

Межкристаллитная коррозия металла.

Межкристаллитная коррозия — вид коррозии, при котором разрушение металла происходит преимущественно вдоль границ зерен. Межкристаллитная коррозия обусловлена диффузионными процессами в структуре стали, приводящими к образованию карбидов хрома по границам зерен и одновременным обеднением хромом участков, непосредственно прилегающих к границам зерен.

При легировании стали хромом в количестве более 12% она становится коррозионнотстойкой, т.к. на ее поверхности образуется пассивирующий слой, защищающий ее от коррозии. Дополнительное легирование никелем высокохромистых сталей позволяет получать в результате термической обработки однофазную аустенитную структуру, обладающую высокой коррозионной стойкостью, т.к. весь хром в данном случае растворен в аустените.

Межкристаллитной коррозии подвержены многие стали, которые в коррозионно-агрессивных средах имеют высокую стойкость к общей коррозии. Из применяемых в нефтеперерабатывающей промышленности сталей межкристаллитной коррозии подвержены хромоникелевые, хромоникельмолибденовые, хромоникельмарганцевые коррозионнотстойкие стали и высоколегированные никелевые сплавы.

При нагреве аустенитной коррозионнотстойкой стали до температуры 450...850 °С и выдержке ее при этой температуре в течении определенного времени возникает термодинамическая вероятность перехода хрома из свободного в связанное состояние с образованием карбидов хрома $Cr_{23}C_6$ и их выделением по границам аустенитных зерен. Количество карбидов хрома $Cr_{23}C_6$ зависит от содержания углерода в стали. Нагрев стали имеет место при изготовлении (например, сваркой) и эксплуатации оборудования.

Скорость диффузионного перемещения углерода в стали при нагреве превышает скорость диффузионного перемещения хрома. В образовании карбидов хрома $Cr_{23}C_6$ на границах аустенитных зерен участвует практически весь углерод, диффундирующий к границам из всего объема зерен, а хром, входящий в состав карбида $Cr_{23}C_6$, диффундирует только из приграничных слоев зерен, т.к. из-за малой скорости диффузии он не успевает диффундировать из глубины зерен. На рисунке 1 приведена схема диффузионного перемещения хрома, происходящего при нагреве аустенитной коррозионнотстойкой стали.

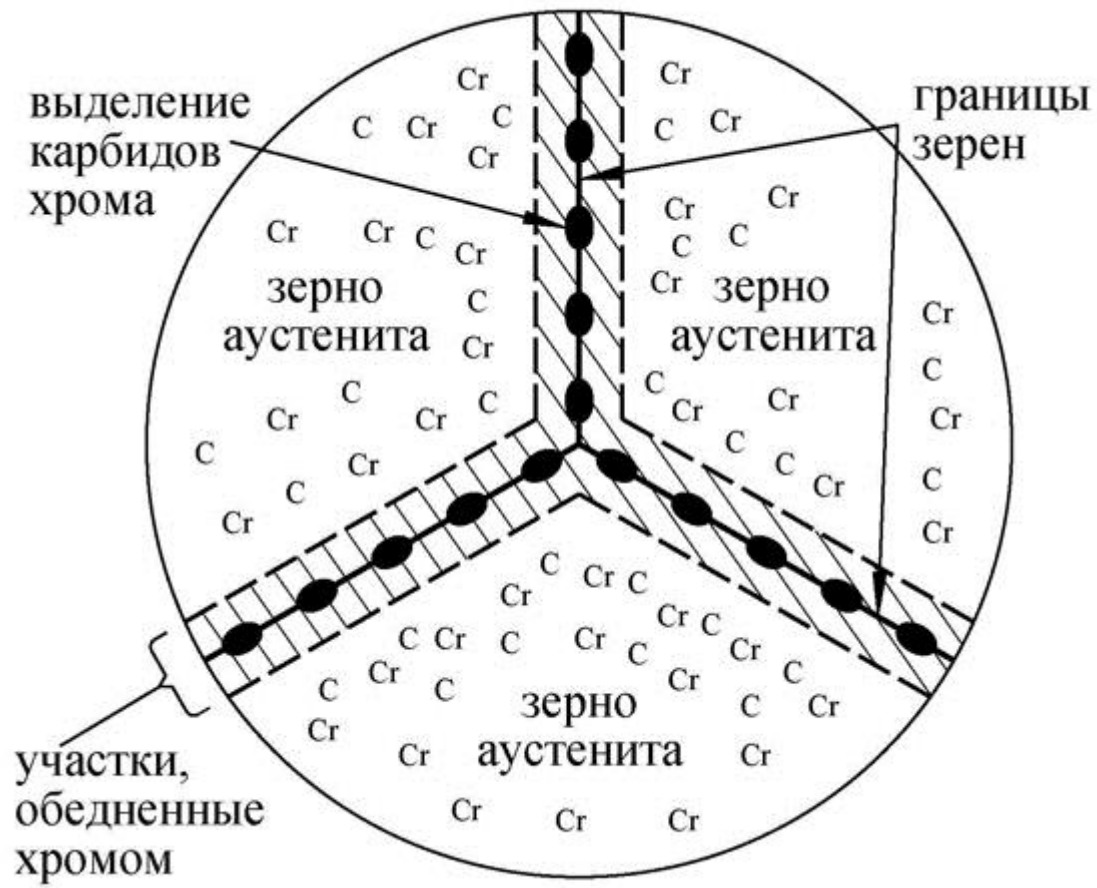
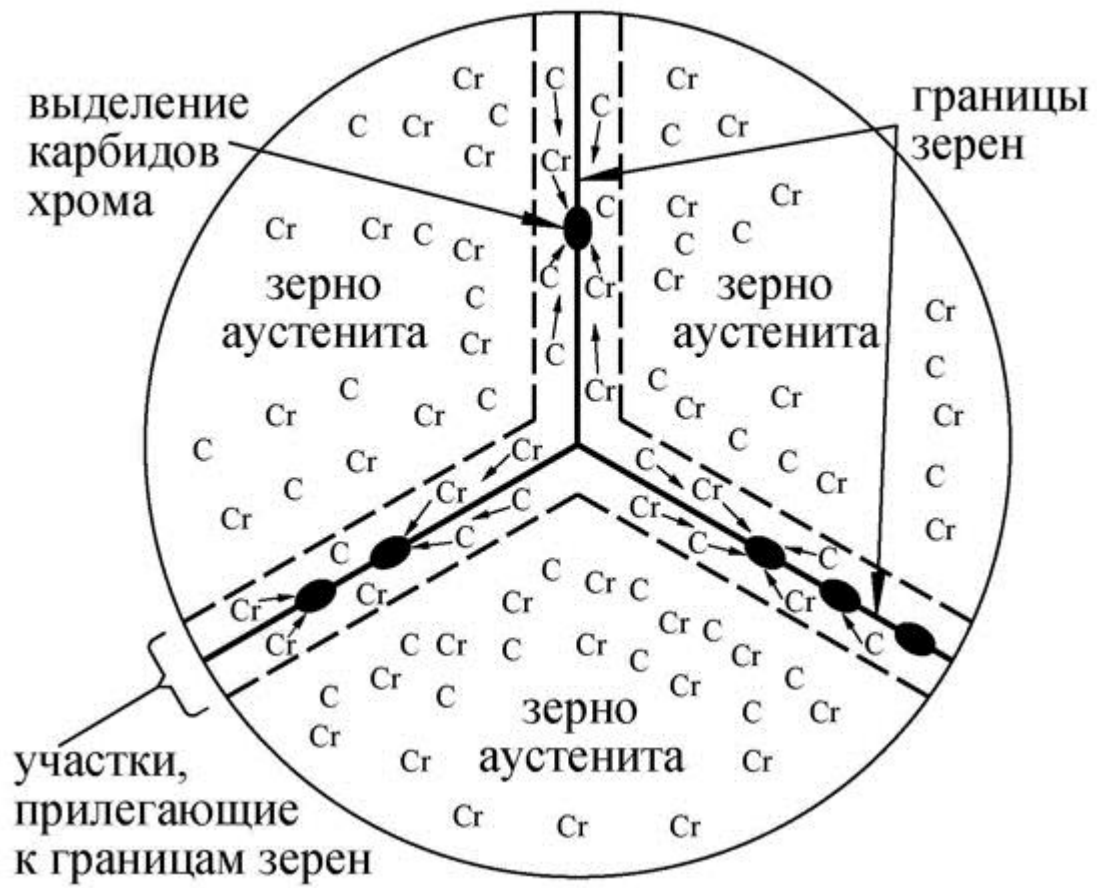


Рис.01 Диффузионное перемещение хрома с образованием карбидов хрома, происходящее при нагреве аустенитной коррозионностойкой стали.

В структуре стали возникает локальная химическая неоднородность. Карбиды хрома Cr_{23}C_6 , обогащенные хромом, выделяются по границам зерен, а участки, непосредственно прилегающие к границам зерен, оказываются обедненными хромом (см. Рис.01). При этом обедненные хромом границы зерен и участки, непосредственно прилегающие к ним, переходят в активное состояние по отношению к зернам, находящимся в пассивном состоянии.

В результате диффузии и карбидообразования содержание хрома на границах аустенитных зерен оказывается менее 12%, т.е. ниже того предела, который обеспечивает коррозионную стойкость стали (Рис.02). Под воздействием коррозионно-агрессивной среды происходит избирательное коррозионное разрушение участков, обедненных хромом. Именно поэтому межкристаллитное разрушение распространяется только по участкам, непосредственно прилегающим к границам зерен, обедненным хромом и находящимся в активном состоянии.

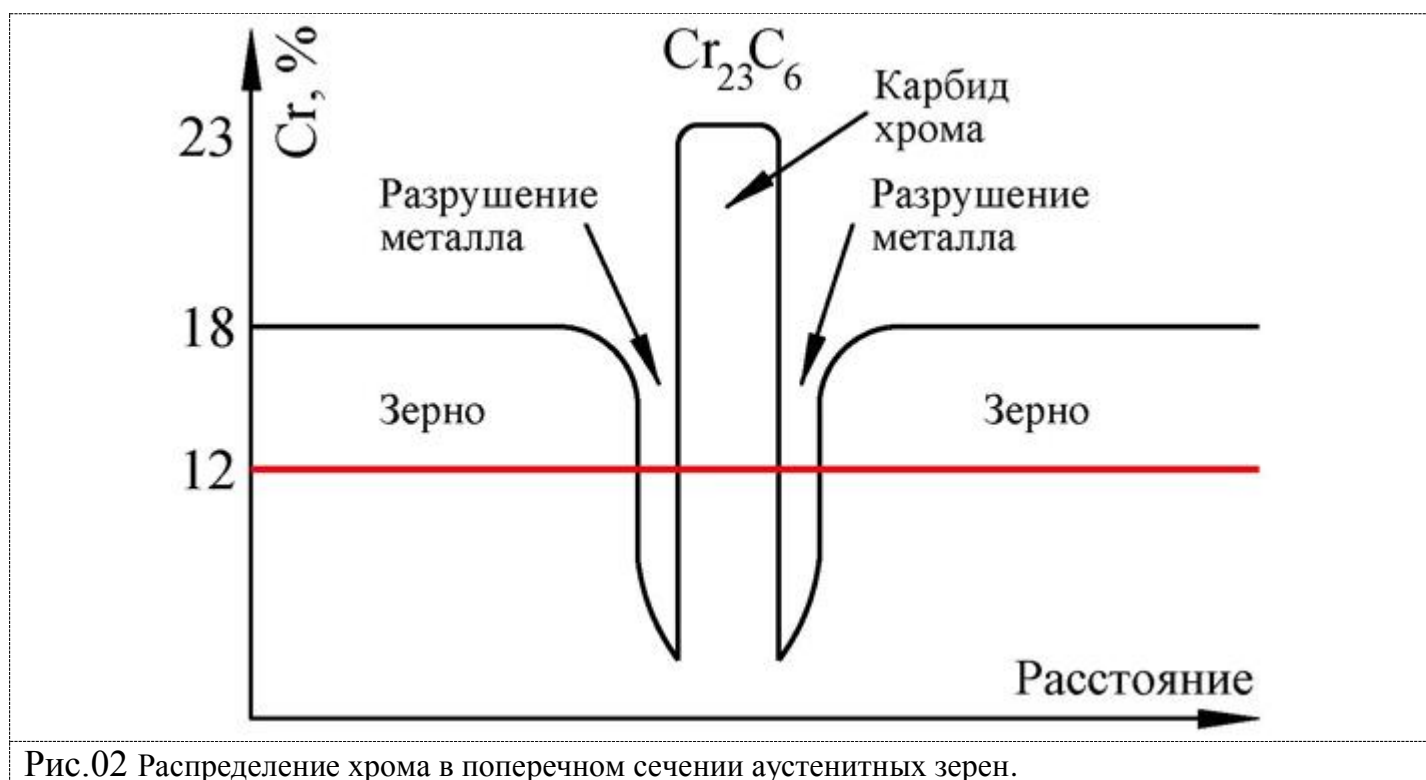


Схема разрушения металла при межкристаллитной коррозии приведена на Рис.03.

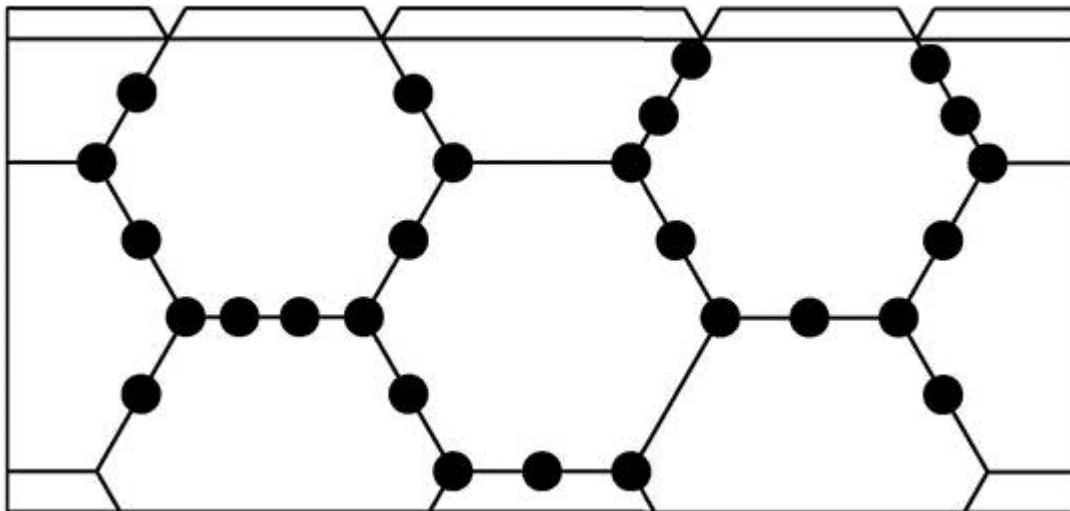


Рис.03 а) Схема разрушения металла при межкристаллитной коррозии. Выделение карбидов хрома по границам зерен.

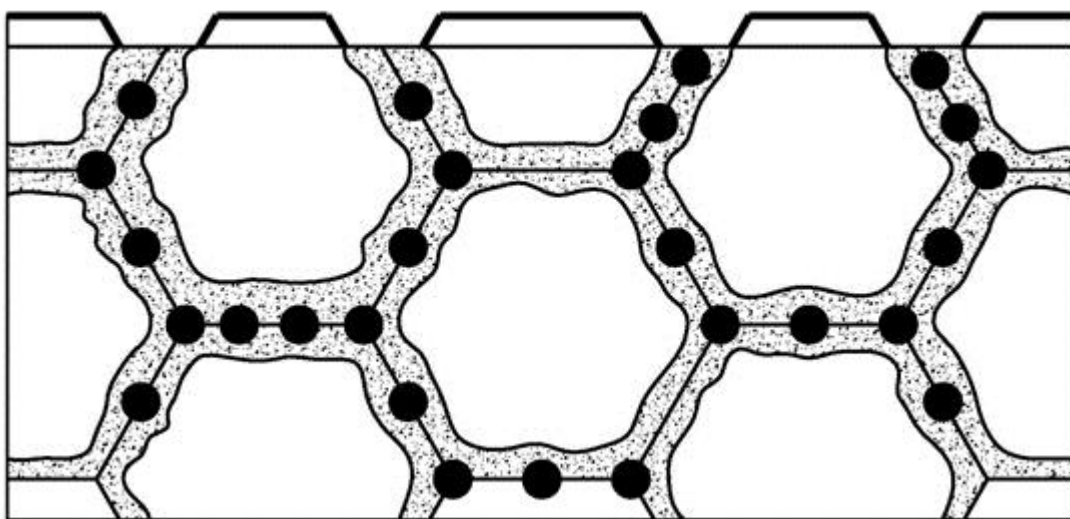
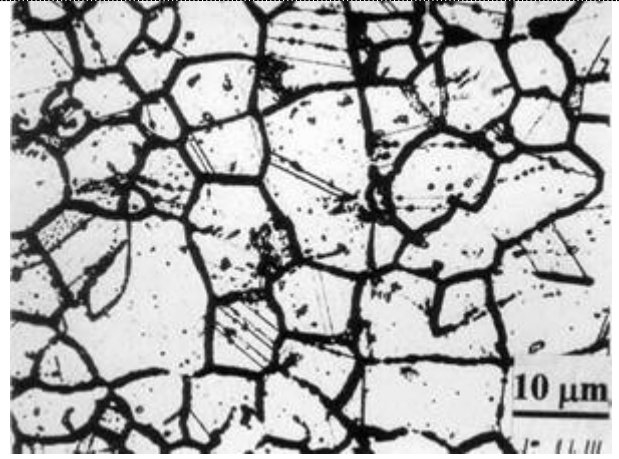
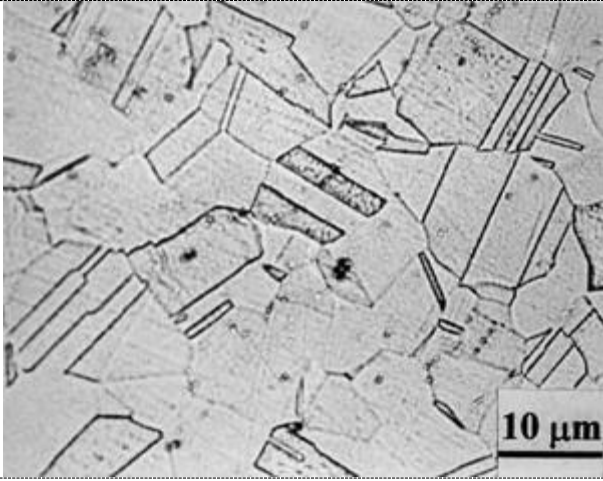


Рис.03 б) Схема разрушения металла при межкристаллитной коррозии. Межкристаллитная коррозия по участкам, обедненным хромом.

Состояние стали с выделившимися по границам зерен карбидами хрома называется сенсibilизированным, т.е. сталь является чувствительной (восприимчивой) к межкристаллитной коррозии.

На Рис.04 приведены микроструктуры аустенитной коррозионностойкой стали AISI 304. На Рис.04 а) приведена структура стали в исходном состоянии, на Рис.04 б) — структура стали в сенсibilизированном состоянии, т.е. восприимчивом к межкристаллитной коррозии.



а) Исходная структура.

б) Сенсibilизация структуры.

Рис.04. Микроструктура стали AISI 304.

Наибольшая склонность к межкристаллитной коррозии наблюдается в тех случаях, когда карбиды хрома на границах зерен образуют непрерывные цепочки (густую сетку). Однако само по себе наличие у стали склонности к межкристаллитной коррозии не обязательно приводит к коррозионному разрушению.

На рисунке 5 приведены фотографии внешнего вида и микроструктура материала трубы $\text{Ø}89 \times 4$ мм (сталь 08X18H10T), подверженной межкристаллитной коррозии. Труба входила в конструкцию устройства для очистки наружной поверхности печных труб водяным паром, расположенного в месте выхода дымовых газов из печи.

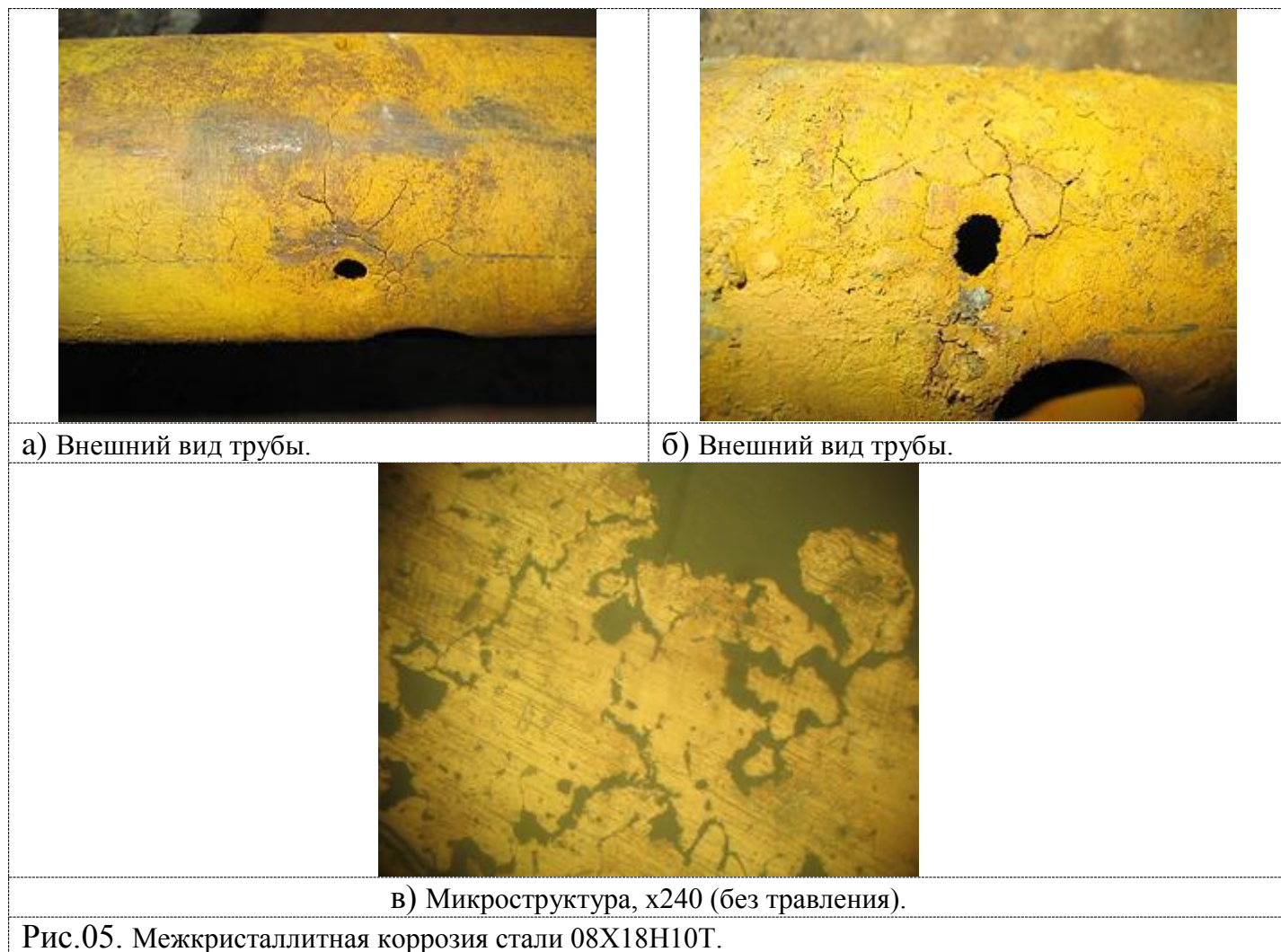


Рис.05. Межкристаллитная коррозия стали 08X18H10T.

Оксид серы SO_3 и сернистые соединения железа, содержащиеся в дымовых газах, осаждались на наружной поверхности трубы. Под воздействием конденсата водяного пара происходило растворение оксида серы с образованием сернистой кислоты, которая воздействовала на металл трубы. Эксплуатация при высокой температуре и воздействии сернистой кислоты привела к межкристаллитной коррозии стали 08X18H10T.

Термическая обработка коррозионностойких аустенитных сталей заключается в закалке в воде с 1050...1200 °С. Нагрев до этой температуры вызывает растворение карбидов хрома ($Cr_{23}C_6$), а быстрое охлаждение фиксирует состояние пересыщенного твердого раствора углерода в аустените без карбидов хрома. Медленное охлаждение при закалке недопустимо, т.к. при этом, как и при отпуске, происходит выделение карбидов хрома, приводящее к появлению склонности стали к межкристаллитной коррозии.

Повторный нагрев стали до температуры 450...850 °С и выдержка при этой температуре в течении некоторого времени вызывает выделение карбидов лишь у пересыщенного аустенита, т.е. у закаленных аустенитных сталей (при содержании в них углерода более 0,005 %).

Все способы борьбы с появлением склонности в сталях к межкристаллитной коррозии направлены на предотвращение выделения хрома из аустенита с последующим образованием карбидов хрома.

Одним из распространенных способов предотвращения межкристаллитной коррозии является применение аустенитных сталей с низким содержанием углерода (не более 0,03%). Чувствительность к межкристаллитной коррозии у сталей типа X18H10 практически устраняется при снижении содержания углерода до 0,015...0,020%. Дополнительное легирование азотом (до 0,1%) сталей с низким содержанием углерода (до 0,03%) повышает их стойкость к межкристаллитной коррозии.

Склонность к межкристаллитной коррозии аустенитных коррозионностойких сталей устраняется также легированием их стабилизирующими элементами: титаном, ниобием, танталом, цирконием. Эти элементы являются сильными карбидообразователями и обладают большим химическим сродством к углероду, чем хром. Поэтому при введении в сталь титана, ниобия, тантала или циркония образуются малорастворимые в аустените карбиды типа MC (TiC, NbC, TaC и ZrC), а не карбиды хрома $Cr_{23}C_6$. Титан, ниобий, тантал или цирконий, соединяясь с углеродом, препятствуют тем самым образованию карбидов хрома (хром остается растворенным в аустените) и, как следствие, возникновению межкристаллитной коррозии. Однако количество карбидообразующих элементов должно быть достаточным, чтобы они могли связать весь свободный углерод в карбиды.

Аустенитные стали, легированные карбидообразующими элементами, рекомендуется подвергать стабилизирующему отжигу. Стабилизирующий отжиг заключается в выдержке стали в течение 2...3 ч при 850...900 °С и охлаждении на воздухе. При указанной температуре в сталях образуются карбиды элементов-стабилизаторов (титана, ниобия и др.), а не карбиды хрома, в результате чего содержание углерода в аустените уменьшается и вероятность образования склонности к межкристаллитной коррозии при последующем нагреве до температуры более 450 °С снижается, т.к. образование карбидов хрома не происходит. Стабилизирующему отжигу следует подвергать материал оборудования, эксплуатирующегося при температуре выше 400 °С.

В нефтеперерабатывающей промышленности оборудование технологических установок гидроочистки, каталитического крекинга, гидрокрекинга и других эксплуатируется при высокой температуре в средах, которые не вызывают межкристаллитную коррозию. Однако при охлаждении во время остановок и особенно после циклов регенерации катализатора на металл воздействуют слабоокислительные среды, содержащие сернистую и политионовые кислоты, которые и вызывают появление межкристаллитной коррозии.

При межкристаллитной коррозии разрушение металла распространяется на большую глубину и сопровождается снижением его прочности и пластичности. Срок службы оборудования из аустенитных сталей на технологических установках определяется временем образования в сталях склонности к межкристаллитной коррозии.