МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ В МЕТАЛУРГІЇ ТА МАШИНОБУДУВАННІ

MODELING OF PROCESSES IN METALLURGY AND MECHANICAL ENGINEERING

УДК 621.316.13

Джус А. В.	асистент кафедри фізичного матеріалознавства Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, <i>e-mail: dzhus_anna@zp.edu.ua</i> , ORCID: 0000-0002-6474-0732
Нарівський О. Е.	д-р техн. наук, технічний директор ТОВ «Укрспецмаш», м. Бердянськ, Україна, <i>e-mail: amz309@ukr.net</i> , ORCID: 0000-0003-2934-183X
Сніжной Г. В.	д-р техн. наук, професор, професор кафедри інформаційної безпеки та нано- електроніки Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, <i>e-mail: snow@zp.edu.ua</i> , ORCID: 0000-0003-1452-0544
Бєліков С. Б.	д-р техн. наук, професор Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, <i>e-mail: belikov@zp.edu.ua</i> , ORCID: 0000-0002-9510-8190
Субботін С. О.	д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри програмних засобів Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, <i>e-mail: subbotin.csit@gmail.com</i> , ORCID: 0000-0001-5814-8268
Пуліна Т. В.	д-р економ. наук, професор, завідувачка кафедри менеджменту Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, <i>e-mail: pulinatv@ukr.net</i> , ORCID: 0000-0002-2672-8281

ЗАКОНОМІРНОСТІ І МЕХАНІЗМИ ПІТІНГУВАННЯ СПЛАВУ 06ХН28МДТ (АНАЛОГ СТАЛЬ AISI 904L) В МОДЕЛЬНИХ ОБОРОТНИХ ВОДАХ ПІДПРИЄМСТВ

Мета роботи. Полягає у встановленні закономірностей і механізмів пітінгування сплаву 06ХН28МДТ в модельних оборотних водах з pH 4–8 і концентрацією хлоридів від 350 до 600 мг/л, які найчастіше використовують на промислових підприємствах.

Методи дослідження. Розроблена математична модель, яка трунтується на деревах регресій та встановлює взаємозв'язок між критичними температурами пітінгування (КТП) сплаву 06ХН28МДТ та його хімічним складом, складовими структури і параметрами модельних оборотних вод (pH, концентрація хлоридів). Металографічний аналіз, енергодисперсійний аналіз, регресійний аналіз.

Отримані результати. За результатами аналізу розробленої математичної моделі, хімічного складу, структурної гетерогенності сплаву та відомих літературних даних встановлено, що в модельних оборотних водах з pH від 4,5 до 7,5 КТП сплаву 06ХН28МДТ має стале значення близько 48,3 °C, яке не залежить від його хімічного складу, складових структури і концентрації хлоридів в модельних оборотних водах. В модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів від 350 до 600 мг/л КТП сплаву підвищується, в середньому, до 59 °C, зі збільшенням їх pH від 7,5 до 8, але вона зменшується до 39 °C, з його зниженням від 5 до 4. Виявлено, що pH середовища суттєвіше впливає на КТП сплаву, ніж концентрація в ньому хлоридів.

Наукова новизна. На підставі встановлених закономірностей між критичними температурами пітінгування сплаву 06XH28MДТ та його хімічним складом, складовими структури і параметрами оборотних вод встановлено механізми його пітінгування, зокрема в слабокислих середовищах з pH 4, 5 його КТП мінімальна, що зумовлено зменшенням перенапруги іонізації водню на карбідній фазі (Cr, Mo, Ti, Si, Mn, C) в околі нітридів титану, де зароджуються пітінги, а в близьких до нейтральних модельних оборотних водах КТП сплаву більше в широкому інтервалі pH, що пов'язано з утворенням оксидної плівки з моношару атомів Cr на його поверхні внаслідок її твердофазної дифузії під впливом Mn, але в слаболужних модельних оборотних водах КТП сплаву найвища, що зумовлено зниженням активності іонів хлору та їх адсорбції на недосконалостях структури сплаву. **Практична цінність.** Розроблена математична модель запропонована для використання при виборі найбільш стійкого к пітінгу у промислових оборотних водах сплаву 06ХН28МДТ та передбачення утворення пітінгів при роботі теплообмінників.

Ключові слова: сплвав 06ХН28МДТ, корозія, пітінгостійкість, оборотні води, обладнання теплообміну, структурна гетерогенність, критична температура пітінгування.

Вступ

Сплав 06ХН28МДТ та його аналоги сталі AISI 904L (США), ZINCDH31-27-03 (Франція), SCS23 (Японія) широко використовують у виробництві пластинчастих і кожухотрубчастих теплообмінників, які застосовують для виробництва сірчаної, фосфорної, плавикової та інших кислот [1, 2]. Для охолодження технологічних продуктів із цих кислот задіяють воду оборотних систем підприємств, яка містить іони хлору та інші активатори пітінгової, щілинної та виразкової корозії [3-5]. Вони часто можуть бути причиною перфорації теплообмінних елементів, якщо температура води в їх порожнинах перевищує критичне значення для визначеної концентрації хлоридів та pH [4, 6]. Через це оцінка і прогнозування пітінготривкості теплообмінників при їх експлуатації є актуальним завданням, яке вирішували в працях [7-10], встановлюючи КТП сплаву і [10, 11] - граничні потенціали. Для розв'язання таких задач встановлюють закономірності і механізми пітінгування сталей і сплавів [7-9, 12], які ґрунтуються на встановлених особливостях селективного розчинення основних хімічних елементів із пітінгів [13, 14]. Тому в цій статті досліджували закономірності і механізми пітінгування сплаву 06ХН28МДТ в модельних оборотних водах, застосовуючи розроблену математичну модель, яка ґрунтується на деревах регресій.

Мета роботи

Для встановлення закономірностей і механізмів пітінгування сплаву 06ХН28МДТ в модельних оборотних водах з pH 4-8 і концентрацією хлоридів від 350 до 600 мг/л були побудовані математичні моделі, які грунтуються на лінійних квадратичних регресіях і на двошаровій нейронній мережі прямого поширення сигналу для скороченого набору вхідних ознак.

Матеріал і методика досліджень

Досліджували п'ять промислових плавок сплаву 06ХН28МДТ (аналог сталь AISI 904L). Їх хімічний склад (табл. 1), структурну гетерогенність, критичні температури пітінгування (КТП) в модельних оборотних водах з pH 4–8 і концентрацією хлоридів 350, 400, 500, 550 і 600 мг/л визначали раніше [12]. За основу побудови математичної моделі (табл. 2) використовували дерева регресій, які є найпопулярнішим методом вирішення багатьох практичних завдань [15], оскільки вони автоматично відбирають інформативні ознаки (найважливіші хі моделі). В розробленій математичній моделі (табл. 2) Y – значення вихідної ознаки (КТП) [9, 16], а x_i – змінні незалежні, зокрема: x_1 – pH модельної оборотної води (4...8); x_2 – вміст хлоридів у ній (350, 400, 500, 550, 600 мг/л); x_3 – вміст вуглецю (С) мас. %; x_4 – вміст марганцю (Мп) мас. %; x_5 – вміст кремнію (Si) мас. %; x_6 – вміст хрому (Сr) мас. %; x_7 – вміст нікелю (Ni) мас. %; x_8 – вміст титану (Ti) мас. %; x_9 – вміст сірки (S) мас. %; x_{10} – вміст фосфору (P) мас. %; x_{11} – вміст молібдену (Мо) мас. %; x_{12} – вміст міді (Сu) мас. %; x_{13} – об'єм нітридів (V_H), (0,0931...0,1918 Vol %); x_{14} – об'єм сульфідів та оксисульфідів (V_{okc}), (0,0031...0,0091 Vol %); x_{15} – d₃, мкм, середній діаметр зерна аустеніту (11...31 мкм).

Якість моделі (табл.2) оцінювали, використовуючи суму квадратів миттєвих похибок [15]

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

де y^{s} – фактичне значення вихідної ознаки (КТП), °C; y^{s*} – розрахункове значення вихідної ознаки (КТП), °C.

Таблиця 1 – Хімічний склад сплаву 06ХН28МДТ (аналог сталі AISI 904L), мас. %

			№ плавки	[
	1	2	3	4	5
С	0,050	0,067	0,068	0,048	0,050
Si	0,60	0,57	0,55	0,62	0,57
Mn	0,32	0,46	0,54	0,57	0,31
Cr	24,31	22,68	21,84	22,67	23,46
Ni	27,39	27,65	27,45	27,73	27,51
Mo	2,90	2,78	2,55	2,56	2,51
Cu	2,75	2,68	2,60	2,53	2,78
Ti	0,79	0,59	0,55	0,67	0,89
S	0,006	0,005	0,004	0,006	0,004
Р	0,029	0,027	0,038	0,028	0,032

Мінімальне абсолютне значення (модуль) миттєвої похибки (Emin) для моделі (табл. 2) дорівнює нулю, максимальне абсолютие значения (модуль) миттєвої похибки (E_{max}) для цієї моделі – 2,75 °C, середнє абсолютне значення (модуль) миттєвої похибки (*E*_{cep}) моделі – 0,827999 °С, а сумарне абсолютне значення (модуль) миттєвої похибки ($E_{\text{сум}}$) – 103,4499 °С. Отже, ця модель точніша, ніж моделі, які ґрунтуються на багатомірній лінійній регресії [7], багатомірній регресії з попарними комбінаціями ознак, багатомірній квадратичній регресії та багатомірній квадратичній регресії з поєднанням ознак [6, 8], аде вона нижча, ніж у нейромережевої моделі. Проте на відміну від побудованої моделі (табл. 2) вона не дає можливість для аналізу впливу окремих змінних на вихідне значення у (КТП).

Результати досліджень та їх обговорення

В результаті досліджень пітінготривкості сплаву 06ХН28МДТ в модельних оборотних водах з pH 4-8 і концентрацією хлоридів від 350 до 600 мг/л було

p-ISSN 1607-6885 Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. 2024/1 e-ISSN 2786-7358 New materials and technologies in metallurgy and mechanical engineering. 2024/1

встановлено, що вона зростала зі збільшенням їх рН та зниженням концентрації хлоридів [7]. Це узгоджується із загальновідомими даними [4, 6, 8, 9]. Зокрема, в модельній оборотній воді з концентрацією хлоридів 350 мг/л вона зростала від 50 до 61 °С у плавки 1 та від 53 до 58 °С у пл. 2, з 400 мг/л – від 48 до 57 °С у пл. 1 та від 51 до 58 °С у пл. 2, з 500 мг/л – від 49 до 56 °С у пл. 1 та від 44 до 52 °С у пл. 3, з 550 мг/л – від 46 до 57 °С у пл. 1 та від 46 до 49 °С у пл. 3, з 600 мг/л – від 43 до 50 °C у пл. 1 та від 38 до 44 °C у пл. 4 зі збільшенням її рН від 4 до 8 [10]. З цієї інформації виходить, що параметри оборотних вод (pH, C_{Cl}) і показники сплаву впливають на його опір пітінгуванню в хлоридовмісному середовищі. Аналіз побудованої математичної моделі (табл. 2), яка ґрунтується на дереві регресій показав, що параметри модельних оборотних вод (pH, C_{Cl}) та хімічний склад сплаву 06ХН28МДТ впливають на його опір пітінгуванню в модельних оборотних водах. Разом з тим, з аналізу розробленої математичної моделі виходить, що складові його структури x₁₃ (об'єм нітридів титану), x₁₄ (об'єм сульфідів і оксисульфідів титану) і x₁₅ (середній діаметр зерна аустеніту) не впливають на його пітінготривкість у досліджуваних умовах. Але слід зауважити, що в праці [7], де досліджували пітинготривкість теплообмінників, вироблених з таких самих плавок сплаву 06ХН28МДТ, за результатами аналізу побудованої багатомірної лінійної регресії першого порядку встановлено, що параметри хлоридовмісного середовища (pH, C_{Cl}.) і вміст в сплаві Сг мають найсуттєвіший вплив на його опір пітінговій корозії, а вплив вмісту Мо, Ni, об'єму нітридів титану і середнього діаметру зерна аустеніту дуже малий. Це узгоджується з результатами аналізу розробленої моделі (табл. 2).

Таблиця 2 – Математична модель дерева регресій

I D	<u>т</u> ,
Вузол	Функція
1	якщо <i>х</i> 2<575 то вузол 2 інакше якщо <i>х</i> 2≥575 то
	вузол 3 інакше у = 49,008
2	якщо <i>x</i> ₁ <6,5 то вузол 4 інакше якщо <i>x</i> ₁ ≥6,5 то ву-
2	зол 5 інакше у = 50,37
2	якщо <i>x</i> 1<6,5 то вузол 6 інакше якщо <i>x</i> 1≥6,5 то ву-
3	зол 7 інакше у = 43,56
4	якщо <i>х</i> 2<450 то вузол 8 інакше якщо <i>х</i> 2≥450 то
4	вузол 9 інакше у = 48,4833
5	якщо <i>x</i> ₂ <450 то вузол 10 інакше якщо <i>x</i> ₂ ≥450 то
3	вузол 11 інакше у = 53,2
6	якщо x5<0,565 то вузол 12 інакше якщо x5≥0,565
6	то вузол 13 інакше у = 41,9333
7	якщо <i>x</i> 11<2,665 то вузол 14 інакше якщо <i>x</i> 11≥2,665
	то вузол 15 інакше у = 46
8	якщо <i>x</i> ₈ <0,635 то вузол 16 інакше якщо <i>x</i> ₈ ≥0,635
	то вузол 17 інакше у = 50,1
9	якщо <i>x</i> 5<0,52 то вузол 18 інакше якщо <i>x</i> 5≥0,52 то
	вузол 19 інакше у = 46,8667
10	якщо <i>x</i> ₁₂ <2,65 то вузол 20 інакше якщо <i>x</i> ₁₂ ≥2,65 то
	вузол 21 інакше у = 55,5
11	якщо <i>x</i> ₆ <23,865 то вузол 22 інакше якщо <i>x</i> ₆ ≥23,865
	то вузол 23 інакше у = 50,9

10	якщо <i>x</i> 1<5,5 то вузол 24 інакше якщо <i>x</i> 1≥5,5 то
12	вузол 25 інакше у = 42,7778
10	якщо $x_1 < 4.5$ то вузол 26 інакще якщо $x_1 > 4.5$ то
13	вузол 27 інакще $v = 40.6667$
	якщо r3<0.049 то вузоп 28 інакще якщо r3>0.049
14	TO BV301 29 iHakile $v = 45$
15	v = 47.5
15	y = 7,5
16	3×10^{-5} x 3×0.0075 10 By 301 50 Hakine 3×10^{-5}
	TO BY 30.1 51 THAKING $y = 52$
17	якщо $x_1 < 5,5$ то вузол 52 інакше якщо $x_1 < 5,5$ то
	By30J 55 IHAKIIE y - 46,6555
18	якщо $x_1 < 4,5$ то вузол 34 інакше якщо $x_1 \ge 4,5$ то
	By 30,1 35 THAKINE $y = 50,3335$
19	якщо $x_7 < 2/,66$ то вузол 36 інакше якщо $x_7 \ge 2/,66$
	то вузол 37 інакше у = 46
20	якщо $x_1 < 7,5$ то вузол 38 інакше якщо $x_1 \ge 7,5$ то
	вузол 39 інакше у = 53,625
21	якщо x ₂ <375 то вузол 40 інакше якщо x ₂ ≥375 то
<u>~1</u>	вузол 41 інакше у = 56,75
22	якщо <i>x</i> ₄<0,36 то вузол 42 інакше якщо <i>x</i> ₄≥0,36 то
	вузол 43 інакше <i>у</i> = 49,625
23	<i>y</i> = 56
24	якщо х6<23,49 то вузол 44 інакше якщо х6≥23,49
-∠-⊤	то вузол 45 інакше у = 42,1667
25	<i>y</i> = 44
26	<i>y</i> = 39
27	y = 41,5
28	y = 44
29	y = 45,5
20	якщо <i>x</i> 1<4,5 то вузол 46 інакше якщо <i>x</i> 1≥4,5 то
50	вузол 47 інакше <i>y</i> = 54
21	якщо <i>x</i> 1<5,5 то вузол 48 інакше якщо <i>x</i> 1≥5,5 то
51	вузол 49 інакше <i>у</i> = 50
22	якщо <i>x</i> 5<0,53 то вузол 50 інакше якщо <i>x</i> 5≥0,53 то
32	вузол 51 інакше у = 48,1667
22	якщо х3<0,049 то вузол 52 інакше якщо х3≥0,049
33	то вузол 53 інакше у = 50,1667
34	y = 48
35	<i>y</i> = 51,5
26	якщо <i>x</i> 1<5,5 то вузол 54 інакше якщо <i>x</i> 1≥5,5 то
50	вузол 55 інакше у = 46,5556
27	якщо <i>x</i> 1<5,5 то вузол 56 інакше якщо <i>x</i> 1≥5,5 то
57	вузол 57 інакше у = 44,3333
38	<i>y</i> = 52,75
39	<i>y</i> = 54,5
40	якщо <i>x</i> ₁ <7,5 то вузол 58 інакше якщо <i>x</i> ₁ ≥7,5 то
40	вузол 59 інакше у = 58,1667
41	якщо <i>x</i> 1<7,5 то вузол 60 інакше якщо <i>x</i> 1≥7,5 то
41	вузол 61 інакше у = 55,3333
42	<i>y</i> = 51,75
13	якщо <i>x</i> ₁ <7,5 то вузол 62 інакше якщо <i>x</i> ₁ ≥7,5 то
-+J	вузол 63 інакше у = 48,9167
44	<i>y</i> = 41,75
45	<i>y</i> = 43
46	<i>y</i> = 52
47	<i>y</i> = 55
48	<i>y</i> = 48,25
49	<i>y</i> = 53,5
50	<i>y</i> = 49,75
51	якщо x1<4,5 то вузол 64 інакше якщо x1≥4,5 то
51	вузол 65 інакше у = 47,375
52	y = 49
53	y = 50,75

© Джус А. В., Нарівський О. Е., Сніжной Г. В., Бєліков С. Б., Субботін С. О., Пуліна Т. В., 2024 DOI 10.15588/1607-6885-2024-1-7

54	якщо х₅<0,555 то вузол 66 інакше якщо х₅≥0,555 то вузол 67 інакше у = 46,0833
55	якщо <i>х</i> 2<525 то вузол 68 інакше якщо <i>х</i> 2≥525 то вузол 69 інакше <i>у</i> = 47,5
56	y = 44
57	y = 45
58	y = 57
59	y = 59,3333
60	y = 54
61	y = 56,6667
62	якщо <i>x</i> ₃ <0,0575 то вузол 70 інакше якщо <i>x</i> ₃ ≥0,0575 то вузол 71 інакше у = 47,6667
63	якщо <i>x</i> ₂<525 то вузол 72 інакше якщо <i>x</i> ₂≥525 то вузол 73 інакше у = 50,1667
64	y = 47
65	y = 47,75
66	y = 45,5
67	якщо <i>x</i> ₂<525 то вузол 74 інакше якщо <i>x</i> ₂≥525 то вузол 75 інакше у = 46,375
68	y = 48
69	y = 47
70	y = 46
71	y = 48,5
72	y = 51,3333
73	y = 49
74	<i>y</i> = 47
75	<i>y</i> = 45,75

Продовження табл. 2

Зокрема виходить, що, якщо виконуються такі вимоги: x₂(C_{Cl-}) < 575 мг/л у вузлі 1, то x₁(pH)<6,5 у вузлі 2, то x₂ (C_{Cl-}) < 450 мг/л (вуз. 4), то x₈(Ti) < 0,635 мас. % (вуз. 8), то х₃(С) < 0,0675 мас. % (вуз. 16), то x₁(pH) < 4,5 (вуз. 30), то Y(КТП) у вузлі 46 буде становити 46°С. Водночас, якщо $x_2(C_{CL}) \ge 575$ мг/л (вуз. 1), то *x*₁(pH) < 6,5 (вуз. 3), то *x*₅(Si) < 0,655 мас. % (вуз. 24), то КТП (Y) сплаву за таких умов буде 41,75 °С. За відсутності цих вимог Ү(КТП) сплаву становитиме 49,01 °C. З аналізу цих функцій, можна зазначити, що в слабокислих модельних оборотних водах з рН нижче 4,5 і концентрацією хлоридів менше 450 мг/л КТП сплаву 06ХН28МДТ знижується на 3 °С, внаслідок утворення карбідів Ті. Це згідно з даними [16] зумовлено зниженням перенапруги іонізації водню на карбідах титану в кислих хлоридовмісних середовищах та пришвидшенням катодних реакцій на карбонітридах титану і анодних ділянках, якими є пітінги в їх околі. До того ж відомо [17], що збільшення вмісту карбідів у корозійнотривких сталях і сплавах сприяє зменшенню області потенціалів за яких вони знаходяться у пасивному стані в хлоридовмісних середовищах. Слід зауважити, що такі процеси протікають лише в плавках 2, 3 сплаву 06ХН28МДТ, де вміст С більше його розчинності в твердому розчині аустеніту (0,05 мас. %) [18] (табл. 1), що може сприяти випадінню карбідів титану, в тому числі по периметру нітридів титану в околі яких фіксували пітінги (рис. 1).

В плавках 1, 4, 5 сплаву 06ХН28МДТ карбідної фази в околі нітридів не спостережено, а в праці [10] встановлено, що титан, розчинений в твердому розчині аустеніту сплаву 06ХН28МДТ, за таких самих умов випробувань сприяє підвищенню його пітинготривкості.



Рисунок 1. Пітінги в околі нітридів титану на поверхні сплаву 06ХН28МДТ (×1500)

Аналіз ланцюжка другої частини функції вузла 1, розробленої математичної моделі (табл. 2), показав, що зі збільшенням концентрації хлоридів у модельних оборотних водах (x₂) від 575 (вузол 1, II частина) до 600 мг/л (табл. 2) та зменшенням вмісту Si в сплаві від 0,655 (вузол 3, І частина) до 0,55 мас. % (табл. 2) за pH середовища менше 6,5 та вмісту Cr від 23,49 (вузол 6, І частина) до 21,84 мас. % пл. 3 сплаву (табл. 1) за рН середовища менше 5,5 (вузол 12, І частина) КТП сплаву знижується від 49 до 41,75 °С. Така тенденція зумовлена тим, що Cr легко пасивується навіть у розчині кислот внаслідок окиснювальної дії іонів водню, утворюючи на поверхні оксидні плівки, які протидіють активуючому впливу іонів хлору [18]. При цьому за даними В. В. Герасімова [19] потенціал Е_{ріt} корозійнотривких сплавів становить 0,1 В при вмісті у них Cr 25 мас % і залишається незмінними при його збільшенні, що зумовлено утворенням на їх поверхні моношару з атомів Сг. Негативна роль Si в пітінготривкості сплаву 06XH28MДТ в модельних оборотних водах з pH < 6,5 (вузол 3) за умови, що $x_5(Si) < 0.655$ мас. % (вузол 6) найвірогідніше полягає в тому, що Si, розчинений в твердому розчині аустеніту, сприяє випадінню карбідів із нього [20] по периметру нітридів титану, в околі яких утворюються стабільні пітінги внаслідок зменшення перенапруги іонізації водню на поверхні карбідної фази та, як результат, росту густини струму в пітінгах в околі цих включень. До того ж за даними [13, 14] Cr i Si пришвидшують корозійні втрати ΔFe із пітінгів, що також сприяє їх стабільному підростанню. При цьому природа цих включень теж відіграє немало важливу роль [3, 21–25].

Аналіз ланцюжка (вуз.1, ІІ частина, вузли 11, 22, 42, І частина) показав, що якщо $x_2(C_{Cl}) \ge 450$ мг/л, $x_6(Cr) \ge 23,865$ мас. %, $x_4(Mn) < 0,36$ мас.%, то КТП сплаву становить 51,75 °С. Це може свідчити про те, що збільшення концентрації хлоридів в модельних оборотних водах від 450 до 600 мг/л практично не впливає на опір сплаву 06ХН28МДТ пітінговій корозії за умови, коли його поверхня покрита шаром із атомів Cr, а Mn, розчинений у твердому розчині

аустеніту, не утворює із сіркою сульфідних включень, які згідно з даними [21, 22, 26–28] є центрами активного пітінгування. Це підтверджується металографічним аналізом сплаву 06ХН28МДТ, яким виявлено лише сульфіди і карбонітриди титану (рис. 2), які розчиняються в розчинах лише активних кислот [17].



Рисунок 2. Сульфіди і карбонітриди титану в сплаві 06ХН28МДТ (×550) (енергодисперсійна топограма поверхні зразка)

Кремній, як карбідотвірний хімічний елемент [17], може сприяти випадінню карбідів із твердого розчину аустеніту сталей і сплавів [20]. Через це, за умови x_5 (Si) ≥ 0,565 мас. % (вуз. 6, II частина), в модельній оборотній воді з $x_1(pH) < 4,5$ (вуз.13, І частина) КТП сплаву 06ХН28МДТ становить лише 39 °С, що зумовлено зниженням перенапруги іонізації водню в кислому хлоридовмісному середовищі на карбідній фазі біля нитридів титану в околі яких зароджуються пітінги (рис. 1). Слід зауважити, що між концентрацією хлоридів у модельній оборотній воді та її рН кислотність має пріоритетне значення, що витікає з аналізу такого ланцюга, розробленої математичної моделі. Зокрема, якщо $x_2(C_{cl-}) \ge 450$ мг/л (вуз. 4, II частина), x₅(Si) <0,52 мас. % (вуз. 9, I частина), а x_1 (pH) <4,5 (вуз. 18, I частина), то КТП сплаву становить 52,75 °C (вуз. 38). Таке узагальнення також узгоджується з даними аналізу ланцюжка моделі $x_1(pH) \ge 7,5$ (вуз.41, II частина), то КТП сплаву 06ХН28МДТ становить 56,7 °С (вуз.61) та загально відомими літературними даними [11, 29, 30]. Про найважливішу роль x1(pH) модельних оборотних водах у пітінгуванні сплаву 06ХН28МДТ свідчать 26 із 40 ланцюжків, розробленої математичної моделі (табл. 2). Але кислотність середовища неоднозначно впливає на пітинготривкість досліджуваного сплаву, зокрема спостережено, що, якщо $x_1(pH) \ge 7,5$ (вуз. 41, II частина), то КТП =56,7 °С (вуз. 61) за базового значення цієї величини 55,3 °С (вуз. 41); *x*₁(pH) ≥ 5,5 (вуз. 12, II частина), то КТП = 44 °С (вуз. 25) за базового значення цієї величини 42,8 °С (вуз. 12); $x_1(pH) \ge 4,5$ (вуз. 13, II частина), то КТП =41,5 °С (вуз. 27) за базового значення цієї величини 40,7 °С (вуз. 13); $x_1(pH) \ge$ 4,5 (вуз. 18, II частина), то КТП = 51,5 °С (вуз. 35) за базового значення цієї величини 50,3 °С (вуз. 18); $x_1(pH) \ge 7.5$ (вуз. 20, II частина), то КТП = 54 °С (вуз. 39) за базового значення цієї величини 53,6 °С (вуз. 20); *x*₁(pH) ≥ 4,5 (вуз. 30, II частина), то КТП = 55 °С (вуз. 47) за базового значення цієї величини 54 °С (вуз. 30); *x*₁(рН) ≥ 5,5 (вуз. 31, II частина), то КТП =53,5 °С (вуз. 49) за базового значення цієї величини 50 °С (вуз. 31); *x*₁(рН) ≥ 5,5 (вуз. 37, II частина), то КТП = 45 °С (вуз. 57) за базового значення цієї величини 44,3 °С (вуз. 37); х₁(pH) ≥ 5,5 (вуз. 40, II частина), то КТП =59,3 °С (вуз. 59) за базового значення цієї величини 58,2 °С (вуз. 40); *x*₁(pH) ≥ 4,5 (вуз. 51, П частина), то КТП = 47,8 °С (вуз. 65) за базового значення цієї величини 47,4 °С (вуз. 51).

Аналіз цих залежностей моделі (табл. 2) показав, що за умов $x_1(pH) \ge 7,5$ (вуз. 41, 20, II частина), КТП сплаву максимальні, що узгоджується з загальновідомими даними [4], а різниця між КТП у вузлах 61 і 41 та 39 і 20 відповідно становить 1,4 і 0,4 °С. Це може свідчити про набагато менший вплив концентрації хлоридів у модельній оборотній воді (x_2) та хімічного складу сплаву на КТП. Адже за результатами аналізу моделі (табл. 2) виявлено, що складові структури сплаву (x_{13} , x_{14} , x_{15}) не впливають на його пітінготривкість.

Разом з тим, слід відзначити, що вміст сірки (x_9) і фосфору (x_{10}) також не впливає на пітінготривкість сплаву в досліджуваних модельних оборотних водах. Найвірогідніше, це зумовлено тим, що сірка, нерозчинена в твердому розчині аустеніту, утворює з титаном сульфіди, які тривкіші, ніж MnS у кислих хлоридовмісних розчинах. До того ж встановлено [21], що потенціал репасивації цього сплаву у щілині E_{rp} в розчині 3% NaCl за прямолінійною залежністю зсувається у додатний бік зі збільшенням у ньому об'єму сульфітів титану, а Cr, Mo і Ti аналогічним чином впливають на таку тенденцію.

За умови, коли $x_1(pH) \ge 5,5$ (вуз. 12, II частина; 31, II частина і 37, II частина), КТП досліджуваного сплаву становили 44; 53,5 і 45 °С, тобто в середньому 47,5 °С, що на 9,2 °С менше ніж, коли $x_1(pH) \ge 7,5$. Водночас, коли $x_1(pH) \ge 4,5$ (вуз.13, II частина; 18, II частина і 30, II частина), КТП сплаву 06ХН28МДТ в середньому становила 49,3 °С, що, в середньому, на 1,7 °С більше, ніж, коли $x_1(pH) \ge 5,5$. Це знаходиться практично в межах похибки вимірювання температури модельних оборотних вод (±0,5 °С) під час визначення КТП сплаву, до того ж температуру середовища підвищували з кроком 2°С до встановлення її критичного значення. Тому узагальнюючи вище наведене, можна зазначити, що в модельних оборотних водах з концентрацією хлоридів від 350 до 600мг/л і рН від 4,5 до 7,5 КТП сплаву становить, в середньому, 48,3 °С і не залежить від його хімічного складу в межах стандарту і складових структури. За такої ж самої концентрації хлоридів у модельній оборотній воді та рН від 7,5 до 8 середнє значення КТП сплаву становить 56,7 °С і також не залежить від його параметрів.

Аналіз ланцюгів залежностей моделі (табл. 2) $x_1(\text{pH}) \ge 7,5$ (вуз. 43), $x_2(C_{\text{CL}}) < 525$ мг/л (вуз. 63), то КТП = 51,3 °С (вуз. 73); $x_2(C_{Cl}) \ge 375$ мг/л (вуз. 21), $x_1(pH) < 7.5$ (By3. 41), to KTII = 54 °C (By3. 60); $x_1(pH)$ \geq 5,5 (вуз. 36), $x_2(C_{Cl}) < 525$ мг/л (вуз. 55), то КТП = 48 °C (вуз. 68); $x_1(pH) \ge 5,5$ (вуз. 36, II), $x_2(C_{CL}) \ge$ 525 мг/л (вуз. 55, II), то КТП = 47 °С (вуз. 69) показав, що за таких умов випробувань КТП сплаву 06ХН28МДТ, в середньому, становила 50,1 °С. Воно близьке до КТП = 52,5 °С, яке визначене за таких самих умов випробувань, що підтверджує вищезазначене узагальнення про вплив параметрів середовища і сплаву на його пітінготривкість. Водночас залежності $x_2(C_{Cl-}) \ge 525$ мг/л (вуз. 67, II), то КТП = 45,75 °С (вуз. 75); *х*₂(С_{СІ-}) ≥525 мг/л (вуз. 63, II), то КТП = 49 °С (вуз. 73); *х*₂(С_{СІ-}) ≥525 мг/л (вуз. 55, II), то КТП = 47 °С (вуз. 69) показують, що збільшення концентрації хлоридів у модельних оборотних водах від 525 до 600 мг/л сприяє зниженню пітінготривкості сплаву 06ХН28МДТ. Найвірогідніше це зумовлено ростом густини анодних струмів у пітінгах, які залишилися на поверхні сплаву після репасивації більшості із них, внаслідок руйнування залишків оксидної плівки над ними хлоридами та вільного доступу кисню до їх поверхні [31]. Це узгоджується з даними праць [32, 33] для корозійнотривких сталей за таких самих умов випробувань.

Вуглець є карбідотвірним елементом, який стабілізує аустеніт в корозійнотривких сталях і сплавах [17]. Ці властивості відбиваються на пітінготривкості сплаву 06ХН28МДТ в модельних оборотних водах з pH 4-8 і концентрацією хлоридів від 350 до 600 мг/л. Зокрема, аналіз ланцюжків математичної моделі (табл. 2) *x*₁(pH) ≥ 5,5 (вуз. 17, II), *x*₃(C) < 0,049 мас. % (вуз.33, I), то КТП = 49 °С(вуз. 52); $x_3(C) \ge$ 0,049 мас. % (вуз. 14, II), то КТП = 45,5°С (вуз. 29); $x_3(C) \ge 0.0675$ mac. % (вуз. 16, II), то $x_1(pH) < 5.5$ (вуз. 31, I), то КТП = 48,25°С (вуз. 48); x₃(С) ≥ 0,049 мас. % (вуз. 33, II), то КТП = 50,75°С (вуз. 53); *x*₃(С) < 0,0575 мас. % (вуз. 62, I), то КТП = 46°С (вуз. 70); $x_3(C) \ge 0.0575$ мас. % (вуз. 62, II), то КТП = 47.7 °C (вуз. 71) показує, що КТП сплаву змінюється від 45,5 до 50,75 °C. З аналізу цих залежностей виходить, що вплив вуглецю на КТП сплаву 06ХН28МДТ необхідно розглядати в контексті з вмістом у ньому карбідотвірних хімічних елементів Cr, Mo, Si, Mn, тощо, які, як показав загальний аналіз моделі (табл. 2), впливають на пітінготривкість сплаву в складі карбідної фази. Зокрема, із залежностей $x_1(pH) \ge 6.5$ (By3.3, II), TO $x_{11}(Mo) < 2,665 \text{ mac.}\%$ (By3.7, I), TO $x_3(C)$ ≥ 0.049 mac. % (вуз. 14, I), то КТП = 44°С (вуз. 28); $x_{11}(Mo) \ge 2,665 \text{ mac.\%}$ (by3.7, II), to $KT\Pi = 47,5^{\circ}C$ (вуз.15) виходить, що Мо з С створює карбідну фазу та збіднює твердий розчин аустеніту вуглецем, що за умови $x_3(C) < 0,049$ мас. % сприяє суттєвому зниженню КТП сплаву до 44 °С. Але збільшення вмісту Мо в сплаві понад 2,665 мас. % сприяє росту КТП сплаву до 47,5 °С в близькому до нейтрального середовищі. Це узгоджується із загальновідомими даними [34, 35] про позитивну роль Мо у опорі корозійнотривких сталей і сплавів пітінговій, щілинній та виразковій корозії у хлоридовмісних середовищах. Разом з тим відомо [34], що Мо з Сг утворюють змішані оксиди у пасивній плівці, корозійнотривкіші за оксиди хрому, що пов'язують із «гальмуванням» розчинення металів у пітінгах близько до потенціалу репасивації [36]. Але за результатами аналізу математичної моделі (табл. 2) встановлено, що в сплаві 06ХН28МДТ Сг сам по собі створює пасивні оксидні плівки, які недостатньо тривкі до активуючої дії хлоридів у досліджуваних модельних оборотних водах, оскільки встановлено, що, якщо x₆ (Cr) < 23,43 мас. % (вуз. 24, I), то КТП = 41,75 °С (вуз. 44). А, якщо вміст хрому в сплаві більше 23,49 мас. % (вуз. 24, II), то КТП зростає лише до 43 °С (вуз. 45). Найвірогідніше така тенденція зумовлена впливом іншим легувальних елементів і розкисників у сплаві на вміст хрому, безпосередньо, в оксидній плівці, оскільки з аналізу залежностей $x_6(Cr) <$ 23,865 мас. % (вуз. 11, I), то х4(Mn) <0,36 мас. % (вуз.22, I), то КТП = 51,75 °С (вуз. 42). Водночас за умови, що x_6 (Cr) $\ge 23,685$ мас. % (вуз. 11, II), то КТП = 56 °C (вуз. 23). Крім того, про це свідчить залежність x_6 (Cr) < 23,865 мас. % (вуз. 11, I), то x_4 (Mn) <0,36 мас. % (вуз. 22, I), то x_1 (pH) < 7,5, то x_3 (C) < 0,0575 мас. % (вуз. 62, I), то КТП = 46 °С (вуз. 70). Проте, якщо x_3 (C) $\ge 0,575$ мас. % (вуз. 62, II), то КТП = 48,5 °C (вуз. 71). Таким чином, узагальнюючи вищенаведене, можна зазначити, що вміст Mn, Cr, C в сплаві 06ХН28МДТ суттєво впливає на його пітінготривкість в досліджуваних модельних оборотних водах в широкому інтервалі рН від 4 до 7,5. Зокрема, за близько до мінімального вмісту Mn і Cr (табл. 1) КТП сплаву на 10 °С вище, ніж за таких самих умов, але без Mn. Найвірогідніше Mn за такого вмісту в сплаві сприяє збагаченню оксидної плівки Cr, що підвищує його КТП. Але збільшення вмісту Мп в сплаві від 0,36 до 0,57 мас.% та наявність у ньому С в усьому інтервалі концентрацій від 0,048 до 0,068 мас. % (табл. 1) сприяє зниженню його КТП на 3,25-5,75 °С. Найвірогідніше це пов'язано зі збідненням оксидної плівки хромом в околі карбонітридів титану пришвидшення (рис.1) внаслідок твердофазної дифузії Сг марганцем до карбідної фази біля цих включень. Крім того, на ній, як відомо [37], знижується перенапруга іонізації водню в кислих і слабокислих хлоридовмісних середовищах, що також сприяє пітінгуванню сплаву. Але за максимального вмісту Cr в сплаві 24,31мас. % (табл. 1) його поверхня покрита, в основному, атомами Cr, що сприяє його максимальній пітінготривкості. Це узгоджується з даними [38]. Вище згадували про негативний вплив карбідів титану на пітінготривкість сплаву 06ХН28МДТ, який найбільше проявляється при x₁(pH) < 4,5 навіть за концентрації хлоридів х₂(С_{СІ-}) нижче 450 мг/л та вмісті Ті і С в ньому 0,635 і 0,0675 мас. %, відповідно. Але, коли $x_8(Ti) \ge 0.635$ мас. % (вуз. 8, II), то x_1 (pH) < 5,5 (вуз. 17, I), то *x*₅(Si) < 0,53 мас.% (вуз.32, I), а КТП = 49,75°С (вуз.50). Її підвищення на 3,75°С пов'язано зі зниженням вмісту Si в сплаві, який сприяє випадінню карбідної фази [20]. До того ж залежності x_5 (Si) ≥ 0.565 мас.% (вуз. 6, II), то x_1 (pH) < 4,5 (вуз. 13, I), то КТП = 39°С (вуз. 26) показують, що в слабокислій модельній оборотній воді збільшення вмісту Si в сплаві 06ХН28МДТ від 0,565 до 0,62 мас. % (табл. 1) сприяє суттєвому зниженню його КТП до 39 °С. Слід зазначити, що така тенденція можлива лише за високої концентрації хлоридів у модельних оборотних водах (x_2) і низькому pH, оскільки КТП сплаву росте до 47 °С (вуз. 74) за умови, що *x*₅(Si) ≥ 0,555 мас. % (вуз. 54, II), а x₂(C_{el-}) < 525 мг/л (вуз. 67, I). Це підтверджує адсорбційну теорію пітінгування корозійнотривких сталей і сплавів у хлоридовмісних середовищах, яку підтримував академік Л.І. Розенфельд [4]. Вважають [30], що у корозійнотривких сталях і сплавах частка Ni витрачається на компенсацію негативного впливу S на їх пітинготривкість. Але в досліджуваних плавках максимальний вміст S становив 0,006 мас. % (табл. 1). Тому вона, в основному, була розчинена в твердому розчині аустеніту, а решта в складі ТіЅ, які не розчинні в багатьох кислотах [38]. Через це Ni не витрачається на нейтралізацію негативного впливу MnS, яких в сплаві не виявлено та не компенсує негативний вплив Si. Це виходить з аналізу залежностей моделі (табл. 2), зокрема, $x_5(Si) \ge 0.52$ мас. % (вуз.9, II), то $x_7(Ni) < 27,66$ мас. % (вуз. 19, I), то x_1 (pH) < 5,5 (вуз. 36, I), x_5 (Si) \geq 0,555 мас. % (вуз. 54, I), та КТП = 45,5°С (вуз. 66), та x_7 (Ni) $\ge 27,66$ мас. % (вуз.19, II), та x_1 (pH) < 5,5 (вуз. 37, I), то КТП = 44 °С (вуз. 56). Це узгоджується з даними праць [12, 39, 40], але в них не встановлено роль міді у пітінготривкості цього сплаву. Розроблена математична модель, яка ґрунтується на деревах регресій, показала, що Си впливає на опір пітінговій корозії сплаву. Зокрема, згідно із залежностями x₁(pH) \geq 6,5 (вуз. 2, II), то $x_2(C_{Cl}) < 450$ мг/л (вуз. 5, I), то $x_{12}(Cu) < 2,65$ mac. % (вуз. 10, I), то $x_1(pH) < 7,5$ (вуз. 20, I), то КТП = 52,75 °C (вуз. 38) та x_{12} (Cu) \geq 2,65 мас. % (вуз. 10, II), то x₂(C_{Cl}) < 375 мг/л (вуз. 21, II), то $x_1(\text{pH}) < 7.5$ (By3. 40, I), to KTII = 57 °C (By3. 58). Можна відзначити, що зі зниженням рН і концентрації хлоридів в модельних оборотних водах, збільшенням вмісту Си в сплаві 06ХН28МДТ від 2,65 до 2,78

мас. % його КТП підвищується на 4,25 °С. Це узгоджується з даними [17], оскільки хромонікельмолібденові сплави додатково легують Си для підвищення їх корозійної тривкості в розчинах кислот.

Узагальнюючи вищенаведене, можна зазначити, що в модельних оборотних водах з рН від 4,5 до 7,5 і концентрацією хлоридів до 600 мг/л КТП сплаву 06ХН28МДТ практично стала і, в середньому становить 48,3 °С. Це зумовлено впливом щільної оксидної плівки на його поверхні, яка складається з моношару атомів Cr і Мо. За таких умов випробувань вплив вмісту Мо на КТП сплаву мінімальний, що пов'язано, в основному, зі зниженням розчинності металу в пітінгах. Але при мінімальному вмісті Мп в сплаві до 0,36 і Cr до 21,82 мас. % (табл. 1) спостережено зниження його КТП на 10 °С, що сприянням найвірогідніше, зумовлено Mn твердофазній дифузії атомів Cr до оксидної плівки на його поверхні. В слабокислих модельних оборотних водах з pH 4 i 5 практично не залежно від концентрації хлоридів проявляється негативний вплив Ті, Мо, Si, Mn і C не розчинених в твердому розчині аустеніту сплаву, що пов'язано з випадінням карбідної фази із цих металів в околі нітридів титану і позитивна Си, який сприяє зсуванню потенціалу сплаву в додатний бік у кислих середовищах. У слаболужних модельних оборотних водах з pH > 7,5 не залежно від концентрації у них хлоридів та вмісту хімічних елементів у сплаві його КТП них підвищується до 59 °С.

Висновки

За результатами аналізу розробленої математичної моделі, яка грунтується на деревах регресій встановлено, що в слабокислих модельних оборотних водах з pH < 4,5 практично не залежно від концентрації хлоридів в інтервалі від 350 до 600 мг/л, КТП сплаву 06ХН28МДТ мінімальні (≈ 39 °С), що зумовлено зниженням перенапруги іонізації водню на карбідній фазі в околі нітридів титану, де зароджуються і розвиваються пітінги. З'ясовано, що в модельних оборотних водах з такими параметрами КТП сплаву знижуються до мінімальних значень зі збільшенням у ньому вмісту Si та зниженням Cu. Це зумовлено тим, що Si сприяє випадінню карбідної фази (Cr, Mo, Ti, Si) із твердого розчину аустеніту в околі нітридів титану і сприянням зсуванню потенціалу сплаву міддю у додатний бік у кислих середовищах. Виявлено, що в модельних оборотних водах з pH від 4,5 до 7,5 і концентрацією хлоридів 650...600 мг/л КТП сплаву стала і, в середньому, становить 48,3 °С. Це зумовлено протидією пітінгуванню Cr, Мо-вмісної оксидної плівки, яка складається, в основному, з моношару атомів Сг за такої його концентрації (21,82-24,29 мас. %). Але за мінімального вмісту Cr і Mn (до 0,36 мас. %) в сплаві його КТП може знижуватися на 10 °С за таких умов випробувань, що може бути зумовлено впливом Mn на твердофазну дифузію атомів Cr до оксидної плівки. Показано, що в слаболужних модельних оборотних

водах з pH > 7,5 КТП сплаву 06ХН28МДТ максимальні (до 59 °С), що пов'язано зі зниженням адсорбції хлоридів в околі нітридів титану, де зароджуються пітінги.

Список літератури

1. Чехов А. П. Корозійна стійкість матеріалів. Довідник / Чехов А. П. – Д. : Промінь, 1980. – 190 с.

2. Torres C.E.A.S. Corrosion failures of austenitic and duplex stainless steels in a biodiesel plant / C.E.A.S. Torres, T.E. Santos, V.F.C. Lins // Revista Materia. – 2020. – Vol. 25. – No. 2. – P. 25–36. https://doi.org/10.1590/S1517-707620200002.1020.

3. Нарівський О. Е. Корозійне руйнування пластинчастих теплообмінників / Нарівський О. Е. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2005. – № 1. – С. 104–108.

4. Snizhnoi G. V. Dependence of the corrosion behavior of austenitic chromium-nickel steels on the paramagnetic state of austenite / G. V. Snizhnoi // Materials Science. – 2013. – Vol. 49, No. 3. – P. 341–346. https://doi.org/10.1007/s11003-013-9620-4

5. Нарівський О. Е. Мікромеханізм корозійного руйнування пластин, теплообмінників / О. Е. Нарівський // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2007, (43) 1. – С. 124–132.

6. Нарівський О. Е. Корозійні процеси та швидкість підростання пітінгів сталей AISI304 та 08Х18Н10Т в модельних оборотних водах / О. Е. Нарівський, Н. А. Солідор // Вісник Приазовського державного технічного університету, серія технічні науки. – 2011. – 23. – № 2. – С. 87–97.

7. Математичне моделювання пітинготривкості теплообмінників зі сплаву 06ХН28МДТ в оборотних водах / А. В. Джус, О. Е. Нарівський, С. Б. Бєліков и др. // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2023. – № 3. – С. 45–52. https://doi.org/10.15588/1607-6885-2023-3-7

8. Нарівський О. Е. Кінетика корозійних процесів та швидкість пітінгування сплаву 06ХН28МДТ у слабокислих хлоридовмісних середовищах / Нарівський О. Е. // Наукові нотатки. Міжвузівський збірник, Луцьк. – 2011. – № 31. – С. 214–220.

9. Ar-implantation on AISI 304 stainless steel against pit initiation processes / L. Martínez, B. Malki, G. Berthomé et al. // Surface and Coatings Technology. – 2006, 201(3–4). – P. 1671–1678. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.02.042

10. Нарівський О. Е. Закономірності і механізми локальної корозії корозійнотривких сталей і сплаву аустенітного класу для ємнісної та теплообмінної апаратури : дис. доктора техн. наук : 05.17.14 / Нарівський Олексій Едуардович. – 2015. – 456 с.

11. Нарівський О. Е. Оцінка стійкості сплаву 06ХН28МДТ до пітингової та щілинної корозії в хлоридовмісних середовищах / О. Е. Нарівський, С. Б. Беліков // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2007. – № 2. – С. 45–53.

12. Narivs'kyi O. E. Pitting resistance of 06KhN28MDT alloy in chloride-containing media /

O. E. Narivs'kyi, S. B. Belykov // Materials Science. – 2008. – Vol. 44, No. 4. – P. 573–580. https://doi.org/10.1007/s11003-009-9107-5

13. Narivs'kyi O.E. Influence of alloying elements and structural heterogeneity of AISI 321 steel on selective dissolution of metals from pittings / O.E. Narivs'kyi, G.S. Yar-Mukhamedova // Bulletin of Al-Farabi Kazakh National University. Physics Series. – 2016, (56) № 1. – P. 86–97.

14. 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. https://doi.org/10.15588/.v0i1.98905

15. Freedman O.A. Statical models : theory and practice // Cambridge University Press. 2005. – 458 p.

16. Фрейман Л. И. Влияние никеля и включений MnS в металле на питтинговую коррозию низкоуглеродистых нержавеющих сталей / Л. И. Фрейман, Т. Д. Нгуен, Д. Е. Волков // Защита металлов. – 1986, 22(5). – С. 71–720.

17. Bauccio, M. (Ed.). ASM metals reference book / Bauccio, M. (Ed.) // ASM international. – 1993. – 2521 c.

18. Нарівський О. Е. Закономірності корозійного розчинення та швидкість пітінгування сплаву 06ХН28МДТ у нейтральних хлоридовмісних розчинах / Нарівський О. Е. // Наукові нотатки. Міжвузівський збірник, Луцьк. – 2011. – № 32. – С. 255–261.

19. Герасимов В. В. Прогнозирование коррозии металлов / В. В. Герасимов // М. : Металлургия, 1989. – 151с.

20. Snizhnoi V. Determining the role of individual and combined chemical elements in the pitting corrosion process of austenitic Fe-Cr-Ni steels / V. Snizhnoi, G. Snizhnoi, S. Stepanenko // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2022. – Vol. 3, No. 12 (117). – P. 13–19. https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.257841

21. 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, Volume 47, Issue 5. – P. 1239–1250. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.05.023

22. Webb E. G. Pit initiation at single sulfide inclusions in stainless steel. Part III. Mathematical model / E. G. Webb, R. C. Alkire // Journal of The Electrochemical Society. – 2002, 149(6). – B286-B295. http://dx.doi.org/10.1149/1.1474432

23. Vannevik H. Effect of Elemental Partitioning on Pitting Resistance of High Nitrogen Duplex Stainless Steels / H. Vannevik, J. Nilsson, P. Kangas // Materials Science, Engineering. – 1996, Vol. 36, Issue 7. – P. 807– 812. https://doi.org/10.2355/isijinternational.36.807

24. Weber L. Partitioning of chromium and molybdenum in super duplex stainless steels with respect to nitrogen and nickel content / L. Weber, P.J. Uggowitzer // Materials Science and Engineering: A. – 1998, Vol. 242, Issue 1–2. – P. 222–229. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00521-2

25. Tsuge H. Corrosion resistance of super duplex stainless steel in chloride ion / H. Tsuge, Y. Tarutani, T. Codo // Corrosion. – 1988, Vol. 4, No. 5. – P. 305–314.

26. Why stainless steel corrodes / M. P. Ryan, D. E. Williams, R. J. Chater et al. // Nature. – 2002, Vol. 415. – P. 770–774. https://doi.org/10.1038/415770a

27. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions / A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy et al. // Corrosion Science. – 2008, Vol. 50, Issue 6. – P. 1796–1806. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.04.005

28. 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 // Journal of The Electrochemical Society. – 1998, Vol. 145, No. 8. – P. 2664–2672.

29. 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(12). – P. 1885–1897. https://doi.org/10.1016/0010-938X(92)90191-5

30. Abd El Meguid E.A The effect of some sulphur compounds on the pitting corrosion of type 304 stainless steel / E.A Abd El Meguid, N.A Mahmoud, S.S Abd El Rehim // Materials Chemistry and Physics. – 2000, Vol. 63, Issue 1. – P. 67–74. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00206-0

31. Laycock N. J. Metastable Pitting and the Critical Pitting Temperature / N. J. Laycock, M. H. Moayed, R. C. Newman // Journal of The Electrochemical Society. – 1998, Vol. 145, No. 8. – P. 2622–2628. https://doi.org/10.1149/1.1838691

32. Нарівський О. Е. Вплив гетерогенності сталі AISI321 на її пітінгування у хлоридовмісному середовищі / Нарівський О. Е. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2007, № 2. – С. 100–106. 33. Narivskiy A. E. Determination of pitting resistance steel AISI 321 in chloride-containing environments is present in the heat-exchanger / Narivskiy A. E. // Physicochemical mechanics of materials. Special Issue. – 2006. – No. 5. – P. 316–320.

34. О механизме повышения питтингостойкости нержавеющих сталей добавками в них молибдена / Я. М. Колотыркин, Л. И. Фрейман, И. И. Реформатская, Е. А. Паньшин // Защита металлов. – 1994, 30(5). – С. 453–462.

35. Alonso C. Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements / C. Alonso, M. Castellote, C. Andrade // Electrochimica Acta. – 2002, 47(21). – P. 3469–3481. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00283-9

36. Колотыркин Я. М. Металл и коррозия / Я. М. Колотыркин. – М. : Металлургия, 1985. – 88 с.

37. Dzhus A. Prediction the durability of heat exchangers made of 06KhN28MDT alloy (analogous to AISI904L steel) to crevice corrosion during their operation in recycled water / A. Dzhus, G. Snizhnoi // Physical Sciences and Technology. – 2023. – Vol. 10. – N (3–4). – P. 57–67. https://doi.org/10.26577/phst.2023.v10.i2.07

38. Wranglen G. Pitting and sulphide inclusions in steel / G. Wranglen // Corrosion Science. – 1974, Vol. 14, Issue 5. – P. 331–349. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(74)80047-8

39. Evaluation and prediction of pitting resistance of heat exchangers made of alloy 06KhN28MDT (similar to AISI904L steel) to crevice corrosion / A. Dzhus, S. Subbotin, T. Pulina et al. // Book Proceedings of 23rd International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2023. – 2023, Vol. 23, No. 6.1. – P. 25–34. https://doi.org/10.5593/sgem2023/6.1/s24.03

40. Snizhnoi G. Dependence of corrosion resistance of austenitic chromium-nickel steels on the magnetic state of austenite: monograph. ISBN 978-1-80355-133-3 / G. Snizhnoi // Published: IntechOpen, London, UK. 2022, 23 p. https://doi.org/10.5772/intechopen.102388

Одержано 12.02.2024

PATTERNS AND MECHANISMS OF PITTING OF 06XH28MДT ALLOY (ANALOGUE OF AISI 904L STEEL) IN MODEL RECYCLED WATER OF ENTERPRISES

Dzhus A.	Assistant of the "Physical Materials Science" department, of National University "Zaporizhzhia Polytechnic", Zaporizhzhia, Ukraine, <i>e-mail: anna-92@ukr.net</i> , ORCID: 0000-0002-6474-0732
Narivskyi O.	Dr. Sc., Technical Director of Ukrspetsmash LLC, Berdiansk, Ukraine, <i>e-mail: amz309@ukr.net</i> , ORCID: 0000-0002-5608-1474
Snizhnoi G.	Dr. Sc., Professor, Professor of the Department of Information Security and Nanoelectronics, National University "Zaporizhzhia Polytechnic", Zaporizhzhia, Ukraine, <i>e-mail: snow@zp.edu.ua</i> , ORCID: 0000-0003-1452-0544
Byelikov S.	Dr. Sc., Professor of National University "Zaporizhzhia Polytechnic", Zaporizhzhia, Ukraine, <i>e-mail: belikov@zp.edu.ua</i> , ORCID: 0000-0002-9510-8190

Subbotin S.	Dr. Sc., Professor, Head of the Department of software tools, National University "Zaporizhzhia Polytechnic", Zaporizhzhia, Ukraine, <i>e-mail: subbotin.csit@gmail.com</i> , ORCID: 0000-0001-5814-8268
Pulina T.	Dr. of Ec. Sc., Professor, Head of the Department of Management, National University "Zaporizhzhia Polytechnic", Zaporizhzhia, Ukraine, <i>e-mail: pulinatv@ukr.net</i> , ORCID: 0000-0002-2672-8281

Purpose. The aim of the study is to establish the patterns and mechanisms of pitting of the 06XH28M \square T alloy in model recycled waters with a pH of 4-8 and a chloride concentration of 350 up to 600 mg/l, which are most often used in industrial enterprises.

Research methods. A mathematical model based on regression trees to establish the relationship between the critical pitting temperatures (CPT) of the 06XH28M//T alloy and its chemical composition, structure components, and parameters of model recycled water (pH, chloride concentration) has been developed. Metallographic analysis, energy dispersion analysis, regression analysis.

Results. Based on the results of the analysis of the developed mathematical model, chemical composition, structural heterogeneity of the alloy, and known literature data, it was found that in model recycled waters with a pH of 4.5 up to 7.5, the CPT of the 06XH28MДT alloy has a constant value of about 48.3 °C, which does not depend on its chemical composition, structural components, and chloride concentration in the model recycled waters. In model recycled waters with a chloride concentration of 350 up to 600 mg/l, the alloy's CPT increases, on mean, to 59 °C, with an increase in their pH from 7.5 up to 8, but it decreases to 39 °C, with its decrease from 5 to 4. It has been found that the pH of the media has a more significant effect on the CPT of the alloy than the concentration of chlorides in it. It was found that the pH of the media has a more significant effect on the CTE of the alloy than the concentration of chlorides in it.

Scientific novelty. Based on the established patterns between the critical pitting temperatures of the 06XH28M/IT alloy and its chemical composition, structure components, and parameters of recycled water, the mechanisms of its pitting has been determined, in particular, in low acidic media with pH 4.5, its CPT is minimal, which is due to a decrease in the hydrogen ionisation overvoltage on the carbide phase (Cr, Mo, Ti, Si, Mn, C) in the vicinity of titanium nitrides, where pitting occurs, and in close to neutral model recycled waters, the alloy's CPT is higher in a wide pH range, which is associated with the formation of an oxide film from a monolayer of Cr atoms on its surface due to its solid-phase diffusion under the influence of Mn, but in low alkaline model recycled waters, the alloy's CPT is the highest, which is due to a decrease in the activity of chlorine ions and their adsorption on the imperfections of the alloy structure.

Practical value. The developed mathematical models are proposed to be applied to the selection of the most resistant melts to pitting in recirculating industrial waters of the alloy 06KhN28MDT melts and prediction of its pitting during the operation of heat exchangers.

Key words: 06XH28M_ДT alloy, corrosion, pitting resistance, circulating water, heat exchange equipment, structural heterogeneity, critical pitting temperature.

References

1. Chekhov, A. P. (1980). Koroziina stiikist materialiv [Corrosion resistance of materials]: Dovidnyk, Promin.

2. Torres, C. E. A. S., Santos, T. E., & Lins, V. F. C. (2020). Corrosion failures of austenitic and duplex stainless steels in a biodiesel plant. Revista Materia, 25(2), 25-36. https://doi.org/10.1590/S1517-70762020002.1020

3. Narivskyi, O. E. (2005). Koroziine ruinuvannia plastynchastykh teploobminnykiv [Corrosion damage of plate-like heat exchangers]. Fizyko-khimichna mekhanika materialiv, 1, 104-108.

4. Snizhnoi, G. V. (2013). Dependence of the corrosion behavior of austenitic chromium-nickel steels on the paramagnetic state of austenite. Materials Science, 49, 3, 341–346. https://doi.org/10.1007/s11003-013-9620-4

5. Narivskyi, O. E. (2007). Mikromekhanizm koroziinoho ruinuvannia plastyn teploobminnykiv [Micromechanism of corrosion destruction of heat exchanger plates]. Fizyko-khimichna mekhanika materialiv, 43(1), 124–132. 6. Narivskyi, O. E., & Solidor, N. A. (2011). Koroziini protsesy ta shvydkist pidrostannia pitinhiv stalei AI-SI304 ta 08Kh18N10T v modelnykh oborotnykh vodakh [Corrosion processes and pitting growth rate of AISI304 and 08X18H10T steels in model circulating waters]. Visnyk Pryazovskoho derzhavnoho tekhnichnoho universytetu, seriia tekhnichni nauky, 23(2), 87–97.

7. Dzhus, A. V., Narivskyi, O. E., Bielikov, S. B., Subbotin, S. O., Pulina, T. V., & Leoshchenko, S. D. (2023). Matematychne modeliuvannia pitynhotryvkosti teploobminnykiv zi splavu 06KhN28MDT v oborotnykh vodakh [Mathematical modelling of pitting resistance of heat exchangers made of 06KhN28MDT alloy in circulating waters]. Novi materialy i tekhnolohii v metalurhii ta mashynobuduvanni, 3, 45–52. https://doi.org/10.15588/1607-6885-2023-3-7

8. Narivskyi, O. E. (2011). Kinetyka koroziinykh protsesiv ta shvydkist pitinhuvannia splavu 06KhN28MDT u slabokyslykh khlorydovmisnykh

seredovyshchakh [Kinetics of corrosion processes and pitting rate of 06KhN28MDT alloy in low-acid chloride-containing media]. Naukovi notatky. Mizhvuzivskyi zbirnyk, Lutsk, 31, 214–220.

9. Martínez, L., Malki, B., Berthomé, G., Baroux, B., & Pérez, F. J. (2006). Ar-implantation on AISI 304 stainless steel against pit initiation processes. Surface and Coatings Technology, 201(3–4), 1671–1678. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.02.042

10. Narivskyi, O. (2015). Patterns and mechanisms of local corrosion of co-corrosion-resistant steels and austenitic alloy for capacitive and heat exchange equipment [Zakonomirnosti i mekhanizmy lokalnoi korozii ko-roziinotryvkykh stalei i splavu austenitnoho klasu dlia yemnisnoi ta teploobminnoi aparatury] [Doctor thesis], Karpenko FMI, 456.

11. Narivskyi, O. E., & Bielikov, S. B. (2007). Otsinka stiikosti splavu 06KhN28MDT do pitynhovoi ta shchilyn-noi korozii v khlorydovmisnykh seredovyshchakh [Evaluation of 06KhN28MDT alloy resistance to pitting and crevice corrosion in chloridecontaining media]. Novi materialy i tekhnolohii v metalurhii ta mashynobudu-vanni, 2, 45–53.

12. Narivs'kyi, O. E. (2008). Pitting resistance of 06KhN28MDT alloy in chloride-containing media. Materials Science, 44(4), 573–580. https://doi.org/10.1007/s11003-009-9107-5

13. Narivs'kyi, O. E., & Yar-Mukhamedova, G. S. (2016). Influence of alloying elements and structural heterogeneity of AISI 321 steel on selective dissolution of metals from pittings. Bulletin of Al-Farabi Kazakh National University. Physics Series, 56(1), 86–97.

14. Narivskij, A. E., & Belikov, S. B. (2015). Harakternye osobennosti selektivnogo rastvoreniya pittingov na poverhnosti stali AISI 321 v modelnyh oborotnyh vodah [Characteristic features of selective dissolution of pittings on the surface of AISI 321 steel in model circulating waters]. Novi materiali i tehnologiyi v metalurgiyi ta mashinobuduvanni, 1, 24–31.

https://doi.org/10.15588/.v0i1.98905

15. Freedman, O. A. (2005). Statical models: theory and practice. Cambridge University Press.

16. Frejman, L. I., Nguen, T. D., & Volkov, D. E. (1986). Vliyanie nikelya i vklyuchenij MnS v metalle na pittingovuyu korroziyu nizkouglerodistyh nerzhaveyushih stalej [Effect of nickel and MnS inclusions in metal on pitting corrosion of low-carbon stainless steels]. Zashita metallov, 22(5), 716–720.

17. Bauccio, M. (Ed.). (1993). ASM metals reference book. ASM international.

18. Narivskyi, O. E. (2011). Zakonomirnosti koroziinoho rozchynennia ta shvydkist pitinhuvannia splavu 06KhN28MDT u neitralnykh khlorydovmisnykh rozchynakh [Corrosion dissolution patterns and pitting rate of 06HN28MDT alloy in neutral chloride-containing solutions]. Naukovi notatky. Mizhvuzivskyi zbirnyk, Lutsk, 32, 255–261. 19. Gerasimov, V. V. (1989). Prognozirovanie korrozii metallov [Prediction of metal corrosion]. Metallurgiya.

20. Snizhnoi, V., Snizhnoi, G., & Stepanenko, S. (2022). Determining the role of individual and combined chemical elements in the pitting corrosion process of austenitic Fe-Cr-Ni steels. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 3(12), 13–19. https://doi.org/10.15587/1729-4061.2022.257841

21. Schmuki, P., Hildebrand, H., Friedrich, A., & Virtanen, S. (2005). The composition of the boundary region of MnS inclusions in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion. Corrosion Science, 47(5), 1239–1250.

https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.05.023

22. Webb, E. G., & Alkire, R. C. (2002). Pit initiation at single sulfide inclusions in stainless steel. Part III. Mathematical model. Journal of The Electrochemical Society, 149(6), B286-B295. http://dx.doi.org/10.1149/1.1474432

23. Vannevik, H., Nilsson, J., & Kangas, P. (1996). Effect of Elemental Partitioning on Pitting Resistance of High Nitrogen Duplex Stainless Steels. Materials Science, Engineering, 36(7), 807–812. https://doi.org/10.2355/isijinternational.36.807

24. Weber, L., & Uggowitzer, P. J. (1998). Partitioning of chromium and molybdenum in super duplex stainless steels with respect to nitrogen and nickel content. Materials Science and Engineering: A, 242(1–2), 222-229. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00521-2

25. Tsuge, H., Tarutani, Y., & Codo, T. (1988). Corrosion resistance of super duplex stainless steel in chloride ion. Corrosion, 4(5), 305-314.

26. Ryan, M. P., Williams, D. E., Chater, R. J., Hutton, B. M., & McPhail, D. S. (2002). Why stainless steel corrodes. Nature, 415, 770–774. https://doi.org/10.1038/415770a

27. Pardo, A., Merino, M. C., Coy, A. E., Viejo, F., Arrabal, R., & Matykin, E. (2008). Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions. Corrosion Science, 50(6), 1796– 1806. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.04.005

28. Williams, D. E., Mohiuddin, T. F., & Zhu, Y. Y. (1998). Elucidation of a Trigger Mechanism for Pitting Corrosion of Stainless Steels Using Submicron Resolution Scanning Electrochemical and Photoelectrochemical Microscopy. Journal of The Electrochemical Society, 145(8), 2664-2672.

29. Pistorius, P. C., & Burstein, G. T. (1992). Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate. Corrosion science, 33(12), 1885–1897. https://doi.org/10.1016/0010-938X(92)90191-5

30. Abd El Meguid, E. A., Mahmoud, N. A., & Abd El Rehim, S. S. (2000). The effect of some sulphur compounds on the pitting corrosion of type 304 stainless steel. Materials Chemistry and Physics, 63(1), 67–74. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00206-0

31. Laycock, N. J., Moayed, M. H., & Newman, R. C. (1998). Metastable Pitting and the Critical Pitting Temperature. Journal of The Electrochemical Society, 145(8), 2622-2628. https://doi.org/10.1149/1.1838691

32. Narivskyi, O.E. (2007). Vplyv heterohennosti stali AISI321 na yii pitinhuvannia u khlorydovmisnomu sere-dovyshchi [Influence of AISI321 steel heterogeneity on its pitting in a chloride-containing media]. Fizyko-khimichna mekhanika materialiv, 2, 100–106.

33. Narivskiy, A.E. (2006). Determination of pitting resistance steel AISI 321 in chloride-containing environments is present in the heat-exchanger. Physicochemical mechanics of materials. Special Issue, 5, 316–320.

34. Kolotyrkin, Ya. M., Frejman, L. I., Reformatskaya, I. I., & Panshin, E. A. (1994). O mehanizme povysheniya pittingostojkosti nerzhaveyushih stalej dobavkami v nih molibdena [On the mechanism of increasing pitting resistance of stainless steels by molybdenum additives in them]. Zashita metallov, 30(5), 453–462.

35. Alonso, C., Castellote, M., & Andrade, C. (2002). Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements. Electrochimica Acta, 47(21), 3469–3481. https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00283-9

36. Kolotyrkin, Ya.M. (1985). Metall i korroziya [Metal and corrosion], Metallurgiya.

37. Dzhus, A., & Snizhnoi, G. (2023). Prediction the durability of heat exchangers made of 06KhN28MDT alloy (analogous to AI-SI904L steel) to crevice corrosion during their operation in recycled water. Physical Sciences and Technology, 10(3-4), 57–67. https://doi.org/10.26577/phst.2023.v10.i2.07

38. Wranglen, G. (1974). Pitting and sulphide inclusions in steel. Corrosion Science, 14(5), 331-349. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(74)80047-8

39. Dzhus, A., Subbotin, S., Pulina, T., Leoshchenko, S., & Sniznoi, G. (2023). Evaluation and prediction of pitting resistance of heat exchangers made of alloy 06KhN28MDT (similar to AISI904L steel) to crevice corrosion. Book Proceedings of 23rd International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2023, 23(6.1), 25–34.

https://doi.org/10.5593/sgem2023/6.1/s24.03

40. Snizhnoi, G. (2022). Dependence of Corrosion Resistance of Austenitic Chromium-Nickel Steels on the Magnetic State of Austenite. Published: IntechOpen, London, UK. 23 p. https://doi.org/10.5772/intechopen.102388