

СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ПІТІНГОВУ КОРОЗІЮ КОРОЗІЙНОТРИВКИХ СТАЛЕЙ І СПЛАВІВ

Мета роботи. Проаналізувати, систематизувати та узагальнити сучасні уявлення про пітингову корозію корозійнотривких сталей і сплавів у хлоридовмісних середовищах.

Методи досліджень. Аналіз літературних даних згідно з метою роботи, порівняльний аналіз, метод експертних оцінок.

Отримані результати. Встановлено, що метастабільні і стабільні пітинги, в основному, зароджуються та розвиваються в околі включень, які є в складі сталей і сплавів. Їх природа та розмір безпосередньо впливають на пітинготривкість цих конструкційних матеріалів. До того ж метастабільні пітинги суттєво впливають на інтенсивність підростання стабільних внаслідок перерозподілу анодних струмів між ними. При цьому, що чим вони більші та вища їх кількість на поверхні сталі або сплаву, то нижче анодні струми в стабільних пітингах та швидкість їх підростання. Доведено, що в пітингах метал розчиняється селективно. Внаслідок цього в їх околі протікає твердо фазна дифузія основних компонентів сплаву, що приводить до збагачення поверхні метастабільних пітингів хромом, а стабільних залізом. Через це метастабільні пітинги репасивуються, а стабільні підростають внаслідок утворення дефектів структури. Враховуючи характерні особливості селективного розчинення металів у метастабільних і стабільних пітингах, їх ідентифікують за коефіцієнтом селективного розчинення Cr із пітингів. Зокрема, якщо він менший за одиницю, то сталь або сплав пітингує з утворенням стабільних пітингів, а якщо більший, то метастабільних. Виявлено, що хімічний склад сталей і сплавів також визначає їх пітинготривкість у хлоридовмісних середовищах. При цьому найсуттєвіше на неї впливають Cr, Mo, N. Позитивний вплив Cr і Mo на пітинготривкість корозійнотривких сталей і сплавів пов'язують зі змішаними оксидними плівками, які ці хімічні елементи утворюють на їх поверхні. Разом з тим, є дані, що фосфор сприяє сегрегації атомів Mo і Cr; до оксидної плівки і, отже, сприяє росту пітинготривкості цих конструкційних матеріалів у хлоридовмісних середовищах. Водночас Cr сприяє збільшенню розчинності нітрогену в твердому розчині аустеніту, що призводить до утворення в пітингах комплексу аміаку, який знижує рН корозивного середовища в пітингах, через що вони репасивуються.

Наукова новизна. Метастабільні пітинги зароджуються та розвиваються до їх репасивації, коли катодна реакція в їх околі на поверхні сталі або сплаву протікає за кисневої деполаризації, а стабільні – за кисневої та водневої на її поверхні внаслідок гідратації, розчинених компонентів сплаву в продуктах корозії.

Практична цінність. Підприємства, які виробляють теплообмінне обладнання, що працює в хлоридовмісних оборотних водах, можуть вибирати оптимальні за пітинготривкістю корозійнотривкі сталі і сплави та прогнозувати їх корозійну поведінку.

Ключові слова: пітингова корозія, селективне розчинення металів, твердофазна дифузія атомів, оборотні хлоридовмісні води, сплав, теплообмінники.

Пітингова корозія є надзвичайно небезпечним видом хімічного руйнування сплавів. Адже ці корозійні руйнування виводять із експлуатації обладнання впродовж нетривалого періоду [1–7]. За певних умов, цим видам корозійного руйнування піддаються всі конструкційні матеріали незалежно від їх корозійної тривкості.

Корозійнотривкі сталі аустенітного класу (КСА) найчастіше застосовують як конструкційний матеріал у виробництві ємнісної, теплообмінної апаратури та реакторів на швидких нейронах.

Міцність КСА збільшують, додаючи до їх складу нітроген. До того ж він сприяє зростанню пітинготривкості КСА у хлоридовмісних середовищах.

Механізми, які запропоновано для поліпшення па-

сивної стабільності плівок внаслідок легування КСА нітрогеном включають:

- утворення іонів амонію [8–10] або нітрат (нітрит) іонів [8–12];
- сегрегацію нітрогену за анодного розчинення поверхні [12–16];
- формування Cr-N на поверхні [17];
- утворення комплексу аміаку або NO [18] та солі амонію [12, 18, 19].

Вважають [20], що позитивний ефект нітрогену зумовлений інгібувальним впливом на анодне розчинення сталі. У початкових дослідженнях японські вчені передбачали [8], що нітроген збільшує тривкість корозійнотривких сталей до пітингової корозії, утворюючи аміак,

який підвищує рН на поверхні КСА або нітрат-іони, які стабілізують пасивні плівки. Дослідження [21] виявили наявність нітратів на поверхні КСА в хлоридовмісних розчинах. Взагалі сталі, леговані нітрогеном, мають високу пітінготривкість у хлоридовмісних середовищах, що зумовлено утворенням NH_4^+ у пітінгах.

Раніше [22–25] повідомляли, що нітрат-іони стабілізують пасивну плівку, попереджаючи адсорбцію хлоридів і збільшуючи тривкість КСА до пітінгової корозії в хлоридовмісних середовищах. У багатьох працях [26–28] передбачають синергетичний ефект нітрогену з молібденом, де Мо бере участь у депротонуванні гідрооксидів. Це сприяє збільшенню кисню у внутрішніх шарах пасивних плівок і зростанню активності протонів [30] на поверхні плівок, що сприяє утворенню іонів амонію.

Відомо [28], що синергетичне збільшення пітінготривкості Мо і N зумовлено накопиченням Мо, Ni і Cr на поверхні металу в пітінгу, що знижує швидкість корозії, а утворення NH_4^+ сприяє репасивації пітінгів. Очевидно, що виявлене [28] накопичення Мо, Ni і Cr на поверхні пітінгів зумовлено селективним розчиненням металів на їх поверхні.

Вважають [29, 30], що особливості селективного розчинення металів зі сталей і сплавів пов'язано з термодинамічними властивостями сукупності атомів, що в їх складі. До того ж у сплавах з високим вмістом електропозитивного металу спостерігають селективне розчинення електровід'ємного компонента. Це сприяє накопиченню електропозитивного металу на поверхні сплаву, що може сприяти його твердофазній дифузії від поверхні в об'єм [31]. Крім того, розчинення твердих розчинів із високим вмістом електровід'ємного компонента супроводжується реорганізацією поверхні шляхом твердофазної дифузії [32]. Разом з тим, у дослідженнях [29, 33, 34] встановлено, що селективне розчинення металів зі сплавів, що сприяє їх твердофазній дифузії в поверхневих шарах, характеризується критичними потенціалами, за яких суттєво змінюється їх корозійна тривкість. До того ж за потенціалів сплаву, що перевищують критичні, спостерігають реорганізацію поверхневих шарів з утворенням пор, корозійних тунелів та виразок, що викликає зростання їх дефектності і зниження корозійної тривкості. Це пов'язують із тамманівськими концентраційними межами [35]. При цьому концентраційні межі тривкості в сплавах пов'язують із впливом природи окисника і кінетики його відновлення.

Сплави Fe-Cr і Fe-Ni, які є основою корозійнотривких сталей і сплавів, в активному стані розчиняються селективно [32, 36, 37]. Водночас вважають, що селективне розчинення Fe-Cr протікає на початковій стадії. При цьому, за даними праці [38], менш термодинамічно тривкі компоненти сплаву (C і Mn), ніж Fe, розчиняються селективно і пришвидшують його розчинення. Водночас Мо, Ni та Cu, які термодинамічно тривкіші, ніж Fe, накопичуються на поверхні сплаву та уповільнюють розчинення Fe. Слід відзначити, що іонізація електровід'ємного хімічного елемента на поверхні сплаву

сприяє зародженню нерівноважних вакансій, які дифундують у його об'єм, де коагулюють і утворюють пори. Дефекти структури аустеніту, утворені внаслідок твердофазної дифузії, пришвидшують анодне розчинення сталей і сплавів.

Підсумовуючи особливості анодного розчинення сплавів на основі Fe-Cr, Fe-Ni можна зробити висновок, що йому притаманний селективний механізм. Такий механізм розчинення металів також виявлено в пітінгах на поверхні пластин теплообмінника, який піддався пітінгуванню в оборотній хлоридовмісній воді [39]. Дослідження характерних особливостей селективного розчинення металів із пітінгів на поверхні сталей і сплавів уможливило встановити механізми їх пітінгування в хлоридовмісних середовищах. Зокрема, механізми пітінгування корозійнотривких сталей AISI304, 08X18H10, AISI321, 12X18H10T і сплаву 06XH28МДТ в модельних оборотних водах, які ґрунтуються на характерних особливостях селективного розчинення металів із пітінгів, встановлено в працях [40–49].

Зокрема, в працях [40–62] встановлено селективний характер розчинення основних компонентів (Cr, Ni, Fe) із пітінгів на поверхні корозійнотривких сталей 08X10H10, AISI 321, AISI 316 і сплаву 06XH28МДТ в оборотних хлоридовмісних водах. Разом з тим, виявлено [39, 41–46, 48, 49], що в модельних оборотних водах, де сталь або сплав пітінгує з утворенням стабільних пітінгів, їх поверхневі шари збагачуються Cr та збіднюються Fe і Ni. Це може сприяти твердофазній дифузії атомів Fe і Ni в об'єм сталі, а Cr – у протилежному напрямку. Через це поверхневий шар сталі в стабільних пітінгах, зазнавши корозійних втрат ΔCr , ΔFe , ΔNi , реорганізується. Це може сприяти твердофазній дифузії атомів Fe із об'єму сталі до поверхні стабільних пітінгів, а Cr – у протилежному напрямку. Дифузія атомів Fe до поверхні стабільних пітінгів призводить до зародження пор і корозійних каналів під ними, пришвидшуючи їх підростання. У метастабільних пітінгах Cr дифундує із об'єму сталі до їх поверхні. Внаслідок зустрічної дифузії атомів Cr і кисню до поверхні метастабільних пітінгів на їх поверхні утворюється щільна оксидна плівка і вони репасивуються. Водночас у цих працях показано, що в модельних оборотних водах, де сталь або сплав пітінгує з утворенням метастабільних пітінгів, продукти корозії у них, в основному, складаються з іонів Cr і Ni, а, де з утворенням стабільних – із іонів Fe і Ni. Збільшення кількості іонів заліза у стабільних пітінгах на поверхні сталі сприяє їх інтенсивному підростанню, тому що Fe є основним компонентом сталі.

У працях [41, 43, 45, 48, 49] запропоновано метастабільні і стабільні пітінги ідентифікувати за коефіцієнтом селективного розчинення Cr із них. Зокрема, якщо цей коефіцієнт менший за одиницю, то сталь або сплав пітінгують з утворенням стабільних пітінгів, а якщо більший – метастабільних. Цей критерій має фізичну суть та на відміну від ідентифікації пітінгів за геометричною ознакою [63] практично не має недоліків, ос-

кільки не залежить від марки сталі або сплаву їх хімічного складу і структури. Разом з тим, встановлено [51, 57–62], що в метастабільних пітінгах на поверхні сплаву 06ХН28МДТ Cr і Мо сприяють росту ΔCr і ΔNi з їх поверхні. При цьому зі збільшенням у сплаві вмісту Si ΔCr із метастабільних пітінгів звужуються, а зі стабільних зростають. До того ж слід відзначити, що Cr і Мо у сплаві пришвидшують ΔFe зі стабільних пітінгів, а Mn прискорює розчинення заліза в метастабільних та «гальмує» в стабільних. Таким чином Cr і Мо прискорюють підростання стабільних пітінгів, що пов'язано з репасивацією метастабільних, а Mn – знижує, оскільки сприяє зростанню розчинності N у твердому розчині аустеніту. При цьому N збільшує рН середовища в пітінгах, що знижує інтенсивність їх підростання включення у сплав 06ХН28МДТ та сталей AISI 304, AISI 321 впливають на їх пітінгування в модельних оборотних водах, оскільки в їх околі зароджуються метастабільні і стабільні пітінги, протікає твердофазна дифузія хімічних елементів дефектами структури аустеніту та перерозподіляються анодні струми між пітінгами, що може пришвидшувати або знижувати інтенсивність підростання пітінгів [41, 42, 44, 46, 52–62]. У працях [40–42, 46, 50, 52–54] встановлено, що ΔFe сталі AISI 321 зі стабільних пітінгів знижується збільшенням у ній вмісту Cr, розмірів оксидів та зменшенням розмірів нітридів титану і середнього діаметру зерна аустеніту. Водночас виявлено, що вплив цих параметрів сталі на ΔFe із метастабільних пітінгів – протилежний, що зумовлено протилежними напрямками твердофазної дифузії атомів Fe. Зокрема, в стабільних пітінгах атоми Fe дифундують із об'єму сталі до їх поверхні, а в метастабільних – навпаки. Разом з тим, доведено [41, 42, 46], що в метастабільних пітінгах Ni сприяє уповільненню, а Mn – пришвидшенню розчинення Cr в поверхневих шарах сталі в околі пітінгів. Отже, Cr і Ni сприяють зниженню, а Mn – збільшенню коефіцієнта селективного розчинення хрому. У стабільних пітінгах показано, що Mn пришвидшує, а Ni уповільнює розчинення Cr у поверхневих шарах сталі в околі стабільних пітінгів. Це призводить до зниження коефіцієнта селективного розчинення Cr зі збільшенням у сталі AISI 321 вмісту Cr і Ni та зменшенням Mn.

У праці [64] підтверджено, що вплив легувальних елементів Cr, Mo, Cu, W і N на електрохімічну поведінку сталі залежить від потенціалу. За потенціалів, які відповідають пасивній області, невелику швидкість розчинення корозійноотривкої сталі 17Cr-13Ni із різним вмістом Mo, Cu, W і N визначають Cr, Mo, Cu і W. Нітроген несуттєво впливає на неї. Однак в активній області в умовах, коли швидкість корозії визначається анодним розчиненням основних елементів, вплив W і N негативний. Проте Mo і Cu сприяють утворенню пасивної плівки, збагаченої Cr.

Вплив N на формування пасивної плівки на поверхні сталі описано в праці [65]. Ця плівка складається із декількох шарів. До того ж до поверхні матричного металу

корозійноотривкої сталі прилягає шар оксиду Cr_2O_3 , над ним розташовано шар гідроокису Cr, що містить Fe і іони NH_4^+ , який утворюється внаслідок реакції CrN із адсорбованою вологою.

Хром [66] і особливо манган [67] збільшують розчинність нітрогену в корозійноотривких сталях. Автори праці [68] вважають, що хром збільшує розчинність нітрогену, а отже, їх пітінготривкість. Напевне, та гіпотеза найвірогідніша, оскільки за даними [5, 69, 70] пітінготривкість сталі AISI 304 зростає зі збільшенням у ній вмісту N, C, Cr, Si, Mn та зниженням P. Можливо, що й C, Si також сприяють зростанню розчинності N в твердому розчині аустеніту, а P – «гальмує» цей процес, знижуючи пітінготривкість сталі AISI 304 в модельних оборотних водах. Водночас слід відзначити, що пітінготривкість сталі AISI 321 зростає зі збільшенням у ній вмісту Cr, N і P та зниженням C, Si та Ti [5, 71]. Протилежний вплив C, Si та P на пітінготривкість в сталі AISI 321, ніж AISI 304, очевидно, пов'язаний зі стабілізацією її титаном, який з карбоном і нітрогеном утворює карбонітриди титану, що підвищує її пітінготривкість у хлоридовмісних середовищах. Фосфор сприяє збільшенню вмісту Cr в оксидній плівці, що підвищує пітінготривкість сталі [72, 73]. У сплав 06ХН18МДТ за таких умов пітінготривкість зростає зі збільшенням у ньому вмісту Cr, Ti та зниженням Mn, Si та Ni. Це зумовлено тим, що Cr і Ti утворюють щільні оксидні плівки на поверхні сплаву. Проте Si та Mn здатні сприяти сегрегації S і P до меж включень з аустенною матрицею, що сприяє зародженню пітінгів в їх околі. Найвірогідніше, Ni впливає на пітінготривкість сплаву через зниження розчинності Cr у твердому розчині аустеніту. Молібден, утворюючи синергетичний ефект із хромом, збільшує пітінготривкість сплаву у хлоридовмісних середовищах. Запобігаючи утворенню інтерметалевих фаз, вміст молібдену в сталях цього класу обмежують до 4% [74].

Молібден є високоефективним елементом, що підвищує тривкість сталей до пітінгової і щільної корозії у хлоридовмісних розчинах [75, 76]. Запропоновано багато моделей, що пояснюють цей позитивний вплив. Вважають [76, 77], що Mo збільшує опір пасивних плівок до «пробою» у хлоридовмісних середовищах, підвищує пасиваційні характеристики [78] і знижує швидкість розчинення металу в пітінгах [79].

Колотиркін Я.М. зі співавторами [80] ретельно проаналізували публікації і результати досліджень механізмів підвищення пітінготривкості корозійноотривких сталей, легованих молібденом. Зокрема, дослідження виявили, що Mo разом із Cr утворюють у пасивній плівці змішані оксиди, корозійноотривкіші за оксиди хрому. Така гіпотеза ґрунтується на тому, що Mo збільшує пітінготривкість хромонікелевих сталей у хлоридовмісних середовищах, тоді як сплави заліза з молібденом, леговані Cr і Ni, схильні до пітінгування [81]. Інша точка зору, якої дотримуються деякі вчені, ґрунтується на тому, що поліпшення захисних властивостей пасивних

плівок у нейтральних розчинах внаслідок додаткового легування корозійноотривких сталей молібденом зумовлено абсорбцією на них іонів MoO_4^{2-} , що утворюються в результаті окиснювального розчинення Мо зі сталі та витискають з її поверхні хлорид-іони [80]. Підтвердженням цієї теорії вважають [82] зниження протидії пітінговій корозії корозійноотривких сталей, легованих Мо, за переходу від хлоридних до бромних розчинів. Адже іони Br краще адсорбуються на поверхні сталей, ніж іони хлору. Таким чином іони бромиду, що адсорбуються, ускладнюють адсорбцію іонів MoO_4^{2-} . Така гіпотеза узгоджується із загальною теорією про пітінгову корозію [1], яка пов'язує пітінгоутворення з адсорбцією аніонів-активаторів на активних центрах.

Автори праці [83] дотримуються думки, що збільшення пітінготривкості корозійноотривких сталей під час легування їх молібденом не варто пов'язувати лише з інгібувальною дією MoO_4^{2-} , тому що потрібно враховувати спільний вплив Cr і Mo внаслідок формування щільніших пасивних плівок.

Слід відзначити, що за даними [5, 58–63, 84], Cr і Ti сприяють зростанню, а Si, Mn, Ni – зниженню пітінготривкості сплаву 06ХН28МДТ в хлоридовмісних модельних оборотних водах. Найвірогідніше Ti, як і Mo в інших корозійноотривких сплавах сприяє збільшенню, а Si, Mo, Ni зниженню вмісту в Cr в оксидній плівці на поверхні сплаву, знижуючи його пітінготривкість.

Дещо іншу гіпотезу про механізм підвищення пітінготривкості сталей, легованих Мо, запропонував Я.М. Колотиркін зі співавторами [80]. Зокрема, пов'язав це з «гальмуванням» пітінгового розчинення близько до потенціалу репасивації внаслідок утворення адсорбційних або інших блокувальних шарів на поверхні металу в пітінгу. До того ж в аустенітних сталях, легованих молібденом, у бромовмісних розчинах Мо може як «гальмувати», так і пришвидшувати активне розчинення. Дослідники припускають вірогідність цього ефекту й у хлоридовмісних розчинах, де пришвидшувальна дія Мо може маскуватися за пасивацією.

Пітінгова та виразкова корозія є багатофакторним процесом і мають стохастичний характер. Це зумовлено тим, що зародження пітінгів та перетворення їх у корозійні виразки безпосередньо пов'язано зі структурною гетерогенністю сталей і сплавів.

Зазвичай цим видам корозійного руйнування піддаються сталі і сплави, що пасивуються.

Згідно з теорією І. Л. Розенфельда [1], для розвитку пітінгової корозії потрібно три умови:

- наявність в електроліті деполаризатора і активатора;
- окиснювально-відновлюваний потенціал системи має бути позитивнішим за деякий критичний, тобто за потенціал пітінгоутворення;
- спорідненість металу до кисню в основній частині поверхні має бути більшою, ніж металу до активуючого іона.

Адсорбований кисень насичує валентності всіх або найактивніших поверхневих атомів металу, знижуючи

його хімічну активність. Захисна дія кисню, який адсорбується навіть на окремих ділянках металу, за теорією А. М. Фрункіна, Б. В. Сршлера, Б. М. Кабанова, З. О. Йофа і Я. М. Колотиркіна, можна пов'язати зі суттєвим електрохімічним «гальмуванням» анодного процесу розчинення металу. Для пояснення всіх явищ, що спостерігаються за пасивності металу та його активації на окремих ділянках поверхні, слід поєднати дві теорії пасивності, які описують плівкову або адсорбційну, а в деяких випадках плівково-адсорбційну пасивність конструкторських матеріалів.

Відомо [7], що схильність корозійноотривких сталей та сплавів до локальних видів корозії визначається не тільки основними легувальними елементами, але й вмістом таких домішок, як S, Mn і C. Домішки сульфур і манган утворюють у структурі металу неметалеві включення MnS [85]. Ці включення в корозійноотривких сталях та сплавах виникають, коли добуток концентрацій сульфур і мангану в металі ($\Pi = [\text{S}] \cdot [\text{Mn}]$) досягне критичного значення $\Pi_{\text{кр}}$, яке відповідає добутку розчинності MnS у сталі [86]. При цьому неметалеві включення MnS відрізняються від інших сульфідів найбільшою розчинністю у кислотах. На поверхні сталі 304 вони є зародками пітінгової корозії [87–95]. Як правило, анодне розчинення сульфідних включень закінчується утворенням агресивних середовищ в їх околі, що сприяє «пробою» пасивної плівки на поверхні корозійноотривкої сталі.

У праці [96] є інформація, що розмір включень та їх хімічний склад має значення, тому що дрібні включення не можуть ініціювати пітінгову корозію. Встановлено, що пітінги на поверхні сталі 430 зароджуються в околі включень MnS , що перевищують 2 мкм.

За даними [97], включення MnS розчиняються в середовищах із рН3, але Т. Сутер зі співавторами [98] отримали результати, що за таких рН стабільні пітінги не утворюються. Моделювання цього процесу передбачає, що стабільні пітінги на сталі 430 утворюються в хлоридовмісних середовищах з рН2.

Вебб Е. Г. [88] вважає, що іони Cl каталізують розпадання MnS . До того ж іони хлору мають тенденцію до руйнування пасивних плівок [97, 99].

Включення сульфиду мангану в структурі корозійноотривких сплавів негативно впливають на основні характеристики пітінготривкості – граничні потенціали, бази пітінготривкості, кількість пітінгів та швидкість їх підростання [99–103]. Це зумовлено декількома причинами, зокрема, внаслідок дещо вищого коефіцієнта термічного розширення сульфідів Mn, ніж сталі. Через це під час охолодження металу між включенням та металевою матрицею вірогідне утворення мікрощілин. Захисні властивості пасивувальної плівки над сульфідними включеннями і межами метал-сульфід найчастіше гірші, ніж на матриці.

Захисні властивості оксидної плівки на поверхні корозійноотривких сталей і сплавів також гірші, ніж на аустенітній матриці в околі оксидів і нітридів, оскільки на їх

пітінготривкість впливає об'єм та розміри цих включень [4–6, 84, 104–109]. До того ж з'ясовано, що природа і розміри включень суттєво впливають на інтенсивність підростання стабільних пітінгів, оскільки в околі дрібних включень, в основному оксидів, зароджуються метастабільні пітінги, що знижує анодні струми в стабільних [49, 51–53, 56].

Підвищена активність металу безпосередньо в околі неметалевих включень за даними Я. М. Колодиркіна [110] зумовлена різними причинами, в тому числі підвищеною дефектністю кристалічної ґратки металу біля включень, зменшенням вмісту легувальних елементів на цих ділянках, інтенсивним впливом продуктів розчинення самого неметалевого включення та щілини між ним і металевою матрицею.

Дослідження [111, 112] встановили, що на поверхні корозійнотривких сталей 12X18H9T та 03X16H14M4 у розчинах із великим вмістом хлоридів пітінги утворюються в околі SiO_2 , але в розчинах із меншим їх вмістом – в околі включень із S, Mn, Ca, Si, Al і O [111]. У нестабілізованих корозійнотривких сталях пітінги виникають в околі включень MnS, але їх ініціаторами вважають оксиди [113]. При цьому показано, що Ti_2S не витравлюються з аустенітної матриці. Взагалі тип сульфідних включень у сталях визначається енергією Гіббса (ΔG) на їх утворення. У порядку зменшення абсолютних значень ΔG сульфідів, які потенційно містять сталі, розташовано в ряду: $\text{CaS} > \text{TiS} > \text{MnS} > \text{CrS} > \text{NiS} > \text{FeS}$. Таким чином, нестабілізовані сталі, в першу чергу, містять сульфідів CaS і MnS [114].

Двофазні оксид-сульфідні включення утворюються, коли вміст кисню в сульфіді або сульфур в оксиді перевищує їх розчинність. Сульфідна складова оксисульфідів формує оболонку в околі оксидного ядра або розташовується біля оксиду. Однак, очевидно, корозійна небезпека включень обох типів визначається тільки їх сульфідною складовою [115].

Згідно з даними праць [114–116], сульфідів металів за розчинністю у кислих середовищах можна розташувати у такому ряду: $\text{MnS} > \text{FeS} > \text{NiS}$. Сульфідів Mo і Ti у кислих середовищах взагалі не розчиняються. Варто зазначити, що на поверхні теплообмінного обладнання з боку оборотної води часто накопичується осад, де під час гідролізу металів, які розчиняються зі сталі, утворюється кисле середовище [4, 6, 117–119]. Таким чином сульфідів Ti_2S , які містять корозійнотривкі сталі та сплави, не розчиняються як у нейтральних, так і кислих хлоридовмісних розчинах. Очевидно, внаслідок цього сталі, які стабілізовано титаном, тривкіші до пітінгування в оборотних водах, ніж нестабілізовані.

Деякі дослідники вважають, що пітінгова корозія корозійнотривких сталей тісно пов'язана з температурою, рН, концентрацією хлоридів та інших аніонів у розчині [120]. При цьому такі сталі пітінгують лише тоді, коли концентрація хлоридів у розчині досягає критичного значення [121].

Автори праць [122, 123] дотримуються думки, що температура є найважливішим чинником, що впливає на пітінготривкість корозійнотривких сталей і сплавів.

Відомо [124], що тривкість корозійнотривких сталей до пітінгової корозії знижується зі зростанням температури хлоридовмісного розчину. По-перше, тоді збільшується пористість пасивних плівок, що підтверджують хлорид-іони, які визначили в пасивних плівках за високих температур. По-друге, змінюється хімічний склад та структура пасивних плівок через зміну щільності вакансій. Деякі вчені вважають [125], що оксидні плівки на поверхні корозійнотривких сталей змінюються від р-типу при кімнатній температурі до n-типу за вищих температур.

Пасивні плівки на поверхні сталей є напівпровідниками. Їх напівпровідникові властивості можна визначити за співвідношенням Мотта-Шотки. Зовнішній шар пасивної плівки є напівпровідником р-типу, а внутрішній – n-типу [126]. У праці [127] встановили кореляцію між пітінготривкістю корозійнотривкої сталі в хлоридовмісному середовищі та напівпровідниковими властивостями пасивної плівки на її поверхні. Пітінготривкість залежить від властивостей пасивних плівок [128]. Виявлено [127], що корозійнотривкі сталі, які мають пасивні плівки з тіснішим донорським зв'язком, більше схильні до пітінгування у хлоридовмісних середовищах. При цьому характеристики пасивних плівок визначають потенціалом пітінгування сталі, який залежить від температури, рН, концентрації хлоридів тощо [129].

Пасивні плівки часто піддаються руйнуванню внаслідок дії хлоридів, що в складі розчинів. У пітінгах або в щілинах на поверхні корозійнотривких сталей або сплавів утворюються агресивні продукти корозії, які внаслідок гідролізу катіонів металу збагачуються іонами H^+ . Крім того, пітінги накопичують хлориди через дифузію хлор-іонів крізь отвори в пасивних плівках над пітінгами. Іони хлору і водню пришвидшують підростання пітінгів та корозійних виразок [17, 130]. Автори праці [130] повідомляють, що темпи підростання пітінгів можна знизити, якщо позбутися продуктів корозії з пітінгів. Це пояснюють зниженням концентрації хлоридів і H^+ у пітінгах і порівнюють з механізмом зменшення концентрації H^+ катіонами аміаку в сталях, легованих N [131].

Автори [132–137] досліджували метастабільні пітінги, щоб зрозуміти механізми локальної корозії корозійнотривких сталей. Між метастабільним і стабільним пітінгуванням сталей і сплавів є тісний зв'язок. Тому, знаючи механізми локальної корозії, можна прогнозувати її на початкових стадіях.

Автори праці [138] вважають, що підростання метастабільних пітінгів на поверхні аморфного нікелевого сплаву відбувається в дві стадії, яким відповідає нижча (кришки на метастабільному пітінгу ще немає) та вища (кришка є) швидкості дифузії. Під час руйнування кришки відбувається швидка репасивація пітінгів.

Стабільні пітінги на поверхні корозійнотривких сталей і сплавів утворюються, коли температура хлоридовмісного розчину більша, ніж їх КТП. Внаслідок пришвидшення розчинення металу зі збільшенням у хлоридовмісному розчині вмісту хлоридів зростають розміри пітінгів. За даними праці [139], це зумовлено тим, що чим більша концентрація хлоридів у хлоридовмісному розчині, то більш відкриті пітінги, тому що хлорид-іони руйнують залишки оксидної плівки над ними.

На підставі аналізу сучасних літературних даних та проведених досліджень авторами представлено теорію зародження репасивації та підросання метастабільних та стабільних пітінгів на поверхні корозійнотривких сталей та сплавів у хлоридовмісних середовищах. Вона ґрунтується на виявлених характерних особливостях селективного розчинення металів із пітінгів, які зароджуються в околі включень. Останні сприяють перерозподілу анодних струмів у метастабільних і стабільних пітінгах в околі включень, що впливає на швидкість підросання стабільних. Разом з тим було встановлено [140, 141], що на цей процес не впливають параметри середовища, оскільки аналогічні тенденції виявлено у високоокиснювальних середовищах.

З теоретичними та експериментальними дослідженнями авторів можна буде ознайомитися в монографіях, які вийдуть до друку в цьому році.

Список літератури

1. Розенфельд И. Л. Коррозия и защита металлов / И. Л. Розенфельд. – М. : Металлургия, 1970. – 448 с.
2. Улиг Г. Коррозия металлов / Г. Улиг. – М. : Металлургия, 1968. – 306 с.
3. Герасимов В. В. Коррозия сталей в нейтральных водных средах / В. В. Герасимов. – М. : Металлургия, 1981. – 192 с.
4. Нарівський О. Е. Корозійне руйнування пластинчастих теплообмінників / О. Е. Нарівський // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2005. – № 1. – С. 104–108.
5. Нарівський О. Е. Корозійно-електрохімічна поведінка конструкційних матеріалів для пластинчастих теплообмінників у модельних оборотних водах : дис. канд. техн. наук: 05.17.14 / Нарівський Олександр Олександрович. – Л., 2009. – 209 с.
6. Нарівський О. Е. Мікромеханізми корозійного руйнування пластин теплообмінників / О. Е. Нарівський // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2007. – № 1. – С. 110–116.
7. Колотыркин Я. М. Металл и коррозия / Я. М. Колотыркин. – М. : Металлургия, 1985. – 88 с.
8. Osozawa K. / Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Based alloys / K. Osozawa, N. Okato // USA – Japan Seminar on Honolulu, NACE, Houston, Texas. – 1976. – 135 p.
9. Jargelius-Petterson R.F.A. Sensitization behaviour and corrosion resistance of austenitic stainless alloyed with nitrogen and manganese / R.F.A. Jargelius-Petterson // ISIJ International. – 1996. – № 36. – P. 818–824.
10. Jargelius-Petterson R.F.A. Electrochemical investigation of the influence of nitrogen alloying on pitting corrosion of austenitic stainless steels / R.F.A. Jargelius-Petterson // Corrosion Science. – 1999. – № 41. – P. 1639–1664.
11. Galvele J. R. Passivity of metals / J. R. Galvele, R. P. Frankenthal, J. Kruger // The Electrochemical Society. Pennington : NJ. – 1978. – № 28. – P. 285–327.
12. Newman R. C. A micro-electrode study of the nitrate effect on pitting of stainless steels / R. C. Newman, M. A. Ajjawi // Corrosion Science. – 1986. – № 26. – P. 1057–1063.
13. Bandy R. Properties of nitrogen-containing stainless alloy designed for high resistance to pitting / R. Bandy, Van Rooyen // Corrosion. – 1985. – № 41. – P. 228–233.
14. Grabke H. J. The role of nitrogen in the corrosion of iron and steels / H. J. Grabke // ISIJ International. – 1996. – № 36. – P. 777–786.
15. Newman R. C. The effect of alloyed nitrogen or dissolved nitrate ions on the anodic behaviour of austenitic stainless steel in hydrochloric acid / R. C. Newman, T. Shahrabi // Corrosion Science. – 1987. – № 27. – P. 827–838.
16. Sadough Vanini. The role of nitrogen in the passivity of austenitic stainless steels / Vanini Sadough, J. P. Audouard, P. Marcus // Corrosion Science. – 1994. – № 36. – P. 1825–1834.
17. Ha H.Y. Effects of Cr₂N on the pitting corrosion of high nitrogen stainless steels / H. Y. Ha, H. Kwon // Electrochimica Acta. – 2007. – № 52. – P. 2175–2180.
18. Surface enrichment of nitrogen during passivation of a highly resistant stainless steel / C. R. Clayton, Y. Lu, R. Bandy, R. C. Newman / Electrochemical Society. – 1983. – № 130. – 1774 p.
19. An XPS and electrochemical study of the influence of molybdenum and nitrogen on the passivity of austenitic stainless steel / R. D. Willenbruch, C. R. Clayton, M. Oversluizen and etc. // Corrosion Science. – 1990. – № 31. – P. 179–190.
20. Newman R. C. Understanding the corrosion of stainless steel / R. C. Newman // Corrosion. – 2001. – № 57. – P. 1030–1041.
21. Laser raman microscopic studies of passive films formed on type 316 N stainless steels during pitting in chloride solution / S. Ramya, T. Anita, H. Shaikh, P. K. Dayal // Corrosion Science. – 2010. – № 52. – P. 2114–2121.
22. Ahila S. The evaluation of the repassivation tendency of Cr-Mn and Cr-Ni steels using scratch technique / S. Ahila, B. Reynders, H. J. Grabke // Corrosion Science. – 1996. – № 38. – P. 1991–2005.
23. Masayuki S. Engineering of 304 stainless steel / S. Masayuki // Journal of the Japan Institute of Metals. – 2003. – № 67. – P. 67–73.
24. Baba H. Role of nitrogen on the corrosion behaviour of austenitic stainless steels / H. Baba, T. Kodama, Y. Katada // Corrosion Science. – 2002. – № 44. – P. 2393–2407.
25. Grabke H. J. The role of nitrogen in the corrosion of iron and steels / H. J. Grabke // Isij Int. – 1996. – Vol. 36, № 7. – P. 777–786.
26. Olsson C. A. The influence of nitrogen and molybdenum on passive films 2205 studied by AES and XPS / C. A. Olsson // Corrosion Science. – 1995. – № 37. – P. 467–479.
27. Clayton C.R. A bipolar model of the passivity of stainless steel: The role of Mo addition / C.R. Clayton, Y.C. Lu // Journal of the Electrochemical Society. – 1986. – № 133. – P. 2465–2473.
28. Olefjord I. The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels / I. Olefjord, L. Wegrelius // Corrosion Science. – 1996. – Vol. 38, № 7. – P. 1203–1220.

29. Лосев В. В. Анодное растворение сплавов в активном состоянии / В. В. Лосев, А. П. Пчельников // Итоги науки и техники. Электрохимия. – М. : ВИНТИ. – 1979, Т. 15 – С. 62–131.
30. Вязовикина Н. В. Использование хроновольтамперометрии для изучения механизма селективного растворения бинарных сплавов хром-железо / Н. В. Вязовикина // Электрохимия. – 1992. – № 6. – С. 917–922.
31. Закономерности анодного растворения Ni-Fe сплавов / А. Н. Подобаев, Л. Э. Джанибахчиева, Я. М. Колотыркин // Электрохимия. – 1996. – № 5. – С. 549–553.
32. Fritz J.D. Selective anodic dissolution of Cu-Au alloys: TEM and current transient study / J.D. Fritz, H.W. Pickering // Electrochem. Soc. – 1991. – № 11. – P. 3209–3218.
33. Moffat T.P. Electrochemical and scanning-tunneling microscope study of dealloying of Cu₃Au / T.P. Moffat, F.-R.F. Fan, A.J. Bord // Electrochem. Soc. – 1991. – № 11. – P. 3224–3235.
34. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов / Н. Д. Томашов. – М. : Изд-во АН СССР, 1959. – 592 с.
35. Lainonen H. Stress corrosion cracking susceptibility of nitrogen alloyed stainless steels in 50 % CaCl₂ solution / H. Lainonen, H. Hanninen // Mater. Sci. Forum “High Nitrogen Steels’98”. – Zurich-Ueticon (Switzerland), – 1999. – P. 545–552.
36. Зарцын И. Д. Парциальные реакции окисления металла и восстановления окислителя при адсорбционно-химическом взаимодействии их компонентов / И. Д. Зарцын, А. Е. Шугуров, И. К. Маршаков // Защита металлов. – 1997. – № 5. – С. 453–459.
37. Пласкеев А. В. О роли легирующих и примесных элементов в процессах активного растворения железа и сплавов / А. В. Пласкеев, В. М. Княжева // Коррозия и защита металлов: тез. докл. 12 Пермск. конф. – Пермь (Россия), – 1990. – 7 с.
38. Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions / M. Pourbaix, N. De Zoubov. – Oxford: Pergamon press, 1966. – 493 p.
39. Narivs'kyi O. E. Micromechanism of corrosion fracture of the plates of heat exchangers / O. E. Narivs'kyi // Materials Science-2007. – 43, № 1. – P. 124–132.
40. Наривський О. Е. Закономірності та механізми корозійного розчинення сталі AISI 321 у модельних оборотних водах / О. Е. Наривський // Вісник Східно-Українського університету ім. В. Даля. – 2013. – Т. 202, № 13. – С. 97–108.
41. Наривський О. Е. Закономірності і механізми локальної корозії корозійнотривких сталей і сплаву аустенітного класу для ємнісної та теплообмінної апаратури : дис. докт. техн. наук: 05.17.14 / Наривський Олександр Едуардович, 2015. – 456 с.
42. Наривский А. Э. Влияние легирующих элементов и структурной гетерогенности стали AISI 321 на селективное растворение металлов из питтингов / А. Э. Наривский, Г. М. Яр-Мухамедова // Весник КазНУ. Серия физическая. – 2016. – 56, № 1. – С. 86–97.
43. Наривский А. Э. Характерные особенности селективного растворения питтингов на поверхности стали AISI 321 в модельных оборотных водах / А. Э. Наривский, С. Б. Беликов // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2015. – № 1. – С. 24–31.
44. Наривський О. Е. Механізми корозійного руйнування в пітінгах сплаву 06ХН28МДТ у модельних оборотних водах / О. Е. Наривський, С. Б. Беликов, Г. М. Яр-Мухамедова // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2018. – № 1. – С. 53–60.
45. Наривський О. Е. Особливості селективного розчинення металів у метастабільних і стабільних пітінгах сплаву 06ХН28МДТ у модельних оборотних водах / О. Е. Наривський // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2017. – № 2. – С. 46–53.
46. Наривський О. Е. Вплив легувальних елементів і структури сталі AISI 321 на особливості селективного розчинення металів у пітінгах на її поверхні / О. Е. Наривський // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2015. – № 2. – С. 17–22.
47. Narivs'kyi O. E. Corrosion losses of alloy 06 KhN28MDT in chloride-containing commercial waters / O. E. Narivs'kyi, G.Sh.Yar-Muckhamedova. – 2017. – group- global. org/ru/note/64634.
48. Наривський О. Е. Особливості селективного розчинення металів у пітінгах на поверхні сталі AISI 304 / О. Е. Наривський // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2016. – Спец. випуск. – С. 50–55.
49. Наривський О. Е. Селективне розчинення корозійностійких сталей як передумова їх пітінгування у хлоридовмісних розчинах / О. Е. Наривський // Університетська наука. – 2009 : в 2 т. : тез. докл. междунар. научн.-техн. конф. (Мариуполь, 19–21 мая 2009 г.) / ПГТУ. – Мариуполь, 2009 – Т. 2 – С. 139–140.
50. Наривський О. Е. Кінетика корозійних процесів сталей AISI 321 та 12Х18Н10Т у нейтральних хлоридовмісних розчинах та швидкість їх корозії / О. Е. Наривський, С. Б. Беликов // Нові матеріали та технології в металургії та машинобудуванні. – 2011. – № 1. – С. 36–43.
51. Наривський О. Е. Закономірності та механізми корозійного розчинення сплаву 06ХН28МДТ у слабокислих низькомінералізованих хлоридовмісних розчинах / О. Е. Наривський // Сб. матеріалів 12-й междунар. промислової конф. [«Ефективність реалізації научного і промислового потенціала в сучасних умовах»], (Плав'є, 10–14 февр. 2011г.). – К. : Укр. інформ. центр. – 2011. – С. 3–5.
52. Наривський О. Е. Вплив хімічних елементів та структурної гетерогенності сталі AISI 321 на корозійне розчинення Cr, Ni та Fe у хлоридовмісних розчинах / О. Е. Наривський // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. – 2014. – Т. 24. – № 2. – С. 164–172.
53. Наривський О. Е. Закономірності та механізми корозійного розчинення сталі AISI 321 в слабокислому хлоридовмісному розчині / О. Е. Наривський // Вісник Приазовськ. держ. техн. ун-ту, Сер. техн. науки– 2013. – Вип. 26. – С. 97–108.
54. Наривський О. Е. Закономірності та механізми корозійного розчинення сталі AISI 321 в слабокислому хлоридовмісному розчині / О. Е. Наривський // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2014. – Спец. вип. – № 10. – С. 23–28.
55. Наривський О. Е. Закономірності та механізми корозійного розчинення сталі AISI 304 під осадам у модельних оборотних водах / О. Е. Наривський, С. Б. Беликов // Нові матеріали та технології в металургії та машинобудуванні. – 2013. – № 1. – С. 27–31.
56. Наривский А. Э. Коррозионные процессы и скорость роста питтингов сталей AISI 304 и 08X18H10 в модель-

- ных оборотных водах / А. Э. Наривский, Н. А. Солидор // Вісник Приазовськ. держ. техн. ун-ту; Сер. техн. науки. – 2011. – (23). № 2. – С. 87–97.
57. Нарівський О. Е. Кінетика корозійних процесів та швидкість пітінгування сплаву 06ХН28МДТ у слабокислих хлоридовмісних розчинах / О. Е. Нарівський // Наукові нотатки. Міжвуз. збір. – 2011. – № 31. – С. 214–220.
58. Нарівський О. Е. Закономірності корозійного розчинення та швидкість пітінгування сплаву 06ХН28МДТ у нейтральних хлоридовмісних розчинах / О. Е. Нарівський // Наукові нотатки. Міжвуз. збір. – 2011. – № 32. – С. 255–261.
59. Нарівський О. Е. Вплив хімічного складу і структурної гетерогенності на корозійні втрати Cr, Ni та Fe зі сплаву 06ХН28МДТ у модельній оборотній воді / О. Е. Нарівський // Наукові нотатки. міжвуз. збір. – 2013. – № 41. – С. 177–183.
60. Наривский А. Э. Влияние химического состава и составляющих структуры сплава 06ХН28МДТ на его коррозионные потери в нейтральных хлоридсодержащих растворах / А. Э. Наривский, Г. Ш. Яр-Мухамедова // Комплексное использование минерального сырья. – 2013. – № 1. – С. 82–98.
61. Наривский А. Э. Закономерности и механизмы коррозионного растворения Cr, Ni и Fe из сплава 06ХН28МДТ в хлоридсодержащих растворах / А. Э. Наривский, Г. Ш. Яр-Мухамедова // Комплексное использование минерального сырья. – 2013. – (286), № 3. – С. 60–69.
62. Нарівський О. Е. Корозійна поведінка сплаву 06ХН28МДТ у модельній оборотній воді під осадом / О. Е. Нарівський // Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України. – 2014. – Т. 24. – № 1. – С. 162–171.
63. Определение критического размера питтинга на нержавеющей стали / Л. И. Фрейман, А. Р. Басман, Е. А. Пикус, Л. Е. Гуджабидзе // Защита металлов. – 1988. – Т. 24, № 4. – С. 614–617.
64. Belfrouh A. The cumulative effect of alloying elements N, W, Mo and Cu on the corrosion behaviour of 17 Cr – 13 Ni stainless steel in 2N H₂SO₄ / A. Belfrouh, C. Masson, D. Vouagner, A. M. De Becdelievre, N. S. Prakash, J. P. Audouard // Corrosion Science. – 1996. – Vol. 38, № 10. – P. 1639–1648.
65. Koichiro Osozawa The Influence of nitrogen on resistance corrosion of stainless steels / Osozawa Koichiro // Netsu shori – I. Jap. Soc. Heat Treat. – 1996. – Vol. 36, № 4. – P. 206–212.
66. Levey P. R. A mechanistic study of the effects of nitrogen on the corrosion properties of stainless steels / P.R. Levey, A. Van Bennekom // Corrosion. – 1995. – № 51. – P. 911–921.
67. Perren R. A. Microstructure and corrosion resistance of super duplex stainless steels / R. A. Perren, P. J. Uggowitzer, M. O. Speidel // Duplex Stainless Steels 97. Proceedings, 5th World Conference, 21–23 Jct. – Maastricht, Netherlands, – 1997. –Vol. 1. – 897 p.
68. Gutiérrez de Sábiz-Solabarrina S. Estudio de la susceptibilidad de un acero inoxidable austenítico estabilizado con niobio al dacadado por tenso-corrosión en medio H₂S (SSC) y corrosión intergranular (IGC) en otros medios agresivos / S. Gutiérrez de Sábiz-Solabarrina, J.M. San Juan Nucez // Deformaciyn Metblica. – 1996. – № 226. – P. 77–83.
69. Нарівський О. Е. Визначення пітінготривкості сталі AISI304 в хлоридовмісному середовищі, яке присутнє в роботі теплообмінників / О. Е. Нарівський, С. Б. Беліков // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2006. – спец. вип. № 5. – С. 316–320.
70. Narivskiy A. E. Criteriens of estimation of pitting resistabce of nonrusting steel AISI304, 08X18H10 Which use for the production of tupe heat Phisico-himicheskaya mehanica materialov / Narivskiy A. E. – 2007 – Spets. Vip. – № 6. – P. 172–177.
71. Наривский А. Э. Оценка стойкости стали AISI 321 к локальной коррозии в хлоридсодержащих средах / А. Э. Наривский // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – № 9. – С. 1–7.
72. Charbonnier J.C. Ыtude de l'effet d'une augmentation de la teneur en phosphore sur la resistance a la corrosion d'aciers inoxydables austїnitiques de type 18–10 / J. C. Charbonnier, B. Thomas // Memoirs et Ыtudes Scientifiques Revue de Mїtallurgie – Decembre – 1982 – P. 681–685.
73. Charbonnier J. C. Influence d'une augmentation de la teneur en phosphore sur la rїsistance a la corrosion d'aciers inoxydables austїnitiques de type Z2CND17-12 / J. C. Charbonnier, T. Jossik, B. Thomas // Memoires et Ыtudes Scientifiques Revue de Mїtallurgie – Juillet – Aout – 1983. – P. 349–353.
74. Duplex stainless steels: Microstructure, properties and applications // R. N. Gunn, editor. – Cambridge, England: Woodhead Publishing Ltd. – 1997. – 204 p.
75. Sedriks J. Corrosion of stainless steels, 2-nd edition / J. Sedriks // New York : John Wiley & Sons, – 1996. – 464 c.
76. Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of metals / Z. Szklarska-Smialowska // National Association of Corrosion Engineers, Houston, – 1986. – P. 147–170.
77. Sugimoto K. The role of molybdenum additions to austenitic stainless steels in the inhibition of pitting in acid chloride solutions / K. Sugimoto, Y. Sawada // Corrosion Science. – 1977. – № 44. – P. 425–445.
78. Ogawa H. Auger electron spectroscopic and electrochemical analysis of the effect of alloying elements on the passivation behaviour of stainless steels / H. Ogawa, H. Omata, I. Itoh, H. Okada // Corrosion. – 1978. – №34. – P. 52–60.
79. Newman R.C. The dissolution and passivation kinetics of stainless alloys containing molybdenum–I. Coulometric studies of Fe-Cr and Fe-Cr-Mo alloys / R. C. Newman // Corrosion Science. – 1985. – № 25. – P. 331–339.
80. О механизме повышения питтингостойкости нержавеющей сталей добавкой в них молибдена / Я. М. Колотыркин, Л. И. Фрейман, И. И. Реформатская, Е. А. Паньшин // Защита металлов. – 1994. – Т. 30, № 5. – С. 453–462.
81. Hazza M. I. The effect of molybdenium on the localized corrosion behaviour of some steel alloy / M. I. Hazza, M. E. EL-Dahchan // Desalination. – 1994. – Vol. 95, № 2. – P. 199–209.
82. Kaneko M. Effects of molybdenum on the pitting of ferritic and austenitic – stainless steels in bromide and chloride solutions / M. Kaneko, H.S. Isaacs // Corrosion Science. – 2002. – № 44. – P. 1825–1834.
83. Писчин Л. М. Влияние легирования молибденом на питтинг нержавеющей сталей в уксусных растворах, содержащих йоды / Л. М. Писчин, Н. И. Бальвас, А. И. Цикман // Защита металлов. – 1982. – №.12. – С. 910–913.

84. Narivs'kyi O.E. Pitting resistance of 06KhN28MDT alloy in chloride-containing media / O.E. Narivs'kyi, S. B. Belikov. – *Materials Science*, 2008. – 4, № 44. – P. 573–580.
85. Колотыркин Я. М. Коррозия и защита от коррозии (Итоги науки и техники) / Я. М. Колотыркин, Л. И. Фрейман – М. : ВИНТИ, 1978. – Т. 6. – 87 с.
86. Производство растворимости сульфида марганца в металле как параметр коррозионной стойкости хромоникелевой нержавеющей стали / Л. И. Фрейман, И. И. Реформатская, С. Д. Боголюбов, А. Е. Волков // *Защита металлов*. – 1980. – Т. 16, № 6. – С. 714–717.
87. The composition of the boundary region of MnS inclusions in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion / P. Schmuki, H. Hildebrand, A. Friedrich, S. Virtanen // *Corrosion Science*. – 2005. – № 47. – P. 1239–1250.
88. Webb E. G. Pit initiation at single sulfide inclusions in stainless steel I. Electrochemical microcell measurements / E. G. Webb, R. C. Alkire // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – № 149. – P. 272–279.
89. Webb E. G. Pit initiation at single sulfide inclusions in stainless steel II. Detection of local pH, sulfide and thiosulfate / E. G. Webb, R. C. Alkire // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – № 149. – P. 280–285.
90. Webb E. G. Pit initiation at single sulfide inclusions in stainless steel / E.G. Webb, R.C. Alkire // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – № 149. – P. 286–295.
91. Why stainless steel corrodes / M. P. Ryan, D. E. Williams, R. J. Chater, B. M. Hutton and D. S. Mc Phail // *Nature*. – 2002. – № 415. – P. 770–774.
92. Williams D. E. Explanation for initiation of pitting corrosion of stainless steels at sulfide inclusions / D. E. Williams, Y. Y. Zhu // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. – № 147. – P. 1763–1766.
93. Ke R. Initiation of corrosion pits at inclusions on 304 stainless steel / R. Ke, R. Alkire // *J. Electrochem. Soc.* – 1995. – № 142. – P. 4056–4062.
94. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions / A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy and etc. // *Corrosion Science*. – 2008. – № 50. – P. 1796–1806.
95. Williams D. E. Elucidation of a trigger mechanism for pitting corrosion of stainless steels using submicron resolution scanning electrochemical and photoelectrochemical microscopy / D. E. Williams, T. F. Mohiuddin, Y. Y. Zhu // *J. Electrochem. Soc.* – 1998. – № 145. – P. 2664–2672.
96. Park J. O. Effects of temperature and chloride concentration on pit initiation and early pit growth of stainless steel / J.O. Park, S. Matsch, H. Bohni // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – № 149. – P. 34–39.
97. Influence of the dissolution of MnS inclusions under free corrosion and potentiostatic conditions on the composition of passive films and the electrochemical behaviour of stainless steels / H. Krawiec, V. Vignal, O. Heintz, R. Oltra // *Electrochim. Acta*. – 2006. – № 51. – P. 3235–3243.
98. Pit initiation on stainless steels in 1M NaCl with and without mechanical stress / T. Suter, E. G. Webb, H. Bohni, R.C. Alkire // *J. Electrochem. Soc.* – 2001. – № 148. – P. 174–185.
99. О модификации включений сульфида марганца титаном для улучшения пассивационных характеристик хромистой нержавеющей стали / Л. И. Фрейман, А. Е. Волков, Т. П. Маркова, Е. А. Пикус // *Защита металлов*. – 1993. – Т. 29, № 1. – С. 64–71.
100. Маркова Т.П. Критическое произведение концентраций серы и марганца в низкоуглеродистой ферритной стали с 17 % Cr / Т.П. Маркова, Л.И. Фрейман, А.Е. Волков, Е.А. Пикус, Н.М. Пахомова // *Защита металлов*. – 1988. – Т. 24, № 5. – С. 832 – 835.
101. Фрейман Л. И. Влияние никеля и включений MnS в металле на питтинговую коррозию низкоуглеродистых нержавеющей сталей / Л. И. Фрейман, Нгуен Тхе Донг, А. Е. Волков, Ю. П. Коннов // *Защита металлов*. – 1986. – Т. 22, № 5. – С. 716–720.
102. Повышение коррозионной стойкости стали при модификации состава неметаллических включений / А. Е. Волков, В. А. Петровский, Л. И. Фрейман, С. Е. Волков // *Сталь*. – 1989. – № 9. – С. 42–45.
103. Фрейман Л. И. Взаимосвязь легирующих элементов и сульфидных включений на пассивируемость и питтинговость нержавеющей сталей / Л. И. Фрейман, И. И. Реформатская, Т. П. Маркова // *Защита металлов*. – 1991. – Т. 27, № 4. – С. 617–625.
104. Наривський О. Е. Оцінка тривкості сплаву 06ХН28МДТ до пітингової та щільної корозії в хлоридовмісних середовищах / О. Е. Наривський, С. Б. Беліков // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. – 2007. – № 2. – С. 45–52.
105. Наривський О. Е. Вплив гетерогенності сталі AISI 321 на її пітингування у хлоридовмісному середовищі / О. Е. Наривський // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – 2007. – № 2. – С. 100–106.
106. Наривський О. Е. Вплив неметалевих включень на електрохімічні показники сталі AISI 321 у хлоридовмісних середовищах / О.Е. Наривський // *Сб. докладов 8-го Междунар. Конгр. «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов», Харьков 2007 г. Т. 2 / Отв. ред. И.М. Неклюдов. – Харьков : Асоц. Термис. Украины, 2007. – С. 132–135.*
107. Narivs'kyi O.E. Corrosion fracture of platelike heat exchangers./ O.E. Narivs'kyi//*Materials Science*. – 2005. – 1. – № 41. – P. 122–128.
108. Narivs'kyi O. E. The influence of heterogeneity steel AISI 321 on its pitting resistance in chloride-containing media/ O. E. Narivs'kyi// *Materials Science*. – 2007. – 2, № 43. – P. 256–264.
109. Narivs'kyi O. E. Micromechanisms of corrosion structure of plates of heat exchangers/ O.E. Narivs'kyi // *Materials Science*. – 2007. – 1, № 4. – P. 124–132.
110. Колотыркин Я. М. Электрохимические аспекты коррозии металлов / Я. М. Колотыркин // *Защита металлов*. – 1975. – Т. 11, № 6. – С. 675–686.
111. О температурной зависимости потенциала питтингообразования для некоторых нержавеющей сталей / Я. М. Колотыркин, Л. И. Фрейман, С. А. Глазкова, Г. С. Раскин // *Защита металлов*. – 1974. – Т. 10, № 5. – С. 508–514.
112. Abd El Meguid E. A. Critical pitting temperature for type 254 SMO stainless steel in chloride solutions / E. A. Abd El Meguid, A. A. Abd El Latif // *Corrosion Science*. – 2007. – № 49. – P. 263–275.
113. Чигал В. Выяснение роли сульфидов в инициировании питтинговой коррозии сталей типа X18H9T / В. Чигал, И. Кашова, Ю. Кубелка // *Защита металлов*. – 1972. – Т. 8, № 1. – С. 19–24.
114. Wranglen G. / Pitting and sulphide inclusions in steel / G. Wranglen // *Corrosion*. – 1974. – Vol. 14, №4. – P. 331–349.

115. Реформатская И. И. Образование сульфидных включений в структуре сталей и их роль в процессах локальной коррозии / И. И. Реформатская, Л. И. Фрейман // Защита металлов. – 2001. – Т. 37, № 5. – С. 511–516.
116. Справочник химика. – М.; Л.: Химия, 1966. – Т. 2. – 1167 с.
117. Нарівський О. Е. Оцінка тривкості сплаву 06ХН28МДТ до пігінгової та щільної корозії в хлоридовмісних середовищах / О. Е. Нарівський, С. Б. Бєліков // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2007. – № 2. – С. 45–52.
118. Charles J. Some duplex applications. Test results and practical experience / J. Charles, M. Verneau, J.-P. Audouard, S. Demars // Stainless Steel World 99 Conf. on Corrosion-Resistant Alloys (16–18 Nov. 1999, Hauge, Netherlands), 1999. – P. 473–485.
119. Мелехов Р. К. Использование ферритно-аустенитных сталей для изготовления стальных изделий / Р. К. Мелехов, Г. М. Круцан, А. А. Табуренко и др. // Проблемы трибологии. – 2003. – № 3. – С. 3–10.
120. Pistorius P. C. Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate / P. C. Pistorius, G. T. Burstein // Corrosion Science. – 1992. – № 33. – P. 1885–1897.
121. Pistorius P. C. Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel / P. C. Pistorius, G. T. Burstein // Corrosion Science. – 1994. – № 36. – P. 525–538.
122. Nilsson J.-O. Super duplex stainless steels / J.-O. Nilsson // Mater. Science Technol. – 1992. – Vol. 8, № 8. – P. 685–700.
123. Effect of microstructure on corrosion behaviour of superduplex stainless steel at critical environment conditions / N. Bastos, S. M. Tavares, Francis Dalard, R. P. Nogueira // Scripta Mater. – 2007. – № 57. – P. 913–916.
124. Wang J. H. Effects of Cl⁻ concentration and temperature on pitting of AISI 304 stainless steel / J. H. Wang, C. C. Su, Z. Szklarska-Smialowska // Corrosion. – 1988. – № 44. – P. 732–737.
125. Manning P. E. The effect of temperature (25 °C–289 °C) on pit initiation in single phase and duplex 304L stainless steels in 100 ppm Cl solution / P. E. Manning, D. J. Duquette // Corrosion Science. – 1980. – № 20. – P. 597–609.
126. Szklarska-Smialowska Z. Mechanism of pit nucleation by electrical breakdown of the passive film / Z. Szklarska-Smialowska // Corrosion Science. – 2002. – № 44. – P. 1143–1149.
127. Li W. S. Uniformity of passive films formed on ferrite and martensite by different inorganic inhibitors / W.S. Li, J.L. Luo // Corrosion Science. – 2002. – № 44. – P. 1695–1712.
128. Ar-implantation on AISI 304 stainless steel against pit initiation processes / L. Martnez, B. Malki, G. Berthomay, B. Baroux, F. Pirez // Surf. Coat. Technol. – 2006. – Vol. 20, № 1. – P. 1671–1678.
129. Alonso C. Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements / C. Alonso, M. Castellote, C. Andrade // Electrochim. Acta. – 2002. – № 47. – P. 3469–3481.
130. Observation by atomic force microscope of corrosion product during pitting corrosion on SUS 304 stainless steel / Q. Zhang, R. Wang, M. Kato, K. Nakasa // Scripta Materialia. – 2005. – Vol. 52, № 3. – P. 227–230.
131. Preparation of high nitrogen containing stainless steels by mechanical alloying method and their localized corrosion behaviour / T. Fukutsuka, F. Anzai, M. Kaneda and etc. // J.Soc. Mat. Sci., Japan. – 2004. – № 53. – 1175 p.
132. Pistorius P. C. Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate / P. C. Pistorius, G. T. Burstein // Corrosion Science. – 1992. – № 33. – P. 1885–1897.
133. Metastable pitting of stainless steel / G.S. Frankel, L. Stockert, F. Hunkeler, H. Boehni // Corrosion. – 1987. – № 43. – P. 429–436.
134. Pistorius P. C. Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel / P. C. Pistorius, G. T. Burstein // Corrosion Science. – 1994. – № 36. – P. 525–538.
135. Hashimoto M. A Stochastic analysis of potential fluctuations during passive film breakdown and repair on iron / M. Hashimoto, S. Miyajima, T. Murata // Corrosion Science. – 1992. – № 33. – P. 885–904.
136. Hashimoto M. An experimental study of potential fluctuation during passive film breakdown and repair on iron / M. Hashimoto, S. Miyajima, T. Murata // Corrosion Science. – 1992. – № 33. – P. 905–915.
137. Hashimoto M. A spectrum analysis of potential fluctuation during passive film breakdown and repair on iron / M. Hashimoto, S. Miyajima, T. Murata // Corrosion Science. – 1992. – № 33. – P. 917–925.
138. Zuo Y. The effect of potential on metastable pitting of amorphous Ni alloy / Y. Zuo, S. Fu // Corrosion Science. – 1997. – Vol. 39, № 3. – P. 465–471.
139. Laycock N. J. Metastable pitting and the critical pitting temperature / N. J. Laycock, M. H. Moayed, R. C. Newman // J. Electrochem. Soc. – 1998. – № 148. – P. 2622–2628.
140. Narivskiy A. E. Influence of structure of alloy 06ХН28МДТ on its corrosion bahsvior in oxidative media/ A. E. Narivskiy // Materials: corrosion, protection. – 2011. – № 2. – P. 33–40.
141. Narivskiy A. E. Stability of alloy 06ХН28МДТ to intercrystallite corrosion depending on its chemical composition / A. E. Narivskiy // Materials: corrosion, protection. – 2010. – № 11. – P. 1–7.

Одержано 04.02.2019

Наривский О.Э., Бєликов С.Б. Современные представления о питтинговой коррозии коррозионностойких сталей и сплавов

Цель работы. Проанализировать, систематизировать и обобщить современные представления о питтинговой коррозии коррозионностойких сталей и сплавов в хлоридсодержащих средах.

Методы исследований. Анализ литературных данных согласно цели работы, сравнительный анализ, метод экспертных оценок.

Полученные результаты. Установлено, что метастабильные и стабильные питтинги в основном зарождаются и развиваются около включений, которые есть в составе сталей и сплавов. Их природа и размер непосредственно влияют на питтингостойкость этих конструкционных материалов. К тому же метастабильные питтинги существенно влияют на интенсивность роста стабильных в результате перераспределения анодных токов между ними. При этом, чем они больше и выше, их количество на поверхности

стали или сплава, то ниже анодные токи в стабильных питтингах и скорость их роста. Доказано, что в питтингах металл растворяется селективно. Вследствие этого около них протекает твердофазная диффузия основных компонентов сплава, что способствует обогащению поверхности метастабильных питтингов хромом, а стабильных – железом. Поэтому метастабильные питтинги репассивируются, а стабильные растут в результате образования дефектов структуры. Учитывая характерные особенности селективного растворения металлов в метастабильных и стабильных питтингах, их идентифицируют по коэффициенту селективного растворения Cr из питтингов. В частности, если он меньше единицы, то стали или сплав корродируют с образованием стабильных питтингов, а если больше, то – метастабильных. Обнаружено, что химический состав сталей и сплавов также определяет их питтингостойкость в хлоридсодержащих средах. При этом наибольшее влияние на их питтингостойкость оказывают Cr, Mo, N. Позитивное влияние Cr и Mo на питтингостойкость сталей и сплавов связывают со смешанными оксидными пленками, которые эти химические элементы образуют на их поверхности. Вместе с тем, имеются сведения, что фосфор способствует сегрегации атомов Mo и Cr к оксидной пленке и, следовательно, способствует росту питтингостойкости этих конструкционных материалов в хлоридсодержащих средах. В то же время Cr способствует увеличению растворимости азота в твердом растворе аустенита, что приводит к образованию в питтингах комплекса аммиака, который снижает pH коррозионной среды в них, что способствует их репассивации.

Научная новизна. Метастабильные питтинги зарождаются и развиваются до их репассивации, когда катодная реакция в их окружении на поверхности сталей или сплавов протекает при кислородной деполяризации, а стабильные – при кислородной и водородной на их поверхности в результате гидратации, растворенных компонентов сплава в продуктах коррозии.

Практическая ценность. Предприятия, которые производят теплообменное оборудование, работающее в хлоридсодержащих оборотных водах, могут выбирать оптимальные по питтингостойкости коррозионностойкие стали и сплавы и прогнозировать их коррозионное поведение.

Ключевые слова: питтинговая коррозия, селективное растворение металлов, твердофазная диффузия атомов, оборотные хлоридсодержащие воды, сплав, теплообменники.

Narivsky O., Belikov S. Modern ideas about pitting corrosion of corrosion-resistant steels and alloys

Purpose. To analyse, systematize and generalize modern representations about a pitting corrosion the alloying steels and alloys in the chloride-contacting environments.

Methods of researches. The analysis of literary data according to the work purpose, comparative analysis, method of expert evaluations.

Results. In particular, it has been shown that metastable and stable pitings, mainly, originate and develop in the vicinity of inclusions, which are composed of steels and alloys. Their nature and size directly affect the compressive strength of these structural materials. In addition, metastable pitings significantly pour on the intensity of growth of stable due to the redistribution of anode currents between them. At the same time, that they are larger and higher their number on the surface of the steel or alloy, then lower the anode currents in stable sweating and the speed of their growth. It is proved that in pitting metal dissolves selectively. As a result, in their vicinity solid phase diffusion of the main components of the alloy occurs, which leads to enrichment of the surface of metastable pitings with chromium, and stable iron. Because of this, metastable pitings are repatriated, and stable grow as a result of defect formation. Taking into account the characteristic features of selective dissolution of metals in metastable and stable pitings. It is proposed to identify them according to the coefficient of selective dissolution of Cr from pitings. In particular, if it is less than one, then the steel or alloy pits up with the formation of stable pitings, and, if greater, then metastable. It is shown that the chemical composition of steels and alloys also determines their pyrotechnic resistance in chloride-containing media. In this case, the most significant effect belongs Cr, Mo, N. The positive influence of Cr and Mo on the compressive strength of corrosion-resistant steels and alloys is associated with mixed oxide films, which these chemical elements form on their surface. However, there is evidence that phosphorus contributes to the segregation of Mo and Cr atoms into the oxide film, and thus contributes to the growth of the compressive strength of these structural materials in chloride-contacting environments. At the same time, Cr contributes to increasing the solubility of nitrogen in a solid solution of austenite, which leads to the formation of ammonia complex in pitings, which reduces the pH of the corrosive medium in the pitting, that is why they are repacivated.

Scientific novelty. Metastable pitings originate and develop before they are repaciated, when the cathodic reaction near the surface of steels or alloys occurs during oxygen depolarization, and stable – with oxygen and hydrogen on their surface as a result of hydration, dissolved alloy components in corrosion products.

Practical value. The enterprises which make the heat-exchanging equipment working in the chloride-contacting reverse waters can choose optimal alloyed steels and alloys for their pitting resistance and to predict their corrosive behavior.

Key words: pitting corrosion, selective metal dissolution, solid phase diffusion of atoms, reversible chloride-containing water, alloy, heat exchangers.