

## ВЛИЯНИЕ БОРА НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ТРУБ ИЗ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ АУСТЕНИТНОЙ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ

*Т.А. Дергач*

*Государственный трубный институт, г. Днепрпетровск, Украина*

Установлены закономерности влияния бора (0,003; 0,03; 0,06; 0,2 и 0,4%) на структуру, склонность к науглероживанию и стойкость против МКК низкоуглеродистой аустенитной хромоникелевой стали в зависимости от температуры термической обработки; разработаны и внедрены усовершенствованные режимы термической и вакуумтермической обработки труб из стали 02X17H15P (0,2% В), повышающие их стойкость против МКК и надежность в эксплуатации.

### ВВЕДЕНИЕ

Коррозионностойкие стали, легированные бором, широко используют в атомной энергетике благодаря их специальным ядерным свойствам [1, 2]. Целью работы явилось определение на основе комплексных исследований причин появления склонности к межкристаллитной коррозии (МКК) труб из аустенитной хромоникелевой борсодержащей стали ответственного назначения, разработка мероприятий по ее устранению и получение труб с требуемыми согласно ТУ структурой, механическими и коррозионными свойствами.

### МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали влияние различных добавок бора (0,003; 0,03; 0,06 и 0,4 %) на микроструктуру и стойкость против МКК стали 02X17H15 опытных плавок и труб из борсодержащей стали 02X17H15P (0,2%В) промышленного производства после термической обработки – закалки в воду – от температур 850...1200°C через каждые 50°C, а также после закалки и последующего провоцирующего отпуска при 650 °С с выдержкой 2 ч.

Изучали также склонность к науглероживанию холоднотемпературных труб из стали 02X17H15P путем цементации в твердом карбюризаторе при температурах 850...1100°C с выдержкой 30 мин, влияние кратности деформации и режимов термической обработки на структуру, стойкость против МКК и механические свойства труб, а также разрабатывали оптимальные режимы вакуумтермической обработки (ВТО), обеспечивающие снижение содержания углерода в стали и повышение стойкости труб против МКК.

Опытные стали выплавляли в лабораторной индукционной печи. Слитки массой 8 кг ковали на сунтунки толщиной 20 мм, а затем прокатывали на двухвалковом стане ПС 500 путем 5-кратной деформации со степенью ~17 % без промежуточных термообработок до толщины 3 мм (деформация ~ 85%).

Микроструктуру стали исследовали под оптическим и электронным микроскопом ЭМ-125 методом углеродных реплик с извлечением. Испытания на стойкость против МКК проводили по методу АМ, ГОСТ 6032 и путем снятия анодных потенциодинамических кривых (4 В/ч) в электролите на основе хлорной кислоты и хлористого натрия [3]. После цементации исследовали микроструктуру, определяли глубину науглероженного слоя и интенсивность науглероживания в зависимости от температуры – металлографическим методом – с помощью послойного химического анализа и методом автордиографии.

Исследовали влияние температуры, остаточного давления в печи, времени выдержки, кислородного потенциала на снижение содержания углерода в стали при ВТО, структуру металла, стойкость против МКК и механические свойства труб.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что бор тормозит рост аустенитного зерна при всех исследованных режимах термической обработки тем сильнее, чем выше его содержание в стали (рис. 1), что обусловлено сегрегацией бора на границах зерен, а также дополнительным тормозящим влиянием на перемещение границ зерен первичных боридов [4-10].

Закалка деформированных образцов-пластин стали без бора и с его добавками в исследованном диапазоне температур способствовала полной рекристаллизации структуры и выделению дисперсной вторичной избыточной боридной фазы, по-видимому, (FeCr)<sub>2</sub> В, на границах зерен борсодержащей стали [9-14]. После закалки от 1000°C боридная фаза выделилась на границах зерен стали, содержащей 0,003% В, а в стали без бора и в сталях, содержащих 0,03; 0,06 и 0,4% В, она не наблюдается. По-видимому, здесь сказывается более мелкое зерно, а также сегрегация части бора, содержащегося в твердом растворе, на первичных бориде [11, 12].

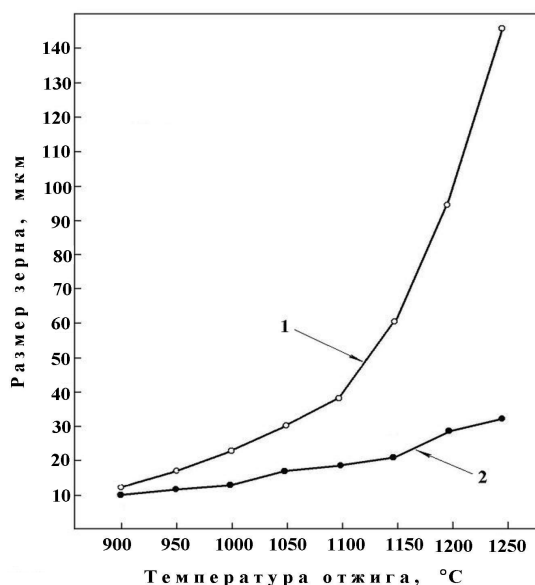


Рис. 1. Влияние бора (0,4% В, кр. 2) и температуры термической обработки на рост аустенитного зерна в стали 02X17H15 (1)

При электронно-микроскопических исследованиях признаки сегрегации бора обнаружены на первичных боридах в виде дисперсных частиц размерами 0,1...0,5 мкм, по-видимому, образовавшихся при

охлаждении стали (рис. 2). Статистический количественный структурный анализ металлографических шлифов от труб из стали 02X17H15P (0,2%В) с помощью компьютерной программы IPP3 (Image Pro Plus 3), откалиброванной по изображению объект-микрометра, сфотографированного при увеличении 100×, показал, что поверхность боридов соизмерима с поверхностью границ зерен (табл. 1 и 2). Поэтому чем больше бора в стали, тем меньше его концентрация на границах зерен и выше температура, при которой наблюдается выделение на них вторичных боридов: для стали с 0,03 и 0,06% В она составляет 1050°C, а для стали с 0,4% В – 1100°C (рис. 3).



Рис. 2. Дисперсные вторичные бориды на первичном; ×20 000

Таблица 1

**Количественный металлографический анализ боридной фазы в образцах труб из стали 02X17H15P (0,2%В)**

Номер образца	Количество в поле зрения	Количество на ед. поверхности, мм <sup>-2</sup>	Средний диаметр, мкм	Периметр, мкм	Площадь, %
1	108	7500	3,672606	14,75323	13,40895
2	127	7055	3,837931	18,82497	9,16608
3	160	3404	6,516636	28,08231	12,91359

Таблица 2

**Количественный металлографический анализ зеренной структуры в образцах труб из стали 02X17H15P (0,2%В)**

Номер образца	Количество в поле зрения	Количество на ед. поверхности, мм <sup>-2</sup>	Средний диаметр, мкм
1	944	2121	14,56383
2	788	1803	15,84017
3	791	1765	15,60262

При дальнейшем повышении температуры закалки количество и размеры вторичных боридов на границах зерен сталей, содержащих 0,03; 0,06 и 0,4% В,

увеличиваются, а в стали, содержащей 0,003% В, остаются практически неизменными, по-видимому, из-за недостатка бора в твердом растворе.

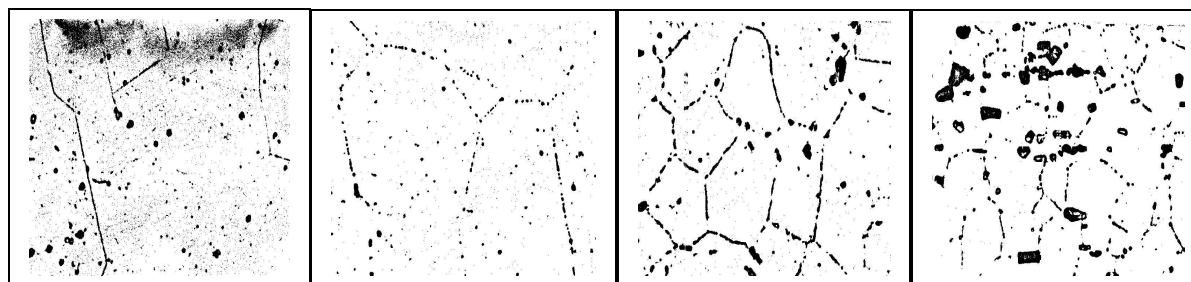
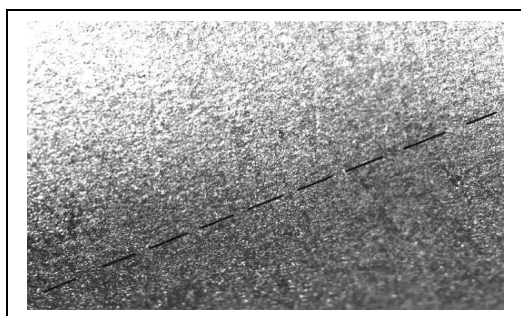


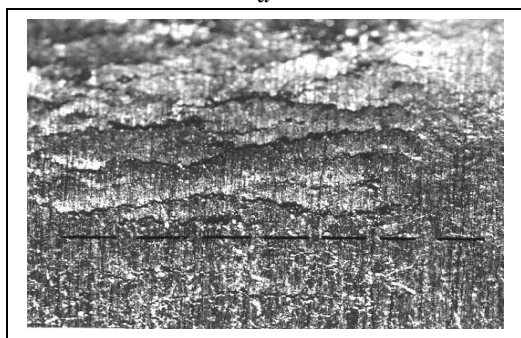
Рис. 3. Влияние бора (закалка от 1100°C) на микроструктуру стали 02X16H15; ×300

Испытания на стойкость против межкристаллитной коррозии по методу АМ, ГОСТ 6032, показали, что после закалки от 850...1100°C, а также после закалки от указанных температур и последующего провоцирующего отпуска сталь 02Х16Н15 не склонна к МКК, независимо от содержания в ней бора. Однако закалка от 1150 и 1200°C вызвала склонность к МКК – незначительную в стали, содер-

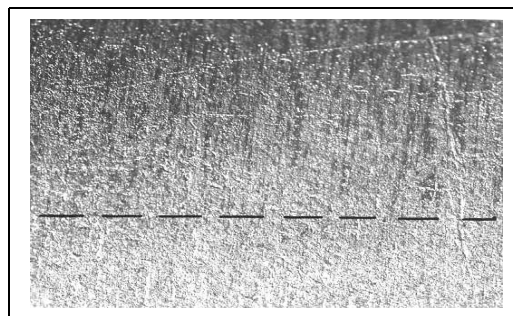
жащей 0,4 %В и сильную в стали с 0,03 и 0,06% В. В первом случае на Z-образном гйбе образцов после испытания по методу АМ имелись мелкие межкристаллитные трещины, видимые при 8-и кратном увеличении, а в двух последних – межкристаллитные трещины были видны невооруженным глазом. В стали без бора и содержащей 0,003% В, МКК после закалки от указанных температур отсутствовала (рис. 4).



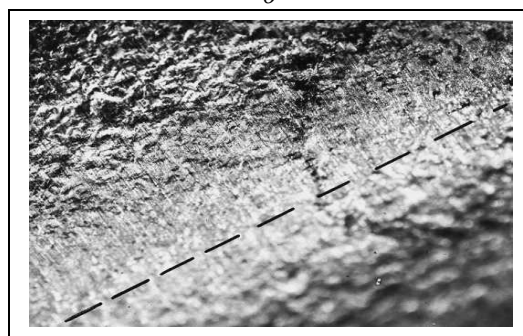
*a*



*б*



*б*



*г*

Рис. 4. Z-образный гйб образцов стали 02Х17Н15 без бора (а), содержащей (% В): 0,003 (б), 0,03 (в) и 0,4 (г) после закалки от 1200°C и испытания по методу АМ, ×8

Кроме того, на анодных потенциодинамических кривых, снятых в растворе, содержащем хлорную кислоту и хлористый натрий (1,5н НСlО4 + 0,3н NaCl), на образцах стали, содержащей 0,03 и 0,06% В, после закалки их от 1150 и 1200°C наблюдали активационный участок в переходной области потенциалов 0,5...0,8 В (рис. 5, кр. 3), что свидетельствует об избирательном растворении обедненных хромом границ зерен [3].

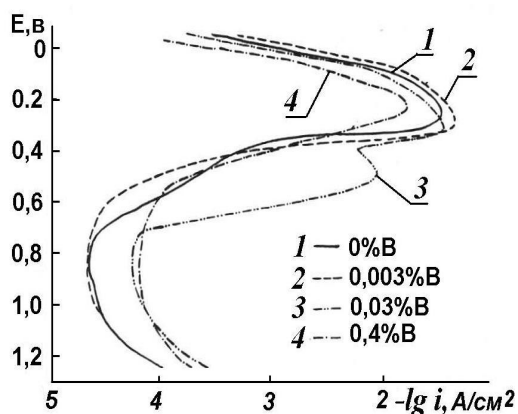


Рис. 5. Анодные потенциодинамические кривые образцов, закалённых от 1200°C

При кипячении металлографических шлифов в растворе метода АМ также наблюдали растрав приграничных зон твердого раствора вокруг выделений боридов (рис. 6).

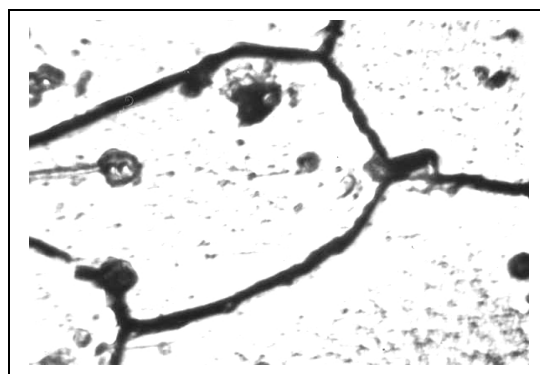


Рис. 6. Микроструктура шлифа стали 02Х17Н15Р (закалка от 1200°C) после кипячения по методу АМ, ×500

Результаты микрорентгеноспектрального анализа боридной фазы в сравнении с карбидом хрома (FeCr)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, показали, что содержания хрома в бориде и карбиде имеют близкие значения, значительно превышающие его концентрацию в твердом растворе (рис. 7). Можно видеть также признаки обедненной хромом зоны твердого раствора, прилегающей к бориду (выделена окружностью).

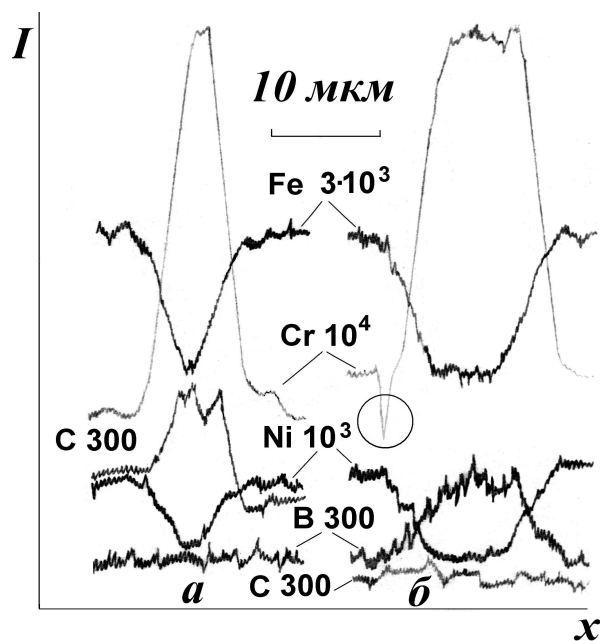


Рис. 7. Микрорентгеноспектральный анализ: а – карбида хрома; б – борида

Провоцирующий отпуск усилил степень МКК стали с 0,03; 0,06 и 0,4% В, закаленной от 1150 и 1200°C, и вызвал склонность к МКК в стали без бора. Сталь с 0,003% В сохранила стойкость против МКК даже после провоцирования, что объясняется торможением выделения карбидов хрома при отпуске вследствие снижения в присутствии бора поверхностной энергии границ зерен [13, 14].

По-видимому, образование высокохромистых вторичных боридов на границах зерен стали с 0,03 и 0,06% В после закалки от 1150 и 1200°C приводит к значительному обеднению хромом приграничных участков твердого раствора, в то время как при других исследованных концентрациях бора и более низких температурах закалки концентрация бора на границах зерен и степень обеднения хромом вследствие выделения боридов недостаточна для возникновения склонности к МКК.

Полученные результаты и закономерности подтверждены при исследовании влияния температуры термической обработки и кратности холодной деформации на структуру, зернограничную сегрегацию бора с последующим выделением избыточных боридных фаз и появление склонности стали к МКК на металле трубной заготовки и холоднодеформированных труб из борсодержащей стали 02X17Н15Р (0,2% В) промышленного производства. Кроме того, установлено, что увеличение кратности деформации

привело к повышению температуры начала интенсивного выделения боридной фазы на границах зерен: после четырехкратной холодной деформации – примерно на 50°C (с 1100 до 1150°C) по сравнению с ковальной заготовкой и однократно деформированными трубами. Это связано с измельчением аустенитного зерна в процессе каждой деформации и последующего рекристаллизационного отжига (рис. 8) вследствие увеличения числа центров рекристаллизации при холодной деформации, с одной стороны, и тормозящего влияния бора (особенно первичных боридов) на рост аустенитного зерна при нагреве – с другой, а также увеличением вследствие этого поверхности границ зерен.

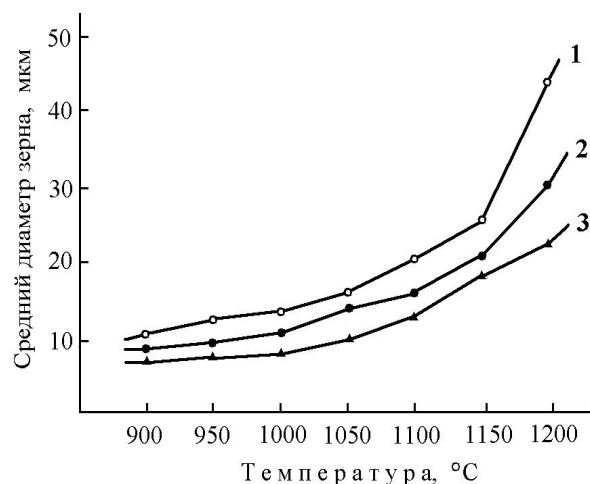


Рис. 8. Влияние кратности деформации на величину зерна в трубах из стали 02X17Н15Р размерами (мм): Ø 67×4 – (1); Ø 49×1 – (2); Ø 46×0,4 – (3)

Установлено, что присутствие в стали бора способствует упрочнению металла холоднодеформированных труб. После холодной прокатки трубы Ø45×0,4 мм из стали 02X17Н15Р характеризовались повышенными прочностными свойствами и низким относительным удлинением. Нагрев до 850°C привёл к резкому возрастанию пластичности и снижению прочности, что соответствует завершению рекристаллизации обработки. При повышении температуры отжига до 1150°C наблюдается дальнейшее снижение прочностных свойств; значения относительного удлинения остаются практически неизменными. Отжиг труб при 900...1100°C обеспечил уровень механических свойств металла в соответствии с требованиями ТУ (табл. 3).

С использованием метода автордиографии и сплошного химического анализа установлено также, что холоднодеформированные трубы из борсодержащей стали 02X17Н15Р обладают повышенной склонностью к науглероживанию при термической обработке в науглероживающей среде, особенно при температурах выше 1050°, по сравнению с трубами из широко известных аустенитных сталей 08X18Н10Т и 03X18Н11 (рис. 9) [15].

По-видимому, влияние бора на науглероживание обусловлено измельчением аустенитного зерна, образованием избыточных боридных фаз в структуре

стали и увеличением вследствие этого поверхности межзеренных и межфазных границ, по которым преимущественно осуществляется диффузия углерода.

Таблица 3

**Влияние термической обработки на механические свойства и микроструктуру холоднокатаных труб  $\varnothing 45 \times 0,4$  мм из стали ЭП 167**

Температура термической обработки, °С	Механические свойства			Величина зерна, балл
	$\sigma_B$ , Н/мм <sup>2</sup>	$\sigma_{0,2}$ Н/мм <sup>2</sup>	$\delta_5$ %	
После прокатки	990	895	9,8	вытянутые
850	660	290	39,0	12...10
900	600	270	41,5	11...10
950	585	240	43,0	10...9
1000	575	220	44,0	10...8
1050	570	210	44,0	9...8, отд. 7
1100	560	195	45,0	9...7, отд. 6
1150	550	180	45,5	7...6
Требования ТУ	520	195	40	7...11

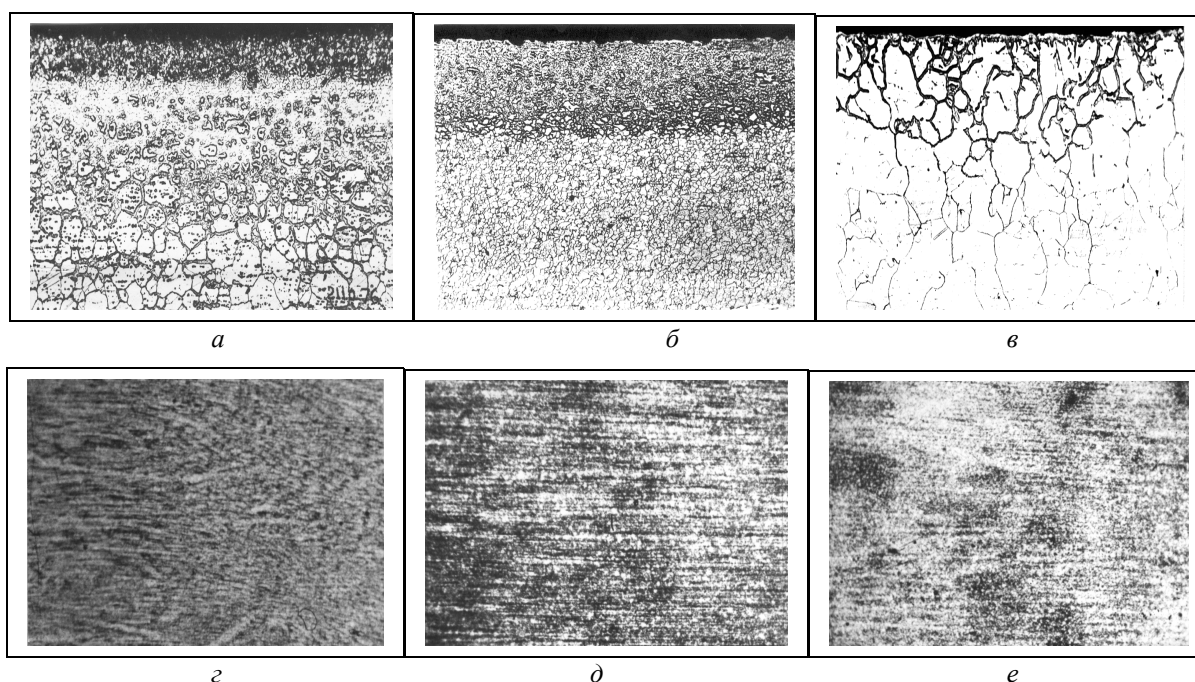


Рис. 9. Микроструктуры (а-в,  $\times 100$ ) и автордиограммы (г-е,  $\times 10$ ) науглероженных при 1100°C образцов стали 02X17H15P (а, г), 08X18H10T (б, д) и 03X18H11 (в, е)

На основании полученных результатов снижена на 100...130°C температура термической обработки передельных и готовых труб из стали 02X17H15P в производственных условиях, что позволило повысить их стойкость против МКК и обеспечило требуемые ТУ структуру и уровень механических свойств.

В связи с установленной повышенной склонностью к науглероживанию холоднодеформированных труб из борсодержащей стали 02X17H15P разработаны режимы их обезуглероживающей вакуумтермической обработки (ВТО) с учетом специфических особенностей химического состава стали.

Исследовано в лабораторных условиях влияние различных параметров ВТО (температуры нагрева, выдержки, степени разрежения, состояния поверхности труб – с окисной пленкой и без нее и др.) на

процесс обезуглероживания, микроструктуру, стойкость против МКК и механические свойства труб. В связи с поверхностным обезбориванием металла труб при высокотемпературной (выше 1050°C) ВТО с целью интенсификации процесса обезуглероживания при более низких температурах впервые предложено использовать специальную оксидную пленку на поверхности труб, полученную методом химического оксидирования в щелочно-селитровом расплаве ( $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) при 450...480°C. Методами Оже-спектроскопии и термодинамического анализа изучен механизм и эффективность влияния оксидной пленки на поверхностное обезуглероживание металла. Установлено повышенное содержание кислорода в указанной пленке вследствие образования в ней высших окислов хрома и железа, благодаря наличию в расплаве сильного окислителя  $\text{NaNO}_3$ .

На основании расчета изменения термодинамического потенциала определены температуры начала протекания реакций взаимодействия углерода в поверхностных слоях стали с окислами хрома и железа и подтверждена высокая обезуглероживающая способность пленки, полученной в щелочно-селитровом расплаве, что в максимальной степени проявляется при температуре  $\sim 950^\circ\text{C}$ . Ее наличие позволяет снизить содержание углерода в тонкостенных (0,7 мм) трубах в среднем на 0,011%, в то время как с оксидной пленкой, образованной при электронатомном нагреве, оно снижается на 0,009%, а без оксидной пленки – на 0,007%. ВТО способствовала уменьшению количества выделений избыточной фазы на границах зерен, а также устранению склонности труб к МКК.

Разработан и внедрен на ОАО «НПТЗ» оптимальный режим ВТО холоднодеформированных труб из стали 02X17H15P в муфельной печи ОКБ 1371А: нагрев до  $960 + 20^\circ\text{C}$ , выдержка 5 ч,  $P \sim 1,33 \cdot 10^{-2}$  Па, с оксидной пленкой, полученной в щелочно-селитровом расплаве, обеспечивающий максимально возможное в производственных условиях снижение содержания углерода в стали, повышение стойкости против МКК и обеспечивающий требуемые ТУ структуру и уровень механических свойств труб [16].

## ВЫВОДЫ

1. Стойкость против межкристаллитной коррозии низкоуглеродистой аустенитной борсодержащей стали 02X17H15P определяется концентрацией бора на границах зерен, которая в свою очередь зависит от содержания бора в стали, микроструктуры и температуры термической обработки; причиной МКК указанной стали является обеднение приграничных участков твердого раствора хромом вследствие выделения на границах зерен высокохромистых вторичных боридов.
2. Наличие 0,003% В оказывает положительное, а 0,03 и 0,06% В и в меньшей степени 0,2...0,4% В – отрицательное влияние на стойкость против МКК стали 02X17H15 в слабоокислительных средах после закалки от температур выше  $1100^\circ\text{C}$ .
3. Результаты лабораторных исследований подтверждены на материале промышленного производства: ковальной заготовке и холоднодеформированных трубах из стали 02X17H15P (0,2 % В). Установлено, что увеличение кратности холодной деформации способствует повышению температуры, вызывающей выделение вторичных боридов и появление склонности к МКК.
4. Сталь 02X17H15P обладает повышенной склонностью к науглероживанию при термической обработке по сравнению с широко известными аустенитными сталями 08X18H10T и 03X18H11, что обусловлено влиянием бора на измельчение аустенитного зерна, образование избыточных боридных фаз в структуре стали и увеличение поверхности межзеренных и межфазных границ.
5. На основании полученных результатов скорректированы режимы термической обработки труб из стали 02X17H15P в производственных условиях: температура термической обработки передельных и готовых труб снижена на  $100...130^\circ\text{C}$ , что позволило повысить стойкость труб против МКК и обеспечило требуемые ТУ величину зерна и уровень механических свойств.
6. Разработаны и внедрены в производство новые режимы ВТО холоднодеформированных труб из борсодержащей стали 02X17H15P с учётом специфических особенностей её химического состава, обеспечивающие максимально возможное в производственных условиях снижение содержания углерода в металле и повышение стойкости против МКК.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Коррозионностойкая сталь Воргон 304 с бором, предназначенная для изготовления контейнеров с перегородками для транспортировки и хранения отработанного ядерного топлива // *Новости черной металлургии за рубежом. Экспресс-информация*. 1981, в. 63-И, с. 1–4.
2. Э.С. Саркисов и др. *Коррозия реакторных материалов* / Под ред. В.В. Герасимова. М.: «Госатомиздат», 1960, 144 с.
3. Л.А. Медведева, В.М. Княжева, С.Г. Бабич. Электрохимический способ количественного определения склонности нержавеющей стали к межкристаллитной коррозии // *Защита металлов*. 1979, т. 15, № 6, с. 669–705.
4. В.И. Архаров, Л.Л. Пятакова, Е.С. Мархасин. Механизм влияния бора на строение излома и сопротивление хрупкому разрушению среднеуглеродистой стали // *ФММ*. 1974, т. 37, в. 3, с. 661–665.
5. H. Goldshmidt. The Effect of Boron on Structure Austenitic Steel 20Cr-25Ni // *J. of the Iron and Steel Inst.* 1971, N 11, p. 900–911.
6. J. Bongeot, G. Henry, B. Michaut. The Effect of Boron on Structure and Mechanical Properties of Austenite Steels // *Met. Sci. Rev. Met.* 1975, v. 72, N 1, p. 9–27.
7. М.П. Сидельковский, К.А. Синолицкий, Ю.И. Рубенчик и др. Фазовый состав Cr-Ni-Mo-Cu стали, содержащей бор и редкоземельные элементы / Сб. Анализ фазового состава и неметаллических включений. М.: «Наука», 1967, с. 121–126.
8. М.С. Кристал, Л.И. Иванов, Е.М. Гринберг. Распределение бора в микроструктуре металла // *Металлург*. 1970, № 8, с. 74–76.
9. T. Williams. Segregation of Boron in Austenite Stainless Steel // *Metal Science Journal*. 1972, v. 6, p. 68–69.
10. S. Barroso, F. Solano, F. Gonzalez. Estudio de la distribución de boro en un acero inoxidable austenítico por  $\alpha$ -autoradiografía // *Rev. Met. CENIM*. 1973, v. 9, N 6, p. 464.

11. В.Ф. Яковлева. Электролитическое выделение боридов из сплавов на железной основе, легированных хромом, никелем, вольфрамом и молибденом. // *Сб. трудов ЦНИИЧМ*. 1963, в. 31, с. 117–120.
12. D. Mortimer. Segregation of Boron to Grain Boundaries in Iron and Stainless Steel // *J. Phys. (France)*. 1975, v. 36, N 10, p. 139–140.
13. К.А. Ланская, Н.И. Каменская и др. Влияние бора на распределение и количество карбидных фаз в аустенитной стали // *МиТОМ*. 1972, № 10, с. 43–45.
14. Т.А. Дергач, Г.Д. Сухомлин. Влияние бора на структуру и стойкость против межкристаллитной коррозии аустенитной нержавеющей стали // *Защита металлов*. М., 1989, т. XXV, № 3, с. 498–502.
15. Т.А. Дергач. Исследование склонности к науглероживанию холоднодеформированных труб из низкоуглеродистой аустенитной борсодержащей стали // *Металознавство та термічна обробка металів Придніпровська державна академія будівництва та архітектури*. Дніпропетровськ. 2003, № 3, с. 11–19.
16. 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. Львів. 2004, с. 124–129.

### **ВПЛИВ БОРУ НА МІКРОСТРУКТУРУ Й ВЛАСТИВОСТІ ТРУБ З НИЗЬКОВУГЛЦЕВОЇ АУСТЕНІТНОЇ ХРОМОНІКЕЛЕВОЇ СТАЛІ**

*Т.А. Дергач*

Встановлені закономірності впливу бору (0,003; 0,03; 0,06; 0,2 і 0,4%) на структуру, схильність до насичення вуглецем і стійкість проти МКК сталі 02X17H15 залежно від температури термічної обробки; розроблені і впроваджені у виробництво вдосконалені режими термічної і вакуумтермічної обробки труб зі сталі 02X17H15P (0,2% В), що підвищують їх стійкість проти МКК і надійність в експлуатації.

### **EFFECT OF BORON ON MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF TUBES, FABRICATED FROM LOW-CARBON AUSTENITIC Cr-Ni STEEL**

*T.A. Dergatch*

Mechanisms of boron effect (0.003; 0.03; 0.06; 0.2 and 0.4%) on structure, on susceptibility to carburization and resistance to MKK of low-carbon austenitic Cr-Ni steel in dependence on thermal treatment temperature are determined; improved regimes of thermal and vacuum-thermal treatment of tubes of steel 02X17H15P (0, %B) are developed and integrated; such regimes increase the MKK resistance and operate reliability.