

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ НАПЛАВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ю.И. Лопухов, Б.А. Арстанов

Разработка и освоение нефтегазовых месторождений с сернистосодержащими нефтепродуктами требует создания комплекса технологического оборудования с коррозионно-стойкими конструкционными материалами. Одной из ответственных составляющих этого оборудования является трубопроводная арматура, уплотнительные поверхности затвора, которой наплавляют хромистыми и хромоникелевыми сплавами.

Из применяемых наплавочных материалов в СНГ достаточно хорошей износостойкостью уплотнительных поверхностей арматуры, работающей при температуре до 540⁰С и удельных давлениях до 60МПа обладает хромоникелькремнистая сталь 10X17H8C5Г2Т, а для арматуры на рабочие параметры соответственно до 580⁰С и до 100 МПа - хромоникелькремнистая сталь 10X20H9C5M2PГТ.

Механизированную наплавку этих сталей производят порошковыми проволоками ПП-АН133 и ПП-АН157 в аргоне и порошковой лентой ПЛ-АН150 под флюсом.

Все возрастающий интерес исследователей-наплавщиков привлекает использование азота взамен никеля в наплавленном металле как экономичного аустенизатора и одновременно как упрочняющего элемента при соответствующей системе легирования, а также его влияния на коррозионные свойства наплавленного металла.

Наиболее экономичным и технологичным решением легирования Cr-Ni-Si наплавленного металла азотом является использование его в качестве защитного газа или в смеси с углекислым газом в процессе наплавки.

Влияние воздействия серной кислоты на коррозионную стойкость наплавленного металла изучали на цилиндрических образцах, изготовленных из поперечных срезов многослойной наплавки сплавов 10X17H9C5Г2Т и 10X20H9C5M2PГТ.

Наплавку проводили в медной изложнице соответственно порошковыми проволоками ПП-АН133 и ПП-АН157 Ø 2,6 мм в различных защитных газах и газовых смесях: Ar, CO₂, 30%CO₂+70%N₂, 50%CO₂+50%N₂, 70%CO₂+30%N₂ на режиме: J_{св}=200...222А.

U_г=26...28В, V_н=17 м/час. Расход газа 10...12л/мин.

Оценку микроструктуры к общей коррозии исследовали растровой микроскопией. Фазовый состав металла определяли на рентгеновском дифрактометре Дрон-3.

Скорость коррозии оценивали в г/м²·сут. Коррозионную стойкость исследовали в растворах (% масс.) серной кислоты концентрация 10, 20, 40.

Для количественного определения элементов перешедших в раствор без принудительной анодной поляризации в единицу времени был использован чувствительный метод атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием спектрофотометра «Perkin – Elmer 400»

Распределение элементов от поверхности образца после коррозионных испытаний на глубину до 280ангстрем, изучали профилирующей ОЖЕ – спектроскопией ОЖЕ – спектрометром LAS – 2000 фирмы «Riber». Содержание азота в наплавленном металле определяли на приборе TN-14 фирмы «Лекко».

Исследованиями установлено (таблица 1), что состав защитной атмосферы оказывает существенное влияние на содержание азота и величину γ-фазы в наплавленном металле.

Таблица 1 – Содержание азота и величины γ-фазы в наплавленном металле

Состав защитной атмосферы, %	10X17H8C5Г2Т		10X20H9C5M2PГТ	
	Содержание азота (% мас)	γ -фаза, %	Содержание азота (%мас)	γ-фаза, %
Ar	0,007	33	0,009	32
CO ₂	0,042	39	0,048	37
N ₂	0,129	59	0,102	45
30N ₂ +70CO ₂	0,095	48	0,110	49
50N ₂ +50CO ₂	0,133	55	0,118	50
70N ₂ +30CO ₂	0,142	72	0,129	52

С увеличением содержания азота в защитной атмосфере N₂+CO₂ возрастает его содержание в наплавленном металле. А присутствие углекислого газа в смеси содействует лучшему поглощению азота наплавленным металлом.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ СЛОЖНОЛЕГИРОВАННЫХ НАПЛАВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Следует отметить также, что повышение концентрации азота в смеси приводит к росту объемной доли аустенита за счет снижения ферритной составляющей.

В таблице 2 представлены результаты коррозионных испытаний сплавов сернокислых средах на общую коррозию, которые свидетельствуют о коррозионной стойкости сплавов в зависимости от состава защитной атмосферы при наплавке порошковыми проволоками.

Таблица 2 – Скорость коррозии г/м²сут в сернокислых средах (об.%) наплавленного металла в зависимости от состава защитной среды при наплавке

Состав защитной атмосферы, %	10X17H8C5Г2Т			10X20H9C5MГPT		
	Концентрация H ₂ SO ₄ , %					
	10	20	40	10	20	40
100CO ₂	90	142	180	72	84	91
100Ar	50,3	226,1	135	7,8	9,2	93,2
30N ₂ +70CO ₂	16,4	71,5	180	24,4	66,5	182
50N ₂ +50CO ₂	4,8	1	1,3	3,5	2	12,9
70N ₂ +30CO ₂	10,2	63,1	107	7,6	5,1	87,2
100N ₂	67,4	112,4		0,7	5,5	113

Наименьшая скорость коррозии зарегистрирована в 10% растворе серной кислоты. С увеличением концентрации кислоты скорость коррозии возрастает.

Лучшие результаты по коррозионной стойкости принадлежат сплаву 10X19H9C5M2PГT. Однако сравнительные данные двух сплавов свидетельствуют об устойчивой тенденции снижения скорости коррозии образцов, наплавленных в азотсодержащих атмосферах. Наиболее низкая скорость коррозии принадлежит сплавам, наплавленным в защитных газах составов 50%N₂+50%CO₂, 70%N₂+30%CO₂, что подтверждается результатами растровой микроскопии (рисунок 1).

Электрохимические характеристики наплавленных материалов при испытании в сернокислых электролитах, в частности, потенциалы и токи пассивации, протяженность пассивной области представлена на рисунке 2.

Из общего семейства *i* - φ кривых, худшие значения потенциалов пассивации и большие токи пассивации имеют образцы, наплавленные в аргоне. Пик тока, означающий начало пассивационных процессов, смещен на этих образцах в анодную сторону.

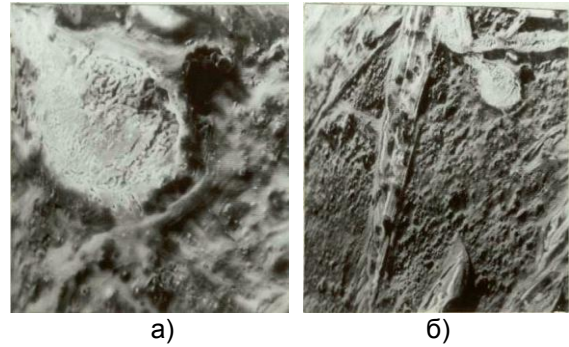


Рисунок 1 – Микроструктура поверхности образцов сплава 10X17H8C5Г2Т после испытаний на общую коррозию в 10% серной кислоте (x 580) а) наплавка в среде азота; б) наплавка в смеси 70%N₂ +30%CO₂.

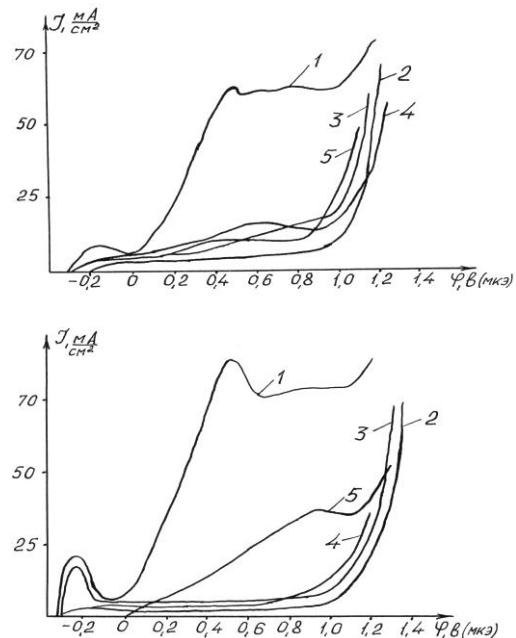


Рисунок 2 – Потенциодинамические поляризационные кривые растворения сплавов, наплавленных в различных защитных средах в 10% растворе серной кислоты
а) 10X20H9C5M2PГT; б) 10X17H8C5Г2Т
1 – Ar; 2 – 70%N₂+30%CO₂; 3 – 50%N₂+50%CO₂; 4 - 30%N₂ +70%CO₂; 5 - N₂

Отчетливо выражена пассивная область характерна для образцов, наплавленных в чистом азоте и азотсодержащих атмосферах. Таким образом, общий характер зависимостей свидетельствует о взаимности их электрохимической пассивации и зависит от металла, наплавленного в исследуемых газах.

Атомно-абсорбционным анализом (рисунок 3) установлено, что до наступления потенциала пассивации (до перегиба кривых) для сплава 10X19H9C5M2PГТ кремний и особенно никель активно растворяются. Железо пассивируется частично, а хром и молибден оказываются пассивными. Следует отметить, что молибдена, в анализируемом электролите, обнаружить не удалось.

Для получения данных о распределении элементов на глубине от 0 до 280 ангстрем применяли метод Оже – спектроскопии с сравнением поверхности бомбардировкой ионами аргона со скоростью 0,2 мм/мин. Концентрационное распределение элементов, найденное по абсолютной интенсивности спектров Оже-электронов для образцов, наплавленных проволокой ПП-АН157 в смеси 70%N₂+30%CO₂ после коррозионных испытаний в серной кислоте 10% концентрации представлено на рисунке 4.

Основной скачок концентрации легирующих элементов, отличный от исходного химического состава наплавов, происходит в поверхностном слое толщиной 80-120 ангстрем. Оксиды (см.линию распределения кислорода) при этом концентрируются в слое 25-30 ангстрем. Наиболее обогащенные кислородом оксиды хрома, железа, молибдена (по типу кислородной линии) расположены в слое 1,5-3 ангстрема. Карбиды также сконцентрированы у самой границы поверхностной пленки с атмосферой, но распределение их происходит с увеличением толщины пленки более плавно.

Азот имеет выход на поверхность, причем общее его содержание в слое 200-280 ангстрем намного превышает его содержание химическим составом. Пик возрастания количества азота по глубине совпадает с пиком уменьшения кислорода. Это происходит в диапазоне 20-50 ангстрем. Можно предположить, что азот частично замещает кислород в оксидах, либо оксидная фаза начинает обогащаться нитридной. В поверхностном слое 200 ангстрем никеля содержится меньше 8% с сокращением его в слое 0-30 ангстрем. Это снижение никеля еще раз подтверждает, что никель в сернисто-кислых средах лишь косвенно способствует пассивации.

Нитриды также способны концентрироваться, так как они устойчивы к растворению в области потенциалов активного растворения и в пассивной области потенциалов.

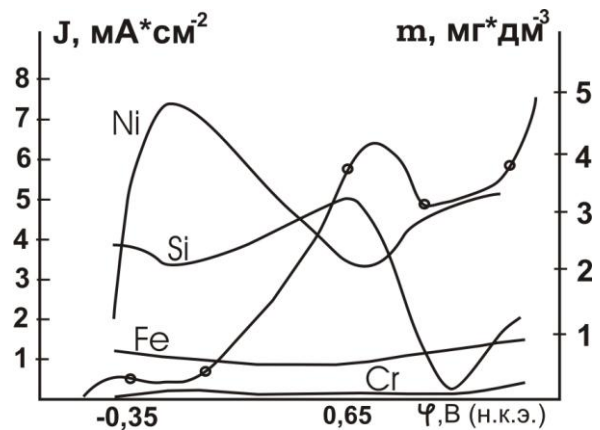


Рисунок 3 - Содержание в растворе 10% серной кислоты продуктов коррозии (мг/л) сплава 10X19H9C5M2PГТ (защитная среда 70% N₂ +30% CO₂)

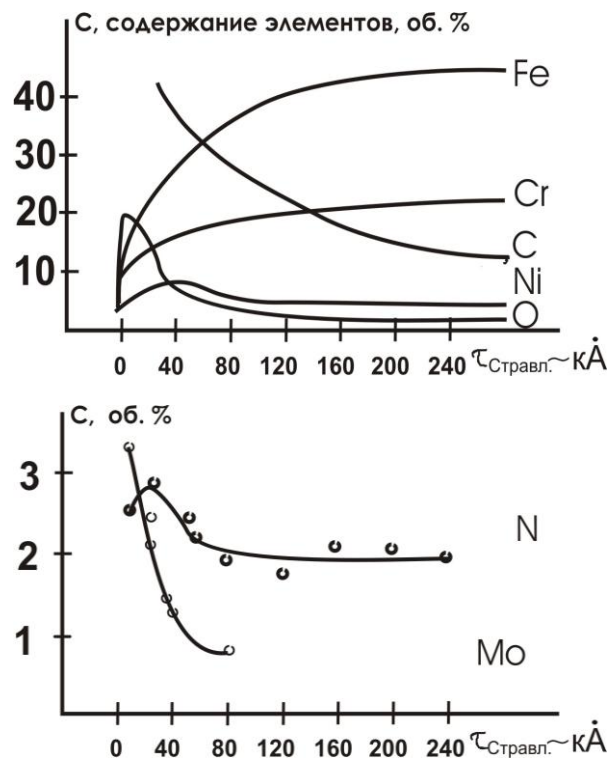


Рисунок 4 – Распределение легирующих элементов в поверхностном слое наплавленного металла 10X19H9C5M2PГТ по данным Оже-спектроскопии после испытания в 10% растворе серной кислоты. Защитная среда 70%N₂+30%CO₂.

Восточно-Казахстанский государственный технический университет