

*Олексій НАРІВСЬКИЙ, Сергій БЕЛІКОВ, Надія МАРКОВА,
Станіслав БЕРЕЖНОЙ*

**ВПЛИВ СТРУКТУРИ СТАЛІ AISI321 НА ЇЇ ТРИВКІСТЬ ДО
МІЖКРИСТАЛІТНОЇ КОРОЗІЇ У ВИСОКООКИСНЮВАЛЬНИХ
СЕРЕДОВИЩАХ**

*Запорізький національний технічний університет
вул. Жуковського 64, м. Запоріжжя, 69063. E-mail: amz309@ukr.net*

*Oleksiy NARIVSKYY, Sergiy BELIKOV, Nadiya MARKOVA,
Stanislav BEREZHNOY*

**INFLUENCE OF THE STEELS AISI321 STRUCTURE ON ITS RESISTANCE
TO INTERCRYSTALLINE CORROSION IN HIGHLY-OXIDIZING
ENVIRONMENTS**

*Zaporizhzhya National Technical University
64, Zhukovsky Str., Zaporizhzhya, 696063, Ukraine. E-mail: amz309@ukr.net*

ABSTRACT

The influence of AISI 321 steel structure on its resistance to intercrystalline corrosion in highly oxidizing environments has been investigated. Steel was exposed five test cycles in 65% nitric acid solution during 48 hours. The research confirmed the hypothesis that the corrosive losses of steel, mainly, consist of etched inclusions from its surface (titanium nitrides, aluminum oxides and carbides). It was determined that after the first two test cycles, these structure elements affect on the ΔCr , ΔNi and ΔFe corrosion losses.

After the third cycle, ΔCr increases direct-proportionally with a rise of the average distance between the nitrides. This contributes to the growth of Cr selective dissolution coefficient, which indicates a decrease of the intensity of the corrosive destruction of the austenite grain boundaries. After the fourth test cycle, ΔNi became larger because oxide volume increases and the average distance between them decreased. ΔFe grows when the average distance between oxides increase and their volume decrease. Therefore, when the oxides are larger, the ΔNi is smaller, and the ΔFe is larger. This contributes to Cr selective dissolution coefficient decreasing and the risk of developing intercrystalline corrosion increasing.

After the fifth cycle, ΔNi becomes lower with the volume increasing, but with the average distance between the oxides decreasing. Thus, if the oxides are larger, the ΔNi is higher. Therefore, Ni selective dissolution factor is higher, then Fe, which also increases the probability of this type of corrosion. These conclusions correlate with the results of gravimetric tests, because after the third test cycle, corrosion losses are minimal, and after the fourth and fifth – maximal.

KEY WORDS: *intercrystalline corrosion, selective dissolution of steel grain boundaries, highly oxidizing environment, structure.*

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

Сталь AISI 321 часто використовують у виробництві теплообмінної апаратури. При цьому для охолодження технологічного продукту найчастіше застосовують оборотні води, які, за деяких умов, сприяють пітинговій корозії теплообмінників [1–3]. Водночас технологічний продукт, який охолоджується оборотною водою, часто є окиснювальним середовищем, що сприяє міжкристалітній корозії (МКК) сталі. До того ж за даними [1, 2] у теплообмінниках із оборотною водою під осадом, який випадає з неї, на поверхні теплообмінних елементів обладнання може утворюватися підкислене, внаслідок процесу гідролізу продуктів корозії, середовище, що сприяє не лише пітинговій, але й МКК [2].

АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Тривкість сталей і сплавів до МКК у високоокиснювальних середовищах визначають за методом ДУ ГОСТ 6032-89 [4]. Цей метод має два недоліки, зокрема, він трудомісткий та не дає можливості визначити якісний склад корозійних втрат матеріалів після кожного циклу випробувань. Першу проблему було розв'язано за результатами досліджень, які висвітлено в працях [5–9]. У цих працях встановлено залежності між корозійними втратами сталей AISI304, AISI321 і сплаву 06ХН28МДТ та їх хімічним складом і складовими структури. Застосовуючи ці регресійні залежності, можна для будь-якої плавки цих матеріалів визначити корозійні втрати після кожного з п'яти циклів випробувань за методом ДУ [4] та за результатами розрахунків визначити їх тривкість до МКК у високоокиснювальному середовищі. Однак для вирішення другої проблеми потрібно визначити якісний склад корозійних втрат, щоб підтвердити гіпотезу [9] про те, що витравлені з поверхні цих сталей і сплавів включення, в основному, визначають корозійні втрати майже після кожного циклу випробувань. У праці [10] досліджували селективне розчинення основних компонентів сталі AISI321 після кожного циклу випробувань. У цій праці встановлено, що особливості селективного розчинення Cr, Ni і Fe зі сталі AISI321 інтенсивно впливають на корозійне руйнування меж зерен аустеніту. Проте на сьогодні не відомо як включення, що в складі сталі AISI321, впливають на селективне розчинення Cr, Ni і Fe зі сталі. Тому метою цієї праці було встановити вплив складових структури сталі AISI321 на корозійні втрати ΔCr , ΔNi і ΔFe з її поверхні після кожного циклу випробувань.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

За методом ДУ ГОСТ 6032-89 [4] досліджували п'ять промислових плавок сталі AISI321. Структурну гетерогенність сталі визначено в праці [8]. Хімічний склад поверхні зразків після кожного циклу випробувань встановлювали рентгеноспектральним аналізом на спектрометрі СРМ-25 [10]. Корозійні втрати ΔCr , ΔNi і ΔFe сталі після кожного циклу випробувань визначали за різницею вмісту цих елементів у ній до та після випробувань. Вважали, що корозійні втрати цих хімічних елементів, в основному, відбуваються межами зерна аустеніту, оскільки на цих ділянках сталь розчиняється в активному, а на решті – в пасивному стані. До того ж слід відзначити, що в праці [10] коефіцієнти селективного розчинення Cr (Z_{Cr}) і Ni (Z_{Ni}) визначали, застосовуючи дані про вміст ΔCr , ΔNi та ΔFe в сталі, встановлений рентгеноспектральним аналізом, до і після кожного циклу випробувань. Прямопропорційну кореляцію між корозійними втратами сталі ΔCr , ΔFe , ΔNi [10] та середнім діаметром зерна аустеніту (d_3), об'ємом нітридів титану (V_n), середньою відстанню між ними (L_n), об'ємом оксидів ($V_{ок}$) і середньою відстанню між ними ($L_{ок}$) [8] встановлювали, застосовуючи метод найменших квадратів [11].

При цьому за даними [11] вважали, що елементи структури сталі (d_3 , V_n , $V_{ок}$, L_n , $L_{ок}$) не впливають на її ΔCr , ΔNi та ΔFe , якщо коефіцієнти кореляції між ними менші за $|0,61|$. Разом з тим, якщо вони більші, ніж $|0,61|$, то можна встановити прямопропорційні залежності між цими величинами та робити висновки про вплив структури сталі на її ΔCr , ΔNi та ΔFe після кожного циклу випробувань. Результати кореляційного аналізу наведено в табл. (1–3).

Таблиця 1. Коефіцієнти кореляції між корозійними втратами ΔCr сталі AISI321 на межах зерен аустеніту та складовими її структури після п'яти циклів випробувань за методом ДУ ГОСТ 6032-89

Table 1. The coefficients of correlation between corrosion losses ΔCr of AISI321 steel on the border of austenite grains and components of its structure after five test cycles using the ДУ ГОСТ 6032-89 method

Складові структури	Номер циклу випробувань				
	1	2	3	4	5
$d_3, \mu m$	-0,29	0,28	0,29	-0,57	0,20
$V_n, vol. \%$	-0,02	0,21	0,38	-0,48	0,50
$L_n, \mu m$	0,01	0,18	0,76	-0,39	0,62
$V_{ок}, vol. \%$	-0,16	-0,40	-0,30	-0,01	-0,39
$L_{ок}, vol. \%$	0,35	0,26	0,26	0,05	0,05

Таблиця 2. Коефіцієнти кореляції між ΔFe сталі AISI321 межами зерен аустеніту та складовими її структури після п'яти циклів випробувань за методом ДУ ГОСТ 6032-89

Table 2. The coefficients of correlation between ΔFe of AISI321 steel on the border of austenite grains and its structure components after five test cycles using the ДУ ГОСТ 6032-89 method

Складові структури	Номер циклу випробувань				
	1	2	3	4	5
$d_3, \mu m$	0,18	-0,09	-0,47	-0,29	0,25
$V_{н}, vol. \%$	0,03	-0,43	-0,08	-0,06	-0,04
$L_{н}, \mu m$	-0,54	-0,28	-0,16	-0,37	-0,18
$V_{ок}, vol. \%$	-0,19	0,15	-0,10	-0,66	0,49
$L_{ок}, vol. \%$	0,21	-0,07	-0,06	0,64	-0,03

Таблиця 3. Коефіцієнти прямопропорційної кореляції між ΔNi сталі AISI321 межами зерен аустеніту та складовими її структури після п'яти циклів випробувань за методом ДУ ГОСТ 6032-89

Table 3. The coefficients of correlation between ΔNi of AISI321 steel on the border of austenite grains and its structure components after five test cycles using the ДУ ГОСТ 6032-89 method

Складові структури	Номер циклу випробувань				
	1	2	3	4	5
d_3	-0,19	-0,13	0,02	0,24	-0,47
$V_{н}, vol. \%$	-0,19	0,48	0,16	-0,14	0,11
$L_{н}, \mu m$	-0,38	0,08	-0,27	0,06	0,05
$V_{ок}, vol. \%$	0,35	0,01	-0,25	0,68	-0,72
$L_{ок}, vol. \%$	-0,18	0,04	0,49	-0,66	0,61

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За результатами попередніх досліджень сталі AISI321 за методом ДУ ГОСТ 6032-89 після першого циклу випробувань було встановлено, що її корозійні втрати (Δm_1) за прямопропорційною залежністю зростають зі збільшенням у ній середнього діаметра зерна аустеніту та об'єму нітридів титану зокрема, і об'єму включень взагалі [8, 9]. Це на підставі металографічного аналізу пов'язували з витравленими з поверхні зразків нітридів титану та корозійними втратами основних компонентів сталі (Cr, Ni, Fe) межами зерен аустеніту. До того ж вважали [9], що більший середній діаметр зерна аустеніту, то вищий ступінь некогерентності між суміжними ґратками зерен та більші, через це, корозійні втрати Cr, Ni, Fe на цих ділянках.

Проте, за результатами кореляційного аналізу встановлено (табл. 1–3), що між ΔCr , ΔNi , ΔFe сталі межами зерен аустеніту та середнім діаметром зерна аустеніту існує дуже низька прямопропорційна кореляція, оскільки коефіцієнти кореляції становлять відповідно -0,29; 0,18 і 0,19. Таким чином, з'ясовано, що середній діаметр зерна аустеніту та ступінь некогерентності між його суміжними ґратками не впливають на корозійні втрати Cr, Ni, Fe межами зерен аустеніту. Найвірогідніше, ріст корозійних втрат (Δm_1) сталі AISI321 зі збільшенням середнього діаметра зерна аустеніту, який виявлено раніше [8; 9], зумовлений пришвидшеним селективним розчиненням елементів втілення у кристалічну ґратку (C, N, S, P) межами зерен аустеніту. Це узгоджується з даними [12].

Слід зазначити, що зростання корозійних втрат (Δm_1) сталі AISI321 після першого циклу випробувань зі збільшенням у ній об'єму нітридів титану та включень взагалі пов'язано з їх витравленням із аустенітної матриці, оскільки між ΔCr , ΔNi , ΔFe межами зерен аустеніту сталі та об'ємом нітридів титану, оксидів алюмінію й середньою відстанню між ними встановлено низьку прямопропорційну кореляцію із коефіцієнтами кореляції від -0,02 до 0,35 (табл. 1–3). Таким чином, підтверджено гіпотезу [9], що в складі корозійних втрат сталі AISI321 після першого циклу її випробувань за методом ДУ ГОСТ 6032-89, в основному, переважають витравлені з її аустенітної матриці включення. До того ж слід відзначити, що на процес витравлення включень із поверхні сталі AISI321 більше впливає їх природа, ніж геометричні розміри. Адже за даними праці [8] встановлено, що корозійні втрати сталі AISI321 після першого циклу її випробувань за прямопропорційною залежністю зростають зі збільшенням у ній об'єму нітридів титану та включень (нітридів, оксидів) взагалі. Разом з тим, коефі-

цієнти в цих прямопропорційних залежностях мають однакові значення, а залежностей між корозійними втратами (Δm_1) та об'ємом оксидів у сталі не встановлено.

Це свідчить про те, що з поверхні сталі, в основному, витравилися нітриди титану. До того ж їх розмір не впливає на корозійні втрати (Δm_1), оскільки будь-яких залежностей між корозійними втратами сталі AISI321 після першого циклу випробувань (Δm_1) та середньою відстанню між нітридами титану раніше [8, 9] не встановлено.

Таким чином, узагальнюючи результати праць [8; 9] та даних (табл. 1–3), можна зазначити, що після першого циклу випробувань сталі AISI321 за методом ДУ ГОСТ 6032-89 її корозійні втрати визначаються селективними розчиненнями елементів втілення (C, N, S, P) межами зерен аустеніту та витравленими з поверхні зразків нітридів титану. До того ж геометричні розміри нітридів титану не впливають на корозійні втрати.

Після другого циклу випробувань сталі AISI321 за методом ДУ ГОСТ 6032-89 між ΔCr сталі та її середнім діаметром зерна аустеніту, об'ємом нітридів, оксидів й середньою відстанню між ними встановлено дуже низьку прямопропорційну кореляцію із коефіцієнтами 0,28; 0,21; -0,40; 0,18 та 0,26 відповідно (табл. 1). Аналогічну тенденцію виявлено між ΔFe , ΔNi сталі та показниками її структури, оскільки встановлені коефіцієнти прямопропорційної кореляції для $\Delta Fe = f(d_3, V_n, V_{ок}, L_n, L_{ок})$, відповідно, становлять -0,09; -0,43; 0,15; -0,28; -0,07 (табл. 2), а для $\Delta Ni = f(d_3, V_n, V_{ок}, L_n, L_{ок})$ -0,13; 0,48; 0,01; 0,08 (табл. 3). Разом з тим, раніше в працях [8, 9] встановлено, що корозійні втрати сталі AISI321 після другого циклу випробувань (Δm_2) зростають зі збільшенням у ній об'єму нітридів титану, оксидів алюмінію та середньої відстані між оксидами і зменшенням між нітридами титану. Це свідчить про те, що після другого циклу випробувань у складі корозійних втрат сталі, в основному, витравлені з аустеніту дрібні нітриди та найбільші за розміром оксиди. Це сприяє тому, що корозійні втрати сталі після другого циклу випробувань (Δm_2) удвічі більші, ніж після першого [8, 9]. До того ж корозійні втрати сталі AISI321 після другого циклу випробувань (Δm_2) більші, ніж після першого (Δm_1) внаслідок витравлених з поверхні зразків карбідів (Cr, Ti, W), тому що за даними [8, 9] Δm_2 сталі зростають зі збільшенням у ній вмісту Cr, Ti, W. Водночас слід відзначити, що згідно з даними [10] коефіцієнти селективного розчинення Cr зі сталі після другого циклу випробувань менші, ніж після першого. Це означає, що основний компонент сталі Fe інтенсивніше розчиняється межами зерен аустеніту після другого циклу, ніж після першого. Слід відзначити, що за даними (табл. 1–2) ΔCr і ΔFe не залежать від структурної гетерогенності сталі. Найвірогідніше, що на інтенсивність селективного розчинення сталі після перших двох циклів випробувань впливає їх хімічний склад у межах стандарту, оскільки це впливає на потенціал сталі, а це, як відомо [13], впливає на селективне розчинення компонентів сталі. Найвірогідніше, що інтенсивне витравлення з поверхні сталі дрібних оксидів після другого циклу випробувань, яке виявлено за встановленими в праці [8] залежностями $\Delta m_2 = f(V_{ок}, L_{ок})$, збільшує її корозійні втрати за рахунок власної ваги та сприяє інтенсивнішому селективному розчиненню Fe після другого циклу випробувань, ніж після першого. Водночас у праці [10] встановлено, що коефіцієнти селективного розчинення Cr зі сталі після другого циклу випробувань у середньому менші, ніж після першого. Тобто, після другого циклу випробувань Fe інтенсивніше розчинялося зі сталі, ніж після першого. До того ж у плавки № 2 $Z_{Cr} < 1$, що свідчить про інтенсивніше розчинення Fe зі сталі, ніж Cr. Це, як відомо [14], внаслідок твердофазної дифузії атомів Fe до поверхні меж зерен аустеніту, а Cr у твердий розчин сприяє утворенню дефектів структури у вигляді вакансій, які коагулюють у пори, що сприяє руйнуванню меж зерен аустеніту. Разом з тим, слід відзначити, що за даними [10], після другого циклу випробувань сталі коефіцієнти Z_{Ni} суттєво вищі, ніж після першого. Отже, після другого циклу випробувань інтенсивність розчинення Ni зі сталі вища, ніж після першого. Таким чином, можна відзначити тенденцію, що інтенсивне витравлення дрібних оксидів зі сталі після другого циклу випробувань сприяє інтенсивнішому розчиненню Fe і Ni з її поверхні, ніж після першого. Однак цей вплив не такий суттєвий, оскільки прямопропорційних залежностей між ΔCr , ΔNi , ΔFe та складовими її структури не встановлено (табл. 1–3).

За даними [8, 9] після третього циклу випробувань сталі AISI321 за методом ДУ ГОСТ 6032-89 встановлено найменші корозійні втрати (Δm_3) після п'яти циклів випробувань. Вони більш ніж удвічі менші, ніж після другого циклу випробувань та в рази нижчі, ніж після четвертого та п'ятого. Це зумовлено тим, що з поверхні зразків за два попередні цикли

випробувань витравилися карбіди, оскільки за даними [8] між Δm_3 сталі та карбідотвірними елементами не встановлено будь-якої кореляції та залежностей. До того ж дрібні нітриди та оксиди до цієї стадії випробувань також витравилися з поверхні сталі, що сприяє зменшенню Δm_3 за рахунок зниження кількості і ваги витравлених оксидів. Така гіпотеза ґрунтується на майже вдвічі нижчих коефіцієнтах (b) у залежностях, встановлених після третього циклу випробувань сталі, ніж після другого [8, 9]. Разом з тим, слід відзначити, що після третього циклу випробувань сталі AISI321 між ΔCr , ΔNi , ΔFe та складовими її структури встановлено низькі коефіцієнти прямопропорційної кореляції (табл. 1–3). Лише між ΔCr сталі та середньою відстанню між її нітридами титану встановлено прямопропорційну кореляцію з коефіцієнтом кореляції 0,76 (табл. 1). Таким чином, виявлено, що ΔCr сталі, в основному, межами зерен аустеніту, зростають зі збільшенням середньої відстані між нітридами титану. Отже, що більша відстань між цими включеннями, то вони крупніші, а ΔCr вищі. Відомо [12, 13], що така тенденція сприяє збагаченню поверхні меж зерен аустеніту Cr та збідненню Fe. Це за даними [14] сприяє утворенню щільної оксидної плівки внаслідок зустрічної твердофазної дифузії атомів Cr і кисню на поверхні сталі. Однак не можна вважати, що селективне розчинення Cr і Fe після третього циклу випробувань сталі залежить лише від розмірів нітридів титану, оскільки за даними [10] встановлено, що коефіцієнти Z_{Cr} двох плавок менші за одиницю, а після другого циклу $Z_{Cr} < 1$ спостережено тільки для однієї плавки. Отже, розмір нітридів титану не є основним чинником, що впливає на селективне розчинення Cr, Ni, Fe зі сталі після її випробування за методом ДУ ГОСТ 6032-89. Найвірогідніше, враховуючи виявлені тенденції селективного розчинення сталі, в основному межами зерен аустеніту, залежить від її хімічного складу та кількості включень на поверхні, які внаслідок синергічного ефекту у конкретному корозивному середовищі сприяють встановленню потенціалу сталі, який, як відомо [13], впливає на селективне розчинення основних компонентів (Cr, Ni, Fe) з її поверхні.

Раніше [8, 9] після четвертого циклу випробувань виявлено найбільші корозійні втрати сталі (Δm_4) після випробувань за методом ДУ ГОСТ 6032-89. Разом з тим, у працях [8, 9] було встановлено, що корозійні втрати (Δm_4) сталі за прямопропорційною залежністю ростуть, коли збільшується у ній об'єм нітридів титану та середня відстань між оксидами. До того ж за даними [7] корозійні втрати сталі зростають зі збільшенням у ній вмісту карбідотвірних елементів Cr і Ti. Таким чином враховуючи, що корозійні втрати ΔFe зі сталі за прямопропорційною залежністю збільшуються із ростом у ній середньої відстані між оксидами та зменшенням їх об'єму (табл. 2), а ΔNi знижуються зі збільшенням середньої відстані між оксидами та зменшенням їх об'єму (табл. 3), можна зазначити, що найбільші корозійні втрати сталі після четвертого циклу випробувань пов'язані з черговим витравленням з її поверхні нітридів титану, дрібних оксидів та карбідів Cr і Ti. Водночас у складі корозійних втрат зростає Fe, розчинене межами зерен аустеніту, оскільки витравлені з поверхні зразків дрібні оксиди, найвірогідніше, сприяють зміні потенціалу сталі, який пришвидшує селективне розчинення Fe та гальмує інтенсивність розчинення Ni. При цьому, враховуючи дані праць [8–10] та те, що складові структури сталі не впливають на її ΔCr після четвертого циклу випробувань, можна припустити, що твердофазна дифузія атомів Fe під час селективного розчинення компонентів сталі межами зерен аустеніту буде направлена до їх поверхні. Це, за даними [14], сприятиме утворенню вакансій у мікрооб'ємах металу, які, коагулюючи, перейдуть у пори, що сприятимуть руйнуванню сталі межами зерен аустеніту. Така гіпотеза частково підтверджується даними праці [10], оскільки дві плавки з п'яти мають коефіцієнт селективного розчинення Cr зі сталі менший за одиницю. Найвірогідніше, що на селективне розчинення Cr, Fe і Ni зі сталі ще більше впливає їх хімічний склад у межах стандарту. Це буде досліджено в наступній праці. Слід відзначити, що витравлені з поверхні зразків дрібні оксиди більше сприяють селективному розчиненню Fe зі сталі, ніж Ni, оскільки, за даними [10], коефіцієнти селективного розчинення Ni значно вищі, ніж Fe. Таким чином, узагальнюючи вище наведене, можна зазначити, що якщо після перших трьох циклів випробувань складові структури сталі AISI321 не впливали на селективне розчинення її компонентів (Cr, Fe, Ni), то після четвертого циклу випробувань вплив дрібних оксидів на тривкість сталі до МКК виявився негативним, що пов'язано з вказаними вище чинниками.

Після п'ятого циклу випробувань сталі AISI321 за методом ДУ ГОСТ 6032-89 раніше [8, 9] виявлено дещо менші її корозійні втрати (Δm_5), ніж після четвертого (Δm_4), але вищі, ніж

після перших трьох циклів (Δm_1 , Δm_2 , Δm_3). При цьому, як і після першого, другого і четвертого циклів, встановлено зростання корозійних втрат сталі після п'ятого циклу випробувань (Δm_5) зі збільшенням у ній вмісту карбідовірних елементів [7]. Водночас вплив нітридів титану та оксидів на корозійні втрати сталі на цьому етапі випробувань не виявлено. Однак встановлено, що корозійні втрати ΔNi зі сталі за прямопропорційною залежністю зростають зі збільшенням у ній середньої відстані між оксидами та зменшенням їх об'єму. Таким чином, витравлені з аустеніту сталі дрібні оксиди сприяють росту ΔNi сталі, хоча після четвертого циклу було виявлено протилежну тенденцію (табл. 3). Найвірогідніше, це пов'язано з селективним розчиненням основних компонентів сталі після попередніх циклів випробувань та витравленими дрібними оксидами, що посприяло встановленню потенціалу, за якого пришвидшується розчинення ΔNi . Слід відзначити, що після п'ятого циклу випробувань сталі об'єми оксидів, середня відстань між ними та інші складові її структури не впливають на ΔFe , оскільки прямопропорційної кореляції між ними не встановлено (табл. 2). До того ж виявлено, що складові структури сталі AISI321, крім розміру нітридів титану, не впливають на ΔCr після п'ятого циклу її випробувань. При цьому вони зростають зі збільшенням середньої відстані між нітридами титану (табл. 1). Отже, що дрібніші нітриди титану, то більші ΔCr сталі. Це, найвірогідніше, пов'язано з тим, що витравлені з аустенітної матриці сталі нітриди сприяють встановленню потенціалу, за якого пришвидшується селективне розчинення Cr.

Узагальнюючи вищевказане, можна зазначити, що корозійні втрати сталі AISI321 після п'ятого циклу випробувань, в основному, складаються із витравлених з його поверхні карбідів та селективно розчинених основних її компонентів Cr, Ni та Fe. До того ж витравлені з поверхні сталі дрібні нітриди титану сприяють пришвидшенню розчинення Cr, а оксиди Ni.

Таким чином, за результатами аналізу всіх вищевказаних чинників, які визначають корозійні втрати сталі AISI321 після кожного з п'яти циклів випробувань, можна зазначити, що після п'ятого циклу випробувань сталь зазнала найбільших корозійних руйнувань межами зерен аустеніту внаслідок селективного розчинення Cr, Ni та Fe на цих ділянках, оскільки лише після цього етапу випробувань не встановлено впливу нітридів титану та оксидів алюмінію на її корозійні втрати (Δm_5). Разом з тим, згідно з ГОСТом 6032-89 випробування сталі за методом ДУ показали, що всі п'ять плавок тривкі до МКК у високоокиснювальних середовищах.

При цьому, згідно з вимогами цього методу випробувань, навіть після трьох циклів можна було зробити висновок про їх тривкість до МКК у цих агресивних середовищах. Однак, як показали дослідження, навіть за виконання цих вимог щодо втрат ваги, слід оцінювати тривкість сталі до МКК ще й після четвертого та п'ятого циклів випробувань, оскільки після цих етапів випробувань у складі корозійних втрат сталі більше селективно розчинених Cr, Ni та Fe. До того ж витравлені дрібні нітриди та оксиди впливають на інтенсивність їх розчинення.

ВИСНОВКИ

За результатами досліджень сталі AISI321 за методом ДУ ГОСТ 6032-89 та аналізу її попередніх досліджень встановлено такі залежності та тенденції:

1. Після перших двох циклів випробувань складові структури сталі (d_3 , V_n , $V_{ок}$, L_n , $L_{ок}$) не впливають на селективне розчинення ΔCr , ΔNi та ΔFe межами зерен аустеніту. Разом з тим, корозійні втрати сталі (Δm_1 , Δm_2) зростають зі збільшенням об'єму нітридів, а після другого циклу й оксидів. До того ж після другого циклу випробувань виявлено, що дрібніші оксиди та більші за розміром нітриди, то вищі корозійні втрати (Δm_2). Це свідчить, що в складі корозійних втрат після першого циклу випробувань, в основному, витравлені з поверхні сталі нітриди титану, а після другого дрібні оксиди. До того ж корозійні втрати (Δm_1 , Δm_2) збільшують витравлені з її поверхні карбіди (Cr, Mo, W), оскільки було встановлено прямопропорційні залежності між (Δm_1 , Δm_2) та вмістом в сталі Cr, Mo, W.

2. Після третього циклу випробувань встановлено, що корозійні втрати ΔCr зі сталі за прямопропорційною залежністю зростають зі збільшенням середньої відстані між нітридами титану. Це пов'язано з тим, що великі за розмірами нітриди не витравилися з поверхні сталі й, найвірогідніше, сприяють встановленню такого потенціалу за якого пришвидшується селективне розчинення Cr, в основному, межами зерен аустеніту. Водночас це сприяє росту коефіцієнта селективного розчинення Cr, що вказує на зниження інтенсивності руйнування меж зерен аустеніту.

3. Після четвертого циклу випробувань виявлено, що ΔNi сталі за прямопропорційною залежністю ростуть зі збільшенням об'єму оксидів та зниженням середньої відстані між ними. Разом з тим, встановлено, що ΔFe сталі за прямопропорційною залежністю зростають зі збільшенням середньої відстані між оксидами та зменшенням їх об'єму. Отже, що більші оксиди, то менші ΔNi та більші ΔFe сталі. Таким чином, великі оксиди, не витравлені зі сталі, сприяють встановленню потенціалу сталі, за якого пришвидшується розчинення Fe, що знижує коефіцієнт селективного розчинення Z_{Cr} та збільшує небезпеку МКК.

4. Після п'ятого циклу випробувань сталі вплив оксидів на її ΔFe не виявлено. Однак встановлено, що ΔNi сталі за прямопропорційною залежністю знижуються зі збільшенням об'єму та зниженням середньої відстані між оксидами. Отже, що більші за розміром оксиди, то вищі ΔNi . Найвірогідніше, що протилежний вплив оксидів на ΔNi сталі після четвертого та п'ятого циклів випробувань зумовлено тим, що великі оксиди після четвертого циклу випробувань сприяють збільшенню ΔCr та ΔFe , що знижує ΔNi . Після п'ятого циклу випробувань такого не спостережено, оскільки у попередніх дослідженнях між Δm_5 та оксидами в сталі не виявлено будь-якої кореляції.

ЛІТЕРАТУРА

1. Nariv's'kyi O.E. Corrosion fracture of plate like heat exchangers // *Materials Science*. – 2005. – Vol. 41 – P. 122–128.
2. Nariv's'kyi O.E. Micromechanism of corrosion fracture of the plates of heat exchangers // *Materials Science*. – 2007. – Vol. 43 – P.124–132.
3. Нарівський О., Беліков С. Визначення пітинготривкості сталі AISI 304 в хлоридвмісному середовищі, яке присутнє у роботі теплообмінників // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – 2006. – Спецвип. № 5, Т. 1. – P. 316–320.
4. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы испытания на стойкость против межкристаллитной коррозии: ГОСТ 6032–89 (ИСО 3651/2 76) – [Действующий от 1990–07–01]. – М.: Изд-во стандартов, 1990 – 41 с.
5. Nariv's'kiy A.E. Influence of structure of alloy 06XN28MDT on its corrosion behavior in oxidative media // *Materials: corrosion, protection*. – 2011. – № 2. – P. 33–40.
6. Nariv's'kiy A.E. Stability of alloy 06XN28MDT to intercrystallite corrosion depending on its chemical composition // *Materials: corrosion, protection*. – 2010. – № 11. – P. 1–7.
7. Нарівський О.Е., Беліков С.Б. Стійкість сталей AISI 321 і 12X18МДТ до міжкристалітної корозії залежно від зміни її хімічного складу // *Нові технології в металургії та машинобудуванні*. – 2012. – № 2. – С. 20–24.
8. Беліков С.Б., Нарівський О.Е. Стійкість сталі AISI321 до міжкристалітної корозії залежно від структури та механічних властивостей // *Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні*. – 2010. – № 2. – С. 21–25.
9. Нарівський О.Е. Закономірності і механізми локальної корозії корозійотривких сталей і сплаву аустенітного класу для ємнісної та теплообмінної апаратури: автореф. дис. на здобуття наук. ступ. доктора техн. наук: спеціальність 05. 17. 14 – Хімічний опір матеріалів та захист від корозії / О.Е. Нарівський; Львів, 2015 – 42 с.
10. Беліков С.Б., Нарівський О.Е., Маркова Н.В. Характерні особливості селективного розчинення сталі AISI 321 у високоокиснювальному розчині нітратної кислоти // *Науковий вісник Національного лісотехнічного університету України*. – 2016. – Вип. 5. – С. 233–240.
11. Данко П.Е., Попов А.Г. Высшая математика в упражнениях и задачах. – М.: Высш. шк., 1986. – 415 с.
12. The cumulative effect of alloy in elements N, W, Mo and Cu on the corrosion behaviour of 17Cr–13Ni stainless steel in 2N H₂SO₄ / A. Belfrouh, C. Masson, D. Vouagner, A. M. DeBecdelievre, N.S. Prakash, J.P. Audouard // *Corrosion Science*. – 1996. – Vol. 38, № 10. – P. 1639–1648.
13. Pickering H.W. Characteristic fractures of alloy polarization curvas // *CorrosionScience*. – 1983. – №10. – P. 1101–1120.
14. Moffat T.P., Fan F.-R.F., Bord A.J. Electrochemical and scanning-tuneling microscope study of dealloying of Cu₃Au // *Electrochem. Soc.* – 1991. – № 11. – P. 3224–3235.