3) враховували КТП сталі, визначені в модельних оборотних водах з рН 4...8. Тому вона ілюструє лише якісний вплив рН хлоридовмісного середовища на КТП, оскільки в діапазоні рН від 4 до 7 її температура підвищується набагато інтенсивніше, ніж за рН 4...8. Слід зауважити, що лише рН модельних оборотних вод так змінює корозійну поведінку сталі, оскільки концентрація хлоридів, а також хімічний склад і структура сталі однозначно впливають на КТП у всьому досліджуваному інтервалі. Зокрема, за результатами аналізу моделі (3) встановили, що КТП сталі в середньому зростає на 13,4°C зі зменшенням концентрації хлоридів у модельних оборотних водах від 600 до 350 mg/l. Це узгоджується з відомими результатами для сталі AISI321 [12–18]. Зокрема, встановили [14], що сумарний анодний струм безперервно зростає зі збільшенням концентрації хлоридів у хлоридовмісних середовищах, а між потенціалом корозії корозійнотривких сталей та концентрацією хлоридів існує складна логарифмічна залежність. Загальновідома лінійна існує лише в області помірних їх концентрацій [13]. Водночас за постійної температури потенціал пітингування (E_{pit}) пропорційний логарифму концентрації хлоридів у розчині [12].

Слід зауважити, що вплив хлорид-йонів на зародження та розвиток пітингів пов'язаний з адсорбційними явищами, оскільки КТП сталі AISI304 інтенсивно підростає зі збільшенням рН хлоридовмісного середовища від 4 до 7 та стрибкоподібно знижується за рН 8. Водночас для сталі AISI321, стабілізованої титаном, такої тенденції не виявили, оскільки її КТП зростає в усьому діапазоні рН модельних оборотних вод.

Отже, згідно з моделлю (3), КТП сталі AISI304 підвищується лише на 1,8°C з ростом середнього діаметра зерна аустеніту від 49 до 86 μm . Таким чином, цей показник практично не впливає на її пітинготривкість у досліджуваних оборотних водах. Водночас зі збільшенням рН зменшується вірогідність перетину меж його зерен з оксидами, де зароджуються пітинги. Отже, імовірність виникнення пітингів в околі оксидів в твердому розчині аустеніту, та в тих, що перетинаються з межами їх зерен, практично однакова. Це можна пов'язати з впливом титану та вуглецю на пасиваційні властивості плівок в їх околі, оскільки в сталі AISI321, де пітинги найчастіше утворюються біля карбонітрідів титану, середній діаметр зерна

аустеніту набагато суттєвіше впливає на її пітинготривкість за аналогічних випроб.

Аналіз моделі (3) свідчить, що КТП сталі AISI304 росте на $5,2^{\circ}\text{C}$ зі збільшенням середньої відстані між оксидами від 151 до 172 μm . При цьому, що вона більша, то вони крупніші, але їх кількість на одиниці поверхні сталі менша. Отже, що менше оксидів у сталі та більший середній діаметр зерна аустеніту, то менша вірогідність їх перетину з межами зерен та зародження пітингів, а також імовірність переходу їх з метастабільного стану у стабільний.

Встановили також, що КТП сталі AISI304 зростає на $5,8^{\circ}\text{C}$ зі збільшенням у ній від 17 до 19,5 mass% хрому, що узгоджується з результатами для сталі AISI321. Відомо [19–23], що пітинготривкість корозійнотривких сталей та сплавів підвищується за легування їх хромом, який сприяє формуванню щільних захисних пасиваційних плівок на поверхні та впливає на твердофазну дифузію металів із пітингів.

Зокрема, в метастабільних пітингах внаслідок селективного розчинення металів атоми заліза дифундують від їх поверхні в твердий розчин аустеніту. Отже, зі збільшенням вмісту хрому у сталі AISI304 зменшується окиснення заліза та, очевидно, підвищується інтенсивність твердофазної дифузії його атомів з поверхні пітингів в аустеніт, що може викликати накопичення хрому на поверхні пітингів, а також їх репасивацію та ріст КТП сталі.

Згідно з моделлю (3), КТП сталі зростає лише на $0,2^{\circ}\text{C}$ зі збільшенням у ній від 8,0 до 10,5 mass% нікелю. Отже, нікель не впливає на її пітинготривкість у досліджуваних модельних оборотних водах. Це узгоджується з відомими результатами [24] про те, що потенціал пробою в сталі, легуваної до 22 mass% Cr, зі збільшенням вмісту нікелю до 12 mass% не змінюється (0,75 V). Лише за подальшого його підвищення до 14 mass% зростає до 1,0 V. Водночас в сталях, економнолегованих нікелем (до 5...6 mass%), половина його вмісту витрачається на компенсацію негативного впливу сульфідів MnS на їх пітинготривкість [25]. Отже, таку тенденцію можна пов'язати з відсутністю в складі сталі AISI304 сульфідних включень.

Отже, КТП сталі знижується зі збільшенням у ній кількості марганцю. Водночас цей негативний вплив на пітинготривкість пояснюють здатністю цього елемента утворювати сульфіди сірки, але в плавках сталі AISI304 їх не виявили. Отже, це зумовлено іншими чинниками. Найбільше на пітинготривкість сталі AISI304 у досліджуваних оборотних водах впливають рН і концентрація хлоридів. При цьому, що вища середня відстань між оксидами та середній діаметр зерна аустеніту, то менша вірогідність їх перетину з межами зерен, де, найчастіше виникають стабільні пітинги.

Водночас лише хром суттєво позитивно впливає на пітинготривкість сталі, що викликано формуванням щільних оксидних плівок на поверхні та зменшенням інтенсивності твердофазної дифузії атомів заліза до поверхні пітингів, що може сприяти їх репасивації.

ВИСНОВКИ

За результатами аналізу побудованої багатовимірної лінійної регресії першого порядку встановлено, що лише хром суттєво впливає на пітинготривкість сталі AISI304, оскільки утворює щільні оксидні плівки та знижує інтенсивність твердофазної дифузії атомів заліза до поверхні пітингів, що може викликати їх репасивацію. Шкідливі домішки (сірка, фосфор, кремній, марганець та легувальні елементи нікель, азот і вуглець) у межах стандарту не впливають на пітинготривкість, а рН середовища та хлориди – вдвічі суттєвіше, ніж хром. Зокрема, КТП сталі зростає зі збільшенням рН середовища та зниженням вмісту хлоридів, що зумовлено їх впливом на адсорбцію хлор-йонів в околі оксидів, де зароджуються пітинги. Побудовану математичну модель можна використовувати для оцінки і прогнозування пітинготривкості теплообмінників зі сталі AISI304 під час їх експлуатації в оборотних водах та вибору оптимальних за складом і структурою плавков.

1. *Narivs'kyi O. E.* Corrosion fracture of platelike heat exchangers // *Materials science.* – 2005. – **41**, № 1. – P. 122–128.
2. *Narivs'kyi O. E.* Influence of the heterogeneity of AISI321 steel on its pitting in chloride-containing media // *Materials Science.* – 2007. – **43**, № 9. – P. 256–264.
3. *Narivs'kyi O. E. and Belikov S. B.* Pitting resistance of 06KhN28MDT alloy in chloride-containing media // *Materials Science.* – 2008. – **44**, № 4. – P. 573–580.
4. *Mishchenko V. G., Snizhnoi G. V., and Narivs'kyi O. E.* Magnetometric investigations of corrosion behaviour of AISI 304 steel in chloride-containing environment // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii.* – 2011. – **33** № 6. – С. 769–774.
5. *Corrosion losses of alloy 06XN28MDT in chloride-containing commercial waters / A. Narivskiy, G. Yar-Mukhamedova, E. Temirgaliyeva, M. Mukhtarova, and Y. Yar-Mukhamedov // Int. Multidisciplinary Scie. GeoConf. Surveying Geology and Mining Ecology Management (SGEM).* – 2016. – **1**. – P. 63–70.
6. *Frudman D. A.* *Statistical Models: Theory and Practice.* – Cambridge: Cambridge University Press., 2005. – 458 p.
7. *Burstein G. T. and Moloncy J. J.* Cyclic thermammetry // *Electrochem. Commun.* – 2004. – № 6. – P. 1037–1041.
8. *Leckil H. P. and Uhlig H. H.* Environmental factors affecting the critical potential for pitting in 18-8 stainless steel // *J. Electrochem. Soc.* – 1966. – № 113. – P. 1262–1267.
9. *Abd El Meguid E. A. and Abd E. I. Rehim S. S.* The effect of some sulphur compounds on the pitting corrosion of type 304 stainless steel // *Mat. Chem. Phys.* – 2000. – № 63. – P. 67–74.
10. *Abd El Meduid E. A. and Abd El Latif A. A.* Critical pitting temperature for type 254 SMO stainless steel in chloride solutions // *Corr. Sci.* – 2007. – № 49. – P. 263–275.
11. *Laycock N. I., Moayed M. H., and Newman R. C.* Metastable pitting and the critical pitting temperature // *J. Electrochem. Soc.* – 1998. – № 148. – P. 2622–2628.
12. *Observation by atomic force microscope of corrosion product during pitting corrosion on SUS 304 stainless steel / Q. Zhand, R. Wang, M. Cato, and K. Nakasa // Scripta Materialia.* – 2005. – **52**, № 3. – P. 227–230.
13. *Tsutsumi Y., Nishikata A., and Tsuru T.* Pitting corrosion mechanism of type 304 stainless steel under a droplet of chloride solutions // *Corr. Sci.* – 2007. – № 49. – P. 1394–1407.
14. *Розенфельд И. Л., Данилов И. С.* Электрохимия питтинговой коррозии нержавеющей сталей. Исследование явлений пассивности и питтинговой коррозии нержавеющей сталей методом анодного заряжения // *Коррозия и защита металлов. Сб. статей.* – М.: Наука, 1970. – С. 102–109.
15. *Newman R. C.* Whitney award lecture: understanding the corrosion of stainless steel // *Corr.* – 2001. – № 57. – P. 1030–1041.
16. *Pistorious P. C. and Burstein C. T.* Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate // *Corr. Sci.* – 1992. – № 33. – P. 1885–1897.
17. *Pistorious P. C. and Burstein C. T.* Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel // *Corr. Sci.* – 1994. – № 36. – P. 525–538.
18. *Hashimoto M., Miyajima S., and Murata T.* Stochastic analysis of potential fluctuations during passive film breakdown and repair on iron // *Corr. Sci.* – 1992. – № 33. – P. 885–904.
19. *Розенфельд И. Л.* Коррозия и защита металлов. – М.: Металлургия, 1970. – 448 с.
20. *Koichiro Osozawa* The influence on nitrogen on resistance corrosion of stainless steels // *Netsu shori. I. Jap. Soc. Heat Treat.* – 1996. – **36**, № 4. – P. 206–212.
21. *Same J. W., Atteridge D. G., and Rawers J. C.* Sansitization of highnitrogen austenitic stainless steels by dichromium nitride precipitation // *Corr. (USA).* – 1996. – **50**, № 7. – P. 491–501.
22. *Altonsson E. and Qvarfort R.* Investigation of the applicability of some PRE expression for austenitic stainless steels // *AGOM.* – 1992. – № 1. – P. 1–6.
23. *О механизме повышения питтингостойкости нержавеющей сталей добавкой в них молибдена / Я. М. Колотыркин, Л. И. Фрейман, И. И. Реформатская, Е. А. Панышин // Защита металлов.* – 1994. – **30**, № 5. – С. 453–462.
24. *Герасимов В. В.* Прогнозирование коррозии металлов. – М.: Металлургия, 1989. – 151 с.
25. *Влияние никеля и включений MnS в металле на питтинговую коррозию низколегированных нержавеющей сталей / Л. И. Фрейман, Донг Нгуен Тхе, А. Е. Волков, Ю. П. Коннов // Защита металлов.* – 1986. – **22**, № 5. – С. 716–720.

Одержано 14.06.2021