

Наривский А.Э.,
Яр-Мухамедова Г.Ш.

**Влияние легирующих
элементов и структурной
гетерогенности стали AISI 321
на селективное растворение
металлов из питтингов**

Narivskiy A.E.,
Yar-Mukhamedova G.Sh.

**Influence alloying elements
and steel AISI 321 structural
heterogeneity on the selective
dissolution of metals from pitting**

Наривский А.Э.,
Яр-Мухамедова Г.Ш.

**AISI 321 болаттың
құрамындағы байытушы
элементтер мен құрылымдық
гетерогенділігінің питтингтегі
металдардың талғамды еруіне
әсері**

В статье представлены результаты исследования влияния химического состава и структурной гетерогенности стали AISI 321 на её коррозионные потери ΔCr , ΔNi и ΔFe из питтингов в модельных хлоридсодержащих оборотных водах с pH4...8 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³. Показано, что механизмы коррозионных потерь Cr, Ni и Fe из метастабильных и стабильных питтингов обусловлены характерными особенностями их селективного растворения. В частности, поверхность метастабильных питтингов обогащается Fe и обедняется Cr и Ni, а стабильных – обогащается Cr и обедняется Ni и Fe. Это способствует реорганизации объёма стали под поверхностью питтингов вследствие твёрдофазной диффузии атомов Fe, Cr и Ni, которая зависит от характера питтинга и pH модельных оборотных вод.

Ключевые слова: Селективное растворение металлов, метастабильный и стабильный питтинг, структурная гетерогенность, легирующий элемент.

Results of research of influence of a chemical composition and structural heterogeneity of AISI 321 steel are presented in article on its corrosion losses ΔCr , ΔNi and ΔFe from pittings in modeling (chloride circulating) waters with pH4...8 and concentration of chlorides of 600 mg/dm³. It is shown that mechanisms of corrosion losses of Cr, Ni and Fe from metastable and stable pittings are caused by characteristics of their selective dissolution. In particular, the surface of metastable pittings is enriched with Fe and Cr and Ni is impoverished, and stable – Cr is enriched and Ni and Fe is impoverished. It promotes reorganization of volume of steel under a surface of pittings owing to solid-phase diffusion of atoms of Fe, Cr and Ni which depends on nature of pitting and pH model reverse waters.

Key words: selective dissolution of metals, metastable and stable pitting, structural heterogeneity, the alloying element.

Мақалада AISI 321 болаттың химиялық құрамының және құрылымдық гетерогенділігінің хлоридтың концентрациясы 600 мг/дм³, pH4...8 құрайтын үлгілі хлоридты ертіндідегі питтингтерден ΔCr , ΔNi және ΔFe көрсеткіштері бойынша коррозиялық шығынына әсерін зерттеу нәтижелері келтірілген.

Cr, Ni и Fe элементтерінің метаорнықты және орнықты күйде болатын питтингтердегі коррозиялық шығындарының механизмі олардың талғамды еру ерекшеліктеріне байланысты екендігі көрсетілген. Мысалы, метаорнықты күйдегі питтингтің беттік қабаты Fe атомдарымен байытылып, Cr мен Ni элементтерінен арыла түседі. Орнықты күйдегі питтингтің беттік қабаты, керісінше, Cr атомдарымен байытылып, Ni және Fe элементтерінен арыла бастайды. Нәтижесінде, питтингтердің астыңғы қабатындағы болат көлемі бойынша Fe, Cr, Ni атомдарының қаттыфазалық диффузиясының нәтижесінде жаңа құрылымдық өзгерістерге ұшырайды, ал оның өзі питтингтің негізгі сипатына және айналымдағы үлгілі судың pH көрсеткішіне тәуелді.

Түйін сөздер: металдардың талғамды еруі, орнықты және метаорнықты күйдегі питтинг, құрылымдық гетерогенділік, байытушы элемент.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ И СТРУКТУРНОЙ ГЕТЕРОГЕННОСТИ СТАЛИ AISI 321 НА СЕЛЕКТИВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПИТТИНГОВ

Введение

Коррозионностойкая сталь AISI 321 относится к аустенитному классу и легирована по типу 18-10, имеет высокую коррозионную стойкость во многих агрессивных средах, поэтому её часто применяют для изготовления емкостной и теплообменной аппаратуры. Однако оборотные хлоридсодержащие воды, применяемые в их работе, нередко являются причиной питтинговой, а в последствии и язвенной их коррозии [1-4]. Поэтому прогнозирование питтингостойкости стали AISI 321 в этих средах является актуальной задачей. В работах [5-8] предлагали оценивать питтингостойкость коррозионностойких сталей и сплавов в хлоридсодержащих средах, используя критические значения их электрохимических потенциалов или $\Delta\phi$ -критерий. Однако такой подход к оценке их питтингостойкости на практике оказался не эффективным, потому что параметры хлоридсодержащей среды, применяемой для электрохимических испытаний сталей, в разы отличаются от тех, что присутствуют в работе теплообменников. Оценка питтингостойкости стали AISI 321 по критическим температурам питтингообразования дала возможность прогнозировать её поведение в модельных оборотных водах, которые по содержанию хлоридов и pH близки к условиям эксплуатации этого оборудования. При этом в инструкциях по эксплуатации теплообменников приводили информацию о критических температурах питтингообразования (КТП) стали в модельных оборотных водах с pH 4...8 и концентрацией хлоридов от 350 до 600 мг/дм³. Их рассчитывали, используя установленные эмпирические зависимости между КТП стали и её химическим составом и структурной гетерогенностью в этих модельных оборотных водах [9-10]. Однако эта методика оценки питтингостойкости сталей также имеет свои недостатки, связанные с идентификацией метастабильных и стабильных питтингов. Поскольку эти питтинги идентифицировали по геометрическим признакам, которые недостаточно стабильны и зависят от параметров среды и стали [11].

В работах [12-15] обоснована и впервые предложена идентификация питтингов, используя коэффициенты селективного растворения Cr. В последствии этот критерий оказался уни-

версальным и не зависящим от марки стали или сплава и параметров хлоридсодержащей среды [16]. Однако влияние легирующих элементов и структуры стали AISI 321 на селективное растворение металлов в питтингах, образовавшихся на её поверхности, не исследовано. Поэтому работа посвящена решению этой проблемы, потому что механизмы влияния параметров стали на коррозионные потери в питтингах позволяют оптимизировать её состав и структуру.

Материалы и методика исследований

Исследованы пять плавок стали AISI 321. Химический состав и структурную гетерогенность определяли ранее [9, 10]. Образцы исследуемой стали выдерживали в хлоридсодержащих растворах с pH4...8 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³ при температуре 343K в течении 240 часов. При этом в хлоридсодержащих растворах с pH4; 5; 7 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³ на поверхности образцов образовывались стабильные, а с pH6; 8 – метастабильные питтинги [16]. Питтинги идентифицировали по геометрическим параметрам [11] и коэффициентам селективного растворения Cr из питтингов (Z_{Cr}). В частности, если $Z_{Cr} < 1$, то сталь питтингует с образованием стабильных, а, если $Z_{Cr} > 1$, то – метастабильных питтингов. Коррозионные потери Fe, Cr и Ni из поверхности питтингов определяли ранее [12-15], применяя методики [17-19]. Эмпирические зависимости между коррозионными потерями ΔCr , ΔNi , ΔFe стали из питтингов и её химическим составом и структурной гетерогенностью определяли в работе [12-15], используя корреляционный и регрессионный анализ результатов исследования [20]. Направление влияния химического состава и элементов структуры стали на её коррозионные потери ΔCr , ΔNi , ΔFe из питтингов приведены в таблицах (1–3). При этом в таблицах приведены только прямопропорциональные зависимости между этими величинами с уровнем значимости 0,10, который оценивали по t – критерию Стьюдента.

Результаты исследований и их обсуждение

В модельной оборотной воде с pH4 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³, где сталь AISI 321 питтингует, поверхность стабильных питтингов обедняется Fe, что может способствовать его диффузии из её объёма. При таких условиях коррозионные потери ΔFe из питтингов на поверх-

ности стали возрастают при увеличении объёма нитридов титана и среднего диаметра зерна аустенита, а также уменьшении содержания Ni и объёма δ -феррита (табл. 1).

Таблица 1 – Схема влияния химического состава и составляющих структуры стали AISI 321 на её ΔFe в модельных оборотных водах с концентрацией хлоридов 600 мг/дм³

Химический состав и составляющие структуры	pH оборотной воды				
	4	5	6	7	8
C			↓	↑	↓
Si		↓	↓	↑	↓
Mn		↓			
Cr		↑	↑	↓	↑
Ni	↓				
N		↑	↑		
P					
Vн	↑		↓	↑	↓
Ln		↓	↓	↑	↓
Vок			↓		
Лок			↑	↓	↑
Pa	↓				
d3	↑		↓	↑	↓

Значит, Ni способствует обогащению поверхности стабильных питтингов Fe. В тоже время при увеличении в стали объёма нитридов титана и среднего диаметра зерна аустенита усиливается твёрдофазная диффузия атомов Fe к поверхности стабильных питтингов около нитридов титана, расположенных на границах зерен аустенита. Это способствует росту ΔFe стали из питтингов. Однако включения δ -феррита являются очагом зарождения метастабильных питтингов, что замедляет подростание стабильных и способствует снижению ΔFe из них. Это согласуется с данными работы [21].

В модельной оборотной воде с pH4 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³, где сталь питтингует, поверхность стабильных питтингов обогащается Cr, что может способствовать его диффузии в объём стали. При таких условиях коррозионные потери ΔCr из питтингов на поверхности стали возрастают при увеличении в ней содержания Mn, объёма нитридов титана, среднего диаметра зерна аустенита и уменьшении содержания Ni (табл. 2).

Значит, Mn способствует обеднению, а Ni – обогащению поверхности стабильных питтин-

гов Cr. При этом механизм влияния нитридов титана и среднего диаметра зерна аустенита на ΔCr стали из питтингов аналогичный механизму их влияния на ΔFe из питтингов который рассматривали выше.

Таблица 2 – Схема влияния химического состава и составляющих структуры стали AISI 321 на её ΔCr в модельных оборотных водах с концентрацией хлоридов 600 мг/дм³

Химический состав и составляющие структуры	pH оборотной воды				
	4	5	6	7	8
C					
Si					
Mn	↑	↑	↑	↑	↑
Cr				↑	
Ni	↓	↓	↓	↓	↓
N				↑	
P		↓			
Vн	↑				
Ln		↓		↓	
Vок			↓		
Лок					
Ра				↑	
d3	↑				

В модельной оборотной воде с pH4 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³, где сталь подвергается питтингообразованию, поверхность стабильных питтингов обедняется Ni, что может способствовать его диффузии из объёма стали. При таких условиях коррозионные потери ΔNi из питтингов на поверхности стали возрастают при увеличении в ней содержания Mn, объёма нитридов титана, среднего диаметра зерна аустенита, а также уменьшении содержания Ni и объёма δ -феррита (табл. 3).

Значит, Mn способствует обеднению, а Ni – обогащению поверхности стабильных питтингов Ni. Следует отметить, что механизмы влияния объёма нитридов титана, среднего диаметра зерна аустенита и объёма δ -феррита такие же, как и их влияние на ΔFe из стабильных питтингов, о которых упоминалось выше. Такие тенденции связаны с тем, что атомы менее благородного Fe активируют ионизацию атомов более благородного Ni, что согласуется с данными работы [22]. При этом следует отметить, что коррозионные потери ΔCr стали из питтингов по прямолинейной зависимости возрастают от $275 \cdot 10^{-6}$ (плавка

№ 4) до $3922 \cdot 10^{-6}$ мг (плавка № 1) [14] при увеличении в ней объёма нитридов титана от 0,23 (плавка № 4) до 0,47 об.% (плавка № 1) и среднего диаметра зерна аустенита от 0,196 (плавка № 5) до 0,312 мм (плавка № 1). В тоже время коррозионные потери ΔNi стали из питтингов очень интенсивно возрастают от $2755 \cdot 10^{-6}$ (плавка № 3) до $21756 \cdot 10^{-6}$ мг (плавка № 1) при увеличении в ней среднего диаметра зерна аустенита от 0,211 (плавка № 3) до 0,312 мм (плавка № 1) и объёма нитридов титана от 0,40 (плавка № 2) до 0,47 об.% (плавка № 1) [9], а ΔFe из питтингов от $127 \cdot 10^{-6}$ (плавка № 3) до $47528 \cdot 10^{-6}$ мг (плавка № 1) [14] при увеличении в ней среднего диаметра зерна аустенита от 0,211 (плавка № 3) до 0,312 мм (плавка № 1), объёма нитридов титана от 0,40 (плавка № 2) до 0,47 об.% (плавка № 1) [9]. При этом, в соответствии с данными [16], содержание Mn и Ni одинаково влияет на интенсивность ΔNi , ΔFe и ΔCr из питтингов, а объём δ -феррита на ΔFe и ΔNi . Таким образом, обобщая вышеизложенное, можно отметить, что такие элементы структуры стали, как средний диаметр зерна аустенита, нитриды титана и δ -феррит больше влияют на рост стабильных питтингов, чем Ni и Mn, являющиеся аустенитообразующими элементами структуры.

Таблица 3 – Схема влияния химического состава и составляющих структуры стали AISI 321 на её ΔNi в модельных оборотных водах с концентрацией хлоридов 600 мг/дм³

Химический состав и составляющие структуры	pH оборотной воды				
	4	5	6	7	8
C			↑	↓	
Si		↓	↑		
Mn	↑		↓	↑	
Cr		↑			
Ni	↓			↓	
N					
P				↑	
Vн	↑				↑
Ln			↑		
Vок			↑		
Лок			↓		
Ра	↓		↑	↓	
d3	↑				↑

В модельной оборотной воде с pH5 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³, где сталь AISI 321

подвергается питтинговой коррозии, поверхность стабильных питтингов обедняется Fe, что может способствовать его диффузии из объёма стали. При таких условиях коррозионные потери ΔFe из питтингов на поверхности стали AISI 321 возрастают при увеличении в ней содержания Cr, N и **уменьшении Si, Mn и среднего расстояния** между нитридами титана (табл. 1). Таким образом, Si и Mn способствуют обогащению, а Cr и N – обеднению поверхности стабильных питтингов Fe. Следует отметить, что влияние Si на ΔFe из питтингов **также можно связать с карбонитридами титана**, потому что согласно данным работы [23], Si способствует выпадению карбидов из твёрдого раствора аустенита. При этом ΔFe стали из питтингов снижаются как при увеличении в ней содержания Si, **так и среднего расстояния** между нитридами титана. В тоже время среднее расстояние между нитридами титана определяет их размеры. В частности, чем оно больше, тем больше размеры этих включений, но меньше площадь их границ, где активизируется ионизация атомов Fe.

В модельной оборотной воде с pH5 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм^3 , где сталь питтингует, поверхность стабильных питтингов обогащается Cr, что может способствовать его диффузии в объём стали. При таких условиях коррозионные потери ΔCr **из питтингов** возрастают при увеличении в ней содержания Mn и уменьшении Ni, P и **среднего расстояния** между нитридами титана (табл. 2). Значит, Ni и P способствуют обогащению, а Mn – обеднению поверхности стабильных питтингов Cr. Кроме того, следует отметить, что нитриды титана по одинаковому механизму влияют как на ΔFe стали из питтингов, так и на ΔCr . Потому что между этими величинами установлены аналогичные зависимости (табл. 1, 2), а влияние этих включений на ΔFe и ΔCr стали из питтингов не связано с интенсивностью диффузии атомов Cr и Fe около нитридов титана.

В модельной оборотной воде с pH5 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм^3 , где сталь AISI 321 подвергается питтинговой коррозии, поверхность стабильных питтингов обедняется Ni, что может способствовать его диффузии из объёма стали. При таких условиях коррозионные потери ΔNi из питтингов возрастают при увеличении в ней содержания Cr и уменьшении Si (табл. 3). Значит, Si **способствует обогащению, а Cr – обеднению** поверхности стабильных питтингов Ni. К тому же следует отметить, что ионизация атомов Ni зависит от активирующего влияния

атомов менее благородного Fe на атомы более благородного Ni, потому что между ΔFe стали из питтингов и содержанием в ней C и Cr, а также между ΔNi и **содержанием в ней C и Cr** установлены аналогичные зависимости (табл. 1; 3). Это согласуется с данными работы [22]. В дополнении к вышеизложенному следует отметить, что в результате анализа первых производных этих зависимостей [16] установлено, что ΔFe стали из питтингов в 18,2 раза интенсивней снижаются при увеличении среднего расстояния между нитридами титана, чем ΔCr . Это свидетельствует о том, что при росте среднего расстояния между нитридами титана увеличиваются их размеры, но уменьшается количество тех включений около которых образуются стабильные питтинги. В тоже время по данным [16] ΔFe стали AISI 321 в 1,3 интенсивней возрастают при увеличении в ней содержания Cr и уменьшении Si, чем ΔNi . Наиболее вероятно это обусловлено тем, что Cr, **увеличивая коррозионную стойкость** оксидной плёнки на поверхности стали, способствует уменьшению количества метастабильных питтингов и, соответственно, увеличению коррозионных потерь ΔFe из стабильных. При этом влияние Si на ΔFe и ΔNi из питтингов связано с тем, что Si способствует выпадению карбидной фазы из твёрдого раствора аустенита [22] около нитридов титана. Поэтому между ΔFe , ΔNi стали из питтингов и содержанием в ней Si, а также ΔFe , ΔNi и **средним расстоянием** между нитридами титана установлены аналогичные зависимости (табл. 1; 3).

В модельной оборотной воде с pH7 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм^3 , где сталь питтингует, поверхность стабильных питтингов обогащается Cr, что может способствовать его диффузии в объём стали. При таких условиях коррозионные потери ΔCr **из питтингов** возрастают при увеличении в ней содержания Mn, Cr, N и уменьшении Ni, среднего расстояния между нитридами титана и объёма δ -феррита (табл. 1). Значит, Mn, Cr и N способствуют обогащению, а Ni – **обогащению поверхности стабильных питтингов** Cr. При этом влияние нитридов титана с прослойкой около них δ -феррита на ΔFe стали из питтингов не связано с диффузией Cr в твёрдом растворе аустенита, потому что ΔCr **снижаются** при увеличении среднего расстояния между нитридами титана и **объёма δ -феррита**. Это обусловлено тем, что при увеличении среднего расстояния между включениями растут их размеры, но уменьшается площадь границ между ними и аустенитной матрицей. В следствии этого сни-

жается активация атомов Cr на этих участках стали.

В модельной оборотной воде с pH7 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³, где сталь питтингует, поверхность стабильных питтингов обедняется Ni, что может способствовать его диффузии из объёма стали. При таких условиях коррозионные потери ΔNi стали из питтингов снижаются при увеличении в ней содержания C, Ni, объёма δ -феррита и уменьшении Mn и P (табл. 3). Значит, C и Ni способствуют обогащению, а Mn и P – обеднению поверхности стабильных питтингов Ni. К тому же возрастание ΔNi стали из питтингов при увеличении в ней содержания Mn и уменьшении Ni, а также объёма δ -феррита обусловлено усиленным влиянием атомов электроотрицательного Cr на атомы электроположительного Ni, потому что между ΔCr , ΔNi стали из питтингов и содержанием в ней Mn, Ni, объёмом δ -феррита установлены аналогичные зависимости (табл. 1; 3). Это согласуется с данными работ [22, 24]. К тому же P, снижая перенапряжение ионизации Ni [25], увеличивает, а селективное растворение C в стабильных питтингах снижает ΔNi из питтингов.

В модельной оборотной воде с pH7 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³, где сталь питтингует, поверхность стабильных питтингов обедняется Fe, что может способствовать его диффузии из объёма стали. При таких условиях коррозионные потери ΔFe стали из питтингов снижаются при увеличении в ней содержания C, Si, объёма нитридов титана, среднего расстояния между нитридами титана, среднего диаметра зерна аустенита и уменьшением содержания Cr, среднего расстояния между оксидами алюминия (табл. 1). Таким образом, Cr способствует обогащению поверхности стабильных питтингов Fe. Влияние C и Si на ΔFe стали из питтингов не связано с нитридами титана. Поскольку известно [23], что C образует карбиды, а Si способствует их выпадению из твёрдого раствора аустенита. Значит, карбонитриды титана способствуют возрастанию ΔFe стали из питтингов. Это обусловлено увеличением диффузии атомов Fe в твёрдом растворе аустенита к поверхности питтингов, образовавшихся около них. Поскольку, чем больше среднее расстояние между карбонитридами титана, тем больше их размеры и количество дефектов структуры аустенита около них. В тоже время, чем больше средний диаметр зерна аустенита, тем больше степень некогерентности между смежными кристаллическими решётками зерна и, тем больше диффузия ато-

мов Fe к поверхности стабильных питтингов на границах зёрен аустенита. Именно поэтому ΔFe стали из питтингов возрастают при увеличении среднего диаметра зерна аустенита. Около оксидов алюминия зарождаются только метастабильные питтинги [10], поэтому при увеличении среднего расстояния между оксидами алюминия растут их размеры, что повышает коррозионные потери металлов из метастабильных и понижает из стабильных питтингов. Это согласовывается с данными И.Л. Розенфельда [21].

Следует отметить, что в результате анализа первых производных зависимостей [16] установлено, что ΔFe стали из питтингов в 104,5 раза интенсивней снижаются при увеличении содержания в ней Cr, чем возрастают ΔCr . Это свидетельствует о том, что Cr сильно снижает рост стабильных питтингов и способствует их репассивации. Это согласуется с общеизвестными данными [25]. В тоже время из сравнительного анализа первых производных зависимостей [16] выходит, что ΔFe в 45 раз интенсивней возрастают при увеличении в стали содержания C, чем снижаются ΔNi . Это способствует тому, что стабильные питтинги интенсивно растут при увеличении в стали содержания углерода, потому что Fe является основным компонентом стали. Наиболее вероятно это связано с повышенной диффузией атомов Fe к поверхности стабильных питтингов, образовавшихся около карбонитридов титана. Поскольку C образует карбидную фазу, которая выпадает около нитридов титана. К тому же из сравнительного анализа первых производных зависимостей [16] выходит, что ΔFe из питтингов в 6,4 раза интенсивней возрастают при увеличении в стали среднего расстояния между нитридами титана, чем снижаются ΔCr . Таким образом, обобщая вышеизложенное, следует отметить, что в этой модельной оборотной воде на рост стабильных питтингов на поверхности стали AISI 321 влияет содержание в ней Cr и размеры карбонитридов титана около которых развиваются эти питтинги.

В модельной оборотной воде с pH6 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³, где сталь AISI 321 подвергается питтинговой коррозии, поверхность метастабильных питтингов обогащается Fe, что способствует его диффузии в объём стали. При таких условиях коррозионные потери ΔFe стали из питтингов снижаются при увеличении в ней содержания C, Si, объёма нитридов титана, объёма оксидов алюминия, среднего диаметра зерна аустенита и уменьшении содержания Cr, Ni и среднего расстояния между ок-

сидами алюминия (табл. 1). Таким образом, С и Si способствуют обогащению, а Cr и Ni – обеднению поверхности метастабильных питтингов Fe. Кроме того, на границах зерен аустенита возрастает диффузия атомов Fe от поверхности метастабильных питтингов в твёрдый раствор аустенита, потому что чем больше средний диаметр зерна аустенита, тем больше степень неогерентности между смежными решётками зерна. Это способствует тому, что ΔFe стали из питтингов снижаются при увеличении среднего диаметра зерна аустенита (табл. 1). Следует отметить, что влияние С и Si на ΔFe стали из питтингов также можно связать с карбонитридами титана, потому что С образует карбиды, а Si способствует их выпадению из твёрдого раствора аустенита [23] около нитридов титана. При этом ΔFe стали из питтингов снижаются при увеличении в ней содержания С, Si, объёма нитридов титана и среднего расстояния между ними. Это обусловлено повышением диффузии атомов Fe от поверхности метастабильных питтингов в твёрдый раствор аустенита около карбонитридов титана, поскольку чем больше среднее расстояние между этими включениями, тем больше их размеры и больше дефектов структуры твёрдого раствора аустенита около них. Влияние оксидов алюминия на ΔFe стали из питтингов связано с их размером. В частности, когда объём оксидов алюминия, в основном, состоит из мелких включений, то метастабильные питтинги около них не зарождаются, поэтому ΔFe стали из питтингов снижаются при увеличении объёма оксидов. Однако около больших оксидов образуются метастабильные питтинги, что способствует возрастанию ΔFe стали из питтингов при увеличении среднего расстояния между оксидами алюминия. Поскольку чем больше среднее расстояние между оксидами, тем они больше.

В модельной оборотной воде с рН6 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³, где сталь питтингует, поверхность метастабильных питтингов обедняется Cr, что может способствовать его диффузии из объёма стали. При таких условиях ΔCr стали из питтингов возрастают при увеличении в ней содержания Mn и уменьшении Ni, а также объёма оксида алюминия (табл. 2). Значит, Mn способствует обеднению, а Ni – обогащению поверхности метастабильных питтингов Cr. Следует отметить, что повышение ΔCr стали из питтингов при уменьшении в ней объёма оксидов алюминия не связано с диффузией атомов Cr около этих включений, а обусловлено активацией атомов Cr около мелких оксидов алюминия.

В модельной оборотной воде с рН6 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³, где сталь питтингует, поверхность метастабильных питтингов обедняется Ni, что может способствовать его диффузии из объёма стали. При таких условиях коррозионные потери ΔNi стали из питтингов возрастают при увеличении в ней содержания С, Si, среднего расстояния между нитридами титана, оксидами алюминия, объёма δ -феррита и уменьшении содержания Mn, а также среднего расстояния между оксидами алюминия (табл. 3). Такие зависимости обусловлено усиленным влиянием атомов менее благородного Fe на атомы более благородного Ni. В тоже время зависимость между ΔNi стали из питтингов и содержанием в ней Mn связана с доминирующим влиянием атомов электроотрицательного Cr на электроположительный Ni, потому что ΔNi и ΔCr стали из питтингов возрастают при увеличении в ней содержания Mn (табл. 1; 2). Это согласовывается с данными работ [22, 24].

Обобщая вышеизложенное следует отметить, что сравнительный анализ первых производных прямолинейных зависимостей между ΔNi , ΔCr и ΔFe стали из питтингов и содержанием в ней С (табл. 1 – 3) показал, что ΔNi вдвое интенсивней при увеличении в ней содержания С, чем снижение ΔFe , и в 1,5 раза, чем ΔCr . Это свидетельствует о том, что С способствует стабилизации метастабильных питтингов и последующей их репассивации, потому что коррозионные потери металлов из них возрастают в таком ряду: ΔFe , ΔCr и ΔNi [16]. Вместе с тем сравнение первых производных зависимостей между ΔNi , ΔCr , ΔFe стали из питтингов и объёмом в ней оксидов алюминия показало, что ΔCr и ΔFe снижаются с одинаковой интенсивностью при увеличении в стали объёма оксидов. Это, учитывая вышеуказанную характерную особенность селективного растворения поверхности метастабильных питтингов, препятствует переходу метастабильных питтингов в стабильные. Кроме того, из анализа первых производных зависимостей между ΔNi , ΔFe стали из питтингов и содержанием в ней Si следует, что ΔNi в 1,7 раза интенсивней возрастают при увеличении в стали содержания Si, чем снижаются ΔFe . Таким образом, влияние Si на селективное растворение металлов с поверхности метастабильных питтингов аналогичное влиянию С. Вместе с тем из сравнения первых производных прямолинейных зависимостей между ΔNi , ΔFe стали из питтингов и средним расстоянием между нитридами титана (табл. 1; 3) видно, что коррозионные потери Ni из стали в 1,6 раза

интенсивней при увеличении среднего расстояния между нитридами титана, чем снижаются ΔFe . Это убеждает в том, что чем больше размеры нитридов титана, тем меньше вероятность перехода метастабильных питтингов, образовавшихся около них, в стабильные. Таким образом, можно отметить, что первопричиной зарождения стабильных питтингов около включений, является критический потенциал питтингообразования стали, а размеры самого включения имеют второстепенное влияние на этот процесс. Аналогичный анализ первых производных прямолинейных зависимостей между ΔNi , ΔFe стали из питтингов и средним расстоянием между оксидами показал, что ΔNi в 1,9 раза интенсивней снижаются при увеличении этого параметра, чем возрастают ΔFe . Учитывая это и вышеуказанную тенденцию влияния размеров нитридов титана на ΔNi и ΔFe стали из питтингов, можно сделать вывод, что, чем больше оксиды, тем больше вероятность перехода метастабильных питтингов около нитридов титана в стабильные. Поскольку метастабильные питтинги, образовавшиеся около больших оксидов, репассивируются, что способствует росту питтингов, образовавшихся около нитридов титана.

В модельной оборотной воде с рН8 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³, где сталь питтингует, поверхность метастабильных питтингов обедняется Fe, что может способствовать его диффузии из объёма стали. При таких условиях коррозионные потери ΔFe стали из питтингов снижаются при увеличении в ней содержания C, Si, объёма нитридов титана, среднего расстояния между нитридами титана, среднего диаметра зерна аустенита, а также увеличении содержания Cr и среднего расстояния между оксидами алюминия (табл. 1). Значит, C и Si способствуют обогащению, а Cr – обеднению поверхности метастабильных питтингов Fe. Влияние C и Si на ΔFe стали из питтингов также можно связать с нитридами титана, потому что C образует карбиды, а Si способствует их выпадению из твёрдого раствора аустенита [23] около нитридов титана. К тому же ΔFe стали из питтингов снижаются как при увеличении в ней содержания C и Si, так и объёма нитридов титана и среднего расстояния между ними (табл. 1). Это обусловлено тем, что около нитридов титана ускоряется диффузия атомов Fe от поверхности метастабильных питтингов в твёрдый раствор аустенита. К тому же, чем больше расстояние между карбонитридами титана, тем крупнее их включения, больше дефектов структуры аустенита около них и силь-

нее диффузия атомов Fe на этих участках. На границах зёрен аустенита также возрастает диффузия атомов Fe от поверхности метастабильных питтингов в твёрдый раствор аустенита. В тоже время чем больше средний диаметр зерна аустенита, тем больше степень некогерентности между смежными решётками зерна и сильнее диффузия атомов Fe от поверхности питтинга в твёрдый раствор аустенита. Следует отметить, что влияние среднего расстояния между оксидами алюминия на ΔFe стали из питтингов не связано с диффузией атомов Fe около этих включений, потому что ΔFe стали из питтингов возрастают при увеличении среднего расстояния между включениями.

В модельной оборотной воде с рН8 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³, где сталь питтингует, поверхность метастабильных питтингов обедняется Cr, что может способствовать его диффузии из объёма стали. При таких условиях коррозионные потери ΔCr стали из питтингов возрастают при увеличении в ней содержания Mn и уменьшении Ni (табл. 2). Значит, Mn способствует обеднению, а Ni – обогащению поверхности метастабильных питтингов Cr.

В модельной оборотной воде с рН8 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³, где сталь подвергается питтинговой коррозии, поверхность метастабильных питтингов обедняется Ni, что может способствовать его диффузии из объёма стали. При таких условиях коррозионные потери ΔNi стали из питтингов возрастают при увеличении в ней объёма нитридов титана и среднего диаметра зерна аустенита (табл. 3). Это обусловлено активацией ионизации атомов Ni около нитридов титана, расположенных на границах зёрен аустенита.

Следует отметить, что анализ первых производных прямолинейных зависимостей [16] между ΔNi , ΔFe стали из питтингов и объёмом в ней нитридов титана показал, что ΔNi в 8 раз интенсивней возрастают при увеличении в ней объёма нитридов титана, чем снижаются ΔFe . Кроме того, из сравнения первых производных прямолинейных регрессионных зависимостей [16] между ΔNi , ΔFe стали из питтингов и средним диаметром зерна аустенита выходит, что ΔNi стали в 4 раза интенсивней возрастают при увеличении среднего диаметра зерна аустенита, чем снижаются ΔFe . Это, учитывая характерные особенности селективного растворения металлов из метастабильных питтингов, свидетельствует о том, что возрастание степени некогерентности между смежными кристаллическими решётками

аустенита и количеством нитридов титана, расположенных на границах зёрен, снижает вероятность перехода метастабильных питтингов, образовавшихся около них, в стабильные.

Выводы

1. В результате исследования механизмов влияния химического состава стали AISI 321 и её структурной гетерогенности на коррозионные потери ΔCr , ΔNi и ΔFe из метастабильных и стабильных питтингов установлено, что они тесно связаны с характерными особенностями селективного растворения этих металлов с их поверхности. В частности, поверхность метастабильных питтингов обогащается Fe и обедняется Cr и Ni, а стабильных обогащается Cr и обедняется Fe и Ni.

2. Установлено, что в модельной оборотной воде с pH4 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³, где сталь AISI 321 питтингует с образованием стабильных питтингов, Ni способствует обогащению их поверхности Fe, Cr и Ni, а Mn – обеднению Cr и Ni. В тоже время доказано, что средний диаметр зерна аустенита, нитриды титана, являющиеся очагом зарождения стабильных питтингов, и δ -феррит больше влияют на интенсивность подрастания стабильных питтингов, чем Ni и Mn.

3. В модельной оборотной воде с pH5 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³, где сталь питтингует с образованием стабильных питтингов, выявлено, что Si и Mn способствуют обогащению, а Cr и N обеднению их поверхности Fe. В тоже время показано, что Ni и P способствуют обогащению, а Mn обеднению поверхности питтингов Cr. Вместе с тем установлено, что Si способствует обогащению, а Mn обеднению их поверхности Ni. Таким образом доказано, что Cr и N, способствуя интенсификации твёрдофазной диффузии атомов Fe к поверхности стабильных питтингов, а Mn – атомов Cr, ускоряют их подрастание, поскольку Fe и Cr являются основными компонентами стали. Вместе с тем влияние

структурной гетерогенности стали на подрастание стабильных питтингов меньше, чем содержание в ней Cr, N и Mn.

4. В модельной оборотной воде с pH7 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³ установлено, что Cr способствует обогащению поверхности стабильных питтингов, образовавшихся на стали AISI 321, Fe. Это способствует снижению интенсивности их подрастания, потому что твёрдофазная диффузия атомов Fe направлена от поверхности питтингов в объём стали. В тоже время показано, что чем больше размеры карбонитридов титана, тем интенсивней подрастание питтингов, образовавшихся около них. Это связано с ростом дефектности твёрдого раствора аустенита около карбонитридов титана при увеличении их размеров.

5. В модельной оборотной воде с pH6; 8 и концентрацией хлоридов 600 мг/дм³, где сталь питтингует с образованием метастабильных питтингов, установлено, что C и Si способствуют обогащению, а Cr и Ni – обеднению их поверхности Fe. В тоже время выявлено, что Mn способствует обеднению, а Ni – обогащению поверхности метастабильных питтингов Cr. Вместе с тем показано, что ΔFe стали из питтингов уменьшаются при увеличении размеров карбонитридов титана, около которых они образуются. Это связано с ростом интенсивности диффузии атомов Fe от поверхности питтингов в твёрдом растворе аустенита. Таким образом установлено, что C и Si способствуют уменьшению, а Cr и Ni – увеличению интенсивности подрастания метастабильных питтингов, потому что Fe является основным компонентом стали. При этом чем больше размер карбонитридов титана, тем меньше интенсивность подрастания питтингов, образовавшихся около них. При этом ΔNi стали из питтингов зависят от влияния атомов менее благородного Fe и электроотрицательного Cr на атомы электроположительного Ni.

Работа выполнена при поддержке программы Грантового финансирования научных исследований МОН РК, грант 3110/ГФ4.

Литература

- 1 Наривский А.Э. Коррозионное разрушение пластинчатых теплообменников // Физико – химическая механика материалов. – 2005. – № 1. – С. 104 – 108.
- 2 Качанов В.А. Исследование склонности стали 12X18H10T к точечно – язвенной и щелевой коррозии в нейтральных средах применительно к разборным пластинчатым теплообменникам / В.А. Качанов, Д.Г. Никитин // Отчёт о НИР УкрНИИхиммаш (Харьков). – 1985. – С. 77.

- 3 Качанов В.А. Точечно – язвенная коррозия аустенитных сталей в оборотных водах / В.А. Качанов, Л.А. Ключникова, Т.А. Балак // Весник ХПГУ. – 2000. – выпуск. Химия, химические технологии и экология. – С. 61 – 68.
- 4 Наривський О.Е. Мікромеханізми корозійного руйнування пластин теплообмінників / О.Е. Наривський // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2007. – № 1. – С. 110 – 116.
- 5 Фрейман Л.И. Об оценке вероятности питтинговой коррозии нержавеющей стали по данным электрохимических испытаний / Л.И. Фрейман // Защита металлов. 1987. – 23., № 2. – С. 232 – 240.
- 6 Нищенко Ю.Я. Определение критерия стойкости нержавеющей стали 12Х18Н10Т против локальной коррозии в щелочных хлоридсульфатных растворах / Ю.Я. Нищенко, В.С. Новицкий, В.С. Кузуб // Защита металлов. – 1986. – 223., №5. – С. 271 – 724.
- 7 Флорианович Г.М. О потенциалах пассивации и репассивации металлов / Г.М. Флорианович, И.И. Реформатская // Защита металлов. – 1997. – 33., № 4. – С. 341 – 350.
- 8 Фрейман Л.И. Об унификации методов ускоренного испытания нержавеющей стали на стойкость против питтинговой коррозии. Электрохимические испытания / Л.И. Фрейман, Я. Флис, М. Пражак // Защита металлов. – 1986. – 22., № 2. – С. 179 – 195.
- 9 Наривський О.Е. Вплив гетерогенності сталі AISI 321 на її пігінгування у хлоридовмісному середовищі / О.Е. Наривський // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2007. – № 2. – С. 100 – 106.
- 10 Наривський О.Е. Корозійно-електрохімічна поведінка конструкційних матеріалів для пластинчастих теплообмінників у модельних оборотних водах: дис. канд. техн. наук: 05.17.14 / Наривський Олександр Олександрович. – Л., 2009. – 209 с.
- 11 Фрейман Л.И. Определение критического размера питтинга на нержавеющей стали/ Л.И. Фрейман, А.Р. Басман, Е.А. Пикус, Л.Е. Губжанидзе// Защита металлов.-1988.-24.,№4.-с.614-617.
- 12 Беліков С.Б. Кінетика корозійних процесів сталей AISI 321 та 12Х18Н10Т у нейтральних хлоридовмісних розчинах та швидкість їх корозії / С.Б. беліков, О.Е. Наривський // Нові матеріали та технології в машинобудуванні та металургії. – 2011. – № 1. – С. 36 – 43.
- 13 Наривський О.Е. Вплив хімічних елементів та структурної гетерогенності сталі AISI 321 на корозійне розчинення Cr, Ni та Fe у хлоридовмісних розчинах / О.Е. Наривський // Науковий вісник НАТУ України. – 2014. – вип. 24, № 2. – С. 164 – 172.
- 14 Наривський О.Е. Закономірності та механізми корозійного розчинення сталі AISI 321 у модельних оборотних водах / О.Е. Наривський // Вісник Східно – Українського Національного університету ім. Володимира Даля. – 2012. – 202, № 13 – С. 97 – 108.
- 15 Наривський О.Е. Закономірності та механізми корозійного розчинення сталі AISI 321 в слабкокислому хлоридовмісному розчині / О.Е. Наривський // Вісник Приазовськ. держ. техн. ун-ту, Сер. техн. науки. – 2013. – Вип. 26. – С. 97 – 108.
- 16 Наривський О.Е. Закономірності і механізми локальної корозії корозійнотривких сталей і сплаву аустенітного класу для ємнісної та теплообмінної апаратури: дис. Докт. Техн. наук : 05.17.14 / Наривський Олександр Олександрович. – Л., 2015. – 461 с.
- 17 Поверхневі, підземні та зворотні води: МВВ № 081/12-0114-03 «Методика виконання вимірювань масової концентрації хрому загального, хрому (IV) та хрому (III) екстракційно-фотокolorиметричним методом з дифенілкарбазидом». – К.: М-во охорони навколишнього середовища України, 2003. – 12 с.
- 18 Поверхневі, підземні та зворотні води: МВВ № 081/12-0178-05 «Методика виконання вимірювань масової концентрації ніколу фото- колориметричним методом». – К.: М-во охорони навколишнього середовища України, 2005. – 10 с.
- 19 Метрологічне забезпечення КНД 2011.1.4.034-95 «Методика фотометричного визначення загального заліза з ортофенантроліном в поверхневих і стічних водах» [Чинний від 95-07-01]. – К.: М-во охорони навколишнього середовища України, 1995. – 378 с.
- 20 Данко П.Е., Попов А.Г. Высшая математика в упражнениях и задачах. – М. : Высш. шк., 1986. – 415 с.
- 21 Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов / И.Л. Розенфельд. – М.: Металлургия, 1970. – 448 с.
- 22 Fritz J.D. Selective anodic dissolution of Cu-Au alloys: TEM and current transient study / J.D. Fritz, H.W. Pickering // Electrochem. Soc. – 1991. – № 11. – P. 3209 – 3218.
- 23 Pistorious P.C. Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel / P.C. Pistorious, G.T. Burstein // Corrosion Science. – 1994. – № 36. – P. 525 – 538.
- 24 Belfrouh A. The cumulative effect of alloying elements N, W, Mo and Cu on the corrosion behaviour of 17 Cr – 13 Ni stainless steel in 2N H₂SO₄ / A. Belfrouh, C. Masson, D. Vouagner, A. M. De Becdelievre, N. S. Prakash, J. P. Audouard // Corrosion Science. – 1996. – Vol. 38, № 10. – P. 1639 – 1648.
- 25 Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of metals / Z. Szklarska-Smialowska // National Association of Corrosion Engineers, Houston, – 1986. – P. 147 – 170.
- 26 Колотыркин Л.М. Металл и коррозия. – М.: Металлургия., 1985. – 88 с.

References

- 1 Narivskiy A.E. Fiziko – khimicheskaya mekhanika materialov. № 1. (2005). – P.104– 08.
- 2 Kachanov V.A. Issledovaniye sklonnosti stali 12KH18N10T k tochechno – yazvennoy i shechevoy korrozii v neytral'nykh sredakh primenitel'no k razbornym plastinchatym teploobmennikam / V.A. Kachanov, D.G. Nikitin // Otchot o NIR UkrNIikhim-mash (Khar'kov). – 1985. – p. 77.
- 3 Kachanov V.A. // Vesnik KHPGU. Vypusk. Khimiya, khimicheskiye tekhnologii i ekologiya. (2000). – p.61 – 68.

- 4 Narivs'kiy O.Ye. // Fiziko-khímichna mekhanika materialív. № 1. (2007). – p. 110 – 116.
- 5 Freyman L.I. Ob otsenke veroyatnosti pittingovoy korrozii nerzhaveyushchikh staley po dannym elektrokhimicheskikh ispytaniy / L.I. Freyman // Zashchita metallov. 1987. – 23., № 2. – p. 232 – 240.
- 6 Nikitenko YU.YA. Opredeleniye kriteriya stoykosti nerzhaveyushchey stali 12KH18N10T protiv lokal'noy korrozii v shchelochnykh khloridsul'fatnykh rastvorakh / YU.YA. Nikhayenko, V.S. Novitskiy, V.S. Kuzub // Zashchita metallov. – 1986. – 223., № 5. – p.271 – 724.
- 7 Florianovich G.M. // Zashchita metallov. 33., № 4. (1997).– p. 341 – 350.
- 8 Freyman L.I. Ob unifikatsii metodov uskorennoy ispytaniya nerzhaveyushchikh staley na stoykost' protiv pittingovoy korrozii. Elektrokhimicheskiye ispytaniya / L.I. Freyman, YA. Flis, M. Prazhak // Zashchita metallov. – 1986. – 22., № 2. – p. 179 – 195.
- 9 Narivs'kiy O.Ye. // Fiziko-khímichna mekhanika materialív. № 2. (2007). – p. 100 – 106.
- 10 Narivs'kiy O.Ye. Koroziyno-yelektrokhimichna povedínka konstruktsíynikh materialív dlya plastinchastikh teploobmínikív u model'nikh oborotnikh vodakh: dis. kand. tekhn. nauk: 05.17.14 / Narivs'kiy Oleksiy Yeduardovich. – L., 2009. – 209 p.
- 11 Freyman L.I. // Zashchita metallov.24.,№4. (1988). p.614-617.
- 12 Bèlikov S.B. Noví materiali ta tekhnologii v mashinobuduvanní ta metalurgii. № 1. (2011).– p. 36 – 43.
- 13 Narivs'kiy O.Ye. // Naukoviy visnik NATU Ukraíni. Vip.. 24, № 2. (2014).– p. 164 – 172.
- 14 Narivs'kiy O.Ye. // Visnik Skhidno – Ukraíns'kogo Natsional'nogo uníversitetu ím. Volodimira Dalya. 202, № 13 (2012) – p. 97 – 108.
- 15 Narivs'kiy O.Ye. // Visnik Priazovs'k. derzh. tekhn. un-tu, Ser. tekhn. nauki. Vip. 26. (2013). – p. 97 – 108.
- 16 Narivs'kiy O.Ye. Zakonomírnosti í mekhanizmi lokal'noy korozii koroziyotrivkikh staley í splavu austenitnogo klasu dlya èmnísnoy ta teploobmínoy aparaturi : dis. Dokt. Tekhn.. nauk : 05.17.14 / Narivs'kiy Oleksiy Yeduardovich. – L., 2015. – 461 s.
- 17 Poverkhneví, pídzemní ta zvorotní vodi: MVV № 081/12-0114-03 «Metodika vikonannya vimíryuvan' masovoí kontsentratsii **khromu zagal'nogo, khromu (IV) ta khromu (III) yekstraksiyno-fotokolorimetricnim metodom z difenilkarbazidom**». – K.: M-vo okhoroni navkolishn'ogo seredovishcha Ukraíni, 2003. – 12 s.
- 18 Poverkhneví, pídzemní ta zvorotní vodi: MVV № 081/12-0178-05 «Metodika vikonannya vimíryuvan' masovoí kontsentratsii nikolu foto- kolorimetricnim metodom». – K.: M-vo okhoroni navkolishn'ogo seredovishcha Ukraíni, 2005. – 10 s.
- 19 **Metrologíчне zabezpechennya KND 2011.1.4.034–95 «Metodika fotometricnogo viznachennya zagal'nogo zalíza z ortofenantrolínom v poverkhnevikh í stíchnikh vodakh»** [Chinniy víd 95–07–01]. – K.: M-vo okhoroni navkolishn'ogo seredovishcha Ukraíni, 1995. – 378 s.
- 20 Danko P.Ye., Popov A.G. Vysshaya matematika v uprazhneniyakh i zadachakh. – M. : Vyssh. shk., 1986. – 415 s.
- 21 Rozenfel'd I.L. Korroziya i zashchita metallov / I.L. Rozenfel'd. –M.: Metallurgiya, 1970. – 448 s.
- 22 Fritz J.D. Selective anodic dissolution of Cu-Au alloys: TEM and current transient study / J.D. Fritz, H.W. Pickering // Electrochem. Soc. – 1991. – № 11. – P. 3209 – 3218.
- 23 Pistorious P.C. Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel / P.C. Pistorious, G.T. Burstein // Corrosion Science. – 1994. – № 36. – P. 525 – 538.
- 24 Belfrouh A. The cumulative effect of alloying elements N, W, Mo and Cu on the corrosion behaviour of 17 Cr – 13 Ni stainless steel in 2N H₂SO₄ / A. Belfrouh, C. Masson, D. Vouagner, A. M. De Beedelièvre, N. S. Prakash, J. P. Audouard // Corrosion Science. – 1996. – Vol. 38, № 10. – P. 1639 – 1648.
- 25 Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of metals / Z. Szklarska-Smialowska // National Association of Corrosion Engineers, Houston, – 1986. – P. 147 – 170.
- 26 Kolotyrkin YA.M. Metall i korroziya. – M.: Metallurgiya., 1985. – 88 s.