

УДК: 621.774:539.4.16

**ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ТРУБ ИЗ
ФЕРРИТНО-АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
МЕТОДА ЗЕРНОГРАНИЧНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ**

**В.И. Большаков д.т.н., проф.¹, Г.Д. Сухомлин., д.т.н., проф.¹,
Т.А. Дергач к.т.н., в.н.с.¹, С.А. Панченко², А.Е. Балева².**

*ГВУЗ «Приднепровская государственная академия строительства и
архитектуры»¹, ЧАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН»²*

Введение

Трубы из коррозионностойких ферритно-аустенитных сталей вследствие благоприятного сочетания их физико-механических и коррозионных свойств, а также экономичности находят все более широкое применение в химической, нефтехимической, нефтегазодобывающей, целлюлознобумажной и других отраслях промышленности, где основными агрессивными факторами являются хлорид- и сероводородсодержащие, азотнокислые и другие среды, а также повышенные температуры и давления.

В последние годы в зарубежной практике ферритно-аустенитные стали находят применение также в строительной индустрии при строительстве мостов через морские проливы, в приморских районах, характеризующихся агрессивной атмосферой, содержащей хлориды, а также в конструкциях крупных промышленных сооружений.

Ужесточение условий эксплуатации металлопродукции из ферритно-аустенитных сталей требует поиска новых научных и технологических решений для повышения их качественных характеристик в соответствии с возросшими требованиями потребителей.

Как показали ранее проведенные исследования [1, 2], одним из новых путей совершенствования структуры и, как следствие, повышения коррозионных и эксплуатационных свойств труб из аустенитных коррозионно-стойких сталей является зернограничное конструирование (ЗГК). Его сущность заключается в управлении температурно-деформационными процессами с целью создания микроструктуры поликристаллических материалов с максимальным количеством специальных границ (СГ) зерен $\Sigma 3$ и их производных $\Sigma 3^n$ [3, 4].

Благодаря особому строению, специальные границы обладают пониженной энергией и адсорбционной способностью, «прозрачностью» для движущихся дислокаций, инертностью к сегрегации вредных поверхностно активных примесных элементов, устойчивостью к выделению избыточных фаз, повышенной коррозионной стойкостью [1, 2].

Целью работы явилось получение высокого комплекса коррозионных и эксплуатационных свойств труб из ферритно-аустенитных сталей путем создания структуры с повышенным содержанием специальных низкоэнергетических границ зерен.

Материал и методики исследований

Для исследований использовали образцы изготовленных на ЧАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН» труб из стали 02X22H5AM3 состава (%)

мас.): 0,02 С; 22,3 Сг; 5,3 Ni; 3,1 Мо; 0,18 N после деформации ($\varepsilon \sim 70\%$) и термических обработок по режимам: **а)** закалка от 1050°C (соответствует действующей технологии); **б)** закалка от 1150°C – способствует более полной гомогенизации стали, росту зерен и увеличению количества специальных низкоэнергетических границ в аустенитной составляющей, однако, приводит в ряде случаев к увеличению сверх допустимого предела (более 60%) содержания ферритной составляющей в стали; **в)** двойная закалка: от (1150 + 1050)°C, – новый режим, который, в отличие от **б)**, способствует восстановлению необходимого количественного соотношения ферритной и аустенитной фаз в структуре стали (~ по 50% каждой), при отсутствии выделений интерметаллидных фаз и сохранении повышенного содержания СГ в аустените.

Исследовали влияние режимов термической обработки на следующие характеристики:

- микроструктуру стали после электролитического травления металлографических шлифов в 10%-ной щавелевой кислоте, уделяя особое внимание количественной оценке специальных низкоэнергетических границ зерен в аустените с использованием специально разработанной методики металлографической оценки [5], а также электронномикроскопических методов: просвечивающей электронной микроскопии и дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ); последний для исследования труб из коррозионностойких ферритно-аустенитных сталей был использован впервые;

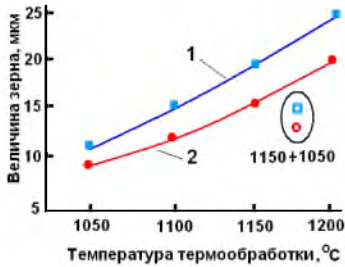
- стойкость к питтинговой коррозии (ПК) при испытании в 6%-ном растворе FeCl₃ по методу А, ASTM G-48;
- стойкость к межкристаллитной коррозии (МКК) при испытании в кипящей 65%-ной HNO₃ по методу ДУ, ГОСТ 6032;
- стойкость к коррозионному растрескиванию (КР) – в кипящем 45%-ом растворе MgCl₂ по ASTM G-36, при напряжении 315 МПа (70% от нормируемого предела текучести стали 02Х22Н5АМ3);
- стойкость к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением (СКРН) – по методу А, NACE TM0177 в растворе состава: 5%NaCl + 0,5%CH₃COOH + H₂S (насыщ.), база испытаний 720 часов;
- электрохимические характеристики и трещиностойкость образцов труб в хлоридной сероводородсодержащей среде NACE.

Результаты исследований и их обсуждение

Исследование микроструктуры показало, что увеличение температуры закалки от 1050 до 1150°C привело к значительному росту ферритных и аустенитных зерен (рис. 1), увеличению количества специальных низкоэнергетических границ Σ^{31} в аустените (табл. 1), а также к увеличению содержания ферритной фазы в структуре стали до 60-62%.

Двойная закалка по предложенному новому режиму (1150+1050°C) по сравнению с традиционной термической обработкой и высокотемпературной закалкой от 1150°C способствовала:

- более полной коагуляции аустенитной и ферритной фаз и умеренному росту ферритных и аустенитных зерен, рис. 1 и 2в;
- дальнейшему увеличению содержания специальных низкоэнергетических границ зерен в аустенитной составляющей структуры труб, – в среднем



до более 80 % (табл. 1, рис. 2г). При этом содержание ферритной и аустенитной фаз составило примерно по 50% каждой.

Рис. 1. Влияние режима закалки на величину ферритных (кр.1) и аустенитных (кр. 2) зерен в трубах из стали 02Х22Н5АМЗ.

Установлена значительно более высокая стойкость к МКК, ПК и КР образцов труб, подвергнутых двойной закалке, по сравнению с образцами, закаленными от 1050 и 1150°C, таблицы 1 и 2.

Таблица 1

Влияние режима закалки на зернограничную структуру и стойкость к МКК труб из стали 02Х22Н5АМЗ.

Режим термообработки	Скорость МКК, мм/год	S _{спец. границ} , %
закалка от 1050°C	0,5-0,8 (ср. 0,72)	52-64 (ср. 58)
закалка от 1150	0,6-0,9 (ср. 0,83)	69-78 (ср. 73)
закалка от 1150 + 1050°C	0,30-0,45 (ср. 0,35)	79-85(ср. 82)
Требования НД	не более 0,5	—

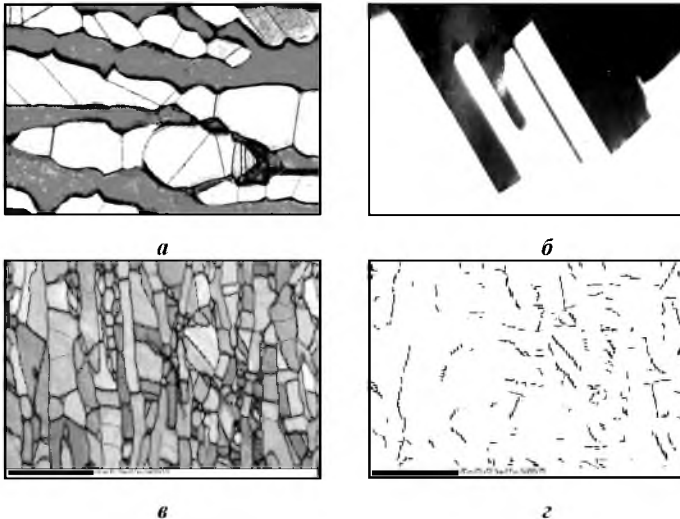


Рис. 2. Структура труб из стали 02Х22Н5АМЗ после двойной закалки (1150+1050°C): а – световая металлография, × 500, б – просвечивающая электронная микроскопия, аустенитная фаза, × 20 000; в, г – анализ методом ДОРЭ зернограничной структуры и специальных границ, × 300.

Скорость МКК при испытании в кипящей 65%-ной азотной кислоте после двойной закалки по разработанному режиму снизилась более, чем в 2 раза (табл. 1), скорость ПК при температуре испытаний 40 и 45°C – более, чем на два порядка величины (> 300 раз), кроме того, повысился температурный порог питтингостойкости с 30 до 45°C, а также стабильность получаемых результатов (табл. 2).

Время до растрескивания при испытании образцов на стойкость к КР в кипящем при температуре 155°C 45%-ном растворе хлорида магния увеличилось более, чем в 2 раза (табл. 2).

Более низкая стойкость к МКК, ПК и КР образцов после закалки от 1150°C, несмотря на повышенное содержание специальных границ в структуре стали, по-видимому, обусловлена увеличением до более 60% содержания феррита и нарушением вследствие этого оптимального баланса ферритной и аустенитной фаз, а также существенным увеличением размеров ферритных и аустенитных зерен (в среднем примерно с 9 до 20 мкм), рис. 1.

Таблица 2

Результаты испытаний образцов труб на стойкость к ПК и КР

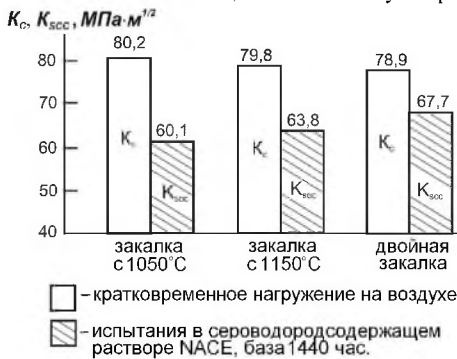
Температура закалки, °C	Удельная потеря массы образцов $\cdot 10^{-3}$, г/см ² , при температуре, °C			Время до растрескивания при испытании на стойкость к КР, час
	30	40	45	
1050	0,06-0,1 (0,07)	0,6-9,5 (7,3)	0,8-13,2 (9,8)	64-95 (78)
1150	0,05-0,1 (0,06)	0,3-4,2 (3,1)	0,4-6,5 (4,3)	58-82 (69)
1150+1050	0-0,012 (0,007)	0-0,03 (0,02)	0-0,04 (0,03)	204-212 (208)
Требования НД	не более $0,1 \times 10^{-3}$ г/см ²			–

Примечание: В скобках приведены среднеарифметические данные по 5-7 образцам.

Испытаниями в хлоридной сероводородсодержащей среде по методу NACE TM 0177 установлено, что двойная закалка значительно повышает стойкость труб из стали 02X22H5AM3 к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением. При осевых растягивающих напряжениях (σ_p), равных нормируемому пределу текучести исследуемой стали ($\sigma_p = \sigma_{02} = 450$ МПа), подвергнутые ей образцы не разрушились в течение базового времени испытаний 720 часов, в то время, как образцы, обработанные по действующей технологии, не выдержали указанных испытаний и разрушились менее, чем за 600 часов. При более высоких напряжениях ($\sigma_p = 1,1\sigma_{02} = 495$ МПа) образцы обоих режимов термообработки разрушились преждевременно (за 420 и 120 часов, соответственно), однако, время до разрушения образцов, подвергнутых двойной закалке, было в 3,5 раза выше.

Двойная закалка способствовала также увеличению (на 7,6 МПа/м² или ~ 11%) порогового коэффициента интенсивности напряжений K_{sec} при испытании балочных (призматических) образцов (7×14×220 мм) с предварительно

нанесенными на них усталостными трещинами (глуб. 3 мм), нагруженных консольным изгибом, на статическую трещиностойкость в растворе NACE, рисунок 3.



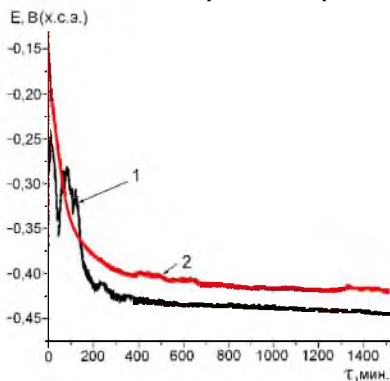
За пороговое значение K_{sc} принимали значение K_0 , при котором из вершины усталостной трещины не зарождалась коррозионная трещина за базовое время испытаний 1440 часов, что выявляли металлографически.

Рис. 3. Значения K_c и K_{sc} в зависимости от режима термообработки.

Наблюдаемое незначительное (на 1,3 МПа/м², ~ 1,6%) уменьшение критического коэффициента интенсивности напряжений при кратковременном испытании на воздухе (K_c) образцов, подвергнутых двойной закалке, рис. 3, может быть обусловлено некоторым увеличением размеров ферритных и аустенитных зерен по сравнению с одинарной закалкой, что согласуется с общепринятыми представлениями о влиянии величины зерна на механические свойства сталей.

При построении анодных потенциодинамических поляризационных кривых (АПК) прямого и обратного хода, плотность тока пассивации ($i_{нас}$) подвергнутых двойной закалке образцов была значительно, в ~ 4,5 раза, ниже, чем образцов, закаленных от 1050°С ($i_{нас} = 6 \times 10^{-5}$ и $2,7 \times 10^{-4}$ А/см², соответственно), а на их АПК обратного хода отсутствовал гистерезис.

При исследовании кинетики изменения во времени в течение 1500 минут (2,5 часов) в растворе NACE электродных потенциалов образцов труб из стали 02Х22Н5АМ3 после различных режимов закалки, их значения у образцов,



подвергнутых двойной закалке, были более положительными по сравнению с потенциалами образцов, подвергнутых одинарной закалке, как в начальный период (они составили -0,1 В и -0,3 В, соответственно), так и в течение всего времени испытаний, рис. 4.

Рис. 4. Изменение во времени в растворе NACE потенциалов образцов, подвергнутых одинарной (кр.1) и двойной (кр. 2) закалкам.

Результаты вышеизложенных коррозионных и коррозионно-

механических испытаний согласуются между собой и в комплексе свидетельствуют о высокой стойкости против питтинговой коррозии и коррозионного растрескивания в хлоридной сероводородсодержащей среде образцов труб из стали 02Х22Н5АМЗ, подвергнутых двойной закалке.

Таким образом, комплексными коррозионными исследованиями показана значительно более высокая стойкость к различным видам коррозии: МКК, ПК, хлоридному и сульфидному коррозионным растрескиваниям под напряжением и др. образцов труб, подвергнутых деформации на ~ 70% и последующей двойной закалке (1150+1050°C), по сравнению с образцами, обработанными по действующей технологии.

Существуют различные объяснения влияния режима термической обработки на коррозионную стойкость ферритно-аустенитных сталей. В частности, ее повышение объясняют сближением между собой химических составов ферритной и аустенитной фаз или их эквивалентов питтингостойкости [6].

Выполненный на растровом электронном микроскопе РЭМ 106 микро-рентгеноспектральный анализ показал некоторое изменение содержания основных легирующих элементов: хрома, никеля, молибдена в ферритной и аустенитной фазах в зависимости от режима термической обработки образцов труб, однако после закалки от 1050°C и двойной закалки (1150 + 1050°C) содержание одноименных химических элементов в фазах было примерно одинаковым.

На рисунке 5 в качестве примера приведены данные изменения содержания хрома, оказывающего определяющее влияние на повышение коррозионной стойкости стали, в ферритной и аустенитной фазах образцов трубы из стали 02Х22Н5АМЗ, в зависимости от режимов термической обработки.



Рис. 5. Изменение содержания хрома в феррите (кр. 1) и аустените (кр. 2) в зависимости от режима термообработки образцов.

Эти результаты косвенно подтверждают определяющую роль специальных низкоэнергетических границ зерен Σ^3 в аустенитной составляющей структуры в повышении коррозионной стойкости труб из ферритно-аустенитных сталей и согласуются с результатами ранее проведенных исследований, касающихся труб из аустенитных сталей [1, 2].

Отличительной особенностью коррозионностойких ферритно-аустенитных сталей по сравнению с аустенитными является то, что при применении к ним принципа зернограничного конструирования необходимо стремиться к получению структуры не только с максимальным возможным содержанием специальных низкоэнергетических границ зерен, но и к обеспечению при этом требуемого баланса ферритной и аустенитной фаз.

На основе анализа полученных результатов разработана на трубном заводе ЧАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН» и запатентована в Украине

инновационная технология изготовления труб из ферритно-аустенитных коррозионноустойчивых сталей, основанная на принципах зернограницного конструирования [7, 8]. Она включает деформацию ($\varepsilon \approx 70\%$) и последующую двойную закалку готовых труб, обеспечивающие создание структуры с максимально возможным содержанием специальных низкоэнергетических границ зерен в аустенитной составляющей стали, без выделений интерметаллидных фаз и с оптимальным содержанием ферритной и аустенитной фаз (примерно по 50% каждой).

Выводы

1. Комплексными структурными и коррозионными исследованиями показана определяющая роль специальных низкоэнергетических границ зерен Σ^n в аустенитной составляющей структуры в повышении коррозионной стойкости труб из ферритно-аустенитной стали 02X22H5AM3.
2. Разработана и запатентована в Украине инновационная технология изготовления труб из коррозионноустойчивых ферритно-аустенитных сталей, основанная на принципах зернограницного конструирования, повышающая их коррозионную стойкость и эксплуатационную надежность.
3. Выполненные разработки способствуют повышению конкурентоспособности и расширению областей применения труб из ферритно-аустенитных сталей, изготавливаемых «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН УКРЕЙН».

Библиография

1. Т.А. Дергач. Автореферат диссертации канд. техн. наук. Днепропетровск, 2004, 19 с.
2. Г.Д. Сухомлин. Автореферат диссертации докт. техн. наук. Днепропетровск, 2007, 35 с.
3. Kronberg M.L., Wilson F.H. Secondary recrystallization in copper. // Trans. AIME, – 1949, – Vol. 18. – P. 501-514.
4. Watanabe T., An approach to grain-boundary design for strong and ductile polycrystals.// Res Mechanics –1984. Vol. 11.– P 47-84.
5. Большаков В.И., Сухомлин Г.Д. Металлографическое определение кристаллографической структуры и матриц поворота решеток специальных границ в ГЦК поликристаллах // Сборник науч. трудов. Строительство, материаловедение, машиностроение. Сер.: «Стародубовские чтения - 2004». Днепропетровск. – 2004. – С. 174-180.
6. Heejoon Hwang and Yongsoo Park. Effects of Heat Treatment on the Phase Ratio and Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steel // Materials Transactions, – 2009. Vol. 50, No. 6. – P. 1548- 1552
7. Т.О. Дергач, Л.С. Северина, Г.Д. Сухомлин, Г.М. Круцан, С.А. Панченко, А.Е. Балева та ін. Патент на корисну модель № 68801, Україна, Бюл. № 7, опубл. 10.04.2012.
8. Большаков В.И., Дергач Т.А., Панченко С.А., Балева А.Е. Управление процессами структурообразования при изготовлении горячепрессованных труб из ферритно-аустенитной стали // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2013. – № 5. – С. 59-63.