

УДК 621.765.3:06:[620.193.56:669.15-194.56

## ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО АКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ТЕМПЕРАТУРНО-ДЕФОРМАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ НА СТРУКТУРУ И СТОЙКОСТЬ К МЕЖКРИСТАЛЛИТНОЙ КОРРОЗИИ ТРУБ ИЗ АУСТЕНИТНЫХ Cr-Ni I Cr-Ni-Mo СТАЛЕЙ

ДЕРГАЧ Т. А.<sup>1</sup>, к.т.н.,  
ПАНЧЕНКО С. А.<sup>2</sup>, к.т.н.

<sup>1</sup> Кафедра материаловедения и обработки материалов, ГВУЗ «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского, 24-а, 49600, Днепропетровск, Украина, тел. + 38 (050) 8673097, E-mail: ta\_dergach@i.ua  
ORCID ORG 0000-0003-0235-5342

<sup>2</sup> ПК «Завод энергетического машиностроения» ООО «ТММ - Энергострой менеджмент», ул. Гетьмана Якова Остриянина, 2, Харьковская обл., Чугуевский р-н., пгт. Малиновка, Украина, тел. + 38 (057) 7151590, Email: [sa\\_panchenko@tdem.com.ua](mailto:sa_panchenko@tdem.com.ua)

**Аннотация.** *Цель работы* – установление предельно допустимых содержаний поверхностно активных элементов углерода, бора, азота и разработка научно обоснованных технологических мероприятий, обеспечивающих высокую стойкость к межкристаллитной коррозии (МКК) холоднокатаных труб из аустенитных хромоникелевых и хромоникельмолибденовых сталей *Методики.* Используются методы оптической металлографии, химического анализа, испытания на стойкость к МКК по методам АМУ и ДУ, ГОСТ 6032, и механических свойств на растяжение. *Результаты.* Установлено отрицательное влияние углерода (более 0,025 %) и бора (в виде микропримесей в количестве 0,001...0,003%) на стойкость к МКК в сильно окислительных средах сталей 03X18H11 и 03X17H14M3. Разработана и реализована научная идеология, обеспечившая высокую стойкость к МКК холоднокатаных труб, изготовленных из трубной заготовки пониженной коррозионной стойкости. *Научная новизна.* Предложена научная идеология, основанная на принципе зернограничного конструирования и данных о свойствах поверхностно активных элементов, которая обеспечивает создание структуры с содержанием  $\geq 80\%$  специальных низкоэнергетических границ зерен и высокую стойкость к МКК труб из аустенитных Cr-Ni и Cr-Ni-Mo сталей. *Практическая значимость.* Разработки внедрены на ЧАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», г. Никополь, и способствуют повышению эффективности производства.

*Ключевые слова:* аустенитные высоколегированные стали, поверхностно активные элементы, холоднокатаные трубы, деформация, закалка, провоцирующий отпуск, зернограничное конструирование, микроструктура, коррозионная стойкость

## ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВО АКТИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ І ТЕМПЕРАТУРНО-ДЕФОРМАЦІЙНИХ ПАРАМЕТРІВ НА СТІЙКІСТЬ ПРОТИ МІЖКРИСТАЛІТНОЇ КОРОЗІЇ ТРУБ З АУСТЕНИТНИХ Cr-Ni I Cr-Ni-Mo СТАЛЕЙ

ДЕРГАЧ Т. О., к.т.н.,  
ПАНЧЕНКО С. А., к.т.н.

<sup>1</sup> Кафедра матеріалознавства та обробки матеріалів, ДВНЗ «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24-а, 49600, Дніпропетровськ, Україна, тел. + 38 (050) 8673097, E-mail: ta\_dergach@i.ua  
ORCID ORG 0000-0003-0235-5342

<sup>2</sup> ВК «Завод енергетичного машинобудування» ТОВ «ТММ - Енергобуд менеджмент», вул. Гетьмана Якова Остриянина, 2, Харківська обл., Чугуєвський р-н, пгт. Малинівка, Україна, тел. + 38 (057) 7151590, Email: [sa\\_panchenko@tdem.com.ua](mailto:sa_panchenko@tdem.com.ua)

**Анотація.** *Мета роботи* – встановлення гранично допустимих вмістів поверхнево активних елементів вуглецю, бору, азоту і розробка науково обґрунтованих технологічних заходів, що забезпечують високу стійкість до міжкристалітної корозії (МКК) холоднокатаних труб з аустенітних хромонікелевих і хромонікельмолибденових сталей *Методики.* Застосовано методи оптичної металогії, хімічного аналізу, випробування на стійкість до МКК за методами АМУ і ДУ, ГОСТ 6032, і механічних властивостей на розтягування. *Результати.* Встановлено негативний вплив вуглецю (більше 0,025 %) і бору (у виді мікродомішок у кількості 0,001...0,003%) на стійкість проти МКК у сильно окислювальних середовищах сталей 03X18H11 і 03X17H14M3. Розроблена і реалізована наукова ідеологія, яка забезпечує високу стійкість проти МКК холоднокатаних труб, виготовлених з трубної заготовки низької корозійної стійкості. *Наукова новизна.* Запропонована наукова ідеологія, яка ґрунтується на принципі зернограничного конструювання і даних про властивості поверхнево активних елементів, та забезпечує створення структури з вмістом  $\geq 80\%$  спеціальних низкоенергетичних границь зерен і високу стійкість проти МКК труб з аустенітних Cr-Ni і Cr-Ni-Mo сталей. *Практична значущість.*

Розробки впроваджено на ПрАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», м. Нікополь, і сприяють підвищенню ефективності виробництва.

*Ключові слова:* аустенітні високолеговані сталі, поверхнево активні елементи, холоднокатані труби, деформація, гартування, провокуючий відпуск, зернограничне конструювання, мікроструктура, корозійна стійкість

## EFFECT OF SURFACE-ACTIVE ELEMENTS AND TEMPERATURE AND DEFORMATION PARAMETERS ON STRUCTURE AND INTERGRANULAR CORROSION RESISTANCE OF TUBES MADE OF AUSTENITIC Cr-Ni AND Cr-Ni-Mo STEELS

DERGACH T. A.<sup>1</sup>, *Cand. Sc. (Tech.)*,  
PANCHENKO S. A.<sup>2</sup>, *Cand. Sc. (Tech.)*

<sup>1</sup> Department of Materials and Materials Processing, SIHE «Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture», St. Chernyshevsky, 24-a, 49600, Dnipropetrovsk, Ukraine, tel. + 38 (050) 8673097, E-mail: ta\_dergach@i.ua ORCID ORG 0000-0003-0235-5342

<sup>2</sup> ПК «Plant of power engineer» LLK «TMM - An Energyline-up management», St. Getman Yakov Ostrianin, 2, Kharkov region, Chuguyevskiy district, s.m. Malinovka, Ukraine, tel. + 38 (057) 7151590, Email: [sa\\_panchenko@tdem.com.ua](mailto:sa_panchenko@tdem.com.ua)

**Abstract. Purpose:** establishment of maximum permissible content of surface-active elements: carbon, boron, nitrogen and development of scientifically substantiated technological means ensuring high resistance to intergranular corrosion (IGC) of cold-rolled tubes of austenitic chrome-nickel and nickel-chrome-molybdenum steels. **Procedures.** Methods of optical metallography, chemical analysis tests for resistance to IGC by methods of AMU and DU, GOST 6032 and mechanical tension properties were used. **Methodology.** Methods of optical metallography, chemical analysis, tests of IGC resistance according to standard GOST 6032 and mechanical properties (tensile tests) were used. **Findings.** Negative effect of carbon (above 0,025%) and boron (as a microadditives in quantities of 0,001...0,003%) on resistance of 03X18H11 and 03X17H14M3 steels to IGC in strong oxidizing media has been established. Scientific ideology based on the principle of grain-boundary design and the data on boron properties ensuring high resistance to IGC of cold-rolled tubes made from tubular billets of reduced corrosion resistance has been developed and realized. **Originality.** Scientific ideology based on the principle of grain-boundary design ensuring formation of a structure containing  $\geq 80\%$  of special low-energy grain boundaries and high resistance to IGC of tubes made of austenitic Cr-Ni and Cr-Ni-Mo steels has been proposed. **Practical value.** The scientific solutions were introduced at CENTRAVIS PRODUCTION UKRAINE JSC, Nikopol, they contribute to enhancement of the production efficiency.

*Key words:* austenitic high-alloy steels, surface-active elements, cold-rolled tubes, deformation, quenching, initiating temper, grain-boundary design, microstructure, corrosion resistance

### Введение

Трубы из особо низкоуглеродистых аустенитных хромоникелевых и хромоникельмолибденовых сталей 02X18H11 (304L) и 03X17H14M3 (316L) широко используются в мировой практике в различных отраслях промышленности [1-7]. Для обеспечения надежной работы в слабоокислительных средах (в воде и паре высоких параметров теплообменных установок, в растворах солей и разбавленных кислот при повышенной температуре и давлении и др.) такие трубы должны выдерживать испытания на стойкость к межкристаллитной коррозии (МКК) при кипячении в 35%-ном растворе серной кислоты с добавлением медного купороса и медной стружки по методу АМУ, ГОСТ 6032, а для работы в более агрессивных сильно окислительных средах (при производстве азотной кислоты, минеральных удобрений, в частности, карбамида, и др.) – они должны выдерживать испытания на стойкость к МКК в кипящей 65%-ной азотной

кислоте по методу ДУ, ГОСТ 6032. При этом скорость коррозии образцов не должна превышать 0,5 мм/год.

К настоящему времени накоплен значительный опыт в области технологий изготовления труб из высоколегированных сталей с требуемым уровнем свойств для различных отраслей промышленности. Вместе с тем, сохраняются технологические, экономические и экологические проблемы, связанные с коррозией труб при эксплуатации в различных отраслях промышленности в связи с многообразием действующих на них внутренних и внешних факторов, а также видов коррозионных поражений. В частности, недостаточно изучено индивидуальное и совместное влияние на зернограничную структуру и коррозионную стойкость границ зерен поверхностно активных химических элементов углерода, бора, азота; не в полной мере реализованы современные научные достижения в области материаловедения, касающиеся влияния принципа зернограничного конструирования

(закключающегося в создании путем температурно-деформационных обработок структуры стали с максимально возможным содержанием специальных низкоэнергетических границ зерен  $\Sigma 3^n$ ) на стойкость труб против различных видов коррозии, и другие. В связи со значительными экономическими убытками, вызываемыми коррозией металлов в различных отраслях промышленности, актуальным является дальнейший поиск путей повышения коррозионной стойкости и эксплуатационной надежности труб с целью повышения эффективности их производства и эксплуатации.

Основными внутренними факторами, влияющими на коррозионную стойкость труб, является их химический состав по содержанию легирующих элементов, технологических добавок и примесей, а также структура стали, которая зависит от температурно-деформационных обработок при их изготовлении.

**Цель работы** – установление предельно допустимых содержаний поверхностно активных элементов углерода, бора, азота и разработка научно обоснованных технологических мероприятий, обеспечивающих высокую стойкость к межкристаллитной коррозии холоднокатаных труб из аустенитных хромоникелевых и хромоникель-молибденовых сталей.

#### Материалы и методы исследования

Материалами исследования служили трубные заготовки и трубы из сталей 02X18H11 (304L) и 03X17H14M3 (316L) с различным содержанием поверхностно активных элементов: 0,010...0,030% С, 0,04...0,3 % N и 0,001...0,003 % В.

Исследовали: химический состав, микроструктуру, тонкую структуру сталей, стойкость к межкристаллитной коррозии труб при испытании по методам АМУ и ДУ, ГОСТ 6032, и электрохимическим методом – после закалок образцов от температур 1050...1200°C, двойных закалок от 1150...1200 +1000...1150°C, а также после провоцирующих отпусков в широком температурно-временном интервале: 500...750°C; 1...100 час. Определяли механические свойства труб испытанием на растяжение.

#### Результаты исследований и их обсуждение

Вследствие межкристаллитной внутренней адсорбции, с повышением температуры нагрева концентрация углерода, бора и азота на границах зерен аустенитных хромоникелевых и хромоникель-молибденовых сталей увеличивается и значительно превосходит их среднее содержание. Уменьшение с понижением температуры растворимости указанных элементов в аустените (углерода до менее 0,006% [1] бора 0,0004...0,0009 % [9, 10], азота 0,04 % [21]), которое имеет место при замедленном охлаждении или выдержке в диапазоне температур 450...750°C, способствует выделению карбидов, карбоборидов и

нитридов хрома и молибдена на границах зерен. Это приводит к обеднению хромом и молибденом приграничных участков твердого раствора и способствует появлению склонности к межкристаллитной коррозии. При этом в слабоокислительных средах МКК, как правило, вызвана усиленным растворением обедненных хромом и молибденом приграничных зон, а в сильноокислительных средах – может быть вызвана как растворением самих избыточных фаз, так и обедненных зон [1, 5].

Кроме того, бор, вследствие высокой поверхностной активности и ультранизкой растворимости в аустените, может образовывать на границах зерен высокохромистые бориды  $(Fe, Cr)_2B$  даже при ускоренном охлаждении (закалке) стали [9-10], что также сопровождается образованием обедненных хромом приграничных участков твердого раствора [1, 5].

Анализ литературы и результатов ранее проведенных исследований показывает [1, 5-14, 21], что азот, вследствие более высокой по сравнению с углеродом растворимости в аустените, не образует заметных выделений на границах зерен закаленных и отпущенных сталей при его содержании до 0,20 %.

Систематическими исследованиями структуры и стойкости к МКК трубных заготовок и труб из аустенитных хромоникелевых и хромоникель-молибденовых сталей с различным содержанием углерода, установлено следующее (рис. 1).

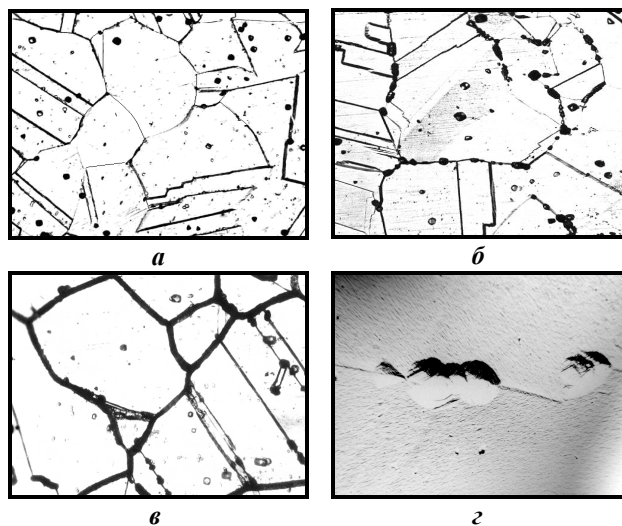


Рис. 1. Влияние содержания углерода (%): а – 0,015, б – 0,022, в – 0,030 на микроструктуру стали 03X18H11 после отпуска при 650°C, 1 час,  $\times 300$ ; г – единичные карбиды хрома на некогерентной границе двойника,  $\times 20\,000$  / Fig. 1. Effect of carbon content (%): а – 0.015, б – 0.022, в – 0.030 on 03X18H11 steel microstructure after temper at 650°C for 1 hr,  $\times 300$ ; г – singular chrome carbides at an incoherent twin boundary,  $\times 20\,000$

В структуре закаленных сталей с содержанием 0,01...0,03 % С, а также после провоцирующих

отпусков в течение 1 часа сталей с 0,010...0,015 % С при температурах 600...650°C, наиболее опасных с точки зрения выделения карбидов и возникновения склонности к МКК, избыточные фазы на границах зерен отсутствовали (рис. 1а). При содержании  $\geq 0,020$  % С на большеугловых границах зерен общего типа после отпуска наблюдали выделения карбидов хрома (рис. 1б) количество которых с увеличением содержания углерода увеличивается и при  $\geq 0,03$  % С они могут образовывать сплошные цепочки, полностью окаймляющие зерна (рис. 1в). На специальных низкоэнергетических двойниковых границах  $\Sigma 3$  сталей, содержащих 0,010...0,025 % С, даже после провоцирующих нагревов карбиды отсутствовали (рис. 1б), а при  $\geq 0,03$  % С они наблюдались при электронномикроскопических исследованиях на отдельных некогерентных границах двойников (рис. 1з), которые характеризуются более высокой удельной поверхностной энергией, чем когерентные границы  $\Sigma 3$ . По данными Мурра, для хромоникелевой стали 18-10 удельные поверхностные энергии границ зерен общего типа составляют 809 эрг/см<sup>2</sup>, а когерентных и некогерентных двойниковых границ – 19 и 207 эрг/см<sup>2</sup>, соответственно [16, 17].

В структуре закаленных от 1050...1200°C сталей 03X18H11 и 03X17H14M3 (0,015 % С), содержащих микропримеси бора (0,001...0,003 %), даже без провоцирующего нагрева наблюдали выделение избыточной фазы, по-видимому, (Fe,Cr)<sub>2</sub>B, на большеугловых границах зерен общего типа (рис. 2а), обусловленное более высокой поверхностной активностью бора по сравнению с углеродом и его ультранизкой растворимостью в сталях. На специальных двойниковых низкоэнергетических границах зерен  $\Sigma 3$  (как на когерентных, так и некогерентных их участках) закаленных сталей выделения боридов отсутствуют, рис. 1а.

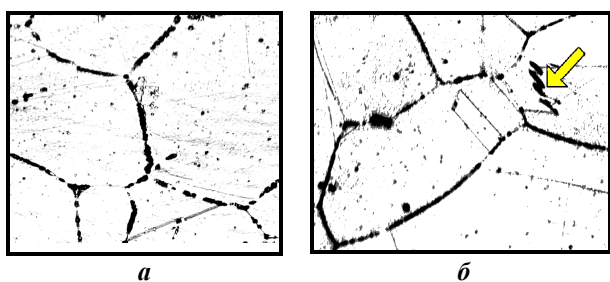


Рис. 2. Микроструктура трубной заготовки стали 03X18H11 (0,015% С, 0,003%B) после закалки (а) и закалки с отпуском (б), карбобориды на некогерентных границах  $\Sigma 3$  обозначены стрелкой / Fig. 2. Microstructure of tube billets of 03X18H11 (0,015% С, 0,003%B) steel after quenching (а) and quenching with temper (б), carboborides at incoherent boundaries  $\Sigma 3$  are indicated with an arrow

Последующий провоцирующий отпуск при 650°C, 1 час, способствовал увеличению количества избыточных фаз на границах зерен общего типа, а

также появлению их на отдельных некогерентных границах двойников  $\Sigma 3$  вследствие дополнительного выделения карбоборидов хрома (показано стрелкой на рис. 2б).

Выделений нитридов на границах зерен легированных азотом особонизкоуглеродистых сталей, как после их закалки, так и после отпуска, не наблюдали, по-видимому, вследствие более высокой его растворимости в стали при температурах отпуска по сравнению с углеродом (по некоторым данным до 7 раз) и выделением в первую очередь карбидов.

Коррозионными исследованиями установлено, что для обеспечения высокой стойкости к МКК при испытании в сильноокислительной среде – кипящей 65%-ой HNO<sub>3</sub> по методу ДУ, ГОСТ 6032, содержание углерода в стали типа 03X18H11 не должно превышать 0,025 % (рис. 3 и 4), а в стали 03X17H14M3 – 0,015 %, вследствие снижения его растворимости и, соответственно, увеличения эффективного содержания с увеличением содержания никеля [1].

Кроме того, установлено существенное влияние на результаты коррозионных испытаний подготовки и состояния поверхности образцов (сравните области 1 и 2 на рис. 3), что учтено при разработке методик и ДСТУ EN ISO 3651:2005 на методы испытаний сталей и сплавов на стойкость к МКК.

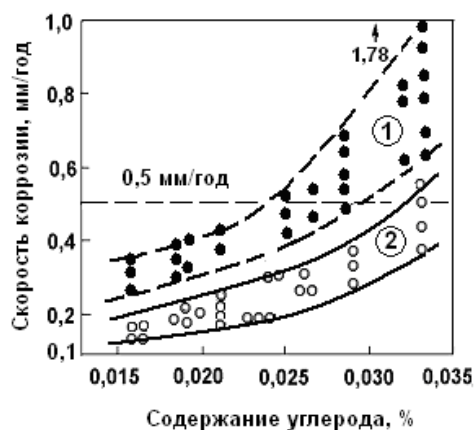


Рис. 3. Влияние углерода на скорость коррозии труб из стали 03X18H11 при испытании по методу ДУ: ● – исходная поверхность трубы; ○ – строганная и шлифованная поверхность / Fig. 3. Effect of carbon on the rate of corrosion of tubes of 03X18H11 steel during test by method DU: ● – initial tube surface; ○ – planed and ground surface

При испытании в менее агрессивной слабоокислительной среде – кипящей разбавленной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> по методу АМУ, ГОСТ 6032, стойкость к МКК труб из сталей 03X18H11 и 03X17H14M3 обеспечивается при более высоком содержании углерода – 0,030 % (область 1 на рис. 4). Для обеспечения стойкости к МКК труб из стали 03X18H11 при испытании по методам ДУ и АМУ после длительного (до 100 часов) провоцирующего нагрева, содержание углерода в них не должно превышать 0,015 % (обл. 3 на рис. 4).

Установлено, что до 0,2 % азота не оказывает

отрицательного влияния на стойкость к МКК трубной заготовки и труб в слабо- и сильноокислительной бреде при содержании в стали до 0,025 % C (рис. 5).

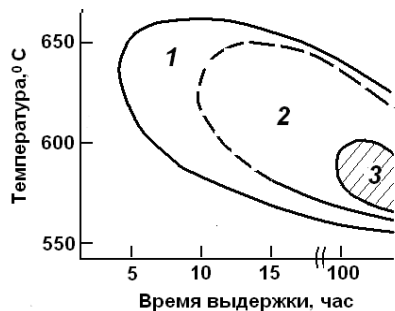


Рис. 4. Температурно-временные области склонности к МКК стали 03X18H11 в зависимости от содержания C (%): 1 – 0,030; 2 – 0,025; 3 – 0,015, и метода испытаний (области 1, 2 – в сильно- и слабоокислительной среде; 3 – в обеих средах) / Fig. 4. Temperature-time regions of susceptibility to IGC of 03X18H11 steel depending on C content (%): 1 – 0.030; 2 – 0.025; 3 – 0.015 and testing method (regions 1, 2 – in strong and weak oxidizing medium; 3 – in both media)

Увеличение содержания азота до 0,3 % способствует снижению стойкости сталей к МКК при испытании в сильноокислительной среде по методу ДУ и повышению их скорости коррозии до > 1,4 мм/год (рис. 5).

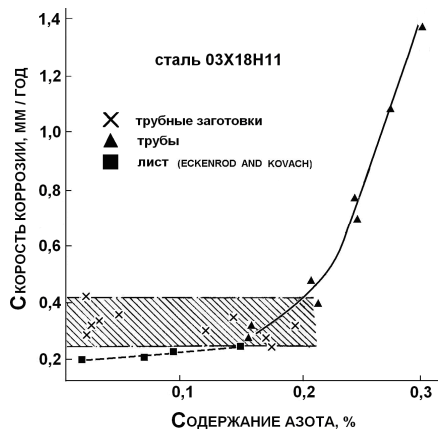


Рис. 5. Влияние содержания азота на стойкость к МКК стали 03X18H11 / Influence of nitrogen on IGC resistance of 03Cr18Ni11 steel

Электрохимическими исследованиями труб из стали 03X17H14M3 путем снятия анодных потенциодинамических кривых (АПК) в растворе 1 Н НСЮ<sub>4</sub>+0,25 Н NaCl, оказывающем пассивирующее действие на тело зерна и активирующее – на обедненные хромом и молибденом приграничные участки твердого раствора, отрицательного влияния до 0,3 % азота на стойкость к МКК при содержании до 0,010 % углерода в стали также не установлено (рис. 6, кр. 1). При увеличении содержания углерода до 0,025...0,030 % проявляется отрицательное влияние

0,3% N – в повышении плотности анодного тока растворения стали в переходной области потенциалов (0...+0,3 В) – до 10 раз и, в меньшей степени, в области перепассивации (при +1,0...1,1 В) на соответствующих АПК (рис. 6, кр. 2 и 3).

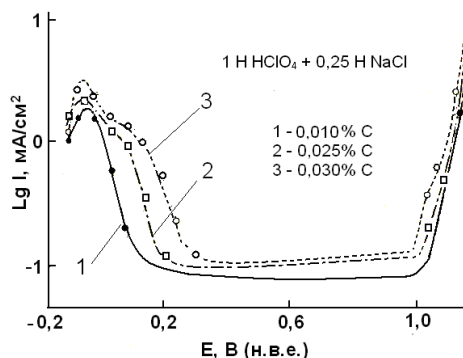


Рис. 6. Совместное влияние углерода (0,010; 0,025 и 0,030 %) и азота (0,3 %) на электрохимические характеристики стали 03X17H14M3 / Fig. 6. Common effect of carbon (0.010; 0.025 and 0.030%) and nitrogen (0.3%) on electrochemical characteristics of 03X17H14M3 steel

Это подтверждено также при исследовании температурно-временных зависимостей склонности к МКК при испытании по методу ДУ труб из стали 03X17H14M3 с содержанием 0,010, 0,025 и 0,03 % C и 0,3 % N после выдержек их образцов в течение 1...100 часов при 450...700°C. Установлено, что при содержании 0,025 и 0,030 % C склонность стали к МКК наступает менее, чем за 1 час нагрева при 600°C, а при 0,010% C – только через 100 часов (рис. 7).

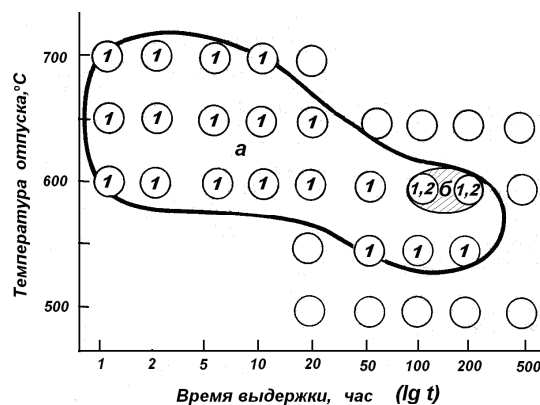


Рис. 7. Температурно-временные области склонности к МКК стали 03X17H14M3 (0,3% N) в зависимости от содержания C (%): область 1 – 0,030; область 2 – 0,010, при испытании в сильноокислительной среде / Fig. 7. Temperature-time regions of susceptibility to IGC of 03X17H14M3 (0.3% N) steel depending on C content (%): region 1 – 0.030; region 2 – 0.010 during tests in a strong oxidizing medium

Установлено существенное отрицательное влияние микропримесей бора (0,001...0,003%) на стойкость к МКК сталей 03X18H11 и 03X17H14M3 (0,012 % C) при испытании в кипящей 65%-ой HNO<sub>3</sub> образцов после закалки, и, в большей степени, после

отпуска, которое проявляется в значительном повышении скорости их коррозии по сравнению со сталями без бора. При испытании в слабоокислительной среде – разбавленном растворе кипящей  $H_2SO_4$  по методу АМУ, ГОСТ 6032, а также при электрохимических исследованиях путем снятия анодных потенциодинамических кривых, отрицательного влияния микропримесей бора не наблюдали. Можно предположить, что пониженная стойкость к МКК борсодержащей стали в сильноокислительной среде обусловлена, главным образом, растворением на границах зерен высокохромистых боридов  $(Fe,Cr)_2B$ .

На основании анализа результатов исследований установлены предельно допустимые содержания поверхностно активных элементов углерода, бора, азота с учетом синергического эффекта, которые обеспечивают необходимую высокую стойкость труб из аустенитных хромоникелевых и хромоникель-молибденовых сталей к межкристаллитной коррозии в слабо- и сильноокислительных средах.

При исследовании процессов структурообразования при температурно-деформационных обработках в процессе изготовления труб из высоколегированных аустенитных сталей, установлено, что увеличение степени холодной деформации заготовок с 50 % до  $\geq 75$  % и последующая высокотемпературная закалка от 1150...1200°C или двойная закалка от 1150...1200+1000...1200°C (в зависимости от химического состава стали) способствуют созданию структуры стали с содержанием  $\geq 80$  % СГ  $\Sigma 3^n$ , без выделений избыточных фаз на границах зерен (рис. 8а) и значительному повышению стойкости труб к МКК при испытании в сильноокислительных средах (рис. 8б).

На основании этих результатов разработана научная идеология, позволяющая повышать стойкость к межкристаллитной коррозии в кипящей 65 %-ой азотной кислоте при изготовлении холоднокатанных труб из трубной заготовки с повышенным содержанием углерода, а также содержащей микропримеси бора. На ее основе разработана инновационная технология изготовления труб из особонизкоуглеродистых аустенитных сталей, предназначенных для эксплуатации в особо агрессивных сильноокислительных средах. Она основывается на принципе зернограничного конструирования и данных о свойствах бора (ультранизкой растворимости в стали, межкристаллитной внутренней адсорбции, высокой диффузионной подвижности и сродстве к кислороду). Ее использование на ЧАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», г. Никополь, позволило получить из трубной заготовки стали 03X18N11, содержащей микропримеси бора (0,0025 %) и имеющей низкую стойкость к МКК (рис. 9, кр.1), – холоднокатаные трубы повышенной коррозионной стойкости (рис. 9, кр. 2).

Трубы  $\varnothing 20 \times 2,0$  мм изготавливали по маршруту:

01.  $89 \times 9,5 \rightarrow 57 \times 6,4$  (прокатка на стане ХПТ 55), т/о;

02.  $57 \times 6,4 \rightarrow 38 \times 4,3$  (то же);

03.  $38 \times 4,3 \rightarrow 20 \times 2,0$  (прокатка на стане ХПТ-32), т/о.

Степень деформации при прокатке на готовый размер была максимальной и составляла более 75 %.

Термическую обработку (закалку) труб осуществляли нагревом в проходной роликовой печи с окислительной атмосферой и охлаждением водяным спрейером.

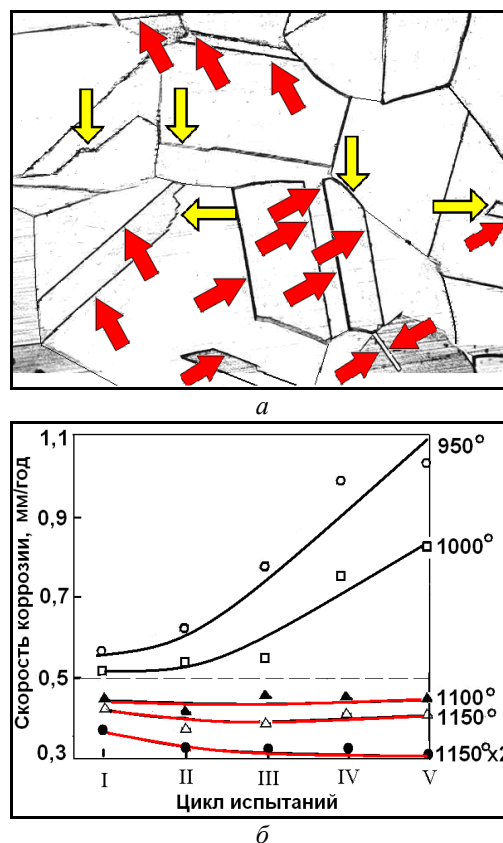


Рис. 8. Структура стали 03X18N11 (0,028% C) после закалки от 1150°C с высоким содержанием СГ  $\Sigma 3$ ,  $\times 300$ ; б – влияние режима закалки на скорость МКК труб / Structure of 03Cr18Ni11 (0,028% C) steel after quenching from 1150°C with high content of SG  $\Sigma 3$ ,  $\times 300$ ; b – effect of quenching regime on the rate of IGC of tubes

Температуры закалки были выбраны на основании результатов ранее проведенных исследований [5, 6]. Передельные трубы обрабатывали при температуре 970 °С, а трубы готового размера подвергали двойной закалке 1180+1000°C. Первая высокотемпературная закалка способствовала увеличению содержания СГ в структуре стали, полному растворению карбидов и других избыточных фаз, а также окислению и удалению из поверхностных слоев металла диффузионным путем бора, тем самым уменьшая его содержание в стали. Вторая закалка от 1000°C способствовала уменьшению сегрегации бора на границах зерен за счет его обратной диффузии при понижении температуры.

Результаты исследований готовых труб показали,

что их структура характеризуется высоким содержанием (>80 %) СГ, без выделений избыточных фаз на границах зерен. Скорость коррозии труб не превышала 0,3 мм/год (кр. 2 на рис. 9), что в  $\approx 20$  раз ниже, чем у заготовки, из которой они изготовлены. Уровень механических свойств труб соответствует:  $\sigma_b=580$  МПа,  $\sigma_{0,2}=270$  МПа,  $\delta_5=65$  %, что превышает требования стандартов и ТУ.

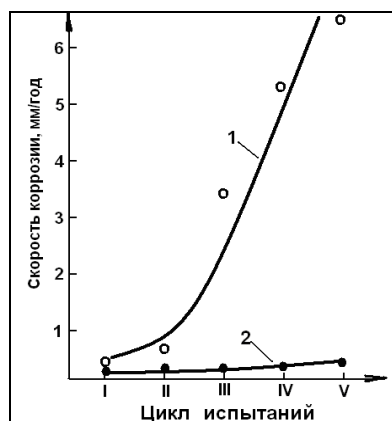


Рис. 9. Скорости коррозии образцов трубной заготовки стали 03X18H11 (0,0025 % В), (кр.1) и изготовленных из нее труб (кр. 2) / Fig. 9. Rates of corrosion of specimens taken from tube billets of 03X18H11 (0.0025 % В) steel, (curve 1) and the tubes made from them (curve 2)

### Выводы

1. Установлено отрицательное влияние углерода (более 0,025 %) и бора (в виде микропримесей в количестве 0,001...0,003%) на стойкость к МКК трубной заготовки и труб из аустенитных хромоникелевых и хромоникельмолибденовых сталей при испытании в сильноокислительной среде (кипящей 65%-ной азотной кислоте по методу ДУ, ГОСТ 6032).

2. Разработаны требования по предельно допустимым содержаниям поверхностно активных элементов в трубных заготовках из сталей 03X18H11 и 03X17H14M3, обеспечивающие высокую коррозионную стойкость изготовленных из них труб.

3. Изучены процессы структурообразования при изготовлении холоднокатаных труб из аустенитных сталей и их влияние на их стойкость к МКК и механические свойства.

4. Разработана и реализована научная идеология, основанная на принципе зернограничного конструирования и данных о свойствах поверхностно активных элементов, позволяющая обеспечивать высокую стойкость к МКК холоднокатаных труб, изготовленных из трубной заготовки пониженной коррозионной стойкости.

5. Разработки внедрены на ЧАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН» и способствуют повышению эффективности трубного производства.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ульянин Е.А. Коррозионностойкие стали и сплавы. Справочник. М.: Металлургия. – 1980. 145 с.
2. Шлямнев А. Нержавеющие стали с низким содержанием углерода. Национальная металлургия. М: – 2003. – № 3. – С. 73-75.
3. Пумпянский Д.А. Состояние и перспективы развития трубного производства в России. Достижения в теории и практике трубного производства. Сб. науч. трудов конференции «Трубы России-2004» – Екатеринбург: – 2004. – С. 15-19.
4. Улунцев Д. Новые марки нержавеющей сталей за рубежом // Национальная металлургия. – М: – 2004. – № 1. – С. 82-83.
5. Дергач Т.А. Автореферат дисс... к.т.н. – Днепропетровск: НМетАУ, – 2004. 24 с.
6. Дергач Т. А. Влияние термической обработки на структуру и стойкость против МКК стали 03X18H11 / Т. А. Дергач, Г. Д. Сухомлин // Сб. науч. трудов: Строительство, материаловедение, машиностроение. Сер.: Стародубовские чтения-2005. – Днепропетровск: – 2005. – С.134-144.
7. Briant C.L. The Effects of Alloying Elements on Impurity Induced Intergranular Corrosion. // Corrosion. – 1982. – V. 38, – No.4. – P. 230-232.
8. Дергач. Т.О. Вплив бору на структуро-утворення та опір міжкристалітній корозії аустенітної сталі / Т.О. Дергач, Г.Д. Сухомлин, Л.М. Дейнеко // Металознавство та обробка металів. Науково-технічний журнал. ФТІМС. – Київ: – 2004. № 2. – С. 54-61.
9. Дергач Т.А. Влияние бора на микроструктуру и свойства низкоуглеродистой аустенитной хромо-никелевой стали // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – Харьков: – 2005. – №5. – С. 80-86.
10. Goldshmidt H. The Effect of Boron on Structure Austenitic Steel 20Cr-25Ni // J. of the Yron unib Steel Inst., November, – 1971. V. 201. – № 11. – P. 900-911.
11. Bungardt K., Oppenheim R. The Effect of Boron on Structure and Properties of Steel 304 // Archiv für den Eisenhüttenwesen. – 1961. – V.32. – № 2. – P. 95-101.
12. Otterberg R., Roberts W. // Stainless Steels 84: Proc. Conf. Goteborg, 3-4 Sept. 1984. London, – 1985.
13. Колотыркин Я.М. Сегрегация примесей на границах зерен и межкристаллитная коррозия нержавеющей сталей / Я.М. Колотыркин, О.В. Каспарова // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. – М.: – 1978. – Т.6. – С. 180-217.
14. Фельдгандлер Э.Г. Влияние бора на свойства низкоуглеродистой стали типа 03X17H14M3 / Э.Г. Фельдгандлер, Л.Я. Савкина // Качественные стали и сплавы. – 1978, № 3. – С.51-55.
15. Kopecky Ch.V. Multiple twinning and specific properties of  $\Sigma=3^n$  boundaries in FCC crystals / Ch.V. Kopecky, A.V. Andreeva, G.D. Sukhomlin // Acta Metall. Materials. – 1991. – V. 39, №7. – P. 1603-1615).
16. Murr L. E. Investigation of relative interfacial free energies in 304 stainless steel by electron transmission and diffraction microscopy // Acta Metall. – 1968. – Vol. 16. – P. 1127-1145.

17. Murr L. E. Measurement of interfacial free energies and associated temperature coefficients in 304 stainless steel / L. E. Murr, G. I. Wong, R. J. Horylev // *Acta Metallurgica*. – 1973. – Vol. 21. – P. 595-604.
18. Jin W. Improvement of Intergranular Stress Corrosion Crack Susceptibility of Austenite Stainless Steel through Grain Boundary Engineering / W. Jin, S. Yang, H. Kokawa, Z.J. Wang and Y.S. Sato // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2007. – V. 23. – № 6. – P. 785-789.
19. Shimada M. Optimization of grain boundary character distribution for intergranular corrosion resistant 304 stainless steel by twin induced grain boundary engineering / M. Shimada, H. Kokawa, Z.J. Wang // *Acta Materialia*. – 2002. – № 50 – P. 2331-2341.
20. Rollett A. D. Grain Boundary Engineering and Coincident Site Lattice (CSL) Theory. Advanced Characterization and Microstructural Analysis / A. D. Rollett, P. Kalu // *Engineering Innovative Materials*. Spring – 2005. – P. 27-75.
21. Eckenrod J.J., Kovach C.W. Effect of Nitrogen on the Sensitization, Corrosion and Mechanical Properties of 18Cr-8Ni Stainless Steels. – Properties of Austenitic Stainless Steels and Their Weld Metals // *ASTM STP 679*. – 1979. – P. 17-41.

## REFERENCES

1. Ulyanin E.A. Korroziionnostoykiye stali i spluvi. Spravochnik. M.: Metallurgiya. – 1980. 145 s.
2. Shlyamnev A. Nerjaveyuschiye stali s nizkim sodержaniyem ugleroda. Nacionalnaya metallurgiya. M.: – 2003. – № 3. – S. 73-75.
3. Pumpyanskiy D.A. Sostoyaniye i perspektivi razvitiya trubnogo proizvodstva v Rossii. Dostizheniya v teorii i praktike trubnogo proizvodstva. Sb. nauch. trudov konf. «Trubi Rossii -2004». – 2004. – С. 15-19.
4. Ulunsev D. Noviy marki nerjaveyuschih staley za rubejom // *Natsionalnaya metallurgiya*. – M.: – 2004. – № 1. – S. 82-83.
5. Dergach T.A. Avtoreferat diss... k.t.n. –Dnepropetrovsk: – 2004. 24 s.
6. Dergach T. A. Vliyaniye termicheskoy obrabotki na strukturu i stoikost protiv MKK stali 03H18N11 / T. A. Dergach, G. D. Suhomlin // *Sb. nauch. trudov: Stroitelstvo, materialovedeniye, mashinostroyeniye. Ser.: Starodubovskiye chteniya-2005*. – Dnepropetrovsk: – 2005. – S.134-144.
7. Briant C.L. The Effects of Alloying Elements on Impurity Induced Intergranular Corrosion. // *Corrosion*. – 1982. – V. 38, – No.4. – P. 230-232.
8. Dergach. T.O. Vpliv boru na strukturoutvorennaya ta opir mijkristalitiy korozii austenitnoi stali / T.O. Dergach, G. D. Suhomlin, L.M. Deineko // *Metaloznavstvo ta obrobka metaliv. Naukovo-tehnich jurn. FTIMS*. – Kiiiv: – 2004. – № 2. – S. 54-61.
9. Dergach T.A. Vliyaniye bora na mikrostrukturu I svoystva nizkouglerodistoy austenitnoy hromonikevovoy stali // *Voprosi atomnoy nauki i tehniki. Ser.: Fizika radiatsionnih povrejdeniy i radiatsionnoye materialovedeniye*. – Harkov: – 2005. – №5. – S. 80-86.
10. Goldshmidt H. The Effect of Boron on Structure Austenitic Steel 20Cr-25Ni // *J. of the Yron unib Steel Inst.*, November, – 1971. V. 201. – № 11. – P. 900-911.
11. Bungardt K. The Effect of Boron on Structure and Properties of Steel 304 / K Bungardt., R.Oppenheim // *Archiv fur den Eisenhuttenwesen*. – 1961. – V.32. № 2. – P. 95-101.
12. Otterberg R., Roberts W. // *Stainless Steels 84: Proc. Conf. Goteborg, 3-4 Sept. 1984*. London, – 1985. – P. 229.
13. Kolotirkin Ya.M. Segregatsiya primesey na granitsah zeren i mejkristallitnaya korroziya Nerjaveyuschih staley / Ya.M. Kolotirkin, O.V. Kasparova // *Itogi nauki i tehniki. Korroziya i zaschita ot korrozii*. – M.: – 1978. – T.6. – S. 180-217.
14. Feldgandler E.G. Vliyaniye bora na svoystva nizkouglerodistoy stali tipa 03H17N14M3 / E.G. Feldgandler, L.Ya. Savkina // *Kachestvenniye stali I splavi*. – M.: – 1978, № 3. – S. 51-55.
15. Kopezky Ch.V. Multiple twinning and specific properties of  $\Sigma=3^n$  boundaries in FCC crystals / Ch.V. Kopezky, A.V. Andreeva, G.D. Sukhomlin // *Acta Metall. Materials*. – 1991. – V. 39, №7. – P. 1603-1615).
16. Murr L. E. Investigation of relative interfacial free energies in 304 stainless steel by electron transmission and diffraction microscopy // *Acta Metall.* – 1968. – Vol. 16. – P. 1127-1145.
17. Murr L. E. Measurement of interfacial free energies and associated temperature coefficients in 304 stainless steel / L. E. Murr, G. I. Wong, R. J. Horylev // *Acta Metallurgica*. – 1973. – Vol. 21. – P. 595-604.
18. Jin W. Improvement of Intergranular Stress Corrosion Crack Susceptibility of Austenite Stainless Steel through Grain Boundary Engineering / W. Jin, S. Yang, H. Kokawa, Z.J. Wang and Y.S. Sato // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2007. – V. 23. – № 6. – P. 785-789.
19. Shimada M. Optimization of grain boundary character distribution for intergranular corrosion resistant 304 stainless steel by twin induced grain boundary engineering / M. Shimada, H. Kokawa, Z.J. Wang, Y.S. Sato, I. Karibe // *Acta Materialia*. – 2002. – № 50 – P. 2331-2341.
20. Rollett A. D. Grain Boundary Engineering and Coincident Site Lattice (CSL) Theory. Advanced Characterization and Microstructural Analysis / A. D. Rollett, P. Kalu // *Engineering Innovative Materials*. Spring – 2005. – P. 27-75.
21. Eckenrod J.J., Kovach C.W. Effect of Nitrogen on the Sensitization, Corrosion and Mechanical Properties of 18Cr-8Ni Stainless Steels. – Properties of Austenitic Stainless Steels and Their Weld Metals // *ASTM STP 679*. – 1979. – P. 17-41.

*Статья рекомендована к опубликованию д.т.н., проф. Г.Д. Сухомлин, д.т.н., проф. Л.Н. Дейнеко*