

## ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА СТРУКТУРУ МЕЖ ЗЕРЕН І СТІЙКІСТЬ ДО МІЖКРИСТАЛІТНОЇ КОРОЗІЇ АУСТЕНІТНИХ Cr–Ni І Cr–Ni–Mo СТАЛЕЙ

Т. О. ДЕРГАЧ<sup>1</sup>, Г. Д. СУХОМЛИН<sup>1</sup>, Л. М. ДЕЙНЕКО<sup>2</sup>,  
ZHOU-HUA JIANG<sup>3</sup>, JIALONG TIAN<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Придніпровська державна академія будівництва та архітектури, Дніпро;

<sup>2</sup> Український державний університет науки і технологій, Дніпро;

<sup>3</sup> Північно-східний університет Китаю

Встановлено гранично допустимі вмісти поверхнево-активних елементів таких, як вуглець, азот, бор у низьковуглецевих Cr–Ni і Cr–Ni–Mo сталях, які забезпечують високу стійкість до міжкристалітної корозії (МКК) під час випробування в сильно- і слабоокисних середовищах. Доведено, що для забезпечення високої стійкості до МКК у киплячій 65% HNO<sub>3</sub> (за ISO 3651-1) вміст вуглецю у сталях 03X18H11 (304L) і 03X17H14M3 (316L) не повинен перевищувати 0,025 і 0,015% відповідно, а в киплячій H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (за ISO 3651-2, метод В) – 0,03%. Встановлено, що азот у кількості до 0,2% не впливає негативно на МКК досліджуваних сталей, а одночасне підвищення азоту і вуглецю спричиняє негативний синергетичний ефект. Показано негативну дію 0,003% і, більшою мірою, 0,03% бору на зернограничну структуру і стійкість до МКК сталей, загартованих від температур > 1100°C. Розроблено технології підвищення стійкості до МКК труб із досліджуваних сталей на основі принципу зернограничного конструювання полікристалічних матеріалів.

**Ключові слова:** аустенітні Cr–Ni та Cr–Ni–Mo сталі, поверхнево-активні елементи, вуглець, азот, бор, стійкість до міжкристалітної корозії, зернограничне конструювання.

The maximum permissible content of surface-active elements of carbon, nitrogen and boron in low-carbon Cr–Ni and Cr–Ni–Mo steels, which provide high resistance against intergranular corrosion (IGC) when tested in strongly and weakly oxidizing environments, have been established. It has been proven that in order to ensure high resistance against IGC when tested in boiling 65% HNO<sub>3</sub> (according to ISO 3651-1), the carbon content in 03X18H11 (304L) and 03X17H14M3 (316L) steels should not exceed 0.025% and 0.015%, respectively, and when tested in boiling H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ISO 3651-2, method B) – 0.03%. It is established that nitrogen in the amount of up to 0.2% does not have a negative effect on the IGC of the studied steels, and the simultaneous increase of nitrogen and carbon gives a negative synergistic effect. The negative influence of 0.003% and, to a greater extent, 0.03% boron on the grain boundary structure and resistance against IGC of steels hardened at temperatures >1100° is shown. Technologies for increasing the resistance against IGC of pipes made of the studied steels have been developed, taking into account the principle of grain boundary engineering of polycrystalline materials.

**Keywords:** austenitic Cr–Ni and Cr–Ni–Mo steels, surface-active elements, carbon, nitrogen, boron, intergranular corrosion resistance, grain boundary engineering.

**Вступ.** Аустенітні сталі 03X18H11 (304L), 03X17H14M3 (316L), 02X25H22AM3 (TP310MoLN / KES U2) і металопродукцію з них широко використовують для створення обладнання хімічної, нафтохімічної, енергетичної, аеро-

космічної та інших галузей промисловості, де їх експлуатують у корозивно-агресивних середовищах [1]. Для забезпечення надійної роботи вони повинні витримувати випробування на стійкість до міжкристалітної корозії (МКК) стандартними методами в сильно- і слабоокисних середовищах. Відомо, що на стійкість до МКК вказаних сталей впливають хімічний склад, мікроструктура, деформаційні й термічні обробки тощо. Оскільки МКК відбувається на межах зерен (МЗ) сталей, то вона залежить від поверхнево-активних елементів (ПАЕ), коли за певних температурних умов їх концентрація може в сотні разів перевищувати середню концентрацію в сталі [2]. Поверхнево-активними (гирофільними) елементами в сталях є вуглець і азот; останнім часом часто зустрічають домішки бору. Вуглець має визначальний вплив на МКК аустенітних Cr–Ni і Cr–Ni–Mo сталей [1], адже найпоширенішою причиною її виникнення є виділення на МЗ карбідів хрому і молібдену, зумовлене низькою розчинністю вуглецю в аустеніті (при 400...850°C до 0,005%) [1]. Вміст азоту у таких сталях не регламентують і він може сягати 0,1...0,12%; згідно з результатами [1, 3], його вплив на зернограничну сегрегацію і стійкість до МКК подібний до дії вуглецю, але 0,07...0,08% N еквівалентно 0,01% C [4], що зумовлено більшою розчинністю азоту в аустеніті. Бор, завдяки найбільшій гирофільності й найнижчій розчинності в аустеніті (0,0004...0,0007%) [4], може утворювати на МЗ високохромисті бориди і карбобориди, що сприяє схильності сталей до МКК [4, 5]. Дотепер результати стосовно гранично допустимих вмістів ПАЕ для аустенітних Cr–Ni і Cr–Ni–Mo сталей досить суперечливі, у них не приділено належної уваги визначенню оптимальної структури сталі, впливу енергії МЗ і спеціальних низькоенергетичних меж у теорії ґраток співпадаючих вузлів (СМ ГСВ) на виділення високохромистих надлишкових фаз і корозійну тривкість меж; недостатньо інформації про технологічні методи підвищення стійкості сталей до МКК [6–10].

Мета роботи – встановити гранично допустимі вмісти поверхнево-активних елементів таких, як вуглець, бор, азот, які забезпечують високу стійкість до міжкристалітної корозії аустенітних Cr–Ni та Cr–Ni–Mo сталей у сильно- і слабоокисних середовищах.

**Матеріали та методи досліджень.** Матеріали досліджень – сталі: 03X18H11 (304L), 03X17H14M3 (316L) / 03X17H14AM3 (316LN); 02X25H22AM2 (TP310MoLN / KES U2) з вмістом 0,01...0,03% C; 0,003 і 0,03% В та 0,04...0,3% N, після гартувань від температур 950...1200°C, подвійних гартувань, відпуску при 650 і 700°C, 1 h і тривалих (до 100 h) відпусків при 500...700°C.

Основні методи досліджень – світлова й електронна мікроскопія з аналізом МЗ сталей; мікрорентгеноспектральний і мікродифракційний аналізи надлишкових фаз на межах; випробування на стійкість до МКК у середовищах: сильноокисних – у киплячій 65% HNO<sub>3</sub> за методом ISO 3651-1 (або С, ASTM A-262), при цьому швидкість корозії зразків обмежена ( $v_{\text{кор}} \leq 0,5$  mm/year), та електролітичним травленням металографічних шліфів у 10% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (10<sup>4</sup> A/m<sup>2</sup>) за методом А, ASTM A-262; слабоокисних – у киплячій 35% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> з додаванням мідного купоросу і міді (метод В, ISO 3651-2 або Е, ASTM A-262) та побудовою анодних потенціодинамічних кривих (АПК) у 1 N HClO<sub>4</sub> + 0,25 N NaCl (4 V/h).

**Результати та їх обговорення.** *Дослідження впливу вуглецю.* Дослідженнями впливу вмісту С на зернограничну структуру низьковуглецевих Cr–Ni і Cr–Ni–Mo сталей встановлено, що у сталях з 0,01...0,03% С після гартувань і з 0,01...0,015% С після гартувань і подальших відпусків при 650 і 700°C, 1 h, надлишкові фази на МЗ відсутні (рис. 1а). Після відпусків сталей з  $\geq 0,02\%$  С на МЗ загального типу спостерігали виділення надлишкових фаз, ймовірно карбідів хрому і молібдену (рис. 1б). З подальшим підвищенням вмісту вуглецю кількість

карбідів збільшувалася і при  $\geq 0,03\%$  вони утворювали на МЗ безперервні ланцюжки (рис. 1с).

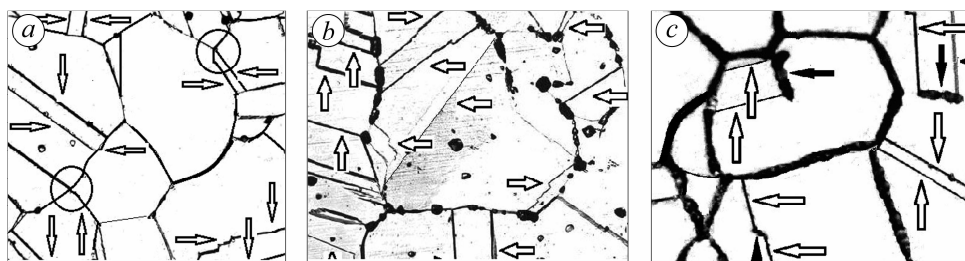


Рис. 1. Вплив вмісту вуглецю на структуру сталі 304L (СМ  $\Sigma 3$  ГСВ вказані стрілками):  
*a* – 0,012%; *b* – 0,025; *c* – 0,03%.

Fig. 1. Influence of carbon content on the structure of 304L steel (special boundaries (SB)  $\Sigma 3$  coincidence site lattices (CSL) are indicated by arrows): *a* – 0.012%; *b* – 0.025; *c* – 0.03%.

На когерентних (прямолинійних) ділянках двійникових спеціальних меж  $\Sigma 3$  ГСВ, які характеризуються пониженою питомою поверхневою енергією порівняно з МЗ загального типу ( $19 \cdot 10^{-3}$  і  $835 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ , відповідно) [6], після відпусків карбідів відсутні, навіть за 0,03% С. Їх спостерігали на некогерентних (зигзагоподібних) ділянках СМ  $\Sigma 3$  (показані чорними стрілками на рис. 1с) з вищою енергією ( $209 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ ) [6]. У структурі сталей з пониженим вмістом С спостерігали четверні стики меж (обведено колами на рис. 1а); такі МЗ характеризуються меншим поверхневим натягом, а отже, зниженою енергією. Експериментально доведено, що гранично допустимий вміст С у Cr–Ni сталі 304L, який забезпечує її стійкість до МКК у сильноокисному середовищі, становить 0,025%. Його збільшення призводить до пришвидшення корозії понад 0,5 mm/year і до розкиду результатів випробувань. Температурно-часові залежності схильності до МКК сталі 304L показали, що її стабільно високу стійкість до МКК у широкому температурно-часовому інтервалі (500...750°C; 1...100 h) під час випробувань у сильноокисних середовищах досягають при  $\leq 0,015\%$  С. Стійкість до МКК у сильноокисному середовищі Cr–Ni–Mo сталі 316L забезпечується лише при  $\leq 0,015\%$  С, що зумовлено зниженням розчинності й підвищенням ефективної кількості С зі збільшенням Ni в сталі [1]. У слабоокисному середовищі обидві сталі стійкі до МКК за вмісту до 0,03% С. Легованіша сталь KES U2 мала високу стійкість до МКК в обох типах середовищ за вмісту до 0,03% С ( $v_{\text{кор}} \leq 0,2 \text{ mm/year}$ ) [8].

Дослідженнями механізму корозії на МЗ сталей 304L і 316L під час випробувань у сильноокисному середовищі встановлено, що співвідношення концентрацій Cr і Mo до Fe (основи сталі) в розчині вищі, ніж у сталі; густина анодного струму розчинення сталі 316L і штучних карбідів зростала так: сталь  $\rightarrow$  карбід хрому  $\rightarrow$  хромо-молібденовий карбід. Методом електронної мікроскопії встановлено, що на дні канавок, утворених на МЗ загального типу (тривіальних), присутні лише залишки карбідів, які методом мікродифракції електронів ідентифіковані як  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , а схили канавок мали вигляд, характерний для розчинення однофазних матеріалів. СМ  $\Sigma 3$  ( $\Sigma 3_1$  і  $\Sigma 3_2$  на рис. 2) не зазнали корозії.

Ці результати свідчать, що в сильноокисних середовищах причиною МКК Cr–Ni і Cr–Ni–Mo сталей є переважне розчинення карбідів хрому і, здебільшого, карбідів молібдену, на МЗ загального типу, а менше – збіднених Cr і Mo примежових ділянок; СМ  $\Sigma 3$  володіють високою корозійною тривкістю. У слабоокисному середовищі співвідношення концентрацій Cr і Mo до Fe в розчині й у сталі зворотне; на АПК у 1 N  $\text{HClO}_4$  + 0,25 N NaCl схильних до МКК зразків спостерігали активаційні ділянки у перехідній області потенціалів. Це підтверджує, що

причиною МКК у таких середовищах є розчинення збіднених хромом і молібденом примежових зон. Доведена можливість збільшення стійкості до МКК низьковуглецевих аустенітних Cr–Ni і Cr–Ni–Mo сталей у сильноокисних середовищах гартуванням за підвищених температур і подвійним гартуванням, які сприяють гомогенізації сталі, повнішому розчиненню надлишкових фаз і збільшенню поверхні CM  $\Sigma 3$  підвищеної корозійної тривкості.

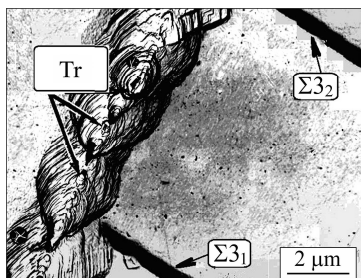


Рис. 2. Характер корозії на МЗ загального типу (Tr) і CM  $\Sigma 3$  сталі 304L у сильноокисному середовищі.

Fig. 2. Character of corrosion at grain boundaries of general type (Tr) and SB  $\Sigma 3$  of 304L steel in a strongly oxidizing environment.

**Дослідження впливу азоту.** Останнім часом поширюється застосування Cr–Ni і Cr–Ni–Mo сталей, легованих азотом, який вводять для стабілізації аустенітної структури, підвищення міцності і стійкості до пітингової корозії [3], а отже, вивчення допустимого вмісту азоту важливе.

Під час металографічних і електронномікроскопічних досліджень сенсibilізованих сталей 304L і 316L на межах їх зерен нітриди не виявлені, ймовірно, через виділення на них насамперед карбідів. Корозійними дослідженнями встановлено, що  $\leq 0,2\%$  N (при  $\leq 0,025\%$  C) не впливає негативно на стійкість до МКК сталі 304L у сильноокисному середовищі. Збільшення N до 0,3% підвищувало  $v_{\text{кор}}$  сталі до 1,4 mm/year, а одночасне збільшення вмісту C до 0,03% – до 1,9 mm/year. Дослідження стійкості до МКК сталі 316LN з 0,3% N і різним вмістом вуглецю в слабоокисному середовищі показало, що вона забезпечується лише при 0,01% C. Це підтверджено побудовою АПК, на яких видно, що збільшення вмісту C до  $\geq 0,025\%$  сприяло підвищенню до 10 разів струму розчинення сталі в перехідній області потенціалів (рис. 3). Дослідженнями температурно-часових залежностей схильності до МКК цієї сталі в інтервалі 1...100 h; 500...700°C встановлено, що у сталі з 0,3% N і 0,03% C МКК виникала за 1 h відпуску при температурі 600°C, а з 0,01% C – через 100 h (області a і b на рис. 4).

**Дослідження впливу бору.** Під час досліджень мікроструктури сталей 304L і 316L з 0,003 і 0,03% В після гартувань від 1150...1200°C спостерігали виділення на МЗ загального типу надлишкової фази, яка мікрорентгеноспектральним аналізом ідентифікована як борид  $(\text{Fe, Cr})_2\text{B}$ . Її утворення сприяло збідненню хромом примежових зон сталі, що підтверджено активаційними ділянками у перехідній області потенціалів на відповідній АПК.

Встановлено, що в слабоокисному середовищі 0,003% В не впливає негативно на стійкість до МКК сталі 304L після гартувань від 950...1200°C і відпуску при 650°C, а 0,03% В сприяє сильній МКК цієї сталі після гартувань від температур  $> 1100^\circ\text{C}$  навіть без провокуючого відпуску. У сильноокисному середовищі  $v_{\text{кор}}$  сталей 304L і 316L з 0,003 і 0,03% В сягали  $\geq 9$  mm/year, що в 20 разів більше, ніж у аналогічних сталей без бору. Запропоновано технологію підвищення стійкості до МКК труб з аустенітних Cr–Ni і Cr–Ni–Mo сталей з домішками бору у сильноокисних середовищах, засновану на принципі зернограничного конструювання (ЗГК); з трубної заготовки сталі 304L з домішками 0,003% В і  $v_{\text{кор}} > 8$  mm/year отримано труби зі структурою з вмістом  $> 75\%$  CM  $\Sigma 3$  і  $v_{\text{кор}} \leq 0,4$  mm/year.

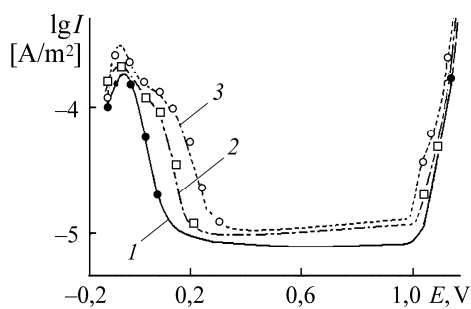


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Вплив вуглецю (1 – 0,01%; 2 – 0,025; 3 – 0,03) і азоту (0,3%) на АПК сталі 316LN.

Fig. 3. Effect of carbon (1 – 0.01%; 2 – 0.025; 3 – 0.03) and nitrogen (0.3%) on the anodic potentiodynamic curves of 316LN steel.

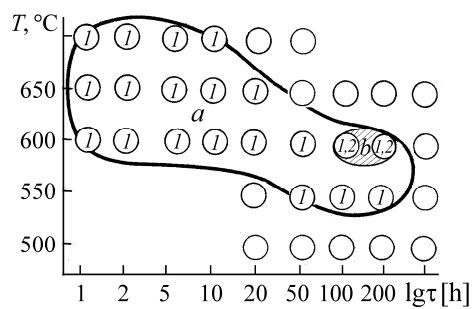


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Области МКК (а і b) сталі 316LN (0,3% N) залежно від вмісту вуглецю (%): 1 – 0,03; 2 – 0,01.

Fig. 4. Areas of intergranular corrosion (a and b) of 316LN steel (0.3% N) depending on carbon content (%): 1 – 0.03; 2 – 0.01.

## ВИСНОВКИ

Встановлено вплив вмісту ПАЕ (C, N, B) на зернограничну структуру і стійкість до МКК низьковуглецевих аустенітних Cr–Ni та Cr–Ni–Mo сталей у сильно- і слабоокисних середовищах. Висока стійкість до МКК сталей 304L і 316L у сильноокисних середовищах ( $v_{\text{кор}} \leq 0,5 \text{ mm/year}$ ) забезпечується за вмісту  $C \leq 0,025\%$  і  $N \leq 0,015\%$  відповідно, а у слабоокисних – при  $C \leq 0,03\%$  ( $N \leq 0,2\%$ ); сталь KES U2 стійка до МКК в обох типах середовищ за 0,03% C; бор негативно впливає на МКК сталей після гартувань від температур  $> 1100^\circ\text{C}$ . Доведено важливу роль CM Σ3 ГСВ і принципу ЗГК у підвищенні стійкості аустенітних високолегованих сталей до МКК.

1. Чигал В. Межкристаллитная коррозия нержавеющей сталей. – М.: Химия, 1969. – 232 с.
2. Колотыркин Я. М., Каспарова О. В. Сегрегация примесей на границах зерен и межкристаллитная коррозия нержавеющей сталей // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. – 1978. – Т. 6. – С. 180–217.
3. Костина М. В., Банных О. А., Блинов В. М. Особенности сталей легированных азотом // Металловедение и термообработка. – 2000. – № 12. – С. 3–6.
4. Robinson Z. P. A. and Scurr W. G. The effect of boron on structure and corrosion properties of steel 304 // Corrosion. – 1977. – **33**, № 1. – P. 408–417.
5. Дергач Т. О., Сухомлин Г. Д., Дейнеко Л. М. Вплив бору на структуроутворення та опір міжкристалітній корозії аустенітної сталі // MOM. – 2004. – № 2. – С. 54–61.
6. Murr L. E. Investigation of relative interfacial free energies in 304 stainless steel by electron transmission and diffraction microscopy // Acta Metall. – 1968. – **16**. – P. 1127–1145.
7. Watanabe T. Grain boundary engineering: historical perspective and future prospects // Mater. Sci. – 2011. – **46**, № 12. – P. 4095–4115.
8. Лабораторні та експлуатаційні випробування труб з високолегованих сталей, виготовлених за новітніми технологіями / Т. О. Дергач, Г. Д. Сухомлин, Л. М. Дейнеко, А. Є. Балев, А. В. Красюк // Укр. журн. будівництва та архітектури. – 2022. – № 4. – С. 47–58.
9. Optimization of grain boundary character distribution for intergranular corrosion resistant 304 stainless steel by twininduced grain boundary engineering / M. Shimada, H. Kokawa, Z. J. Wang, Y. S. Sato, and I. Karibe // Acta Materialia. – 2002. – № 50. – P. 2331–2341.
10. Сухомлин Г. Д., Дергач Т. А. Применение зернограничного конструирования стали для получения труб с высоким комплексом свойств // МГП. – 2008. – № 6. – С. 50–53.

Одержано 17.08.2022