

1.2. Электрохимические испытания

Электрохимические испытания проводились в потенциостате.

1.2.1. Испытания на коррозионную стойкость

Стойкость к коррозионному растрескиванию (КР) определялась снятием потенциодинамических поляризационных кривых. Анализ снятых потенциодинамических поляризационных кривых помог определить зависимость оспенной коррозии от кислородных реакций. Несмотря на своё широкое распространение, подобная методика даёт зачастую противоречивые и сложно воспроизводимые результаты. Поэтому результаты проведённых исследований использовались в нашей работе только для качественной оценки процессов.

1.2.2. Депассивация и изменение фактора pH

Потенциодинамические исследования анодных поляризационных кривых проводились в стандартном растворе В по NACE (5% NaCl + 2,5% CH₃COOH + 0,41% CH₃COONa) при температуре 23 ± 2 °С.

1.3. Коррозионное растрескивание под напряжением

Тесты на коррозионное растрескивание под напряжением проводились в соответствии с NACE MR TM0177 по методу А [30] в растворе 5% BaCl + 2,5% CH₃COOH + 0,41% CH₃COONa с фактором pH = 3,5.

1.4. Количественное определение остаточного аустенита рентгеноскопическими способами

Для количественного определения остаточного аустенита в стали проводилось рентгеноскопическое исследование

в соответствии со стандартом ASTM E975-03 [31] с помощью дифрактометра. Четыре дифракционных пика использовались для количественного определения фаз: {200} и {220} для аустенита, {200} и {211} для мартенсита.

1.5. Электронно-цифровое сканирование

Ориентация зерна и остаточный аустенит определялись также при помощи эмиссионного микроскопа (SEM).

2. Результаты и обсуждение

2.1. Микроструктура и механические свойства

На **рис. 1** представлены результаты металлографического исследования микроструктуры и её изменения для стали 1.4542 и стали 1.4418 после каждого этапа термообработки. Термообработка образцов из стали 1.4542 проводилась по двум режимам H1150M и H1150D. Для обоих этих режимов термообработка всегда начинается с закалки и полученная структура после закалки всегда одинаковая (мартенситная, см. **рис. 1, a, d**), а вот после первого старения PHC1 уже заметна разница в структуре (см. **рис. 1, b, e**), т. е. структура стали 1.4542 при режиме H1150D содержит 15% аустенита, а при режиме H1150M – 3%. Такое сильное различие может объясняться только более высокой температурой старения в 760 градусов при режиме H1150M. После второго старения (PHC2) по режиму H1150M содержание остаточного аустенита значительно выше (33%) (см. **рис. 1, f**), чем при втором старении по режиму H1150D (остаточный аустенит 21%) (см. **рис. 1, c**).

На **рис. 1** на снимках **g** и **h** показана также и структура стали 1.4418, которая представляет собой после за-

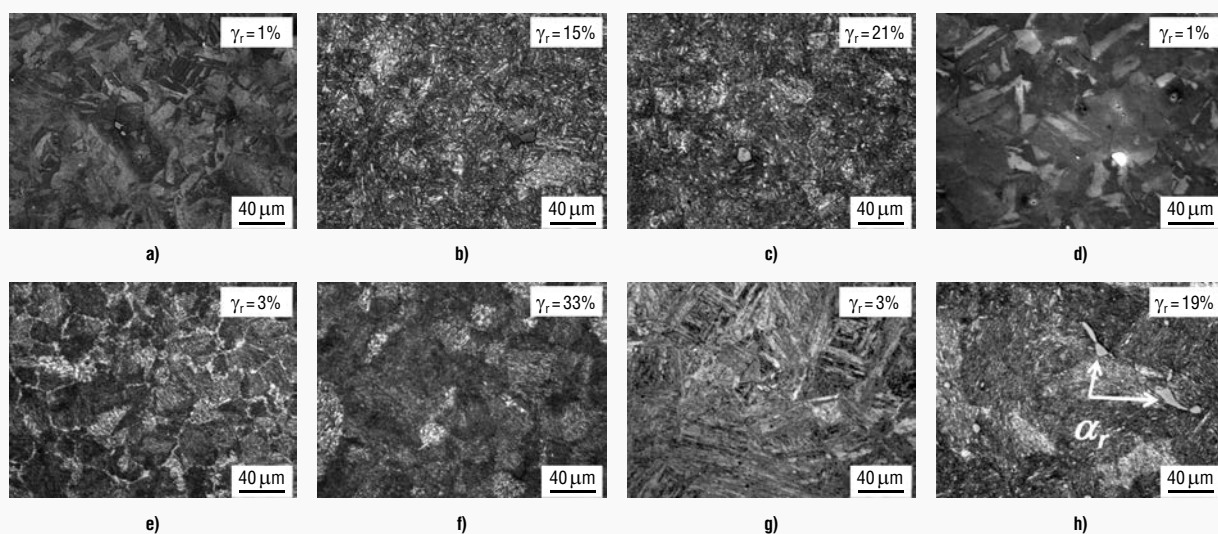


Рис. 1. Микроструктура стали 1.4542 после различных режимов термообработки (**a, b, c**) – H1150D и (**d, e, f**) – H1150M, а также стали 1.4418 SS (**g, h**). Различные этапы термообработки: на снимках (**a, d** и **g**) видна структура после закалки; на снимках (**b, e** и **h**) представлена структура стали после первого этапа старения; на снимках (**c** и **f**) видна структура после второго этапа старения. Количество остаточного аустенита определялось рентгеновским способом.

Таблица 2. Механические свойства нержавеющей сталей 1.4542 и 1.4418

Материалы	Механические свойства		
	Предел текучести (МПа)	Предел прочности (МПа)	Вязкость при 20 °С (Дж/см ²)
1.4542 – М	762	872	225
1.4542 – D	800	904	175
1.4418	813	965	188

калки мартенситную матрицу с небольшим количеством остаточного аустенита, содержание которого увеличивается после отпуска. Также в окончательной структуре стали 1.4418 был обнаружен в небольших количествах остаточный феррит (см. **рис. 1, h**).

Результаты стандартных тестов механических свойств приведены в **табл. 2**. Пределы текучести и пределы прочности стали 1.4542 находятся на одинаковом уровне при обоих режимах термообработки H1150M и H1150D. С другой стороны, вязкость гораздо выше у режима М (225 Дж/см²), чем у режима D (175 Дж/см²) (см. **рис. 1**). Более высокая вязкость объясняется большим содержанием остаточного аустенита и наличием свежего мартенсита.

Если сравнивать механические свойства сталей 1.4418 и 1.4542, то они выше у стали 1.4418, несмотря на то, что сталь 1.4542 обладает мартенситностарееющей структурой, содержащей интерметаллиды на основе Си. Что касается вязкости стали 1.4418, то она находится на уровне, сопоставимом со сталью 1.4542 в режиме

H1150D, поскольку содержание остаточного аустенита также примерно одинаковое.

2.2. Стойкость к оспенной коррозии

Поляризационные кривые, представленные на **рис. 2 (a–d)**, наглядно демонстрируют влияние каждого этапа термообработки на пассивацию и её снижение (проявление оспенной коррозии). Представленные результаты были получены электрохимическим способом в растворе NaCl с pH-фактором 6,6.

Стойкость к оспенной коррозии у супер-мартенситной нержавеющей стали на всех этапах термообработки по режиму H1150D незначительно выше, чем по H1150M, что проявляется в более высокой степени пассивации и более высоком потенциале коррозии E_{corr} .

С другой стороны, следует заметить, что коррозионная стойкость была примерно на одном уровне у всех этапов термообработки по этому режиму (сенсibilизация, закалка, первое и второе старение).

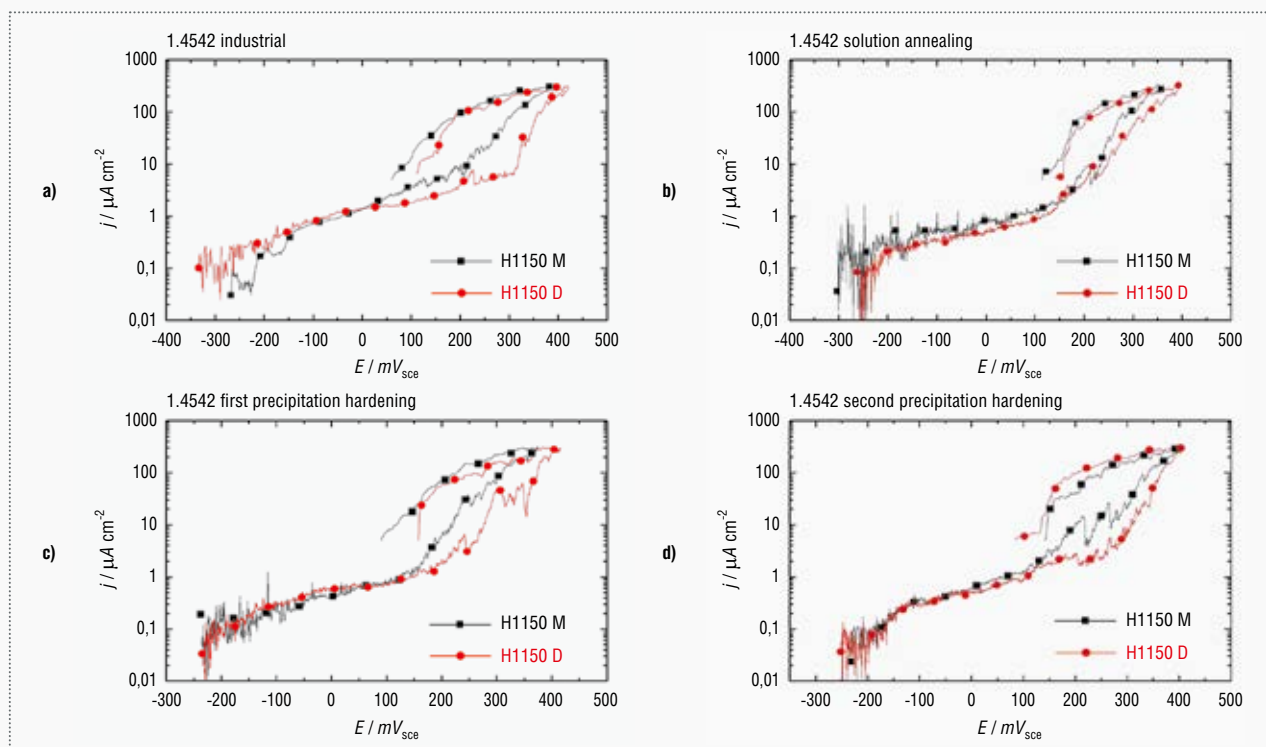


Рис. 2. Поляризационные кривые для стали 1.4542 после **a** – сенсibilизации, **b** – закалки, **c** – первого этапа старения (PHC1) и **d** – второго этапа старения (PHC2), при этом результаты для режима термообработки H1150D показаны красным, а для режима H1150M – черным цветом. Закалка и оба этапа старения проводились в лабораторных условиях.

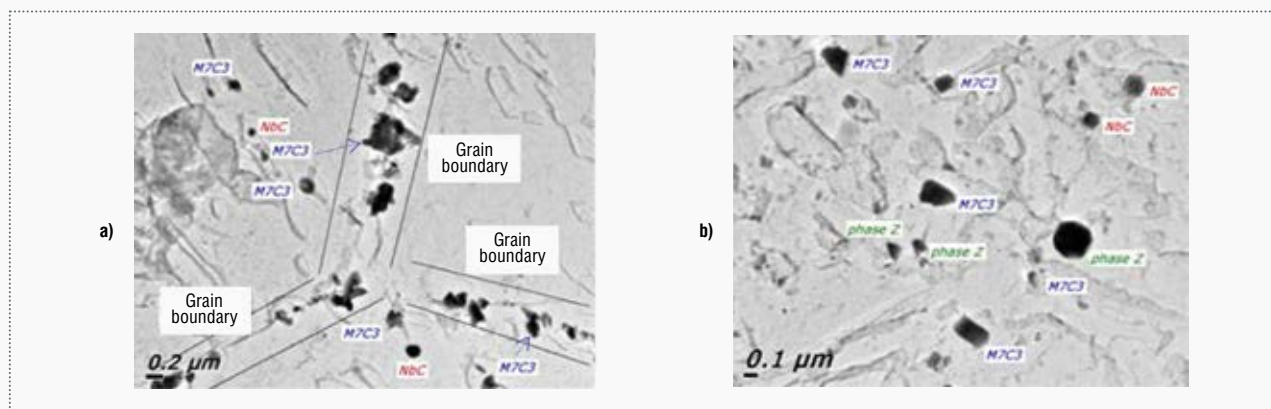


Рис. 3. Снимки электронного микроскопа с изображением микроструктуры и интерметаллидов у стали 1.4542 SS после термообработки по двум разным режимам: а – Н1150D и б – Н1150M

Таблица 3. Анализ химического состава карбидов хрома/железа $(Fe,Cr)_7C_3$, карбидов ниобия NbC и интерметаллидов в z-фазе $Nb_2Cr_2N_2$ в микроструктуре стали 1.4542

Включения	Элемент, %		
	Cr	Fe	Nb
$(Fe,Cr)_7C_3$	78,3	18,3	3,2
NbC	2,4	0,9	96,7
$Nb_2Cr_2N_2$	35,1	5,7	59,5

Небольшая разница между двумя режимами термообработки у стали 1.4542 может быть обусловлена присутствием интерметаллидов. На рис. 3 видно, что в стали 1.4542 после термообработки по режиму Н1150D присутствуют различные интерметаллиды.

Химический состав интерметаллидов приведён в табл. 3.

Вопрос коррозионной стойкости стали 1.4418 также изучался с разных сторон и в разных режимах термообработки (см. рис. 4). На рис. 4 приведены поляризационные кривые, красным цветом выделена кривая для термообработанного материала и чёрным цветом выделена кривая для металла после сенсibilизации

в процессе производства [37, 38]. Поляризационная кривая для термообработанного материала показывает большую степень пассивации, что объясняется тем, что в процессе производства после сенсibilизации в стали присутствуют карбиды, которые понижают коррозионную стойкость.

Потенциал стойкости к оспенной коррозии E_{pit} сталей 1.4418 и 1.4542 представлен на рис. 5. Повышенная коррозионная стойкость стали 1.4418 в нейтральных средах [20–25] объясняется присутствием в стали Mo и N (см. табл. 1). Также следует отметить, что более высокое, чем в стали 1.4542, содержание C в стали 1.4418 повышает её стойкость к оспенной коррозии.

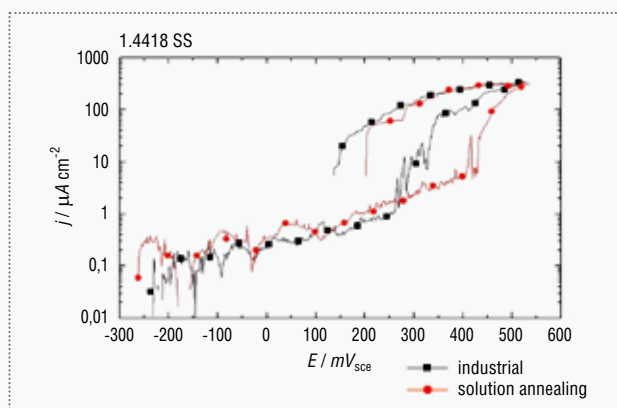


Рис. 4. Поляризационные кривые для стали 1.4418 SS после сенсibilизации (кривая с чёрными квадратами) и после закалки в лабораторных условиях (кривая с красными точками)

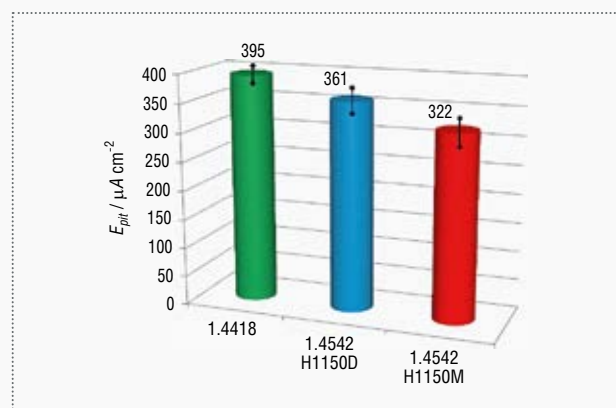


Рис. 5. Стойкость к оспенной коррозии сталей 1.4418 и 1.4542 после сенсibilизации

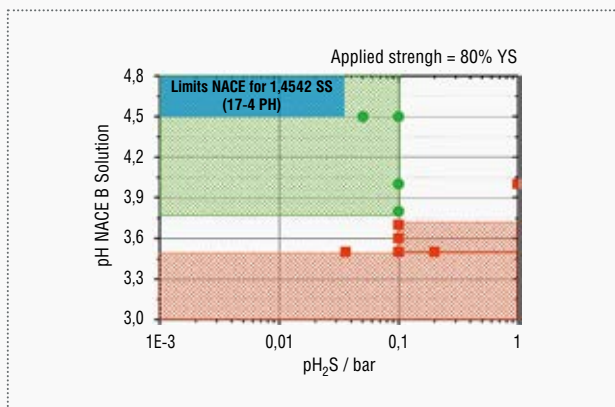


Рис. 6. Стойкость стали 1.4418 к сульфидному растрескиванию под напряжением с учётом фактора $pH \times p_{H_2S}$ (зелёная область) по сравнению со стойкостью стали 1.4542, установленной стандартом NACE [15]

2.3. Стойкость к сульфидному растрескиванию под напряжением

В научной литературе часто обсуждается вопрос стойкости стали 1.4542 к сульфидному растрескиванию под напряжением. Более того, NACE недавно понизил допустимые пределы использования стали 1.4542 до $pH > 4,5$ и $P_{H_2S} < 0,036$ бар. Также NACE ограничил область применения стали 1.4542 только устьевым скважинным оборудованием [15].

На **рис. 6** сравниваются результаты лабораторных испытаний на коррозионное растрескивание двух марок сталей 1.4418 и 1.4542. Зелёная область на рисунке описывает условия, при которых у стали 1.4418 растрескивания не наблюдалось. И наоборот, красная область описывает условия, при которых происходило растрескивание. На основании этих данных мы можем определить допустимые пределы применения стали 1.4418 и ограничить их $pH = 3,8$ и $P_{H_2S} = 0,1$ бар. В этих пределах сталь выдерживает нагрузки до 80% от своего максимального предела текучести. Указанные пределы установлены с запасом, т. к. доказана возможность применения и при более высоких нагрузках (90% и 100% от предела текучести). Следует отметить, что концентрация кислорода во время испытаний была ниже 200 ppb (частей на миллиард).

Стойкость стали 1.4418 к коррозионному растрескиванию под напряжением выше, чем установленные в стандарте NACE MR0175 ограничения по применению стали 1.4542 (см. синюю зону на рисунке, находящуюся внутри зелёной). Этот факт также объясняется повышенным содержанием в стали 1.4418 молибдена, а именно, присутствием во внешнем поверхностном слое сульфида молибдена. Сульфид молибдена помогает образованию и стабилизации защитного слоя из оксида хрома на поверхности стали.

2.4. Депассивация и фактор pH

Данные по коррозионной стойкости сталей в сероводородсодержащих средах без анализа депассивации

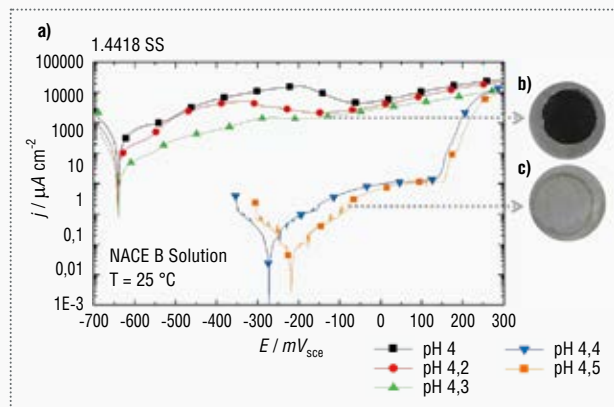


Рис. 7: а – поляризационные кривые для стали 1.4418 SS с разным значением фактора pH в стандартном растворе В по NACE при $P_{H_2S} = 0,1$ бар, а также снимки с результатами электрохимических испытаний на коррозионную стойкость при факторах; б – pH 4,3 и в – pH 4,4

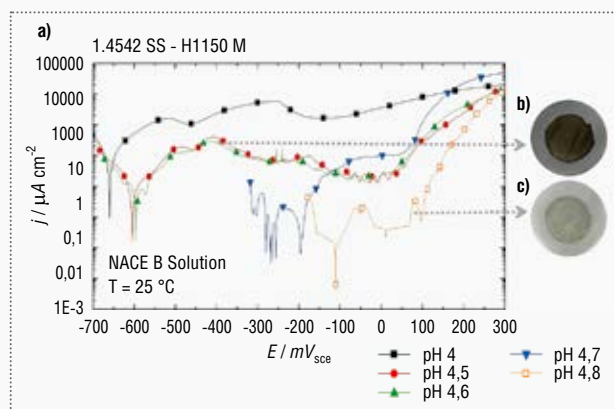


Рис. 8: а – поляризационные кривые для стали 1.4542SS H1150D в стандартном растворе В по NACE при разных факторах pH и при $P_{H_2S} = 0,1$ бар, а также снимки с результатами электрохимических испытаний на коррозионную стойкость при факторах; б – pH 4 и в – pH 4,8

и фактора pH будут неполными. На **рис. 7, а** представлены поляризационные кривые для стали 1.4418 в средах с различным фактором pH в стандартном растворе В по NACE при $P_{H_2S} = 0,1$ бар.

Депассивация стали 1.4418 начинается при факторе pH 4,3. На **рис. 7, б** при значении фактора pH 4,3 на образце видна только общая коррозия, а при изменении фактора pH до значения 4,3 в поверхностном слое наблюдается образование сульфида железа FeS, первые признаки оспенной коррозии проявляются при значении фактора pH 4,4.

Депассивация стали 1.4542 начинается уже при значении фактора pH 4,8. Переход от пассивного состояния к активному происходит у стали 1.4542 при более высоком значении pH, нежели у стали 1.4418. Общая коррозия начинается при факторе pH 4,5, а при факторе pH 4,8 уже заметно появление сульфида железа и первых признаков оспенной коррозии. Т. е. при факторе pH 4,8 общая коррозия переходит в оспенную. Результаты, полученные при испытании образцов с термообработкой H1150M & H1150D, находились на сопоставимом уровне.

Таблица 4. Содержание остаточного аустенита в мартенситной структуре стали 1.4418 и её механические свойства после термообработки в лаборатории

№	Содержание остаточного аустенита, средние значения (%)	Механические свойства	
		Предел прочности (МПа)	Вязкость при 20 градусах (Дж/см ²)
1	12 ± 0,2	997	161
2	16,3 ± 1,3	1010	192
3	18,4 ± 1,2	951	208

2.5. Влияние остаточного аустенита на коррозионную стойкость стали 1.4418

Важным металлургическим параметром, который может оказывать влияние на коррозионную стойкость, является остаточный аустенит [10, 26, 27]. В лабораторных условиях были поставлены опыты, при которых во время термообработки пытались получить структуру с разным содержанием остаточного аустенита. Структуру стали после термообработки оценивали с помощью электронного и рентгеноскопического дифрактометра. Результаты опытов приведены в **табл. 4**. Как видно из **табл. 4**, различное содержание остаточного аустенита не влияет на предел прочности, но влияет на ударную вязкость. Это укладывается в норму, т. к. аустенит всегда обладает большей вязкостью, нежели мартенсит [10].

Более того, на **рис. 9** показаны снимки стали 1.4418 после сенсibilизации в процессе производства. На снимке слева, сделанном с помощью электронного микроскопа (**а**), отчётливо наблюдается ориентированная структура стали, практически вся площадь поверхности образца состоит из мартенсита, из чего можно сделать вывод, что в стали отсутствует аустенит. Однако, на втором снимке того же среза, сделанном в рентгеновских лучах (**б**), видны очень мелкие вкрапления аустенита в форме островков.

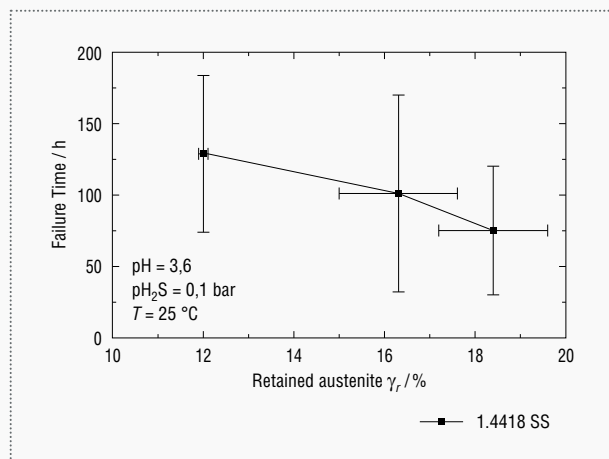


Рис. 10. Стойкость стали к коррозионному растрескиванию под напряжением при pH 3,6 и рН₂S = 0,1 бар, коррозионная стойкость как функция остаточного аустенита в стали 1.4418

Если говорить о стойкости к коррозионному растрескиванию под напряжением, то было установлено, что остаточный аустенит в пределах 10–20% не играет такой уж существенной роли. На **рис. 10** можно увидеть результаты испытаний на стойкость к коррозионному растрескиванию под напряжением стали 1.4418 с различным содержанием остаточного аустенита при значении фактора pH 3,6 и давлении P_{H₂S} = 0,1 бар.

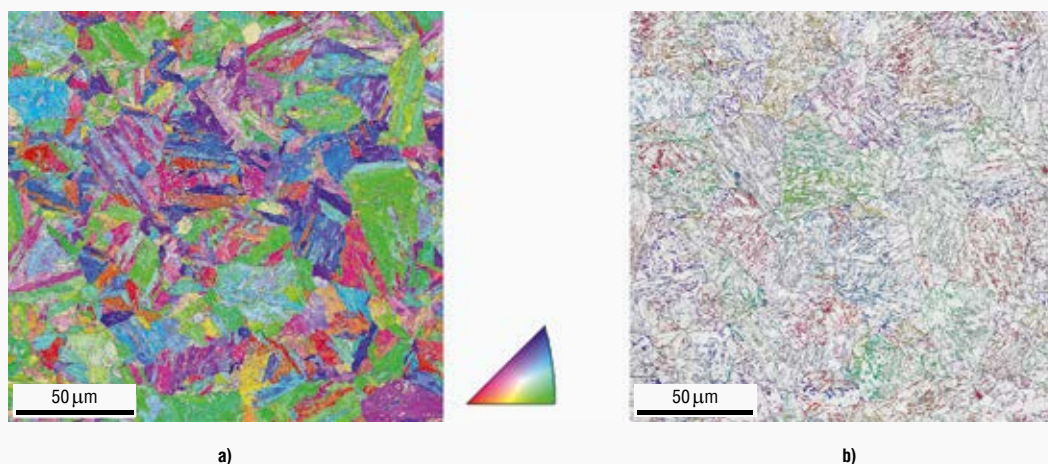


Рис. 9. Кристаллографическая ориентация: **а** – контуров мартенситной структуры и **б** – зёрен, бывших аустенитными до фазового превращения, равномерно распределённых в остаточном аустените в стали 1.4418

Таблица 5. Химический состав равновесных фаз в стали 1.4418 после сенсбилизации при 650 °С. Термодинамические расчёты выполнены с помощью Thermo-Calc (TCFE6)

	Химические элементы, %		
	Cr	Mo	Ni
1.4418 после сенсбилизации	15,43	0,855	4,785
Остаточный аустенит	13,36	0,78	10,08
Мартенситная структура	15,81	0,87	3,81

С другой стороны, было установлено положительное влияние остаточного аустенита на стойкость к оспенной коррозии у стали 1.4418 в хлоридсодержащих средах (1,2% NaCl, pH 6,6 при 23 °С). На **рис. 11** отчётливо наблюдается прямая зависимость роста коррозионного потенциала E_{pit} от роста остаточного аустенита. Более высокая стойкость остаточного аустенита к коррозионному воздействию в агрессивных средах в первую очередь определяется высоким содержанием никеля (см. **табл. 5**).

3. Заключение

В нашей работе мы изучили микроструктуру сталей 1.4542 и 1.4418 и установили значительное наличие в каждой из этих марок остаточного аустенита. Помимо этой схожести, мы установили, что и механические свойства обеих марок сталей после стандартной термообработки находятся на сопоставимом уровне.

Касаемо стойкости к оспенной коррозии и коррозионному сульфидному растрескиванию было установлено, что сталь 1.4418 обладает большей стойкостью. Это объясняется более высоким содержанием в стали 1.4418 молибдена. Также мы пришли к выводу, что сталь 1.4418 может применяться при более низком

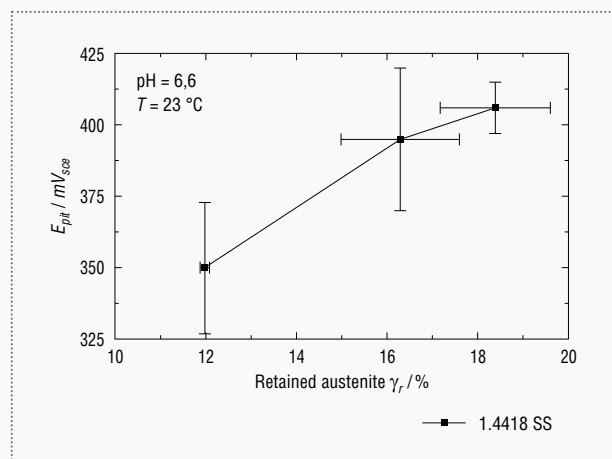


Рис. 11. Потенциал стойкости к оспенной коррозии E_{pit} как функция остаточного аустенита в стали 1.4418 SS

факторе pH (pH < 4,3) в сероводородсодержащих средах, нежели сталь 1.4542 (< 4,8).

Одним из важных результатов нашей работы стало доказательство того, что содержание в стали 1.4418 остаточного аустенита в пределах 10–20% не играет решающей роли в вопросе стойкости к сульфидному растрескиванию под напряжением, хотя и было отмечено положительное воздействие на коррозионную стойкость в определённых зонах.

☞ Список литературы:

1. T.J. Mesquita, E. Chauveau, D. Koschel and N. Bouvier, NACE Corrosion conference 2012, Paper № C2012-0001284, Houston, TX, NACE International.
2. X. Li and T. Bell, Corrosion Science 48 (2006) 2036.
3. M.D. Pereda, C.A. Gervasi, C.L. Llorente and P.D. Bilmes, Corrosion Science 53 (2011) 3934.
4. H. Van-der-Winden, P. Toussaint, L. Coudreuse, Past, Present and Future of Weldable Supermartensitic Alloys, Supermartensitic Stainless Steel, Brussels, Belgium, 2002.
5. T.G. Gooch, P. Woollin, A.G. Haynes, Welding Metallurgy of Low Carbon 13% Chromium Martensitic Steels, Supermartensitic Stainless Steel, Brussels, Belgium, 1999.
6. D. Carrouge, Transformations in supermartensitic stainless steels, Ph.D. thesis, University of Cambridge, Department of Materials Science and Metallurgy, England, 2002.
7. J.C. Lippold, D.J. Kotecki, Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels, John Wiley & Sons Inc., 2005.
8. B. Chambers, J. Meng, R. Kane, J. Skogsberg, M. Kimura and K. Shimamoto, Corrosion conference 2012, Paper № C2012-0001353, Houston, TX, NACE International.
9. Y. Ishiguro, T. Suzuki, Y. Miyata, M. Kimura, T. Nakahashi, H. Sato and K. Shimamoto, NACE Corrosion conference 2013, Paper № C2013-0002436, Houston, TX, NACE International.
10. T. Cassagne, M. Bonis, C. Duret, J.L. Crolet, NACE Corrosion conference 2003, Paper № C2003-0003102, Houston, TX, NACE International.

КЛЮЧЕВЫЕ ОТРАСЛЕВЫЕ СОБЫТИЯ ТЕПЕРЬ НА ОДНОЙ ПЛОЩАДКЕ

Russian Oil&Gas Industry Week

НАЦИОНАЛЬНЫЙ НЕФТЕГАЗОВЫЙ ФОРУМ

19-20 апреля 2016 г.
Москва, ЦВК «Экспоцентр»

www.oilandgasforum.ru

16-я Международная выставка

НЕФТЕГАЗ-2016



18-21 апреля 2016 г.
Москва, ЦВК «Экспоцентр»

www.neftegaz-expo.ru

Реклама

12+



11. A.P. Sannino and H.J. Rack, *Wear* 197 (1996) 151.
12. A.P. Sannino and H.J. Rack *Wear* 196 (1996) 202-206.
13. S.S.M. Tavares, F.J. da Silva, C. Scandian, G.F. da Silva and H.F.G. de Abreu, *Corrosion Science* 52 (2010) 3835.
14. P.I. Nice and J.W. Martin, NACE Corrosion conference 2005, Paper № C2005-0005091, Houston, TX, NACE International.
15. INTERNATIONAL STANDARD, ANSI/NACE MR0175/ISO 15156-3:2009(E), "Petroleum and natural gas industries – Materials for use in H₂S-containing environments in oil and gas production" second edition 2009.
16. J. Meng, B. Chambers, R.D. Kane, J. Kogsberg, M. Kimura, K. Shimamoto, Corrosion conference 2011, Paper № C2011-0011100, Houston, TX, NACE International.
17. R. Wolters and B. Chambers, Corrosion conference 2005, Paper № C2012-0001561, Houston, TX, NACE International.
18. EUROPEAN STANDARD, NF EN 10088-5: 2009-07, "Stainless steels – Part 5: Technical delivery conditions for bars, rods, wire, sections and bright products of corrosion resisting steels for construction purposes" edition 2009, ICS : 77.140.20 ; 77.140.50 ; 77.140.65.
19. S. Marcelina, N. Pébrèa and S. Régnier, *Electrochimica Acta* 87 (2013) 32.
20. A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal and E. Matykina, *Corrosion Science* 50 (2008) 780.
21. T.J. Mesquita, E. Chauveau, M. Mantel, N. Kinsman and R.P. Nogueira. *Materials Chemistry and Physics*, 126 (2011) 602.
22. T.J. Mesquita, E. Chauveau, M. Mantel, N. Kinsman, Virginie Roche and R.P. Nogueira. *Materials Chemistry and Physics*, 132 (2012) 967.
23. A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal and E. Matykina, *Corrosion Science* 50 (2008) 1796.
24. T.J. Mesquita, E. Chauveau, M. Mantel, N. Kinsman and R.P. Nogueira. *Revue de Métallurgie* 108 (2011) 203.
25. T.J. Mesquita, E. Chauveau, M. Mantel and R.P. Nogueira, *Applied Surface Science* 270 (2013) 90.
26. M. Kimura, Y. Miyata and T. Toyooka, C.P. Linne, F. Blanchard, G.C. Guntz and B.J. Orlans-Joliet, Corrosion conference 2000, Paper № C2000-00137, Houston, TX, NACE International.
27. K.P. Balan, A. Venugopal Reddy and D.S. Sarma, *Scripta Materialia* 39 (1998) 901.
28. L.F. Garfias-Mesias, J.M. Sykes and C.D.S. Tuck, *Corrosion Science* 38 (1996) 1319.
29. R.N. Gunn, "Duplex stainless steels—microstructure, properties and applications" (1997) Cambridge, England, Abington Publishing.
30. INTERNATIONAL STANDARD, ANSI/NACE TM0177-2005, "laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H₂S environments" edition 2005.
31. V. Vignal, D. Ba, H. Zhang, F. Herbst and S. Le Manchet, *Corrosion Science* 68 (2013) 275.
32. H.K. Danielsen and J. Hald, *Scripta Materialia* 60 (2009) 811.
33. K. Sawada, M. Tabuchi, H. Hongo, T. Watanabe and K. Kimura, *Materials Characterization* 59 (2008) 1161.
34. H.K. Danielsen and J. Hald, *Materials Science and Engineering: A* 505 (2009) 169.
35. A. Golpayegani, H. Andrén, H. Danielsen and J. Hald *Materials Science and Engineering: A* 489 (2008) 310.
36. W.J. Li, M.C. Young, C.L. Lai, W. Kai and L.W. Tsay *Corrosion Science* 68 (2013) 25.
37. L.W. Tsay, Y.J. Lin and C. Chen, *Corrosion Science* 63 (2012) 267.
38. H. Amaya, K. Kondo, H. Hirata, M. Ueda and T. Mori, Corrosion conference 1998, Paper № C98113, Houston, TX, NACE International.
39. I. Olefjord, B. Brox and A.U. Jelvestam, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 2854.

*Перевод с английского: С.В. Нестерова;
Технический редактор перевода: И.Я. Марьин (ООО «ШМОЛЦ+БИКЕНБАХ»).*

***Меня хвалили великое множество раз, и я всегда смущался;
я каждый раз чувствовал, что можно было сказать больше.***

Марк Твен