

## О СОВРЕМЕННЫХ ТРЕБОВАНИЯХ К КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ТРУБ ИЗ ОСОБО НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ ДЛЯ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

*В.С. Вахрушева, Т.А. Дергач, Г.Д. Сухомлин*

*ГП «Научно-исследовательский институт трубной промышленности им. Я.Е. Осады», г. Днепрпетровск, Украина; E-mail: postmaster@vniti.dp.ua*

Приведены результаты анализа технологий производства труб из особо низкоуглеродистых аустенитных хромоникелевых и хромоникельмолибденовых сталей для атомной энергетики и результаты исследований влияния технологических факторов трубного производства на комплекс коррозионных и эксплуатационных свойств указанных труб. Показаны резервные возможности повышения коррозионной стойкости труб ответственного назначения, а также целесообразность увеличения объема их сдаточных коррозионных испытаний – с целью получения более объективной информации об их качестве.

Наибольшие потери от коррозии характерны для химической промышленности, тепловой и атомной энергетики. При этом повреждение и выход из строя оборудования в большинстве случаев вызываются разрушением коррозионно-стойких сталей, а основными видами коррозии являются коррозионное растрескивание под напряжением (КР), питтинговая и межкристаллитная коррозия (МКК) [1, 2].

Теплообменные трубы для атомных энергетических установок относятся к продукции ответственного назначения. Выход их из строя в процессе эксплуатации приводит к длительной остановке всего агрегата и к значительным экономическим убыткам.

В связи с ответственным назначением указанных труб, связанным с необходимостью обеспечения ядерной безопасности за счет улучшения служебных характеристик и, в первую очередь коррозионной стойкости, все более актуальной становится задача повышения их эксплуатационной надёжности. Это связано с постоянным ужесточением условий службы труб из нержавеющей сталей на предприятиях атомной энергетики – переходом к более высоким температурам, скоростям потоков, повышением механических нагрузок.

В промышленно развитых странах большая доля материалов, работающих в условиях контакта с агрессивными средами, приходится на нестабилизированные титаном низкоуглеродистые стали (0,02-0,03% С), которые более стойки против МКК, а также против ножевой коррозии, возникающей при сварке.

Традиционно основным требованием, предъявляемым к трубам из нержавеющей сталей для атомной энергетики, является отсутствие склонности к межкристаллитной коррозии (МКК) при испытании по методу АМ (АМУ) по ГОСТ 6032 в кипящем растворе серной кислоты с добавлением серноокислой и металлической меди. Согласно ТУ 14-3-197 на трубы из коррозионно-стойких сталей для атомной энергетики, испытанию на стойкость к МКК должны подвергаться 100% труб, другие технические условия предусматривают проведение таких испы-

таний на 2-х образцах, отобранных от 2-х труб партии, которая может состоять из 200 труб.

Поскольку, кроме МКК, трубы на атомных станциях подвергаются другим видам коррозионных повреждений, на наш взгляд, регламентируемые отечественными техническими условиями коррозионные испытания являются недостаточными и не позволяют в полной мере прогнозировать коррозионное поведение труб в условиях эксплуатации.

В работе сделан анализ существующих в отечественной и зарубежной практике технологий производства и испытаний, широко используемых в атомной энергетике труб из особо низкоуглеродистых аустенитных хромоникелевых и хромоникельмолибденовых сталей типа 03X18H11 (304L) и 03X17H14M3 (316L).

Исследовано влияние химического состава металла трубной заготовки (при варьировании содержания легирующих и примесных элементов в пределах требований существующих технических условий), структурного состояния стали, а также технологических факторов трубного производства: деформации, режимов термической обработки, правки и др. на стойкость к межкристаллитной и питтинговой коррозии трубной заготовки и труб.

Установлено, что для обеспечения высокой гарантированной стойкости против МКК при испытании в слабо окислительных средах по методам АМ и АМУ, ГОСТ 6032 образцов труб из сталей 03X18H11 и 03X17H14M3 после их провоцирующего нагрева при 650 °С 1 ч содержание углерода в стали не должно превышать 0,03 % [3].

Азот в количестве до 0,2% не оказывает отрицательного влияния на стойкость против МКК особо низкоуглеродистых аустенитных хромоникелевых и хромоникельмолибденовых сталей (рис. 1) и повышает стойкость против питтинговой коррозии вследствие стабилизации аустенитной структуры стали и уменьшения структурной неоднородности [4].

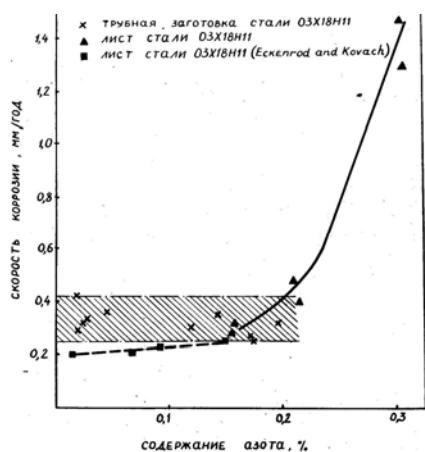


Рис. 1. Влияние содержания азота на стойкость против МКК стали 03X18H11

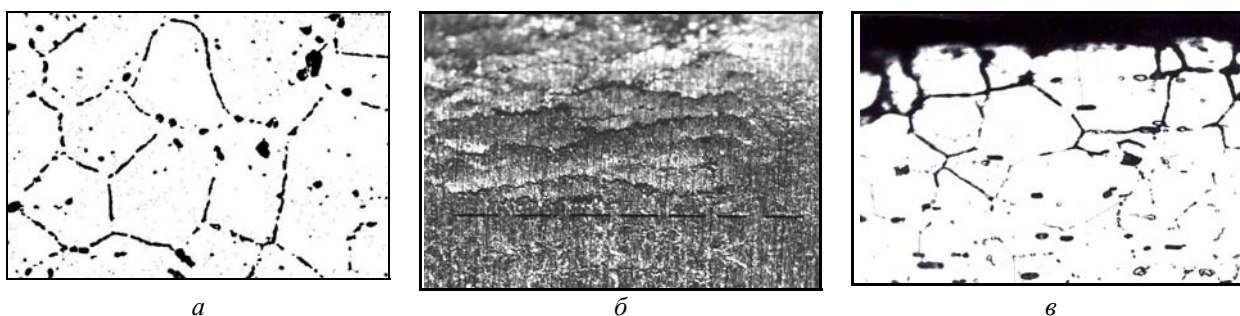


Рис. 2. Влияние 0,015% бора на структуру (а) и стойкость к МКК (б, в) труб из стали 03X18H11;  $\times 500$

Присутствующая, как правило, в трубных заготовках из сталей 03X18H11 и 03X17H14M3  $\alpha$ -фаза ( $\delta$ -феррит) не оказывает заметного отрицательного влияния на стойкость к МКК при испытании труб из указанных сталей в слабо окислительных средах по методам АМ и АМУ, ГОСТ 6032, но может привести к структурно-избирательной коррозии горячедеформированных труб при испытании в сильно окислительных средах, в частности в кипящей концентрированной азотной кислоте, вследствие превращений  $\alpha$ -фазы, сопровождающихся выделением карбидов хрома и молибдена, и  $\sigma$ -фазы, которое происходит при высокотемпературной деформации (рис. 3) [3].

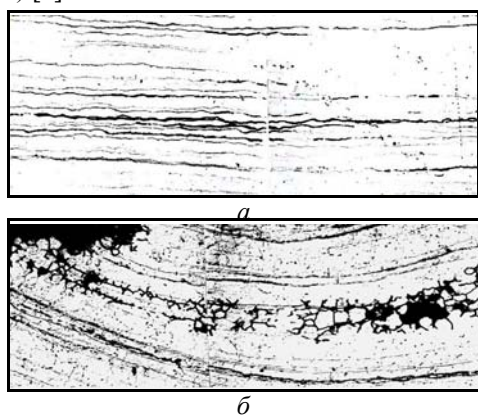


Рис. 3. Вид деформированной  $\alpha$ -фазы (а) и структурно-избирательной коррозии при испытании в сильно окислительной среде (б) образцов горячепрессованной трубы из стали 02X18H11, изготовленной из трубной заготовки с повышенным содержанием  $\alpha$ -фазы,  $\times 100$

Положительное влияние азота обусловлено также и повышением прочностных свойств труб на 20...40 % при сохранении высоких показателей пластичности.

Микродобавки бора (до 0,003%) оказывают положительное влияние на стойкость против МКК труб из сталей 03X18H11 и 03X17H14M3 вследствие сегрегации бора на границах зерен, снижения их энергии и уменьшения выделений карбидов хрома при проводящем отпуске. При более высоком содержании бора (более 0,01%) он может выделяться на границах зерен в виде высокохромистых боридов  $(FeCr)_2B$  с образованием обедненных хромом приграничных участков твердого раствора, что приводит к снижению стойкости против МКК (рис. 2) [5].

Поскольку в процессе эксплуатации труб возможно увеличение окислительной способности среды за счет накопления ионов шестивалентного хрома и трехвалентного железа в застойных зонах, присутствие  $\alpha$ -фазы в трубной заготовке является желательным и должно быть ограничено. Опыт изготовления холодно- и теплодеформированных труб из сталей 03X18H11 и 03X17H14M3 путем многократных деформаций и термических обработок показывает, что при содержании  $\alpha$ -фазы в трубной заготовке до 1 балла (до 7%) ее содержание в готовых трубах не превышает 1...2%, и она не оказывает отрицательного влияния на стойкость к МКК.

Показано, что одной из основных причин склонности к МКК труб из особо низкоуглеродистых аустенитных хромоникелевых и хромоникельмолибденовых сталей является науглероживание их внутренней поверхности при термической обработке в окислительной и защитной средах, в том числе в водороде, за счет остатков углеродсодержащих смазок, применяющихся в отечественной практике при теплой и холодной прокатках (рис. 4).

В Украине отсутствуют безуглеродистые смазки широкого спектра действия, которые обеспечивали бы удовлетворительное протекание деформации с большой степенью без налипания металла на инструмент. Поэтому на основании комплексных исследований по установлению температур рекристаллизации обработки в металле труб из исследуемых сталей с применением методов электронной микроскопии и оценки удельного объема специальных низкоэнергетических границ зерен, рентгенострук-

турного анализа и определения механических свойств разработаны режимы термической обработки, уменьшающие науглероживание труб при использовании традиционных смазок [6, 7].

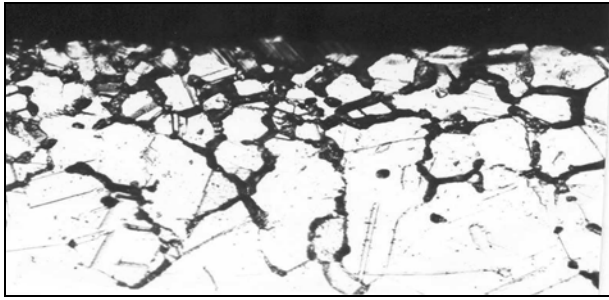


Рис. 4. Микроструктура у внутренней поверхности теплодеформированной трубы из стали 02X18H11;  $\times 300$

С целью уменьшения науглероживания металла труб, являющегося диффузионным процессом и находящимся в экспоненциальной зависимости от температуры, были проведены эксперименты по установлению возможности снижения температуры термической обработки передельных и готовых теплодеформированных труб из стали 03X18H11.

Этими экспериментами установлено что отжиг при 800 °C обеспечивает полную рекристаллизацию (рис. 5), и восстановление пластических свойств указанных труб (рис. 6), при этом трубы практически не подвергаются поверхностному науглероживанию. О полноте прохождения рекристаллизации обработки свидетельствуют: отсутствие дислокаций в теле зерна (см. рис. 5,а), прямолинейность границ  $\Sigma = 3$  (см. рис. 5,б), присутствие Кикучи-линий на дифракционных картинах (см. рис. 5,в).

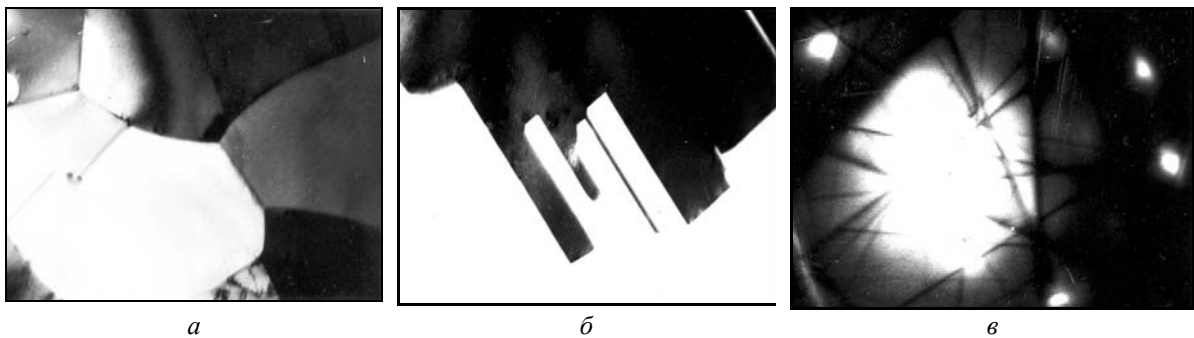


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение тонкой фольги образцов теплодеформированной трубы из стали 02X18H11 после отжига при 775 °C (а) и 800 °C (б),  $\times 15\ 000$  и электронограмма от рис. 5, б (в)

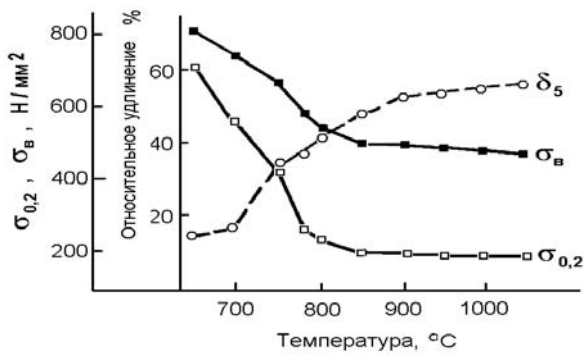


Рис. 6. Влияние температуры отжига на механические свойства теплодеформированных труб из стали 03X18H11

Увеличение температуры отжига теплодеформированных труб из стали 03X18H11 выше 800...850 °C приводит к началу собирательной рекристаллизации (рис. 6). Завершение рекристаллизации сопровождается образованием специальных низкоэнергетических границ зерен типа  $\Sigma 3^n$  в структуре стали (см. рис. 5,б), объемная доля которых увеличивается с увеличением температуры и продолжительности отжига (рис. 7) [8].

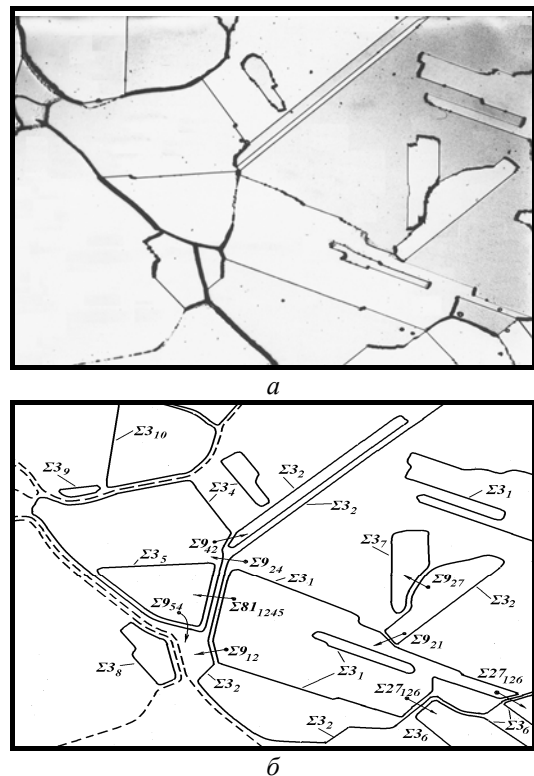


Рис. 7. Структура (а) и схематическое изображение результата кристаллографического анализа строения специальных границ  $\Sigma = 3^n$  (б) в трубах из стали 03X18H11

Низкоэнергетические границы менее склонны к сегрегациям на них поверхностно активных элементов (углерода, азота, бора, фосфора и др.) и к выделению на них карбидов хрома при отпуске и обладают повышенной коррозионной стойкостью по сравнению с границами общего типа (рис. 8). Поэтому одним из основных факторов, определяющих коррозионную стойкость границ зерен, является режим термической обработки труб [7].

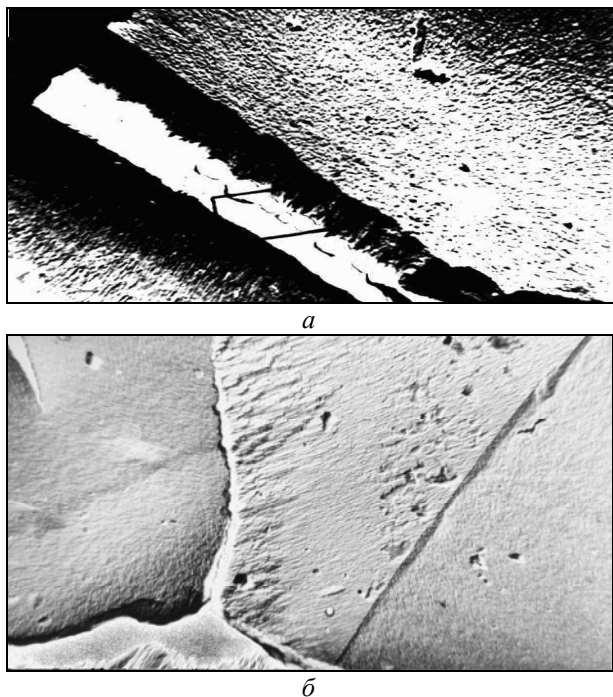


Рис. 8. Границы зерен общего типа (а) и специальные (б) в трубах из стали 03X18H11 после испытания в сильно окислительной среде;  $\times 5000$

Показано, что эффективным способом устранения поверхностного науглероживания теплодеформированных труб из аустенитных нержавеющих сталей является термическая обработка в вакууме по разработанным режимам [9]. Установлено, что закалка тонкостенных, особенно длинномерных, труб в воду при термической обработке в производственных условиях в ряде случаев приводит к их значительному искривлению. При последующей правке это способствует поверхностному наклепу металла труб и может оказать отрицательное влияние на их стойкость к коррозионному растрескиванию и к питтинговой коррозии в условиях эксплуатации.

На рис. 9 показано коррозионное растрескивание труб из нержавеющей стали, имевшее место в производственных условиях в результате «жесткой» правки и последующей кислотной обработки труб с целью удаления окалины в растворе серной, соляной и азотной кислот.

Проведенными исследованиями и анализом механических свойств теплодеформированных труб из стали марок 03X18H11 и 03X17H14M3 в состоянии после термической обработки (закалки в воду) и последующей правки установлено существенное увеличение предела текучести труб (в среднем на

150...200 Н/мм<sup>2</sup>), увеличение предела прочности на 60...80 Н/мм<sup>2</sup> и уменьшение относительного удлинения на 5...8 %.

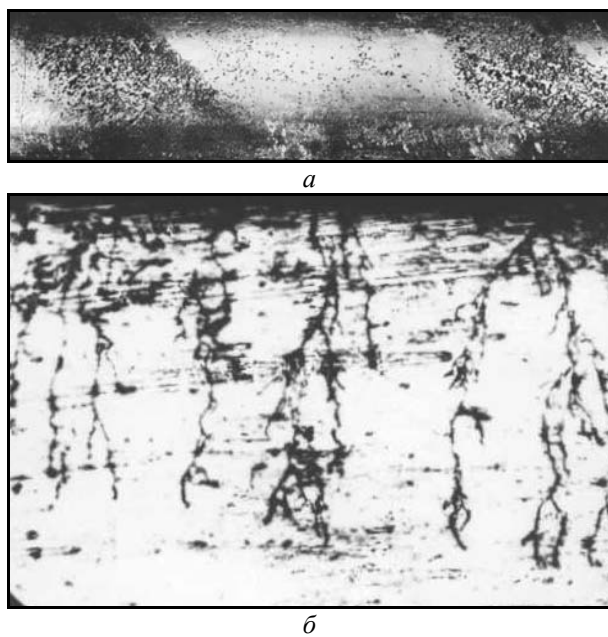


Рис. 9. Влияние правки и последующей кислотной обработки (травления) в производственных условиях на коррозионное растрескивание труб из стали 03X18H11: а – внешний вид трубы; б – микроструктура;  $\times 400$

Косвенным подтверждением возникновения критической деформации, возникающей при правке в металле труб, является критический рост зерна при термической обработке (отжиге при температуре выше 1050 °С) труб, предварительно подвергнутых правке на правильной машине в производственных условиях (рис. 10).

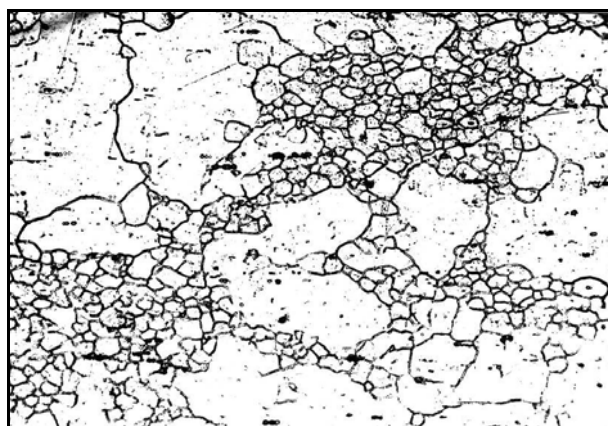


Рис. 10. Структура труб из стали 08X18H10T после правки и последующей термообработки

Поэтому для исключения неблагоприятного влияния правки необходимо с помощью технологических приемов в максимальной степени исключить искривление труб при закалке, например, путем заневоливания концов труб при термической обработке в печи, и, кроме того, правку следует осуществлять по регламентированным режимам, исключающим деформацию труб более чем на 10%.

Отрицательное влияние на коррозионную стойкость труб в условиях эксплуатации может оказывать также шлифовка их наружной поверхности, которую осуществляют с целью удаления поверхностных дефектов. При испытании на стойкость против питтинговой коррозии в растворе хлорного железа при температуре 55 °С по методике ASTM G 48-00 образцов-патрубок от одной и той же партии труб было установлено, что питтинги образовались на наружной шлифованной поверхности и отсутствовали на внутренней поверхности патрубков. Эти результаты свидетельствуют о существенном влиянии технологических факторов трубного производства на коррозионные, а следовательно, эксплуатационные свойства труб.

На основании выполненных анализа и исследований можно сделать заключение, что для получения объективной информации о качестве труб ответственного назначения необходимо увеличение объема сдаточных коррозионных испытаний, в частности, введение в технические условия дополнительных требований – по испытанию на стойкость против питтинговой коррозии и КР, а в ряде случаев – по испытанию на стойкость к МКК в сильно окислительной среде по методу ДУ, ГОСТ 6032, как это принято для подобных труб в зарубежной практике.

## ВЫВОДЫ

1. Выполненные анализ и исследования показывают, что существующие технологии производства труб из особо низкоуглеродистых аустенитных хромоникелевых и хромоникельмолибденовых сталей не в полной мере обеспечивают их высокую гарантированную стойкость против межкристаллитной, питтинговой коррозии и коррозионного растрескивания в условиях эксплуатации на предприятиях атомной энергетики.

2. Показано отрицательное влияние повышенного содержания углерода, неучтенных примесей в стали, повышенного содержания  $\alpha$ -фазы в трубной заготовке, а также применения углеродсодержащих смазок при теплой и холодной прокатках и поверхностного наклепа при правке и шлифовке на коррозионные свойства труб из указанных сталей.

3. Приведены резервные возможности повышения коррозионной стойкости и эксплуатационной надежности труб путем корректировки существующих технологических режимов их производства.

4. Для повышения качества и эксплуатационной надежности труб, необходимо увеличение объема сдаточных коррозионных испытаний.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Stainless Steel Pipe and Tubing. Mannesmannröhren – werke // *Материалы фирмы «Маннесманн»*. 1987. 143 с.
2. А. Шлямнев. Нержавеющие стали с низким содержанием углерода // *Национальная металлургия*. 2003, № 3, с. 73–75.
3. Т.А. Дергач, Л.Н. Дейнеко. Влияние технологических факторов на структуру и стойкость против МКК труб из низкоуглеродистой аустенитной стали // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2003, № 6, с. 57–61.
4. А.В. Рабинович, Ю.Б. Заславский, Т.А. Дергач и др. Стойкость против МКК тонкостенных труб из особонизкоуглеродистой стали X17N14M3, легированной азотом // *Защита металлов*. 1991, т. 27, с. 275–277.
5. Т.О. Дергач, Г.Д. Сухомлин, Л.М. Дейнеко. Вплив бору на структуроутворення та опір міжкристалітній корозії аустенітної сталі // *Металознавство та обробка металів*. 2004, № 2, с. 54–61.
6. Т.А. Дергач, Г.Д. Сухомлин, Л.Н. Дейнеко. Исследование процессов структурообразования при термической обработке труб из аустенитных коррозионно-стойких сталей с целью повышения стойкости против межкристаллитной коррозии // *Металознавство та термічна обробка металів*. 2003, №2, с. 99–109.
7. Т.А. Дергач, Г.Д. Сухомлин. Влияние термической обработки на структуру и стойкость против МКК стали 03X18N11 // *Сб. науч. тр. «Строительство, материаловедение, машиностроение»*. Сер.: «Стародубовские чтения-2005». 2005, с. 134–144.
8. В.И. Большаков, Г.Д. Сухомлин. Металлографическое определение кристаллографической структуры и матриц поворота решёток специальных границ в ГЦК поликристаллах // *Металознавство та термічна обробка металів*. 2004.
9. Т.А. Дергач, Л.Н. Дейнеко, А.В. Рабинович. Исследование параметров вакуумтермической обработки труб из аустенитной борсодержащей стали // *Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спец. випуск: Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів*. 2004, с. 162–166.

## ПРО СУЧАСНІ ВИМОГИ ДО КОРОЗИЙНОЇ ТРИВКОСТІ ТРУБ ІЗ ОСОБЛИВО НИЗЬКОВУГЛЕЦЕВИХ НЕІРЖАВКИХ СТАЛЕЙ ДЛЯ АТОМНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ

*В.С. Вахрушева, Т.О. Дергач, Г.Д. Сухомлин*

Наведені результати аналізу технологій виробництва труб з особливо низьковуглецевих аустенітних хромонікелевих та хромонікельмолибденових сталей для атомної енергетики та результати досліджень впливу технологічних факторів трубного виробництва на комплекс корозійних та експлуатаційних властивостей зазначених труб. Показані резервні можливості підвищення корозійної тривкості труб відповідального призначення, а також доцільність збільшення обсягу їх здавальних корозійних випробувань – з метою отримання більш об'єктивної інформації про їх якість.

## PRESENT-DEY REQUIREMENTS TO CORROSION RESISTANCE OF STAINLESS TUBES FOR NUCLEAR POWER ENGINEERING

*V.S. Vakhrusheva, T.A. Dergach, J.D. Sukhomlin*

Results of analysis of technologies for making tubes of extra low-carbon austenitic Cr-Ni and Cr-Ni-Mo steels for nuclear power engineering and results of investigation of influence of tube making technology factors upon the set of corrosion and operating properties of such tubes are given. Reserve potentiality of increasing corrosion resistance of stainless steel tubes for critical applications and expediency of increasing the extent of delivery tests for obtaining more objective information on their quality are shown.