

На правах рукописи

АЩЕУЛОВА Ирина Ивановна

**КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ
ПОВЕДЕНИЕ
ЖЕЛЕЗО-ХРОМ-КРЕМНИЕВЫХ НЕРЖАВЕЮЩИХ
ФЕРРИТНЫХ СПЛАВОВ**

05.17.03 - Технология электрохимических процессов и защита от
коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2010 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова»

Научный руководитель: доктор химических наук
Реформатская Ирина Игоревна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор **Попов Юрий Андреевич**

кандидат физико-математических наук,
профессор **Пустов Юрий Александрович**

Ведущая организация: **Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина**

Защита состоится «___» _____ 2010 г. в _____ час. на заседании диссертационного совета Д 217.024.05 при Федеральном государственном унитарном предприятии «Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова» (105064, г. Москва, пер. Обуха, д. 3-1/12, стр. 6).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова.

Автореферат разослан «___» _____ 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук

А.Н. Подобаев

Актуальность темы. В последние годы в связи с ограниченностью мировых запасов таких металлов как Ni, Mo, Cr наблюдается тенденция к замене высоколегированных сталей на экономнолегированные и низколегированные, а также к созданию новых конструкционных материалов путем использования других легирующих компонентов. При развитии этого направления разработаны марганцовистые нержавеющие стали. Однако коррозионная стойкость хромомарганцевых и хромоникельмарганцевых сталей низка и не позволяет использовать их для замены наиболее широко распространенных нержавеющих сталей типа X18H9, X18H10 или их модифицированных титаном разновидностей X18H9T и X18H10T.

Одним из наиболее дешевых и широко распространенных в природе элементов является кремний. Существует ряд кремнийсодержащих промышленных сталей, верхний предел содержания кремния в которых составляет ~18 вес.%. Однако, сплавы с высоким содержанием кремния хрупки, что ограничивает их практическое применение. В промышленных нержавеющих сталях систем Fe-Cr и Fe-Cr-Ni кремний, как правило, является примесным элементом и лишь в ряде служит дополнительным легирующим компонентом, вводимым, главным образом, для повышения коррозионной стойкости небольшого числа аустенитных и аустенитно-ферритных сталей.

В то же время, исследованию свойств нержавеющих сталей и сплавов, содержащих кремний как легирующий элемент, посвящено сравнительно небольшое число работ. До сих пор не выработано единого мнения относительно роли кремния в коррозионно-электрохимическом поведении нержавеющих сталей. Отсутствуют представления о возможности совместного влияния и синергизма действия хрома и кремния как легирующих элементов содержащих их нержавеющих сталей и сплавов. Отсутствует механизм влияния кремния на пассивируемость и питтингостойкость нержавеющих сталей и сплавов.

Настоящая работа посвящена исследованиям коррозионно-электрохимического поведения термообработанных (отжиг при температуре 760 и 850 °С) сплавов Fe-(8-13)%Cr-(0,3-2,6)%Si, в том числе дополнительно легированных молибденом (~1,4 %), модифицированных титаном и ниобием, а также интерметаллидов Fe₃Si и FeSi₂ в нейтральных и кислых средах широкого диапазона кислотности, концентрации и температуры.

Цели работы:

- с использованием комплекса коррозионно-электрохимических и физических методов исследовать закономерности поведения сплавов Fe-(8-13)%Cr-(0,3-2,6)%Si, в том числе дополнительно легированных молибденом (~1,4 %), модифицированных титаном и ниобием;
- определить и объяснить закономерности влияния термической обработки на коррозионно-электрохимическое поведение сплавов Fe-(8-13)%Cr-(0,3-2,6)%Si;
- определить и объяснить закономерности влияния небольших добавок молибдена и модифицирующих добавок титана и ниобия на коррозионно-электрохимическое поведение сплавов Fe-Cr-Si.

Научная новизна работы:

- на основании систематического анализа коррозионно-электрохимического поведения системы Fe-(8-13)%Cr-(0,3-2,6)%Si в близких к нейтральным и неокислительных кислых водных средах различного анионного состава, концентрации и температуры выявлена и объяснена эквивалентным замещением атомов хрома на атомы кремния в элементарной ячейке ОЦК решетки критическая совокупная концентрация хрома и кремния $((C_{Cr}+C_{Si})^{kp})$ в сплавах, отвечающая резкому изменению характеристик их пассивируемости и питтингостойкости - $(C_{Cr}+C_{Si})^{kp} \approx 12$ мас.% или (~15 ат.%) при изменении C_{Cr} и C_{Si} соответственно в пределах (10-12)% и (0,5-2,5)% (C_{Cr} и C_{Si} - соответственно содержание Cr и Si в сплавах);

- выявлены основные типы избыточных фаз и неметаллических включений (НВ), выделяющиеся в структуре сплавов при различных видах их обработки (термической – 760 и 850 °С, дополнительном легировании молибденом и модифицировании титаном или ниобием); с учетом коррозионно-электрохимических и механических свойств основного металла и фазовых выделений объяснено влияние термической обработки, легирующих и модифицирующих добавок на характеристики пассивируемости и питтингостойкости металла.

Практическая значимость работы:

- развит научный подход к созданию нового класса коррозионно-стойких сталей на основе сплавов Fe-Cr-Si, позволяющий при сокращении концентрации легирующего элемента хрома получать материалы с повышенной пассивируемостью и устойчивостью пассивного состояния;

- разработаны и запатентованы новые коррозионно стойкие конструкционные материалы – нержавеющая сталь 04X14C2Б и биметалл (сталь20)/04X14C2Б, полученный методом электрошлакового наплава.

Апробация работы. По материалам диссертации сделано 8 докладов. Результаты работы были представлены на: Международной научно-технической конференции «Электрохимическая защита и коррозионный контроль (2001, Северодонецк, Украина); Ежегодных научных конференциях НИФХИ им. Л.Я. Карпова (2001 и 2003, Москва); VI Международной конференции-выставке «Corrosion-2001», (2001, Львов, Украина г. - два доклада); Научно-технической конференции «Новые материалы и технологии защиты от коррозии» (2002, Санкт-Петербург - два доклада); Всероссийской конференции «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение» (Москва, 2009).

Публикации. По материалам диссертации опубликована 21 работа, в том числе 9 статей в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК РФ, и 2 патента на изобретения.

Объем и структура диссертации.

Диссертация содержит 167 страниц машинописного текста, 68 рисунков, 10 таблиц, состоит из введения, пяти глав: литературный обзор, методика эксперимента, экспериментальные результаты, обсуждение экспериментальных результатов, практическое применения полученных результатов, и выводов. Список литературы содержит 240 наименований.

На защиту выносятся.

1. Закономерности коррозионно-электрохимического поведения ферритных сплавов системы Fe-Cr-Si в нейтральных и неокислительных кислых средах широкого интервала составов.

2. Закономерности влияния термической обработки сплавов, их дополнительного легирования молибденом (~1,4 %), модифицирования титаном и ниобием на коррозионно-электрохимическое поведение металла.

3. Теоретические представления о роли кремния в формировании нержавеющих свойств сплавов на основе Fe-Cr с C_{Cr} 8-12 % и C_{Si} 0,5-2,5 %.

4. Закономерности влияния избыточных фаз и неметаллических включений на коррозионно-электрохимическое поведение сплавов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируется цель исследования, отмечается научная новизна и практическая значимость результатов, приводятся положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Обзор литературы

В 1 главе проведен обзор работ, касающихся механизма активного растворения, пассивации и локальной депассивации железа и его сплавов, в том числе нержавеющих сталей, выполненных за последние 50-60 лет. Проанализированы структура и коррозионно-электрохимические свойства железохромовых, железокремниевых и железохромкремниевых сплавов с учетом роли кремния в их формировании. Рассмотрена пассивируемость и стойкость против питтинговой и межкристаллитной коррозии легированных кремнием не-

ржавеющих сталей. Особое внимание уделено вопросам образования и свойствам пассивирующих пленок на поверхности железа и его сплавов.

Глава 2. Методика эксперимента

Исследовали модельные сплавы Fe-Cr-Si (табл. 1) и биметаллические материалы (черная сталь)/(нержавеющая сталь) (табл. 2).

Таблица 1
Химический состав исследованных материалов системы Fe-Cr-Si

№ п/п	Содержание химического элемента, масс. %									тем- пера- тура т/о, °С
	Cr	Si	Si+Cr	C	Mn	S	Ni	P	Другие	
1	11,7	2,6	14,3	0,041	0,49	<0,01	<0,05	<<0,001	Cu<0,1	850, 760
2	13,2	1,13	14,33	0,038	0,5	-"-"	-"-"	-"-"	-	850, 760
3	11,7	1,06	12,76	0,057	0,51	-"-"	-"-"	-"-"	-	850, 760
4	13,2	2,57	15,47	0,034	0,49	-"-"	-"-"	-"-"	-	850, 760
5	13,3	1,15	14,45	0,052	0,49	-"-"	-"-"	-"-"	Ti=0,31	850, 760
6	13,05	1,02	14,07	<<0,03	0,49	-"-"	-"-"	-"-"	-	850, 760
7	8,65	0,32	8,97	0,05	0,58	-"-"	-"-"	-"-"	-	850
8	12,9	0,97	13,86	0,05	0,57	-"-"	-"-"	-"-"	Mo=1,38	850
9	10,1	1,9	12,0	0,05	0,58	-"-"	-"-"	-"-"	Mo=1,39	850
10	12,0	2,5	14,5	-"-"	-"-"	-"-"	-"-"	-"-"	Nb	850
11	7,9	2,7	10,6	<<0,05	0,64	<0,01	<0,1	<0,01	-	760
12	9,4	2,7	12,1	<<0,05	0,6	<0,01	<0,1	<0,01	-	760
13	12,0	2,7	14,7	<<0,05	0,65	<0,01	<0,1	<0,01	-	760
14	12,0	1,5	13,5	<<0,05	0,6	<0,01	<0,1	<0,01	-	760
15	10,00	≈0,5		0,005	0,05	0,004	<0,05	<<0,001	-	
16	12,80	≈0,5		0,005	0,05	0,005	<0,05	-"-"	-	
17	17,38	≈0,5		0,005	0,05	0,005	<0,05	-"-"	-	

Таблица 2
Химический состав исследованных биметаллов и их составляющих

№ п/п	сталь	состояние	Содержание элемента, масс. %								
			C	Cr	Mn	S	Si	Nb	P	Ni	
1	Сталь 20	металл основы		Сл*	0,461			Сл			Сл
2	09Г2С			Сл	1,374			0,331			Сл
3	04X14C2Б	Монометалл	0,05	13,75	0,51	≤0,005	1,9	0,66	≤0,01	Н/о	
4		Плакирующий слой	0,09	14,9	0,29	Н/о**	1,96	Н/о	Н/о	0,1	
5	08X13	Монометалл	0,08	13,0	0,6	0,025	0,6	Н/о	0,035	Н/о	
6		Плакирующий слой	0,101	12,5	0,57	Н/о	0,17	Н/о	Н/о	0,19	
7	12X18Н10Т	Плакирующий слой		18,89	1,725			Н/о		8,349	

* - Сл - содержание элемента в следовых количествах

** - Н/о - элемент не определяли

Коррозионные и электрохимические исследования и испытаний проводили в растворах: 1 н H_2SO_4 (pH 0,40); 0,1 н H_2SO_4 (pH 1,27); 0,5 н. H_2SO_4 (pH 0,80); 0,1 н. H_2SO_4 + 0,9 н. Na_2SO_4 (pH 1,8); 0,5 н. H_2SO_4 +0,5 н. Na_2SO_4 (pH 0,89); 0,2 М H_3BO_3 + $5 \cdot 10^{-3}$ М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 0,003 М NaCl (pH ~7,5); 0,1 М H_3BO_3 + 0,03 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 0,003 М NaCl (pH 8,4); 0,17 М NaCl + 0,13 М KCl + $8 \cdot 10^{-3}$ М NaHCO_3 + $8 \cdot 10^{-4}$ М Na_2SO_4 (pH 8,58); реальных и модельных пластовых водах нефтяных месторождений; деаэрированных растворах, имитирующих пластовые воды различного солесодержания: N1. - 0,17 М NaCl + 0,13 М KCl + $8 \cdot 10^{-4}$ М Na_2SO_4 + $8 \cdot 10^{-3}$ М NaHCO_3 ; N2 – $8,5 \cdot 10^{-2}$ М NaCl + $6,5 \cdot 10^{-2}$ М KCl + $8 \cdot 10^{-4}$ М Na_2SO_4 + $8 \cdot 10^{-3}$ М NaHCO_3 ; N3. – $4,2 \cdot 10^{-2}$ М NaCl + $3,2 \cdot 10^{-4}$ М KCl + $8 \cdot 10^{-4}$ М Na_2SO_4 + $8 \cdot 10^{-3}$ М NaHCO_3 ; N4. - 0,17 М NaCl + 0,1 М KCl + $1,5 \cdot 10^{-2}$ М CaCl_2 + $8 \cdot 10^{-4}$ М Na_2SO_4 + $8 \cdot 10^{-3}$ М NaHCO_3 . pH варьировали в пределах pH 6,05-8,6. При проведении электрохимических испытаний в реальные пластовые воды добавляли боратный буфер с соотношением концентраций H_3BO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, обеспечивающим достижение естественного pH.

Электрохимические измерения проводили стационарными методами (потенциодинамическим со скоростью развертки потенциала 0,2 мВ/с и потенциостатическим с шагом смещения потенциала 5 мВ) и методом скачка потенциала (регистрация кривых спада тока во времени при постоянном потенциале за 0,02-30 с. при частоте съема данных 33-10000 Гц). Анодные поляризационные кривые (АППК) прямого и обратного хода снимали от установившегося после катодного восстановления ($i = 6,6 \cdot 10^{-5}$ А/см², 200 с) потенциала свободной коррозии ($E_{кор}$). Реверсирование направления развертки потенциала при определении характеристических потенциалов питтинговой коррозии производили при достижении тока 10^{-3} А/см²). В качестве физических методов использовали оптическую (NEORHOT-32) и растровую электронную (JSM-35) микроскопию, а также энергодисперсионный анализ (приставка Link). Время коррозионных и натуральных испытаний составляло соответственно ~100-3100 и 1464 часа. В ходе коррозионных испытаний перио-

дически контролировали $E_{кор}$ металла. По результатам коррозионных и натуральных испытаний рассчитывали среднюю скорость равномерной (K_p), локальной (K_L) и общей (K) коррозии ($г/м^2$ час и $мм/год$). При определении глубины очагов локальной коррозии использовали метод двойной фокусировки луча света - последовательно на их край и дно.

Глава 3. Экспериментальные результаты

В растворах серной кислоты различной концентрации (0,1-1,0 моль/л) и кислотности (рН 0,48-1,81) снимали анодные потенциостатические и потенциодинамические поляризационные кривые сплавов Fe-Cr-Si (пример для 1,0 н. раствора H_2SO_4 приведен на рис. 1). Определяли $E_{кор}$, критический потенциал ($E_{нас}$) и ток ($i_{нас}$) пассивации. Температура отжига не влияет на коррозионно-электрохимическое поведение исследуемых сплавов в активном состоянии (рис. 1 б).

Зависимости рассматриваемых характеристик от содержания второго элемента при

постоянном определенном уровне содержания первого не позволяют сделать

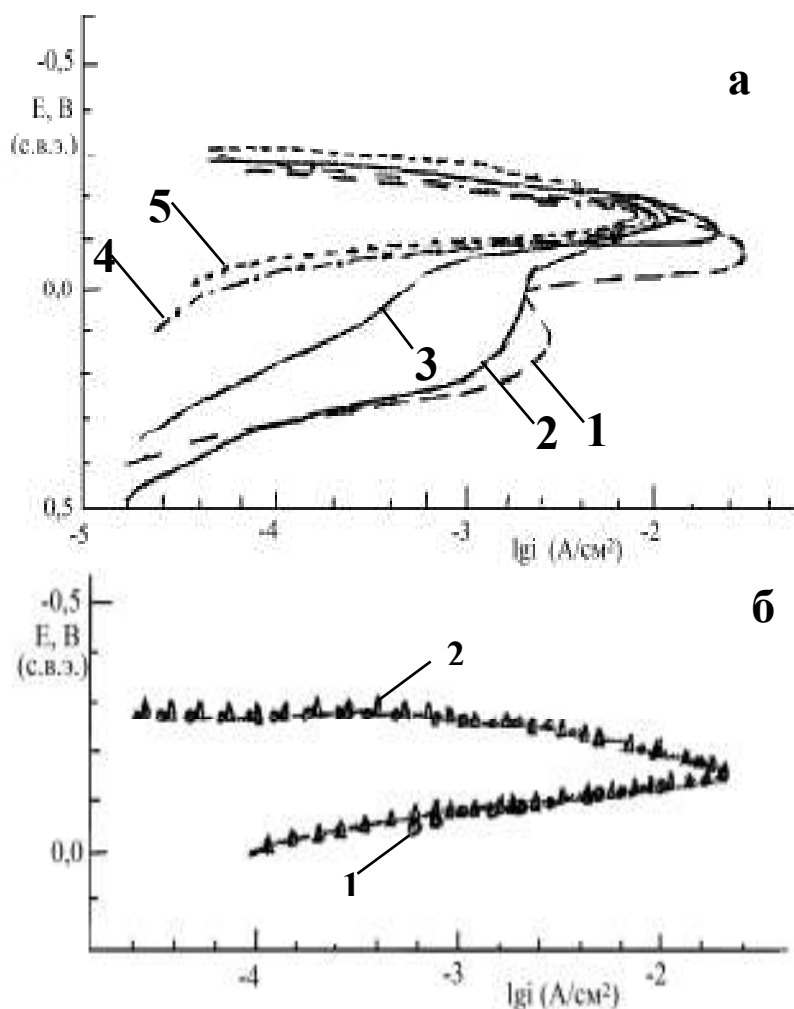


Рис.1. Квасистационарные анодные потенциодинамические (0,2 мВ/с) поляризационные кривые сплавов Fe-Cr-Si в 1 н. растворе H_2SO_4 , деаэрация, $\sim 20^\circ C$. а - отжиг, $760^\circ C$. C_{Si} (масс.%): 1 - 0,32; 2-5 - 2,6÷2,7. C_{Cr} (масс.%): 1 - 8,65; 2 - 7,9; 3 - 9,4; 4 - 12,0; 5 - 13,2. б - сплав 13,2%Cr-1,13%Si (№ 2, табл. II.1). Температура отжига, $^\circ C$: 1 - 760; 2 - 850

однозначного заключения о влиянии C_{Si} на пассивируемость рассматриваемых сплавов. В качестве примера на рис. 2 приведены зависимости E_{nac} от C_{Cr} и C_{Si} . В целом пассивируемость сплавов системы Fe-Cr-Si с C_{Cr} близкой к первому тамманову пределу лучше, чем сплавов системы Fe-Cr с тем же содержанием хрома.

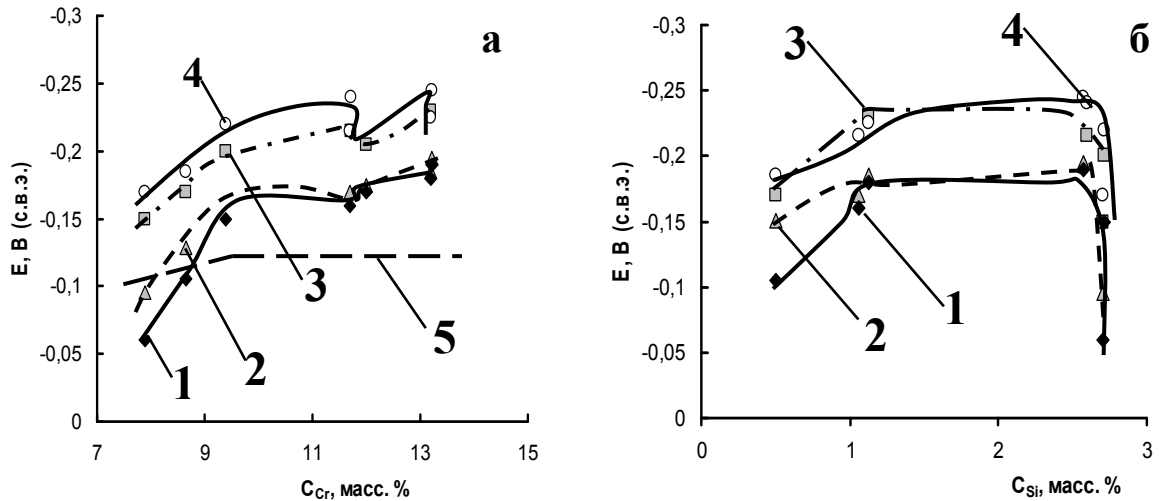


Рис. 2. Зависимость E_{nac} от: (а) - C_{Cr} ; (б) - C_{Si} в сплавах Fe-Cr-Si. Отжиг, 850 °С. Кислые сульфатные среды, деаэрация, ~20 °С. Состав раствора: 1 – 0,1 н. H_2SO_4 , (pH 1,27); 2 - 0,1 н. H_2SO_4 +0,9 н. Na_2SO_4 , (pH 1,80); 3 - 0,5 н. H_2SO_4 + 0,5 н. Na_2SO_4 , (pH 0,89); 4 – 1,0 н. H_2SO_4 , (pH 0,40). 5 - Fe-(8-16)%Cr, 1,0 н. H_2SO_4 .

В нейтральных и слабощелочных хлоридных средах концентрации $\geq 0,2$ г/л хлорида большая часть сплавов системы Fe-Cr-Si вне зависимости от их состава и температуры отжига подвергается питтинговой коррозии (ПК). На поверхности всех образцов, прошедших коррозионные и электрохимические исследования и испытания, обнаружены питтинги различных размеров и глубины. Характеристические потенциалы ПК – потенциал питтингообразования (E_{no}), потенциал репассивации (E_{pn}) и соответствующие им базисы питтингостойкости $\Delta E_{no} = E_{no} - E_{кор}$ и $\Delta E_{pn} = E_{pn} - E_{кор}$ определяются составом сплава (табл. 3) и температурой термической обработки. Скорость развития питтингов также зависит от состава сплава и изменяется в пределах 0,1-1,0 мм/год. Изменение температуры отжига с 760 °С на 850 °С приводит к снижению питтингостойкости сплавов. Как и в случае пассивируемости, сделать

однозначного заключения о влиянии C_{Si} на характеристики питтингостойкости сплавов с определенным уровне C_{Cr} не представляется возможным.

Таблица 3

Характеристические параметры стойкости сплавов Fe-Cr-Si (отжиг 760°C) против питтинговой коррозии ($N_{\text{№}}$ сплавов по табл.1). Деаэрированный раствор $0,2 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,005 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0,003 \text{ M NaCl}$. $\sim 20^{\circ}\text{C}$.

№ по табл. II.1	Содержание элемента, масс. %		$C_{Cr}+C_{Si}$ масс. %	Характеристический потенциал, мВ (с.в.э.)			Базис питтингостойкости	
	Cr	Si		$E_{кор}$	$E_{по}$	$E_{рп}$	$\Delta E_{по}$	$\Delta E_{рп}$
11	7,9	2,7	10,6	-68	400	-360	468	-292
12	9,4	2,7	12,1	-152	460	-260	612	-108
3	11,7	1,06	12,76	-117	610	-70	727	47
14	12,0	1,5	13,5	-72	550	-130	622	-58
6	13,05	1,02	14,07	-126	620	-200	746	-74
1	11,7	2,6	14,3	-156	470		626	
2	13,2	1,13	14,33	-300	430	-280	730	20
5	13,3	1,15	14,45	-166	900	-160	1066	6
13	12,0	2,7	14,7	-73	540	-260	613	-187
4	13,2	2,57	15,47	-105	750	-50	855	55

Добавки небольшого количества Mo, Ti и Nb приводят к облегчению пассивируемости (рис. 3) и питтингостойкости сплавов. В первом случае наблюдается смещение $E_{нас}$ в сторону отрицательных значений и $i_{нас}$ в сторону меньших токов, во втором – облагораживание характеристических потенциалов и уширение базисов питтингостойкости. Влияние температуры термической обработки аналогично наблюдаемому для трехкомпонентных сплавов.

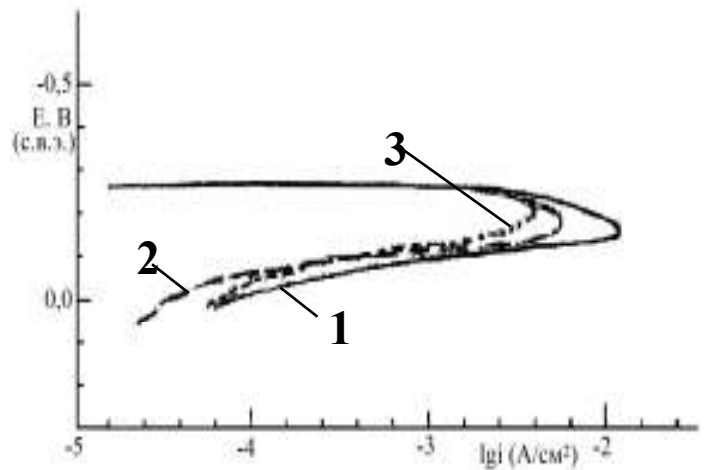


Рис. 3. Квазистационарные анодные потенциодинамические ($0,2 \text{ мВ/с}$) поляризационные кривые сплавов Fe-Cr-Si (отжиг, 760°C) в 1 н. растворе H_2SO_4 . Деаэрация, $\sim 20^{\circ}\text{C}$. Состав сплавов (масс. %): 1 – 11,7%Cr-2,6%Si; 2 – 13,3%Cr-1,15%Si-0,31%Ti; 3 – 12,9%Cr-0,97%Si-1,38%Mo ($N_{\text{№}}$ 1, 5, 8 по табл. II.1 соответственно).

Глава 4. Обсуждение экспериментальных результатов

При построении зависимостей характеристических параметров пассивируемости сплавов ($i_{\text{пас}}$ и $E_{\text{пас}}$) и питтингостойкости от содержания второго легирующего элемента сплавов при определенном уровне содержания первого было обнаружено, что все точки удовлетворительно укладываются на одну кривую. Например (рис. 4), с ростом содержания первого легирующего компонента до некоторого определенного значения происходит снижение $i_{\text{пас}}$. Дальнейшее увеличение содержания рассматриваемого компонента не приводит к изменению $i_{\text{пас}}$. Чем ниже уровень содержания хрома в стали, тем выше оказывалась критическая концентрация кремния ($C_{\text{Si}}^{\text{кр}}$), при которой наблюдается перегиб на рассматриваемой кривой, и наоборот.

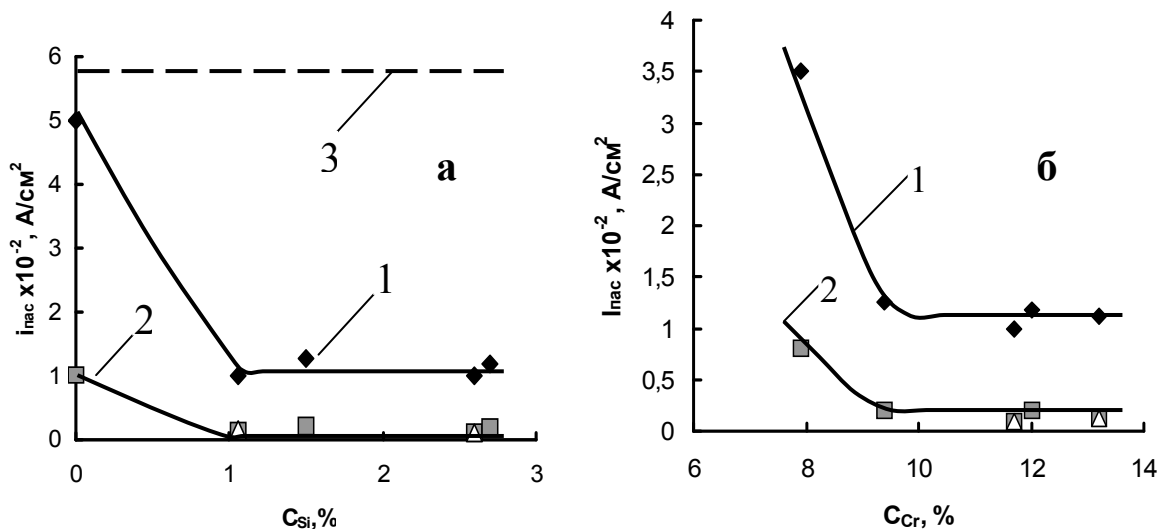


Рис. 4. Зависимость $i_{\text{пас}}$ от: а - C_{Si} при $C_{\text{Cr}} \sim 12\%$; б - от C_{Cr} при $C_{\text{Si}} \sim 2,7\%$. Отжиг 760°C . Растворы: 1 – 1,0 н. H_2SO_4 ; 2 – 0,1 н. H_2SO_4 ; 0,1 н. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,9$ н. Na_2SO_4 . 3 – сплав Fe-(12-15)%Cr в 1,0 н. H_2SO_4 .

Очевидно, коррозионно-электрохимические характеристики сплавов зависят не от содержания одного из легирующих компонентов, а от некоторой их функции. Анализ возможных вариантов функций показал, что коррозионно-электрохимические характеристики пассивируемости и питтингостойкости зависят от суммарного содержания в сплаве хрома и кремния (рис. 5). В пределах суммы, отложенной по оси абсцисс, оба слагаемых C_{Cr} и C_{Si} , согласованно компенсируя друг друга, могут меняться.

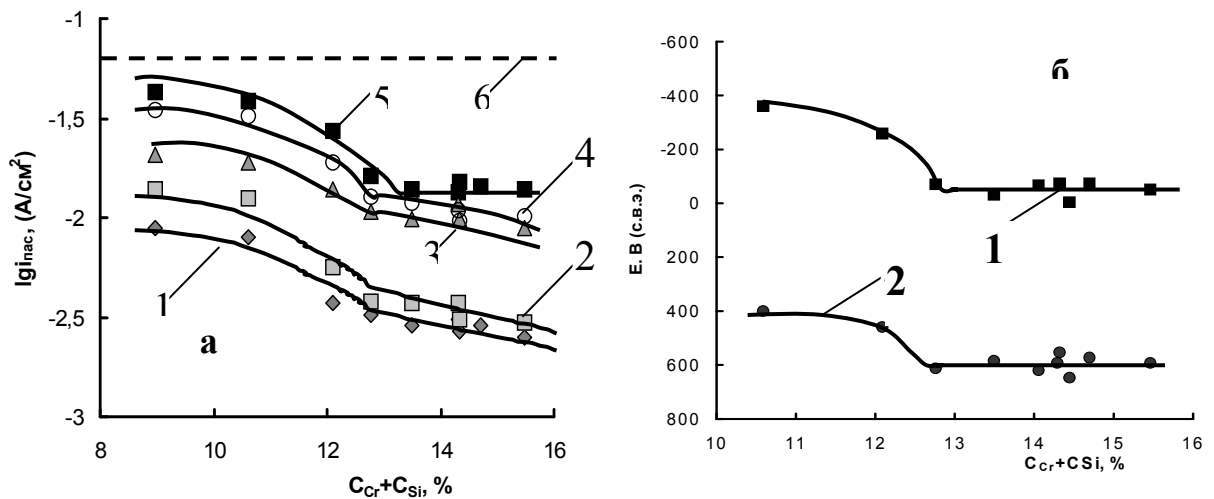


Рис. 5. Зависимость $\lg i_{nac}$ (а) и характеристических потенциалов ПК (б: 1 – E_{pn} ; 2 – E_{no}) от суммарного содержания хрома и кремния в сплавах Fe-Cr-Si. Температура отжига: а - 760⁰С; б - 850⁰С. Растворы: (а) 1 – 0,1 н. H₂SO₄, (pH 1,27); 2 - 0,1 н. H₂SO₄+0,9 н. Na₂SO₄, (pH 1,80); 3 - 0,5 н. H₂SO₄, (pH 0,80); 4 - 0,5 н. H₂SO₄+ 0,5 н. Na₂SO₄, (pH 0,89); 5 – 1,0 н. H₂SO₄, (pH 0,40); 6 – Fe-Cr, 1,0 н. H₂SO₄; (б) - 0,2 г/л NaCl, pH 7,3-7,4.

Основные характеристики пассивируемости и питтингостойкости сплавов Fe-(7,9-13,3)мас.%Cr-(0,32-2,7)мас.%Si претерпевают существенное изменение (скачкообразно улучшаются) при достижении критической суммарной концентрации $C_{Cr}+C_{Si}$ ~14-15 ат.%. Эффект возрастает при достижении сплавами Fe-(10-16)ат.% Cr второго критического состава (12 ат.% Cr), т.е. при одинаковой C_{Cr} в сплавах Fe-(10-16)%Cr и $C_{Cr}+C_{Si}$ в сплавах Fe-(13-19)ат. %[Cr+Si] пассивируемость и питтингостойкость последних оказывается выше. В слабоконцентрированном хлоридном растворе сплавы Fe-Cr-Si, в отличие от Fe-Cr, не склонны к питтинговой коррозии – базис питтингостойкости ΔE_{pn} тройных сплавов положителен, а двойных – отрицателен.

Существование критической суммы $C^{kp}=C_{Cr}+C_{Si}$, равной ~ 14-15 ат.%, позволяет предположить, что механизм влияния Si идентичен описанному ранее для бинарных сплавов Fe-Cr. Вероятно, в сплавах с $C_{Cr}<C_{Cr}^{kp}$ ~12 ат.% кремний встраивается в кристаллическую решетку, занимая положение, статистически пропорциональное его доле в сплаве. Уже при $C_{Cr}+C_{Si}$ ~15 ат.%

каждая элементарная ячейка ОЦК решетки Fe непременно содержит атом Cr либо Si, Поскольку, в отличие от Cr, в электронной структуре Si отсутствует d подуровень с 4-мя электронами, а на незаполненном 3p подуровне находится лишь 2 электрона, для компенсации электронов одного недостающего атома хрома требуется 2 атома кремния. Этим и объясняется несколько большее критическое совокупное содержание $C_{Cr}+C_{Si}$ (~ 14-15 ат.%). Предельное количество кремния при замещении им хрома не должно превышать 2-3 мас.%, поскольку в противном случае ОЦК решетка станет неустойчивой, и будет происходить расслоение гомогенного сплава.

Благоприятное влияние Si на защитные свойства пассивирующей пленки, вероятно, связано с тем, что C_{Si} в ней оказывается в ~3 раза больше, чем в сплаве. Окисляясь совместно со связанными с ним атомами Fe, кремний должен образовывать фаялит $2Fe+Si+4H_2O=Fe_2SiO_4+8H^++8e^-$ (стандартный потенциал -0,5 В).

Влияние термической обработки на коррозионно-электрохимическое поведение сплавов Fe-Cr-Si может быть обусловлено выделением смешанных силицидов железа и кремния и их влиянием на характеристики пассивируемости и питтингостойкости металла. При исследовании коррозионно-электрохимического поведения интерметаллидов Fe_3Si и $FeSi_2$, близких по химическому составу к обнаруженным в исследованных сплавах, обнаружено, что в неокислительных кислых и близких к нейтральным хлоридным средам их пассивируемость и питтингостойкость не ниже, чем исследованных сплавов (рис. 6).

В 1 н. растворе H_2SO_4 при потенциалах активного растворения сплавов Fe-Cr-Si (отрицательнее -0,15 В) скорость растворения Fe_3Si в ~10 раз меньше, чем скорость растворения металла, а $FeSi_2$ растворяется пассивно со скоростью $\sim 10^{-7}$ А/см² или 0,001 мм/год. В растворе 0,2 М H_3BO_3 + 0,005 М $Na_2B_4O_7$ + 0,2 г/л NaCl базис питтингостойкости соединения Fe_3Si ΔE_{pn} положителен и составляет 150 мВ, что превышает таковой для всех исследован-

ных сплавов Fe-Cr-Si, а FeSi_2 вообще не подвергается питтинговой коррозии вплоть до потенциала перепассивации. Снижение питтингостойкости сплавов Fe-Cr-Si при выделении в их структуре силицидных фаз обусловлено не их электрохимическими свойствами, а различием коэффициентов термического расширения, приводящем к образованию на границе фазового раздела напряженных зон или трещин.

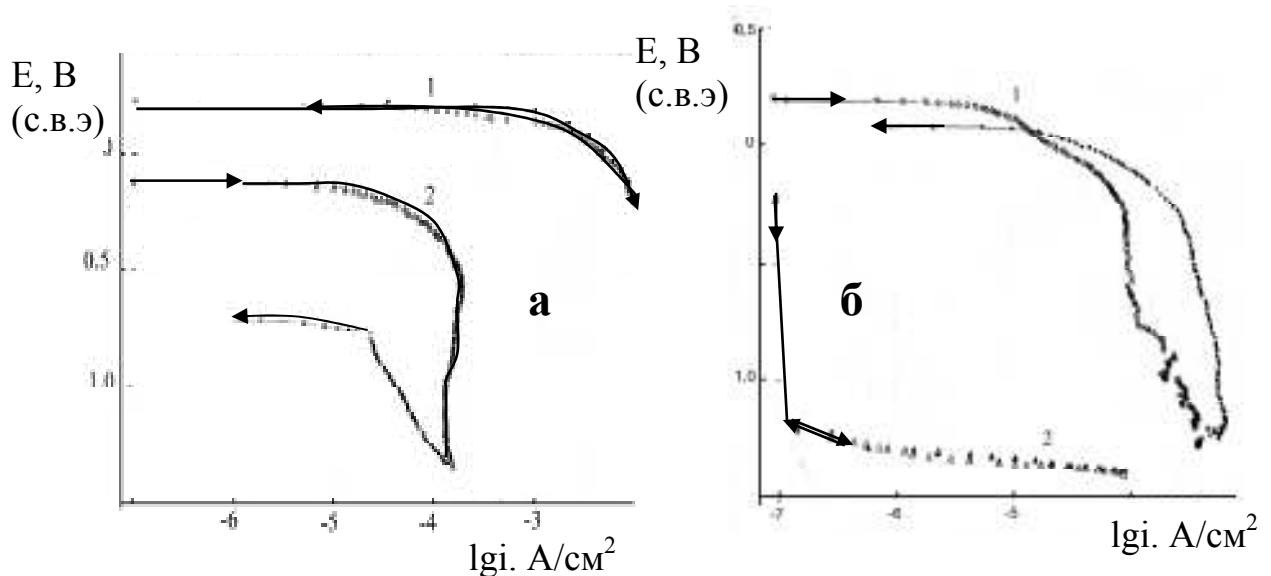


Рис. 6. Анодные потенциодинамические (0,2 мВ/с) поляризационные кривые Fe_3Si (1) и FeSi_2 (2) в деаэрированных растворах ($\sim 20^\circ\text{C}$): а - 1 н. H_2SO_4 ; б - в 0,2 М H_3BO_3 + 0,005 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 0,2 г/л NaCl .

При совместном введении в сплавы Fe-Cr молибдена и кремния оба эти элемента замещают Cr в ОЦК кристаллической решетке. Одинаковое количество электронов на внешних подуровнях для компенсации одного атома Cr в ОЦК кристаллической решетке необходим один атом Mo. Согласно литературным данным вхождение Mo в состав нержавеющей сталей улучшает их пассивируемость и способствует повышению устойчивости пассивного состояния.

Улучшение пассивируемости и питтингостойкости сплавов системы Fe-Cr-Si при их модифицировании титаном может быть объяснено связыванием свободной серы в сульфиды титана. Сплавы такого состава должны обладать не только высокой пассивируемостью, но и стойкостью против питтинговой и межкристаллитной коррозии.

Глава 5. Практическое применение полученных результатов

Возможность использования производимых в настоящее время методом пакетной прокатки биметаллов (черная сталь)/(нержавеющая сталь), в первую очередь, ограничивается низкой питтингостойкостью материалов плакирующих слоев. Преодоление этого ограничения возможно при разработке новых составов коррозионно стойких материалов плакирующих слоев и совершенствовании технологий производства биметаллических труб.

На основе полученных результатов (гл. III) была разработана ферритная нержавеющая сталь 04X14C2Б (патент на изобретение № 2222633) повышенной коррозионной стойкости против общей и локальной коррозии, обладающая высоким сопротивлением против пластической деформации и хрупкого разрушения. Пониженное содержание в стали примесей серы и марганца положительно влияет на ее стойкость против точечной коррозии. Дополнительное ограничение содержания в стали С, Cr и Si обеспечивает формирование однородной ферритной структуры, что позволяет дополнительно повысить стойкость против локальной коррозии. Введение в сталь Mo (0,5-2,5 мас. %) позволяет еще более повысить стойкость против общей и питтинговой коррозии в неокислительных средах. Введение в сталь Nb в количестве $8[C] \leq [Nb] \leq 1,5$ мас. % позволяет обеспечить стойкость стали против МКК независимо от содержания в ней углерода.

На основе полученных результатов (гл. III) была разработана новая плакированная коррозионно стойкая сталь (патент на изобретение № 2225793). Сталь предназначена для изготовления листов и труб нефтяного и химического машиностроения, нефтепроводов, тепловых сетей и т.п. Материалом плакирующего слоя является сталь 04X14C2Б или близкая к ней по составу сталь, модификатором которой является титан в количестве $4[C] \leq [Ti] \leq 1,0$ мас. %. Плакирующий слой разработанного биметалла обладает повышенной стойкостью против общей коррозии и таких видов локальной коррозии как питтинговая, межкристаллитная, коррозионное растрескивание, коррозион-

ное растрескивание под напряжением. Основным слоем разработанной стали могут служить углеродистые или низколегированные стали, придающие материалу необходимый комплекс механических и технологических свойств, в том числе низкую хрупкость и высокую пластичность. Изготовление биметалла методом электрошлакового наплава и сварка биметаллов по специально разработанной технологии позволяет достичь прочности сцепления основного и плакирующего слоев не ниже прочности металла основного слоя. Последнее обеспечивается образованием переходной зоны шириной 30-40 мкм. Изменение концентрации Fe, Cr и Si в рассматриваемом слое (рис. 7) подчиняется

линейному закону, что позволяет сделать заключение о нестационарной диффузии компонентов нержавеющей стали в глубь металла основы при формировании переходного слоя.

Электрохимические исследования и коррозионные испытания разработанных конструкционных материалов в сравнении с промышленными (химический состав материалов приведен в таблице П.2) проводили в реальной ($1,2 \cdot 10^{-2}$ М $[\text{Cl}^-]$, pH 7,32) и модельной (0,17 М NaCl + 0,13 М KCl + $8 \cdot 10^{-3}$ М NaHCO_3 + $8 \cdot 10^{-4}$ М Na_2SO_4 , pH 8,58) пластовой воде Западносибирского нефтяного месторождения. Натурные испытания новых конструкционных материалов проводили в парогазовой и нефтяной фазах товарного и сырьевого резервуаров с сернистой нефтью предприятия ОАО «Самаранефтегаз». Время

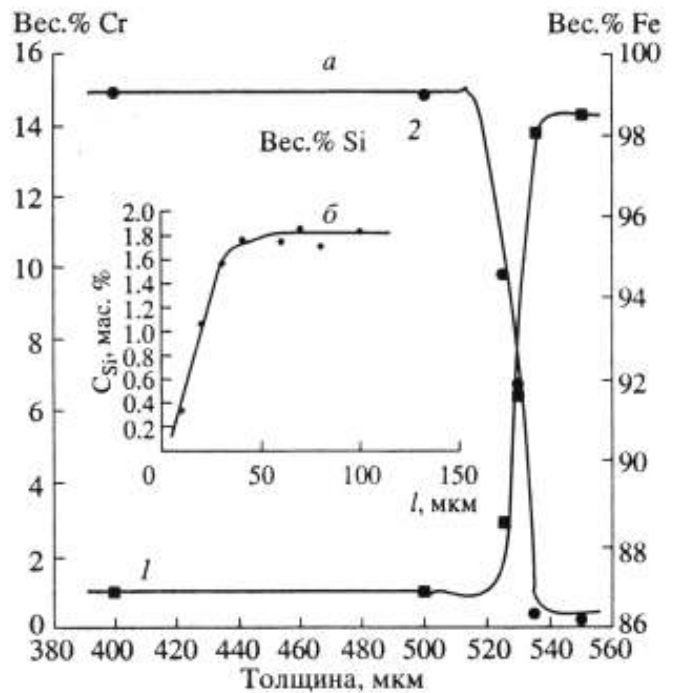


Рис. 7. Изменение содержания Fe, Cr (а) и Si (б) кремния в переходном слое биметалла Сталь 20/04X14C2. 1 – Fe; 2 – Cr.

испытаний составляло (сут.): в модельной среде 105; в реальной пластовой воде – 109; в натуральных условиях – 61.

В реальной пластовой воде E_{pn} всех материалов на основе 04X14C2Б положителен, а всех материалов на основе 08X13 – отрицателен, т.е. в средах подобной агрессивности возможна эксплуатация сварных изделий из стали 04X14C2Б или биметалла с плакирующим слоем из нее без опасности развития питтинговой коррозии (табл. 4).

Таблица V.4

Базисы питтингостойкости материалов в реальной пластовой воде

№ п/п	Сталь	Состояние	Термообработка	Базис питтингостойкости	
				$\Delta E_{по}$	$\Delta E_{рп}$
1	05X14СБ	Монометалл	отпуск	0,58	0,08
2			-	0,64	0,11
3		Плакирующий слой	отпуск	1,21	0,31
4			-	0,79	0,21
5	08X13	Монометалл	отпуск	0,15	-0,14
6			-	0,27	-0,17
7		Плакирующий слой	отпуск	0,288	-0,11
8			-	0,285	-0,30

Более высокая коррозионная стойкость стали 04X14C2Б по сравнению со сталью 08X13 может быть объяснена особенностями структуры металла. При более низком содержании углерода (0,04-0,05 %) сталь 04X14C2Б обладает гомогенной ферритной структурой, обеспечиваемой легированием кремнием и модифицированием ниобием, и не изменяющейся даже при изготовлении сварных соединений, когда в зоне термического влияния неизбежно протекают диффузионные и рекристаллизационные процессы.

Оценка экономической эффективности замены резервуарной стали 3 как конструкционного материала нефтяных резервуаров на биметалл (сталь 3)/04X14C2Б свидетельствует о возможности снижения годовой стоимости износа резервуара в ~ 9 раз. С учетом возможности отказа от дополнительной противокоррозионной защиты это приведет к увеличению срока службы резервуаров до 50-ти и более лет, снижению расходов на ремонтные работы и экономии металла.

ВЫВОДЫ

1. Стационарными и импульсными методами в кислых (pH 0,48-1,89) сульфатных ($C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,1-1,0 \text{ M}$) и близких к нейтральным (pH 6-8,5) модельных и технологических хлоридных ($C_{\text{Cl}^-} = 0,003-2,2 \text{ M}$) средах исследована пассивируемость и питтингостойкость термообработанных (отжиг при температуре 760 и 850 °C) сплавов Fe-(8-13)%Cr-(0,3-2,6)%Si, в том числе дополнительно легированных молибденом (~1,4 %), модифицированных титаном и ниобием, а также интерметаллидов Fe_3Si и FeSi_2 .

2. Впервые показано, что коррозионно-электрохимические характеристики пассивируемости и питтингостойкости сплавов Fe-Cr-Si исследованных составов зависят не от индивидуальной концентрации каждого из легирующих компонентов, а от их суммы.

3. Экспериментально обнаружена критическая величина $(C_{\text{Cr}}+C_{\text{Si}})^{\text{kp}} \sim 12 \text{ мас.}\%$ или (~15 ат.%), при достижении которой происходит стабилизация характеристик пассивируемости и питтингостойкости сплавов. В пределах (10-12)%Cr и (1,0-2,5)%Si, не важно, добавка какого из компонентов сплава приводит к достижению требуемой критической суммарной концентрации.

4. Высказано предположение, что в сплавах с $C_{\text{Cr}} < C_{\text{Cr}}^{\text{kp}} \sim 12 \text{ ат.}\%$ кремний встраивается в кристаллическую решетку, занимая положение, статистически пропорциональное его доле в сплаве. При $C_{\text{Cr}}+C_{\text{Si}} \sim 15 \text{ ат.}\%$ каждая элементарная ячейка ОЦК решетки сплава непременно содержит атом Cr либо Si. Несколько большее критическое совокупное содержание $C_{\text{Cr}}+C_{\text{Si}}$ (~ 14-15 ат.%), чем C_{Cr} (11,5 ат.%), объяснено особенностью электронной структуры атомов Cr и Si - для компенсации электронов одного недостающего атома Cr требуется 2 атома Si.

5. Влияние термической обработки и модифицирующих добавок титана и ниобия на коррозионно-электрохимическое поведение сплавов объяснено выделением в их структуре избыточных фаз и неметаллических включений и

физико-химическими и механическими свойствами. Устойчивость пассивного состояния интерметаллидов Fe_3Si и FeSi_2 , выделяющихся в структуре сплавов при отжиге 850°C , выше, чем основного металла. Вследствие более низкого, чем у ферритной нержавеющей стали, коэффициента термического расширения интерметаллидов Fe_3Si и FeSi_2 в их окрестности будут образовываться напряженные зоны (с возможным развитием трещин), скорость растворения которых существенно превышает скорость растворения основного металла. Улучшение пассивируемости и питтингостойкости сплавов Fe-Cr-Si при их модифицировании титаном объяснено связыванием свободной серы в коррозионно безопасные включения сульфида титана.

6. Разработаны, запатентованы и исследованы в лабораторных и натуральных условиях новые коррозионно стойкие конструкционные материалы – нержавеющая сталь 04X14C2Б и биметалл (сталь20)/04X14C2Б, полученный методом электрошлакового наплава.

7. В концентрированном нейтральном хлоридном растворе питтингостойкость стали 04X14C2Б в виде монометалла или плакирующего слоя биметалла близка к питтингостойкости промышленных сталей 0X17Т, 12X18Н10Т, 03X18Н11. В близких к нейтральным слабоконцентрированных ($\leq 0,4$ г/л $[\text{Cl}^-]$) хлоридных средах типа оборотных или слабоагрессивных пластовых вод сталь 04X14C2Б в виде монометалла или плакирующего слоя биметалла, в отличие от сталей 08X3 и 12X18Н10Т, сохраняет устойчивое пассивное состояние вне зависимости от термической обработки и наличия сварных соединений.

8. Более высокая стойкость стали 04X14C2Б против локальной коррозии объясняется устойчивостью ферритной структуры, обеспеченной легированием кремнием, низкой склонностью к росту зерна при температурах термических обработок и низкой склонностью к межкристаллитной коррозии, обеспечиваемых модифицированием ниобием.

9. Биметалл (Сталь 20)/04X14C2Б характеризуется наличием на переходной зоны шириной 30-40 мкм, в которой происходит выравнивание химического состава материалов основного и плакирующего слоя. Изменение концентрации Fe Cr и Si в рассматриваемой зоне подчиняется линейному закону, что позволяет сделать заключение о нестационарной диффузии компонентов нержавеющей стали в глубь металла основы при формировании переходного слоя в процессе электрошлаковой наплавки.

10. Рекомендовано использовать сталь 04X14C2Б в виде моно- и плакирующего слоя биметалла из для замены сталей с содержанием хрома на уровне 17-18 % (08X17, 03X18H11, X18H9, X18H10 или их модифицированных разновидностей - X18H9T, X18H10T, X18H10Б).

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Реформатская И.И., Завьялов В.В., Подобаев А.Н., Ащеулова И.И., Сульженко А.Н. / Влияние структурно-фазовых неоднородностей углеродистых и низколегированных трубных сталей на развитие локальных коррозионных процессов. //Защита металлов.1999. Т.35. N5. С.472-480.

2.Флорианович Г.М., Реформатская И.И., Ащеулова И.И. и др. /Закономерности пассивации высокочистых сплавов Fe-Cr и Fe-Cr-Si. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спеціальний випуск № 2. 2001. С.159-162.

3. Флорианович Г.М., Реформатская И.И., Ащеулова И.И., Трофимова Е.В. /Закономерности пассивации высокочистых сплавов Fe-Cr.// Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спеціальний випуск № 3. 2002. С.17-21.

4. Реформатская И.И., Родионова И.Г., Ащеулова И.И. / Роль кремния в процессах растворения сплавов Fe-(7-12)%Cr-(0-2,7)%Si. //Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спеціальний випуск № 3. 2002. С.200-204.

5. Реформатская И.И., Липовских В.М, Родионова И.Г., Ащеулова И.И., Рыбкин А.Н. /Влияние химического и фазового состава углеродистых и нержавеющей сталей на их стойкость против общей и локальной коррозии.// V

Междунар. Науч.-техн. Конф. «Новые материалы и технологии защиты от коррозии» Под ред. Д.х.н. В.А. Тимонина и д.х.н. В.А. Головина. Ст-Пб. 28-31 мая 2002 г. С.45-46.

6.Реформатская И.И., Ащеулова И.И., Ивлева Г.А. и др. Водовод Астрахань-Мангышлак: Коррозионное состояние внутренней поверхности и способы ее противокоррозионной защиты. /Часть II. Коррозионная стойкость металла. // Защита металлов.2003. Т.39. N1. С.5-9.

7. Реформатская И.И., Рыженков В.А., Родионова И.Г., Ащеулова И.И., Якушев В.В., Киселев В.Д. /Коррозия поверхностей нагрева котельного оборудования электрических станций, изготовленного из стали 12Х18Н10Т. //Защита металлов. 2003. Т.39. N5. С.599-605.

8. Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Трофимова Е.В., Ащеулова И.И./ Развитие представлений о роли хрома в процессах пассивации и питтинговой коррозии сплавов Fe-Cr. // Защита металлов. 2004. Т.40. N3. С.229-235.

9. Реформатская И.И., Ащеулова И.И., Томашпольский Ю.Я., Рыбкин А.Н., Родионова И.Г., Сорокина Н.А., Шлямнев А.П., Бакланова О.Н., Быков А.А., Шаповалов Э.Т., Ковалевская М.Е./ Сталь ферритная коррозионно стойкая. // Патент на изобретение № 2222633. Бюлл. № 3. 27.01.2004.

10. Голованов А.В., Скорохватов Н.Б., Глухов В.В., Ламухин Л.М., Зинченко С.Д., Зибров А.В., Балдаев Б.Я., Рябинкова В.К., Столяров В.И., Рыбкин А.П., Лебедев Ю.Н., Родионова И.Г., Сорокина Н.А., Шлямнев А.П., Бакланова О.Н., Быков А.А., Шаповалов Э.Т., Ковалевская М.Е., Реформатская И.И., Ащеулова И.И., Ким С.К., Подобаев А.Н. / Плакированная коррозионностойкая сталь и изделие из нее. // Патент на изобретение № 2225793. Бюлл. № 8. 20.03.2004.

11. Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Ащеулова И.И., Родионова И.Г., Павлов А.А., Рыбкин А.Н., Бакланова О.Н. / Коррозионная стойкость

биметаллов с плакирующими слоями из нержавеющей сталей в близких к нейтральным водных средах. // Защита металлов. 2006. Т.42. №6. С. 563-567.

12. Реформатская И.И., Родионова И.Г., Подобаев А.Н., Ащеулова И.И., Трофимова Е.В. / Кремний как легирующий элемент ферритных нержавеющей// Защита металлов. 2006. Т.42. №6. С. 591-597.

13. Заседателева Н.А., Шишканов Б.А., Ащеулова И.И., Реформатская И.И., Бегишев И.Р. / Коррозия и образование серосодержащих пирофорных продуктов в нефтяных резервуарах с азотной подушкой. // Академия ГПС МЧС России, Международная академия информации, Международная ассоциация «Системсервис», Секция геополитики и безопасности РАЕН. Материалы 15-ой научно-технической конференции «Системы безопасности» - СБ-2006 Международного форума информатизации. 26 октября 2006. Москва. С. 151-153.

14. Бейлин Ю.А., Нисельсон Л.А., Бегишев И.Р., Филимонов Л.И., Подобаев А.Н., Ащеулова И.И., Реформатская И.И. /Коррозионные пирофорные отложения как промоторы самовозгорания резервуаров с сернистой нефтью // Защита металлов. 2007. Т.43. №3. С. 290-295.

15. Шишканов Б.А., Заседателева Н.А., Бегишев И.Р., Ащеулова И.И., Реформатская И.И. / Роль состава парогазового пространства емкостей с сернистой нефтью в процессе роста пирофорных отложений // Академия ГПС МЧС России, Международная академия информатизации, Международная ассоциация «Системсервис», Секция геополитики и безопасности РАЕН. Материалы 16-ой научно-технической конференции «Системы безопасности» - СБ-2007 Международного форума информатизации. 25 октября 2007. Москва. С. 157-160.

16. Реформатская И.И., Подобаев А.,Н., Ащеулова И.И. / Влияние легирующих элементов модельных нержавеющей сплавов на их коррозионно-электрохимическое поведение в высокоагрессивных средах. // Практика противокоррозионной защиты. 2008. № 1 (47). С. 26-33.

17. Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Ащеулова И.И. / Коррозионно-электрохимическое поведение промышленных нержавеющей сталей в высокоагрессивных средах. // Практика противокоррозионной защиты. 2008. № 2 (48). С. 48-58.

18. Нисельсон Л.Н., Бегишев И.Р., Шишканов Б.А., Раптанов А.К., Ащеулова И.И., Подобаев А.Н., Реформатская И.И. / Проблема самовозгорания пирофорных отложений в резервуарах с сернистой нефтью. Пути ее решения. // Практика противокоррозионной защиты. 2008. № 4 (50). С. 8-18.

19. Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Флорианович Г.М., Ащеулова И.И., Томашпольский Ю.Я., Чумаков С.М., Тишков В.Я., Дьяконова В.С., Масленников В.А., Луканин Ю.В., Голованов А.В., Рябинкова В.К., Столяров В.И., Родионова ИИ.Г., Бакланова О.Н., Шаповалов Э.Т., Шлямнев А.П. / Способ контроля качества стальных изделий (его варианты). // Патент на изобретение № 2149400.

20. Ащеулова И.И., Реформатская И.И., Подобаев А.Н. / Роль кремния в коррозионно-электрохимическом поведении трехкомпонентных железо-хромовых сплавов // Электрохимический отклик на фазовые выделения черных сталей // Всероссийская конференция «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение», Всероссийская научная школы «Актуальные проблемы современной физической химии», Всероссийская научная школа «Современные аспекты твердотельной электрохимии». Сборник тезисов. Москва октябрь - ноябрь 2009. с.129.

21. Ащеулова И.И., Реформатская И.И., Подобаев А.Н. // Роль кремния в коррозионно-электрохимическом поведении трехкомпонентных железо-хромовых сплавов // Всероссийская научная школа для молодежи «Современные аспекты твердотельной электрохимии». Москва. Октябрь-ноябрь 2009. с. 51.