

III МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ В МЕТАЛУРГІЇ ТА МАШИНОБУДУВАННІ

УДК 620.193.620.197: 669.15

- Нарівський О. Е. д-р техн. наук, професор, ТОВ «Укрспецмаш» м. Бердянськ, Україна, Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, e-mail: amz309@ukr.net;
- Пуліна Т. В. д-р екон. наук, професор, зав. кафедри менеджменту Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, e-mail: pulinatv@ukr.net;
- Субботін С. О. д-р техн. наук, професор, зав. кафедри програмних засобів Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, e-mail: subbotin.csit@gmail.com

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СЕЛЕКТИВНОГО РОЗЧИНЕННЯ СТАЛІ AISI 304 В ОБОРОТНИХ ХЛОРИДОВМІСНИХ ВОДАХ ПРИ ЕКСПЛУАТАЦІЇ ТЕПЛООБМІННИКІВ

Мета роботи. Дослідження впливу хлоридовмісного середовища, хімічного складу і структурної гетерогенності сталі AISI304 на селективне розчинення металів ΔCr , ΔNi і ΔFe із стабільних пітінгів.

Методи дослідження. Рентгеноспектральний аналіз, оптична мікроскопія, енергодисперсійний мікроаналіз, аналіз розроблених лінійних регресійних математичних моделей другого порядку для корозійних втрат металів із пітінгів.

Отримані результати. На основі аналізу розроблених лінійних регресійних математичних моделей другого порядку для корозійних втрат металів із пітінгів встановлено, що ΔFe із пітінгів на поверхні сталі AISI 304 в модельних оборотних водах з $pH=4...8$ і концентрацією хлоридів 300 і 600 мг/л знижуються зі збільшенням у ній кількості оксидів (1, 98... 3,95 мкм), середнього діаметру зерна аустеніту та зростають, коли середня відстань між оксидами та об'єм б-фериту в сталі росте. Доведено, що ΔNi із пітінгів знижуються зі збільшенням у сталі кількості оксидів, об'єму б-фериту та зниженням середнього діаметру зерна аустеніту. Виявлено, що ΔCr сталі із пітінгів, в основному, залежать від концентрації хлоридів (1,98... 3,95 мкм) середнього діаметру зерна аустеніту і об'єму б-фериту. Висунуто гіпотезу, що це зумовлено інтенсивністю адсорбції хлоридів на недосконалому структурі сталі AISI 304 в околі цих оксидів не перетині з межами зерен аустеніту, де зароджуються і підрастають пітінги.

Наукова новизна. Вперше встановлено, що коефіцієнт селективного розчинення Cr із пітінгів на поверхні сталі AISI 304 (Z_{Cr}) в модельних оборотних водах знижується зі збільшенням у сталі об'єму б-фериту, середнього діаметру зерна аустеніту та зниженням кількості оксидів. Це може сприяти переходу метастабільних пітінгів у стабільні. При цьому цей процес автокаталітичний, отже не залежить від параметрів модельних оборотних вод.

Постановка завдань. Ґрунтуючись на встановлених особливостях селективного розчинення ΔCr , ΔNi та ΔFe із пітінгів на поверхні сталі AISI 304 дослідити вплив її пластичної деформації на пітінготривкість в хлоридовмісних модельних оборотних водах.

Практична цінність. Розроблені математичні моделі використовуються для оцінки пітінготривкості сталі AISI304 в модельних оборотних водах залежно від її параметрів та середовища, де працюють теплообмінники, що вироблені з цієї сталі.

Ключові слова: пітінг, хімічний склад, структура сталі AISI 304, селективне розчинення металів, швидкість підростання пітінгів.

Постановка проблеми

Корозійнотривку сталь AISI 304 використовують у виробництві теплообмінників, які часто працюють в оборотних водах, що містять хлориди [1, 2]. Вони можуть сприяти пітінговій корозії теплообмінників з перфорацією теплопередавальних елементів [3]. Разом з тим, теплообмінники виготовлені зі сплаву 06ХН28МДТ [4–6] та зі сталі AISI 321, стабілізованої титаном [7] також можуть інтенсивно пітінгувати за таких умов експлуатації.

Аналіз літературних даних

Пітінготривкість сталей AISI 304, AISI 321,

AISI 316, легованих за схемою 18–10, досліджено в багатьох працях [8–16]. При цьому, в основному, застосовували електрохімічні методи для визначення граничних умов появи пітінгів на поверхні сталей і сплавів та їх ідентифікації. Однак оборотні води низкомінералізовані з невисоким вмістом хлоридів, тому їх моделі не можна застосовувати для електрохімічних випробувань через низьку електропровідність [17]. За таких умов застосовують хімічні методи, де визначають критичні температури пітінгування сталей і сплавів (КТП) для заданої концентрації хлоридів та рН модельних хлоридовмісних розчинів [2, 18–20]. Раніше стабільні

пітінги ідентифікували за геометричними ознаками [21], але в працях [3, 7, 22–24], запропоновано критерій ідентифікації характеру пітінгування за коефіцієнтами селективного розчинення Cr і Ni із пітінгів. Вони залежать від параметрів хлоридовмісних середовищ та сталей і сплавів.

Тому метою праці є визначення впливу хлоридовмісного середовища, хімічного складу і структурної гетерогенності сталі AISI 304 на селективне розчинення металів ΔCr, ΔNi і ΔFe із стабільних пітінгів.

Матеріали та методика досліджень

Досліджували п'ять промислових плавків сталі AISI 304. Хімічний склад сталі та її структурну гетерогенність визначали раніше [2, 25]. Корозійні втрати ΔCr, ΔNi і ΔFe із пітінгів встановлювали в працях [1, 22, 26]. Для встановлення залежності між корозійними втратами сталі AISI304 із пітінгів та її хімічним складом і складовими структурами будували лінійні регресійні моделі другого порядку (1).

$$y(\Delta Cr, \Delta Ni \text{ і } \Delta Fe) = W_0 + \sum_{i=1}^N W_i X_i + \sum_{j=1}^N W_{(N+j)} X_j^2 \quad (1)$$

де y – корозійні втрати ΔCr, ΔNi і ΔFe сталі AISI 304 із пітінгів, мг за 240 годин випробувань у модельних оборотних водах з рН (x_1) = 4...8 і концентрацією хлоридів (x_2) 300 і 600 мг/л [1, 22, 26];

x_j – ваги лінійної регресійної моделі другого порядку, зокрема: X_3 – $V_{ок}$, об %; X_4 – кількість оксидів розміром до 1,98 мкм на 100 полях зору оптичного мікроскопу (х 320), в сталі, шт; X_5 – кількість оксидів розміром від 1,98 до 3,95 мкм, шт; X_6 – $L_{ок}$, мкм (середня відстань між оксидами в сталі); X_7 – d_3 , мкм (середній діаметр зерна аустеніту в сталі); X_9 – C, мас.% (вміст вуглецю в сталі); X_{10} – Mn; X_{11} – Si; X_{12} – Cr; X_{13} – Ni; X_{14} – N; X_{15} – Ti; X_{16} – S мас.; X_{17} – P [2]; χ_0 , м³/кг (питома магнітна сприйнятливості аустеніту) [27].

Для побудови лінійних регресійних моделей другого порядку (1) використовували факторний аналіз впливу окремих факторів $X = \{X_1, X_2 \dots X_{18}\}$ на результативні (вихідні – $Y = \{y_1, y_2 \dots y_7\}$) показники [28–30]. При цьому залежні змінні: $y_1 = \Delta Cr$, мг (10^{-5}) – втрати хрому із пітінгів (2), $y_2 = \Delta Fe$, мг (10^{-5}) втрати заліза із пітінгів (3), $y_3 = \Delta Ni$, мг (10^{-5}) – втрати нікелю із пітінгів (4), $y_4 = Z_{Cr} = \frac{\Delta Cr}{\Delta Fe}$ – коефіцієнт селек-

тивного розчинення Cr із пітінгів (5), $y_5 = (y_4 \geq 1) = \{1 | Z_{Cr} \geq 1\}$ (6) – якщо $Z_{Cr} < 1$, то сталь у розчині з такими параметрами (ознаками (x_1 (рН); x_2 (C_{Cl}, мг/л)) піддіється пітінговій корозії з утворенням стабільних пітінгів, в іншому випадку – сталь у розчині з такими параметрами (ознаками x_1, x_2) пітінгує з утворенням метастабільних пітінгів; $y_6 = Z_{Ni} = \frac{\Delta Ni}{\Delta Fe}$ (7);

$y_7 = (y_6 \geq 1) = \{1 | Z_{Ni} \geq 1\}$ (8), якщо $Z_{Ni} < 1$, то пітінги інтенсивно ростуть, в іншому випадку – пітінги збільшуються в розмірі не інтенсивно.

Лінійні регресійні моделі другого порядку (1) будували, застосовуючи дані праці [31].

Таким чином, регресійні моделі другого порядку $y = \{y_1, y_2 \dots y_7\}$ застосовували для визначення корозійних втрат ΔCr, ΔN та ΔFe із пітінгів, ідентифікації метастабільних і стабільних пітінгів та інтенсивності їх підростання. Разом з тим, $y_1 - y_3$ використовували для розрахунку швидкості підростання стабільних пітінгів на поверхні сталі AISI 304 в модельних оборотних водах з рН = 4...8 і концентрацією хлоридів від 300 до 600 мг/л, ґрунтуючись на встановлених підходах та аналітичних залежностях щодо визначення коефіцієнтів участі включень у сталях у їх пітінгуванні [32, 33].

Результати досліджень та їх обговорення

Для лінійної регресійної моделі y_1 (ΔCr) другого порядку (2), ґрунтуючись на даних [1, 2, 25–31], встановлено ваги лінійної регресійної моделі другого порядку (табл. 1).

Таблиця 1 – Ваги лінійної регресійної моделі y_1 (ΔCr) другого порядку (2)

$W_2 (x_1)$	-0,499081
$W_9 (x_8)$	-1454,943182
$W_{20} (x_2^2)$	0,036285
$W_{21} (x_2^2)$	-1,52682×10 ⁻⁶
$W_{23} (x_4^2)$	-3,26616×10 ⁻⁶
$W_{24} (x_5^2)$	0,002771
$W_{25} (x_6^2)$	-0,001904
$W_{26} (x_7^2)$	0,012033
$W_{32} (x_{13}^2)$	0,329880
Інші ваги	0

З аналізу даних (табл. 1) виходить, що ΔCr сталі із пітінгів знижуються зі збільшенням рН (x_1) модельних оборотних вод від 4 до 8, об'єму б-фериту в сталі (x_8) від 0,0113 до 0,0448 об% та середньої відстані між оксидами (x_6) від 150 до 173 мкм. Таким чином, рН (x_1) середовища в указаному інтервалі сприяє зниженню корозійних втрат ΔCr із пітінгів на 2×10⁻⁵ мг; середньої відстані між оксидами (x_6) та об'єму б-фериту в сталі (x_8) на 0, 000083×10⁻⁵ та 48, 73×10⁻⁵ мг відповідно. Слід відзначити, що значення ваги $W_{21} (x_2^2)$ та $W_{23} (x_4^2)$ показують, що ΔCr сталі AISI 304 із пітінгів також знижуються зі збільшенням концентрації хлоридів (x_2) у модельних оборотних водах та кількості у ній дрібних оксидів (до 1,98 мкм) (x_4). Однак можна зауважити, що ці параметри хлоридовмісного середовища (x_2) та сталі (x_4) суттєво не змінюють

ΔCr сталі AISI 304 із пітінгів. За результатами аналізу даних (табл. 1) також виявлено, що ΔCr сталі із пітінгів ростуть зі збільшенням концентрації хлоридів у модельних водах (x_1) від 300 до 600 мг/л на

9797×10⁻⁵ мг, кількості оксидів (x₅) (від 1,98 до 3,95 мкм) на 159,96×10⁻⁵мг, середнього діаметру зерна аустеніту (x₇) від 49 до 86 мкм на 88,648×10⁻⁵, вмісту Ni в сталі (x₁₃) від 8,09 до 9,34 мас. % на 7,187×10⁻⁵ мг. Узагальнюючи вищенаведені дані можна зазначити, що ΔCr сталі AISI 304 із пітінгів, в основному, залежать від концентрації хлоридів у модельних оборотних водах (x₂) та складових структури сталі (x₅ – кількості великих оксидів (1,98...3,95 мкм), x₇ – середнього діаметра зерна аустеніту та x₈ – об'єму б- фериту). До того ж вплив параметра (x₂) на ΔCr із пітінгів в 32,9 рази більше, ніж параметрів x₅, x₇, x₈ разом врахованих. Виходить, що інтенсивність ΔCr із пітінгів практично залежить від інтенсивності адсорбції хлорид іонів на недосконалоостях структури сталі AISI 304 в околі найбільших за розміром оксидів.

Для лінійної регресійної моделі y₂ (ΔFe) другого порядку (3), ґрунтуючись на даних [1, 2, 25–31] встановлено ваги лінійної регресійної моделі другого порядку (табл. 2).

З аналізу даних (табл. 2) можна відзначити, що y₂ (ΔFe) знижуються зі збільшенням рН (x₂) модельних оборотних вод, концентрації у них хлоридів (x₂), кількості оксидів у сталі розміром від 1,98 до 3,95 мкм (x₅), середнього діаметра зерна аустеніту (x₇) та вмісту у ній нікелю.

Таблиця 2 – Ваги лінійної регресійної моделі другого порядку

	y ₂ (ΔFe)	(3)
W ₂ (x ₁)	-4,76564	
W ₉ (x ₈)	1536,02330	
W ₂₀ (x ₁ ²)	0,038068	
W ₂₁ (x ₂ ²)	-2,37036×10 _{,-6}	
W ₂₃ (x ₄ ²)	8,33358×10 _{,-5}	
W ₂₄ (x ₅ ²)	-0,00280	
W ₂₅ (x ₆ ²)	0,00242	
W ₂₆ (x ₇ ²)	-0,01254	
W ₃₂ (x ₁₃ ²)	-0,44311	
Інші ваги	0	

При цьому, враховуючи параметри модельних оборотних вод (x₁, x₂) та сталі (x₅, x₇, x₁₃) [1, 2, 33], формулу (1) та ваги лінійної регресії (табл. 2), встановлено, що y₂ (ΔFe) сталі із пітінгів знижуються на 19,063×10⁻⁵ мг з ростом рН (x₁) середовища від 4 до 8, на 0,6367×10⁻⁵ мг зі збільшенням у ньому концентрації хлоридів (x₂) від 300 до 600 мг/л, на 155,36×10⁻⁵ мг зі збільшенням кількості оксидів у сталі вищевказаного розміру (x₅), на 62,67×10⁻⁵ мг зі збільшення середнього діаметра зерна аустеніту (x₇) від 49 до 86 мкм, на 9,65×10⁻⁵ мг зі збільшенням вмісту нікелю в сталі (x₁₃) від 8,09 до 9,34 мас. %.

Слід відзначити, що y₂ (ΔFe) сталі із пітінгів зростає зі збільшенням рН (x₁), об'єму б-фериту (x₈), кількості оксидів розміром до 1,98 мкм (x₄), середньої

відстані між оксидами (x₆) (табл. 2). Розрахунок впливу X = {x₁, x₄, x₆, x₈ на y₂} (ΔFe) показав, що y₂ (ΔFe) сталі AISI 304 із пітінгів зростає на 18,2726×10⁻⁵ мг зі збільшенням рН (x₁) модельних оборотних вод 4 до 8, на 7,5523×10⁻⁵ мг зі збільшенням кількості оксидів розміром (x₄) до 1,98 мкм від 300 до 425, на 17,9782×10⁻⁵ мг зі збільшенням середньої відстані між оксидами (x₆) від 150 до 173 мкм, на 152,37×10⁻⁵ мг зі збільшенням об'єму б-фериту (x₈) від 0,0138 до 0,113 об. %.

Узагальнюючи розраховані результати впливу параметрів X = {x₁, x₂, x₄, x₅, x₆, x₇, x₈, x₁₃} на y₂ (ΔFe) сталі AISI 304 із пітінгів можна зазначити, що вагомість чинників, які сприяють зниженню y₂ (Fe) зростає у такому ряду: x₂ (-0,64×10⁻⁵), x₁₃ (-9,65 x 10⁻⁵), x₁ (-19,06 ×10⁻⁵), x₇ (-62,64×10⁻⁵), x₅ (-155,36×10⁻⁵), а тих, які росту y₂ (ΔFe): x₄ (7,55×10⁻⁵), x₆ (17,98×10⁻⁵), x₁ (18,25×10⁻⁵), x₈ (152×10⁻⁵мг). З аналізу цих рядів виходить, що параметри модельних оборотних вод рН (x₁) та концентрація у них хлоридів (x₂) слабо впливають на y₂ (ΔFe) сталі із пітінгів. Водночас складові структури сталі AISI 304, в основному, визначають корозійні втрати ΔFe із пітінгів. Зокрема, вони знижуються зі збільшенням у ній оксидів розміром від 1,98 до 3,95 мкм, середнього діаметру зерна аустеніту та зростають, коли середня відстань між оксидами та об'єм б-фериту в сталі росте. Це зумовлено тим, що в околі великих оксидів на їх перетині з межами зерен аустеніту зароджуються та підрастають стабільні пітінги. При цьому, що більше великих за розмірами оксидів, в околі яких зароджуються і ростуть пітінги, то менше анодні струми у них внаслідок перерозподілу струмів між пітінгами та нижче інтенсивність розчинення ΔFe [7, 22, 23]. Разом з тим, що більше середня відстань між оксидами, то вони крупніші [7, 22, 23]. При цьому в околі крупніших включень більше недосконалоостей структури аустеніту, що пришвидшує селективне розчинення ΔFe [7, 22, 23].

Слід відзначити, що y₁ (ΔCr) із пітінгів сталі AISI 304 більше залежить від параметрів модельних оборотних вод (x₁, x₂), ніж складових її структури X = {x₃...x₈}, тоді як y₂ (ΔFe), в основному, визначається параметрами структурної гетерогенності X = {x₅, x₆, x₇, x₈} Очевидно, це зумовлено більш від'ємним значенням електрохімічного потенціалу Cr у стандартному ряду, ніж Fe [17].

Для лінійної регресійної моделі другого порядку y₃ (ΔNi) (4), застосовуючи дані Y = {y₁...y₅} [25, 26] та X = {x₁...x₁₈} [1, 2] встановлено ваги лінійної регресійної моделі другого порядку y₃ (ΔNi) (табл. 3).

З аналізу даних (табл. 3) виходить, що y₃ (ΔNi) знижуються зі збільшенням рН (x₁) модельних оборотних вод, об'єму б-фериту в сталі AISI 304 (x₈), кількості включень оксидів розміром від 1,98 до 3,95 мкм (x₅) та зменшенням концентрації хлоридів у модельній оборотній воді (x₂), кількості оксидів розміром до 1,98 (x₄), середньої відстані між оксидами (x₆), середнього діаметра зерна аустеніту (x₇) та вмісту Ni (x₁₃). Значущість впливу параметрів X = {x₁, x₂, x₄, x₅, x₆, x₇, x₁₃} на y₃ (ΔNi) оцінено застосовуючи лінійну регре-

сійну модель другого порядку (1), дані (табл. 3) та праць [22, 25, 26, 33]. Встановлено, що y_3 (ΔNi) знижується на $13,59 \times 10^{-5}$ мг зі збільшенням рН (x_1) модельних оборотних вод від 4 до 8, на $26,01 \times 10^{-5}$ мг зі збільшенням об'єму б-фериту в сталі від 0,0138 до 0,133 об.%, на 188513×10^{-5} мг з ростом кількості включень розміром від 1,98 до 3,95 мкм від 46 до 240 на 100 полях зору мікроскопу ($\times 320$). Разом з тим розраховано, що y_3 (ΔNi) зростає на $8,92 \times 10^{-5}$ мг з ростом рН (x_1) модельних оборотних вод від 4 до 8, на $0,35 \times 10^{-5}$ мг зі збільшенням концентрації хлоридів (x_2) у них від 300 до 600 мг/л, на $0,2 \times 10^{-5}$ мг з ростом кількості дрібних до 1,98 мкм оксидів (x_4) від 300 до 425, на $22,14 \times 10^{-5}$ мг зі збільшенням середньої відстані між оксидами (x) від 300 до 425, на $1392,4 \times 10^{-5}$ мг зі збільшенням середнього діаметра зерна аустеніту (x_7) від 49 до 86 мкм, на $47,43 \times 10^{-11}$ мг з ростом вмісту Ni в сталі (x_{13}) від 8,09 до 9,34 мас. %.

Таблиця 3 – Ваги лінійної регресійної моделі другого порядку для

$$y_3 (\Delta Ni) \quad (4)$$

$W_2 (x_1)$	-3,97762
$W_9 (x_8)$	-2367,05495
$W_{20} (x^2_1)$	0,278768
$W_{21} (x^2_2)$	$1,94385 \times 10^{-6}$
$W_{23} (x^2_4)$	$3,74289 \times 10^{-6}$
$W_{24} (x^2_5)$	-3,39762
$W_{25} (x^2_6)$	0,00298
$W_{26} (x^2_7)$	0,27877
$W_{32} (x^2_{13})$	$1,94385 \times 10^{-6}$
Інші ваги	0

З аналізу вищенаведеного за значущістю $X = \{x_1, x_5, x_8\}$, які сприяють зниженню y_3 (ΔNi) з їх ростом можна представити у такому ряду: x_1 ($-13,59 \times 10^{-5}$), x_8 ($-2601,8 \times 10^{-5}$), x_5 (-188513×10^{-5}), а ті, що сприяють їх зростанню $X = \{x_1, x_2, x_4, x_6, x_7, x_{13}\}$: x_{13} ($47,43 \times 10^{-11}$), x_4 ($0,20 \times 10^{-5}$), x_7 ($1392,46 \times 10^{-5}$ мг). З аналізу такої тенденції можна зазначити, що y_3 (ΔNi) знижуються зі збільшенням у сталі AISI 304 кількості великих за розміром оксидів (1,98 ... 3,95 мкм) в околі яких на перетені з межами зерен аустеніту зароджуються стабільні пітинги та об'єму б-фериту та зниженням середнього діаметру зерна аустеніту. Узагальнюючи вищенаведене, можна зазначити, що корозійні втрати ΔNi із пітингів визначаються практично структурною гетерогенністю сталі та не залежать від зміни її хімічного складу в межах стандарту та параметрів оборотних вод, які сприяють зародженню пітингів.

Для ідентифікації метастабільних та стабільних пітингів на поверхні сталі AISI 304 в модельних оборотних водах побудовано лінійну регресійну модель другого порядку (1), ваги лінійної регресії якої представлено в (табл. 5).

З аналізу даних (табл. 4) виходить, що коефіцієнт селективного розчинення Cr із пітингів знижується зі збільшення концентрації хлоридів (x_2), кількості оксидів розміром до 1,98 мкм (x_4), середньої відстані між оксидами (x_6), об'єму б-фериту в сталі AISI 304 (x_7) та зменшенням кількості оксидів розміром від 1,98 до 3,95 мкм (x_5) та вмісту Ni сталі. Разом з тим, слід відзначити, що множення $W_2 (x_1)$ та $W_{20} (x^2_1)$ моделі (1) відповідно становлять 7,107 та - 11,8736.

Отже, виходить, що коефіцієнт Z_{Cr} знижується з ростом рН (x_1) модельних оборотних вод від 4 до 8 лише на 4,77.

Таблиця 4 – Ваги лінійної регресійної моделі другого порядку

$$y_4 \left(\frac{\Delta Cr}{\Delta Fe} \right) = Z_{Cr} \quad (5)$$

$W_2 (x_1)$	7,276907
$W_9 (x_8)$	1020,086466
$W_{20} (x^2_1)$	-0,593681
$W_{21} (x^2_2)$	$-4,02701 \times 10^{-6}$
$W_{23} (x^2_4)$	$6,66467 \times 10^{-5}$
$W_{24} (x^2_5)$	0,001834
$W_{25} (x^2_6)$	-0,001790
$W_{26} (x^2_7)$	-0,008099
$W_{32} (x^2_{13})$	0,280
Інші ваги	0

Таким чином, рН (x_1) середовища практично не впливає на коефіцієнт Z_{Cr} . Разом з тим, за результатами розрахунків впливу $X = \{x_1, x_2, x_4, x_5, x_7, x_8, x_{13}\}$ на y_4 (Z_{Cr}) встановлено, що вони знижуються на 101, 19; 1,09; 6,04; 13,3; 40,45 зі збільшенням об'єму б-фериту в сталі (x_8), концентрації хлоридів у модельних оборотних водах (x_2), кількості оксидів до 1,98 мкм (x_4), середньої відстані між оксидами (x_6) та середнього діаметру зерна аустеніту (x_7) в указаних вище інтервалах. Водночас y_4 (Z_{Cr}) зростає на 101,76 та 6,08 зі збільшенням у сталі кількості оксидів від 1,98 до 3,95 мкм (x_5) та на 6,08 з ростом вмісту Ni в сталі у згаданих вище інтервалах.

Узагальнюючи вищенаведене, можна зазначити, що, в основному, коефіцієнт Z_{Cr} знижується зі збільшенням у сталі вмісту б-фериту (x_8), середнього діаметру зерна аустеніту (x_7) та зниженням кількості оксидів розміром від 1,98 до 3,95 мкм в околі яких на перетені з межами зерен аустеніту зароджуються пітинги. Таким чином, підтверджуються результати попередніх досліджень та гіпотеза про вплив об'єму б-фериту в сталі на селективне розчинення металів із пітингів. При цьому слід відзначити, що питома магнітна сприйатливість аустеніту (χ_{18}) не впливає на селективне розчинення металів у пітингах.

Для ідентифікації метастабільних та стабільних

пітінгів на поверхні сталі AISI 304 в модельних оборотних водах із застосуванням комп'ютерної обробки $y_5 = (y_4 \geq 1) | Z_{Cr} \geq 1$ залежно від змінних $X = \{x_1, x_2, \dots, x_{18}\}$ побудовано лінійну регресійну модель другого порядку, застосовуючи формулу (6) та дані праць [1, 2, 25–31]. Розраховані ваги регресійної моделі другого порядку наведено в (табл. 5).

Таблиця 5 – Ваги регресійної моделі другого порядку

$$y_5 = (y_4 \geq 1) = 1 | Z_{Cr} \geq 1 \quad (6)$$

$W_2 (x_1)$	1,966477
$W_9 (x_8)$	293,560606
$W_{20} (x^2_1)$	-0,159659
$W_{21} (x^2_2)$	-1,18519×10 ⁻⁶
$W_{23} (x^2_4)$	-93,15195×10 ⁻⁶
$W_{24} (x^2_5)$	-0,000581
$W_{25} (x^2_6)$	0,000269
$W_{26} (x^2_7)$	-0,002465
$W_{32} (x^2_{13})$	-0,063424
Інші ваги	0

Запропонована регресійна модель другого порядку (1) (табл. 5) дає можливість дуже швидко розрахувати Z_{Cr} та оцінити характер пітінгів на поверхні сталі AISI 304 залежно від параметрів оборотних вод та сталі.

З метою визначення коефіцієнту селективного розчинення Ni із пітінгів Z_{Ni} побудовано регресійну модель другого порядку, застосовуючи формулу (7) та встановлені ваги цієї моделі (табл. 6).

Таблиця 6 – Ваги регресійної моделі другого порядку

$$y_6 = \frac{y_3}{y_2} = Z_{Ni} = \frac{\Delta Ni}{\Delta Fe} \quad (7)$$

$W_2 (x_1)$	16,792025
$W_9 (x_8)$	-14718,238697
$W_{20} (x^2_1)$	-1,374383
$W_{21} (x^2_2)$	-1,62513×10 ⁻⁵
$W_{23} (x^2_4)$	-0,000246
$W_{24} (x^2_5)$	0,027576
$W_{25} (x^2_6)$	-0,020603
$W_{26} (x^2_7)$	0,120672
$W_{32} (x^2_{13})$	3,481913
Інші ваги	0

З аналізу даних (табл. 6) виходить, що $y_6 (Z_{Ni})$ знижується на 1471,82, 4,39, 22,29, 156,06 зі збільшенням параметрів $X = \{x_3, x_2, x_4, x_6\}$, вказаних вище інтервалах. Водночас $y_6 (Z_{Ni})$ зростає на 1530,02, 602,76, 8983 зі збільшенням параметрів $X = \{x_5, x_7,$

$x_{13}\}$, вказаних вище інтервалах. Узагальнюючи вищевказане, можна зазначити, що коефіцієнт Z_{Ni} , в основному, залежить від змінних $x_8, x_5, x_6, x_7, x_{13}$. До того ж їх вплив на коефіцієнти Z_{Ni} зростає у такому ряду: $x_{13}, x_6, x_7, x_8, x_5$. Разом з тим, вплив x^3 останніх найсуттєвіший, отже об'єм б-фериту, середній діаметр зерна аустеніту та кількість великих оксидів найбільше визначають значення коефіцієнта Z_{Ni} .

Для оцінки інтенсивності підростання пітінгів на поверхні сталі AISI 304 в модельних оборотних водах побудовано математичну модель (8).

Ваги лінійної регресійної моделі (8) представлені в (табл. 7).

Таблиця 7 – Ваги лінійної регресійної моделі (8)

$W_2 (x_1)$	1,525000
$W_9 (x_8)$	-416,666667
$W_{20} (x^2_1)$	-0,125000
$W_{21} (x^2_2)$	-5,92596×10 ⁻⁷
$W_{23} (x^2_4)$	-1,85183×10 ⁻⁵
$W_{24} (x^2_5)$	0,000765
$W_{25} (x^2_6)$	-0,000659
$W_{26} (x^2_7)$	0,003418
$W_{32} (x^2_{13})$	0,116313
Інші ваги	0

Узагальнюючи вищевказане можна зазначити, що застосовуючи комп'ютерну техніку та математичну модель (8) можна швидко оцінити інтенсивність підростання пітінгів на поверхні сталі AISI 304. Водночас аналіз моделі (7) показав, що коефіцієнт Z_{Ni} сталі AISI 304 знижується зі збільшенням у ній об'єму б-фериту (x_8) та зниженням середнього діаметру зерна аустеніту (x_7) та кількості оксидів (1,98...3,95 мкм) (x_5), а вплив $X = \{x_1, x_2, x_4, x_6, x_{13}\}$ на Z_{Ni} не суттєвий. Разом з тим, параметри сталі x_5, x_7, x_8 також найбільше впливають на коефіцієнт Z_{Ni} , але він зростає зі збільшенням параметрів x_8, x та зменшенням x_5 .

Висновки

За результатами досліджень побудовано лінійні регресійні моделі другого порядку, які встановлюють взаємозв'язок між корозійними втратами $y_1 (\Delta Cr)$, $y_2 (\Delta Fe)$, $y_3 (\Delta Ni)$ із пітінгів, коефіцієнтами селективного їх розчинення із пітінгів ($y_4 = Z_{Cr}$; $y_6 = Z_{Ni}$), $y_5 = (y_4 \geq 1) = \{1 | Z_{Ni} \geq 1\}$ та параметрами сталі AISI 304 $X = \{x_3, \dots, x_{18}\}$ і модельних оборотних вод $X = \{x_1, \dots, x_2\}$. Аналіз побудованих моделей показав, що ΔCr із пітінгів, в основному, залежать від концентрації хлоридів у модельних оборотних водах та кількості оксидів розміром від 1,98 до 3,95 мкм, середнього діаметру зерна аустеніту; об'єму б-фериту. Висунуто гіпотезу, що це зумовлено інтенсивністю адсорбції хлор-іонів на недосконалої структури сталі AISI 304 в околі цих оксидів на перетені з межами зерен аустеніту, де зароджуються і підростають пітінги. Встановлено, що

ΔFe із пітінгів знижуються зі збільшенням у сталі кількості оксидів (1,98...3,95 мкм), середнього діаметру зерна аустеніту та зростають коли середня відстань між оксидами та об'єм б-фериту в сталі росте. Доведено, що ΔNi із пітінгів знижуються зі збільшенням у сталі кількості оксидів (1,98... 3,95 мкм), об'єму б-фериту та зниженням середнього діаметру зерна аустеніту. Встановлено, що коефіцієнт Z_{Cr} знижується зі збільшенням у сталі об'єму б-фериту, середнього діаметру зерна аустеніту та зниження кількості оксидів (1,98... 3,95 мкм). Це може сприяти переходу метастабільних пітінгів у стабільні. Водночас розраховано, що коефіцієнт ΔNi знижується зі збільшенням кількості оксидів (1,98...3,95), середнього діаметру зерна аустеніту та об'єму б-ферита в сталі. Разом з тим, встановлено, що рН середовища, хімічний склад сталі у межах стандарту, дрібні оксиди, їх об'єм та питома магнітна проникливість не впливають на селективне розчинення ΔCr , ΔFe та ΔNi із пітінгів на сталі AISI 304. Застосовуючи побудовані моделі можна оцінювати характер пітінгування сталі AISI 304, із розрахувати ΔCr , ΔFe , ΔNi із пітінгів та швидкість їх підросання, що важливо при експлуатації теплообмінників.

Список літератури

1. Наривский А. Э. Коррозионные процессы и скорость роста питтингов сталей AISI304 и 08X18H10T в модельных оборотных водах / Наривский А. Э., Солидор Н. А. // Вісник Приазовського державного технічного університету, серія технічні науки. – 2011. – 23, № 2. – С. 87–97.
2. Narivskiy A. E. Determination of pitting resistance steel AISI 304 became in chloride-containing environments which are in work of type heat exchangers / Narivskiy A. E. // Physicochemical mechanics of materials. – 2006. – special issue, №5. – P. 316–320.
3. Беліков С. Б. Пітінгова корозія теплообмінників та її прогнозування : монографія / Беліков С. Б., Нарівський О. Е., Хома М. С. – Запоріжжя : НУ «Запорізька політехніка»; 2019. – 216 с.
4. Нарівський О. Е. Кінетика корозійних процесів та швидкість пітінгування сплаву 06ХН28МДТ у слабкокислих хлоридовмісних середовищах / Нарівський О. Е. // Наукові нотатки. – 2016. – Вип. 31 – С. 214–220.
5. Нарівський О. Е. Закономірності корозійного розчинення та швидкість пітінгування сплаву 06ХН28МДТ в нейтральних хлоридовмісних розчинах / Нарівський О. Е. // Наукові нотатки. – 2016. – Вип. 32. – С. 255–261.
6. Беліков С. Б. Оцінка стійкості сплаву 06ХН28МДТ до пітінгової та щільної корозії в хлоридовмісних розчинах / Беліков С. Б., Нарівський О. Е. // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2007. – № 2. – С. 45–52.
7. Наривский А. Э. Характерные особенности селективного растворения питтингов на поверхности стали AISI 321 в модельных оборотных водах / Наривский А. Э., Беліков С. Б. // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2015. – № 1. – С. 24–31.
8. Clayton G. R. A bipolar model of the passivity of stainless steel: The role of Mo addition / Clayton G. R., Lu Y. G. // Journal of the electrochemical Society. – 1986. – № 133. – P. 2465–2473.
9. Лосев В. В. Анодное растворение сплавов в активном состоянии Итоги науки и техники. Электрохимия / Лосев В. В., Пчельников А. П. – М. : ВИНТИ. – 1979, Т. 15. – С. 62–131.
10. Moffat T. P. Electrochemical and scanning tunneling microscope study of dealloing of Cu-Au / Moffat T. P., Fan F.-R. F., Bord A. J. // Electrochemical Society. – 1991. – № 11. – P. 3224–3235.
11. Fritz J. D. Selective anodic dissolution of Cu-Au alloys: TEM and current tranсien study / Fritz J. D., Pickering H. W. // Electrochemical Society. – 1991. – № 11. – P. 3209–3219.
12. Masayuki S. Engineering of AISI 304 stainless steel / Masayuki S. // Journal of the Japan Institute of Metals. – 2003. – № 67. – P. 67–73.
13. Baba H. Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steel / Baba H., Kodama T., Katada Y. // Corrosion Science. – 2002. – № 44. – P. 2393–2407.
14. Ha H. Y. Effects of Cr₂N on the pitting corrosion of high nitrogen Stainless steel / Ha H. Y., Kwon H. // Electrochimica Acta – 2007. – № 52. – P. 2175–2180.
15. Jargelius-Petterson R.F.A. Electrochemic investigation of the influence of nitrogen alloying on pitting corrosion of austenitic stainless steels / Jargelius-Petterson R.F.A. // Corrosion Science. – 1999. – № 41. – P. 1639–1664.
16. Ramya S., Anita T., Shairh H., Day P. K. Laser raman microscopic studies of passive films formed on type 316 N stainless steels during pitting in chorid solution / Corrosion Science. – 2010. – № 52. – P. 2114–2121.
17. Розенфельд И. Л. Коррозия и защита сталей. – М. : Металлургия, 1970. – 448 с.
18. Brigham R.J., Tozer E.W. Temperature as pitting criterion / Corrosion – 1973. – № 29. – P. 33–36.
19. Герасимов В. В. Прогнозирование коррозии метал лов / Герасимов В. В. – М. : Металлургия, 1989. – 151 с.
20. Изучение склонности нержавеющей сталей к питтинговой коррозии в системах горячего водоснабжения / Сахненко Н. Д., Капустенко П. А., Вель М. В., Желавский С. Г. // Журнал прикладной химии. – 1998. – № 1. – С. 80–83.
21. Определение критического размера питтинга на нержавеющей стали / Фрейман Л. И., Басман А. Р., Пикус Е. А., Гуджабидже Л. Е. // Защита металлов. – 1988. – 24, № 4. – С. 614–617.
22. Закономірності і механізми локальної корозії корозійнотривких сталей і сплаву аустенітного класу для ємнісної та теплообмінної апаратури : автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук: спеціальність 05.17.14 Хімічний опір матеріалів та захист від корозії / О. Е. Нарівський, Львів, 2015. – 42 с.

23. Наривский А. Э. Влияние легирующих элементов и структурной гетерогенности стали AISI 321 на селективное растворение металлов из питтингов / Наривский А. Э., Яр-Мухамедова Г. Ш. // Вестник КазНУ. Серия физическая. – 2016. – 56. – № 1. – С. 86–97.

24. Нарівський О.Е. Вплив хімічних елементів сталі AISI 321 на корозійне розчинення Cr, Ni, Fe у хлоридовмісних розчинах / Вестник НЛТУ. – 2014. – 24, № 2. – С. 164–172.

25. Mishenko V.G., Sneizhnoy G.V., Narivs'kyu O.E. Magnetometric investigation of corrosion behavior of AISI 304 steel in chloride-containing environment / Metallofizika i noveishie tekhnologii 2011. – 33, № 6. – P. 769–774.

26. Нарівський О. Е. Закономірності та механізми корозійного розчинення сталі AISI 304 під осадам у модельних оборотних водах / Нарівський О. Е. // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2013. – № 1 – С. 27–31.

27. Снежной Г. В. Влияние суммарного содержания углерода и азота на коррозионное поведение сталей AISI 304 и AISI 321 / Снежной Г. В. // Авиационно-космическая техника и технология. – 2016. – № 8. – С. 95–99.

28. Spiegelhalter D. The Art of Statistics: How to

learn from Data / Spiegelhalter D. – New York : Basic Books, 2019. – 448 p.

29. Bruce P. Practical Statistics for Data Scientists: 50 Essential Concepts / Bruce P., Bruce A. : 1 st Edition – California. O'Reilly Media, 2017. – 318 p.

30. Finch W. H. Exploratory Factor Analysis : 1st Edition / W. Holmes Finch – California : SAGE Publication, 2019. – 144 p.

31. Montgomery D. C. New Jersey : Jonh Wiley & Sons Montgomery D. C., Peck E. A., Vining, G. G. – 2012. – 672 p.

32. Narivs'kyi O. E. Influence of heterogeneity of AISI 321 steel on its pitting in chloride – containing media / Narivs'kyi O. E. // Materials Science. – 2007. – 43, № 2 – P. 256–264.

33. Корозійно-електрохімічна поведінка конструкційних матеріалів для пластинчастих теплообмінників у модельних оборотних водах : дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук : спеціальність 05.17.14 Хімічний опір матеріалів та захист від корозії / О. Е. Нарівський, Львів, 2009. – 209 с.

Одержано 12.10.2021

Наривский А. Э., Пулина Т. В., Субботин С. А. Математическое моделирование селективного растворения стали AISI 304 в оборотных хлоридсодержащих водах при эксплуатации теплообменников

Цель работы. Исследование влияния хлоридсодержащей среды, химического состава и структурной гетерогенности стали AISI 304 на селективное растворение металлов ΔCr , ΔNi та ΔFe из стабильных питтингов.

Методы исследования. Рентгеноструктурный анализ, оптическая микроскопия, энергодисперсионный микроанализ, анализ разработанных линейных регрессионных математических моделей второго порядка для коррозионных потерь металлов из питтингов.

Полученные результаты. На основании анализа разработанных линейных регрессионных математических моделей второго порядка для коррозионных потерь металлов из питтингов установлено, что ΔFe из питтингов на поверхности стали AISI 304 в модельных оборотных водах с $pH = 4 \dots 8$ и концентрацией хлоридов 300 и 600 мг/л понижаются при увеличении в ней количества оксидов (1,98 ... 3,95 мкм), среднего диаметра зерна аустенита и возрастают, когда среднее расстояние между оксидами и объем б-феррита в стали растет. Доказано, что ΔNi из питтингов понижаются при увеличении в стали количества оксидов (1,98...3,95 мкм), объема б-феррита и снижении среднего диаметра зерна аустенита.

Определено, что ΔCr стали из питтингов, в основном, зависят от концентрации хлоридов в модельных оборотных водах, количества оксидов (1,98 ... 3,95 мкм), среднего диаметра зерна аустенита и объема б-феррита. Предложена гипотеза, что это обусловлено интенсивностью адсорбции хлор-ионов на несовершенствах структуры стали AISI304 около этих оксидов на пересечении с границами зерен аустенита, где зарождаются и растут питтинги.

Научная новизна. Впервые установлено, что коэффициент селективного растворения Cr из питтингов на поверхности стали AISI304 (Z_{Cr}) в модельных оборотных водах понижается при увеличении в стали объема б-феррита, среднего диаметра зерна аустенита и снижении количества оксидов. Это может способствовать переходу метастабильных питтингов в стабильные. При этом этот процесс автокаталитический поэтому он не зависит от параметров модельных оборотных вод.

Постановка заданий. Основываясь на установленных особенностях селективного растворения ΔCr , ΔNi та ΔFe из питтингов на поверхности стали AISI304 исследовать влияние ее пластической деформации на питтингостойкости в хлоридсодержащих модельных оборотных водах.

Практическая ценность. Разработанные математические модели применяются для оценки питтингостойкости стали AISI304 в модельных оборотных водах в зависимости от ее параметров и среды, где работают теплообменники, изготовленные из этой стали.

Ключевые слова: питтинг, химический состав, структура стали AISI304, селективное растворение металлов, скорость подрастания питтингов.

Narivskii A., Pulina T., Subbotin S. Mathematical modeling of selective dissolution of AISI 304 steel in circulating chloride-containing waters during operation of heat exchangers

Purpose. Investigation of the effect of chloride-containing medium, chemical composition and structural heterogeneity of AISI304 steel on selective dissolution of metals ΔCr , ΔNi and ΔFe from stable pits.

Research methods. X-ray structural analysis, optical microscopy, energy dispersive microanalysis, analysis of the developed linear regression mathematical models of the second order for corrosion losses of metals from pits.

Results. Based on the analysis of the developed linear regression mathematical models of the second order for corrosion losses of metals from pits, it was found that ΔFe from pits on the surface of AISI 304 steel in model circulating water with $pH = 4...8$ and chloride concentration of 300 and 600 mg / l decrease with an increase in it. the amount of oxides (1.98...3.95 microns), the average diameter of the austenite grain and increase when the average distance between the oxides and the volume of b-ferite in steel increases. It is proved that ΔNi from pits decreases with an increase in the amount of oxides in steel (1.98...3.95 μm), the volume of b-ferite and a decrease in the average diameter of austenite grain.

It was determined that ΔCr of steel from pits mainly depends on the concentration of chlorides in the model circulating water, the amount of oxides (1.98 ... 3.95 μm), the average diameter of the austenite grain and the volume of b-ferite. It is hypothesized that this is due to the intensity of adsorption of chlorine ions on imperfections in the structure of AISI304 steel near these oxides at the intersection with the grain boundaries of austenite, where pits nucleate and grow.

Scientific novelty. It was established for the first time that the coefficient of selective dissolution of Cr from pits on the surface of AISI 304 (Z_{Cr}) steel in the circulating waters of the river decreases with an increase in the volume of b-ferite in the steel, the average diameter of austenite grain and a decrease in the amount of oxides. This can facilitate the transition of metastable pits to stable ones. Moreover, this process is autocatalytic; therefore, it does not depend on the parameters of the model circulating water.

Statement of tasks. Based on the established features of selective dissolution of ΔCr , ΔNi and ΔFe from pits on the surface of AISI304 steel, to study the effect of its plastic deformation on pitting resistance in chloride-containing model circulating waters.

Practical value. The developed mathematical models are used to assess the pitting resistance of AISI304 steel in model circulating waters, depending on its parameters and the environment where heat exchangers made of this steel operate.

Key words: pitting, chemical composition, structure of AISI 304 steel, selective dissolution of metals, growth pitting rate.