

## Лекция №6

### Тема: Коррозия основных конструкционных металлов. Коррозия железа и его сплавов.

#### План

1. Общая электрохимическая характеристика железа.
2. Влияние среды на коррозию железоуглеродистых сталей.
3. Легированные стали.
  - а. Высоко хромистые стали;
  - б. Хромоникелевые стали;
  - с. Жаростойкие стали.
4. Современные коррозионно стойкие сплавы.

1. В настоящее время применяют конструкционные сплавы на основе железа, алюминия, магния, меди, титана, бериллия, никеля, ниобия, циркония, молибдена, цинка и некоторых других металлов.

Конструкционные материалы на основе железа – чугуны и стали – являются самыми распространенными конструкционными материалами как по объему их производства, так и по частоте использования.

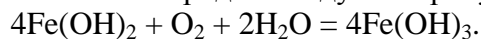
Стандартный электродный потенциал железа

$$\varphi^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44 \text{ В} \quad \text{и} \quad \varphi^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = -0,037 \text{ В}.$$

Поэтому при коррозии железа в раствор переходят катионы  $\text{Fe}^{2+}$ .

В водопроводной воде в присутствии кислорода воздуха стационарный потенциал железа равен  $-0,40 \text{ В}$ , а в 3% растворе хлорида натрия до  $-0,50 \text{ В}$ . Поэтому железо может корродировать и с кислородной, и с водородной деполяризацией.

В нейтральных растворах коррозия железа протекает преимущественно с кислородной деполяризацией. Образующиеся при этом первичные продукты коррозии – катионы  $\text{Fe}^{2+}$  и анионы  $\text{OH}^-$  – взаимодействуют с образованием гидроксида железа (II), который окисляется кислородом воздуха в присутствии воды до гидроксида железа (III) :



При дальнейшем преобразовании этих продуктов образуется ржавчина. Образование ржавчины происходит в растворе в непосредственной близости от корродирующей поверхности. Она покрывает металл рыхлым слоем и обладает плохим сцеплением с металлической поверхностью, поэтому плохо защищает железо от коррозии. Состав ржавчины может быть переменным и его выражают общей формулой



где  $n$ ,  $m$ ,  $q$  – целые числа.

Железо не является коррозионноустойчивым материалом. В атмосферных условиях скорость его коррозии в 5–10 раз больше скорости коррозии цинка, никеля, меди (Рис.1.).

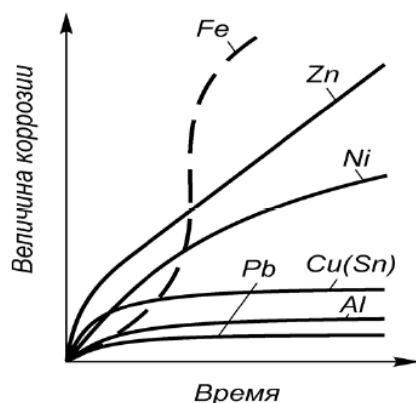


Рисунок 1. Характерные кинетические кривые атмосферной коррозии некоторых металлов

Практически все конструкционные материалы на основе железа содержат в своем составе углерод. В зависимости от содержания углерода сплавы на основе железа подразделяются на стали и чугуны. В сталях содержание углерода не превышает 2,03 %. Чугуны имеют в своем составе более 2,03 % углерода. Такие стали и чугуны относят к углеродистым сплавам. Стали и чугуны, содержащие наряду с углеродом легирующие элементы Cr, Al, Ni, Si и другие, относят к легированным сплавам.

## 2. Влияние среды на коррозию железоуглеродистых сталей.

Коррозия железа и сплавов на его основе в присутствии кислорода зависит от его содержания в воде (рис.2). При повышении концентрации кислорода в воде скорость коррозии сначала увеличивается, достигая максимального значения при содержании кислорода 16 см<sup>3</sup>/л, а затем уменьшается. Уменьшение скорости коррозии связано с пассивацией железа кислородом вследствие образования адсорбционной пассивной или оксидной пленки.

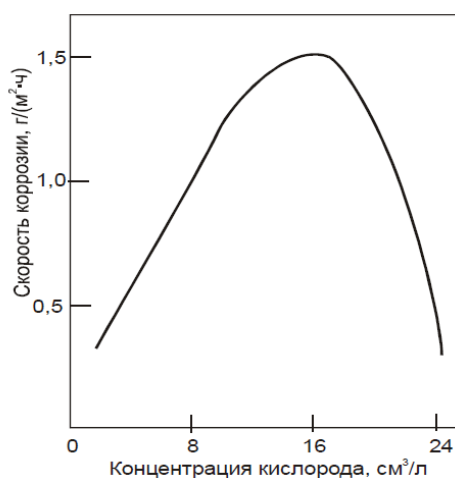


Рисунок 2. Влияние концентрации кислорода на скорость коррозии стали в дистиллированной воде при 25<sup>0</sup>С

Большое влияние на скорость коррозии железа оказывает рН раствора (рис. 3). В кислых средах при повышении рН до 4 скорость коррозии уменьшается. А при рН = 4–9,5 остается постоянной. Это связано с тем, что при этих значениях рН железо корродирует с кислородной деполяризацией и образуется гидроксид железа (II), насыщенный раствор которого имеет рН = 9,5. Поэтому в области рН = 4,5 – 9,5 у пограничного с железом слоя раствора рН равен 9,5, что и определяет постоянство скорости коррозии железа.

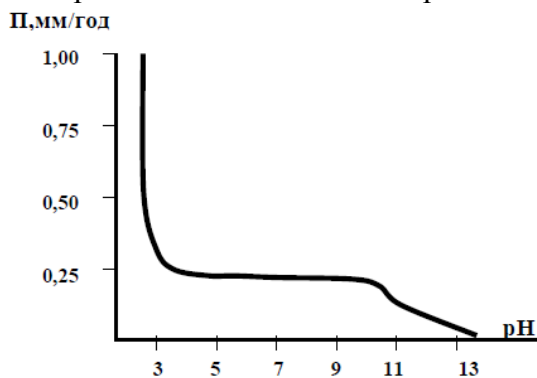


Рисунок 3. Влияние рН на скорость коррозии железа в воде

При увеличении рН раствора выше 9,5 у пограничного слоя раствора рН также увеличивается, в результате чего железо пассивируется и скорость коррозии уменьшается.

При большой концентрации щелочи и повышенной температуре скорость коррозии железа увеличивается. Процесс протекает с образованием анионов  $\text{FeO}_2^-$  и выделением водорода.

В неокислительных кислотах – соляной, разбавленной серной и других – коррозия железа и сплавов на его основе протекает с водородной деполяризацией. Продукты коррозии – соли железа – растворимы и переходят в раствор.

Скорость коррозии железа в соляной кислоте с увеличением ее концентрации повышается. Повышение температуры также приводит к увеличению скорости коррозии железа в соляной кислоте.

При повышении концентрации серной кислоты скорость коррозии железа сначала увеличивается, достигая максимального значения при концентрации около 50%, а затем уменьшается (рис. 4.). В 70–100% растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  железо пассивируется и коррозия не происходит.

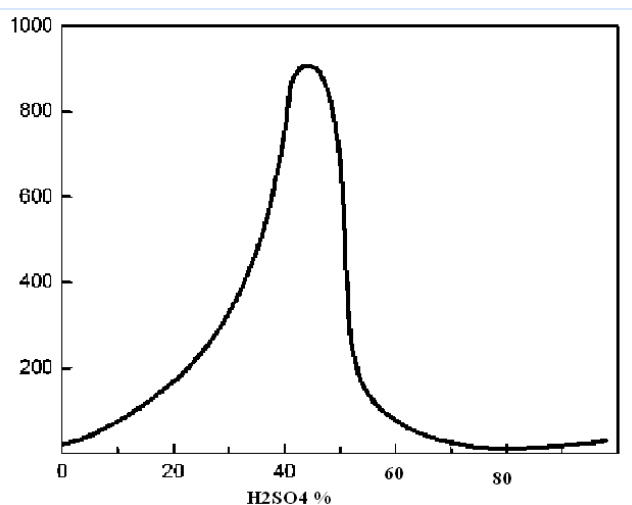


Рисунок 4 – Влияние концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на скорость коррозии железа

При повышении концентрации азотной кислоты скорость коррозии сплавов железа сначала повышается (примерно до 30%), а затем уменьшается и при концентрации кислоты около 50 % железо пассивируется (рис.5). При концентрации азотной кислоты 94–100% железоуглеродистые сплавы вследствие явления перепассивации вновь сильно разрушаются.

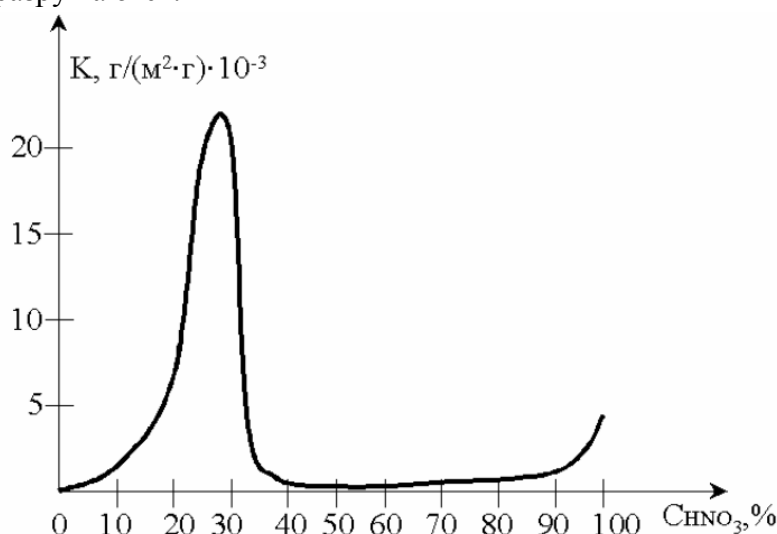


Рисунок 5. Влияние концентрации  $\text{HNO}_3$  на скорость коррозии железа

В растворах уксусной, муравьиной, щавелевой и других органических кислот железо и его сплавы разрушаются, причем коррозия резко возрастает с повышением температуры и улучшением доступа кислорода.

На скорость коррозии железа в растворах кислот большое влияние оказывает природа аниона. Введение в раствор серной кислоты анионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  уменьшает скорость коррозии. Влияние этих анионов связывают с их адсорбцией на поверхности железа, в результате чего тормозятся катодный и анодный процессы и скорость коррозии уменьшается.

На скорость коррозии железа в растворах кислот большое влияние оказывают многие органические вещества. Действие органических ингибиторов связано с их адсорбцией. Наиболее эффективными ингибиторами коррозии железа в растворах кислот являются органические соединения, содержащие серу, азот, фосфор, кислород, а также соединения с ненасыщенными связями. В настоящее время в промышленности находят широкое применение такие ингибиторы, как ПБ-5, ПКУ, БА-6, катапин, И-1-В, И-2-В, КПИ, ХОСП-10 и др.

В 30% растворах щелочей сплавы железа устойчивы (рис. 6) вследствие их пассивации. С повышением температуры и концентрации щелочи скорость коррозии сплавов железа возрастает, что связано с разрушением защитных пленок вследствие образования растворимых ферритов.

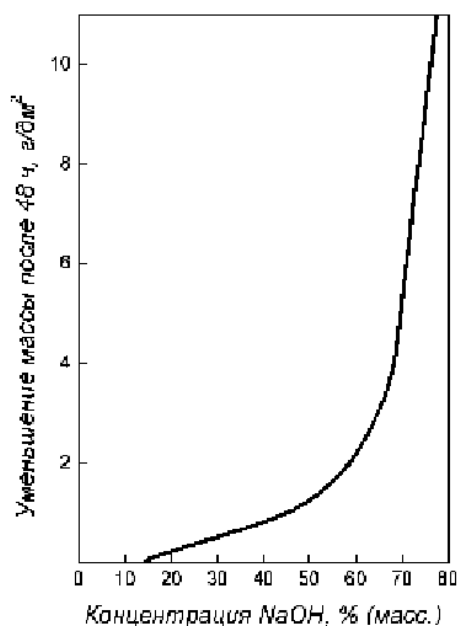


Рисунок 6 – Зависимость скорости коррозии листового железа в кипящих растворах NaOH от их концентрации

В растворах солей устойчивость железо–углеродистых сплавов зависит от электропроводности и концентрации раствора, содержания кислорода, природы катионов и анионов. С увеличением концентрации NaCl в растворе скорость коррозии железоуглеродистых сплавов сначала возрастает, а затем падает (рис. 7). Объясняется это тем, что вследствие увеличения концентрации соли возрастает электропроводность раствора, а следовательно, и скорость коррозии. Замедление скорости коррозии при дальнейшем увеличении концентрации соли в растворе связано с резким снижением в нем концентрации кислорода, растворимость которого при этом уменьшается.

В растворах хлоридов, сульфатов и нитратов щелочных металлов железоуглеродистые сплавы разрушаются вследствие образования растворимых продуктов коррозии. Аналогично идет разрушение сплавов в растворах карбонатов и фосфатов щелочных металлов, несмотря на образование нерастворимых пленок, потому что они не являются защитными из-за пористости.

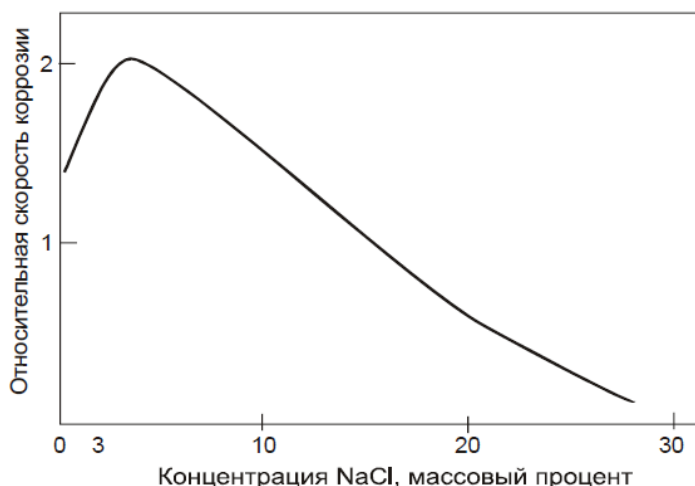


Рисунок 7 – Влияние концентрации нейтрального раствора соли (NaCl) на скорость коррозии железа при 18<sup>0</sup>С

Влияние природы аниона на скорость коррозии железоуглеродистых сплавов показано на рис. 8, из которого видно, что наибольшую коррозионную активность имеют ионы фтора и хлора.

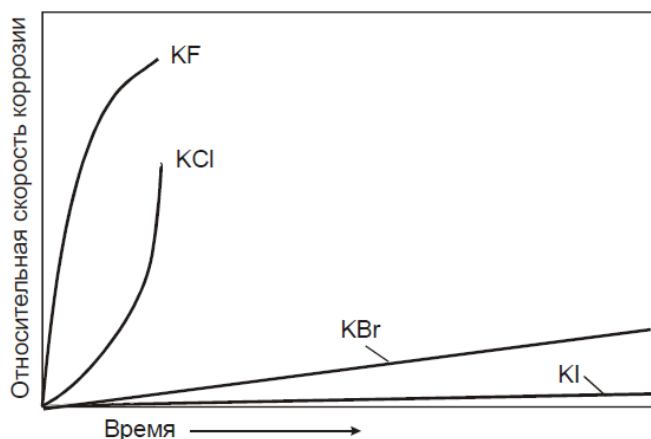
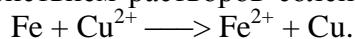


Рисунок 8 – Влияние природы аниона солей галогеноводородных кислот на скорость коррозии железоуглеродистых сплавов

Железоуглеродистые сплавы устойчивы в растворах солей, обладающих окислительными свойствами. Например, растворы, содержащие 1–2 г/л хроматов или перманганатов, пассивируют сплавы. В растворах солей, подвергающихся гидролизу (AlCl<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub> и др.), железоуглеродистые сплавы разрушаются под действием образующейся при гидролизе кислоты.

Разрушение сплавов происходит под действием растворов солей, катион которых более электроположителен, чем железо:



### 3. Легированные стали

В настоящее время основным конструкционным материалом является сталь. Для придания сталям определенных механических свойств или коррозионной стойкости в их состав вводят легирующие элементы. Легирующие элементы образуют с железом твердые растворы, а взаимодействуя друг с другом или с примесными элементами – неметаллические включения или избыточные фазы.

В низколегированных сталях суммарное содержание легирующих элементов (меди, хрома, никеля, кремния, алюминия и др.) составляет около 3 % и вводят их в основном для придания сталям определенных механических или технологических

свойств. Эти стали имеют ограниченное применение, так как обладают некоторым преимуществом по коррозионной стойкости перед обычными железуглеродистыми сталями лишь в слабоагрессивных средах (промышленной атмосфере, морской воде, некоторых органических средах, некоторых газовых средах при высокой температуре и др.).

Изменение содержания основных легирующих элементов в низколегированных сталях не оказывает существенного влияния на скорость коррозии с кислородной и водородной деполяризацией. Примесь серы заметно повышает скорость коррозии низколегированных сталей в атмосферных условиях и в кислотах. Это связано с облегчением анодного процесса растворения железа и уменьшением перенапряжения водорода в присутствии сероводорода, образующегося при взаимодействии сульфидных включений FeS, MnS с водой и кислотами. Легирование низкоуглеродистой стали около 0,3–0,8 % Си заметно повышает ее коррозионную стойкость в атмосферных условиях. Влияние меди связывают с образованием на поверхности стали пленки продуктов коррозии с высокими защитными свойствами.

Стали с высокой коррозионной стойкостью содержат большие количества хрома, никеля и кремния (высоколегированные стали). Эти легирующие элементы облегчают переход сталей в пассивное состояние.

В особую группу следует выделить коррозионностойкие стали, в состав которых обязательно входит хром в количестве 12 и более (до 30) масс. %. Стали указанной группы разработаны специально для эксплуатации в особо агрессивных условиях, что характерно для химической промышленности, где углеродистые и низколегированные стали нестойки.

Наибольшее распространение получили хромистые и хромоникелевые аустенитные нержавеющие стали.

#### а) **Высокохромистые стали.**

При введении в сталь хром с железом образуют твердые растворы замещения на основе кристаллической решетки феррита и аустенита, а также карбиды хрома и интерметаллическое соединение с железом –  $\sigma$ -фазу, содержащую 50% (ат.) хрома. Находящийся в твердом растворе хром способствует возникновению и сохранению пассивной пленки в окислительных средах.

В системе Fe–Cr реализуется правило Таммана, согласно которому скачкообразное повышение устойчивости сплава происходит при доле благородных или коррозионноустойчивых атомов в сплаве, равной  $n/8$ , где  $n$  – целое число (1,2,3,4,6).

Сплавы железо – хром, содержащие 11,8 масс. % Cr, имеют в решетке твердого раствора  $1/8$  долю атомов Cr. При этом появляется первая граница устойчивости, характеризующаяся стойкостью хромистой стали к холодной разбавленной  $\text{HNO}_3$ . При содержании 23,7 масс. % Cr, что соответствует  $2/8$  атомным долям хрома в сплаве, появляется вторая граница устойчивости, характеризующаяся стойкостью хромистой стали в горячей разбавленной  $\text{HNO}_3$ .

Около 35,8 масс. % Cr, то есть приблизительно  $3/8$  атомных долей хрома в сплавах, появляется граница устойчивости к таким активным средам, как царская водка.

Скачкообразное увеличение коррозионной стойкости сплавов Fe–Cr при достижении 12 % Cr обусловлено происходящими при этой концентрации изменениями состава и свойств пассивирующей пленки. Так, пассивирующие слои сплавов с низким содержанием хрома состоят из оксидов железа. Они близки по своему составу к оксидам, образующимся на поверхности чистого железа. В сплавах, содержащих более 12 % Cr, внешние (контактирующие с раствором) слои пассивирующей пленки обогащены хромом, входящим в состав оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . В неокислительных кислотах (соляной, разбавленной серной) при увеличении содержания хрома скорость коррозии стали увеличивается, в то время как в окислительных кислотах, например азотной кислоте, понижается (рис.9). В

растворах азотнокислых солей и аммиака хромистые стали стойки. В растворах щелочей хромистые стали стойки лишь при невысоких температурах.

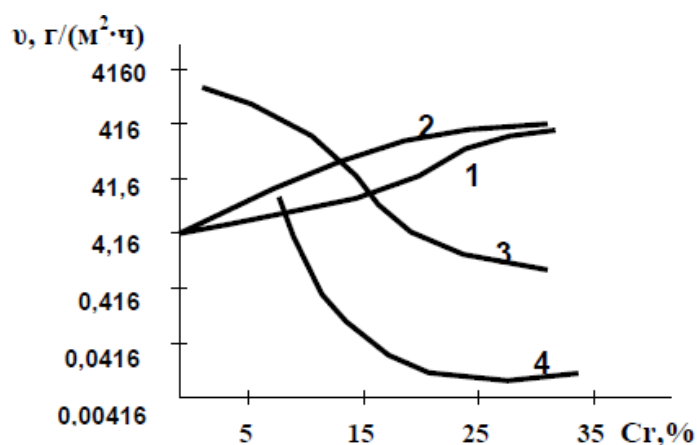


Рисунок 9 – Влияние содержания хрома на скорость коррозии стали в растворах кислот: 1 – HCl; 2 – 5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3 – 5 % HNO<sub>3</sub>; 4 – 35 % HNO<sub>3</sub>

Сернистая кислота разрушает эти стали. Органические кислоты (муравьиная, винная, щавелевая), особенно при нагревании, также разрушают эти стали. Коррозионная стойкость хромистых сталей зависит также от состояния поверхности. Наибольшей коррозионной стойкостью при всех прочих равных условиях обладает полированная или тонкошлифованная поверхность. При нарушении целостности пассивной пленки (царапины и другие повреждения) обычно возникает местная коррозия хромистых сталей.

Основным недостатком хромистых сталей является их высокая склонность к хрупкому разрушению. Для преодоления этого недостатка коррозионностойкие стали легируют никелем. Благодаря высокой прочности, пластичности и коррозионной стойкости никель используют и как основу для изготовления коррозионностойких конструкционных материалов.

б) **Хромоникелевые аустенитные стали.** Введение никеля в нержавеющие хромоникелевые стали расширяет аустенитную область и улучшает их механические свойства.

Наибольшее применение в промышленности находят хромоникелевая сталь типа 18Cr – 8 Ni и ее модификации. Более 70 % всех производимых нержавеющих сталей являются сталями аустенитного класса, содержащими  $\geq 17\%$  хрома и свыше 10 % никеля.

В отличие от хромистых сталей хромоникелевые аустенитные стали хорошо поддаются сварке, обладают высокой пластичностью. Высокая коррозионная стойкость хромоникелевых сталей обусловлена в основном хромом. Введение никеля несколько повышает коррозионную стойкость этих сталей в неокислительных и слабоокислительных средах. Хромоникелевые аустенитные стали устойчивы в растворах  $\leq 65\%$  HNO<sub>3</sub> при комнатной температуре; при кипении в концентрированной кислоте стали имеют низкую коррозионную стойкость из-за наступления перепассивации. В слабых кислотах, например борной, лимонной, пикриновой, молочной и др. стали имеют высокую коррозионную стойкость. Хромоникелевые стали корродируют в соляной, разбавленной серной, ледяной, уксусной кислоте при кипении, в сернистой кислоте, а также в кипящих растворах щавелевой и муравьиной кислот.

Большой недостаток нержавеющих сталей – их склонность в определенных условиях к межкристаллитной (МКК), точечной, щелевой коррозии и коррозионному растрескиванию.

**Межкристаллитная коррозия** является одним из наиболее опасных видов местной коррозии, приводящей к избирательному разрушению границ зерен, что

сопровождается потерей прочности и пластичности сплава (часто без изменения внешнего его вида) и преждевременным разрушением конструкций.

Причиной склонности сплавов к МКК чаще всего являются структурные превращения на границах зерен, которые превращают эту узкую зону в мало поляризующийся анод, который и подвергается усиленному коррозионному разрушению.

В настоящее время межкристаллитную коррозию сплавов связывают: а) с коррозией обедненной зоны твердого раствора; б) с коррозией интерметаллических соединений или карбидов, выделившихся в виде непрерывной цепочки по границам зерен; в) с коррозией под напряжением при выпадении структурных составляющих по границам зерен с большим удельным объемом, чем матрицы.

В соответствии с теорией обеднения причиной МКК нержавеющей стали является образование обедненной хромом зоны по границам зерен вследствие выделения при отпуске закаленной стали карбидов хрома, феррита или интерметаллического соединения FeCr ( $\sigma$ -фазы).

Наиболее часто межкристаллитная коррозия нержавеющей стали связана с выпадением карбидов хрома при отпуске по границам зерен, в результате чего концентрация хрома в твердом растворе вблизи карбидов резко уменьшается. Дальнейший рост карбидов происходит вследствие диффузии углерода и хрома из твердого раствора к границам зерен. В связи с тем, что при отпуске скорость диффузии углерода намного выше скорости диффузии хрома, в образовании карбидов участвует весь углерод твердого раствора, в то время как в реакции образования карбида участвует только хром, находящийся в твердом растворе около границ зерен. В результате этого при данной температуре отпуска через некоторый промежуток времени по границам зерен образуется обедненная хромом область. Содержание хрома в обедненной зоне составляет менее 12 %, поэтому ее коррозионная стойкость ниже, чем тела зерна, что и определяет склонность стали к межкристаллитной коррозии.

На склонность нержавеющей стали типа 12X18H9 к межкристаллитной коррозии большое влияние оказывает содержание углерода. При отпуске стали при 570<sup>0</sup>C выпадение карбидов хрома не происходит только при содержании углерода менее 0,015 %. При большем содержании углерода при отпуске может происходить выпадение карбидов хрома по границам зерен, в результате чего сталь приобретает склонность к межкристаллитной коррозии. С повышением содержания углерода количество выпадающих по границам зерен карбидов хрома увеличивается и склонность ее к межкристаллитной коррозии повышается. Из теории обеднения следует, что легирование хромоникелевых сталей элементами, связывающими углерод в устойчивые карбиды (титан, ниобий, тантал), резко понижает их склонность к МКК.

Для предотвращения склонности хромоникелевых сталей типа 12X18H9 к межкристаллитной коррозии рекомендуется:

- а) легирование карбидообразующими элементами – титаном, ниобием, танталом, – которые обладают большим сродством к углероду, чем хром. Содержание титана должно быть больше содержания углерода приблизительно 5 раз, а ниобия в 10 раз;
- б) снижение содержания углерода до 0,015 % и менее;
- в) закалка с 1050 – 1100<sup>0</sup>C; при этом углерод и хром находятся в твердом растворе;
- г) длительный нагрев при 870<sup>0</sup>C; при этом происходит коагуляция карбидов хрома, нарушается сплошность карбидной сетки и выравнивается концентрация хрома, в результате чего повышается пассивируемость зон около границ зерен.

Высокохромистые нержавеющей стали обнаруживают склонность к МКК после закалки с 900–1100<sup>0</sup>C. Так, например, сталь 12X17 после закалки подвергается межкристаллитной коррозии в растворах HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub> + HF, в растворе NaCl и т.д. Склонность этих сталей к межкристаллитной коррозии связана с выпадением в процессе охлаждения карбидов хрома по границам зерен и обеднением твердого раствора хромом. Для предупреждения этой коррозии высокохромистые стали следует после закалки



подвергать высокому отпуску при 600–800<sup>0</sup>С. При этом происходит коагуляция карбидов и обогащение хромом границ зерен. Легирование титаном – также хороший способ борьбы с МКК этих сталей.

Межкристаллитная коррозия, сконцентрированная на узкой зоне (от сотых до десятых долей миллиметра) на границе сварной шов – основной металл, называется **ножевой коррозией**. Она может развиваться с большой скоростью. Ножевой коррозии могут быть подвержены и нержавеющие стали, содержащие титан и ниобий. Это связано с тем, что в узкой околошовной зоне, нагретой до высокой температуры (около 1300<sup>0</sup>С), карбиды титана, ниобия и хрома переходят в раствор, а при быстром охлаждении вследствие контакта с ненагретым металлом не успевают выделиться, в результате чего углерод остается в твердом растворе и создаются условия выпадения карбидов хрома при нагреве стали 600–750<sup>0</sup>С.

Для предотвращения коррозионного растрескивания хромоникелевых аустенитных нержавеющих сталей применяют электрохимическую катодную защиту; повышают содержание никеля до 35–40%; проводят обескислороживание среды; снижают содержание азота и фосфора.

#### в) Жаростойкие сплавы на основе железа.

Сплавы на основе железа широко применяются при повышенных температурах. Жаростойкие сплавы устойчивы к газовой коррозии. Однако к ним могут предъявляться и ряд дополнительных требований. Сплавы могут быть просто жаростойкие, жаростойкие и одновременно жаропрочные, жаростойкие с определенными механическими и технологическими свойствами (например, с повышенным пределом ползучести, с высоким омическим сопротивлением и т.д.).

Хром увеличивает химическое сопротивление железных сплавов к газовой коррозии. Скачкообразное повышение устойчивости хромистых сталей от содержания в них хрома обнаружено и при определении их жаростойкости.

Границы переходов в устойчивое состояние могут несколько сдвигаться.

На коррозионную стойкость хромистых сталей большое влияние оказывают содержание углерода и термическая обработка. После закалки хром и углерод находятся в твердом растворе, и сталь обладает высокой коррозионной стойкостью. При отпуске после закалки выпадают карбиды хрома, причем 1% С может связать около 10–12% Cr. В результате этого содержание хрома в твердом растворе уменьшается, а коррозионная стойкость стали понижается. Чем выше температура отпуска, тем больше выпадает карбидов хрома и тем ниже коррозионная стойкость стали. При отжиге карбиды хрома целиком выпадают из твердого раствора. Поэтому для обеспечения высокой коррозионной стойкости хромистой стали с увеличением содержания углерода необходимо вводить дополнительные количества хрома.

Жаростойкость хромистых сталей определяется содержанием в них хрома, что видно из табл. 1. Хромистые стали 4–6 % Cr считаются полужаростойкими. Вследствие своей доступности и повышенной, по сравнению с углеродистыми сталями, коррозионной устойчивостью они широко применяются для изготовления крекинг–установок, котлов паронагревателей. Отдельные марки этого типа сплавов, содержащие присадки Mo и V, обладают повышенной устойчивостью к водородной коррозии и применяются в установках для синтеза аммиака.

Таблица 1 – Влияние содержания хрома в стали на жаростойкость

Содержание хрома, масс. %	Температура устойчивой работы, <sup>0</sup> С
5–6	600–650
14–15	800
17	1000
25	1100
30	1200

В атмосфере топочных газов с содержанием в них сернистых соединений эти сплавы могут работать при температуре 500–600<sup>0</sup>С.

Добавление к хромистым сплавам молибдена (1–1,5%), а также Ni и Ti повышает их жаропрочность, т.е. возможность работать в нагруженном состоянии при высоких температурах. Это является очень важным фактором, так как простые хромистые стали, обладая высокой жаростойкостью, имеют низкую жаропрочность (табл. 2).

Таблица 2 – Жаростойкость и жаропрочность хромистых сталей

Марка стали	Жаростойкость. Температура образования окалины, <sup>0</sup> С	Жаропрочность. Температура работы, <sup>0</sup> С
1Х13	750	500
12Х17	870	525
15Х25	1100	550
12Х13	800	550–600
40Х9С2	850	600–650
20Х23Н18	1050	1000

*Сильхромы* – это железные сплавы, легированные хромом и кремнием. При добавлении кремния к хромистым сталям их жаростойкость и жаропрочность значительно повышаются.

Сильхромы с малым содержанием углерода (до 0,25 %) применяются реже из-за сравнительно невысокой жаропрочности. Если содержание хрома в сплаве 20% , то добавочное легирование кремнием не дает заметного эффекта. Наибольшее применение нашли сильхромы с содержанием углерода 0,3–0,5 %.

Сильхромы широко применяются в химической промышленности для установок, работа которых протекает при повышенных температурах и сопровождается высокими требованиями к жаропрочности материалов. Это, например, рекуператоры, теплообменники, пароперегреватели, колосниковые решетки и т.д.

*Хромали и фехрالي* – это хромистые стали, дополнительно легированные алюминием. Их состав:

хромали – (15–30%) Cr; (1–7%) Al; до 1 % Si; до 0,25 % C;

фехрالي – (4–14%) Cr; (1–7%) Al; до 1 % Si; до 0,25 % C.

Таким образом, хромали характеризуются более высоким содержанием хрома. Примесь алюминия более эффективно повышает жаростойкость железного сплава, чем добавка хрома. Железный сплав с 7–10% Al (без хрома) уже устойчив к окислению на воздухе при температурах до 1100–1200<sup>0</sup>С, приближаясь по жаростойкости к нихрому с 80 % Ni и 20% Cr. (рис 10)

Снижение скорости газовой коррозии на воздухе при 1200<sup>0</sup>С для системы Fe–Cr наблюдается при 30% Cr, в то время как в системе Fe–Al – при 8% Al. Однако железоалюминиевые сплавы очень хрупки, плохо куются и не технологичны.

В химической промышленности сплавы на основе железо–хром–алюминий нашли широкое применение и служат заменителями нихрома. Это одни из самых жаростойких сплавов. Хромаль стоек до 1200<sup>0</sup>С, фехраль более дешевый – до 1000<sup>0</sup>С. Оба сплава хорошо противостоят разрушению в окислительной атмосфере, менее стойки в восстановительной атмосфере (H<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O) и неустойчивы в газовой среде, содержащей хлор. Добавка вольфрама до 1– 3 % повышает жаропрочность, жаростойкость сохраняется до 900<sup>0</sup>С. Дополнительное легирование кобальтом повышает жаропрочность без снижения жаростойкости. Сплав *канталь* (состав – 30% Cr, 5 % Al, 3 % Co, (0,2–0,8)% C, остальное – железо) имеет максимальную температуру длительной эксплуатации – 1250<sup>0</sup>С.

*Хромоникелевые стали* сочетают высокую пластичность и вязкость с достаточной прочностью и коррозионной стойкостью при повышенных температурах и обладают хорошей свариваемостью. Хромистые и хромоникелевые сплавы можно сочетать в одной конструкции.

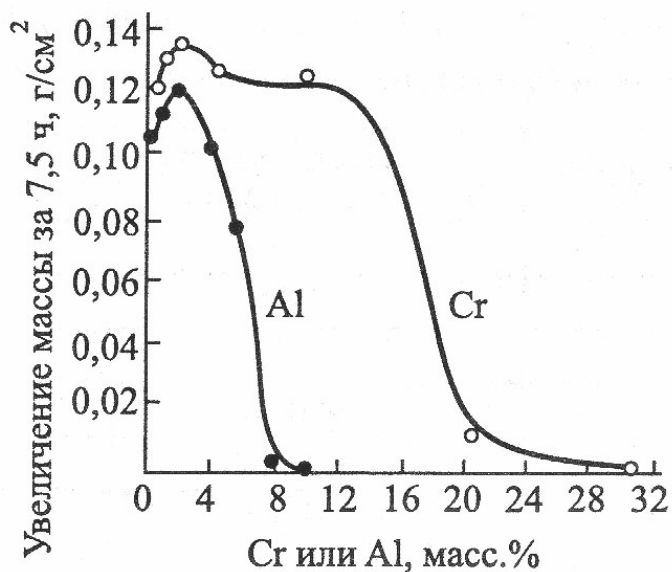


Рисунок 10 – Зависимость скорости окисления сплавов Fe–Cr и Fe–Al на воздухе при 1200<sup>0</sup>С от содержания в сплаве легирующего компонента

Наибольшее распространение из хромоникелевых сталей получили сплавы с содержанием 18 % Cr и 8–9% Ni. Сопротивление газовой коррозии удовлетворительное до 800–900<sup>0</sup>С. Их используют для изготовления печной арматуры, труб, теплообменников, роторов электронагревателей (марки 08X18H10, 12X18H9, 08X18H10Т и др.).

В условиях работы с большой ударной нагрузкой эти сплавы должны содержать углерода не выше 0,1 % , а с более высоким легированием по Cr и Ni – не более 0,15 %. Если необходимо обеспечить только повышенное сопротивление окислению, то допускается содержание углерода до 0,5%. В газовых средах, содержащих сернистые соединения, хромоникелевые сплавы неустойчивы и уже при 400<sup>0</sup>С заметно окисляются.

Железные сплавы с содержанием 23 % Cr и (13–18)% Ni жаростойки при температуре 1100<sup>0</sup>С. Представителями этого класса сталей являются 20X23H13 (22–25 % Cr и 12–15% Ni) и 20X23H18 (22–25% Cr и 17–20% Ni). Содержание углерода до 0,20–0,25 %. Для получения повышенной коррозионной стойкости этих сталей отношение процентного содержания углерода к хрому не должно превышать 0,01. Обе марки являются жаропрочными и жаростойкими аустенитными сталями и применяются в наиболее ответственных случаях.

Дополнительное введение кремния в количестве 2–3% еще больше увеличивает сопротивляемость окислению при повышенных температурах. Состав двух марок этого типа сталей приведен ниже:

- 20X20H14C2 – (19–22)% Cr; (12–15)% Ni; 2,3 % Si; C ≤ 0,2%; Mn ≤ 1,5 %;
- 20X25H20C2 – (23–27)% Cr; (18–21)% Ni; 2,3 % Si; C ≤ 0,2%; Mn ≤ 1,5 %.

Сталь 20X20H14C2 применяется для изготовления котлов, нефтеочистительной аппаратуры. Сталь 20X25H20C2 используется в химическом машиностроении для изготовления деталей, работающих в агрессивных средах и при повышенных температурах в нагруженном состоянии: печные конвейеры, крепежные соединения, ящики для цементации.

Дополнительное введение в сплавы вольфрама повышает сопротивление ползучести (марка 45X14H14B2M).

Введение марганца повышает устойчивость к высокотемпературному окислению в средах, содержащих сернистые соединения, до 900<sup>0</sup>С.

Легированные стали обладают сравнительно низкими литейными свойствами. И в тех случаях, когда требуются литые аппараты или отдельные литые детали, их изготавливают из легированных чугунов.

К жаростойким чугунам относятся хромистые, никелевые, алюминиевые и кремнистые чугуны.

*Хромистые чугуны* приобретают коррозионную стойкость только при условии содержания хрома в твердом растворе в количестве, достаточном для достижения устойчивости по правилу Таммана. Первый порог устойчивости соответствует содержанию 11,7 масс.% Cr. Первоначально хром вступает в реакцию с углеродом, содержащимся в чугуне, и образует карбиды типа  $Cr_7C_3$ . При этом 1 % C связывает около 10% Cr, что вызывает сильное обеднение твердого раствора хромом. Основные марки хромистых чугунов X28 и X34 содержат (26–40)% Cr и (32–36)% Cr соответственно. Хромистые чугуны хорошо сопротивляются механическому износу, прочны на изгиб и растяжение, обладают удовлетворительными литейными свойствами. Они устойчивы к газовой коррозии до температуры  $1100^{\circ}C$ , жаропрочность до  $600^{\circ}C$ . Из них готовят печную арматуру, части барабанных сушилок, плавильные горшки, реакторы, автоклавы и т.д.

*Никелевые чугуны* – СЧЦ–1 и СЧЦ–2 – устойчивы к воздействию расплавов щелочей. Чем больше содержится в чугуне никеля, тем выше его стойкость. Никелевые чугуны жаропрочны и жаростойки.

*Никелехромкремнистый чугун* – нихросилаль – имеет состав: 1,8 – 3,0 % Cr, 13 – 20 % Ni, 5 – 7 % Si, 1,7– 2,0 % C и 0,6 – 0,8 % Mn. Он характеризуется повышенной жаростойкостью, жаропрочностью и вязкостью.

*Никелемедно–кремнистый чугун* – нирезист – отвечает составу: 2 – 4 % Cr, 11 – 16 % Ni, 1,5 – 2,5 % Si, 2,8 % C, 6 – 7 % Cu и 2 % Mn. Он жаростоек до  $600^{\circ}C$  и жаропрочен до  $550^{\circ}C$ . Применяется при повышенных нагрузках.

*Алюминиевые чугуны жаростойки*. Чугун марки «Чуголь» имеет состав: 5,5 – 7,0 % Al, 1,0 – 2,3 % Si, 2,5 – 3,2 % C и 0,6 – 0,8 % Mn. Он имеет хорошую жаростойкость –  $900^{\circ}C$ , но пониженную жаропрочность –  $400^{\circ}C$ . Применяется при малых механических нагрузках, но высоких температурах. Из алюминиевых чугунов готовят тигли для расплавленных солей, цементационные ящики.

*Кремнистые сплавы – ферросилиды* – содержат до 14–18% кремния и до 0,4–0,8 % углерода. Они обладают низкими прочностными свойствами, высокой твердостью и хрупкостью, чувствительны к перепадам температур. Изделия из таких сплавов получают обычно методом литья.

*Кремнистый чугун – силаль (С–21–40)* – состава 5–10 % Si, 2,4– 2,5 % C, 0,5 – 0,6 % Mn является доступным жаростойким (до  $850^{\circ}C$ ) и достаточно жаропрочным материалом. Он используется для изготовления колосников и деталей печной аппаратуры.

#### 4. Современные коррозионно стойкие сплавы

В зависимости от структуры коррозионностойкие стали подразделяются на:

- мартенситные и мартенсито–ферритные, к которым относятся конструкционные (08X13, 12X13, 20X13), высокоуглеродистые инструментальные (30X13, 40X13, 95X18) и хромоникелевые мартенсито–ферритные (14X17H2, 12X17) стали;
- ферритные (08X17T, 08X17T1); к ним относятся и суперферриты, содержащие пониженное количество C, N и O (например, 015X18M2Б);
- аустенитные, к которым относятся хромоникелевые стали типа X18H10T, хромоникельмолибденовые стали с содержанием 2–4% Mo (например, 03X17H14M2, 10X17H13M3T, 08X17H13M2T), хромоникель–марганцевые и хромомарганцевые стали (например, 20X13H4Г9, 10X14АГ15, 07X21Г7АН5), высоко–легированные коррозионностойкие сплавы на основе железа (например, 03ХН28МДТ);

- аустенито–ферритные (например, 08X22H6T, 03X25H5AM2, 06X225H7M2Б);
- аустенито–мартенситные (содержащие 12–17 % Cr) и мартенсито–стареющие (например, 08X15H5Д2Т, 09X15H8Ю, 0X13H8Д2ТМ).

В последние годы большое внимание уделяется разработке суперсталей с повышенным содержанием Cr (22-28%), Ni(24-28%), Mo(4-8%), N(до 1%) и др.

В зависимости от назначения коррозионностойкие стали подразделяются на стойкие против различных видов локальной коррозии – межкристаллитной, питтинговой и коррозионно–механического износа.

*Стали аустенитного класса.* Стали этого класса имеют ГЦК решетку твердого ( $\gamma$ ) раствора. Они немагнитны, обладают высокой пластичностью в интервале от 196 до 800<sup>0</sup>С; отличаются высокой жаростойкостью и сопротивлением коррозии в растворах электролитов.

Условно стали разделяют на три группы по содержанию углерода:

- $C \leq (0,08-0,12) \%$  – стали типа X18H10, X18H10Т(Б), X17H13M2(3)Т;
- $C \leq (0,02-0,03) \%$  – стали типа X18H11, X17H14M2(3);
- $C \leq (0,02-0,03) \%$  (при  $S < 0,015-0,020\%$ ,  $P \leq 0,02-0,030\%$ ) – стали типа X20H25 и X25H21 с 2–6 % Мо.

До недавнего времени свыше 70 % от общего объема производства коррозионностойких сталей приходилось на группу с повышенным содержанием углерода (0,08–0,12%). В ГОСТе 5632–72 и в стандарте США AISI эта группа представлена марками: 12X18H9Т, 12X18H10Т, 08X18H10 (AISI 321), 12X18H9 (AISI 302), 08X18H10 (AISI 304), 08X18H12Б (AISI 347), 08X17H13M2Т и др.

Начиная с 70–х годов наметилась устойчивая тенденция роста объема производства второй группы сталей–низкоуглеродистых типа 06X18H10, 02–03X18H11 (AISI 304L), 02–03X17H14M2–3.

В отечественной практике получили распространение стали 03X18H17 и 03X17H14M3.

Сталь 03X18H11 применяется для изготовления оборудования и трубопроводов в производстве азотной кислоты и аммиачной селитры. Для изготовления сварного оборудования этих производств в настоящее время применяют сталь марки 03X19АГ3Н10 взамен 03X18H11, что обеспечило снижение металлоемкости оборудования на 20%.

Сталь 03X17H14M3 используется для изготовления аппаратуры в производстве карбамида и капралактама, фосфорной кислоты и минеральных удобрений.

Разработаны и внедрены в производство новые марки 03X18H16M3-ВД и 02X25H22AM2-ПТ. Первая марка применяется в производстве медицинского инструмента и имплантантов. Она соответствует требованиям Международного стандарта ИСО 5832/1-87. Вторая марка стали заменила импортные стали 2RE69 и 25USFEP для изготовления оборудования, работающего в наиболее жестких условиях синтеза карбамида, а также в сернокислых, азотнокислых и сероводородосодержащих средах.

Эффективным способом повышения коррозионной стойкости хромоникелевых сплавов в сильноокислительных средах является легирование их кремнием.

Стали 03X8H22C6 и 02X14H19C6Б применяются для сварного оборудования, работающего в атмосфере концентрированной HNO<sub>3</sub> при температурах от 110<sup>0</sup>С.

Разработанная в последние годы азотсодержащая сталь 03X20H16АГ6 применяется в криогенном машиностроении для изготовления сварных крупногабаритных аппаратов, работающих под давлением и при периодической смене температур от 20<sup>0</sup>С до –269<sup>0</sup>С.

*Стали ферритного класса* – это хромсодержащие (от 11% до 30% Cr) сплавы железа, имеющие ОЦК решетку  $\alpha$ -твердого раствора. Они не уступают в ряде сред по коррозионной стойкости аустенитным сталям, но имеют более низкие механические характеристики, ферромагнитны и склонны к межкристаллитной коррозии (МКК). Наибольшее влияние на склонность к МКК оказывают углерод и азот.

По содержанию углерода ферритные стали делят на три группы:

- с высоким содержанием С (0,08–0,15 %);
- с содержанием С (0,02–0,04 %) и Ni (0,02 – 0,04 %);
- с низким содержанием С ( $\leq 0,01$ –0,02%) и Ni ( $\leq 0,01$  – 0,02 %).

В последнее десятилетие созданы стали марок 04X15CT, 04X17T, 04X19MAФТ с пониженным содержанием углерода, которые по комплексу механических и коррозионных свойств вплотную приближаются к хромоникелевым сталям аустенитного типа.

Внедрение метода вакуумно–индукционной выплавки, снижение содержания углерода и азота, оптимизация содержания хрома и молибдена позволили создать уникальные коррозионностойкие ферритные стали при минимальных затратах.

В России созданы стали 015X18M2Б и 01X18M2T–B4 с повышенной стойкостью к растрескиванию, питтинговой и щелевой коррозии. Сталь 01X18M2T–B4 применяют для изготовления сварного теплообменного оборудования, работающего при температурах 20–300<sup>0</sup>С и давлении до 1,6 МПа в среде каустической соды, хлорорганических продуктов, в нефтеперерабатывающей промышленности.

Суперферриты типа 25Cr–2Mo (E–Brite), 25Cr–4Mo–4Ni (MONIT), 28–30Cr–3Mo (A129–X) и 28–30Cr–4Mo–2Ni (A129–4–2) обладают исключительной стойкостью против всех видов локальной коррозии. Их используют при изготовлении теплообменников для работы в концентрированных хлоридных растворах и в морской воде.

Ферритные стали с пониженным (марки 04X15CT, 04X19MAФТ) и низким содержанием углерода и азота (марки 01X18M2T, 01X25M2T) являются перспективными коррозионностойкими сталями.

Стали аустенитно–ферритного класса (ГОСТ 5632–72) по сравнению с аустенитными характеризуются более высокой прочностью (в 1,5– 2 раза), стойкостью к МКК и к растрескиванию в хлоридных и щелочных средах.

Существуют три поколения аустенитно–ферритных сталей, содержащих:

- С  $\leq 0,12$  %, стабилизированных титаном (марки 08X22H6 (ЭП53) и 08X21H6M2T (ЭП54);
- С  $\leq 0,03$  % (марки 03X23H6 и 03X22H6M2);
- С  $\leq 0,03$  %, дополнительно легированные азотом.

Наилучшим комплексом свойств обладают низкоуглеродистые стали третьего поколения. Наиболее перспективна среди них сталь марки 03X24H6AM3 (ЗИ130). После закалки при температуре 1070 – 1120<sup>0</sup>С в стали формируется двухфазная аустенитно–ферритная структура с соотношением аустенита и феррита в пределах 40–50%. Эта сталь является высокоэффективной технологичной коррозионностойкой сталью. Вследствие повышенной прочности ее целесообразно применять при эксплуатации в условиях коррозионно–эрозионного изнашивания. Из этой стали изготовлено оборудование для производства экстракционной фосфорной кислоты, минеральных удобрений, карбамида и капрактама.

Современные аустенитно–ферритные стали благодаря своим особым коррозионным и механическим свойствам являются наиболее перспективными для использования во многих областях химической, нефтехимической, нефтегазодобывающей промышленности, в морском строительстве и при опреснении морской воды.

Промышленное применение высоколегированных сплавов на основе системы Fe–Cr–Ni обусловлено особыми физико–механическими свойствами, стойкостью в сильно агрессивных средах, окалиностойкостью и способностью к упрочнению.

Сплавы 06ХН28МДТ и 03ХН28МДТ предназначены для работы в условиях производства H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> различных концентраций до 80<sup>0</sup>С, сложных минеральных удобрений, экстракционной фосфорной кислоты. Сплавы ХН30МДТ (ЭК 77) предназначены для работы в фосфорной кислоте с содержанием фтора до 1,8% при температуре до 120<sup>0</sup>С. В зарубежной практике для аналогичных целей используются сплавы Cromfer 2328 и Саникро–28 (Швеция).

Для изготовления различной химической аппаратуры, подвергающейся одновременному воздействию агрессивной среды и механическим напряжениям, применяется высокопрочный дисперсионно твердеющий сплав ХН40МДТЮ (ЭП543).