УДК: 621.774.38:620.187

АНАЛИЗ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ФЕРРИТНО-АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ С ЦЕЛЬЮ РАСШИРЕНИЯ ОБЛАСТЕЙ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

к.т.н. Т.А. Дергач

ГП «Научно-исследовательский и конструкторско-технологический институт трубной промышленности им. Я.Е. Осады»

Коррозионно-стойкие хромоникелевые и хромоникельмолибденовые феритно-аустениные стали (дуплексные и супердуплексные), в том числе содержащие азот, были разработаны в качестве конструкционных материалов, которые могут заменять более дорогостоящие традиционные хромоникелевые и хромоникельмолибденовые аустенитные стали. Наиболее распространенной в мировой практике является ферритно-аустенитная дуплексная сталь 02Х22Н5АМ3 (UNS S31803/S32205).

К преимуществам двухфазных сталей следует отнести их почти вдвое более высокую прочность по сравнению с аустенитными, табл. 1, нечувствительность к коррозионному растрескиванию (КР) и межкристаллитной коррозии (МКК) в ряде технологических сред. В частности, согласно имеющимся данным, они превосходят другие конструкционные материалы по сопротивляемости КР и МКК в слабокислых средах (pH=4) при температурах до 150° С, в горячих щелочных и хлоридных растворах повышенной концентрации, обладают хорошей стойкостью к сероводородному растрескиванию [1-12].

Таблица 1

Механические свойства наиболее распространенных дуплексных и супердуплексных хромоникельмолибденовых сталей.

Сталь	Производитель	$\sigma_в$, МПа	$\sigma_{0,2}$,МПа	δ_5, %
SAF 2205 (дупл.)	Швеция	**≥680**	**≥ 450**	**≥ 35**
UNS S31803 (дупл.)	США			
SAF2507 (супердупл.)	Швеция	**≥ 750**	**≥ 500**	**≥ 35**

Ферритно-аустенитные стали также характеризуются хорошей ковкостью, деформируемостью в горячем и холодном состояниях, свариваемостью [10], обрабатываются резанием.

В двухфазных коррозионно-стойких сталях, содержащих до 0,2% азота, содержание никеля практически вдвое ниже, чем в традиционных Cr-Ni и Cr-Ni-Mo аустенитных сталях, что делает продукцию из дуплексных сталей более экономичной.

К достоинствам ферритно-аустенитных сталей относятся также более высокая теплопроводность и более низкий коэффициент теплового расширения, чем у аустенитных сталей ($13 \cdot 10^6$ против $18 \cdot 10^6$ на 1°С) [11], что позволяет эффективно использовать их в теплообменном оборудовании.

Оптимальной является структура ферритно-аустенитных сталей, содержащая по 50% ферритной и аустенитной фаз, рис. 1.

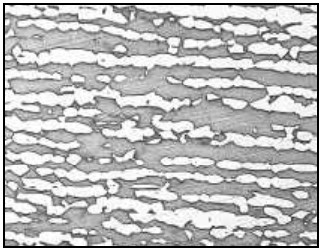

Рис. 1. Микроструктура трубы из стали 02Х22Н5АМ3, × 400.

При нагреве или при медленном охлаждении указанных сталей в диапазонах температур 800-1000 °С и 400-500°С могут выделяться интерметаллидные фазы, наиболее неблагоприятной из которых является σ-фаза. Для предотвращения этого явления, необходимо при термической обработке применять ускоренное охлаждение, а при сварке рекомендуется применять технологические приемы: регулирование термоциклов, использование вольфрамовых электродов и сварочных материалов с повышенным содержанием никеля, введение в защитный газ азота, способствующие созданию оптимальной структуры и химического состава сварного соединения [12].

В настоящее время дуплексные стали применяют в теплообменном оборудование на заводах опреснения воды, в промышленности, связанной с процессами, происходящими в средах, содержащих хлориды, на предприятиях по добыче, транспортировке и переработке газа и нефти, в целлюлозно-бумажной, химической, нефтехимической промышленности, энергетических промышленных системах FGD и др.

Выполненный сравнительный анализ и исследования коррозионной стойкости ферритно-аустенитных коррозионно-стойких сталей в ряде агрессивных показал их значительно более высокую стойкость по сравнению с аустенитными сталями и возможность их более широкого использования в агрессивных средах в различных отраслях промышленности.

1. Стойкость к питтинговой и щелевой коррозии

Стойкость коррозионно-стойких сталей к наиболее опасным видам локальной коррозии питтинговой (ПК) и щелевой (ЩК), возникающих в хлоридсодержащих средах, определяется в первую очередь их химическим составом и характеризуется эквивалентом питтингостойкости PRE (Pitting Resistance Equivalent). Для сталей, легированных азотом, он вычисляется по формуле: PREN = % Cr + 3,3 x % Mo + 30 x % N.

Расчет показателей PRE (PREN) ряда ферритно-аустенитных и аустенитных сталей показывает, что их стойкость к питтинговой и щелевой коррозии должна возрастать в ряду: (304L) → (316L и 316Ti) → S32304 (дуплексная Cr-Ni) → (S32205 и S31803, дуплексная Cr-Ni-Mo) → S32750 (супердуплексная Cr-Ni-Mo).

Стойкость сталей и сплавов к ПК и ЩК оценивают испытаниями в хлоридсодержащих средах различными методами. Наиболее распространенными из них являются электрохимические методы определения

потенциала питтингообразования в растворах хлорида натрия, гравиметрические в растворах хлоридов и хлоридов с добавлением солей серной и угольной кислот и в 6%-ном растворе железа трихлорида гексагидрата по стандарту ASTM G-48, а также эксплуатационные испытания и др. Превалирующее отрицательное влияние на стойкость к ПК оказывает температура испытаний и эксплуатации.

Анализ имеющихся данных и результатов испытаний стойкости к ПК ферритно-аустенитных сталей по сравнению с аустенитными хромоникельмолибденовыми показал следующее.

При испытании по методу А стандарта ASTM G-48 температурный порог стойкости к ПК труб из ферритно-аустенитных дуплексной стали 03Х22Н5АМ3 (UNS S31803) и более легированной супердуплексной стали 03Х25Н7АМ3 (UNS S2507) составил более 40 °С и 50 °С соответственно. Трубы из аустенитной стали 03Х17Н14М3 (316L) в этих условиях имели удовлетворительную стойкость к ПК (удельные потери веса образцов не более 0,0001 г/см^2) только при комнатной температуре, табл. 2.

Таблица 2

Результаты испытаний на стойкость к ПК по методу А ASTM-G-48 образцов труб из коррозионно-стойких сталей.

Марка стали	Средняя удельная потеря веса 3-х образцов (г/см^2) в зависимости от t испытания, °С			
	22	30	40	50
316L (03Х17Н14М3)	**0,000018**	0,0012	0,02	-
S31803 (03Х22Н5АМ3)	**0,0000002**	**0,00009**	0,0001	0,005
S32750 (03Х25Н7АМ3)	**0,00000015**	**0,0000007**	**0,00001**	**0,00005**

При сравнительных испытаниях в хлоридсодержащей среде (60000-80000 ppm Cl^-) при температуре 55 °С в течение 270 дней потери веса образцов ферритно-аустенитной стали 02Х22Н5АМ3 были в 17 раз ниже, чем стали 03Х17Н14М3 и составили около 1 и 17 г соответственно, рис. 2 [4].

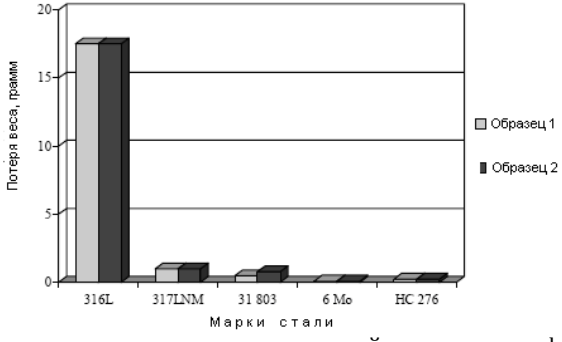

Рис. 2. Результаты сравнительных испытаний аустенитных и ферритно-аустенитных сталей в растворах хлоридов.

На рис. 3 представлены анодные поляризационные кривые (АПК), полученные на образцах ферритно-аустенитной стали 02Х22Н5АМ3 и аустенитной стали 03Х18Н11 (AISI 304) в 26%-ном растворе NaCl [7]. Видно, рис. 3, что анодный ток растворения аустенитной стали на несколько порядков (например, при Е= 0 мВ на 3 порядка) выше, чем ферритно-аустенитной стали.

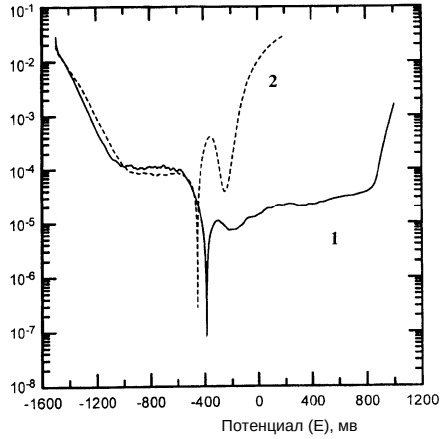

Рис. 3. АПК в 26 %- NaCl:
1 – сталь 02Х22Н5АМ3
2 – сталь AISI 304.

Эти данные подтверждаются результатами определения критических температур питтингообразования различных коррозионно-стойких сталей в растворах NaCl (0,01-2 %) при температурах от 0 до 100 °С при потенциале + 300 мВ, рис. 4 [9].

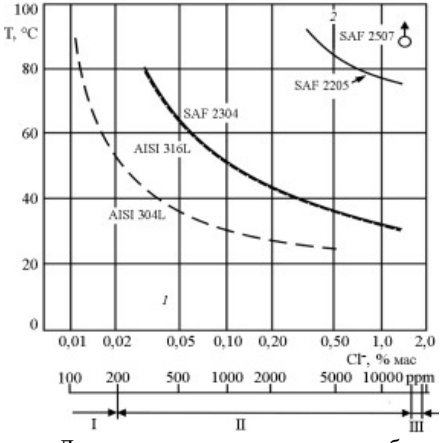

Рис. 4. Зависимость склонности сталей к ПК от температуры и концентрации хлора при потенциале + 300 мВ:

1 – склонность к коррозии отсутствует;
2 – коррозия.
I, II и III– пресная, подсоленная и морская вода.

Дуплексная хромоникельмолибденовая сталь S32205 имела также наиболее положительный потенциал питтингообразования в растворе, содержащем 50 г/л NaCl при pH 6,4 и температуре 50 °С (более + 1000 мВ), рис. 5 [10], что свидетельствует о ее высокой способности к пассивации в данной среде. Потенциал дуплексной хромоникелевой стали S32304 был несколько ниже и соответствовал + 450 мВ, а аустенитная хромоникельмолибденовая сталь 316L имела наиболее низкий потенциал питтингообразования (+ 300 мВ).

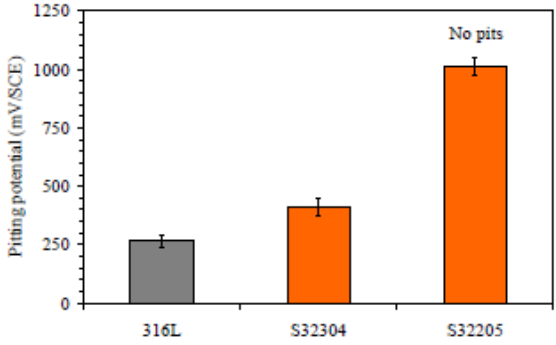

Рис. 5. Потенциалы питтингообразования ферритно-аустенитных и аустенитной сталей в растворе 50 г/л NaCl.

Результаты электрохимических исследований стойкости к щелевой коррозии образцов различных сталей путем регистрации изменения их потенциалов коррозии в течение 1000 часов испытаний в растворе 50 г/л NaCl при повышенной кислотности (pH=6,4) и температуре 50 °С показали значительно более высокую стойкость к ЩК дуплексных сталей, рис. 6.

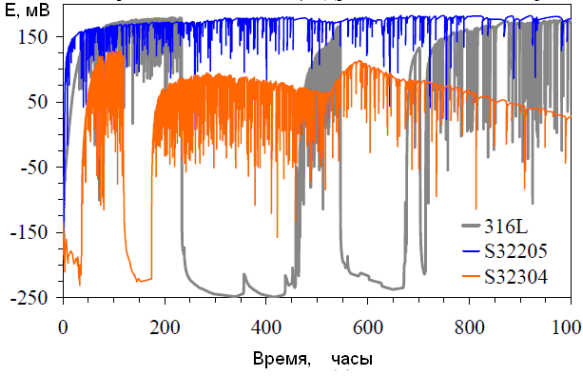

Рис. 6. Изменение потенциалов коррозии ферритно-аустенитных и аустенитной сталей в растворе 50 г/л NaCl при pH = 6,4 и температуре 50 °С.

Положительное стабильное значение потенциала коррозии в щели образцов ферритно-аустенитной стали UNS S32205 (+ 150 мВ) и отрицательное нестабильное его значение в щели аустенитной стали 316L (– 250 мВ) указывает на то, что материалы находятся в пассивном и активном состояниях соответственно. Ферритно-аустенитная сталь UNS S32304 (не содержащая молибдена) также показала низкое значение потенциала коррозии, однако, потенциал стали 316L оказался практически вдвое ниже.

После вышеуказанных испытаний было выявлено по 1 щели на образцах сталей 316L и S32304, потеря их веса составила 3 и 2 мг, а глубина коррозии в

щелях 97 и 44 мкм соответственно. На образце стали UNS S32205 потери веса и образования щели не наблюдали, табл. 3.

Таблица 3

Обследование образцов после испытания на ЩК.

Материал	Потеря веса, мг	К-во щелей	Глубина коррозии, мкм
316L	3	1	97
S32304	2	1	44
S31803	**0**	**0**	**0**

2. Стойкость к КР

Одной из основных причин выхода из строя оборудования, работающего в хлоридсодержащих средах, наряду с питтинговой и щелевой коррозией является коррозионное растрескивание и эрозия.

Известна высокая стойкость к КР дуплексных и супердуплексных сталей, обусловленная их химическим составом и двухфазной структурой.

Данные о стойкости ряда сталей к КР, полученные при испытаниях в различных средах, представлены в табл. 4 и 5 и на рис. 7. Из них видно, что ферритно-аустенитные стали характеризуются значительно более высокой стойкостью к КР в хлоридсодержащих средах при повышенных температурах, чем аустенитные хромоникелевые и хромоникельмолибденовые стали 304L, 904L и 316L.

Таблица 4

Результаты испытаний коррозионно-стойких сталей на стойкость к КР при температуре 200º С в растворе хлорида кальция [9].

Марка стали	Напряжения, % от $\sigma_{0,2}$	Время до растрескивания, часы
316	10	менее 155
S32205/S31803	40	более 500

Таблица 5

Количество разрушенных образцов при автоклавных испытаниях на стойкость к КР ферритно-аустенитных и аустенитных сталей в 0,1 %-ном растворе хлорида [8].

Температура, °С	AISI 304L	AISI 904L	UNS S32304	UNS S32205
225	–	–	2/3	1/3
200	–	–	0/3	0/3
175	–	1/3	–	0/3
150	–	0/3	0/3	0/3
125	1/3	–	–	–
100	0/3	–	–	–
60	0/3	–	–	–
40	0/3	–	–	–

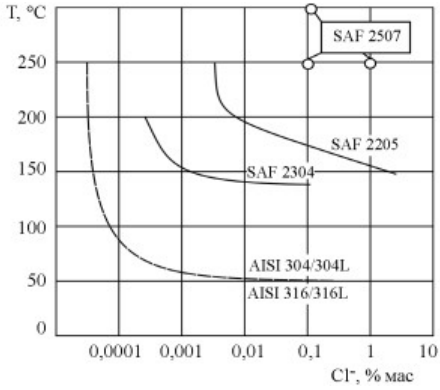

Рис. 7. Сравнительные характеристики склонности к КР аустентных и ферритно-аустенитных сталей в зависимости от температуры и концентрации ионов хлора; база испытаний 1000 час., $\sigma = \sigma_{0,2}$ [9].

Испытаниями на стойкость к КР в 44 %-ном кипящем при 155°С растворе хлорида магния по стандарту ASTM G-36, проведенными совместно ГП «НИТИ» и ЗАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», также было установлено, что С-образные образцы теплокатаных труб из стали 02Х22Н5АМ3 не растрескались за 200 часов при растягивающих напряжениях, равных 360 МПа, в то время, как образцы труб из стали 03Х17Н14М3 растрескались за 24 часа при напряжении 180 МПа.

3. Стойкость против эрозии

Сравнительные испытания на стойкость против эрозии ферритно-аустенитной стали 2205 и аустенитной стали 316 L, в том числе их сварных соединений, выполненные различными исследователями в 3,5 % NaCl с использованием в качестве абразивных компонентов карбида кремния и песка с различным сочетанием их скорости движения и концентрации и оценкой эрозионных повреждений электрохимическим, гравиметрическим и металлографическим методами, показали более высокую стойкость против эрозии дуплексной стали [13].

При бомбардировке поверхности сплава титана и дуплексной коррозионностойкой стали капельками жидкости было установлено, что при скорости потока 175 м/с эрозионные повреждения на поверхности титанового сплава появились через 130 столкновений с поверхностью, а на дуплексной стали – через 480 столкновений; при скорости потока 200 м/с эти величины соответствовали для титана и дуплексной стали 90 и 260 столкновений соответственно.

Выводы

1. Анализ научно-технической информации и результатов исследований убедительно показал, что трубы и другие изделия из хромоникельмолибденовых ферритно-аустенитных сталей по комплексу

коррозионных и ряду эксплуатационных свойств значительно превосходят трубы из аустенитных хромоникельмолибденовых сталей типа 03Х17Н14М3 (316 L), а также других сталей и сплавов, которые широко используются в настоящее время в агрессивных средах в различных отраслях промышленности.

2. Высокая коррозионная стойкость, высокая прочность и экономичность продукции из ферритно-аустенитных сталей позволяет рекомендовать ее широкое использование взамен более дорогостоящей и менее коррозионностойкой продукции из аустенитных сталей, особенно в агрессивных хлоридсодержащих средах при повышенных температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jacques S., Peultier J, Gagnepain J. C. and Soulignac P. Corrosion resistance of duplex stainless steels in thermal desalination plants, Corrosion Nace conference, March 16-20, – 2008.
2. An Introduction to Duplex Stainless Steels: www.duplexss.com; bankrabot. Com /work/ work-55202.html.
3. Korkhaus J. Application of corrosion-resistant steels in chemical industry // Mater. of the Conf. “Stainless Steel World 99”. – 1999. – P. 27-41.
4. Audoard J.P., Verneau M., Groski J. Corrosion Performance And Filed Experience With Super Duplex And Super Austenitic Stainless Steels In FGD Systems.//12th International Corrosion Congress, Houston, USA, 1993.– P 131-138.
5. Charles J., Verneau M., Audouard J.-P., Demars S. Some duplex applications. Test results and practical experience // Stainless Steel World 99 Conf. on Corrosion-Resistant Alloys (16-18 Nov. 1999, Hauge, Netherlands) – 1999. – P.473-485.
6. Bosson, R. Oltra, J. Charles, Proc. of Duplex Stainless Steel ’91 Conf., Beaune (France), 1991, Vol. 2, p.939-947.
7. Tsai W.-T., Chou S.-L. Environmentally assisted cracking behavior of duplex stainless steel in concentrated sodium chloride solution // Corros. Sci. – 2000. – No. 42. – P. 1741-1762.
8. Sandvik, Corrosion Resistance Sandvik SAF 2205, http://www.sandvik.com.
9. Walden B., Nicholls J.M. The Sandvik duplex family of stainless steels. Summary of data // Proc. of the VI Korrosyon Sempozyumu Bildiriler Kitabi (4-7 Kasim 1998, Turkey). – 1998. – P. 100-122.
10. Jérôme Peultier, Véronique Baudu, Pauline Boillot, Jean-Christophe Gagnepain. News Trends in Selection of Metallic Material for Desalination IndustryR&D Stainless Steels and Clad Plates Manager - Industeel, Arcelormittal R&D – France.
11. Duplex stainless steel welding. Best practices. www. stainless-steel-world.
12. Siow K.S., Song T.Y., Qiu J.H. Article Information Pitting corrosion of duplex stainless steels. J. Anti-Corrosion Methods and Materials. – 2001. V. 48. – P. 31 – 37.
13. Raman R. Studies S. On Flow Induced Localized Corrosion Of 304 Austenitic & 2205 Duplex Stainless Steel Welds In 3.5% NaCl With Or Without Abrasive Particles. Indian Institute of Technology, Bombay, 2005.