

УДК 621.774:622.23/24]:620.039]:669.14.018.8

## РАЗВИТИЕ НАУЧНЫХ ОСНОВ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ТРУБ ИЗ ДУПЛЕКСНЫХ СТАЛЕЙ

АТАНАСОВ В. Р.<sup>1</sup>,  
ПАНЧЕНКО С. А.<sup>2</sup>,  
БОЛЬШАКОВ В. И.<sup>3</sup>, *д.т.н., проф.*,  
ДЕРГАЧ Т. А.<sup>4\*</sup>, *к.т.н.*

<sup>1, 2</sup> ЧАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», пр. Трубников, 56, 53201, г. Никополь, Украина, <sup>1</sup> тел.+38 (05662) 69-10-10, E-mail: [atanasovvr@centravis.com](mailto:atanasovvr@centravis.com); <sup>2</sup> тел. + 38 (05662) 69-10-76, E-mail: [sepanchenko@centravis.com](mailto:sepanchenko@centravis.com)

<sup>3, 4</sup> Кафедра материаловедения и обработки материалов, ГВУЗ «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского, 24-а, 49600, Днепропетровск, Украина, <sup>3</sup> тел. + 38 (056) 745-23-72, E-mail: [bolshakov@mail.pgasa.dp.ua](mailto:bolshakov@mail.pgasa.dp.ua), ORCID 0000-0003-0790-6473; <sup>4</sup> тел. + 38 (0562) 47-39-56, E-mail: [ta\\_dergach@i.ua](mailto:ta_dergach@i.ua), ORCID ORG 0000-0003-0235-5342

**Аннотация.** *Цель работы* – повышение комплекса коррозионных свойств и эксплуатационной надежности труб из хромоникельмолибденовых ферритно-аустенитных (дуплексных) сталей путем формирования заданной научно обоснованной структуры при температурно-деформационных обработках. *Методики.* Изучены процессы структурообразования после деформации и термических обработок по различным режимам труб из Cr-Ni-Mo ферритно-аустенитной стали. Используются методы оптической и электронной микроскопии, химического и микрохимического анализов, комплексные коррозионные исследования и эксплуатационные испытания. *Результаты.* Разработан новый режим закалки (1150...1200+1050)°С и технология изготовления труб из ферритно-аустенитных сталей, основанная на принципах зернограничного конструирования (ЗГК), включающая горячую или холодную деформацию с высокой степенью ( $\epsilon \geq 95$  и 70 %, соответственно), и двойную закалку, обеспечивающая создание структуры с содержанием > 70 % специальных низкоэнергетических границ (СГ) зерен в аустенитной составляющей стали, соотношением ферритной и аустенитной фаз 1:1 и отсутствием  $\sigma$ -фазы и значительное повышение комплекса коррозионных свойств труб. Опытная партия труб из стали 02X22H5AM3, изготовленная по разработанной технологии, показала высокую эксплуатационную надежность при испытании на ПАО «ДНЕПРАЗОТ». *Научная новизна.* Впервые установлены количественные зависимости между структурой (содержанием специальных низкоэнергетических границ зерен  $\Sigma_3^n$  в концепции решеток совпадающих узлов (PCU), величиной зерна и фазовым составом) и коррозионной стойкостью труб из дуплексных сталей. Научно обоснована определяющая роль СГ в повышении коррозионной стойкости указанных труб. *Практическая значимость.* Разработки внедрены на ЧАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН» и способствуют повышению эксплуатационной надежности и конкурентоспособности труб из дуплексных сталей.

**Ключевые слова:** ферритно-аустенитная коррозионностойкая сталь, горячепрессованные и холоднокатаные трубы, термическая обработка, зернограничное конструирование, микроструктура, специальные границы зерен, коррозионная стойкость

## РОЗВИТОК НАУКОВИХ ОСНОВ І ТЕХНОЛОГІЧНИХ МЕТОДІВ ПІДВИЩЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ТРУБ ІЗ ДУПЛЕКСНИХ СТАЛЕЙ

АТАНАСОВ В. Р.<sup>1</sup>,  
ПАНЧЕНКО С. А.<sup>2</sup>,  
БОЛЬШАКОВ В. И.<sup>3</sup>, *д.т.н., проф.*,  
ДЕРГАЧ Т. О.<sup>4\*</sup>, *к.т.н.*

<sup>1, 2</sup> ПрАТ «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», пр. Трубників 56, 53201, м. Нікополь, Україна, <sup>1</sup> тел. + 38 (05662) 69-10-10, E-mail: [atanasovvr@centravis.com](mailto:atanasovvr@centravis.com); <sup>2</sup> тел. + 38 (05662) 69-10-76, E-mail: [sepanchenko@centravis.com](mailto:sepanchenko@centravis.com)

<sup>3, 4</sup> Кафедра матеріалознавства та обробки матеріалів, ДВНЗ «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24-а, 49600, Дніпропетровськ, Україна, <sup>3</sup> тел. + 38 (056) 745-23-72, E-mail: [bolshakov@mail.pgasa.dp.ua](mailto:bolshakov@mail.pgasa.dp.ua), ORCID 0000-0003-0790-6473; <sup>4</sup> тел. + 38 (0562) 47-39-56, E-mail: [ta\\_dergach@i.ua](mailto:ta_dergach@i.ua), ORCID ORG 0000-0003-0235-5342

**Анотація** *Мета роботи* – підвищення комплексу корозійних властивостей і експлуатаційної надійності труб з хромоникельмолибденових ферритно-аустенітних (дуплексних) сталей шляхом формування заданої науково обґрунтованої структури при температурно-деформаційних обробках. *Методики.* Вивчено процеси структуроутворення після деформації і термічних обробок за різними режимами труб з Cr-Ni-Mo феритно-аустенітної сталі. Застосовані методи оптичної та електронної мікроскопії, хімічного і мікрохімічного аналізів, комплексні корозійні дослідження і експлуатаційні

випробування. **Результати.** Розроблено новий режим гартування (1150...1200+1050)° C і технологію виготовлення труб з феритно-аустенітних сталей, засновану на принципах зернограничного конструювання (ЗГК), що включає гарячу або холодну деформацію з високим ступенем ( $\epsilon \geq 95$  і 70%, відповідно), і подвійне гартування, що забезпечує створення структури з вмістом >70% спеціальних низькоенергетичних границь (СГ) зерен в аустенітній складовій сталі, співвідношенням феритної і аустенітної фаз 1:1 і відсутністю  $\sigma$ -фази та значне підвищення комплексу корозійних властивостей труб. Дослідна партія труб зі сталі 02X22H5AM3, виготовлена за розробленою технологією, показала високу експлуатаційну надійність при випробуванні на ПАТ «ДНПРОАЗОТ». **Наукова новизна.** Вперше встановлено кількісні залежності між структурою (вмістом спеціальних низькоенергетичних границь зерен  $\Sigma 3^n$  у концепції репіток співпадаючих вузлів (РСВ), фазовим складом, величиною зерна) і корозійною стійкістю труб з дуплексних сталей. Науково обґрунтовано визначальну роль СГ у підвищенні корозійної стійкості зазначених труб. **Практична значимість.** Розробки впроваджено на ПАТ «СЕНТРАВІС ПРОДАКШН УКРЕЙН» та сприяють підвищенню експлуатаційної надійності та конкурентоспроможності труб з дуплексних сталей.

**Ключові слова:** феритно-аустенітна корозійностійка сталь, гарячепресовані та холоднокатані труби, термічна обробка, зернограничне конструювання, мікроструктура, спеціальні границі зерен, корозійна стійкість

## ELABORATION OF SCIENTIFIC PRINCIPLES AND PRODUCTION METHODS OF RISING CORROSION RESISTANCE OF DUPLEX STEEL TUBES

ATANASOV V. R. <sup>1</sup>,  
 PANCHENKO S. A. <sup>2</sup>,  
 BOLSHAKOV V. I. <sup>3</sup>, *Dr. Sc. (Tech.), Prof.*,  
 DERGACH T. A. <sup>4\*</sup>, *Cand. Sc. (Tech.)*

<sup>1, 2</sup> CENTRAVIS PRODUCTION UKRAINE PJSC, Pr. Trubnikov, 56, 53201, Nikopol, Ukraine, <sup>1</sup> tel. + 38 (05662) 69-10-10, E-mail: [atanasovvr@centravis.com](mailto:atanasovvr@centravis.com), <sup>2</sup> tel.+ 38 (0566) 69-10-76, E-mail: [sepanchenko@centravis.com](mailto:sepanchenko@centravis.com)

<sup>3, 4</sup> Department of Materials and Materials Processing, SIHE «Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture», St. Chernyshevsky, 24-a, 49600, Dnipropetrovsk, Ukraine, <sup>3</sup> tel.+ 38 (056) 745-23-72, E-mail: [bolshakov@mail.pgasa.dp.ua](mailto:bolshakov@mail.pgasa.dp.ua), ORCID 0000-0003-0790-6473; <sup>4</sup> tel. + 38 (0562) 47-39-56, [ta\\_dergach@i.ua](mailto:ta_dergach@i.ua), ORCID ORG 0000-0003-0235-5342

**Abstract. Purpose.** The objective of this research is rise of the complex of corrosion properties and service reliability of tubes made of nickel-chromium-molybdenum ferritic-austenitic (duplex) steels thru formation of a most favorable structure during heat-treatment and forming operations. **Methodology.** The processes of structure formation in tubes of Cr-Ni-Mo ferrite-austenite steel. The methods of optical and electron microscopy, chemical and micro-chemical analysis, complex corrosion studies and field tests. **Findings.** New quenching conditions (1150...1200+1050)°C and a process for production of tubes of ferritic-austenitic steels based on the principles of grain-boundary engineering (GBE) including hot or cold working at a high deformation ratio ( $\epsilon \geq 95$  and 70% respectively) and a regenerative quenching ensuring formation of a most favorable structure (with more than 70% of special grain boundaries in the austenite component of steel, ferrite and austenite phases correlation 1:1 and absent  $\sigma$  phase) and a considerable rise of a complex of corrosion properties of tubes were elaborated. The pilot batch of tubes of Cr22Ni5Mo3N steel produced according to the developed process has shown a high service reliability in field tests at Dneprazot JSC. **Originality.** For the first time quantified the relationship between structure (containing of special low-energy grain boundaries  $\Sigma 3^n$  in the concept of coincident lattice points (CLP), grain size and phase composition) and corrosion resistance of duplex stainless steels tubes. Scientifically proved the decisive role of the SG to improve the corrosion resistance of these pipes. **Practical value.** The research findings were introduced at Centravis Production Ukraine PJSC to favor growth of service reliability and competitiveness of tubes of duplex steels.

after their forming and heat treatment at various conditions were studied and quantitative relations between the structure in steel and corrosion resistance of tubes were determined.

**Key words:** ferritic-austenitic corrosion resistant steel, hot-extruded and cold-rolled tubes, thermal treatment, grain-boundary engineering, microstructure, special grain boundaries, corrosion resistance.

### Введение

Особо низкоуглеродистые хромоникелевые и хромоникельмолибденовые ферритно-аустенитные (дуплексные и супердуплексные) стали, легированные азотом, относятся к наиболее позднему из разработанных классов коррозионностойких сталей нового поколения. Благодаря двухфазной структуре, указанные стали не склонны к росту зерна, технологичны при горячей и холодной деформациях, хорошо свариваются и сочетают положительные качества аустенитных и ферритных сталей: высокие прочность, пластичность и

коррозионную стойкость [1-10]. Вследствие этого, производство и потребление продукции из дуплексных сталей в мире постоянно растет и в последние десятилетия составляет более 100 % в год [1, 8].

Исследованию коррозионностойких ферритно-аустенитных сталей нового поколения посвящены в основном работы зарубежных исследователей [1-15, 17, 22]. В них в качестве основных направлений повышения коррозионной стойкости рассматриваются совершенствование химического состава и режимов термической обработки (закалки) сталей путем

варьирования температур нагрева под закалку в пределах 1050-1200°C [15]. При этом достигнутый к настоящему времени температурный порог питтингостойкости для наиболее распространенной дуплексной стали 02X22H5AM3 (UNS S 31803) не превышает 30°C [3].

Известно, что местами зарождения очагов локальной коррозии часто являются границы зерен. Вместе с тем, в литературе отсутствуют данные об исследовании зернограницной структуры ферритно-аустенитных сталей в зависимости от температурно-деформационных обработок и о ее влиянии на комплекс коррозионных свойств труб из них.

Наличие в дуплексных сталях около 50 % структурной составляющей с низкой энергией дефекта упаковки (аустенита), а также имеющиеся данные о повышении коррозионной стойкости проката из аустенитных хромоникелевых сталей при увеличении содержания в их структуре специальных границ зерен  $\Sigma 3^n$ , в том числе, с использованием принципа зернограницного конструирования [16-18], показывают новые возможности повышения коррозионной стойкости труб из ферритно-аустенитных сталей.

Основным недостатком ферритно-аустенитных сталей является образование в их структуре при нагреве в диапазоне температур 650-1000°C неблагоприятных интерметаллидных фаз, преимущественно  $\sigma$ -фазы, приводящих к охрупчиванию и снижению коррозионной стойкости [13]. Для предупреждения и предотвращения образования указанных фаз при производстве труб, необходим экспрессный неразрушающий метод их количественной оценки.

Постоянное ужесточение условий эксплуатации труб из коррозионностойких ферритно-аустенитных сталей предъявляет новые, более высокие требования к их качественным характеристикам.

В соответствии с современными требованиями такие трубы должны обладать высокой стойкостью к межкристаллитной (МКК), питтинговой коррозии (ПК) и коррозионному растрескиванию (КР) в хлоридсодержащих средах при повышенных температурах, к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением (СКРН) и др. Некоторые из этих характеристик ранее не исследовались в трубном производстве и не входили в перечень стандартных испытаний труб.

Для дальнейшего повышения качественных характеристик труб из дуплексных сталей необходим поиск новых научных и технологических решений.

Предприятие ЧАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН» (ЧАО «СПЮ») является единственным в Украине и СНГ производителем труб широкого сортамента из коррозионностойких хромоникелевых и хромоникельмолибденовых ферритно-аустенитных сталей для внутреннего рынка и на экспорт, табл. 1.

Для обеспечения высокой надежности и конкурентоспособности труб из ферритно-аустенитных сталей на заводе совместно с учеными-

материаловедами проводятся научные исследования и технологические разработки с целью повышения их качественных характеристик [19-21].

Таблица 1

**Химический состав дуплексных сталей, наиболее используемых для изготовления труб на «СПЮ»**  
**Chemical composition of duplex steels most widely used in making tubes at CPU JSC**

Марка стали	Ср. содержание химических элементов, %								
	C	Si	Mn	P	S	N	Cr	Mo	Ni
S32304	0,02	1,0	2,2	0,04	0,03	0,18	23,5	0,6	4,5
S31803	0,02	1,0	1,8	0,03	0,02	0,16	22,5	3,0	5,5
S32550	0,03	1,0	1,2	0,04	0,03	0,20	25,5	3,5	6,0
S32750	0,02	0,8	1,0	0,03	0,02	0,25	24,5	4,0	7,0

Целью работы явилось повышение комплекса коррозионных свойств и эксплуатационной надежности труб из хромоникельмолибденовых ферритно-аустенитных сталей путем формирования заданной научно обоснованной структуры при температурно-деформационных обработках.

**Материал и методы исследования**

Материалом исследования служили горячепрессованные и холоднокатаные трубы из наиболее распространенной ферритно-аустенитной стали 02X22H5AM3 (UNS 31803), табл. 1.

С целью установления наиболее благоприятной структуры, обеспечивающей повышение коррозионной стойкости труб, их образцы подвергали закалке в воду после нагревов в диапазоне температур 1050...1200°C, с интервалом 50°C, а также двойным закалкам, первая из которых была высокотемпературной (от 1150 или 1200°C), а вторая – традиционной (от 1050°C).

Исследовали изменение фазового состава, зеренной и зернограницной структуры стали после различных температурно-деформационных обработок. Особое внимание уделяли количественной оценке специальных границ (СГ) зерен  $\Sigma 3$  и  $\Sigma 3^n$  в  $\gamma$ -фазе, которую осуществляли металлографическим и электронно-микроскопическим методом дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ). Металлографически содержание СГ определяли методом секущих, как отношение суммы пересечений со специальными границами  $\Sigma$  (СГ) к сумме пересечений со всеми границами  $\Sigma$  ( $\Sigma$  СГ+ $\Sigma$  границ общего типа).

Кроме того, принадлежность неизвестной границы к специальным определяли по взаимодействию двух известных границ с третьей, используя матричные уравнения [18]:  $1/\Sigma_{1,2} \cdot R_{1,2} \times 1/\Sigma_{2,3} \cdot R_{2,3} \times 1/\Sigma_{3,1} \cdot R_{3,1} = E$ , показывающие, например, что при взаимодействии двух границ  $\Sigma 3$  в тройном стыке образуется граница  $\Sigma 9$ :  $(\Sigma 3 \times \Sigma 3) = \Sigma 9$ , рис. 1.

Для количественной оценки интерметаллидных фаз разработан новый неразрушающий метод [20], основанный на данных о магнитных свойствах и механизме образования указанных фаз. Он включает

определение содержания ферритной фазы методами: металлографическим, магнитным ( $\Phi_{\text{магн.}}$ ) и расчетным:  $\Phi_{\text{расч.}} = -20,93 + 4,01C_{\text{экв.}} - 5,6Ni_{\text{экв.}} + 0,016T$ , где:  $C_{\text{экв.}} = \% Cr + 1,73 \% Si + 0,88 \% Mo$ ;

$Ni_{\text{экв.}} = \% Ni + 24,55 \% C + 21,75 \% N + 0,4 \% Cu$ , и эмпирические зависимости:  $ИФ = \Phi_{\text{расч.}} - \Phi_{\text{магн.}} - K$ , где  $K = 3,9-4,9$ .



Рис. 1. Пример определения СГ  $\Sigma 3$  и  $\Sigma 9$  / Example of determination of SG  $\Sigma 3$  and  $\Sigma 9$

Комплексные коррозионные исследования включали испытания на стойкость: к питтинговой коррозии в 6%-ном растворе  $FeCl_3$  при температурах 30...45°C по методу А, ASTM G-48; к межкристаллитной коррозии в кипящих растворах серной и азотной кислоты по ГОСТ 6032; к КР – в кипящем 45 %-ном растворе  $MgCl_2$  по ASTM G-36; к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением по методу А, NACE TM0177, в растворе: 5%  $NaCl + 0,5\% CH_3COOH + H_2S$  (насыщ.), в течение 720 часов, а также исследование электрохимических характеристик образцов труб в растворе метода NACE TM0177.

Механические свойства труб оценивали путем испытаний образцов на растяжение с определением  $\sigma_b$ ,  $\sigma_{0,2}$ ,  $\delta_5$ , и на ударную вязкость.

### Результаты исследований и их обсуждение

Трубы изготавливали из трубной заготовки  $\varnothing 180$  мм стали марки 02X22H5AM3, которая характеризовалась неоднородной структурой (рис. 2a, b) и наличием в ряде случаев интерметаллидных фаз, рис. 2c. Методом ДОРЭ-анализа установлено, что основной интерметаллидной фазой в структуре трубной заготовки, а также труб, из стали 02X22H5AM3 является парамагнитная  $\sigma$ -фаза с тетрагональной кристаллической решеткой.

Горячее прессование с высокой степенью деформации ( $\epsilon > 95\%$ ) способствовало существенному преобразованию структуры стали: увеличению степени вытянутости фаз в направлении деформации (рис 3a) и измельчению ферритных и аустенитных зерен. Однако, оно не обеспечило высокую однородность структуры стали (рис. 3b), и, в ряде случаев, отсутствия в ней  $\sigma$ -фазы, а, следовательно, требуемый потребителями высокий комплекс

коррозионных и эксплуатационных свойств горячепрессованных труб.

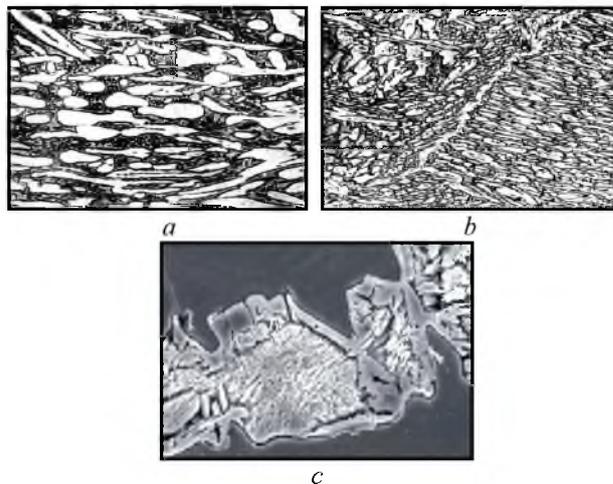


Рис. 2. Микроструктура трубной заготовки из стали 02X22H5AM3: a, b – центр и периферия,  $\times 250$ ; c –  $\sigma$ -фаза,  $\times 10000$  /

Microstructure of a tube billet of Cr22Ni5Mo3N steel: a, b – centre and periphery,  $\times 250$ ; c –  $\sigma$ -phase,  $\times 10\ 000$

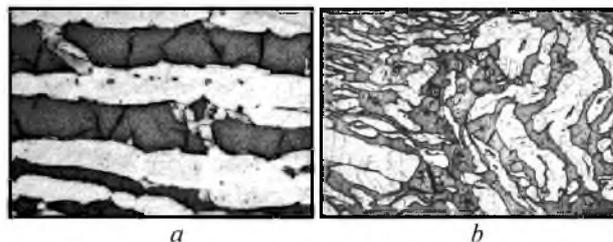


Рис. 3. Микроструктура горячепрессованных труб из стали 02X22H5AM3,  $\times 500$ : a, b – продольный и поперечный шлифы, соответственно /

Microstructure of a hot-extruded tube of Cr22Ni5Mo3N steel,  $\times 500$ : a, b – longitudinal and transverse metallographic sections, respectively

Изготовление холоднокатаных труб из дуплексных сталей включает многопроходную холодную прокатку на станах ХПТ и КРВ, а также промежуточные и окончательную термические обработки (заковки) при температурах 1050-1090°C (в зависимости от химического состава стали). Эти технологические операции способствуют дроблению и измельчению ферритных и аустенитных зерен и основных фаз и увеличению степени анизотропии структуры стали, но также не исключают наличия  $\sigma$ -фазы, приводящей к неудовлетворительным коррозионным и технологическим свойствам труб.

Устранить интерметаллидную  $\sigma$ -фазу можно высокотемпературным гомогенизирующим нагревом с последующей закалкой труб. Однако, высокотемпературный нагрев дуплексных сталей вследствие фазового  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения способствует увеличению, в том числе, до недопустимых пределов ( $> 60\%$ ), объема ферритной фазы в их структуре (табл. 2). Это отрицательно влияет на коррозионные и эксплуатационные свойства труб.

Таблица 2

**Влияние режима закалки на зернограничную структуру горячепрессованных / холоднокатаных труб**  
**Effect of quenching conditions on grain-boundary structure of hot-extruded / cold-rolled tubes**

Режим закалки, °С	% α-фазы (ср.)	% СГ (ср.)
1050	49 / 46	54 / 48
1150	62 / 58	69 / 66
1200	66 / 62	72 / 70
(1150 + 1050)	52 / 50	77 / 73

Поэтому необходимо было разработать такой режим термической обработки труб из ферритно-аустенитных сталей, который бы обеспечил их наиболее благоприятную структуру и высокий комплекс коррозионных свойств.

При испытании на стойкость к питтинговой коррозии металлографических шлифов от труб из стали 02X22H5AM3, зарождение питтингов происходило в аустенитной фазе, рис. 4.

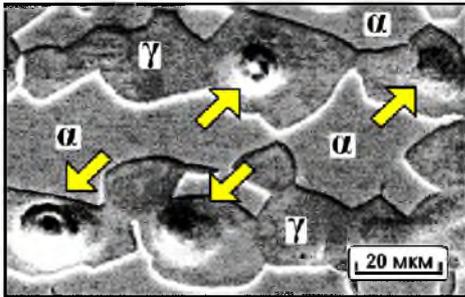


Рис. 4. Зарождение питтингов (показано стрелками) в аустенитной фазе образца трубы из стали 02X22H5AM3 / Pitting nucleation in austenite phase (indicated by arrows) in a specimen taken from Cr22Ni5Mo3N steel tube

Этот результат подтверждает имеющиеся в литературе данные об избирательной коррозии и коррозионном растрескивании аустенитной фазы duplexных сталей в ряде агрессивных сред, и указывает на возможность повышения коррозионной стойкости труб из ферритно-аустенитных сталей путем повышения стойкости аустенитной фазы. Этого можно достичь путем увеличения содержания специальных низкоэнергетических границ зерен в γ-фазе и размеров аустенитных зерен.

Систематическими исследованиями процессов структурообразования при термических обработках образцов труб из стали 02X22H5AM3 – закалках в воду после нагревов при температурах 1050...1200°С, установлены следующие закономерности.

Закалка от 1050°С (по действующей технологии) способствует повышению степени однородности структуры стали и частичной коагуляции основных фаз. Однако, при этом не всегда достигается полное превращение σ-фазы и, соответственно, требуемая коррозионная стойкость труб. Дальнейшее повышение температуры нагрева под закалку

способствует: росту ферритных и аустенитных зерен (рис. 5); полному превращению σ-фазы; увеличению степени коагуляции фаз; увеличению количества специальных низкоэнергетических границ зерен Σ3 (Σ3<sup>n</sup>) в аустенитной составляющей стали (табл. 2 и 3). Однако, при этом также происходит увеличение, в том числе, до недопустимых пределов (> 60 %), содержания ферритной фазы, табл. 2 и 3.

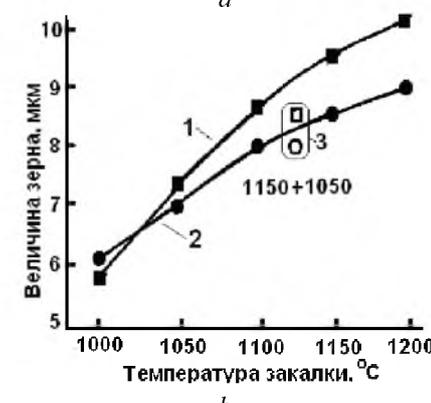


Рис. 5. Влияние режима закалки на величину ферритного (кр. 1) и аустенитного (кр. 2) зерна в образцах горячепрессованных (а) и холоднокатаных (б) труб / Effect of quenching conditions on the size of ferrite (1) and austenite (2) grains in hot-extruded (a) and cold-rolled (b) tubes

Таблица 3

**Влияние степени деформации (ε) и режима закалки на содержание СГ в аустенитной фазе холоднокатаных труб / Effect of deformation ratio (ε) and quenching conditions on content of SG in austenite phase of cold-rolled tubes**

ε, %	Режим закалки, °С	СГср., %
60	от 1050	43
	от 1150 (1200)	56 (62)
	от (1150...1200+1050)	69 (71)
70	от 1050	48
	от 1150 (1200)	65 (69)
	от (1150...1200+1050)	73 (75)

В холоднокатаных трубах, по сравнению с горячепрессованными, после тех же режимов закалки содержание СГ и α-фазы было более низким, табл. 3. Таким образом, повышение температуры закалки

наряду с положительным влиянием, может оказывать отрицательное влияние на структуру и коррозионную стойкость труб из ферритно-аустенитных сталей.

Установлено, что последующая (после высокотемпературной) закалка от 1050°C образцов труб способствует: восстановлению необходимого баланса ферритной и аустенитной фаз (примерно 1:1) в структуре стали; дальнейшему увеличению содержания специальных границ зерен в аустените, обладающих повышенной коррозионной стойкостью, и соответственно уменьшению поверхности термодинамически менее стойких границ общего типа, табл. 2 и 3, рис. 6a и 7b, а также некоторому измельчению структуры стали по сравнению с высокотемпературной закалкой (рис. 5 и 7a).

На рис. 6a отчетливо видно, что специальные границы  $\Sigma 3$  в аустенитной составляющей дуплексной стали характеризуются наличием длинных прямолинейных участков (показаны темными стрелками) и зигзагообразных фасеток (показаны светлыми стрелками), и аналогичны СГ в чисто аустенитных коррозионностойких сталях (рис. 6б).

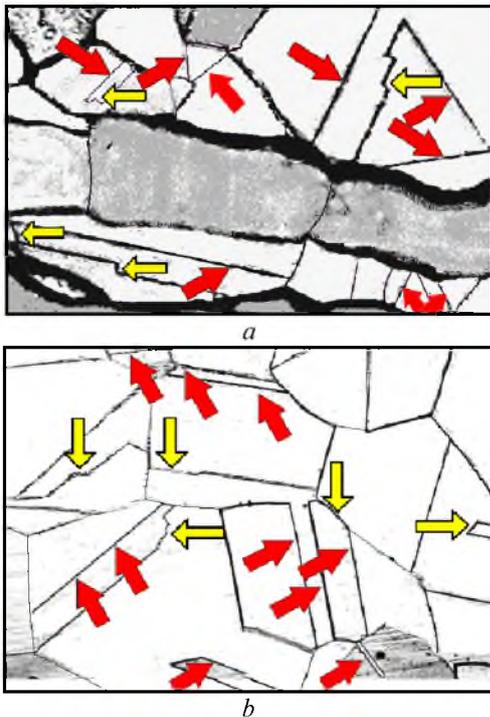


Рис. 6. Микроструктуры образцов горячепрессованных труб из стали 02X22H5AM3 (a) и 03X18H11 (б) после двойной закалки с обозначенными специальными границами  $\Sigma 3$ ,  $\times 800$  / Microstructure of a specimens of hot-extruded tubes from Cr22Ni5Mo3N (a) and Cr18Ni10 (b) steel after regenerative quenching with denoted special boundaries  $\Sigma 3$ ,  $\times 800$

Результаты металлографических исследований структуры образцов труб, подвергнутых двойной закалке, подтверждены данными ДОРЭ-анализа, который позволил оценить фазовый состав, зеренную структуру стали и количество СГ в  $\gamma$ - фазе, рис. 8.

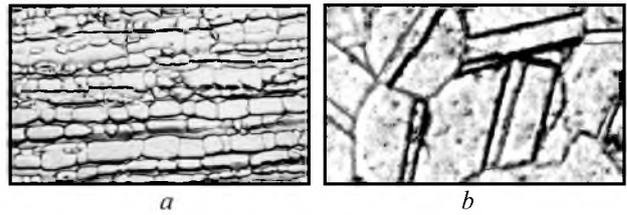


Рис. 7. Зеренная структура (a,  $\times 500$ ) и участок  $\gamma$ -фазы (b,  $\times 1500$ ) в образце холоднокатаной трубы после двойной закалки / Grain structure (a,  $\times 500$ ) and a section of  $\gamma$ -phase (b,  $\times 1500$ ) in a specimen taken from a cold-rolled tube after regenerative quenching

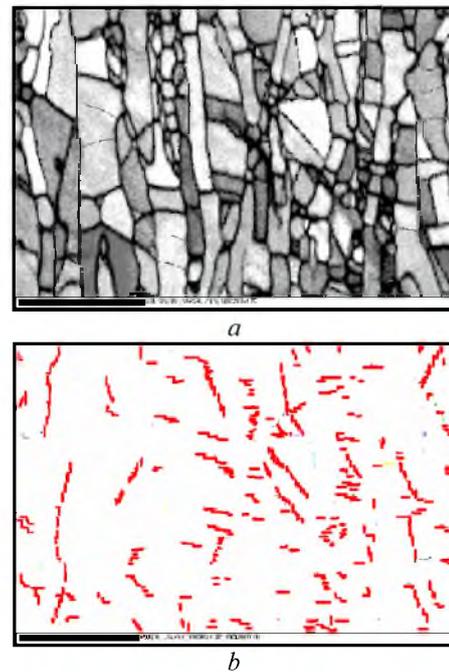


Рис. 8. Структура образца горячепрессованной трубы из стали 02X22H5AM3 после двойной закалки (метод ДОРЭ,  $\times 500$ ): a – растровое изображение зеренной структуры; b – СГ в аустените / Structure of a specimen taken from a hot-extruded tube of Cr22Ni5Mo3N steel after regenerative quenching (method EBSD,  $\times 500$ ): a – raster image of grain structure; b – SG in austenite

Содержание специальных границ в  $\alpha$ -фазе было незначительным, не превышало 10 %, поэтому их влияние на свойства стали и труб не рассматривали.

Экспериментами в производственных условиях установлено, что допустимая максимальная деформация при многопроходной холодной прокатке труб из дуплексных сталей, не приводящая к образованию необратимых микродефектов в их структуре, зависит от ее цикла и при первом цикле для стали 02X22H5AM3 составляет  $\epsilon \approx 55$  %, а при последующих циклах может достигать  $\epsilon \approx 70-75$  %.

Увеличение степени деформации в этих пределах способствует увеличению при последующей закалке содержания СГ в структуре холоднокатаных труб, табл. 3. Это дает дополнительный инструмент для

повышения коррозионной стойкости холоднокатаных труб путем применения максимально возможной деформации при прокатке на готовый размер.

Анализ диаграмм фазовых превращений Cr-Ni-Mo ферритно-аустенитных сталей показывает что при нагреве этих сталей происходит превращение аустенита в высокотемпературный  $\delta$ -феррит ( $\gamma \rightarrow \delta$ ), количество которого с повышением температуры увеличивается и сохраняется в структуре стали после закалки. При повторном нагреве предварительно закаленной от 1150 (1200) $^{\circ}$ C дуплексной стали до более низких температур, в частности, до 1050 $^{\circ}$ C, высокотемпературный феррит становится термодинамически нестабильным и претерпевает  $\delta \rightarrow \gamma$  превращение. Содержание  $\delta$  ( $\alpha$ )-фазы при этом уменьшается (до  $\approx 50\%$ ), табл. 2.

Такая фазовая перекристаллизация сопровождается уменьшением удельной поверхности высокоэнергетических и увеличением поверхности низкоэнергетических, как внутрифазных ( $\Sigma 3$ ), так и межфазных границ зёрен. В итоге снижается общий энергетического уровень дефектов структуры материала.

Согласно имеющимся данным, в аустенитной коррозионностойкой стали среднее значение свободной энергии границ общего типа составляет 835 эрг/см $^2$ , а специальных границ двойников ( $\Sigma 3$ ) – 19 эрг/см $^2$ , т.е., энергия последних в  $\approx 44$  раза ниже.

Таким образом, двойная закалка по разработанному режиму способствует созданию наиболее благоприятной структуры ферритно-аустенитных сталей, что дает основание ожидать повышения коррозионной стойкости труб, обладающих такой структурой.

Комплексные коррозионные исследования образцов труб подтвердили, что двойная закалка (1150...1200+1050) $^{\circ}$ C по сравнению с одинарной закалкой от 1050 $^{\circ}$ C (а также от 1100...1200 $^{\circ}$ C) способствует:

- повышению стойкости к межкристаллитной, питтинговой коррозии и коррозионного растрескивания: скорость МКК снизилась в  $\sim 1,7$  раз, скорость ПК до 300 раз; повысился температурный порог питтингостойкости с 30 до 40 $^{\circ}$ C для холоднокатаных и до 45 $^{\circ}$ C для горячепрессованных труб; увеличилось в 1,6-2 раза время до КР (табл. 4 и 5, рис. 9);

- повышению стойкости к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением: для горячекатаных и холоднокатаных труб  $\sigma_{кр}$  увеличилось с 0,9 и 1,0 до  $> 1,1\sigma_{0,2}$  (рис. 10);

- существенному улучшению электрохимических характеристик стали в среде метода NACE TM 0177: снижению в 4,5 и 6,8 раз плотности тока пассивации и реактивации на анодных поляризационных кривых.

Микрорентгеноспектральный анализ содержания легирующих элементов, определяющих коррозионную стойкость стали (Cr и Mo), в ферритной и аустенитной фазах образцов трубы из стали 02X22H5AM3 показал, что с повышением

температуры закалки в феррите снижается содержание ферритообразующих элементов, а в аустените – аустенитообразующих. Однако, после двойной закалки (1150+1050) $^{\circ}$ C химические составы  $\alpha$  и  $\gamma$  фаз примерно соответствовали имеющим место после одинарной закалки от 1050 $^{\circ}$ C (рис. 11). Зависимости эквивалентов питтингостойкости (PREN = % Cr + 3,3 % Mo + 6 % N)  $\alpha$  и  $\gamma$  фаз от режима закалки имели аналогичный характер.

Таблица 4

**Влияние режима закалки на стойкость образцов горячепрессованных труб к МКК, ПК и КР / Effect of quenching conditions on resistance of specimens taken from hot-extruded tubes to intergranular, pitting and cracking corrosion**

Режим закалки, $^{\circ}$ C	Скорость МКК, мм/год	Скорость ПК, мг/см $^2$ , при температуре $^{\circ}$ C			Время до КР, ч
		30	40	45	
1050	0,8	0,07	0,95	1,28	78
1150	0,9	0,01	1,2	2,55	70
<b>1150+1050</b>	<b>0,45</b>	<b>0,001</b>	<b>0,003</b>	<b>0,05</b>	<b>128</b>
Треб. НД	$\leq 0,5$	$\leq 0,1$			–

Таблица 5

**Влияние режима закалки на стойкость образцов холоднокатаных труб к ПК, КР и СКРН / Effect of quenching conditions on resistance of specimens taken from cold-rolled tubes to pitting, cracking and sulfide stress corrosion cracking**

Режим закалки, $^{\circ}$ C	Скорость ПК, мг/см $^2$ , при температуре, $^{\circ}$ C			Время до КР, ч	$\sigma_{кр}$ , МПа (СКРН)
	30	40	45		
1050	0,09	0,6	1,8	105	$> 1,0 \sigma_{0,2}$
1100	0,04	0,08	0,7	98	–
<b>(1150+1050)</b>	<b>0,0011</b>	<b>0,007</b>	<b>0,18</b>	205	$> 1,1 \sigma_{0,2}$
<b>(1200+1050)</b>	<b>0,0003</b>	<b>0,002</b>	<b>0,16</b>	218	$> 1,1 \sigma_{0,2}$

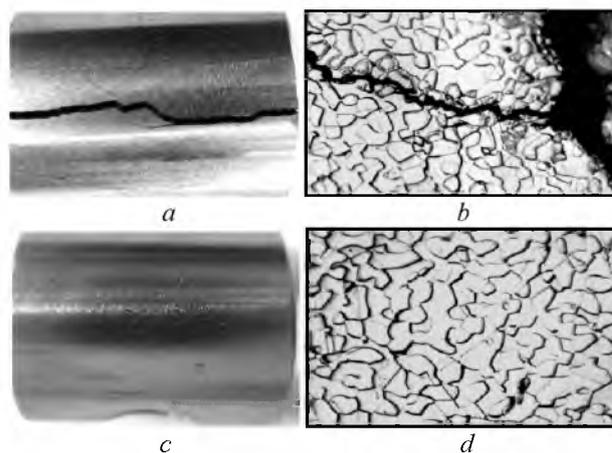


Рис. 9. Вид С-образных образцов холоднокатаной трубы (а,с) и их структуры (b, d,  $\times 500$ ) после закалок от ( $^{\circ}$ C): 1050 (а, b) и (1150+1050) (с, d) и испытаний на стойкость против КР / Appearance of C-shaped specimens taken from a cold-rolled tube (a, c) and their structure (b, d,  $\times 500$ ) after quenching from ( $^{\circ}$ C): 1050 (a, b) and (1150+1050) (c, d) and corrosion cracking resistance tests

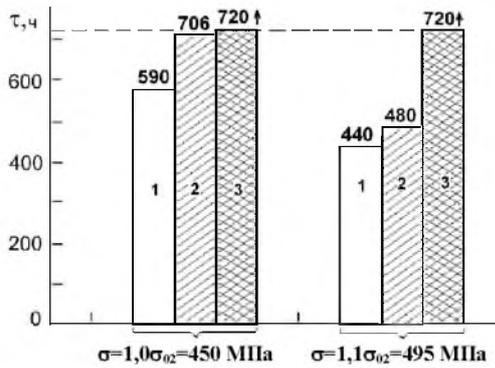


Рис. 10. Влияние режима закалки (°C) на стойкость против СКРН образцов холоднокатаных труб:

1 – 1050; 2 – 1150, 3 – (1150+1050) /

Fig. 10. Effect of quenching conditions (°C) on resistance of cold-rolled tube specimens to sulfide stress corrosion cracking: 1 – 1050; 2 – 1150, 3 – (1150+1050)

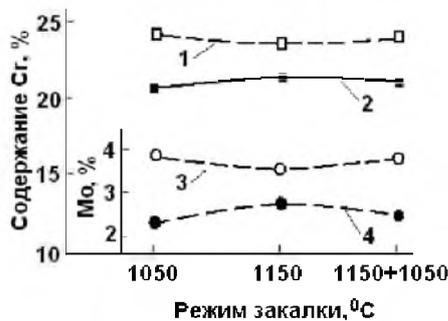


Рис. 11. Влияние режима закалки на содержание Cr (кр. 1 и 2) и Mo (кр. 3 и 4) в  $\alpha$  и  $\gamma$  фазах / Effect of quenching mode on the content of Cr (1 and 2) and Mo (3 and 4) in the  $\alpha$  and  $\gamma$  phases

Эти результаты подтверждают определяющую роль именно специальных низкоэнергетических границ  $\Sigma 3^n$  в существенном повышении стойкости к различным видам коррозии труб из ферритно-аустенитных сталей.

Двойная закалка способствовала также повышению пластических свойств труб при сохранении высокой прочности, табл. 6.

Таблица 6

**Влияние режима закалки на механические свойства холоднокатаных труб**  
**The influence of the mode of quenching on the mechanical properties of cold-rolled tubes**

Режим закалки, °C	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta_5$ , %	KCV <sup>-40</sup> , Дж/см <sup>2</sup>
1050	765-770	550-560	33-36	68-76
(1150+1050)	770-775	560-565	38-41	96-99

На основании анализа результатов комплексных исследований на ЧАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН» разработана инновационная технология изготовления труб из коррозионностойких ферритно-аустенитных сталей, основанная на принципах зернограничного конструирования [22]. Она включает деформацию с высокой степенью ( $\epsilon \geq 95\%$  и  $\geq 70\%$ ) горячепрессованных и холоднокатаных труб,

соответственно и последующую двойную закалку (1150...1200+1050)°C, обеспечивающих наиболее благоприятную структуру стали и высокий комплекс коррозионных, механических и эксплуатационных свойств труб.

По разработанной технологии на ЧАО «СПЮ» изготовлена опытная партия холоднокатаных труб  $\varnothing 25 \times 2,0$  мм из стали 02X22H5AM3 (UNS S 31803) и проведены их комплексные лабораторные исследования и длительные (6 месяцев) эксплуатационные испытания в агрессивной среде (концентрированный раствор NaCl, щелочь, абразивные компоненты, температура ~ 150°C, давление ~ 2 МПа) в теплообменнике аппарата по производству каустической соды на ПАО «ДНЕПРАЗОТ», г. Днепропетровск.

Используемые там в настоящее время трубы из стали 08X18H10T в течение менее 1 года выходят из строя по причине сквозной язвенной коррозии.

Результаты комплексных исследований структуры, коррозионных и механических свойств труб опытной парии показали их высокий уровень и соответствие результатам, полученным при экспериментах в лабораторных условиях.

При эксплуатационных испытаниях установлено, что средние скорости коррозии труб из стали 02X22H5AM3, изготовленных по разработанной технологии, были в ~ 1,4 раза ниже, чем труб штатного производства (составили 0,08 и 0,11 мм/год, соответственно), и в ~ 3 раза ниже, чем используемых в настоящее время труб из стали 08X18H10T (0,23 мм/год). На последних, кроме того, наблюдалась локальная коррозия глубиной до 0,9 мм.

На основании положительных результатов эксплуатационных испытаний даны рекомендации ПАО «ДНЕПРАЗОТ» о целесообразности использования в аппаратах по производству каустической соды труб повышенной коррозионной стойкости из стали 02X22H5AM3, изготавливаемых ЧАО «СПЮ» по новой технологии.

Ожидаемый годовой экономический эффект от использования труб из стали 02X22H5AM3 в 4-х аппаратах по производству каустической соды составляет 4 380 тыс. грн.

**Выводы**

1. Впервые установлены количественные зависимости между структурой (содержанием СГ и фазовым составом) и коррозионной стойкостью труб из ферритно-аустенитных сталей и научно обоснована определяющая роль специальных низкоэнергетических границ зерен  $\Sigma 3^n$  в повышении коррозионной стойкости труб.

2. Разработаны новые режим закалки (1150...1200+1050)°C и технология изготовления труб из коррозионностойких ферритно-аустенитных сталей, основанная на принципах зернограничного конструирования, обеспечивающая создание структуры с содержанием > 70 % специальных низкоэнергетических границ зерен в аустенитной

составляющей стали, отсутствием  $\sigma$ -фазы и соотношением  $\alpha$  и  $\gamma$  фаз 1:1, которая гарантирует высокий комплекс коррозионных свойств труб.

3. Разработан новый неразрушающий метод количественной оценки интерметаллидных фаз в структуре ферритно-аустенитных сталей, позволяющий производить контроль и предотвращать образование указанных фаз в процессе трубного производства.

4. Трубы из стали 02X22H5AM3, изготовленные по разработанной технологии, показали высокую

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ / REFERENCES

1. J. Charles, P. Chemelle. The history of duplex developments, nowadays DSS properties and duplex market future trends. 8<sup>th</sup> Duplex stainless Steels conference, 13-15 October 2010, Beaune, France.

2. 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.

3. Audoard J.P., Verneau M., Groski J. Corrosion Performance And Field Experience With Super Duplex And Super Austenitic Stainless Steels In FGD Systems // 12<sup>th</sup> International Corrosion Congress, Houston, – 1993. – P 131-138.

4. Jacques S., Peultier J, Gagnepain J. C. and Soullignac P. Corrosion resistance of duplex stainless steels in thermal desalination plants, Corrosion Nace conf., March 16-20, – 2008.

5. Kazuo F. Recent trends of developments of stainless steels highly resistant to corrosion // J. of the Iron and Steel Inst. of Japan (Tetsu to Hagane). – 1985. – No. 7. – P. 794-799.

6. 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, Izmir, Turkey). – 1998. – P. 100-122.

7. Korkhaus J. Application of corrosion-resistant steels in chemical industry // Mater. of the Conf. «Stainless Steel World 99». KCL Publishing BV. – 1999. – P. 27-41.

8. Charles J. Composition and properties of duplex stainless steels // Welding in the World. – 1995. – Vol. 36. – P. 27-32.

9. 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

10. Siow K.S., Song T.Y., Qiu J.H. Article Information Pitting corrosion of duplex stainless steels // Anti-Corrosion Methods and Materials. – 2001. – V. 48. – P. 31-37.

11. Abu-saa F.M., Labowski J. Influence of aging on mechanical properties of 22%Cr – 5% Ni duplex stainless steel. Intern. Conf. on Environmental Degradation of Engineering Materials (19-23 Sept. 1999, Poland), 1999. – S. 323-330.

12. Kudo T., Tsuge H., Moroishi T. Stress corrosion cracking resistance of 22%Cr duplex stainless steel in simulated sour environments. //Corrosion. – 1989. – No. 10. – P. 831-838.

13. Lopez N., Cid M., Puiggali M. Influence of  $\sigma$ -phase on mechanical properties and corrosion of duplex stainless steels // Corros. Sci. – 1999. – No. 4. – P. 1615-1631.

14. Van Gelder K., Erling J.G., Damen J.W.M., Visser A. The stress corrosion cracking of duplex stainless steel in H<sub>2</sub>S /CO<sub>2</sub> /Cl<sup>-</sup> environments // Ibid. – 1987. – Vol. 27. – No. 10/11. – P. 1271-1279.

*Статья рекомендована к публикации докт. техн. наук, проф. В. И. Вахрушевой (Украина); докт. техн. наук, проф. Г. Д. Сухомлиным (Украина)*

Поступила в редколлегию 21.01.2015

Принята к печати 24.03.2015

коррозионную стойкость при лабораторных и длительных эксплуатационных испытаниях в аппарате по производству каустической соды на ПАО «ДНЕПРАЗОТ», г. Днепропетровск.

5. Внедрение на ЧАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН» инновационных разработок способствует повышению эксплуатационной надежности и конкурентоспособности на мировом рынке выпускаемых им труб.

15. 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.

16. Watanabe T., An approach to grain-boundary design for strong and ductile polycrystals. // Res Mechanica. – 1984. – Vol. 11. – P 47-84.

17. Shimada M., Kokawa H., Wang Z.J., Sato Y.S., Karibe I. Optimization of grain boundary character distribution for Intergranular corrosion resistant 304 stainless steel by twin induced grain boundary engineering. // Acta Materialia. – 2002. – No 50. – P. 2331–2341.

18. Большаков В.И., Сухомлин Г.Д. Металлографическое определение кристаллографической структуры и матриц поворота решеток специальных границ в ГПК поликристаллах // Сб. науч. трудов. Строительство, материаловедение, машиностроение. Сер.: «Стародубовские чтения - 2004». Дн-вск. – 2004. – С. 174-180.

Bolshakov V.I., Suhomlin G.D. Metallographic determination of the crystal structure and lattice rotation matrices of special boundaries in GCK polycrystals // Collection of scientific works. Construction, materials science, mechanical engineering. Ser.: "Starodubovsky reading - 2004". Dnepropetrovsk. – 2004. – S. 174-180.

19. Пат. 68801, Украина. Спосіб термічного оброблення труб з корозійностійких феритно-аустенітних сталей / Дергач Т.А., Северина Л.С., Сухомлин, Г.Д., Панченко С.А. и др.; заявл. 20.08.2011; опубл. 10.04.2012. Бюл. № 7.

Pat. 68801, Ukraine. A method of heat treatment of pipes from corrosion-resistant ferritic-austenitic steels / Dergach T.A., Severina L.S., Suhomlin G.D., Panchenko S.A. et al.; appl. 20.08.2011; publ. 10.04.2012. Bull. № 7.

20. Пат. 92496, Украина. Спосіб кількісної оцінки фазового складу виробів з феритно-аустенітних сталей, зокрема, труб / Панченко С. А., Балева А.Е., Терещенко А.А. и др.; заявл. 08.01.2014; опубл. 26.08.2014. Бюл. № 16.

Pat. 92496, Ukraine. A method of quantifying the phase composition of products from ferritic-austenitic steels, in particular, pipes / Panchenko S. A., Balev A. E., Tereshchenko A. A. et al.; appl. 08.01.2014; publ. 26.08.2014. Bull. № 16.

21. Панченко С. А. Инновационные разработки с целью повышения эксплуатационной надежности труб из ферритно-аустенитных сталей // Сталь. М.: – 2015. – № 2. – С. 61-67.

Panchenko S. A. Innovative developments in order to improve the operational reliability of the pipe ferritic-austenitic steels // Steel. M.: – 2015. – № 2. – С. 61-67.

22. Herrera C., Ponge D., Raabe D. Design of a novel Mn-based 1 GPa duplex stainless TRIP steel with 60% ductility by a reduction of austenite stability. // Acta Materialia. – 2011. – No. 59. – P. 4653-4664.