

ВПЛИВ ВУГЛЕЦЮ НА СТРУКТУРУ І СТІЙКІСТЬ ДО МІЖКРИСТАЛІТНОЇ КОРОЗІЇ АУСТЕНІТНИХ СТАЛЕЙ²²

Шахов Є.Е., студент групи МС-21-22
Харківський національний автомобільно-дорожній університет

Анотація. Мета роботи: встановлення гранично допустимого вмісту вуглецю в аустенітних Cr-Ni та Cr-Ni-Mo сталях, який не чинить негативного впливу на стійкість до міжкристалітної корозії (МКК) у сильно окисних і слабо окисних середовищах. Досліджено мікроструктуру і стійкість до МКК сталей 03X18N11 (304L) і 03X17N14M3 (316L) з вмістом 0,015-0,03 % C після сенсibiliзації. Встановлено відсутність виділення карбідів хрому на границях зерен загального типу при вмісті $\leq 0,015$ % C і на спеціальних границях $\Sigma 3$ у теорії граток співпадаючих вузлів (СГ $\Sigma 3$ ГСВ) у всіх досліджуваних сталях. Доведено, що висока стійкість до МКК при випробуванні в киплячій 65 % HNO₃ за методом C, ASTM A-262 забезпечується при вмісті C у сталі 03X18N11 (304L) $\leq 0,025$ %, а у сталі 03X17N14M3 (316L) $\leq 0,015$ %; при випробуванні у киплячій 35% H₂SO₄ за методом E, ASTM A-262, – в обох сталях допускається 0,030 % C.

Ключові слова: аустенітні Cr-Ni та Cr-Ni-Mo сталі, вуглець, мікроструктура, спеціальні границі зерен ГСВ, міжкристалітна корозія.

INFUSION OF CARBON ON THE STRUCTURE AND STABILITY TO INTERCRYSTALITE CORROSION FOR AUSTENITIC STEEL

Shakhov E., student of group MC-11-23
Kharkiv National Automobile and Highway University

Abstract The purpose of the work: to establish the maximum permissible carbon content in low-carbon austenitic Cr-Ni and Cr-Ni-Mo steels, which do not have a negative effect on resistance to intergranular corrosion (IGC) in strongly oxidizing and weakly oxidizing environments. The microstructure and resistance to IGC of steels 03X18N11 (304L) and 03X17N14M3 (316L) with a content of 0.015-0.03 % C after sensitization were studied. It was established that there is no segregation of chromium carbides at grain boundaries of the general type with a content $\leq 0,015$ % C and at special boundaries $\Sigma 3$ in the theory of coincident site lattices (SG $\Sigma 3$ CSL) in all studied steels. It has been proven that high resistance to IGC when tested in boiling 65 % HNO₃ according to method C, ASTM A-262 is ensured when the content of C in steel 03X18N11 (304L) ≤ 0.025 % and in steel 03X17N14M3 (316L) ≤ 0.015 %; when tested in boiling 35 % H₂SO₄ according to method E, ASTM A-262, – 0.030 % C is allowed in both steels.

Key words: austenitic Cr-Ni and Cr-Ni-Mo steels, carbon, microstructure, special grain boundaries CSL, intergranular corrosion.

Вступ

Корозійностійкі аустенітні низьковуглецеві хромонікелеві й хромонікельмолібденові сталі 03X18N11 (304L) і 03X17N14M3 (316L) та металопродукція з них широко

²² Робота виконана під керівництвом професора Дергач Т.О.

використовуються у світовій практиці при створенні обладнання для хімічної, нафтохімічної, енергетичної, аерокосмічної, автомобілебудівної та інших галузей промисловості [1–3], де вони експлуатуються у корозійно агресивних середовищах та через здатність до пасивації піддаються локальним видам корозії. Для забезпечення надійної роботи в таких умовах, металопродукція з аустенітних корозійностійких сталей повинна витримувати випробування на стійкість до міжкристалітної корозії (МКК) у сильно- і слабо окисних середовищах стандартними методами. Відомо, що на стійкість до МКК вказаних сталей впливає ціла низка факторів: хімічний склад за вмістом основних легуючих елементів, технологічних добавок і домішок, загальна і зерногранична структура, тощо. Основним домішковим хімічним елементом, який чинить негативний вплив на стійкість корозійностійких сталей проти міжкристалітної корозії, є вуглець [4–6]. На цей час існують різні способи зменшення вмісту вуглецю при виплавці сталі, але їх застосування призводить до подорожчання металопродукції. Отже актуальним є визначення оптимального вмісту вуглецю в у металопродукції з аустенітних хромнікелевих і хромонікельмолібденових сталей, який би забезпечував їх задовільну стійкість проти МКК при здавально-приймальних випробуваннях і в умовах експлуатації.

Мета роботи: встановлення гранично допустимих вмістів вуглецю в низьковуглецевих аустенітних Cr-Ni та Cr-Ni-Mo сталях, які не чинять негативного впливу на стійкість до міжкристалітної корозії (МКК) у сильноокисних і слабоокисних середовищах.

Аналіз публікацій

Вуглець має визначальний вплив на стійкість аустенітних Cr-Ni й Cr-Ni-Mo сталей до МКК [4–6], адже найбільш поширеною причиною її виникнення є виділення на границях зерен карбідів хрому і молібдену, зумовлене поверхневою активністю і низькою розчинністю вуглецю в аустеніті при температурах 400...850°C (до 0,005 %) [4], значно меншою, ніж вміст С у промислових сталях. Утворення карбідів хрому і молібдену на границях зерен при сенсibiliзації або тривалій експлуатації металопродукції при температурах сенсibiliзації, призводить до збіднення цими пасивуючими елементами приграничних ділянок твердого розчину і зниженню корозійної стійкості границь. Причиною МКК сталей у сильно окисних середовищах може бути розчинення самих високохромистих і хромомолібденових карбідів [5].

Незважаючи на велику кількість досліджень з впливу вуглецю на структуру і стійкість до МКК аустенітних Cr-Ni і Cr-Ni-Mo сталей, дані стосовно його гранично допустимого вмісту неоднозначні. Це пов'язано з різноманіттям факторів, які впливають на стійкість сталей до МКК; невизначеністю оптимальної структури сталі та режиму термічної обробки для її створення; недостатньою увагою до впливу енергії границь зерен і спеціальних низькоенергетичних границь у теорії ґраток співпадаючих вузлів, а також до застосування принципу зернограничного конструювання полікристалічних матеріалів [6, 7] для збільшення їх кількості в структурі сталі.

Матеріали і методи дослідження

Матеріалами досліджень були низьковуглецеві аустенітні сталі: 03X18H11 (304L) і 03X17H14M3 (316L) з вмістом 0,010...0,030 % С дослідних і промислових плавок (табл. 1), після гартувань від температур 950...1200°C, стандартних відпусків при 650°C, 1 год. і тривалих відпусків у інтервалі температур 500...700°C.

Таблиця 1. Хімічний склад (% ваг.) досліджуваних сталей

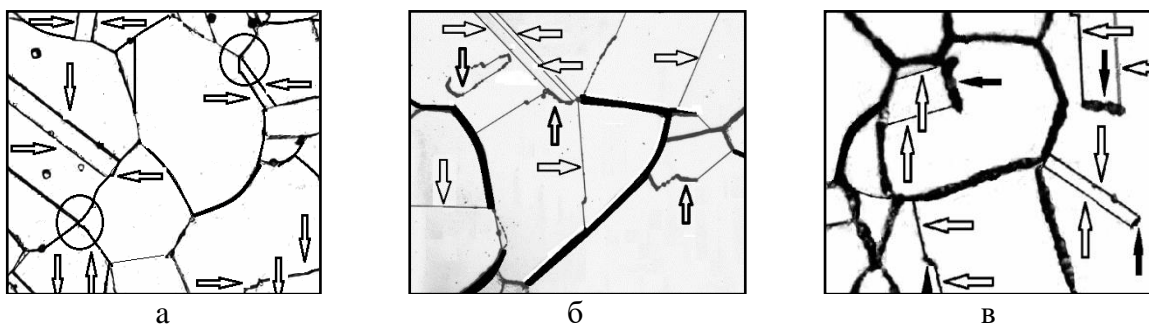
Steel	C	Cr	Ni	Mo	Mn	P	S	Si
304L	0,012-0,030	17,8-18,5	10,5-11,2	0,06-0,07	1,2-1,3	0,02-0,03	0,01-0,02	0,23-0,6
316L	0,010-0,030	17,2-17,6	13,5-14,1	2,6-3,4	1,3-1,8	0,02-0,03	0,01-0,02	0,2-0,4

Основними методами досліджень були: світлова мікроскопія з аналізом границь зерен сталей за методикою, описаною у роботі [8]; випробування на стійкість до міжкристалітної корозії (МКК) зразків у сильно окисних середовищах – киплячій 65 % HNO_3 (за методом С, ASTM A-262) і анодним травленням металографічних шліфів у 10 % $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ при щільності струму $1 \cdot 10^4 \text{ A/m}^2$ (метод А, ASTM A-262) та у слабо окисному середовищі, – киплячій 35 % H_2SO_4 з додаванням CuSO_4 і металевої міді (за методом Е, ASTM A-262).

Результати дослідження

Дослідженнями впливу вуглецю на структуру Cr-Ni і Cr-Ni-Mo сталей встановлено наступне. У структурі сталей з вмістом 0,010...0,030 % С після гартувань і в сталях з 0,010...0,015 % С після гартувань і наступних відпусків при 650, 1 год., виділення карбідів хрому і молібдену на границях зерен (ГЗ) були відсутні (рис. 1, а). Після відпусків сталей з вмістом $\text{C} \geq 0,025$ % вони виділялися на ГЗ загального типу (рис. 1, б). При подальшому збільшенні вуглецю кількість карбідів на границях збільшувалася і при $\geq 0,030$ % С вони утворювали на них безперервні ланцюжки (рис. 1, в).

На когерентних (прямолінійних) ділянках двійникових спеціальних границь $\Sigma 3$ ГСВ з пониженою поверхневою енергією ($19 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$) порівняно з енергією границь загального типу ($835 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$) [9], після відпусків карбідів були відсутні, навіть при 0,030 % С (рис. 1). При підвищеному вмісті С вони спостерігалися на некогерентних (зигзагоподібних) ділянках СГ $\Sigma 3$ (показані чорними стрілками на рис. 1, в) з більш високою поверхневою енергією порівняно з когерентними СГ $\Sigma 3$.



а – 0,015 % С; б – 0,025 % С; в – 0,030 % С

Рисунок 1 – Вплив С на зернограничну структуру сталі 304L (СГ $\Sigma 3$ ГСВ вказані стрілками)

Експерименти на зразках сталей дослідних плавків і на прокаті промислового виробництва доведено, що гранично допустимий вміст С у Cr-Ni сталі 304L, який забезпечує її стійкість до МКК при випробуванні в сильно окисному середовищі становить 0,025 %. Збільшення вмісту С понад цю межу призводить до підвищеної швидкості корозії сталі (до більшої регламентованої стандартами величини 0,05 мм/рік) та до розкиду результатів випробувань (рис. 2, а). Встановлено також суттєвий вплив на результати випробувань

технології готування випробних зразків; результати, отримані на зразках, виготовлених за різними технологіями, на рис. 2, а мають різне позначення.

Для забезпечення високої стійкості до МКК у сильно окисному середовищі Cr-Ni-Mo сталі 316L, вміст вуглецю в ній має бути нижчим, ніж у сталі 304L, а саме, $\leq 0,015\%$ (рис. 2, б). Це зумовлено підвищенням ефективної кількості вуглецю зі збільшенням вмісту нікелю в сталі та більшою розчинністю у сильно окисних середовищах карбідів молібдену порівняно з карбідами хрому через утворення їх розчинних оксидів.

У менш агресивному слабо окисному середовищі, стійкість до МКК обох сталей забезпечується при більш високому вмісті С – до $0,030\%$, що пояснюється різними механізмами МКК у сильно- і слабо окисних середовищах.

Побудовані на основі результатів досліджень температурно-часові залежності схильності до МКК сталі 304L з вмістом $0,015-0,030\%$ С показали, що висока стійкість сталі до МКК у широкому температурно-часовому інтервалі досягається при вмісті $\leq 0,015\%$ С (рис. 3).

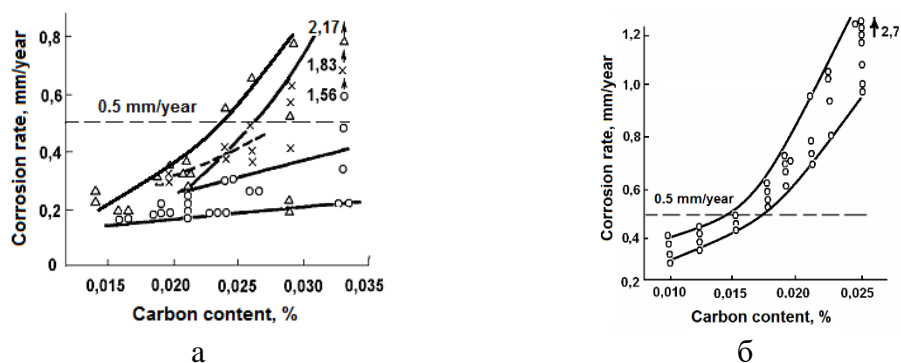


Рисунок 2 – Вплив вмісту С на стійкість до МКК сталі 304L (а) і 316L (б) у киплячій 65 % HNO_3

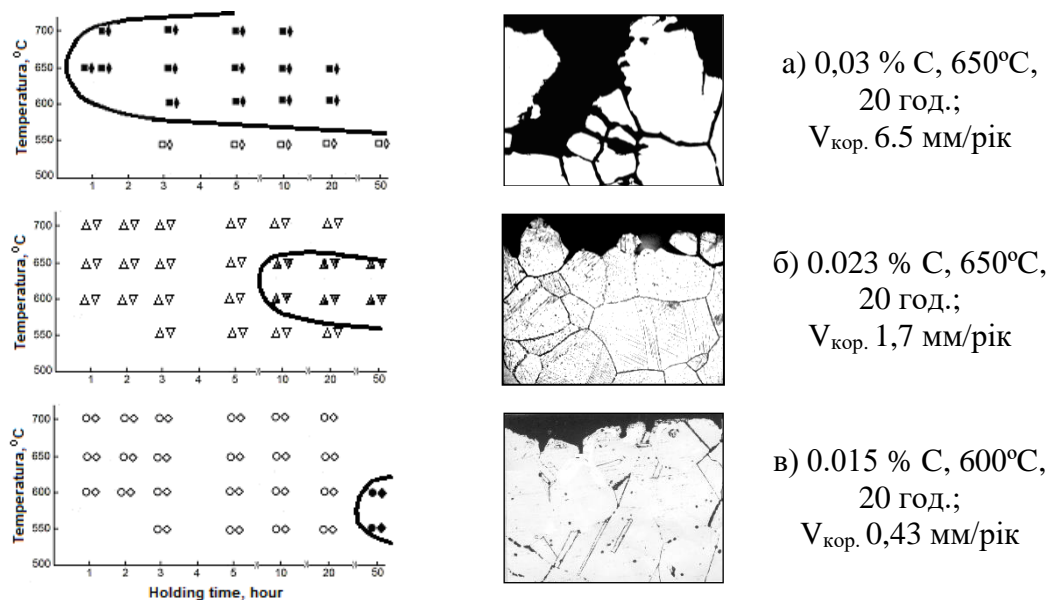


Рисунок 3 – Вплив вмісту С, % (а – 0,03; б – 0,023; в – 0,015) і відпуску в інтервалі $500\text{...}700^\circ\text{C}$; $1\text{...}50$ год. на МКК сталі 304L у сильно окисному середовищі

Ці обставини необхідно враховувати на практиці, зокрема, при тривалій експлуатації

обладнання з цієї сталі при «небезпечних» температурах 600...700°C.

Встановлено також технологічну можливість підвищення стійкості до МКК продукції з низьковуглецевих аустенітних Cr-Ni і Cr-Ni-Mo сталей у сильно окисних середовищах шляхом гартування при підвищених температурах [8, 9]. При такій обробці відбувається гомогенізація сталі й більш повне розчинення шкідливих надлишкових фаз на границях зерен і в тілі зерна, збільшується кількість СГ $\Sigma 3$ ГСВ підвищеної корозійної стійкості та зменшується загальна поверхня менш корозійностійких границь зерен загального типу, які піддаються сенсibiliзації та при випробуваннях зразків і при експлуатації металопродукції контактують з агресивним середовищем.

Висновки

1. Встановлено вплив вмісту поверхнево-активного елементу вуглецю на зернограничну структуру і стійкість до МКК дослідних і промислових низьковуглецевих аустенітних Cr-Ni та Cr-Ni-Mo сталей при випробуванні в сильно і слабо окисних середовищах.

2. Висока стійкість до МКК сталей 304L і 316L при випробуванні у сильно окисних середовищах забезпечується при вмісті $C \leq 0,025\%$ і $i \leq 0,015\%$, відповідно, а у слабо окисному середовищі – допускається 0,030 % С.

3. Показано важливу роль спеціальних низькоенергетичних границь зерен СГ $\Sigma 3$ у теорії граток співпадаючих вузлів у підвищенні стійкості досліджуваних сталей проти МКК, особливо у найбільш корозійно агресивних сильно окисних середовищах.

4. З огляду на це, перспективним для підвищення стійкості сталей проти МКК є застосування при виготовленні металопродукції принципу зернограничного конструювання матеріалів.

Література

1. KH Lo, CH Shek, JKL Lai. Recent developments in stainless steels // *Materials Science and Engineering*. 2009. No 65. P. 39–104.

2. Yane Y. Application of stainless-steel pipe in petroleum and petrochemical // *Materials from «Yaang Pipe Industry Co., Limited»*. 2019.

3. Philip J. Maziasz, Jeremy T. Busby. Properties of Austenitic Steels for Nuclear Reactor Applications // *Comprehensive Nuclear Materials*. 2020. No 7. P. 303–318.

4. В. Чигал. Межкристаллитная коррозия нержавеющей сталей. 1969. 232 с.

5. Dergach T., Sukhomlin G., Deyneko L., Jiang Z.-H. and Tian J. The influence of surface-active elements on grains boundary structure and resistance against intergranular corrosion of austenitic CR–NI and CR–NI–MO steels // *Materials Science*. 2023. V. 59. P. 56–61.

6. Дергач Т. А., Дейнеко Л. Н. Влияние технологических факторов на структуру и стойкость против МКК труб из низкоуглеродистой аустенитной стали // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2003. № 6. С. 57–61.

7. Watanabe T. Grain boundary engineering: historical perspective and future prospects // *J. Mater Sci*. 2011. Vol. 46. № 12. P. 4095–4115.

8. Большаков В. И., Сухомлин Г. Д., Дергач Т. О. Методичні основи дослідження зернограничної структури в сталях з γ , α і $\alpha + \gamma$ фазовим станом // *Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури*. 2017. № 3 (229-230). С. 10-21.

9. Murr L. E. Investigation of relative interfacial free energies in 304 stainless steel by electron transmission and diffraction microscopy // *Acta Metall*. 1968. Vol. 16. P. 1127-1145.