

МЕХАНІЗМИ ПІТИНГОВОЇ КОРОЗІЇ АУСТЕНІТНИХ СТАЛЕЙ ТЕПЛООБМІННИКІВ В ОБОРОТНИХ ВОДАХ ТА ЇЇ ПРОГНОЗУВАННЯ

О. Е. НАРІВСЬКИЙ¹, С. О. СУББОТИН², Т. В. ПУЛІНА²,
С. Д. ЛЕОЩЕНКО², М. С. ХОМА³, Н. Б. РАЦЬКА³

¹ ТОВ “Укрспецмаш”, Бердянськ;

² Національний університет “Запорізька політехніка”;

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

Розроблено математичні моделі залежності критичної температури пітингування сталей AISI 304, AISI 321, 12X18H10T і 08X18H10 від їх хімічного складу, структурної гетерогенності, а також рН і концентрації хлоридів оборотної води. Вони ґрунтуються на квадратичних регресіях з частинними похідними першого порядку та на поліномах зі зменшеною кількістю ознак. Встановлено, що пітинготривкість цих сталей підвищується зі збільшенням середньої відстані між оксидами, середнього діаметра зерна аустеніту, питомої магнетної сприйнятливості, зменшенням об'єму δ-фериту та кількості найдрібніших оксидів розміром до 1,98 μm. Виявлено, що на пітинготривкість досліджуваних сталей позитивно впливають Cr і Mn, ймовірно, внаслідок підвищення розчинності N в аустеніті, зниження інтенсивності дифузії атомів Fe до поверхні стабільних пітингів та збільшення Cr до поверхні метастабільних, сприяючи їх репасації. Розроблені математичні моделі рекомендовано використовувати для вибору оптимальних марок аустенітних сталей та прогнозування їх пітинготривкості під час роботи теплообмінників в оборотних водах.

Ключові слова: *пітинготривкість, аустенітні сталі, структура, оборотна вода, теплообмінники.*

Mathematical models of the dependence of the critical pitting temperature (CPT) of AISI 304, AISI 321, 12X18H10T and 08X18H10 steels on their chemical composition, structural heterogeneity, as well as pH and chloride concentration of circulating water have been developed. They are based on quadratic regressions with first-order partials and on polynomials with a reduced number of features. Applying mathematical models, it is established that the pitting resistance of these steels increases with an increase in the average distance between oxides, the average diameter of austenite grain, specific magnetic susceptibility, and a decrease in the volume of δ-ferrite and the number of the smallest oxides up to 1.98 μm in size. The positive effect of Cr and Mn on the pitting resistance of the studied steels is studied. Probably this occurs due to the increase of the solubility of N in austenite, reduction of the diffusion intensity of Fe atoms to the surface of stable pitting and the increase of Cr to metastable ones, contributing to their repassivation, which increases the pitting resistance of steels. The developed mathematical models are recommended to be used for choosing optimal grades of austenitic steels and predicting their pitting resistance during operation of heat exchangers in circulating waters.

Keywords: *pitting resistance, austenitic steels, structure, circulating water, heat exchangers.*

Вступ. Хромонікелеві сталі аустенітного класу мають високу корозійну тривкість у багатьох агресивних середовищах, тому їх використовують для ви-

робництва кожухотрубних та пластинчастих теплообмінників [1, 2]. Під час роботи теплообмінників застосовують оборотні води для охолодження технологічних продуктів, де присутні хлорид-йони, які є причиною пітингової корозії [3–5]. Зокрема, під час досліджень пошкоджень на пластинах теплообмінника з аустенітної сталі показано послідовність їх зародження та поширення аж до наскрізного руйнування [6]. Для оцінювання і прогнозування пітинготривкості сталей 08X18H10 і AISI 304 в оборотних водах застосовують математичну модель залежності їх критичних температур пітингування (КТП) від хімічного складу, структури та параметрів води, яка ґрунтується на багатомірних лінійних регресіях першого порядку [7]. Для хромопнікелевих сталей 12X18H10T і AISI 321, стабілізованих титаном, використовують аналогічну модель [8] і ту, яка ґрунтується на нейронних мережах прямого поширення сигналу [9]. З аналізу цих моделей з'ясовано, що КТП сталей зростає зі збільшенням рН модельних оборотних вод, вмісту Cr й Mn, середньої відстані між оксидами в них та зменшенням середнього діаметра зерна аустеніту і концентрації хлоридів у середовищі. Вплив параметрів середовища на їх КТП, як і для сталей 08X18H10, AISI 304, суттєвіший, ніж складових структури. Раніше розроблено [10] математичні моделі, які ґрунтуються на багатомірних лінійних регресіях першого порядку на нейронних мережах прямого поширення сигналу. Встановлено, що КТП сталей AISI 304, AISI 321, 12X18H10T і 08X18H10 зростають зі збільшенням рН оборотних вод і зменшенням вмісту хлоридів, кількості найдрібніших оксидів та середньої відстані між оксидами і нітридами.

Мета роботи – виявити взаємозв'язок між КТП сталей AISI 304, AISI 321, 12X18H10T і 08X18H10 та їх хімічним складом і структурою в модельних оборотних водах на основі аналізу розроблених математичних моделей, які ґрунтуються на лінійних квадратичних регресіях з частинними похідними першого порядку та поліномах зі зменшеною кількістю ознак, для встановлення механізмів пітингування цих сталей та прогнозування їх корозійної поведінки під час роботи теплообмінників.

Матеріали та методика досліджень. Досліджували по п'ять промислових плавок корозійнотривких сталей аустенітного класу AISI 304, AISI 321 і по одній 12X18H10T та 08X18H10. Їх хімічний склад [3, 4, 7, 8, 10] і структурна гетерогенність [3, 11] розглянуті раніше. Математичні моделі залежності КТП сталей від їх хімічного складу, структурної гетерогенності та параметрів оборотних вод (рН 4...8, концентрація хлоридів $C_{Cl^-} = 350, 400, 500$ і 600 mg/l) будували, застосовуючи квадратичні регресії з частинними похідними першого порядку [9]

$$y(\text{CPT}) = \sum_k W_k \cdot C_k, \quad (1)$$

де $y(\text{CPT})$ – критична температура пітингування сталей, °C; W_k – ваговий коефіцієнт складових C_k (табл. 1).

Вихідною ознакою моделі (1) є КТП сталей у модельних оборотних водах, а змінними ознаками є показники модельних оборотних вод (рН (x_1), вміст хлоридів, mg/l (x_2)), складники структури сталей (x_3 – об'єм оксидів, vol.%; x_4, x_5 – кількість оксидів розміром до $1,98 \mu\text{m}$ та від $1,98$ до $3,95 \mu\text{m}$ на 100 pixels у полі зору мікроскопа ($\times 320$), відповідно; x_6 – середня відстань між оксидами, μm ; x_7 – середній діаметр зерна аустеніту, μm ; x_8 – об'єм δ -фериту, vol.%; x_9 – об'єм нітридів титану, vol.%; x_{10} – середня відстань між нітридами, μm), їх хімічний склад (x_9 – вміст вуглецю, x_{10} – марганцю, x_{11} – кремнію, x_{12} – хрому, x_{13} –

нікелю, x_{14} – азоту, x_{15} – титану, x_{16} – сірки, x_{17} – фосфору, mass%) та x_{18} – питома магнетна сприйнятливність, m^3/kg [12].

Поліномну модель зі зменшеною кількістю ознак описано формулою

$$y^s = \sum_{j=1}^N W_j \cdot x_j^{s-1} + \sum j, \quad s=1, 2, \dots, S, \quad (2)$$

де y^s – значення вихідної ознаки для s -го спостереження вибірки (КТП), °C; N – кількість ознак, які характеризують вибірку; S – об'єм вибірки; W_j – вага j -ої ознаки (табл. 2); x_j^{s-1} – значення j -ої ознаки $s-1$ екземпляра вибірки.

Якість математичних моделей оцінювали за сумою квадратів миттєвих помилок [9]

$$E = \sum_{s=1}^S (y^s - y^{s*})^2, \quad (3)$$

де y^{s*} – розрахункове значення вихідної ознаки для s -го екземпляра спостереження (КТП). Коефіцієнти багатомірної лінійної регресії визначали методом найменших квадратів [9].

Результати та їх обговорення. Складові ознак x_i для математичної моделі (1) та їх вагові коефіцієнти наведено в табл. 1. Проаналізувавши їх та результати праць [3, 10, 11], бачимо, що з 20-ти змінних ознак x_{1-20} лише дев'ять суттєво впливають на вихідну ознаку $y(\text{CPT})$, зокрема, це x_{1-8} та x_{18} .

Таблиця 1. Складові ознак x_i та їх вагові коефіцієнти для математичної моделі (1)

№	x_i	W_k	№	x_i	W_k	№	x_i	W_k
1	$x_1 : x_2$	$-6,59 \cdot 10^{-4}$	14	$x_2 : x_3$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	27	$x_4 : x_5$	-0,0011
2	$x_1 : x_3$	-0,0196	15	$x_2 : x_4$	$-1,23 \cdot 10^{-4}$	28	$x_4 : x_8$	$-8,33 \cdot 10^{-4}$
3	$x_1 : x_4$	0,0126	16	$x_2 : x_5$	$-2,73 \cdot 10^{-4}$	29	$x_6 : x_8$	0,0012
4	$x_1 : x_5$	0,0188	17	$x_2 : x_6$	$1,21 \cdot 10^{-4}$	30	$x_6 : x_{19}$	$-5,85 \cdot 10^{-4}$
5	$x_1 : x_6$	-0,0011	18	$x_2 : x_7$	$1,24 \cdot 10^{-4}$	31	$x_7 : x_8$	$7,19 \cdot 10^{-4}$
6	$x_1 : x_7$	-0,0035	19	$x_2 : x_8$	$-1,89 \cdot 10^{-4}$	32	$x_8 : x_{19}$	$-3,21 \cdot 10^{-5}$
7	$x_1 : x_8$	$4,4989 \cdot 10^{-4}$	20	$x_2 : x_{10}$	$1,16 \cdot 10^{-4}$	33	$x_{10} : x_{19}$	$9,77 \cdot 10^{-4}$
8	$x_1 : x_{10}$	-0,0078	21	$x_2 : x_{12}$	-0,0049	34	x_2	-0,9845
9	$x_1 : x_{12}$	0,6829	22	$x_2 : x_{13}$	-0,0071	35	x_2^2	$-1,67 \cdot 10^{-5}$
10	$x_1 : x_{13}$	0,1040	23	$x_2 : x_{18}$	0,0272	36	x_4^2	$4,23 \cdot 10^{-4}$
11	$x_1 : x_{18}$	-1,5023	24	$x_2 : x_{19}$	$1 \cdot 10^{-5}$	37	x_5^2	$-6,04 \cdot 10^{-5}$
12	$x_1 : x_{19}$	$-6,37 \cdot 10^{-4}$	25	$x_2 : x_{20}$	$-9,36 \cdot 10^{-4}$	38	x_8^2	$-1,57 \cdot 10^{-4}$
13	$x_1 : x_{20}$	0,1204	26	$x_3 : x_8$	$8,86 \cdot 10^{-4}$	39	x_{19}^2	$3,3 \cdot 10^{-5}$

Деякі автори вважають [13, 14], що пітинготривкість корозійнотривких сталей у хлоридовмісних середовищах залежить від хімічного складу і, здебільшого, від вмісту Cr, Mo, Ni. Пропонують оцінювати пітинготривкість цих сталей за показником еквівалента опору пітингуванню (PREN), який визначають за вмістом цих хімічних елементів. Однак такий підхід не демонструє основну роль показників хлоридовмісного середовища і структурної гетерогенності в опорі пітингуванню. Багаточинникова лінійна регресійна модель залежності КТП сталі AISI 321 від хімічного складу, структури та параметрів оборотних вод показала суттєвий вплив Cr на її пітинготривкість [8]. Він, як феритотвірний хімічний елемент, інтенсивно діє на питому магнетну сприйнятливості аустеніту, яка за працею [12] суттєво впливає на цю характеристику аустенітних корозійнотривких сталей у хлоридовмісних середовищах. Дослідження [7, 8, 10] показали, що зміна вмісту N в сталях AISI 321 і AISI 304 в межах стандарту та їх виробництво не впливає на пітинготривкість. Це зумовлено тим, що лише розчинений у твердому розчині аустеніту азот може її підвищувати. Це пов'язують з поліпшенням пасивної стабільності плівок внаслідок легування азотом, який може утворювати йони амонію [14, 15] або нітрат (нітрит) йони [15–17], сегрегувати на поверхню за анодного розчинення [17–20], формувати на поверхні зв'язки Cr–N [21], утворювати комплекси аміаку або NO [22] та солей амонію [23]. Проаналізувавши результати табл. 1 та праць [7, 8, 10], бачимо, що зміна вмісту хрому і азоту в сталях AISI 321 і AISI 304 безпосередньо не впливає на їх КТП в модельних оборотних водах. Проте хром сприяє збільшенню розчинності N в твердому розчині аустеніту, а це, разом з феритоутворювальними властивостями Cr, змінює парамагнетні властивості аустеніту та його можливість протидіяти пітингоутворенню [12]. Така протидія має дуальний характер, оскільки співвідношення $x_1 : x_{18}$ має від'ємне значення вагового коефіцієнта, а $x_2 : x_{18}$ – додатне. Аналіз першого співвідношення свідчить, що більше значення рН модельних оборотних вод та менша питома магнетна сприйнятливості сталей, то нижча їх КТП. Можна відзначити, що більша концентрація хлоридів у модельних оборотних водах та менша питома магнетна сприйнятливості досліджуваних сталей, то вища їх КТП. Отже, питома магнетна сприйнятливості цих сталей неоднозначно діє на їх пітинготривкість у хлоридовмісних середовищах. Цей вплив залежить від рН і концентрації хлоридів у модельних оборотних водах та він значно менший за безпосередню дію показників середовища на КТП сталей, оскільки вони впливають на цей критерій зворотно. До того ж, за результатами праць [7, 8, 10], пітинготривкість цих сталей більше залежить від параметрів оборотних вод, ніж від їх структурної гетерогенності та практично не залежить від зміни їх хімічного складу в межах стандарту. Математична модель (1) показує аналогічні залежності, оскільки, що більші середня відстань між оксидами і середній діаметр зерна аустеніту та менша кількість найдрібніших оксидів, то вища КТП сталей (табл. 1). Згідно з працями [13, 14, 17, 24], що більші середній діаметр зерна аустеніту та кількість найдрібніших оксидів, то менша вірогідність перетину цих включень з межами зерен аустеніту, де зароджуються пітинги, та вища пітинготривкість сталей. Що більша середня відстань між оксидами, то менша їх кількість та вірогідність перетину з межами зерен аустеніту. Водночас слід відзначити, що δ -ферит в околі оксидів негативно впливає на пітинготривкість сталей, оскільки у співвідношеннях $x_6 : x_8$ та $x_7 : x_8$ його кількість є в знаменнику (табл. 2). Тобто за мінімальних середньої відстані між оксидами (x_6) $150 \mu\text{m}$ та об'єму δ -фериту в сталях (x_8) $138 \cdot 10^{-4} \text{ vol.}\%$ їх КТП підвищується на 13°C , а за мінімального x_6 та максимального x_8 лише на $0,5^\circ\text{C}$. Водночас за мінімального $x_8 = 138 \cdot 10^{-4} \text{ vol.}\%$ та

максимального $x_6 = 794 \mu\text{m}$ КТП сталей зростає на 64°C , а за максимальних $x_6 = 794 \mu\text{m}$, $x_8 = 3720 \cdot 10^{-4} \text{ vol.}\%$ лише на $2,6^\circ\text{C}$. У парі з середнім діаметром зерна аустеніту (x_7) вплив об'єму δ -фериту (x_8) на КТП сталей не такий суттєвий, оскільки за результатами (табл. 1) для пари $x_7 : x_8$ ваговий коефіцієнт $W_k = 7,19 \cdot 10^{-4}$. Отже, за мінімального і максимального значень середнього діаметра зерна аустеніту $23 \mu\text{m}$ і $312 \mu\text{m}$ та за максимального об'єму δ -фериту в сталях $3720 \cdot 10^{-4} \text{ vol.}\%$ їх КТП практично не росте. Проте за мінімального значення $x_8 = 138 \cdot 10^{-4} \text{ vol.}\%$ та максимального $x_6 = 312 \mu\text{m}$ КТП сталей підвищується на $16,3^\circ\text{C}$.

Таблиця 2. Складові ознак x_i та їх вагові коефіцієнти W_j для математичної моделі (2)

№	x_i	W_j	№	x_i	W_j	№	x_i	W_j
1	$x_1^2 : x_2^5$	$9,27 \cdot 10^{-13}$	16	$x_1^5 : x_2^2 : x_{10}$	$-1,06 \cdot 10^{-14}$	31	$x_2^2 : x_6^3 : x_{10}^3$	$-8,1 \cdot 10^{-13}$
2	$x_1^2 : x_2^6$	$-5,08 \cdot 10^{-15}$	17	$x_1^4 : x_2^3 : x_{10}$	$-4,48 \cdot 10^{-16}$	32	$x_6^5 : x_{10}^3$	$8 \cdot 10^{-13}$
3	x_2^7	$2,68 \cdot 10^{-15}$	18	$x_1^3 : x_2^4 : x_{10}$	$6,9 \cdot 10^{-15}$	33	$x_2^4 : x_{10}^4$	$5,29 \cdot 10^{-12}$
4	$x_1^2 : x_2^4 : x_6$	$-1,034 \cdot 10^{-12}$	19	$x_1^2 : x_2^5 : x_{10}$	$-2,06 \cdot 10^{-15}$	34	$x_1^3 : x_2^4 : x_{12}$	$-1,97 \cdot 10^{-12}$
5	$x_1 : x_2^5 : x_6$	$9,27 \cdot 10^{-13}$	20	$x_1 : x_2^5 : x_{10}$	$-1,31 \cdot 10^{-12}$	35	$x_1^2 : x_2^5 : x_{12}$	$-8,43 \cdot 10^{-14}$
6	$x_2^6 : x_6$	$-5,08 \cdot 10^{-15}$	21	$x_2^7 : x_{10}$	$9,32 \cdot 10^{-14}$	36	$x_1 : x_2^6 : x_{12}$	$-3,52 \cdot 10^{-15}$
7	$x_{16} : x_2^4 : x_6^2$	$2,68 \cdot 10^{-15}$	22	$x_1^6 : x_6 : x_{10}$	$3,07 \cdot 10^{-15}$	37	$x_2^7 : x_{12}$	$3,87 \cdot 10^{-16}$
8	$x_2^5 : x_6^2$	$-1,34 \cdot 10^{-12}$	23	$x_1^2 : x_2^4 : x_6 : x_{10}$	$-1,81 \cdot 10^{-14}$	38	$x_1^2 : x_2^4 : x_6 : x_{12}$	$-6,76 \cdot 10^{-13}$
9	$x_1 : x_2^2 : x_6^3$	$-3,2 \cdot 10^{-13}$	24	$x_1 : x_2^5 : x_6 : x_{10}$	$-3,9 \cdot 10^{-13}$	39	$x_1 : x_2^5 : x_6 : x_{12}$	$5,68 \cdot 10^{-14}$
10	$x_1 : x_2^3 : x_6^3$	$-1,65 \cdot 10^{-13}$	25	$x_2^6 : x_6 : x_{10}$	$4,94 \cdot 10^{-15}$	40	$x_2^6 : x_6 : x_{12}$	$2,57 \cdot 10^{-15}$
11	$x_2^4 : x_6^3$	$1 \cdot 10^{-12}$	26	$x_1^3 : x_2^2 : x_6^2 : x_{10}$	$2,88 \cdot 10^{-13}$	41	$x_1^2 : x_2^3 : x_6^2 : x_{12}$	$4,01 \cdot 10^{-12}$
12	$x_1 : x_2^5 : x_{12}$	$5,52 \cdot 10^{-13}$	27	$x_1^2 : x_2^3 : x_6^2 : x_{10}$	$3,99 \cdot 10^{-12}$	42	$x_1 : x_2^4 : x_6^2 : x_{12}$	$-1,52 \cdot 10^{-13}$
13	$x_2^6 : x_{12}$	$-8,78 \cdot 10^{-13}$	28	$x_1 : x_2^4 : x_6^2 : x_{10}$	$-1,39 \cdot 10^{-13}$	43	$x_2^5 : x_6^2 : x_{12}$	$-1,32 \cdot 10^{-13}$
14	$x_1 : x_2^4 : x_6 : x_{12}$	$-2,5 \cdot 10^{-13}$	29	$x_2^5 : x_6^2 : x_{10}$	$-3,27 \cdot 10^{-14}$	44	$x_1^2 : x_2^2 : x_6^3 : x_{12}$	$-6,24 \cdot 10^{-12}$
15	$x_2^5 : x_6 : x_{12}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$	30	$x_1 : x_2^3 : x_6^3 : x_{10}$	$-2,04 \cdot 10^{-12}$	45	$x_1 : x_2^3 : x_6^3 : x_{12}$	$1,16 \cdot 10^{-13}$

Слід відзначити, що більший об'єм δ -фериту в сталях, то менший негативний вплив кількості дрібних оксидів розміром до $1,98 \mu\text{m}$ (x_4) на їх КТП. Адже для співвідношення $x_4 : x_8$ з ваговим коефіцієнтом $W_k = -8,33 \cdot 10^{-4}$ за мінімальної кількості найдрібніших оксидів ($x_4 = 12$) на 100 pixels ($\times 320$) за мінімального

$138 \cdot 10^{-4}$ та максимального $3720 \cdot 10^{-4}$ vol.% об'єму δ -фериту (x_8) КТП сталей знижується на $0,72^\circ\text{C}$ та $0,03^\circ\text{C}$, відповідно. Однак з ростом кількості таких оксидів до 425 спостерігаємо зниження КТП сталей на $25,7^\circ\text{C}$ за мінімального об'єму δ -фериту та на 1°C за максимального.

Узагальнюючи вищенаведене, зазначимо, що δ -ферит у досліджуваних сталях негативно впливає на їх пітинготривкість у модельних оборотних водах з рН 4...8 і концентрацією хлоридів 350...600 mg/l. Водночас питома парамагнетна сприйнятливості аустеніту сталей AISI 304, AISI 321, 12X18H10T та 08X18H10 позитивніше діє на їх пітинготривкість у цих умовах. У цьому переконує порівняльний аналіз пар співвідношення $x_2 : x_{18} \gg x_1 : x_{18}$ (табл. 1). Це узгоджується з результатами праці [25], де встановлено зниження корозійних втрат цих сталей зі збільшенням питомої парамагнетної сприйнятливості аустеніту. Водночас виявили, що об'єм δ -фериту за прямолінійною залежністю інтенсивно зростає зі збільшенням питомої парамагнетної сприйнятливості цих сталей. Найвірогідніше негативний вплив δ -фериту проявляється з ростом лужності хлоридовмісних оборотних вод за меншої концентрації у них хлоридів. Отже, вплив парамагнетного стану аустеніту цих сталей на їх пітинготривкість потребує подальших досліджень.

Сумарна середня квадратична похибка визначення КТП досліджуваних сталей за результатами табл. 1 становить 1903,2, а середня похибка КТП – 0,002. Таким чином, розроблену математичну модель (1) можна застосовувати для вибору оптимальних за структурною гетерогенністю плавок цих сталей та прогнозувати їх пітинготривкість в оборотних водах. Сумарна середня квадратична похибка КТП сталей AISI 304, AISI 321, 12X18H10T та 08X18H10, визначена за розробленою поліномною моделлю зі зменшеною кількістю ознак (2), становить 420,5. Це набагато менше, ніж за математичною моделлю (1). Водночас середнє значення похибки КТП, визначене за моделлю (2), становить 0,85, що дещо більше, ніж для моделі (1) – 0,002. Однак середнє значення похибки $0,8^\circ\text{C}$ для моделі (2) є близьким ($\pm 0,5^\circ\text{C}$) до похибки визначення КТП під час експерименту. Тому її рекомендовано для визначення КТП сталей AISI 304, AISI 321, 12X18H10T та 08X18H10 в оборотних водах з рН 4...8 і концентрацією хлоридів від 350 до 600 mg/l під час експлуатації теплообмінників із цих сталей. Водночас для оцінки впливу параметрів цих сталей і оборотної води на їх пітинготривкість пропонуємо використовувати математичну модель (1).

Під час вибору ознак для поліномної моделі найкращі результати показали 144 комбінації з x_1 (рН модельних оборотних вод), x_2 (концентрація хлоридів у них), x_6 (середня відстань між оксидами в досліджуваних сталях), x_{10} і x_{12} (вміст марганцю і хрому в сталях). Кількісний вплив цих ознак на КТП сталей для цієї моделі не аналізували, тому в табл. 2 наведено лише 45 із 144 комбінацій. Вважають [14], що Cr збільшує розчинність азоту, а отже, пітинготривкість сталей. Водночас показано [10], що хром і марганець впливають на селективне розчинення Fe, Cr і Ni із метастабільних і стабільних пітингів, сприяючи репасивації перших та уповільненню підростання других. Очевидно, що гіпотези про вплив Cr і Mn на розчинність N в сталях та на селективне розчинення основних хімічних елементів у пітингах на їх поверхні є пріоритетними для поліпшення захисних властивостей оксидних плівок хромом. Показано [26, 27], що пітинготривкість сплаву 06XN28MДТ, в складі якого набагато більше Cr, ніж в сталях AISI 304, AISI 321, 12X18H10T і 08X18H10 та додано Mo і Cu, менша за однакових умов випробувань. Це зумовлено тим, що в складі цього сплаву є оксисульфіди та нітриди, в околі яких зароджуються пітинги [26].

Отже, пітинготривкість сталей у модельних оборотних водах здебільшого залежить від їх параметрів та гетерогенності сталей. Позитивний вплив Cr і Mn на пітинготривкість сталей зумовлений зростанням розчинності в них азоту, зменшенням інтенсивності твердофазної дифузії атомів заліза в стабільних пітингах та утворенням хромовмісних оксидних плівок на поверхні метастабільних пітингів, що сприяє їх репасивації. Встановлені залежності узгоджуються з дослідженнями [7, 8], тому, ґрунтуючись на результатах [10], розроблені математичні моделі можна застосовувати для оцінки пітинготривкості корозійнотривких сталей аустенітного класу в модельних оборотних водах.

ВИСНОВКИ

Розроблено дві математичні моделі, які ґрунтуються на квадратичних регресіях з частинними похідними першого порядку та на поліномах зі зменшеною кількістю ознак. Їх запропоновано використовувати для вибору оптимальних плавок сталей AISI 304, AISI 321, 12X18H10T і 08X18H10 та прогнозування корозійної поведінки теплообмінників з них в оборотних водах. Встановлено, що їх пітинготривкість підвищується зі збільшенням середньої відстані між оксидами, середнього діаметра зерна аустеніту, питомої магнетної сприйнятливості, зменшенням об'єму δ -фериту та кількості найдрібніших оксидів розміром до 1,98 μm . Позитивний вплив Cr і Mn на пітинготривкість цих сталей менший, ніж їх гетерогенності, що, найвірогідніше, зумовлено збільшенням розчинності азоту в аустеніті, уповільненням твердофазної дифузії атомів Fe до поверхні стабільних пітингів та зростанням щільності хромовмісних оксидних плівок на поверхні метастабільних, що може сприяти їх репасивації. Побудовані математичні моделі рекомендовано для прогнозування пітинготривкості корозійнотривких сталей аустенітного класу в оборотних водах з рН 4...8 і концентрацією хлоридів від 350 до 600 mg/l.

1. Зінгер Н. М., Тарадай А. М., Бармина Л. С. Пластинчатые теплообменники в системах теплоснабжения. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 256 с.
2. Горбатский Ю. В., Степанов Г. А. Сравнительный анализ листового проката аустенитных сталей отечественного и зарубежного производства // Химическое и нефтяное машиностроение. – 2002. – № 2. – С. 43–44.
3. Качанов В. А., Ключникова Л. А., Балак Т. А. Точечно язвенная коррозия аустенитных сталей в оборотных водах // Весник ХГПУ. Вып. Химия, химические технологии и экология. – 2000. – С. 61–68.
4. Narivskyi O. E. Corrosion fracture of platelike heat exchangers // Materials Science. – 2005. – 41, № 1. – P. 122–128.
5. Изучение склонности нержавеющей сталей к питтинговой коррозии в системах горячего водоснабжения / Н. Д. Сахненко, П. А. Капустенко, М. В. Вель, С. Г. Желавский // Журн. прикл. химии. – 1998. – № 1. – С. 80–83.
6. Signs of in-service corrosion-fatigue damage to stainless steel of heat-exchanger plates // O. I. Zvirko, O. Z. Student, I. M. Andreiko, M. S. Kurylas, and R. V. Palash // Materials Science. – 2022. – 57, № 5. – P. 626–632.
7. Assessment and prediction of the pitting resistance of plate-like heat Exchangers made of AISI 304 steel and operating in circulating / O. E. Narivskyi, S. A. Subbotin, T.V. Pulina, and M. S. Khoma // Materials Science. – 2022. – 58, № 1. – P. 41–46.
8. Influence of chloride-containing media on the pitting resistance of AISI 321 steel / O. E. Narivskyi, S. B. Belikov, S. A. Subbotin, and T. V. Pulina // Materials Science. – 2021. – 57, № 2. – P. 291–297.
9. Freedman D. A. Statistical Model: Theory and practice. – Cambridge University Press, 2005. – 458 p.
10. Mathematical modeling of the corrosion behavior austenitic steels in chloride-containing media during the operation of plate-like head exchangers / O. Narivskyi, R. Atchibayev, A. Kemelchanova, G. Yar-Mukhamedova, G. Snzhnoi, S. Subbotin, and A. Beissebayeva // Eurasian Chem.-Technolog. J. – 2022. – 24, № 4. – P. 295–301.

11. *Mishchenko V. G., Snighnoi G. V., and Narivskyy O. Eh.* Magnetometric investigations of corrosion behaviour AISI304 steel in chloride containing environment // *Metallofizika i Noveishie Tehnologii.* – 2011. – **33**, № 6. – P. 769–774.
12. *Снежной Г. В.* Роль магнитного состояния аустенита в формировании коррозионной стойкости аустенитных хромоникелевых сталей // *Авиационная техника и технология.* – 2012. – № 8 (95). – С. 141–144.
13. *Perren R. A., Uggowitzer P. J., and Speidel M. O.* Microstructure and corrosion resistance of super duplex stainless steel // *Duplex Stainless Steel. Proc. 5th World Conf.* – Maastricht, 1997. – P. 879–902.
14. *Gutierrez de Sainz-Solabarria S. and San Juan Nunez J. M.* Estudio de la susceptibilidad de un acero inoxidable austenitico estabilizado con niobio al danado por tensocorrosion en medio H₂S (SSC) y corrosion intergranular (IGC) en otros medios agresivos // *Deformacion Metalica.* – 1996. – № 226. – P. 77–83.
15. *Jardelins-Petterson R. F. A.* Electrochemical investigation of the influence of nitrogen alloying on pitting corrosion of austenitic stainless steels // *Corr. Sci.* – 1999. – **41**. – P. 1639–1664.
16. *Jardelins-Petterson R. F. A.* Sensitization behavior and corrosion resistance of austenitic stainless alloyed with nitrogen and manganese // *ISIJ Int.* – 1996. – **36**. – P. 818–824.
17. *Levey P. R. and Van Bennekom A.* A mechanistic study of the effects of nitrogen on the corrosion properties of stainless steel // *Corrosion.* – 1995. – **51**. – P. 911–921.
18. *Newman R. C. and Ajjawi M. A. A.* A microelectrode study of the nitrate effect on pitting of stainless steels // *Corr. Sci.* – 1986. – **26**. – P. 1057–1063.
19. *Bandy R. and Van Rooyen D.* Properties on nitrogen – containing stainless alloy designed for high resistance to pitting // *Corrosion.* – 1985. – **41**. – P. 228–233.
20. *Grabke H. J.* The role of nitrogen in the corrosion of iron and steels // *ISIJ Int.* – 1996. – **36**. – P. 777–786.
21. *Newman R. C. and Shahrabi T.* The effect of alloyed nitrogen or dissolved nitrate ions on the anodic behaviour of austenitic stainless steel // *Corr. Sci.* – 1987. – **27**. – P. 827–838.
22. *Sadough Vanini, Audouard J. P., and Marens P.* The role of nitrogen in the passivity of austenitic stainless steels // *Corr. Sci.* – 1994. – **36**. – P. 1825–1834.
23. *Ha H. Y. and Kwon H.* Effects of Cr₂Ni on the pitting corrosion of high nitrogen stainless steels // *Electrochem. Acta.* – 2007. – **52**. – P. 2175–2180.
24. *Garfias Mesias L. F., Sykes J. M., and Tuck C. D. S.* The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25Cr duplex stainless steel in chloride solutions // *Corr. Sci.* – 1996. – **38**. – P. 1319–1330.
25. *Sniznoi G. V.* Dependence of the corrosion behavior of austenitic chromium-nickel steels on the paramagnetic state of austenite // *Materials Science.* – 2013. – **49**, № 3. – P. 341–346.
26. *Narivskiy O. E. and Belykov C. B.* Pitting resistance of 06KHN28MDT alloy in chloride – containing media // *Materials Science.* – 2008. – **44**, № 4. – P. 573–580.
27. *Corrosion losses of alloy 06XN28MDT in chloride containing commercial waters / A. Narivskiy, G. Yar-Mukhtamedova, and Y. Yar-Mukhamedov // Int. Multidisciplinary Scie. GeoConf. Surveying Geology and Mining Ecology Management (SGEM).* – 2016. – № 1. – P. 63–70.

Одержано 22.12.2022