

НОВІТНІ ТЕХНОЛОГІЇ ЗЕРНОГРАНИЧНОГО КОНСТРУЮВАННЯ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ТРУБ З ВИСОКОЛЕГОВАНИХ СТАЛЕЙ

Дергач Т. О.¹, Глушкова Д. Б.¹, Балєв А. Є.²

¹Харківський національний автомобільно-дорожній університет

²ПрАТ «Сентравіс Продакшн Юкрейн»

Анотація. *Мета роботи* – підвищення корозійної стійкості труб з високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей унаслідок удосконалення їх структури в процесі деформаційних і термічних оброблень за принципом зернограничного конструювання матеріалів. **Результати.** Розроблено новітні технології виготовлення труб підвищеної корозійної стійкості. **Оригінальність.** Доведена провідна роль спеціальних границь зерен РСВ у підвищенні стійкості сталей проти локальних видів корозії. **Практична цінність.** Результати роботи впроваджено у виробництво.

Ключові слова: аустенітні та феритно-аустенітні корозійностійкі сталі, труби, зернограничне конструювання, деформація, термічне оброблення, мікроструктура, спеціальні границі зерен РСВ, корозійна стійкість.

Вступ

Труби з високолегованих сталей широко застосовуються в корозійно-агресивних середовищах у пріоритетних галузях промисловості. Дотепер єдиним здавально-приймальним корозійним випробуванням таких труб була перевірка на стійкість до міжкристалітної корозії (МКК) відповідно до вимог вітчизняних і зарубіжних стандартів. Розширення сфер застосування та посилення умов експлуатації зазначених труб викликало підвищення вимог споживачів до їх корозійних властивостей. Зокрема було висунуто вимоги щодо стійкості труб до пітингової корозії (ПК), корозійного розтріскування (КР) і сульфідного корозійного розтріскування під напруженням (СКРН). Досягнення окреслених результатів потребувало комплексних теоретичних, експериментальних і технологічних досліджень.

Аналіз публікацій

Завдяки схильності високолегованих сталей до пасивації, вони піддаються найбільш небезпечним локальним видам корозії, що зароджуються і розвиваються переважно на границях зерен [1]. Аналіз світового досвіду з технологій трубного виробництва показує, що відомі на цей час методи підвищення корозійної стійкості труб у межах одного матеріалу майже вичерпано. Водночас не повною мірою розкрито наукові й технологічні можливості застосування полікристалічних матеріалів для підвищення стійкості сталей проти локальних видів корозії теорії гра-

ток збіжних вузлів (ГЗВ) і принципу зернограничного конструювання (ЗГК) [2]. Сутність ЗГК полягає в застосуванні сукупності температурно-деформаційних процесів, що сприяють утворенню структури сталі з якомога більшим вмістом особливих спеціальних границь (СГ) зерен типу $\Sigma 3^n$ у концепції ГЗВ, яким властива знижена поверхнева енергія [3]. Дослідження з цього напрямку останнім часом стрімко розвиваються в країнах далекого зарубіжжя [1, 4–9], що підтверджує їх актуальність і перспективність. Але роботи зарубіжних учених здебільшого присвячені теоретичним і експериментальним дослідженням впливу температурно-деформаційних оброблень за принципом ЗГК на зернограничну структуру й стійкість проти міжкристалітної корозії та корозійного розтріскування лише сплавів із гранецентрованою кубічною (ГЦК) кристалічною ґраткою, переважно нержавіючих сталей аустенітного класу [4–9]. Запропоновані в них режими оброблень у низці випадків є неприйнятними для застосування в промисловому виробництві. Для корозійних випробувань зразків, підданих ЗГК, автори здебільшого застосовують нестандартизовані короточасні методи досліджень [7, 8], що не дають змоги простежити кінетику корозійного процесу в часі, та їх результати не відповідають результатам стандартних корозійних випробувань. Крім того, відомості про дослідження СГ у структурах високолегованих сталей з об'ємноцентрованою кубічною (ОЦК) ґраткою та міжфазних гра-

ниць із пониженою поверхневою енергією у двофазних феритно-аустенітних сталях у літературі обмежено, що ускладнює застосування до них принципу зернограничного конструювання. Водночас попередні розвідки й розробки [10–13] показали плідність цього методу в трубному виробництві, де основними операціями є деформації та термічні оброблення.

Мета роботи – підвищення корозійних властивостей труб із високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей унаслідок удосконалення їх структури в процесі деформаційних і термічних оброблень за принципом зернограничного конструювання матеріалів.

Досягнення поставленої мети потребувало комплексних досліджень і розроблень новітніх науково обґрунтованих технологічних режимів виготовлення труб.

Матеріали й методи досліджень

Матеріалами досліджень були трубні заготовки й труби із особливо низьковуглецевих корозійностійких сталей: аустенітної – 03X18H11 (304L) і феритно-аустенітної (дуплексної) – 02X22H5AM3 (UNS S 31803).

Експерименти в умовах промислового виробництва проводили на ПрАТ «Сентравіс Продакшн Юкрейн», м. Нікополь.

Зразки труб піддавали деформаціям від 40 до 80 % і гартуванням у воді від температур 1050...1200 °С та подвійним гартуванням від 1150...1200 + 1050...1200 °С.

Зернограничну структуру сталей досліджували за розробленими металографічними й електронномікроскопічними методиками [13]; особливу увагу приділяли оцінюванню спеціальних границь зерен, переважно $\Sigma 3$ РСВ у γ -фазі, що здійснювали методами металографії та дифракції зворотнорозсіяних електронів (ДЗРЕ), а також аналізу границь α - α і α/γ .

Корозійні дослідження зразків передбачали випробування: на стійкість до МКК у киплячих розчинах 35 % H_2SO_4 і 65 % HNO_3 – за методами E і C, ASTM A-262 відповідно; на стійкість до ПК у 6 % розчині $FeCl_3$ за ASTM G-48 і розробленою на його основі методикою; на стійкість до КР – у киплячому розчині 44 % $MgCl_2$ за ASTM G-48 і розробленою методикою; на стійкість до СКРН у насиченому сірководнем хлоридно-ацетатному розчині 5 % $NaCl$ + 0,5 % CH_3COOH + H_2S , – за методикою NACE TM 0177; електрохімічні дослідження способом побудови анодних потенціодинамічних кривих (АПК) прямого й зворотного ходу в розчині методу NACE.

Результати досліджень та їх обговорення

Труби з аустенітних сталей. Завдяки дослідженням процесів структуроутворення після зазначених вище оброблень у виготовленні труб з аустенітних хромонікелевих сталей встановлено, що збільшення ступеня холодної деформації та температури наступного гартування, а також подвійне високотемпературне гартування сприяють підвищенню вмісту двійникових СГ $\Sigma 3$ РСВ. Оптимальною виявилася технологія, що передбачала холодну деформацію зі ступенем 75–80 % і подальше подвійне високотемпературне гартування 1170...1200+1170...1200 °С, яке забезпечило отримання структури сталі з підвищеним вмістом (понад 77–80 %) СГ $\Sigma 3$ РСВ (рис. 1, а, б, в).

Дослідження структури сталі показало, що після провокуючого відпуску за температури 650 °С, 1 год (сенсibilізації сталі) карбідів хрому на СГ $\Sigma 3$ були відсутні. СГ $\Sigma 3$, на відміну від границь зерен загального типу, не піддавалися розтравлюванню під час травлення металографічних шліфів у 10 % щавлевої кислоти (рис. 1, в, з).

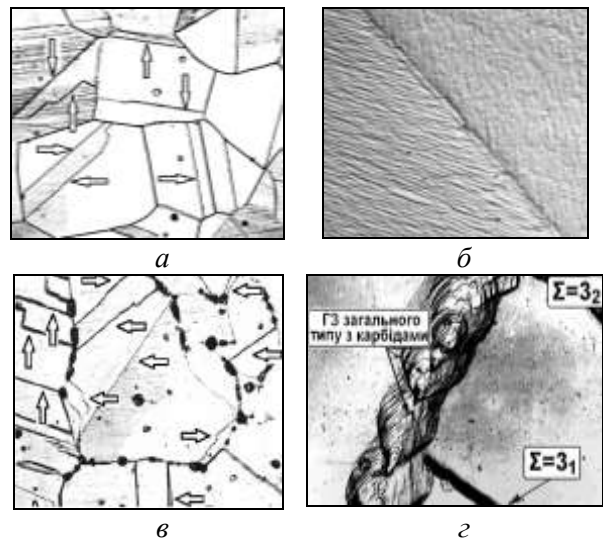


Рис. 1. Мікроструктура труб зі сталі 304L, виготовлених за розробленою (а, б, в) і за штатною (г) технологіями: а, в – $\times 500$; б – $\times 3000$; г – $\times 7000$; б і г – екстракційні репліки

Комплексні порівняльні корозійні дослідження показали, що підвищення температури відпалу й застосування подвійного високотемпературного гартування сприяло збільшенню корозійної стійкості труб: зниженню до чотирьох разів швидкості корозії внаслідок випробування зразків на стійкість до МКК тривалим

гравіметричним методом С, ASTM A-262, у киплячому розчині 65 % HNO_3 протягом 240 год (п'ять циклів по 48 год кожний) (рис. 2); зниженню до трьох разів швидкості пітингової корозії (ПК) під час випробування зразків у 6 % розчині FeCl_3 за ASTM G-48 за температури 25 °С; підвищенню у півтора-два рази часу до корозійного розтріскування (КР) у процесі випробування напружених (за холодного виправлення труб) кільцевих зразків у киплячому 44 % розчині MgCl_2 за ASTM G-36.

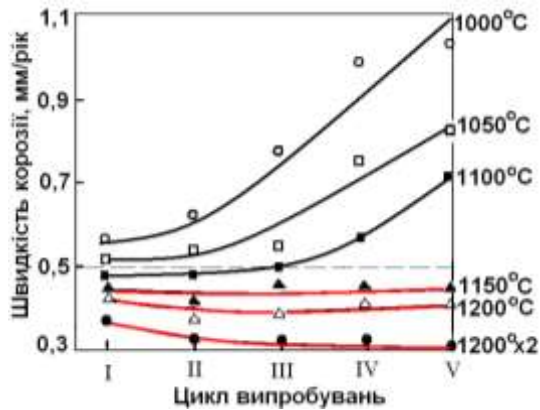


Рис. 2. Вплив режиму гартування на швидкість МКК труб зі сталі 304L в процесі випробування за методом С, ASTM A-262

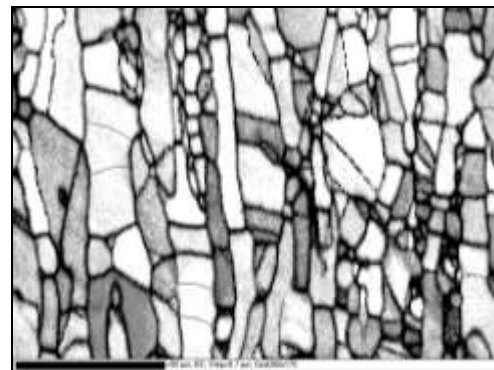
Труби з феритно-аустенітних сталей

Хромонікельмолібденові феритно-аустенітні (дуплексні й супердуплексні) сталі належать до найпізнішого з розроблених класів сталей, і тому вони найменш вивчені як щодо параметрів їх зернограничної структури, так і корозійної стійкості міжзеренних і міжфазних границь та α - і γ -фаз.

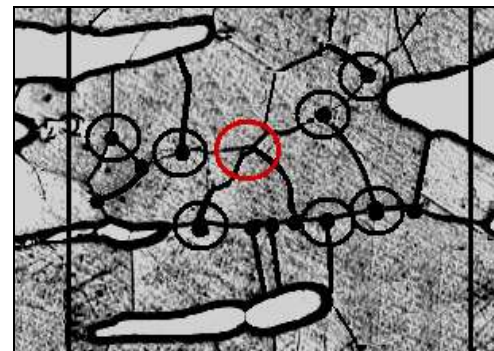
Унаслідок досліджень процесів структуроутворення за різних температурно-деформаційних оброблень труб із цих сталей встановлено, що за умови підвищення температури гартування відбувається помірне зростання аустенітних і феритних зерен і збільшення кількості СГ $\Sigma 3$ в аустенітній фазі. Водночас підвищується до 65 % вміст фериту в структурі сталі, що перевищує гранично допустимий (60 %). Це пов'язано з фазовим перетворенням аустеніту (γ -фази) на високо-температурний δ -ферит.

Установлено, що наступне гартування за знижених температур 1000...1100 °С сприяє зворотному перетворенню сталі, відновленню необхідного балансу фаз до співвідношення 50:50 % і додатковому збільшенню кількості СГ $\Sigma 3$ в аустенітному складнику сталі (рис. 3, а). Крім того, вперше на основі

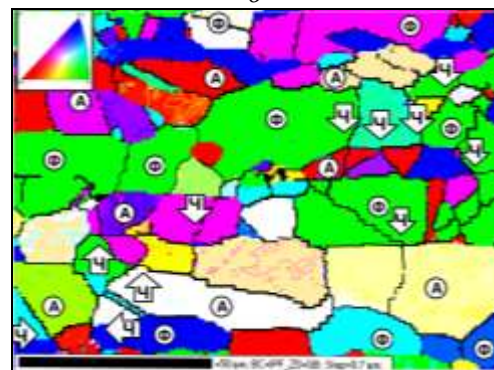
розробленої металографічної методики [13] встановлена наявність спеціальних низькоенергетичних границь зерен α - α у феритному складнику дуплексних сталей (рис. 3, б) і міжфазних границь аустеніт-ферит (α/γ) з пониженою поверхневою енергією (рис. 3, в). Ознаками перших є близькі до 180° протилежні їм кути в потрійних стиках (виділені жирними лініями) і наявність множинних стиків (четверний стик обведено колом) (рис. 3, б). Ознаками других є четверні стики за участю міжфазних границь (позначені літерою «Ч» на рис. 3, в).



а



б



в

Рис. 3. Мікроструктура зразків труби зі сталі 02X22H5AM3 після подвійного гартування (1150+1050 °С): а – СГ у γ -фазі, $\times 1000$; б – СГ у α -фазі, $\times 2000$; в – міжфазні границі α/γ з пониженою енергією; а і в – метод ДЗРЕ

Застосування розробленої новітньої технології сприяло підвищенню комплексу корозійних властивостей труб із дуплексних сталей.

Підвищилася стійкість до пітингової корозії внаслідок випробування за ASTM G-48. Швидкість ПК знизилася до 300 разів, а температурна границя пітингостійкості (температура, за якої за час випробувань 72 год швидкість корозії зразків не перевищила 0,1 мг/год і на поверхнях зразків не утворилися пітинги), зросла з 30 до 45 °С.

Підвищилися: стійкість труб до КР у процесі випробування напружених С-подібних кільцевих зразків за ASTM G-36 і стійкість до сульфідного корозійного розтріскування під напруженням унаслідок випробування зразків у розчині 5 % NaCl + 0,5 % CH₃COOH + H₂S за методом А, NACE TM 0177. Час до КР зразків, підданих напруженню 0,4 σ_{02} сталі, збільшився понад удвічі (зі 127 до 270 год). Граничне напруження розтріскування під час випробування на СКРН зразків труб, виготовлених за розробленою технологією, перевищило 450 МПа (рис. 4). За базовий час випробувань 720 год у металі таких труб (на відміну від оброблених за іншими режимами) корозійні тріщини не утворилися.

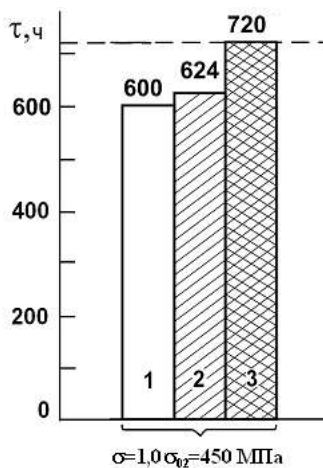


Рис. 4. Вплив режиму гартування: 1 – від 1050 °С; 2 – від 1150 °С; 3 – від 1150 + 1050 °С – на стійкість проти СКРН зразків труб зі сталі 02X22H5AM3

Розроблена технологія суттєво поліпшила електрохімічні властивості металу труб у сірководневмісному середовищі методу NACE TM 0177: на анодній потенціодинамічній кривій (АПК) прямого ходу щільність струму пасивації зразків, підданих подвійному гартуванню за розробленим режимом, була в 4,5 раза нижчою, ніж у зразків, оброблених

за штатною технологією, а щільність струму реактивації на кривій зворотного ходу – була в 6,8 раза нижчою (рис. 5). Це свідчить про глибоку пасивацію та стійкість до пітингової корозії зазначених зразків у заданому середовищі.

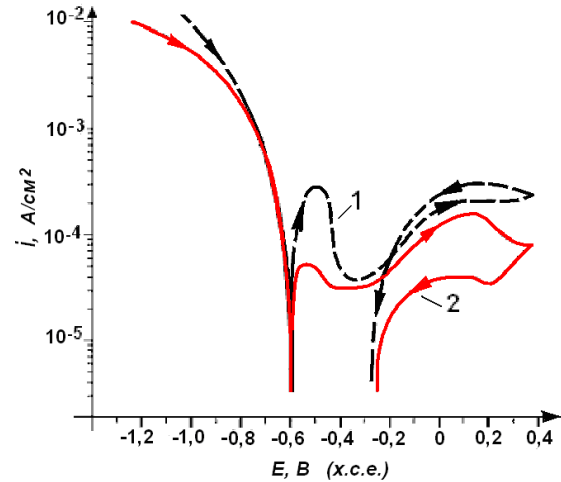


Рис. 5. АПК прямого та зворотного ходу в розчині NACE зразків труб зі сталі 02X22H5AM3 після гартування від (°С): 1050 (крива 1) і від 1150 + 1050 (крива 2). Напрямок кривих позначено стрілками

Висновки

1. Розроблено новітні технології виготовлення труб підвищеної корозійної стійкості з високолегованих аустенітних і феритно-аустенітних сталей, що ґрунтуються на керуванні процесами структуроутворення за умови деформаційних і температурних оброблень за принципом зернограничного конструювання матеріалів.

2. Показано суттєву роль СГ РСВ у підвищенні стійкості проти найбільш небезпечних локальних видів корозії прокатної металопродукції.

3. Розроблені технології впроваджено на провідному трубному підприємстві України з виробництва труб із корозійностійких сталей і сплавів ПрАТ «Сентравіс Продакшн Юкрейн».

4. Запропоновані наукові й технологічні розробки мають універсальне значення й можуть бути використані у виробництві прокату з широкого кола сталей та сплавів.

Література

- Joshi A. and Stein D. Chemistry of Grain Boundaries and Its Relation to Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steel. *Corrosion*. 1972. V. 28. No 9. P. 321–330.

2. Watanabe T. Grain boundary engineering: historical perspective and future prospects. *J. Mat. Sci.* 2011. № 12. P. 4095–4115.
3. Murr L. E., Wong G. I., Horylev R. J. Measurement of interfacial free energies and associated temperature coefficients in 304 stainless steel. *Acta Metallurgica.* 1973. V. 21. P. 595–604.
4. P. Dolzhenko et al. On Grain Boundary Engineering for a 316L Austenitic Stainless Steel. *J. Metals.* 2023. 12 (12) 10.3390/met12122185
5. W. Feng, Z. Wang, Q. Sun, Y. He, Y. Sun. Effect of thermomechanical processing via rotary swaging on grain boundary character distribution and intergranular corrosion in 304 austenitic stainless steel. *J Mater Res Technol*, 19 (2022), pp. 2470–2482.
6. S. K. Pradhan, P. Bhuyan, S. Mandal. Individual and synergistic influences of microstructural features on intergranular corrosion behavior in extra-low carbon type 304L austenitic stainless steel. *Corrosion Science.* 2018, 139, P. 319–332. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.05.014>
7. Chi Zhang, Ling Lin, Renchao Chen, Liwen Zhang, Zhiwen Shao. Grain Boundary Engineering and Its Effect on Intergranular Corrosion Resistance of a Ni-Cr-Mo Based C276 Superalloy. *Materials Science Crystals.* 2022, 12 (11), 1625; <https://doi.org/10.3390/cryst12111625>
8. Gao J., Tan J., Wu X., Xia S. Effect of Grain Boundary Engineering on Corrosion Fatigue Behavior of 316LN Stainless Steel in Borated and Lithiated High-Temperature Water. *Corros. Sci.* 2019. 152, 190–201. doi:10.1016/j.corsci.2019.01.036
9. Zhang M., Zhang C., Wu H., Yang B. Effects of Grain Boundary Engineering on the Microstructure and Corrosion Fatigue Properties of 316L Austenitic Stainless Steel. *Front. Mater.* 2022. 9:931848. doi: 10.3389/fmats.2022.931848
10. Сухомлин Г. Д., Дергач Т. А. Применение зернограничного конструирования стали для получения труб с высоким комплексом свойств *Металлургическая и горнорудная промышленность.* 2008. № 6. С. 50–53.
11. Патент на корисну модель № 35523. (Україна). МПК C21D 9/08. Спосіб виготовлення труб з аустенітних корозійностійких сталей. Опубл. 25.09.2008. Бюл. № 9.
12. Большаков В. И., Сухомлин Г. Д., Дергач Т. О. Методичні основи дослідження зернограничної структури в сталях з γ , α і $\alpha+\gamma$ фазовим станом. *Вісн. Придніпр. держ. акад. буд. та архітект.* 2017. № 3. С. 10–21.
13. Дергач Т. О., Сухомлин Г. Д. Теоретичні та технологічні основи розробки інноваційних технологій виробництва труб з високолегованих сталей. *Фізико-хімічна механіка матеріалів. Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів.* 2018. № 12. С. 153–158.

References

1. Joshi A. and Stein D. Chemistry of Grain Boundaries and Its Relation to Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steel. *Corrosion.* 1972. V. 28. No 9. P. 321–330.
2. Watanabe T. Grain boundary engineering: historical perspective and future prospects. *J. Mat. Sci.* 2011. № 12. P. 4095–4115.
3. Murr L. E., Wong G. I., Horylev R. J. Measurement of interfacial free energies and associated temperature coefficients in 304 stainless steel. *Acta Metallurgica.* 1973. V. 21. P. 595–604.
4. P. Dolzhenko et al. On Grain Boundary Engineering for a 316L Austenitic Stainless Steel. *J. Metals.* 2023. 12 (12) 10.3390/met12122185
5. W. Feng, Z. Wang, Q. Sun, Y. He, Y. Sun. Effect of thermomechanical processing via rotary swaging on grain boundary character distribution and intergranular corrosion in 304 austenitic stainless steel. *J Mater Res Technol*, 19 (2022), pp. 2470–2482.
6. S. K Pradhan, P. Bhuyan, S. Mandal. Individual and synergistic influences of microstructural features on intergranular corrosion behavior in extra-low carbon type 304L austenitic stainless steel. *Corrosion Science.* 2018, 139, P. 319–332. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.05.014>
7. Chi Zhang, Ling Lin, Renchao Chen, Liwen Zhang, Zhiwen Shao. Grain Boundary Engineering and Its Effect on Intergranular Corrosion Resistance of a Ni-Cr-Mo Based C276 Superalloy. *Materials Science Crystals.* 2022, 12 (11), 1625; <https://doi.org/10.3390/cryst12111625>
8. Gao J., Tan J., Wu X., Xia S. Effect of Grain Boundary Engineering on Corrosion Fatigue Behavior of 316LN Stainless Steel in Borated and Lithiated High-Temperature Water. *Corros. Sci.* 2019. 152, 190–201. doi:10.1016/j.corsci.2019.01.036
9. Zhang M., Zhang C., Wu H., Yang B. Effects of Grain Boundary Engineering on the Microstructure and Corrosion Fatigue Properties of 316L Austenitic Stainless Steel. *Front. Mater.* 2022. 9:931848. doi: 10.3389/fmats.2022.931848
10. Suhomlin G. D., Dergach T. A. Primenenie zernogranichnogo konstruirovaniya stali dlya polucheniya trub s vysokim kompleksom svojstv. *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'.* 2008. № 6. S. 50–53.
11. Patent na korisnu model' № 35523. (Ukraine). MPK C21D 9/08. Sposib vigotovlennya trub z austenitnih korozijnostijkih stalej. Opubl. 25.09.2008. Byul. № 9.
12. Bol'shakov V. I., Suhomlin G. D., Dergach T. O. Metodichni osnovi doslidzhennya zerno granichnoï strukturi v stalyah z γ , α i $\alpha+\gamma$ fazovim stanom. *Visn. Pridnopr. derzh. akad. bud. ta arhitekt.* 2017. № 3. S. 10–21.
13. Derhach T. O., Sukhomlyn H. D. Teoretychni ta tekhnolohichni osnovy rozrobky innovatsiinykh tekhnolohii vyrobnytstva trub z vysokolehovanykh stalei. *Fizyko-khimichna mekhanika mate-*

riativ. Problemy korozii ta protykoroziiinoho zak-hystu materialiv. 2018. № 12. S. 153–158.

Дергач Тетяна Олександрівна¹, д. т. н., проф. каф. технології матеріалів та матеріалознавства, ta_dergach@i.ua, тел. +38 050-867-30-97,

Глушкова Діана Борисівна¹, д. т. н., проф., зав. каф. технології матеріалів та матеріалознавства, diana.borisovna@gmail.com, тел. +38097-48-11-593,

Балєв Андрій Євгенович², керівник науково-дослідного відділу ПрАТ «Сентравіс Продакшн Юкрейн», abalev@centravis.com.ua, тел. +38 063-442-03-84,

¹Харківський національний автомобільно-дорожній університет, 61002, Україна, м. Харків, вул. Ярослава Мудрого, 25.

²ПрАТ «Сентравіс Продакшн Юкрейн», пр. Трубників, 81, м. Нікополь, Дніпропетровська обл.

New Technologies of Grain Boundary Engineering of Materials for Improving the Corrosion Resistance of High Alloy Stainless Steel Pipes.

Abstract. Problem. Pipes made of highly alloyed corrosion-resistant steels are widely used in corrosive-aggressive environments in priority industries. In connection with the increasing severity of their operating conditions, increased requirements for resistance to intercrystalline, pitting corrosion, corrosion cracking, and sulfide corrosion cracking under stress become the most important in accordance with the requirements of foreign and international standards. Previous studies have shown that currently operating technologies for the production of pipes do not meet the modern, comprehensive requirements for quality characteristics. To solve this problem, it is necessary to apply new progressive scientific and technological methods. **Goal.** The purpose of the work is to increase the corrosion resistance and operational reliability of pipes made of highly alloyed austenitic and ferritic-austenitic steels by improving their structure during deformation and temperature treatments according to the principle of grain boundary engineering of materials. **Methodology.** To achieve the goal, the latest scientific achievements and technologies for improving the structure and increasing the corrosion resistance of rolled products made of high-alloy steel were analyzed. When conducting experimental studies, modern

methods were used and methods of metal structure research and complex corrosion tests for resistance to local types of corrosion to which corrosion-resistant steels are subjected in operating conditions were developed. **The results.** The latest technologies for the production of pipes from austenitic chrome-nickel and ferritic-austenitic chrome-nickel-molybdenum steels, based on the principle of grain boundary construction of polycrystalline materials, have been developed. They ensure obtaining a structure of pipes with an increased content of special low-energy grain boundaries in the theory of coinciding site lattices (CSL) and high resistance against local types of corrosion in accordance with new industry requirements. **Originality.** For the first time, special low-energy grain boundaries in the ferritic component and interphase boundaries with reduced surface energy in highly alloyed ferritic-austenitic steels were found. The leading role of special boundaries in increasing resistance to local types of corrosion that originate at grain boundaries is shown. **Practical value.** The results of the work were implemented in the production at Centravis Production Ukraine PJSC, which contributed to the improvement of the quality and competitiveness of products.

Keywords: austenitic and ferrite-austenitic corrosion-resistant steels, pipes, grain-boundary engineering, deformation, thermal processing, microstructure, special grain boundaries of CSL, corrosion resistance.

Dergach Tetyana Oleksandrivna¹, Doctor of Technical Sciences, prof. Department of Materials Technology and Materials Science, ta_dergach@i.ua, tel. +38 050-867-30-97,

Hlushkova Diana Borysivna¹, Doctor of Technical Sciences, Prof., Head of the Department of Materials Technology and Materials Science, diana.borisovna@gmail.com, tel. +38 097-48-11-593,

Balev Andrey Evgenovich², Head of the research department of Centravis Production Ukraine PJSC, abalev@centravis.com.ua, tel. +38 063-442-03-84.

¹Kharkiv National Automobile and Road University, 61002, Ukraine, Kharkiv, str. Yaroslav the Wise, 25.

²PJSC Centravis Production Ukraine, 81 Trubnykov Ave., Nikopol, Dnipropetrovsk region.