

УДК 621.765.3:06:[620.193.56:669.15-194.56

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ВЫСОКОЙ СТОЙКОСТИ К МЕЖКРИСТАЛЛИТНОЙ КОРРОЗИИ ХОЛОДНОКАТАНЫХ ТРУБ ИЗ СТАЛИ 02X18H11 (304L)

ДЕРГАЧ Т. А., к. т. н., с. н. с.

Кафедра материаловедения и обработки материалов, Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского, 24-а, Днепр, 49600, Украина, тел. + 38 (050) 8673097, e-mail: ta_dergach@i.ua, ORCID ORG 0000-0003-0235-5342

Аннотация. Постановка проблемы. В настоящее время необходима разработка научно обоснованных технологических мероприятий, обеспечивающих высокую стойкость к межкристаллитной коррозии (МКК) холоднокатаных труб из стали 02X18H11 (304L). **Методики.** Использованы методы оптической металлографии, химического анализа, испытания на стойкость к МКК по ГОСТ 6032 и механических свойств на растяжение. **Результаты.** Исследованы структура, химический состав и стойкость МКК трубной заготовки из стали 02X18H11 импортного производства. Установлено отрицательное влияние микропримесей бора (0,0025 %) на стойкость к МКК трубной заготовки при испытании ее образцов в сильноокислительной среде (кипящей 65 % азотной кислоте) по методу ДУ, ГОСТ 6032. Изучены процессы структурообразования при изготовлении горячепрессованных и холоднокатаных труб и их влияние на стойкость к МКК. Скорректированы режимы термической обработки и деформации при изготовлении холоднокатаных труб. Обеспечена высокая стойкость товарных труб к МКК. **Научная новизна.** Предложена научная идеология, основанная на анализе литературы, теории и практики трубного производства и принципе зернограничного конструирования, позволяющая повышать стойкость к МКК труб из хромоникелевых аустенитных сталей. **Практическая значимость.** Разработка внедрена на ЧАО «Сентравіс Продакшн Юкрейн», г. Никополь. Получен фактический экономический эффект $\approx 1,5$ млн грн.

Ключевые слова: аустенитная хромоникелевая сталь; бор; горячепрессованные и холоднокатаные трубы; термическая обработка; микроструктура; коррозионная стойкость

ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ВИСОКОЇ СТІЙКОСТІ ДО МІЖКРИСТАЛІТНОЇ КОРОЗІЇ ХОЛОДНОКАТАНИХ ТРУБ ІЗ СТАЛІ 02X18H11 (304L)

ДЕРГАЧ Т. О., к. т. н., с. н. с.

Кафедра матеріалознавства та обробки матеріалів, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24-а, Дніпро, 49600, Україна, тел. + 38 (050) 8673097, e-mail: ta_dergach@i.ua, ORCID ORG 0000-0003-0235-5342

Анотація. Постановка проблеми. Наразі виникла необхідність розроблення науково обґрунтованих технологічних заходів, що забезпечують високу стійкість до міжкристалітної корозії (МКК) холоднокатаних труб із сталі 02X18H11 (304L). **Методики.** Застосовано методи оптичної металографії, хімічного аналізу, випробування на стійкість до МКК за ГОСТ 6032 і механічних властивостей на розтягування. **Результати.** Досліджено структуру, хімічний склад і стійкість до МКК трубної заготовки із сталі 02X18H11 імпортного виробництва. Встановлено негативний вплив мікродомішок бору (0,0025 %) на стійкість до МКК трубної заготовки під час випробування її зразків у сильноокиснювальному середовищі (киплячій 65 % азотній кислоті) методом ДУ, ГОСТ 6032. Вивчено процеси структуроутворення під час виготовлення горячепрессованих і холоднокатаних труб і їх вплив на стійкість до МКК. Скориговано режими термічної обробки і деформації під час виготовлення холоднокатаних труб. Забезпечено високу стійкість товарних труб до МКК. **Наукова новизна.** Запропоновано наукову ідеологію, яка ґрунтується на аналізі літератури, теорії та практиці трубного виробництва і принципі зернограничного конструювання, яка дозволяє підвищувати стійкість до МКК труб із хромонікелевих аустенітних сталей. **Практична значущість.** Розробку впроваджено на ПАТ «Сентравіс Продакшн Юкрейн», м. Нікополь. Отримано фактичний економічний ефект $\approx 1,5$ млн грн.

Ключові слова: аустенітна хромонікелева сталь; бор; горячепресовані та холоднокатані труби; термічна обробка; микроструктура; корозійна стійкість

ENSURING HIGH RESISTANCE TO INTERGRANULAR CORROSION IN COLD-ROLLED TUBES MADE OF 02X18H11 (304L) STEEL

DERGACH T.A., *Cand. Sc. (Tech.)*,

Department of Materials Science, State Higher Education Establishment "Pridneprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture", 24-a, Chernishevskogo str., Dnipro, 49600, Ukraine, tel. + 38 (050) 8673097, e-mail: ta_dergach@i.ua ORCID ORG 0000-0003-0235-5342

Abstract. Problem definition. Currently, it is necessary to develop scientifically substantiated technological measures ensuring high resistance to intergranular corrosion (IGC) of cold-rolled tubes made of 02Cr18Ni11 (304L) steel. **Methodology.** Methods of optical metallography, chemical analysis, tests of IGC resistance according to standard GOST 6032 and mechanical properties (tensile tests) were used. **Findings.** Structure, chemical composition and resistance to IGC of tube billets made of imported 02Cr18Ni11 steel were investigated. It was established that microquantities of boron admixtures (0,0025 %) had a negative influence on resistance of 02Cr18Ni11 steel to IGC in strong oxidizing media. Processes of structure formation in the course of production of hot-extruded and cold-rolled tubes and their influence on IGC resistance were investigated. Corrections to thermal treatment and deformation schedules in making cold-rolled tubes were introduced. High resistance of commercial tubes to IGC was ensured. **Originality.** Scientific ideology based on literature analysis, theory and practice of tube production and the grain boundary engineering principle was proposed and realized which made it possible to increase IGC resistance of tubes made of chrome-nickel austenitic steels. **Practical value.** Results of this research work were introduced at PJSC «Centravis Production Ukraine», Nikopol. Actual economic effect measures $\approx 1,500,000$ hryvnias.

Keywords: austenitic chrome-nickel steel; boron; hot-extruded and cold-worked tubes; thermal treatment; microstructure; corrosion resistance

Введение

Таблица 1

Трубы из особо низкоуглеродистой аустенитной коррозионностойкой стали 02X18H11 (304L) широко используются в мировой практике в различных отраслях промышленности: в химической, при производстве минеральных удобрений, в атомной энергетике и др. [1–7]. Для обеспечения надежной работы в жестких условиях высокоагрессивных сильно окислительных сред такие трубы должны выдерживать испытания на стойкость к межкристаллитной коррозии (МКК) по методу ДУ, ГОСТ 6032 (соответствует методу С по ASTM A-262), заключающемся в кипячении образцов в 65 % азотной кислоте в течение 5 циклов по 48 часов каждый. При этом признаком удовлетворительной стойкости к МКК является скорость коррозии образцов в каждом цикле испытаний не более 0,5 мм/год.

Данные исследования проведены в связи с неудовлетворительной стойкостью к МКК теплокатанных труб из стали 02X18H11 (304L), изготовленных в ЧАО «Сентравис Продакшн Юкрейн» (ЧАО «СПЮ»), г. Никополь, из трубной заготовки (скоростями коррозии труб достигали 14 мм/год).

Целью работы явилась разработка научно обоснованных технологических мероприятий, обеспечивающих высокую стойкость к межкристаллитной коррозии холоднокатанных труб из стали 02X18H11 (304L).

Материалы и методы исследования

Материалами исследования служила трубная заготовка из стали 02X18H11 (304L) плавки № 37662 импортного производства (табл. 1) и изготовленные из нее горячепрессованные и холоднокатанные трубы.

Исследовали химический состав, микроструктуру и стойкость к межкристаллитной коррозии образцов трубной заготовки и труб, а также механические свойства труб путем испытания на растяжение. Химический анализ стали проводили на спектрометре «SPECTROMAX» фирмы «SPECTRO», металлографические исследования – на оптическом микроскопе «Neophot-21» фирмы «Лесо», Германия.

Химический состав трубной заготовки из стали 02X18H11 плавки № 37662 / Chemical composition of tube billets made of 02Cr18Ni11 steel melting no. 37662

Содержание химических элементов, % масс.							
C	Cr	Mn	Mo	Ni	P	S	Si
1	2	3	4	5	6	7	8
0,012	18,4	1,34	0,06	10,3	0,02	0,004	0,23
Содержание химических элементов, % масс.							
Al	Cu	V	Ti	B	W	Co	N
9	10	11	12	13	14	15	16
0,008	0,03	0,03	0,002	0,0025	0,01	0,025	0,077

Испытания на стойкость к МКК осуществляли гравиметрическим методом, путем кипячения образцов, подвергнутых провоцирующему нагреву (650 °С, 1 час) в 65 % азотной кислоте и методом электролитического травления металлографических шлифов в течение 60 с в 10 % растворе щавелевой кислоты при плотности анодного тока 1 А/см² (по методам ДУ и ТЩК согласно ГОСТ 6032, соответственно).

Результаты исследований и их обсуждение

В связи с неудовлетворительной стойкостью к МКК теплокатанных труб $\varnothing 20 \times 2$ мм, изготовленных на ЧАО «СПЮ» по действующей технологии из трубной заготовки стали 02X18H11 плавки № 37662, и необходимостью выполнения заказа на поставку стойких к МКК труб проведены комплексные исследования указанной заготовки. На основании их результатов предложена научная идеология, позволяющая повышать стойкость к МКК труб из хромоникелевых аустенитных сталей.

Исследование трубной заготовки из стали 02X18H11 плавки № 37662

Анализ химического состава трубной заготовки показал (табл. 1), что по содержанию основных легирующих элементов и регламентируемых примесей она соответствует требованиям технических условий и характеризуется пониженным содержанием углерода, что благоприятно с точки

зрения стойкости к МКК. Вместе с тем, заготовка содержит примеси поверхностно активных элементов: бора (0,0025 %) и азота (0,077 %) (табл. 1), которые не регламентируются техническими условиями, но, согласно литературным данным, могут оказывать отрицательное влияние на стойкость к межкристаллитной коррозии аустенитных хромоникелевых сталей в сильно окислительных средах [1; 5–14].

При испытании образцов трубной заготовки на стойкость к МКК в растворе кипящей азотной кислоты по методу ДУ, скорости их коррозии составили от 2,2 до 8,17 мм/год, вместо требуемых согласно ТУ не более 0,5 мм/год (табл. 2), то есть результаты испытаний были неудовлетворительными.

Таблица 2

Результаты испытаний на стойкость к МКК образцов трубной заготовки из стали 02X18H11 / Results obtained in IGC resistance tests of the specimens taken from tube billets made of 02Cr18Ni11 steel

№ обр.	Скорость коррозии, мм/год, за цикл испытаний					Примеч.
	I	II	III	IV	V	
3	0,33	0,72	5,10	4,6	7,22*	метод ДУ, ГОСТ 6032, отпуск 650 °С, 1 ч
32	0,35	0,88	6,05	6,88	8,63*	
1	0,23	0,59	2,24	5,08	5,0**	
21	0,31	0,40	0,95	2,39	2,2**	метод С, ASTM A-262,
2	0,26	0,50	2,24	5,85	7,6*	
22	0,43	1,13	3,86	8,17	8,26*	

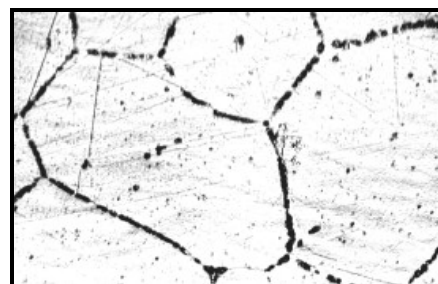
Примечание: * – образцы из центральной зоны заготовки; ** – образцы с периферии

Исследование микроструктуры трубной заготовки показало наличие в ней выделений избыточных фаз на большеугловых границах зерен общего типа в образцах как без термической обработки (исходных), так и закаленных от 1 100 °С (рис. 1 а). Такая микроструктура не типична для закаленной особо низкоуглеродистой стали 02X18H11, поскольку высокотемпературная закалка приводит к полному растворению карбидов хрома по границам зерен.

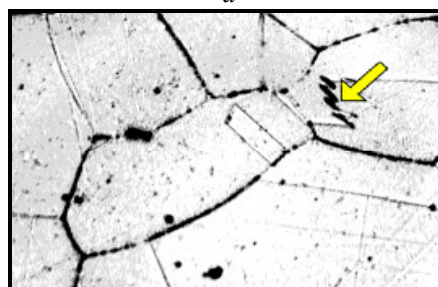
Последующий провоцирующий отпуск при 650 °С привел к увеличению выделений избыточных фаз на границах зерен (рис. 1 б, в), особенно в образце, вырезанном из центральной зоны заготовки. После электролитического травления в щавелевой кислоте на границах его зерен наблюдали растравы в виде сплошных канавок («канавочная» структура, рис. 1 в). Согласно ГОСТ и ASTM, такая структура является браковочной и характеризует сталь как склонную к МКК.

Анализ содержания примесных поверхностно-активных элементов (азота и бора) в трубной

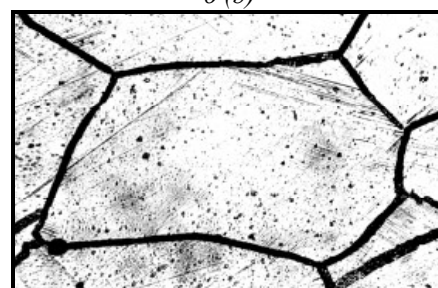
заготовке стали 02X18H11, данных литературы и результатов собственных исследований [1; 5–14; 21; 22], показал следующее.



а



б (b)



в (c)

Рис. 1. Микроструктура образцов с периферии (а, б) и из центральной зоны (в) трубной заготовки стали 02X18H11 после закалки от 1 100 °С (а) и отпуска 650 °С, 1 час (б, в), ×250 / Fig. 1. Microstructure of specimens taken from periphery (a, b) and central zone (c) of tube billets made of 02Cr18Ni11 steel after quenching from 1 100 °C (a) and temper at 650 °C, 1 hour (b, c), ×250

Азот обладает высокой растворимостью в аустените, не образует выделений по границам зерен закаленной стали и в количестве до 0,20 % не оказывает отрицательного влияния на стойкость к МКК особо низкоуглеродистых хромоникелевых и хромоникельмолибденовых сталей (рис. 2 [21; 22]). Также при исследовании температурно-временных зависимостей склонности к МКК труб из особо низкоуглеродистой стали 02X17H14AM3, содержащей 0,30 % азота, они проявили склонность к МКК только после 100 часов провоцирующего отпуска при 650 °С.

Бор характеризуется высокой поверхностной активностью, сегрегацией на границах зерен и весьма низкой растворимостью в аустените (по разным данным от 0,0004 до 0,0009 % [9–10]), т. е. значительно меньшей, чем его содержание в

исследуемой стали (0,0025 %). Вследствие этого он способствует выделению высокохромистых боридов $(Fe, Cr)_2B$ по границам зерен закаленной стали. Причем концентрация бора на границах зерен и выделение боридов увеличивается с повышением температуры закалки [1; 5; 8; 9].

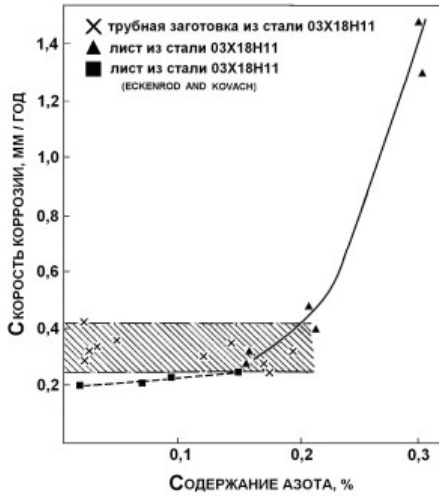


Рис. 2. Влияние азота на стойкость к МКК стали 03X18H11 / Fig. 2. Influence of nitrogen on IGC resistance of 03Cr18Ni11 steel

Данные литературы о влиянии бора на стойкость к МКК неоднозначны. Их анализ показывает, что микродобавки бора могут повышать стойкость к МКК в слабоокислительных средах и снижать ее в сильноокислительных средах [1; 5; 7–14]. Согласно данным [1], содержание бора более 0,001 % оказывает существенное отрицательное влияние на стойкость к МКК хромоникелевых сталей в сильноокислительных средах (рис. 3).

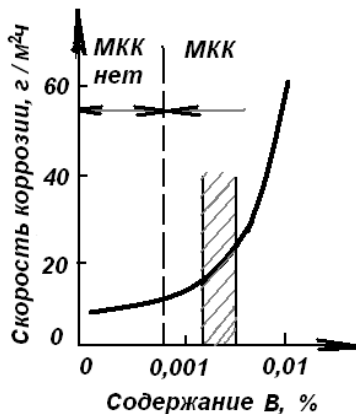


Рис. 3. Влияние бора на стойкость к МКК хромоникелевой стали в сильноокислительной среде [1] / Fig. 3. Influence of boron on IGC resistance of chrome-nickel steel in strong oxidizing media [1]

Согласно [14], коррозионные потери аустенитной хромоникельмолибденовой стали 03X17H14M3, содержащей 0,001...0,003 % бора, при испытании в кипящей 65 % азотной кислоте по методу ДУ, ГОСТ 6032, более чем в 3 раза превышали соответствующие потери стали без бора.

Снижение стойкости к МКК борсодержащей стали может быть обусловлено как растворением обедненных хромом приграничных участков твердого раствора, образующихся при выделении на них высокохромистых боридов, так и пониженной коррозионной стойкостью самих боридов.

На основании приведенного анализа можно с высокой долей вероятности предположить, что наблюдаемые выделения в структуре образцов трубной заготовки из стали 02X18H11, содержащей микропримеси бора, являются высокохромистыми боридами $(Fe, Cr)_2B$.

Увеличение количества избыточных фаз на границах зерен после провоцирующего нагрева при 650 °C обусловлено дополнительным выделением на них карбидов и карбоборидов хрома, вследствие поверхностной активности и весьма ограниченной растворимости углерода в аустените при температурах отпуска (менее 0,006 %) [1].

Высокое содержание избыточных фаз на границах зерен трубной заготовки (рис. 1) обусловлено также ее относительно крупнозернистой структурой (величина аустенитного зерна соответствует № 3–4 по ГОСТ 5639), что способствует высокой концентрации поверхностно-активных элементов бора и углерода на границах зерен.

В структуре трубной заготовки стали 02X18H11, с ГЦК- решеткой, характеризующейся низкой энергией дефекта упаковки, присутствуют типичные для этой стали специальные границы (СГ) зерен типа $\Sigma 3^n$ в теории решеток совпадающих узлов [5; 6; 15]. Обращает на себя внимание, что на специальных двойниковых низкоэнергетических границах зерен $\Sigma 3$ (как на когерентных, так и некогерентных их участках) закаленной стали выделение избыточных фаз отсутствует (рис. 1 а). Провоцирующий нагрев способствует выделению избыточных фаз на отдельных некогерентных участках границ $\Sigma 3$ (показано стрелкой на рисунке 1 б), которые, как известно, обладают более высокой удельной поверхностной энергией по сравнению с когерентными участками (согласно данным Мурра [16; 17] в аустенитной хромоникелевой стали 18–10 для некогерентных и когерентных границ $\Sigma 3$ она соответствует 209 и 19 эрг/см², соответственно, а для границ общего типа – 835 эрг/см²).

Для обеспечения удовлетворительной коррозионной стойкости труб, изготовленных из трубной заготовки, характеризующейся пониженной стойкостью к МКК, была разработана идеология, основанная на анализе литературы, результатах ранее выполненных исследований и разработок и принципах зернограничного конструирования [18–20], в которой предложено:

- использование вместо теплой – холодной прокатки и безграфитовой технологической смазки, а также снижение температуры термической обработки (закалки) передельных труб – с целью исключения возможного при термической обработке науглероживания их внутренней поверхности;

– применение максимально возможной степени деформации при прокатке на готовый размер и повышение температуры термической обработки (закалки) труб готового размера, способствующих созданию структуры стали с максимально возможным содержанием СГ зерен типа $\Sigma 3^n$, обладающих повышенной коррозионной стойкостью в сильно окислительных средах (принцип зернограничного конструирования (ЗГК), [5; 6]);

– снижение содержания или исключение избыточных фаз на границах зерен в поверхностных слоях металла в готовых трубах путем их высокотемпературной термической обработки (возможно вследствие направленной диффузии и окисления бора (и углерода) в поверхностных слоях металла из-за его высокого сродства к кислороду и высокого коэффициента диффузии в аустените [5; 6; 8; 9]);

– использование, при необходимости, двойной закалки труб готового размера, способствующей дополнительной гомогенизации стали и увеличению содержания в ее структуре специальных низкоэнергетических границ зерен.

Исследование горячепрессованных передельных труб из стали 02X18H11

Горячепрессованные передельные трубы $\varnothing 89 \times 9,5$ мм изготавливали в ТПЦ ЧАО «СПЮ» на горизонтальном гидравлическом прессе усилием 31,5 МН из трубных заготовок $\varnothing 180$ мм. Разовая деформация при прессовании составляла $\approx 95\%$, температура конца деформации – 1 200 °С; трубы закаливали в воду с деформационной нагрева.

Исследование микроструктуры горячепрессованных труб после закалки от 1 100 °С, а также после закалки и отпуска при 650 °С, 1 час, выявленной электролитическим травлением шлифов в щавелевой кислоте, показало, что высокотемпературное горячее прессование способствовало ее существенному преобразованию (рис. 4).

Структура горячепрессованных закаленных труб более однородна и мелкозерниста, чем у трубной заготовки, величина аустенитного зерна соответствует № 7–8 по ГОСТ 5639, что обеспечивается высокой степенью разовой деформации ($\epsilon \approx 95\%$). На границах зерен наблюдаются выделения избыточных фаз, по-видимому, боридов $(Fe, Cr)_2B$, в виде разобщенных цепочек (рис. 4 а) или отдельных скоагулированных частиц (рис. 4 б). Такая структура после травления металлографических шлифов в соответствии с методами ТЦК, ГОСТ 6032, и методом А, ASTM A-262, характеризуется как «промежуточная» и сталь классифицируется как стойкая к МКК в сильно окислительных средах.

При испытании образцов горячепрессованных закаленных труб на стойкость к МКК по методу ДУ, ГОСТ 6032, их скорости коррозии не превышали

0,5 мм/год, то есть стойкость к МКК была удовлетворительной (табл. 3).

Значительно более низкие скорости коррозии образцов горячепрессованных труб по сравнению с образцами трубной заготовки можно объяснить: гомогенизацией химического состава стали и увеличением содержания в ее структуре специальных низкоэнергетических границ зерен; существенным измельчением аустенитного зерна (с № 3–4 в трубной заготовке до № 7–8 в прессованных трубах); уменьшением вследствие этого концентрации избыточных фаз на границах зерен и увеличением степени их дисперсности. Ориентировочные расчеты с использованием данных ГОСТ 5639 показывают, что уменьшение размера зерна с 4 до 7 баллов увеличивает удельную поверхность границ зерен более чем в 25 раз.

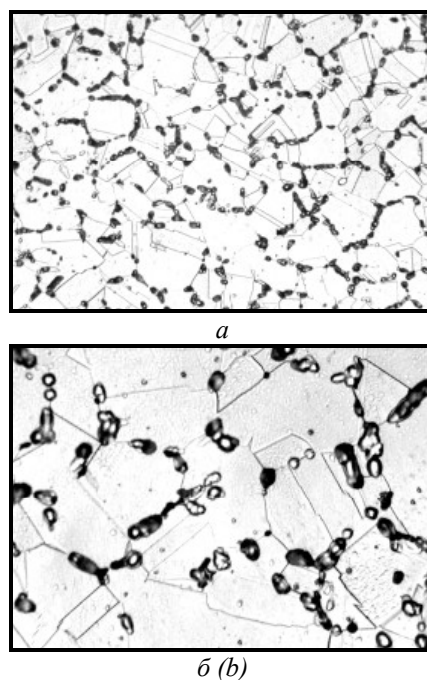


Рис. 4. Микроструктура горячепрессованной трубы из стали 02X18H11 после закалки и электролитического травления в щавелевой кислоте: а – $\times 250$; б – $\times 400$ /
 Fig. 4. Microstructure of a hot-extruded tube made of 02Cr18Ni11 steel after quenching and electrolytic etching in oxalic acid: а – $\times 250$; б – $\times 400$

Таблица 3

Результаты испытаний на стойкость к МКК образцов горячепрессованных труб / Results obtained in IGC resistance tests of the specimens taken from hot-extruded tubes

№ обр.	Скорость коррозии, мм/год, за цикл испытаний				
	I	II	III	IV	V
1	0,25	0,24	0,28	0,36	0,41
2	0,28	0,23	0,28	0,30	0,45
3	0,26	0,25	0,28	0,32	0,40
4	0,27	0,22	0,27	0,39	0,45

Таблиця 4

Ограниченный объем коррозионных испытаний горячепрессованных труб (табл. 3) не исключает возможности присутствия наряду с трубами с удовлетворительной стойкостью к МКК также труб с пониженной коррозионной стойкостью.

Исследование холоднокатаных труб из стали 02X18H11, изготовленных по усовершенствованной технологии

В соответствии с разработанной идеологией для повышения стойкости к МКК холоднокатаных труб из стали 03X18H11 была скорректирована технология их производства. Для исключения имевшего место поверхностного науглероживания труб изготовление труб новой партии осуществляли с использованием вместо принятой на заводе теплой – холодной прокатки и безграфитовой технологической смазки «Кастрол-86», на станах пильгерного типа по маршруту:

- 01. 89×9,5 → 57×6,4 (прокатка на стане ХПТ 55), т/о;
- 02. 57×6,4 → 38×4,3 (то же);
- 03. 38×4,3 → 20×2,0 (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 спреером. Температура закалки была выбрана на основании результатов ранее проведенных исследований [5; 6] и для передельных труб составила 950...970 °С, а для труб готового размера 1 170...1 180 °С.

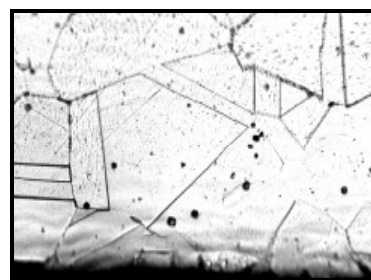
Испытание механических свойств холоднокатаных труб показало, что предложенные режимы термической обработки обеспечивают высокую пластичность передельных труб, необходимую для дальнейшей холодной деформации с высокой степенью (при необходимости возможно дальнейшее снижение температуры закалки) и высокий уровень механических свойств готовых труб, значительно превосходящий требования ТУ (табл. 4).

Высокий уровень прочностных свойств труб после высокотемпературной закалки обусловлен повышенным содержанием в стали азота (0,077 %). Поэтому при выборе режима термической обработки труб необходимо учитывать химический состав стали и содержание в ней примесных элементов.

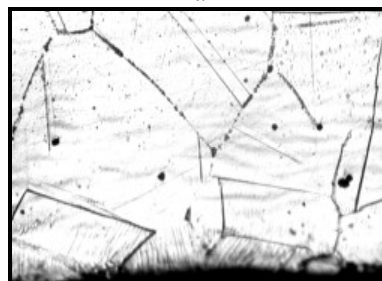
Результаты металлографических исследований готовых труб показали, что после электролитического травления шлифов в щавелевой кислоте по методу ТЩК у наружной и внутренней поверхностей на глубину до 700 мкм имела место «ступенчатая» структура, без выделений избыточных фаз по границам зерен (рис. 5 а, б).

Механические свойства передельных и готовых холоднокатаных труб из стали 02X18H11 после термообработки / Mechanical properties of cold-rolled tubes from steel 02Cr18Ni11 after heat treatment

Размер труб, мм	$\sigma_{в}$, Н/мм ²	$\sigma_{0,2}$, Н/мм ²	δ_5 , %	Примеч.
Ø57×6,4 промежут.	590... 600	255... 260	50... 52	t _{ме} = 950 °С
Ø38×4,3 промежут.	590... 610	290... 310	53... 54	то же
	610... 615	290... 300	54... 56	то же
Ø20×2,0 готовый	560... 630	235... 280	60... 65	t _{ме} = 1 170 °С
	570... 590	255... 280	60... 65	то же
Треб. ТУ	≥ 520	≥ 200	≥ 45	–



а



б (b)



в (c)

Рис. 5. Микроструктура холоднокатаных труб Ø20×2 мм из стали 02X18H11, ×300: а – у внутренней поверхности; б – у наружной поверхности; в – в середине стенки / Fig. 5. Microstructure at the inside surface and in the middle of cold-rolled Ø20×2 mm tubes made of 02Cr18Ni11 steel, ×300: a – inner surface; b – outer surface; c – in the middle of the wall

Согласно ГОСТ 6032 и ASTM A-262, такая структура характеризует сталь как стойкую к межкристаллитной коррозии при испытании в сильноокислительной среде, в том числе в кипящей 65 % азотной кислоте по методу ДУ, ГОСТ 6032.

В середине стенки труб сохранилась «промежуточная» структура с наличием разобщенных цепочек боридов по границам зерен (рис. 5 в).

Наличие приповерхностного слоя со «ступенчатой» структурой, без выделений избыточных фаз на границах зерен, как уже отмечалось, обусловлено удалением при высокотемпературном нагреве в окислительной среде диффузионным путем из поверхностных слоев металла содержащегося в стали бора, а также, возможно, углерода. Поверхностное обезборивание и обезуглероживание наблюдали ранее, при термической и вакуумтермической обработках труб из сталей 02X18H11 и 02X17H15P [5; 6].

Кроме того, микроструктура холоднокатаных товарных труб характеризовалась повышенным содержанием специальных низкоэнергетических границ зерен $\Sigma 3$, количество которых, оцененное методом секущих, составило 82 % (рис. 6).

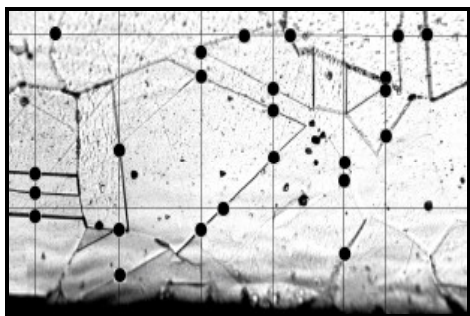


Рис. 6. Микроструктура у поверхностей готовой трубы из стали 02X18H11 с высоким содержанием СГ $\Sigma 3$, $\times 300$. Пересечение секущих линий с СГ обозначено кружками / Fig. 6. Microstructure observed at the surfaces of a finished tube made of 02Cr18Ni11 steel with a high content of SG $\Sigma 3$, $\times 300$. Intersection of secants with SG is shown by circles

Испытания готовых холоднокатаных труб $\varnothing 20 \times 2$ мм на стойкость к МКК показали, что их скорости коррозии не превышают 0,3 мм/год, что значительно (в 1,7 раза) ниже регламентируемой ГОСТ 6032 и ТУ величины 0,5 мм/год (табл. 5).

Двойная закалка от 1 170 °С способствовала снижению скорости коррозии по сравнению с одинарной высокотемпературной закалкой, в среднем на 20 %.

Проведение второй высокотемпературной закалки после правки труб, как и ожидалось, способствовало критическому росту зерна и разноразности стали (рис. 7), но не оказало заметного влияния на стойкость к МКК при испытании в кипящей 65 % азотной кислоте по методу ДУ в течение 5 циклов. При продлении испытаний образцов до 10 циклов

проявилось отрицательное влияние на коррозионную стойкость критической разноразности стали. Прибавка в скорости коррозии таких образцов была примерно в 1,3 раза выше, чем образцов после двойной закалки, проведенной перед правкой (в десятом цикле испытаний их скорости коррозии составили 0,72 и 0,56 мм/год, соответственно).

Таблица 5

Результаты испытаний на стойкость к МКК по методу ДУ готовых труб $\varnothing 20 \times 2$ мм из стали 02X18H11 / Results obtained in IGC resistance tests on a method DU of the specimens taken from tubes $\varnothing 20 \times 2$ mm made of 02Cr18Ni11 steel

Скорость коррозии, мм/год, за цикл испытаний						
№ обр.	I	II	III	IV	V	Средн.
5-1	0,23	0,20	0,20	0,30	0,44	0,28
5-2	0,22	0,20	0,21	0,33	0,46	
8-1	0,22	0,20	0,20	0,36	0,32	0,28
8-2	0,25	0,21	0,24	0,39	0,44	
4-1	0,22	0,20	0,15	0,21	0,29	0,22
4-2	0,23	0,20	0,21	0,33	0,33	
6-1	0,23	0,20	0,20	0,23	0,27	0,23
6-2	0,25	0,20	0,20	0,25	0,27	
3-1	0,22	0,21	0,20	0,22	0,25	0,24
3-2	0,26	0,20	0,16	0,29	0,36	
9-1	0,29	0,25	0,25	0,33	0,36	0,28
9-2	0,27	0,20	0,21	0,26	0,35	



Рис. 7. Микроструктура образца холоднокатаной трубы $\varnothing 20 \times 2$ мм из стали 02X18H11 после двойной закалки от 1 170 °С (вторая из которых проведена после правки), $\times 100$ / Fig. 7. Microstructure of a specimen taken from cold-rolled $\varnothing 20 \times 2$ mm tube made of 02Cr18Ni11 steel after double quenching from 1 170 °С (the second quenching was carried out after straightening), $\times 100$

Проведение второй закалки при более низкой температуре (1 050 °С) способствовало устранению выделений избыточных фаз не только на поверхностных слоях, но и в середине стенок труб, вследствие уменьшения сегрегации бора на границах зерен с понижением температуры [9]. Скорости коррозии труб после такой закалки не превышали 0,3 мм/год.

Таким образом, наиболее качественная однородная структура и высокий комплекс свойств

холоднокатаных труб был получен при изготовлении их по разработанной скорректированной технологии, включающей использование вместо теплой – холодной прокатки, пониженной температуры закалки (950 °С) холоднокатаных труб на промежуточных размерах, деформацией при прокатке на готовый размер не менее 75 % и окончательной термической обработкой по технологии двойной закалки в воду по режиму: 1 170 + 1 050 °С.

Полученные на основании проведенных исследований и разработок результаты показали, что применение комплекса научно обоснованных технологических мероприятий позволяет получить из склонной к межкристаллитной коррозии трубной заготовки стали 02X18H11 стойкие к МКК холоднокатаные трубы.

Разработка внедрена в производство на ЧАО «Сентравис Продакшн Юкрейн». Фактический экономический эффект за счет получения из склонной к межкристаллитной коррозии трубной заготовки стойких к МКК, удовлетворяющих требованиям заказчика труб из стали 02X18H11, составил 1,5 млн грн.

Выводы

1. Установлено отрицательное влияние микропримесей бора (0,0025 %) на стойкость к МКК трубной заготовки из стали 02X18H11 при испытании в сильно окислительной среде (кипящей 65 % азотной кислоте по методу ДУ, ГОСТ 6032).

2. Изучены процессы структурообразования при изготовлении горячепрессованных и холоднокатаных труб из стали 02X18H11 и их влияние на стойкость к МКК и механические свойства труб.

3. Установлено существенное положительное влияние горячей деформации прессования на структуру и стойкость к МКК горячепрессованных труб.

4. Разработана и реализована научная идеология, основанная на анализе литературы, теории и практике трубного производства и принципе зернограничного конструирования, позволившая обеспечить высокую стойкость к МКК холоднокатаных труб из стали 02X18H11, изготовленных из трубной заготовки пониженной коррозионной стойкости.

5. Разработка внедрена при изготовлении промышленной партии труб из стали 02X18H11 на ЧАО «Сентравис Продакшн Юкрейн», г. Никополь. Фактический экономический эффект составил 1,5 млн грн.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ульянин Е. А. Коррозионностойкие стали и сплавы : справочник / Е. А. Ульянин. – Москва : Металлургия, 1980. – 145 с.
2. Шлямнев А. Нержавеющие стали с низким содержанием углерода / А. Шлямнев // Национальная металлургия. – Москва, 2003. – № 3. – С. 73–75.
3. Пумпянский Д. А. Состояние и перспективы развития трубного производства в России / Д. А. Пумпянский // . Достижения в теории и практике трубного производства. – Екатеринбург, 2004. – С. 15–19.
4. Улунцев Д. Новые марки нержавеющей сталей за рубежом / Д. Улунцев // Национальная металлургия. – Москва, 2004. – № 1. – С. 82–83.
5. Дергач Т. А. Влияние термической обработки на структуру и стойкость к межкристаллитной коррозии труб из низкоуглеродистых аустенитных сталей : автореф. дисс. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: 05.16.01 / Дергач Татьяна Александровна; Национальная металлургическая академия Украины. – Днепропетровск, 2004. – 24 с.
6. Дергач Т. А. Влияние термической обработки на структуру и стойкость против МКК стали 03X18H11 / Т. А. Дергач, Г. Д. Сухомлин // Строительство, материаловедение, машиностроение. – Днепропетровск, 2005. – С. 134–144.
7. Briant C.L. The Effects of Alloying Elements on Impurity Induced Intergranular Corrosion / C.L. Briant // Corrosion. – 1982. – Vol. 38. – № 4. – Pp. 230–232.
8. Дергач Т. О. Вплив бору на структуроутворення та опір міжкристалітної корозії аустенітної сталі / Т. О. Дергач, Г. Д. Сухомлин, Л. М. Дейнеко // Металознавство та обробка металів. – Київ, 2004. – № 2. – С. 54–61.
9. Дергач Т. А. Влияние бора на микроструктуру и свойства низкоуглеродистой аустенитной хромоникелевой стали / Т. А. Дергач // Вопросы атомной науки и техники. – Харьков, 2005. – № 5. – С. 80–86.
10. Goldshmidt H. The Effect of Boron on Structure Austenitic Steel 20Cr–25Ni / H. Goldshmidt // J. of the Yron unib Steel Inst. – 1971. – Vol. 201. – № 11. – Pp. 900–911.
11. Bungardt K. The Effect of Boron on Structure and Properties of Steel 304 / K Bungardt., R.Oppenheim // Archiv fur den Eisenhüttenwesen. – 1961. – Vol. 32., H. 2. – Pp. 95–101.
12. Otterberg R. Stainless Steels 84 / R. Otterberg, W. Roberts // Proc. Conf. – Goteborg, 3–4 Sept., 1984. – Pp. 229.
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. – Москва : ВИНТИ, 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. 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. – Vol. 39, №7. – Pp. 1603–1615.

16. Murr L. E. Investigation of relative interfacial free energies in 304 stainless steel by electron transmission and diffraction microscopy / L.E. Murr // *Acta Metall.* – 1968. – Vol. 16. – Pp. 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. – Vol. 23. – № 6. – Pp. 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 – Pp. 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. – Pp. 27–75.
21. Eckenrod J.J. Effect of Nitrogen on the Sensitization, Corrosion and Mechanical Properties of 18Cr–8Ni Stainless Steels / J.J. Eckenrod, C.W. Kovach // *Properties of Austenitic Stainless Steels and Their Weld Metals / ASTM STP 679.* – 1979. – Pp. 17–41.
22. Рабинович А. В. Стойкость МКК тонкостенных труб из особо низкоуглеродистой стали X17H14M3, легированной азотом / А. В. Рабинович, Ю. Б. Заславский, Т. А. Дергач // *Защита металлов.* – Москва, 1991. – Т. 27. – № 1. – С. 212–215.

REFERENCES

1. Ulyanin E.A. *Korroziionnostojkie stali i splavy: spravochnik* [Corrosion resistant steels and alloys: handbook]. Moscow : Metallurgiya Publ., 1980, 145 p. (in Russian).
2. Shlyamnev A. *Nerjaveyuschiye stali s nizkim sodержaniyem ugleroda.* [Stainless steel with low carbon content]. *Natsionalnaya metallurgiya* [National Metallurgy]. Moscow, 2003, no. 3, pp. 73–75. (in Russian).
3. Pumpyanskiy D.A. *Sostoyaniye i perspektivi razvitiya trubnogo proizvodstva v Rossii* [The state and prospects of development of pipe and tube production in Russia]. *Dostizheniya v teorii i praktike trubnogo proizvodstva* [Advances in the theory and practice of pipe production]. Yekaterinburg, 2004, pp. 15–19. (in Russian).
4. Uluntsev D. *Noviye marki nerjaveyuschih staley za rubejom* [New grades of stainless steels abroad]. *Natsionalnaya metallurgiya* [National Metallurgy]. Moscow, 2004, no. 1, pp. 82–83. (in Russian).
5. Dergach T.A. *Vliyanie termicheskoy obrabotki na strukturu i stojkost' k mezhkristallitnoj korrozii trub iz nizkouglerodistyh austenitnyh stalej: avtoref. dis. na soisk. uchen. step. kand. tehn. nauk: 05.16.01* [The effect of heat treatment on the structure and resistance to intergranular corrosion of pipes from low carbon austenitic steels: abstract. dis. on competition of a scientific degree. Cand. Tech. Sc.: 05.16.01]. *Natsional'naya metallurgicheskaya akademiya Ukrainy* [National metallurgical Academy of Ukraine]. Dnepropetrovsk, 2004, 24 p. (in Russian).
6. Dergach T.A. and Suhomlin G.D. *Vliyanie termicheskoy obrabotki na strukturu i stoikost protiv MKK stali 03H18N11* [The effect of heat treatment on the structure and resistance to the ICC have become 03X18H11]. *Stroitelstvo, materialovedeniye, mashinostroyeniye* [Construction, materials science, mechanical engineering]. Dnepropetrovsk, 2005, pp.134-144. (in Russian).
7. Briant C.L. The Effects of Alloying Elements on Impurity Induced Intergranular Corrosion. *Corrosion.* 1982, vol. 38, no.4, pp. 230–232.
8. Dergach. T.O., Suhomlin G.D. and Deineko L.M. *Vpliv boru na strukturoutvorennia ta opir mijkristalinitny korozii austenitnoi stali* [Influence of boron on structure and resistance to intergranular corrosion of austenitic steel]. *Metaloznavstvo ta obrobka metaliv* [Metallography and Treatment of Metals]. Kiiv, 2004, no. 2, pp. 54–61. (in Ukrainian).
9. Dergach T.A. *Vliyanie bora na mikrostrukturu i svoystva nizkouglerodistoy austenitnoy hromonikelevoy stali* [Influence of boron on the microstructure and properties of low carbon austenitic chromium-nickel steel]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki* [Problems of atomic science and technology]. Kharkov, 2005, no. 5, pp. 80–86. (in Russian).
10. Goldshmidt H. The Effect of Boron on Structure Austenitic Steel 20Cr–25Ni. *J. of the Yron unib Steel Inst.*, November, 1971, vol. 201, no. 11, pp. 900–911.
11. Bungardt K. and Oppenheim R. The Effect of Boron on Structure and Properties of Steel 304. *Archiv fur den Eisenhuttenwesen.* 1961, vol. 32, no. 2, pp. 95–101.
12. Otterberg R. and Roberts W. Stainless Steels 84. *Proc. Conf., Goteborg,* 3–4 Sept., 1984, p. 229.
13. Kolotirkin Ya.M. and Kasparova O.V. *Segregatsiya primesey na granitsah zeren i mejkristallitnaya korroziya Nerjaveyuschih staley* [Segregation of impurities at the grain boundaries and intergranular corrosion of stainless steels]. *Itogi nauki i tekhniki. Korroziya i zaschita ot korrozii* [The results of science and technology. Corrosion and corrosion protection]. Moscow, 1978, vol. 6, pp. 180–217. (in Russian).
14. Feldgandler E.G. and Savkina L.Ya. *Vliyanie bora na svoystva nizkouglerodistoy stali tipa 03KH17N14M3* [Influence of boron on the properties of low carbon steel type 03KH17N14M3]. *Kachestvenniye stali i splavi* [Quality steel and alloys]. Moscow, 1978, no. 3, pp. 51–55. (in Russian).
15. Kopezky Ch.V., Andreeva A.V. and Sukhomlin G.D. Multiple twinning and specific properties of $\Sigma=3^{\text{a}}$ boundaries in FCC crystals. *Acta Metall. Materials.* 1991, vol. 39, no. 7, pp. 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, pp. 1127–1145.
17. Murr L.E., Wong G.I. and Horylev R.J. Measurement of interfacial free energies and associated temperature coefficients in 304 stainless steel. *Acta Metallurgica.* 1973, vol. 21, pp. 595–604.
18. Jin W., Yang S., Kokawa H., Wang Z.J. and Sato Y.S. Improvement of Intergranular Stress Corrosion Crack Susceptibility of Austenite Stainless Steel through Grain Boundary Engineering. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2007, vol. 23, no. 6, pp. 785–789.

19. Shimada M., Kokawa H., Wang Z.J., Sato Y.S. and 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, pp. 2331–2341.
20. Rollett A.D. and Kalu P. Grain Boundary Engineering and Coincident Site Lattice (CSL) Theory. *Advanced Characterization and Microstructural Analysis. Engineering Innovative Materials. Spring–2005*, pp. 27–75.
21. Eckenrod J.J. and 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*, pp. 17–41.
22. Rabinovich A.V., Zaslavskiy Yu.B. and Dergach T.A. *Stoikost MKK tonkostennih trub iz osobonizkouglerodistoy stali H17N14M3, legirovannoy asotom* [The MKK resistance of thin-walled pipes from high H17N14M3 low-carbon steel alloyed with nitrogen]. *Zaschita metallov* [Protection of Metals]. Moscow, 1991, vol. 27, no. 1, pp. 212–215. (in Russian).

Статья рекомендована к публикации д-ром техн. наук, проф. Л. Н. Дейнеко, (Украина); д-ром техн. наук, проф. В. С. Вахрушевой (Украина).

Поступила в редколлегию 24.11.2016

Принята в печать 27.11.2016