

На правах рукописи

**ЛУАН ЦЗЯН ФЭН**

**ВЗАИМОЗАМЕНЯЕМОСТЬ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ  
СТАЛЕЙ ТИПА 18–10 ПРОИЗВОДСТВА РАЗНЫХ СТРАН**

Специальность 05. 02. 01 – «Материаловедение»  
(Машиностроение в нефтегазовой отрасли)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Уфа - 2004

Работа выполнена на кафедре «Материаловедение и защита от коррозии» Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Научный руководитель            доктор технических наук, профессор,  
заслуженный деятель науки РФ  
Абдуллин Ильгиз Галеевич.

Официальные оппоненты:        доктор технических наук, профессор  
Халимов Андалис Гарифович;  
Кандидат технических наук, доцент  
Зарипова Рида Гарифьяновна.

Ведущая организация            ОАО «Востокнефтезаводмонтаж».

Защита состоится 25 мая 2004 года в 15-30 часов на заседании диссертационного совета Д. 212.289.05 при Уфимском государственном нефтяном техническом университете по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического университета.

Автореферат разослан « 23 » апреля 2004 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Ибрагимов И.Г.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Высокие темпы развития нефтегазовых отраслей промышленности, интенсификация производственных процессов, повышение их основных технологических параметров (температуры, давления, концентрации реагирующих веществ и др.) предъявляют все более высокие требования к эксплуатационной надежности и долговечности технологического оборудования различного назначения. Бесперебойная и безаварийная эксплуатация оборудования и сооружений в значительной мере связана с обеспечением его необходимой коррозионной стойкости на основе рационального выбора коррозионностойких сталей.

Среди многочисленных коррозионностойких сталей и сплавов наибольшее применение в различных отраслях промышленности всех технически развитых стран нашли аустенитные хромоникелевые стали типа X18H10 (18–10, 18–9, 18–8) и их модификации. В настоящее время свыше 70% от общего мирового и российского производства коррозионностойких сталей и сплавов приходится на хромоникелевые стали, содержащие в среднем 18% хрома и 10% никеля. Стали такого типа широко используются в нефтегазовых и других отраслях промышленности, таких как химических и нефтехимических производствах, авиа- и судостроении, атомной энергетике, пищевой и фармацевтической промышленности, автомобилестроении и т.д. Они используются для аппаратного оформления процессов в установках переработки нефти и газа, в качестве гибких напорных трубопроводов для разлива нефти и нефтепродуктов, коррозионных сред, выполняют функции разграничителей сред в запорной и регулирующей арматуре и т.д. Эти стали отвечают самым разнообразным потребительским требованиям, и в современной технике во многих случаях незаменимы.

Аустенитные хромоникелевые стали такого типа и их модификации наряду с высокой коррозионной стойкостью обладают достаточно высокой

жаростойкостью и жаропрочностью. Они широко используются в условиях газовой коррозии в нагревательных печах, реакторах получения кокса и др., газовых турбинах, двигателях внутреннего сгорания и т.д. Стойкость к высокотемпературному окислению и механические свойства таких сталей могут существенно зависеть даже от незначительного изменения их химического состава и структуры.

Основными производителями коррозионностойких аустенитных хромоникелевых сталей, обеспечивающих собственную и мировую потребность, являются: Россия (в настоящее время – 39 марок сталей без учета опытных и специальных плавок), США – 45 марок сталей, Германия – 23 марки, Англия – 22 марки, Франция – 21 марка, КНР – 33 марки.

Существует международная практика, когда ряд технологического оборудования и даже целые производства закупаются по импорту. Так, например, ряд нефтеперерабатывающих предприятий Китая эксплуатирует оборудование как своего производства, так и изготовленное в России (СССР), США, Германии и других странах. Однако через некоторое время неизбежно наступает необходимость проведения текущего или планового ремонта, включая капитальный или устранения аварийных отказов. В этом случае появляются проблемы замены оборудования или его части на отечественное или импортное в зависимости от конъюнктуры рынка и существующей международной обстановки. Исходя из этого, одним из путей, направленных на сохранение и повышение коррозионной стойкости, а следовательно, и ресурса металлического оборудования при его коррозионностойком исполнении является целенаправленный выбор конструкционных материалов, возможность их взаимозамены при проектировании и ремонте оборудования и сооружений.

В связи с изложенным проблема взаимозамены аустенитных хромоникелевых сталей типа 18–10 производства разных стран при замене или ремонте оборудования является важной и актуальной.

**Целью диссертационной работы** является определение возможности взаимозамены систематизированных по химическому составу аустенитных хромоникелевых сталей типа 18–10 производства разных стран на основе исследования их механических свойств, структуры и коррозионного поведения в условиях электрохимической и газовой коррозии.

### **Основные задачи исследования**

1 Систематизация по химическому составу аустенитных хромоникелевых сталей типа 18–10 и их модификаций производства разных стран с целью выявления их аналогов в соответствии с существующими стандартами и нормативными документами.

2 Определение коррозионной стойкости аустенитных хромоникелевых сталей типа 18–10 производства разных стран в кислой и нейтральной средах в зависимости от их модификаций.

3 Исследование возможности взаимозамены аустенитных хромоникелевых сталей типа 18–10 производства разных стран для анодно-защищаемых аппаратов при их замене или ремонте.

4 Определение стойкости против высокотемпературного окисления сталей типа 18–10 и их модификаций производства разных стран с целью возможности их взаимозамены.

### **Научная новизна**

1 Научно обоснован выбор аустенитных хромоникелевых коррозионностойких сталей типа 18–10 и их модификаций при взаимозамене отечественными и импортными для ремонта и изготовления оборудования и сооружений, эксплуатирующихся в условиях химической и электрохимической коррозии с учетом их полной или приблизительной аналогий по химическому составу и механическим свойствам.

2 Показано, что в условиях высокотемпературного окисления до 700 °С скорость газовой коррозии, а до 600 °С прочностные свойства сталей типа

18–10 производства России, КНР, Германии и США не зависят от их модификации, размера зерен аустенита, степени и характера загрязнения неметаллическими включениями и могут взаимозаменяться без ограничения. При температурах окисления 800–900 °С скорость коррозии таких сталей модифицированных молибдена возрастает в 1,5–3 раза за счет образования легкоплавких оксидов молибдена и его каталитического влияния.

**На защиту выносятся** результаты исследований механических свойств, структуры, электрохимической коррозии (в том числе при анодной защите), стойкости против высокотемпературного окисления и систематизация по химическому составу аустенитных хромоникелевых сталей типа 18–10 и их модификаций производства разных стран: России (12X18H9, 12X18H10T и 10X17H13M2T – по ГОСТ 7350-77); КНР (0Cr18Ni9, 1Cr18Ni9Ti и 00Cr17Ni14Mo2 – по GB4237-92); Германии (X2CrNiMo18143 – по DIN 17006); США (316L – по AISI) и обоснование возможности их взаимозамены при замене и ремонте оборудования в условиях воздействия коррозионно-активных сред и высоких температур.

### **Практическая значимость и реализация работы**

Результаты исследования позволяют рационально выбрать стали аустенитного класса типа 18–10 для их замены отечественными или зарубежными при ремонте оборудования и сооружений, работающих в условиях воздействия высоких температур и коррозионно-активных сред. Полученные результаты исследований используются при изучении курса "Коррозионностойкие материалы" для студентов специализации 17.05.06 "Техника антикоррозионной защиты оборудования и сооружений".

### **Апробация результатов работы**

Основные положения и результаты работы докладывались на научно-технических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых (Уфа, 2000–2003 гг.); научно-практической конференции "Проблемы нефтегазового

комплекса" (Уфа, 2000 г.); Всероссийской научно-технической конференции "Трубопроводный транспорт нефти и газа" (Уфа, 2002 г.); научно-практической конференции "Нефтепереработка и нефтехимия" в рамках международной выставки "Газ. Нефть– 2002" (Уфа, 2002 г.); научно-практической конференции "Теория и практика электрохимических технологий. Современное состояние и перспективы развития" (Екатеринбург, 2003 г.).

### **Публикации работы**

По теме диссертационной работы опубликованы одиннадцать печатных работ и перевод учебного пособия "Техника и методы коррозионных испытаний", УГНТУ, 1998, 102 с., с русского языка на китайский ( , С.Н. И.Г. , , 2002, 52 ).

### **Объем и структура работы**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и содержит 117 страниц машинописного текста, в том числе 16 рисунков, 5 таблиц, список литературных источников содержит 135 наименований.

Автор выражает благодарность кандидату технических наук, доценту Давыдову Сергею Николаевичу как научному консультанту.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** показана актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель, определены основные задачи исследования, их научная новизна и практическая значимость.

**Первая глава** диссертации посвящена аналитическому обзору данных о коррозионном поведении, физико-механическим свойствам, жаростойкости и изменению прочности после выдержки при высоких температурах аустенитных хромоникелевых сталей типа 18–10 и их модификаций,

областям их применения и особенности металлургического производства таких сталей в разных странах. Показано, что большое разнообразие способов металлургического производства, окружающих и технологических коррозионно-активных сред и атмосфер, различный механизм коррозионных электрохимических процессов и высокотемпературного окисления, отличающихся как по условиям протекания, так и по характеру коррозионного разрушения вызывает необходимость детального изучения основных закономерностей и природы коррозионного и коррозионно-механического поведения таких сталей. В этой связи, учитывая также специфические условия эксплуатации оборудования и сооружений является актуальной разработка мероприятий, направленных на повышение их коррозионной стойкости, эксплуатационной долговечности и надежности, а также определение возможности взаимозамены конструкционных материалов различных стран-производителей.

**Во второй главе** приводится описание основных используемых в диссертационной работе методов исследований.

Для научного обоснования принципиальной возможности взаимозамены исследуемых аустенитных хромоникелевых коррозионностойких сталей типа 18–10 и их модификаций производства разных стран были использованы методы макро- и микрометаллографического анализа, электрохимических поляризационных потенциостатических исследований, определения стойкости стали против межкристаллитной коррозии, определение жаростойкости, изменения прочностных свойств после выдержки при высоких температурах, микротвердости и твердости сталей.

Микроструктурные исследования проводили на сталях типа 18–10 общепринятыми методами с использованием электрохимического травления в 10%-ном растворе щавелевой кислоты при плотности анодного тока 0,4–0,6 А/см<sup>2</sup> и температуре 20°С в течение 0,5–1 мин. Исследования загрязненности

сталей неметаллическими включениями проводили по ГОСТ 1778–70. Наличие сульфидных включений определяли по методу Бауманна.

Электрохимические поляризационные исследования проводили на образцах из сталей (все – толстолистовой прокат) путем снятия анодных и катодных поляризационных кривых, в специально разработанной прижимной трехэлектродной электрохимической ячейке с помощью потенциостата марки ЕР–20А. Поляризацию начинали с катодной области (–1,0 В по хлорсеребряному электроду сравнения, ХСЭ) в анодную сторону. Это позволяет достаточно точно определить плотность тока коррозии и стационарный потенциал уже в ходе проведения эксперимента.

Исследования проводили в 1,0 н. раствор  $H_2SO_4$  (имитация кислых сред) и 0,1 н. раствор  $Na_2SO_4$  (нейтральная среда) при комнатной температуре. Скорость развертки потенциала составляла 1 мВ/с.

Исследования на межкристаллитную коррозию проводили по методу АМ в соответствии с ГОСТ 6032–84 и при помощи ультразвукового анализатора ДСК-1М. Твердость образцов определяли методами Бринелля (НВ), Роквелла (HRВ) по общепринятой методике; микротвердость – на приборе ПМТ–3 с нагрузкой на индентор 50 граммов.

Стойкость к высокотемпературному окислению изучали гравиметрически после выдержки образцов в течение 20, 50 и 100 часов в муфельных печах при температурах 500 °С, 600 °С, 700 °С, 800 °С, 900 °С. На основании данных исследований строили графики зависимости скорости коррозии ( $\Pi$ , мм/год), твердости по Бринеллю (НВ), прочности ( $\sigma_B$ ) от температуры ( $t$ , °С) и времени испытания ( $\tau$ , час). Прочность сталей после высокотемпературных испытаний определяли расчетным путем по результатам исследования твердости, как это часто используется для оценки прочностных свойств сталей.

**В третьей главе** приведены результаты систематизации по химическому составу аустенитных хромоникелевых сталей типа 18–10 и их

модификаций производства разных стран – основных производителей таких сталей и выявлены их полные и приблизительные аналоги, что позволяет сделать первоначальный выбор сталей при их замене или ремонте. Полные аналоги аустенитных хромоникелевых сталей типа 18–10 и их модификаций приведены в таблице 1. Так, например, одна из наиболее распространенных российская сталь 12X18H9 имеет 7 полных аналогов: сталь 302 – по AISI и 30302 – по SAF (обе США), X12CrNi189 (Германия), 58A (Англия), Z12CN18-10 (Франция), 2330/31 (Швеция), SUS302 (Япония) и 1Cr18Ni9 (КНР).

В работе исследовали восемь наиболее распространенных сталей такого типа, выпускаемых в крупном промышленном масштабе широкого сортамента, предназначенные для различных условий эксплуатации: типа 18–10 без дополнительного легирования- 0Cr18Ni9 (КНР), 12X18H9 (Россия), обладающие высокой стойкостью против общих видов коррозии в нейтральных и кислых средах, жаростойкостью до 850 °С и жаропрочностью до 600 °С; типа 18–10–Ti- 12X18H10T (Россия), 1Cr18Ni9Ti (КНР)- предназначенные для создания оборудования и сооружений в условиях возможной межкристаллитной коррозии и высоких (до 800 °С) температур; типа 18–10–Mo- X2CrNiMo18143 (Германия), 00Cr17Ni14Mo2 (КНР), 316L (США)- обладающие высокой коррозионной стойкостью против питтинговой коррозии в средах, содержащих хлор-ион; типа 18–10–Ti–Mo- 10X17H13M2T (Россия) – обладающая наиболее высокой коррозионной стойкостью против общих и локальных (питтинговая и межкристаллитная и др.) видов коррозии в нейтральных и кислых средах. Химический состав исследуемых сталей приведен в таблице 2. Все стали находились в виде промышленного проката толщиной 6 мм (состояние поставки), их механические свойства приведены в таблице 3. Все исследуемые стали имеют близкие прочностные и пластические характеристики.

Таблица 1 – Полные аналоги аустенитных хромоникелевых сталей типа X18H10 (18-10) и их модификаций производства разных стран

Россия		США		Германия		Англия		Франция	Швейцария	Япония	КНР
ГОСТ 5632-72		AISI	SAF	DIN 17006	EN	BS	AFNDR	SIS	SUS316L	GB4237-92	
Новое обозначение	Старое обозначение										
03X17H14M5	000X17H13M2	316L	-	X20CrNiMo18143	-	-	Z2CND17-12	-	SUS316L	00Cr17Ni14Mo2	
08X17H13M2T	0X17H13M2T	-	-	X10CrNiMoTi1812	-	-	Z8CND18-12	-	-	-	
10X17H13M2T	X17H13M2T 3E448	-	-	X6CrNiMoTi17122	-	-	-	-	-	-	
10X17H13M3T	X17H13M3T 3E432	-	-	X10CrNiMoTi1810	-	-	-	-	-	-	
12X18H9	X18H9	302	30302	X12CrNi189	58A	-	Z12CNT18-10	233021	SUS302	1Cr18Ni9	
17X18H9	2X18H9	301	30301	X12CrNi188	-	-	-	-	SEC6	-	
08X18H10	0X18H10	304	30304	X5CrNi1810	-	-	Z6CNT18-10	-	SUS304	0Cr18Ni9	
08X18H10T	0X18H10T 3E914	321	30321	X10CrNiTi189	-	-	Z6CNT18-10	-	SUS321	0Cr18Ni11Ti	
12X18H10T	X18H10T 3E1T	-	-	X12CrNiTi189	58C	-	-	2334	-	1Cr18Ni9Ti	
05X18H11	000X18H11	304L	-	X2CrNi189	-	-	Z3CNT18-09	-	SUS304L	00Cr19Ni10	
08X18H12B	0X18H12B 3E402	347	30347	X10CrNiNb189	-	-	Z6CNTb18-10	-	SUS347	0Cr18Ni11Nb	
12X18H12T	X18H12T	-	-	-	-	-	Z10CNT18-10	-	-	1Cr18Ni12Ti	

Таблица 2–Химический состав исследуемых сталей, %

Марка стали, страна, ГОСТ	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Ti
0Cr18Ni9 КНР GB4237-92	≤ 0,07	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,035	≤ 0,030	8,0...11,0	17,0...19,0	—	—
12X18H9 Россия (СССР) ГОСТ 5632-72	≤ 0,12	≤ 0,80	≤ 2,00	≤ 0,035	≤ 0,020	8,0...10,0	17,0...19,0	—	—
1Cr18Ni9Ti КНР GB4237-92	≤ 0,12	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,035	≤ 0,030	8,0...11,0	17,0...19,0	—	$5(C\% - 0,02) \dots 0,80$
12X18H10T Россия (СССР) ГОСТ 5632-72	≤ 0,12	≤ 0,80	1,00...2,00	≤ 0,030	≤ 0,020	9,0...11,0	17,0...19,0	—	5C...0,80
X2CrNiMo18143 Германия DIN 17006	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,030	12,5...15,0	17,0...18,5	2,50...3,00	—
00Cr17Ni14Mo2 КНР GB4237-92	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,035	≤ 0,030	12,0...15,0	16,0...18,0	2,00...3,00	—
316L США AISI	≤ 0,03	≤ 1,00	≤ 2,00	≤ 0,045	≤ 0,030	12,0...14,0	16,0...18,0	2,00...3,00	—
10X17H13M2T Россия (СССР) ГОСТ 5632-72	≤ 0,10	≤ 0,80	≤ 2,00	≤ 0,035	≤ 0,020	12,0...14,0	16,0...17,0	2,00...3,00	5C...0,80

Таблица 3 – Механические свойства исследуемых сталей

Марка стали, страна, ГОСТ	Испытание на растяжение			Испытание на твёрдость <sup>1)</sup>		
	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа <sup>2)</sup>	$\delta$ , %	НВ	HRB	$H_{\square}$ , МПа
0Cr18Ni9 КНР GB4237-92	$\geq 205$	570	$\geq 40$	170	88	1990
12X18H9 Россия (СССР) ГОСТ 7350-77	$\geq 216$	520	$\geq 38$	156	84	1910
1Cr18Ni9Ti КНР GB4237-92	$\geq 205$	520	$\geq 40$	155	84	1880
12X18H10T Россия (СССР) ГОСТ 7350-77	$\geq 236$	530	$\geq 38$	160	85	1950
X2CrNiMo18143 Германия DIN 17006	$\geq 190$	490	$\geq 40$	145	81	1710
00Cr17Ni14Mo2 КНР GB4237-92	$\geq 177$	500	$\geq 40$	150	82	1740
316L США AISI	$\geq 175$	500	$\geq 40$	150	82	1769
10X17H8M2 Россия (СССР) ГОСТ 7350-77	$\geq 225$	530	$\geq 38$	160	85	1920

Приведены результаты исследований микроструктуры, её анализ на загрязненность (наличие неметаллических включений) с определением размера зерна в соответствии с ГОСТ 5639-82 и ГОСТ 1778-70, результаты электрохимических коррозионных исследований и стойкости против межкристаллитной коррозии этих сталей.

Известно, что в зависимости от способа производства даже одинаковые по химическому составу аустенитные хромоникелевые стали могут иметь различный размер зерна и загрязненность неметаллическими включениями и

1) экспериментально

2) экспериментально, пересчет из значений твердости по НВ

микротвердость. Это может оказать существенное влияние на их коррозионное поведение в условиях электрохимической и газовой коррозии. В этой связи были проведены исследования микротвердости и микроструктуры сталей, в том числе после высокотемпературных (500–900 °С) нагревов.

Выявления размера зерна проводили путем подсчета количества зерен, приходящихся на единицу поверхности шлифа, с определением среднего условного диаметра, средней площади зерна и соответствующего балла по ГОСТ 5639–82.

Соотношение балла зерна и микротвердости приведены на рисунке 1, а загрязненность неметаллическими включениями – в таблице 4.

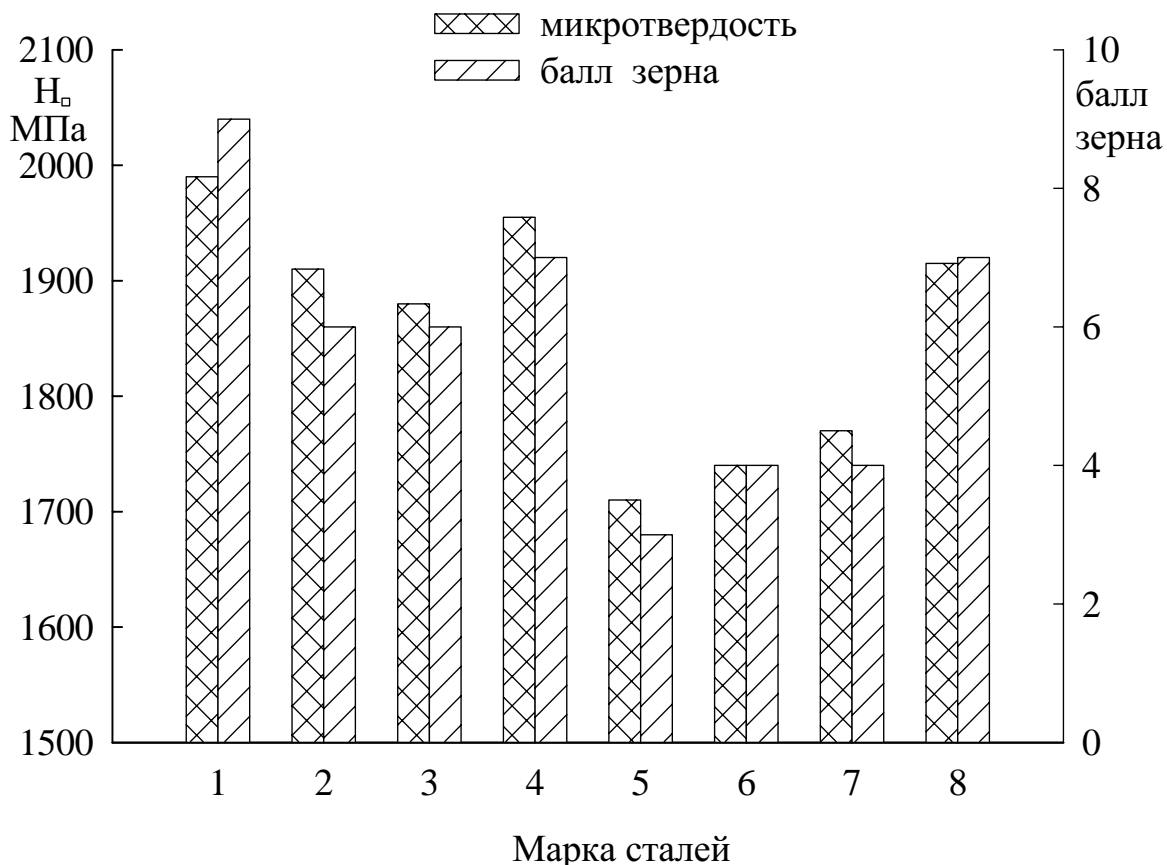


Рисунок 1 – Соотношение балла зерна и микротвердости

На рисунке 1 цифры по оси абсцисс обозначают соответствующие марки сталей: 1 – 0Cr18Ni9; 2 – 12X18H9; 3 – 1Cr18Ni9Ti; 4 – 12X18H10T; 5– X2CrNiMo18143; 6– 00Cr17Ni14Mo2; 7– 316L; 8– 10X17H13M2T.

Таблица 4 – Загрязненность неметаллическими включениями

Марка стали	Количество включений по группам							Средняя значимость для групп по площади включений	Величина объемного процента, v, %
	1	2	3	4	5	6	7		
0Cr18Ni9	48	46	42	38	21	18	—	341	0,0268
12X18H9	33	42	30	34	19	17	—	381	0,0298
1Cr18Ni9Ti	35	31	24	20	17	16	4	519	0,0407
12X18H10T	52	42	31	35	22	14	4	348	0,0273
X2CrNiMo18143	34	31	26	21	19	16	—	272	0,0213
00Cr17Ni14Mo2	44	36	34	24	14	11	3	399	0,0312
316L	51	44	35	23	15	13	3	303	0,0237
10X17H13M2T	35	42	24	30	19	15	2	350	0,0280

Из рассматриваемых сталей самое крупное зерно (балл 3) у стали X2CrNiMo18143, а самое мелкое у сталей 0Cr18Ni9 (балл 9).

Можно отметить, что существует определенная взаимосвязь между микротвердостью и баллом зерна, с уменьшением размера зерна микротвердости сталей уменьшается, что соответствует закону Холла–Петча. Взаимосвязь между твердостью и загрязненностью зерна неметаллическими включениями не установлена.

Большой разброс значений по величине зерна и разнообразие вторичных фаз включения по химическому составу (в основном карбиды, сульфиды не установлены), форме и различной степени дисперсности предполагает и различное поведение сталей в условиях электрохимической коррозии.

Для выяснения возможности взаимозамены таких сталей с точки зрения коррозионной стойкости были проведены электрохимические поляризационные исследования в кислой (рН = 1) и нейтральной (рН = 7) средах и испытания на межкристаллитную коррозию в соответствии с существующим ГОСТом.

В результате исследований были выявлены характерные участки анодных поляризационных кривых, дающих необходимую информацию о

коррозионном поведении сталей. Основные электрохимические параметры анодных кривых рассматриваемых сталей в кислой и нейтральной средах приведены соответственно в таблицах 5 и 6. На рисунке 2 в качестве примера показаны поляризационные кривые наиболее применяемых в России и КНР аналогичных по химическому составу сталей 12X18H10T и 1Cr18Ni9Ti в серной кислоте.

Таблица 5 – Результаты электрохимических исследований в 1,0 н. растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Марка стали	$\varphi_{ст. мВ}$	$\frac{i_{кор}, мкА}{см^2}$	$П, мм/год$	$\varphi_{пп}, мВ$	$\Delta\varphi_{пп}, мВ$	$\frac{i_{пп}, мкА}{см^2}$	$П_{пп}, мм/год$
0Cr18Ni9	-240	0,88	0,011	40	780	1,52	0,017
12X18H9	-290	0,22	0,002	30	450	0,73	0,008
1Cr18Ni9Ti	-340	3,41	0,040	180	500	0,69	0,008
12X18H10T	-280	0,15	0,002	220	240	0,34	0,004
X2CrNiMo18143	-320	0,46	0,006	40	400	0,72	0,008
00Cr17Ni14Mo2	-360	0,51	0,006	80	320	0,51	0,006
316L	-260	0,24	0,002	240	420	0,18	0,002
10X17H13M2T	-220	0,13	0,001	160	320	0,52	0,006

Таблица 6 – Результаты электрохимических исследований в 0,1 н. растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Марка стали	$\varphi_{ст. мВ}$	$\frac{i_{кор}, мкА}{см^2}$	$П, мм/год$	$\varphi_{пп}, мВ$	$\Delta\varphi_{пп}, мВ$	$\frac{i_{пп}, мкА}{см^2}$	$П_{пп}, мм/год$
0Cr18Ni9	-640	0,58	0,007	-140	460	1,32	0,015
12X18H9	-260	0,49	0,006	40	320	0,43	0,005
1Cr18Ni9Ti	-380	0,30	0,004	-120	340	0,78	0,009
12X18H10T	-280	0,38	0,005	60	240	0,77	0,009
X2CrNiMo18143	-100	0,36	0,005	120	280	0,43	0,005
00Cr17Ni14Mo2	-400	0,24	0,002	-80	440	0,33	0,004
316L	-240	0,07	0,001	-60	400	0,18	0,002
10X17H13M2T	-180	0,72	0,008	-60	120	0,41	0,005

Примечание.

$\varphi_{ст}$  – стационарный потенциал;  $i_{кор}$  – плотность тока коррозии;  $П$  – скорость коррозии при стационарном потенциале;  $\varphi_{пп}$  – потенциал начала полной пассивации;  $\Delta\varphi_{пп}$  – протяженность области устойчивого пассивного состояния;  $i_{пп}$  – плотность тока полной пассивации;  $П_{пп}$  – скорость коррозии в области пассивного состояния.

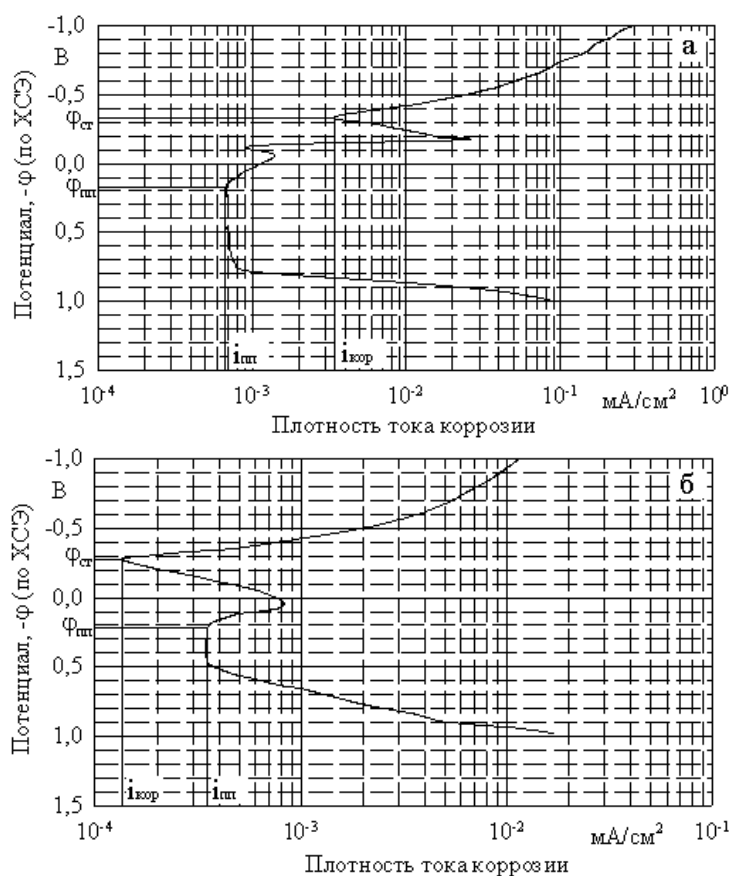


Рисунок 2 – Анодная и катодная поляризационные кривые стали 1Cr18Ni9Ti (а) и 12X18H10T (б) в 1,0 н. растворе  $H_2SO_4$

Как следует из таблиц 5 и 6, в кислой среде в соответствии с ГОСТ 13819–68 "Коррозия металлов. Десятибалльная шкала коррозионной стойкости" стали 12X18H9, 12X18H10T, 316L и 10X17H13M2T относятся по коррозионной стойкости к баллу 2; стали X2CrNiMo18143 и 00Cr17Ni14Mo2 – к баллу 3, что соответствует группе стойкости "весьма стойкие". Стали 0Cr18Ni9 и 1Cr18Ni9Ti имеют балл стойкости 4, что соответствует группе стойкости "стойкие". Это определяет возможность их замены внутри соответствующих групп сталей и сталей группы "стойкие" на стали группы "весьма стойкие" или при более жестких требованиях к эксплуатируемому оборудованию на стали внутри соответствующих баллов. Стали меньшего балла не могут заменять стали более высоких баллов с точки зрения их коррозионной стойкости.

В нейтральной среде все стали обладают высокой коррозионной стойкостью. В соответствии с десятибалльной шкалой коррозионной

стойкости стали 00Cr17Ni14Mo2 и 316L имеют балл коррозионной стойкости 2, а остальные стали – балл стойкости 3. Все исследуемые стали относятся к группе "весьма стойкие". Это позволяет проводить их взаимозамену независимо от марки и страны производителя без ограничения.

Способность аустенитных хромоникелевых коррозионностойких сталей в окислительных и нейтральных средах переходить при анодной поляризации в пассивное состояние делает возможным применение при необходимости их анодной защиты.

Из практики анодной защиты минимальная протяженность области устойчивой пассивации  $\Delta\phi$ , необходимая для нормальной работы системы анодной защиты, должна составлять не менее 50 мВ.

В кислой среде у всех исследуемых сталей, кроме 1Cr18Ni9Ti, пассивность хоть и наступает, но плотность тока пассивного состояния, следовательно, и скорость коррозии, выше или равна скорости анодного саморастворения при стационарном потенциале. Применение анодной защиты в этом случае оправдано только для стали 1Cr18Ni9Ti, так как в 5 раз снижает скорость коррозии, переводя сталь из группы "стойкие" в группу "весьма стойкие". В нейтральной среде некоторое уменьшение скорости коррозии за счет анодной защиты возможно только у сталей 12X18H9 (на 0,001 мм/год) и 10X17H13M2T (на 0,003 мм/год), что не имеет практического значения.

Отличие в коррозионном поведении таких сталей может быть связано с различной структурой сталей и наличием в них загрязнений в виде карбидов и нитридов и различными физико-механическими свойствами.

При анодной защите нержавеющей сталей следует учитывать их склонность в определенных условиях к межкристаллитной коррозии. Все исследуемые стали после испытаний по методу АМ (ГОСТ 6032–84) показали высокую стойкость против межкристаллитной коррозии.

В четвертой главе приведены результаты исследований стойкости сталей типа 18–10 и их модификаций производства России, КНР, Германии и США против высокотемпературного окисления.

С целью определения возможности взаимозамены сталей типа 18–10 и их модификаций производства разных стран, эксплуатирующихся при воздействии высоких (500–900 °С) температур были проведены исследования жаростойкости и изменения прочности близких по химическому составу и механическим свойствам наиболее применяемых сталей такого типа, выпускаемых в крупном промышленном масштабе в России (12X18H9, 12X18H10T и 10X17H13M2T), КНР (0Cr18Ni9, 1Cr18Ni9Ti и 00Cr17Ni14Mo2), Германии (X2CrNiMo18143) и США (316L). Методы исследований приведены выше.

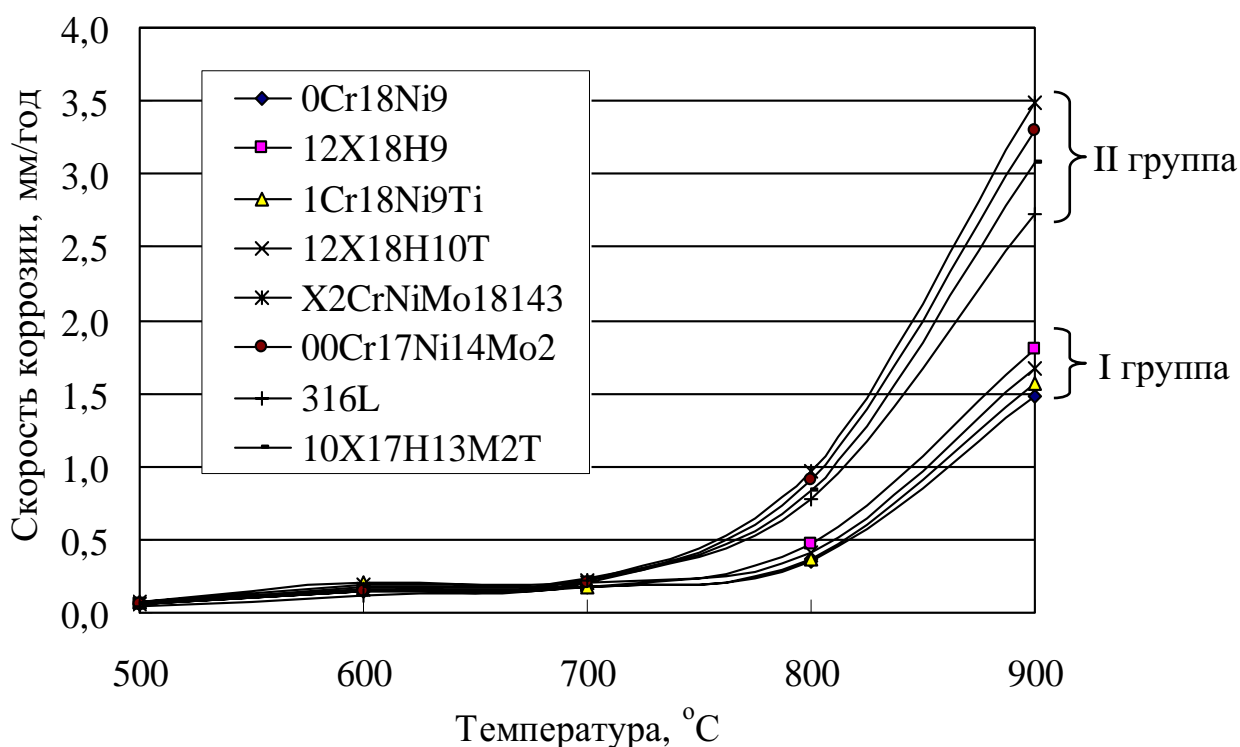


Рисунок 3 – Зависимость скорости газовой коррозии исследуемых сталей от температур после выдержки 100 часов

На рисунке 3 приведены графики зависимости скорости газовой коррозии исследуемых сталей от температуры после испытаний в течение 100 часов. Как видно из рисунка, скорость коррозии у всех исследуемых

сталей до температуры 700 °С практическая одинаковая и составляет примерно 0,18–0,23 мм/год (при 500 °С она не превышает 0,05–0,07 мм/год). При температурах до 600 °С практически не изменяются и прочностные свойства сталей, что видно из рисунка 4.

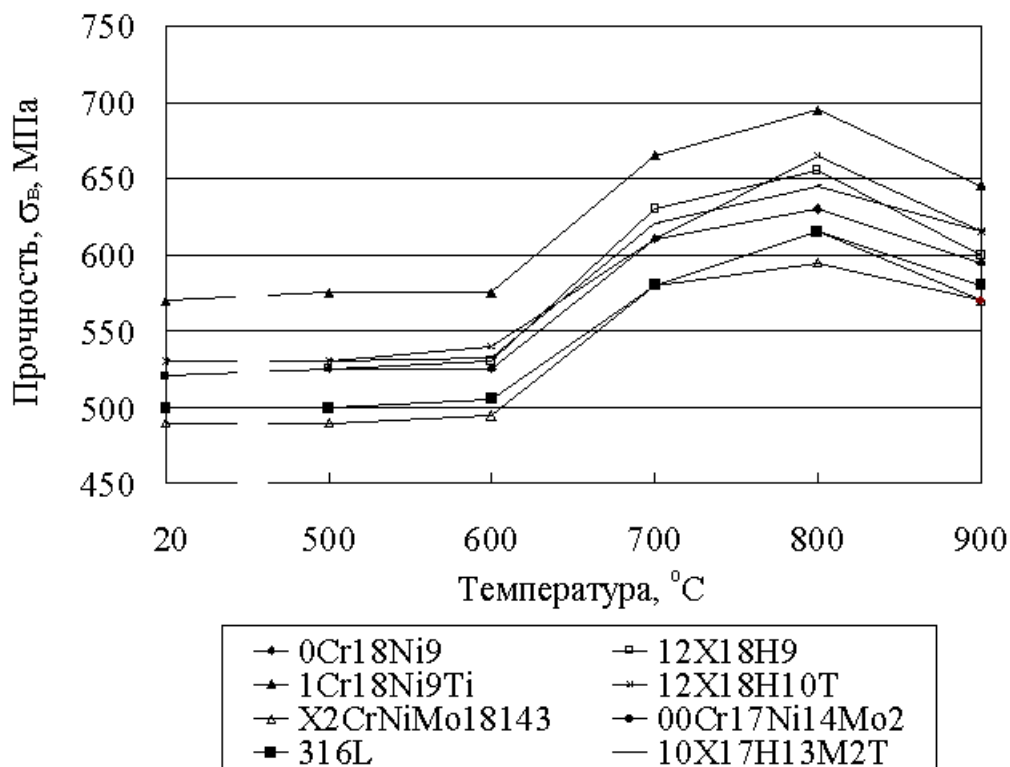


Рисунок 4 – График изменения прочности при высоких температурах исследуемых сталей после выдержки 100 ч

С увеличением температуры до 800 °С твердость и прочность всех исследуемых сталей возрастает, а при нагреве до 900 °С несколько снижается, хотя и остается выше, чем исходная и до 600 °С. Повышение  $\sigma_v$  у всех исследуемых сталей после выдержки при температурах от 600 °С до 800 °С объясняется образованием вторичных фаз твердых карбидов хрома, железа и никеля. При этом максимальное выделение карбидов происходит при 800 °С, после чего начинается усиленная их коагуляция, число карбидов уменьшается, а размеры их увеличиваются. При температурах свыше 800 °С наряду с коагуляцией начинается обратный процесс перехода карбидов в твердый раствор с образованием однородной массы аустенита.

Начиная с 700 °С выделяются две группы сталей, существенно отличающиеся по скорости высокотемпературного окисления: первая группа – стали 0Cr18Ni9, 12X18H9, 1Cr18Ni9Ti и 12X18H10T; вторая группа – стали X2CrNiMo18143, 00Cr17Ni14Mo2, 316L и 10X17H13M2T легированные молибденом. Скорость коррозии сталей второй группы выше, чем у первой, особенно при температурах 800–900 °С.

Следует отметить, что с увеличением времени испытаний с 20 до 100 часов интенсивность коррозии падает, что, по-видимому, связано с образованием на поверхности сталей более плотных и высокозащитных оксидных пленок типа шпинели ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ), препятствующих диффузии коррозионных реагентов (в основном кислорода) и уменьшающих число дефектов в решетке оксидов.

При температурах 800 °С и выше происходит заметное (в 1,5–3 раза) увеличение скорости коррозии у сталей второй группы модифицированных Мо. Это может быть связано с образованием легкоплавких оксидов молибдена (температура плавления  $\text{MoO}$  составляет 795 °С), их высокой летучестью, приводящей к разрыхлению защитной пленки оксидов легирующих элементов, и каталитическим влиянием Мо на скорость газовой коррозии по схеме:  $2\text{Cr}+3\text{MoO}_3=\text{Cr}_2\text{O}_3+3\text{MoO}_2$ ;  $\text{Fe}+\text{MoO}_3=\text{FeO}+\text{MoO}_2$ ;  $\text{Ni}+\text{MoO}_3=\text{NiO}+\text{MoO}_2$ ;  $2\text{MoO}_2+\text{O}_2=2\text{MoO}_3$ .

Учитывая вышеизложенное, с точки зрения жаростойкости и сохранения прочностных свойств после выдержки при высоких температурах, исследуемые стали можно рекомендовать их взаимозамену без ограничения при эксплуатации до 700 °С. При необходимости использования сталей в области более высоких температур до 900 °С их можно взаимозаменять внутри соответствующих групп или использовать стали первой группы вместо сталей второй группы.

## ОБЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1 Впервые систематизированы по химическому составу аустенитные хромоникелевые стали типа 18–10 и их модификации производства разных стран – основных мировых производителей таких сталей, выявлены полные и приблизительные аналоги сталей такого типа, что позволяет сделать первоначальный выбор марок сталей с целью их взаимозамены при проектировании и ремонте оборудования и сооружений.

2 Несмотря на то, что исследуемые стали, применяемые в аналогичных эксплуатационных условиях, имеют примерно одинаковый химический состав и механические свойства с учетом состояния поставки, они существенно отличаются по структуре (степенью и характером загрязненности, размером зерна). Это, в свою очередь, оказывает влияние на их коррозионное поведение в условиях общей и локальных видов коррозии.

3 В нейтральной среде все стали обладают высокой коррозионной стойкостью. В соответствии с десятибалльной шкалой коррозионной стойкости стали 00Cr17Ni14Mo2 и 316L имеют балл коррозионной стойкости 2, а остальные стали – балл стойкости 3. Все исследуемые стали относятся к группе "весьма стойкие". Это позволяет проводить их взаимозамену независимо от марки и страны производителя без ограничения.

4 В кислой среде у всех исследуемых сталей, кроме 1Cr18Ni9Ti, пассивность хоть и наступает, но плотность тока пассивного состояния, а следовательно, и скорость коррозии, выше или равна скорости анодного саморастворения при стационарном потенциале. Применение анодной защиты в этом случае оправдано только для стали 1Cr18Ni9Ti, что в 5 раз снижает скорость коррозии, переводя сталь из группы "стойкие" в группу "весьма стойкие". В нейтральной среде некоторое уменьшение скорости коррозии за счет анодной защиты возможно только у сталей 12X18H9 (на 0,001 мм/год) и 10X17H13M2T (на 0,003 мм/год), что не имеет практического значения.

5 Исследования жаростойкости и прочностных свойств после выдержки при высоких температурах показали, что скорость высокотемпературного окисления у всех исследуемых сталей до температуры 700 °С практически одинаковая. Начиная с 700 °С выделяются две группы сталей, существенно отличающиеся по скорости высокотемпературного окисления: первая группа – стали 0Cr18Ni9, 12X18H9, 1Cr18Ni9Ti и 12X18H10T; вторая группа – стали X2CrNiMo18143, 00Cr17Ni14Mo2, 316L и 10X17H13M2T, модифицированные молибденом. Скорость окисления сталей второй группы выше, чем у первой, особенно при температуре 900 °С. Это, по-видимому, связано с образованием легкоплавких оксидов молибдена, их высокой летучестью и каталитическим влиянием молибдена на скорость высокотемпературного окисления. После охлаждения с температур 800 °С твердость и прочность всех исследуемых сталей возрастает, а с 900 °С несколько снижается, хотя и остается выше, чем исходная, и после охлаждения с температуры 600 °С.

**Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:**

1 Арбузова Н.В., Луань Цзян Фэн, Давыдов С.Н. Защита от коррозии оборудования установки деасфальтизации масел //Тезисы докладов 51-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. –Уфа: Изд-во УГНТУ, 2000.–С. 15.

2 Луань Цзян Фэн, Давыдов С.Н., Абдуллин И.Г. Проблемы борьбы с коррозией оборудования нефтеперерабатывающих предприятий //Тезисы докладов 51-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. –Уфа: Изд-во УГНТУ, 2000.–С. 23.

3 Давыдов С.Н., Абдуллин И.Г., Луань Цзян Фэн. Микроструктурный анализ коррозионностойких аустенитных хромоникелевых сталей типа 18–10 производства различных стран //Проблемы нефтегазового комплекса Материалы научно-практической конференции (Уфа, 2000). –Уфа: Изд-во УГНТУ, 2000.–С. 31.

4 Фаткуллина И.Р., Луань Цзян Фэн, Давыдов С.Н. Исследование коррозионного поведения аустенитных хромоникелевых сталей типа 18–10 производства различных стран //Тезисы докладов 52-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. –Уфа: Изд-во УГНТУ, 2001.–С. 35.

5 Луань Цзян Фэн, Давыдов С.Н. Пассивность аустенитных хромоникелевых сталей типа 18–10 производства разных стран в кислых и нейтральных средах //Тезисы докладов 53-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. –Уфа: Изд-во УГНТУ, 2002.–С. 41.

6 Луань Цзян Фэн, Давыдов С.Н. Исследование коррозии аустенитных хромоникелевых сталей типа 18–10 производства России (СССР), США, КНР, и Германии с целью их взаимозамены при ремонте технологического оборудования //Трубопроводный транспорт нефти и газа: Материалы Всероссийской научно-технической конференции. –Уфа: Изд-во УГНТУ, 2002.–С.93-95.

7 Давыдов С.Н., Абдуллин И.Г., Луань Цзян Фэн. Возможность унификации аустенитных хромоникелевых сталей типа 18–10 производства разных стран для анодно-защищаемых аппаратов и реакторов //Нефтепереработка и нефтехимия –2002: Материалы научно-практической конференции.–Уфа: ИНХП, 2002.–С.289-291.

8 Луань Цзян Фэн, Давыдов С.Н., Абдуллин И.Г. Аустенитные хромоникелевые стали и их зарубежные аналоги //Материалы 54-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: Сб. тез. докл. –Уфа: Изд-во УГНТУ, 2003.– ч. 1. –С. 323-324.

9 Давыдов С.Н., Луань Цзян Фэн. Изучение возможности взаимозамены сталей типа X18N10 производства разных стран //Теория и практика электрохимических технологий. Современное состояние и перспективы развития: Тезисы докладов научно-практической конференции. –Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ- УПИ, 2003.–С.177-178.

10 Давыдов С.Н., Абдуллин И.Г., Луань Цзян Фэн. Коррозионное поведение аустенитных хромоникелевых сталей типа 18-10 и их модификаций производства разных стран //Материалы IV конгресса нефтегазо-промышленников России. –Уфа: "Green Fish Studio", 2003. –С.186-188.

11 Давыдов С.Н., Луань Цзян Фэн, Абдуллин И.Г. Коррозионностойкие аустенитные хромоникелевые стали типа X18N10 и их зарубежные аналоги //Мировое сообщество: проблемы и пути решения: Сб. науч. ст. –Уфа: Изд-во УГНТУ, 2003, №13. –С.31-46.