

УДК: 621.774.38:620.187

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

**Т. А. Дергач, к. т. н., в. н. с.**

*ГВУЗ «Приднепровская государственная академия  
строительства и архитектуры»*

**Состояние вопроса.** Коррозионно-стойкие хромоникелевые и хромоникельмолибденовые ферритно-аустеничные 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 02X22H5AM3 (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 ( $\text{pH} = 4$ ) при температурах до  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , в горячих щелочных и хлоридных растворах повышенной концентрации, обладают хорошей стойкостью к сероводородному растрескиванию [1–8].

Таблица 1

Механические свойства наиболее распространенных дуплексных и супердуплексных хромоникельмолибденовых сталей

Сталь	Производитель	$\sigma_{\text{в}}$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta_5$ , %
SAF 2205 (дупл.)	Швеция	$\geq 680$	$\geq 450$	$\geq 35$
UNS S31803 (дупл.)	США			
SAF2507 (супердупл.)	Швеция	$\geq 750$	$\geq 500$	$\geq 35$

Ферритно-аустенитные стали также характеризуются хорошей свариваемостью [9], обрабатываются резанием, ковкостью, деформируемостью в горячем и холодном состояниях.

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  $1^\circ\text{C}$ ) [10], что позволяет эффективно использовать их в теплообменном оборудовании и, при необходимости, сваривать с низколегированными сталями.

В структуре ферритно-аустенитных сталей должно содержаться 40–60 % феррита (60–40 % аустенита); оптимальной является структура, содержащая по 50 % каждой из фаз (рис. 1).

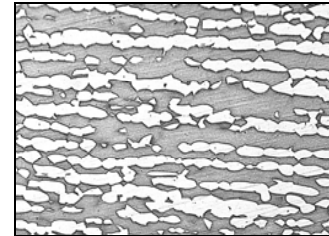


Рис. 1. Микроструктура трубы из стали 02X22H5AM3,  $\times 400$

При нагреве или при медленном охлаждении указанных сталей в некоторых диапазонах температур (800–1000 °С и 400–500 °С) могут выделяться интерметаллидные фазы, наиболее неблагоприятной из них является  $\sigma$ -фаза. Для предотвращения этого явления, необходимо при термической обработке применять ускоренное охлаждение изделий из ферритно-аустенитных сталей. При сварке рекомендуется применять технологические приемы, способствующие созданию оптимальной структуры и химического состава сварного соединения: регулирование термоциклов, использование вольфрамовых электродов и сварочных материалов с повышенным содержанием никеля, введение в защитный газ азота [11].

В настоящее время дуплексные стали применяются в теплообменном оборудовании 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 сталей в ряде агрессивных показал их значительно более высокую стойкость по сравнению с аустенитными сталями и возможность их более широкого использования 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 питтинговой стойкости PRE (Pitting Resistance Equivalent). Для сталей, легированных азотом, он вычисляется по формуле:  $PREN = \% Cr + 3,3 \times \% Mo + 30 \times \% N$ .

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

Стойкость сталей и сплавов к ПК и ЦК оценивают испытаниями в хлоридсодержащих средах различными методами. Наиболее распространенные из них 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 хлорного железа по стандарту ASTM G-48, эксплуатационные испытания и другие. 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 хромоникель-молибденовыми показал следующее.

При испытании по методу А стандарта ASTM G-48 (в 6 %-ном растворе хлорного железа) температурный порог стойкости к ПК образцов труб из ферритно-аустенитных дуплексной стали 03X22H5AM3 (UNS S31803) и более легированной супердуплексной стали 03X25H7AM3 (UNS S2507) составил более 40 °С и 50 °С, соответственно. Трубы из аустенитной стали 03X17H14M3 (316L) в этих условиях имели удовлетворительную стойкость к ПК (удельные потери массы образцов не более 0,0001 г/см<sup>2</sup>) только при испытании 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 массы 3-х образцов (г/см <sup>2</sup> ) в зависимости от t испытания, °С			
	22	30	40	50
316L (03X17H14M3)	<b>0,000018</b>	0,0012	0,02	–
<b>S31803 (03X22H5AM3)</b>	<b>0,0000002</b>	<b>0,00009</b>	0,0001	0,005
<b>S32750 (03X25H7AM3)</b>	<b>0,00000015</b>	<b>0,0000007</b>	<b>0,00001</b>	<b>0,00005</b>

При сравнительных испытаниях коррозионно-стойких сталей в хлоридсодержащей среде (60 000 – 80 000 ppm Cl<sup>-</sup>) при температуре 55 °С в течение 270 дней потеря веса образцов ферритно-аустенитной стали 02X22H5AM3 была значительно ниже, чем у стали 03X17H14M3 (потери составили не более 1 г и около 17 г соответственно) (рис. 2).

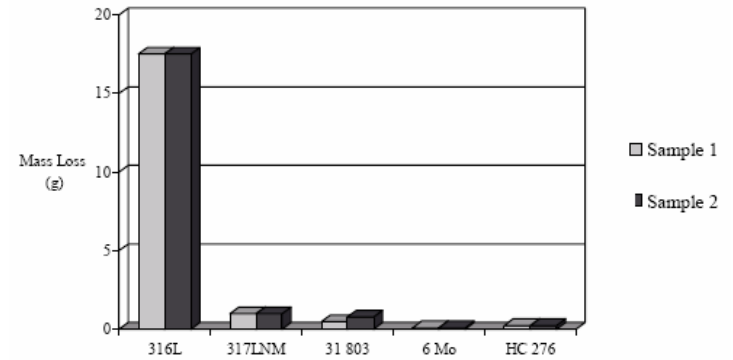


Рис. 2. Результаты сравнительных испытаний аустенитных и ферритно-аустенитных сталей в растворах хлоридов

На рисунке 3 представлены анодные поляризационные кривые (АПК), полученные на образцах ферритно-аустенитной стали 02X22H5AM3 и аустенитной стали 03X18H11 (AISI 304) в 26 %-ном растворе NaCl [6].

Из приведенных данных видно, что анодный ток растворения аустенитной стали на несколько порядков (например, при  $E = 0$  мВ на 3 порядка величины) выше, чем ферритно-аустенитной стали.

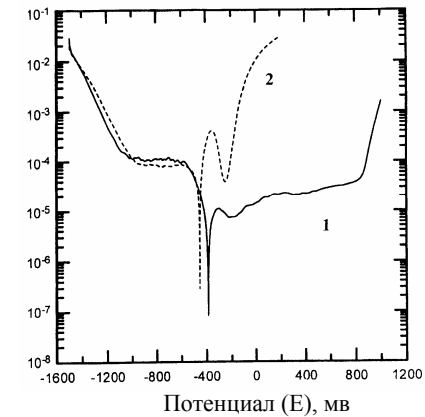


Рис. 3. АПК в 26 % - NaCl:  
1 – сталь 02X22H5AM3  
2 – сталь AISI 304

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) [8].

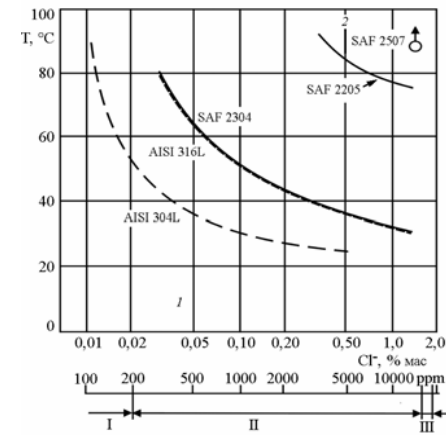


Рис. 4. Зависимость склонности сталей к ПК от температуры и концентрации хлора при потенциале + 300 мВ:  
 1 – склонность к коррозии отсутствует;  
 2 – коррозия;  
 I, II и III – пресная, подсолонная и морская вода, соответственно

На рисунке 5 приведены потенциалы питтингообразования образцов дуплексных и аустенитной сталей в растворе, содержащем 50 г/л NaCl при pH 6,4 и температуре 50 °C [9]. Из него видно, что дуплексная хромоникельмолибденовая сталь S32205 имеет наиболее положительный потенциал питтингообразования (более + 1000 мВ), что свидетельствует о ее высокой способности к пассивации в данной среде. Потенциал дуплексной хромоникелевой стали S32304 несколько ниже и соответствует + 450 мВ, а аустенитная хромоникельмолибденовая сталь 316L имеет наиболее низкий потенциал питтингообразования (+300 мВ).

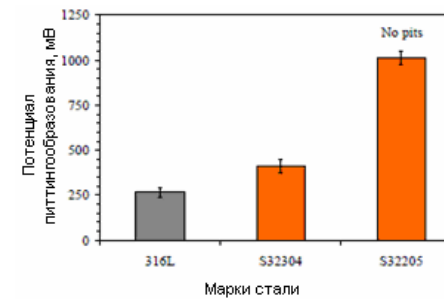


Рис. 5. Потенциалы питтингообразования в растворе 50 г/л NaCl

Результаты электрохимических исследований стойкости к щелевой коррозии специальных образцов (рис. 6) из различных коррозионно-стойких сталей, путем регистрации изменения их потенциалов коррозии во времени в течение 1 000 часов испытаний в растворе 50 г/л NaCl при кислотности (pH = 6,4) и  $t = 50 ^\circ\text{C}$  показали значительно более высокую стойкость к ЩК дуплексных сталей.



Рис. 6. Вид образца для испытаний на стойкость против щелевой коррозии

Значение потенциала коррозии в щели образцов ферритно-аустенитной стали UNS S32205 было положительным (+150 мВ) и стабильным, а его значение в щели аустенитной стали 316L было отрицательным (– 250 мВ) и нестабильным. Это указывает на то, что материалы находятся в пассивном и активном состояниях, соответственно. Ферритно-аустенитная сталь UNS S32304 (не содержащая молибдена) в этих условиях 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 питтингов в щели не наблюдали (табл. 3).

Таблица 3

Результаты обследования образцов после испытания на стойкость против щелевой коррозии

Материал	Потеря массы, мг	К-во щелей	Глубина коррозии, мкм
316L	3	1	97
S32304	2	1	44
<b>S31803</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>

Выполненные в последние годы совместно с ЧАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН» (ЧАО «СПЮ») исследования показали значительные резервные возможности повышения стойкости ферритно-аустенитных сталей к питтинговой коррозии путем использования принципа зернограничного конструирования (ЗГК), основанного на создании структуры стали с максимально возможным содержанием специальных низкоэнергетических границ зерен в ее аустенитной составляющей. На его основе разработан режим термической обработки труб из ферритно-аустенитных сталей [12], позволяющий до 300 раз снизить скорость питтинговой коррозии образцов стали 02X22H5AM3 при испытании в 6 %-ном растворе хлорного железа (по ASTM G-48) при температурах 25–45 °С.

На основании данных литературы и полученных результатов исследований предложено использовать трубы из коррозионностойких ферритно-аустенитных сталей, изготовленные по усовершенствованной технологии на ЧАО «СПЮ», в высоко агрессивных средах, содержащих хлориды, при повышенной температуре эксплуатации.

В настоящее время проводятся длительные эксплуатационные испытания экспериментальных образцов холоднокатаных труб  $\varnothing 25 \times 2$  мм из стали 02X22H5AM3 в хлоридсодержащей среде при температуре 150°C и давлении 2,5 атм. в аппаратах по производству каустической соды на ПАО «ДНЕПРА-ЗОТ», г. Днепропетровск, которые при первом обследовании через 3 месяца испытаний показали в 4,6 раза более высокую коррозионную стойкость по сравнению с используемыми в настоящее время трубами из стали 08X18H10T.

## 2. Стойкость к коррозионному растрескиванию

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 на рисунке 7 и в таблицах 4 и 5.

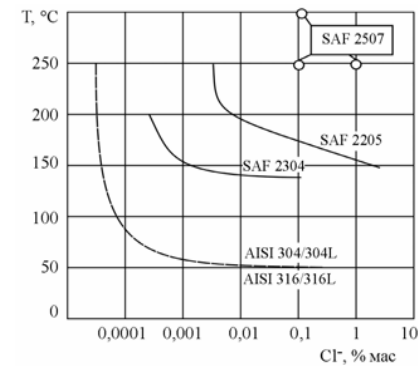


Рис. 7. Сравнительные характеристики склонности к КР аустенитных и ферритно-аустенитных сталей в зависимости от температуры и концентрации ионов хлора, (1 000 ч,  $\sigma = \sigma_{0,2}$ ) [8]

Из них видно, что ферритно-аустенитные стали характеризуются значительно более высокой стойкостью к КР в хлоридсодержащих средах при повышенных температурах, чем аустенитные хромоникелевые и хромоникель-молибденовые стали 304L, 904L и 316L.

Таблица 4

Результаты испытаний коррозионно-стойких сталей на стойкость к КР при температуре 200 °C в растворе хлорида кальция [8]

Марка стали	Напряжения, % от $\sigma_{0,2}$	Время до растрескивания, ч
316	10	менее 155
<b>S32205/S31803</b>	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 [7]

Температура, °С	AISI 304L (ауст.) (03X18H11)	AISI 904L (ауст.) (02X22H25AM3)	UNS S32304 (дупл.) (03X22H5)	UNS S32205 (дупл.) (02X22H5AM3)
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	–	–	–

Испытаниями на стойкость к КР в 44 %-ном кипящем при 155 °С растворе хлорида магния по стандарту ASTM G-36, проведенными совместно с ЧАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», было установлено, что С-образные пружинные образцы теплокатанных труб из стали 02X22H5AM3 не растрескались за 200 часов при растягивающих напряжениях, равных 360 МПа, в то время, как образцы труб из стали 03X17H14M3 растрескались за 24 часа при вдвое более низком напряжении (180 МПа).

Проведенными совместно с Физико-механическим институтом им. Г.В. Карпенко НАН Украины исследованиями показана также высокая стойкость образцов труб из стали 02X22H5AM3 к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением, а также высокая трещиностойкость при испытании в хлоридном сероводородсодержащем растворе NACE, а также резервные возможности их повышения.

### 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 растворах хлоридов (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 исследовании скорости коррозии образцов ферритно-аустенитной стали 02X22H5AM3 гравиметрическим методом в автоклаве в потоке раствора NACE (5 % NaCl + 0,5 % CH<sub>3</sub>COOH + H<sub>2</sub>S, нас.) + 1 % абразива (кварцевый песок фракции 0,14 мм) при температуре (30 ± 3) °С, давлении 0,5 МПа и скорости потока 4,1 м·с<sup>-1</sup>, скорости коррозии составили 0,0025...0,0045 мм/год, что классифицирует сталь как «стойкая». Скорость коррозии образцов



безмолибденовой ферритно-аустенитной стали 12Х21Н5Т в этих условиях составила 0,087...0,143 мм/год (т. е. была в среднем в 30 раз выше), а скорость коррозии аустенитной стали 12Х18Н10Т составила 0,035–0,074 мм/год (примерно в 16 раз выше, чем ферритно-аустенитной хромоникельмолибденовой стали).

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.

По-видимому, высокая стойкость к эрозии ферритно-аустенитных сталей обусловлена их более высокой прочностью, твердостью и износостойкостью.

Таким образом, анализ литературы и комплексные коррозионные исследования показали высокую коррозионную стойкость ферритно-аустенитных хромоникельмолибденовых сталей, легированных азотом, и изделий из них против питтинговой и щелевой коррозии, коррозионного растрескивания в хлорид- и сероводородсодержащих средах, а также против эрозии. По характеристикам коррозионной стойкости указанные стали значительно превосходят более дорогостоящие аустенитные хромоникельмолибденовые стали.

Относительная экономичность ферритно-аустенитных сталей и высокий комплекс их коррозионных и эксплуатационных свойств позволяет рекомендовать их более широкое использование в различных отраслях промышленности: химической, нефтехимической, нефтегазодобывающей, а также в атомной энергетике, где основными агрессивными факторами являются повышенное содержание в среде хлоридов, сероводорода и других компонентов, повышенные (до 250°) температуры и растягивающие напряжения.

### **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, а также в сероводородсодержащих средах.

## Литература

1. Jacques S. Corrosion resistance of duplex stainless steels in thermal desalination plants / Jacques S., Peultier J, Gagnepain J. C. and Soullignac P. // Corrosion Nace conference, March 16–20, 2008.
2. Korkhaus J. Application of corrosion-resistant steels in chemical industry / Korkhaus J. // Mater. of the Conf. “Stainless Steel World 99”. KCL Publishing BV, 1999. – Pp. 27–41.
3. Audoard J. P. Corrosion Performance And Field Experience With Super Duplex And Super Austenitic Stainless Steels In FGD Systems / Audoard J. P., Verneau M., Groski J. //12<sup>th</sup> International Corrosion Congress, Houston, USA, 1993.– Pp. 131–138.
4. Charles J. Some duplex applications. Test results and practical experience / Charles J., Verneau M., Audouard J.-P., Demars S. // Stainless Steel World 99 Conf. on Corrosion-Resistant Alloys (16-18 Nov. 1999, Hauge, Netherlands), 1999. – Pp. 473–485.
5. Bosson, R. Oltra, J. Charles, Proc. of Duplex Stainless Steel '91 Conf., Beaune (France), 1991, Vol. 2, pp. 939–947.
6. Tsai W.-T. Environmentally assisted cracking behavior of duplex stainless steel in concentrated sodium chloride solution / Tsai W.-T., Chou S.-L. // Corros. Sci., 2000. – № 42. – Pp. 1741–1762.
7. Sandvik, Corrosion Resistance Sandvik SAF 2205, <http://www.sandvik.com>.
8. Walden B. The Sandvik duplex family of stainless steels. Summary of data / Walden B., Nicholls J. M. // Proc. of the VI Korrosyon Sempozyumu Bildiriler Kitabi (4–7 Kasim 1998, Turkey), 1998. – Pp. 100–122.
9. Jérôme Peultier. News Trends in Selection of Metallic Material for Desalination Industry R&D Stainless Steels and Clad Plates Manager / Jérôme Peultier, Véronique Baudu, Pauline Boillot, Jean-Christophe Gagnepain // Industeel, Arce-lormittal R&D – France.
10. Duplex stainless steel welding. Best practices. [www.stainless-steel-world.com](http://www.stainless-steel-world.com).
11. Siow K. S., Song T.Y., Qiu J.H. Article Information Pitting corrosion of duplex stainless steels / Siow K. S., Song T. Y., Qiu J. H. // J. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2001. – V. 48. – P. 31–37.
12. Т. О. Дергач, Л. С. Северіна, Г. Д. Сухомлин, та ін. Спосіб термічного оброблення труб з корозійностійких феритно-аустенітних сталей. Патент № 68801, Україна. Опубл. Бюл. № 7, 10.04.2012.
13. Raman R. On Flow Induced Localized Corrosion Of 304 Austenitic & 2205 Duplex Stainless Steel Welds In 3.5 % NaCl With Or Without Abrasive Particles / Raman R., Studies S. // Indian Institute of Technology, Bombay, 2005.

**УДК: 620.193.001.4**

**Анализ качественных характеристик коррозионностойких ферритно-аустенитных сталей с целью расширения областей их применения / Т. А. Дергач // Металознавство та термічна обробка металів: науковий та інформ. журнал // Д. : ДВНЗ ПДАБА, 2014. – № 3. – С. –. – Рис. 7. – Табл. 5. – Бібліогр.: (13 назв).**

На основании анализа научно-технической информации и результатов исследований показана высокая стойкость к различным видам коррозии, экономичность, высокие эксплуатационные свойства хромоникельмолибденовых ферритно-аустенитных сталей и целесообразность их широкого использования взамен более дорогостоящих и менее коррозионно-стойких аустенитных хромоникельмолибденовых сталей.

На основі аналізу науково-технічної інформації та результатів досліджень показано високу стійкість до різних видів корозії, економічність, високі експлуатаційні властивості хромонікельмолібденових феритно-аустенітних сталей та доцільність їх широкого використання замість більш коштовних та менш корозійно-стійких аустенітних хромонікельмолібденових сталей.

On the basis of analysis of scientific and technical information and results of researches high firmness is shown to the different types of corrosion, economy, high operating properties of Cr–Ni–Mo ferritic-austenitic steels and expediency of their deployment in exchange more expensive and less corrosive-proof austenitic Cr–Ni–Mo steels.