

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТАЛИ 03X19AG3N10 ДВУХ СПОСОБОВ ВЫПЛАВКИ ДЛЯ ВЫПАРНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

1. Состояние вопроса

Эффективным путем снижения металлоемкости химического оборудования является внедрение высоколегированных нержавеющей сталей с азотом. Подавляющее большинство нержавеющей сталей, особенно вновь разрабатываемых, содержат азот в широком диапазоне концентраций от 0,1 до 1% и более [1]. Констатируется повышение прочностных свойств аустенитных нержавеющей сталей под влиянием азота, положительное влияние на стойкость против межкристаллитной коррозии (МКК) [2]. Новая немецкая сталь Реманит 4565, содержащий до 0,42% азота с пределом текучести до 420 МПа рекомендуется для использования в химической промышленности, особенно для толстостенного оборудования производств бумажной и нефтегазовой промышленности [3]. В случае использования специальных установок, в которых выплавка производится под давлением, может быть изготовлен металл, содержащий до 1% азота. Высокопрочный японский сплав с 20-30% хрома, до 10% никеля, 0,3-0,8% азота и 0,02% углерода имеет высокую стойкость против общей коррозии [4].

Таким образом, анализ литературных данных показал, что легирование азотом аустенитных коррозионностойких сталей способствует упрочнению и повышению её коррозионной стойкости. Поэтому целесообразно расширение применения хромоникелевых сталей с азотом в оборудовании, работающем в средах производств азотной кислоты, бумажной, нефтегазовой промышленности и т.п.

2. Основной материал

Низкоуглеродистая коррозионностойкая сталь марки 03X19AG3N10 с пределом текучести более 350 МПа разработана как заменитель менее прочной стали 03X18N11. Предполагалось, что введение марганца и азота будет способствовать повышению прочностных свойств, не отражаясь на коррозионной стойкости, так как в новой стали также предусматривалось низкое содержание углерода – не более 0,03%, как и в стали 03X18N11. В дальнейшем было установлено, что при низком содержании углерода азот не только не ухудшает, но и способствует повышению стойкости против МКК в слабой азотной кислоте [2]. Однако широкое применение стали 03X19AG3N10, несмотря на ее явные преимущества перед сталью 03X18N11, сдерживалось сложностями выплавки в открытых электродуговых печах. До последнего времени сталь 03X19AG3N10 выплавлялась на Челябинском металлургическом комбинате (ЧМК) в открытых электродуговых печах с использованием чистых шихтовых материалов – низкоуглеродистого феррохрома ФХ001 и низкоуглеродистого азотированного марганца Мрн6А. При этом обеспечивался необходимый уровень содержания углерода не

более 0,03 %, что в свою очередь, гарантировал необходимую стойкость против МКК, при испытании стали по ГОСТ 6032-89 (0,5 мм/год).

В последние годы поставка на Украине низкоуглеродистых ферросплавов существенно сократилось, и в связи с этим более половины изготавливаемого металла не выдерживало испытаний на стойкость против МКК из-за повышенного содержания углерода. В сложившейся ситуации было принято решение об изготовлении стали 03X19AG3N10 с применением специальных методов рафинирования, позволяющие при выплавке дополнительно удалять углерод. С этой целью на заводе «Днепроспецсталь» началось освоение выплавки на установке газокислородного рафинирования, а на ЧМК – в плазменно – тигельных печах. Впервые в отечественной практике производилось изготовление стали 03X19AG3N10 в конвекторах с применением газокислородного обезуглероживания, когда путем последовательной продувки кислородом, аргоном и азотом производилась окончательная доводка металла и обеспечивался требуемый уровень содержания углерода и азота. Таким образом было изготовлено две опытные плавки 903033 и 903039 листа толщиной 30-36 мм. Лист толщиной 6 мм и трубную заготовку прокатывали из слитков, выплавленных плазменно-тигельным методом в 12-тонной печи с использованием низкоуглеродистой феррохрома ФХ001. Введение азота производилось азотированным феррохромом и марганцем в завалку. Раскисление осуществляли алюминием и ферроцерием. Определение возможности применения стали 03X19AG3N10 повышенной прочности двух методов выплавки взамен стали 03X18N11 при изготовлении выпарного оборудования для производства редкоземельных элементов является актуальным и позволит снизить толщину стенок оборудования, что обеспечит экономию дефицитной высоколегированной стали.

3. Целью исследований являлось сравнение свойств стали 03X19AG3N10 двух методов выплавки – толстого листа толщиной 30-36 мм, изготовленной в конверторах с применением газокислородного рафинирования, листа толщиной 6 мм и труб размером Ø25x2 мм, выплавленных в плазменно-тигельных печах.

4. Результаты исследований

Химический состав толстолистовой стали 03X19AG3N10, выплавленной на установке газокислородного рафинирования (ГР), тонкого листа и труб из стали, выплавленной в плазменно-тигельных печах (ПТ) представлены в табл. 1. Содержание углерода и азота в листовом прокате в трубах определялись на приборе «Лесо» с точностью до 0,001 %.

Для оценки качества исследуемых плавок проводилось исследование механических свойств, микроструктуры и коррозионной стойкости в состоянии поставки, после провоцирующего нагрева при 650 °С и повторной закалки при 1080 °С. В исходном состоянии после заводской закалки при 1080 °С, микроструктура листового проката толщиной 30 мм плавки 903033 и толщиной 36 мм плавки 903039 представляет собой характерный для этого типа сталей однофазный твердый раствор. Состав раствора – аустенит с неметаллическими включениями, в основном одного вида, точечными оксидами, количество которых в обеих

плавках, несмотря на газокислородное рафинирование, достигает 2-3 балла по шкале ГОСТ 1778-70. Зерна аустенита равноосны, двойникованы, размер 5-6 балла, что свидетельствует о прошедшей рекристаллизации и устранении следов пластической деформации.

Таблица 1 – Химсостав стали 03X19AG3H10-ГР и стали 03X19AG3H10-ПТ

№ плавки и марка стали	Содержание элементов, %								
	C	N	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
03X19AG3H 10-ГР									
плавка									
903033 лист 30 мм	0,02 5	0,28 7	2,4 2	0,1 5	0,02 0	0,03	18, 9	10, 2	0,1 3
903039 лист 36 мм	0,02 5	0,29 8	2,6 0	0,1 5	0,01 3	0,03 2	19, 5	10, 3	0,1 8
03X19AG3H 10-ПТ									
лист 6 мм									
плавка									
13п9004 (усл. 4)	0,02	0,26	3,0	0,2 0	0,00 5	0,01 3	19, 3	10, 0	0,0 7
13п9005 (усл. 5)	0,02	0,23	3,1 0	0,4 0	0,04	0,01 1	19, 7	10, 1	0,0 6
03X19AG3H 10-ПТ									
трубы Ø25×2 мм плавка 12п4128(усл. 28)									
партия 8358	0,02 5	0,22	2,7 8	0,2 0	0,00 8	0,00 9	18, 7	11, 2	–
партия 8434	0,02 0	0,22	3,3 9	0,2 0	0,00 8	0,00 9	18, 9	10, 3	–
плавка 12п4128(усл. 26)									
партия 8356	0,03 6	0,25	3,1 6	0,2 7	0,00 5	0,01 0	19, 5	10, 9	–
партия 8490	0,02 5	0,25	2,5 7	0,2 7	0,00 5	0,01 0	19, 0	10, 5	–

В металле плавки 903033 под влиянием отпуска при 650 °С в течение 1 часа на границах зерен аустенита выпадают карбиды, причем интенсивность этого процесса значительно выше у поверхности, чем в сердцевине листа (рис. 1). В структуре плавки 903039 также происходит выделение карбидов, но в меньших количествах и большей дисперсности, чем в плавке 903033 при одинаковом уровне содержания углерода в обеих плавках. Повторная закалка с 1080°С не устраняет различий в структурном состоянии между исследуемыми плавками: сохраняются характер и интенсивность образования карбидов под влиянием провоцирующего отпуска при 650 °С (рис. 2).

Только длительная выдержка в течение 8 ч при 1080 °С выравнивает структуру в обеих плавках, но все-таки выделение карбидов у поверхности листа плавки 903033 под

влиянием провоцирующего нагрева происходит несколько активнее, чем во внутренних слоях и в плавке 903039. Структурные особенности проката плавки 903033 проявляют себя при определении степени склонности металла к МКК по методу травления в щавелевой кислоте. В листовом прокате плавки 903033, подвергнутом провоцирующему нагреву в состоянии поставки, длительное травление методом ТЦК вызывает образование канавочной структуры у поверхности листа и промежуточной - в сердцевине. Аналогичное влияние оказывает ТЦК на структуру листа после повторной закалки с провокацией. В ранее выполненной работе [5] было установлено, что подобные структурные особенности толстолиствого проката не отражаются на механических свойствах. При испытаниях на разрыв образцов, вырезанных из поверхностных и внутренних слоев листа, различий уловить не удалось; очевидно, реализуются они на уровне субструктуры. Этим обстоятельством объясняется и неизменность механических свойств обеих плавков под влиянием повторной закалки (табл. 2).

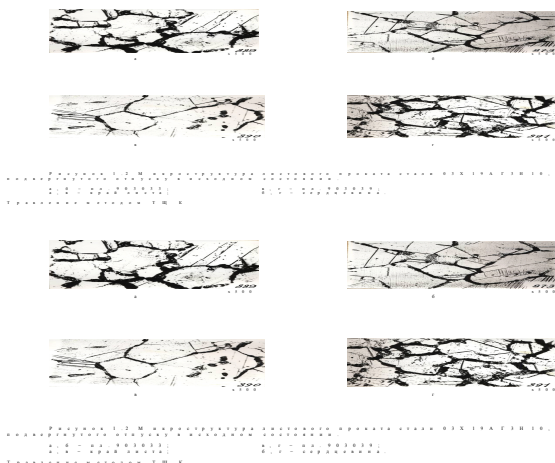


Рис. 1 – Карбиды хрома в листовом прокате стали 03X19AG3N10-GR после отпуска при 650⁰С в течение 1 часа, х 500: а, б – плавка 903033; а, в – край листа; б, г – сердцевина листа; в, г – плавка 903039

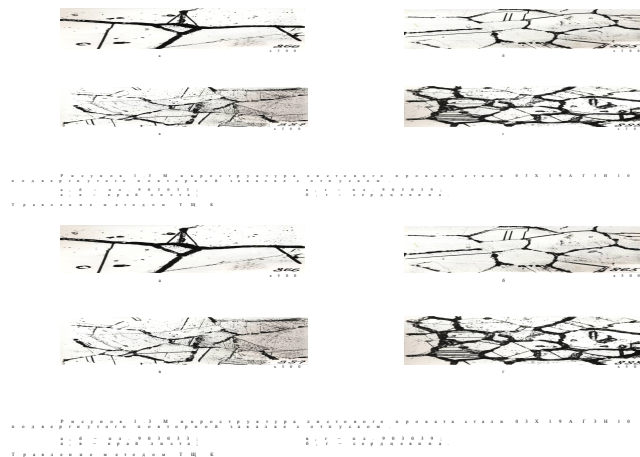


Рис. 2 – Карбиды хрома в листовом прокате стали 03X19AG3N10-GR после повторной закалки с 1080 °С и отпуска при 650⁰С, 1ч., х 500: а, б – плавка 903033; а, в – край листа; в, г – плавка 903039; б, г – сердцевина листа

Таблица 2 – Механические свойства листового проката из стали 03X19AG3N10-GR плавков 903033 и 903039

Марка стали, № плавки	Временное сопротивление разрыву, σ_b , МПа	Предел текучести, $\sigma_{0,2}$, МПа	Относительное	
			удлинени е δ_5 , %	сужение, ψ , %
03X19AG3N 10-GR пл.903039, $\sigma=36$ мм				
– состояние поставки	721	361	55,0	63,8
– повторная закалка при 1080 °С	705	369	51,6	68,0
03X19AG3N 10-GR пл. 903033, $\sigma= 30$ мм				
– состояние поставки	719	364	52,6	65,3

– повторная закалка при 1080°С	698	357	54,7	66,2
--------------------------------	-----	-----	------	------

Результаты исследования структуры методом ТЩК полностью подтверждаются испытаниями образцов плавок 903033 и 903039 на стойкость против МКК по методу ДУ ГОСТ 6032-89. Скорость коррозии образцов обеих плавок в состоянии поставки и после провоцирующего нагрева при 650 °С, 1 ч значительно превышает норму 0,5 мм/ч (табл. 3). Глубина МКК в образцах плавок 903033 и 903039 на внешней поверхности – 50-60 мкм, и внутри листа – 20-30 мкм. Следует отметить, коррозионные потери в обоих плавках несоизмеримо высоки для содержания углерода 0,025 % и не соответствуют характеру и интенсивности выделения карбидов под влиянием провоцирующего нагрева.

Таблица 3 – Скорость коррозии после испытаний толстолистового проката стали 03X19AG3H 10-ГР (по методу ДУ ГОСТ 6032-89)

№ плавки, толщина, мм	Состояние металла	Скорость коррозии по циклам, г/м ² ч				
		I	II	III	IV	V
Плавка 903033 δ = 30 мм	Исходное +650°, 1ч	0,6	0,82	2,26	2,25	3,54
	Повторная закалка 1080°+650°, 1ч	0,23/0,3	0,37/0,33	0,52/0,5	0,74/0,98	1,03/0,8
	Гомогенизация 1080°, 8год+650°, 1ч	0,16	0,26	0,26	0,35	0,55
Плавка 903033 δ = 36 мм	Исходное +650°, 1год	0,37	0,67	0,98	1,92	1,99
	Повторная закалка 1080°+650° 1год	0,22/0,2	0,29/0,33	0,41/0,47	0,58/0,88	0,98/0,8
	Гомогенизация 1080°, 8год+650° 1год	0,17	0,28	0,33	0,77	0,89

Коррозионные потери немного уменьшаются под влиянием повторной закалки с 1080 °С, но на глубине МКК это не отражается. По-прежнему поверхность листа корродирует более интенсивно, чем внутренние слои проката – глубина МКК составляет соответственно 60 мкм и 15 мкм в металле плавки 903033 и 50 и 10 мкм – в плавке 903039. Скорость коррозии образцов подвергшихся гомогенизации и провоцирующему отпуску, приближается к норме и составляет для плавок 903033 и 903039 соответственно 0,55 и 0,89 г/м²ч. Гомогенизация, как видно, способствует устранению химической, а следовательно и структурной неоднородности по сечению проката и сглаживает различия в интенсивности МКК поверхности и внутри листа - глубина коррозионных трещин после указанной обработки в образцах обеих плавок не превышает 40-60 мкм. Стоит учесть, что провоцирующий нагрев при 650 °С в течение 1 ч употребляется с целью имитации условий склонности к МКК в околосварной зоне многопроходного сварного соединения. В опытном оборудовании, в частности при изготовлении теплообменников, сварка труб Ø25x2 мм с

трубной доской из стали 03X19AG3N10 будет производиться в два прохода, т.е. без длительного пребывания в зоне опасных температур.

Микроструктура 4-х опытных партий труб стали 03X19AG3N10 плавков 12п4126 и 12п4128 (условно «26» и «28») практически не отличаются друг от друга: количество мелкодисперсных точечных неметаллических включений соответствует 1-2 баллам, размер зерна - 5-6 балла (рис. 3).

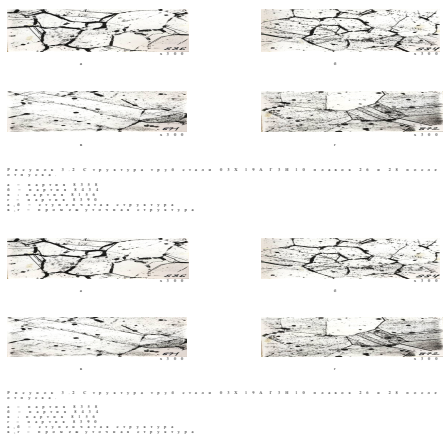


Рис. 3 – Микроструктура труб стали 03X19AG3N10-ПТ плавков 26 и 28 после отпуска при 650⁰С и травления методом ТЦК, х500: а – партия 8358; б – партия 8434; в - партия 8156; г – партия 8390; а, б – ступенчатая структура; в, г – промежуточная структура

Согласно химического анализа (табл. 1) содержание углерода в четырех партиях труб исследуемых плавков колеблется в плавке 26 – 0,025-0,036 %, в плавке 28 – 0,020-0,025 %. Провоцирующий нагрев при 650 °С 1 ч вызывает образование мелкодисперсных карбидов на границах зерен аустенита, количество которых и дисперсность меняются в зависимости от неравномерности и пятнистости содержания углерода. Длительное травление образцов всех 4-х партий методом ТЦК вызвало образование «ступенчатой» (плавка 28) и «промежуточной» структуры (плавка 26), что свидетельствует о незначительной склонности к МКК. В полном соответствии с данными химического анализа и металлографических исследований находятся результаты испытаний труб на стойкость против МКК в 65%-ный азотной кислоте. В трубах партий 8358 и 8434 плавки 28 с меньшим содержанием углерода скорость коррозии не превышает 0,2 г/м²ч, а в партиях 8156 и 8390 плавки 26 чуть больше - до 0,4 г/м²ч. Примерно такое же соотношение сохраняется и при определении глубины МКК металлографическим способом: в трубах плавки 28 коррозия проникает на глубину до 10-15 мкм, плавки 26 - до 30 мкм, причем степень поражения МКК примерно одинакова на внутренней и внешней поверхностях. Микроструктура внутренней поверхности труб опасна с точки зрения склонности к МКК, потому что внутри трубы труднее удаляется графитовая смазка и больше вероятность науглероживания поверхности. Кроме того, в проектируемом аппарате агрессивная среда располагается в трубном пространстве. Механические свойства 4-х исследованных партий труб стали 03X19AG3N10-ПТ приведены в табл. 4. Предел

текучести $\sigma_{0,2}$ труб исследованных партий чуть выше, чем у листового проката, хотя содержание азота в них ниже: 0,22–0,25 % в трубных плавках и 0,29–0,3 % – в листе. Вероятнее всего, это вызвано значительной деформацией труб в процессе прокатки. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что повторное закаливание существенно снижает только предел текучести и повышает относительное удлинение без изменения предела прочности. Высокие прочностные характеристики опытных партий труб вызывают некоторые затруднения их использования для изготовления трубчатки. Согласно ОСТ 02-1015-85 должно выполняться следующее соотношение:

$$\sigma_{0,2 \text{ труб}} < \sigma_{0,2 \text{ решетки}}, \text{ а } \sigma_5 > 20 \text{ \%}.$$

Таблица 4 – Механические свойства опытной партии труб из стали 03X19AG3H10-ПТ

№№ плавков и партий	Временное сопротивление разрыву, σ_b , МПа	Граница текучести, $\sigma_{0,2}$, МПа	Относительное удлинение, γ_5
Плавка 28 а) партия 8358			
- состояние поставки	670	369,5	445
- повторная закалка при 1080 °С	672	313	646
б) партия 8434			
- состояние поставки	700	420	470
-повторная закалка при 1080 °С	689	337	577

Оно приобретает особо важное значение в случае необходимости предотвращения щелевой коррозии, если агрессивная среда находится в межтрубном пространстве. Повторная закалка труб с 1080 °С приведена для имитации сварочного нагрева, что вызывает снижение предела текучести $\sigma_{0,2}$ в трубах партий 8358 и 8434 соответственно до 313 и 337 МПа, что является залогом успешного применения труб (ПТ) с повышенной прочностью в комбинированных соединениях с трубной решеткой (ГР), имеющей предел текучести $\sigma_{0,2} = 360$ МПа. Технологические испытания всех партий труб на сплющивание, раздачу и отбортовку показали их высокое качество – дефекты не обнаружены при одном из видов испытаний.

Исследование опытных партий листа толщиной 6 мм из стали 03X19AG3H10-ПТ плавков 4 и 5, выплавленных в плазменно-тигельных печах, показало, что в исходном состоянии микроструктура листового проката, также как и труб, представляет собой мелкозернистый двойникованный аустенит с незначительным количеством мелкодисперсных включений типа окислов. Размер зерна соответствует 5-6 баллу в плавке 4 и 7-8 баллов в плавке 5. Несмотря на низкое содержание углерода 0,02 % провоцирующая отпуск при 650 °С в течении 1 часа приводит к образованию мелкодисперсных изолированных карбидов на границах зерен. Интенсивность выделения включений в структуре плавки 5 несколько больше, чем в плавке 4, так как в ней мельче зерно и больше протяженность границ. Травление металлографических шлифов методом ТЦК проявляет промежуточную структуру, что свидетельствует о возможной склонности к МКК. Кипячение в течение 5 циклов по 48 часов показало, что образцы обеих плавков выдержали испытания в 65%-ной азотной кислоте на МКК: коррозионные потери составили в плавке 5 - 0,28 мм /год; в плавке 4 - 0,34 мм /год.

Выводы

Исследованы свойства стали 03X19AG3H10 двух методов выплавки – в установке газокислородного рафинирования (ГР) завода «Днепроспецсталь» и плазменно - тигельной печи (ПТ) Челябинского металлургического комбината.

Установлено, что листовый прокат из стали 03X19AG3H10-ГР опытных плавков 903033 и 903039, стали 03X19AG3H10- ПТ опытных плавков 13п 9004 и 13п 9005, трубы из стали 03X19AG3H10-ПТ опытных плавков 12п 4126 и 12п 4128 по химическому составу, механическим

и технологическим свойствам удовлетворяют требованиям ТУ 14-1-4646-89 на лист толщиной 20-50 мм, ТУ 14-1-2261-77 на лист толщиной 6-20мм, ТУ 14-3-415-75 на трубы бесшовные холоднодеформированные. Повышенный предел текучести опытных партий труб в состоянии поставки связан с их наклепом при прокатке; повторная закалка идентичная сварочному нагреву при креплении труб снижает $\sigma_{0,2}$ до уровня этого показателя в листовом прокате. Листовой прокат толщиной 30 и 36 мм из стали 03X19AG3N10-ГР плавки 903033 и 903039 в состоянии поставки не выдерживает испытаний на МКК по методу ДУ ГОСТ 6032-89. Повторная закалка при 1080⁰С значительно снижает склонность к МКК этих плавков. Листовой прокат и трубы из стали 03X19AG3N10-ПТ стойки против МКК при испытании по методу ДУ ГОСТ 6032-89. Таким образом опытные партии исследуемого проката из стали 03X19AG3N10Г двух методов выплавки и рафинирования рекомендуется для изготовления выпарного оборудования производства редкоземельных элементов. Для освоения технологии изготовления выпарного оборудования из стали 03X19AG3N10 необходимо провести дополнительные исследования по выбору сварочных материалов и типа крепления труб в трубных решетках применительно к конструктивным особенностям и условиям эксплуатации выпарного оборудования. Замена стали 03X18N11 сталью 03X19AG3N10 повышенной прочности позволит снизить металлоемкость и себестоимость изготовления выпарного оборудования.

Список использованных источников:

1. Бобылев А. В. Механические и технологические свойства металлов / А. В. Бобылев. – М. : Metallurgia, 1990. – 296 с.
2. Прохоров Н. Н. Быстродействующий диаметр с двухкоординатной системой регистрации / Н.Н. Прохоров // Заводская лаборатория. – 1972. – № 1. – С. 14–16.
3. Житников Н. П. Влияние азота на структуру аустенитного металла шва / Н. П. Житников, И. А. Закс // Сварочное производство. – 1971. – № 8. – С. 5–7.
4. Иванова В. С. Метод определения вязкости разрушения K_{Ic} по данным испытания образцов на усталость / В. С. Иванова, В. Г. Кудряшов // Проблемы прочности. – 1970. – № 3. – С. 17–19.
5. Бакшицкий Я. М. Влияние вакуумной выплавки на качество стали / Я. М. Бакшицкий // Сталь. – 1978. – № 6. – С. 5–12.

Дерябкина Е.С. «Исследование свойств стали 03X19AG3N10 двух методов выплавки для выпарного оборудования».

Исследованы механические свойства и коррозионная стойкость листов толщиной 30-36 мм из стали 03X19AG3N10, выплавленной в установке газокислородного рафинирования, и листа толщиной 6 мм и труб $\varnothing 25 \times 2$ мм, изготовленных из стали 03X19AG3N10, выплавленной в плазменно-тигельных печах с использованием феррохрома ФХ-001. Установлено, что по химическому составу, механическим, технологическим свойствам сталь независимо от метода выплавки соответствует техническим условиям. Лист толщиной 6 мм и трубы $\varnothing 25 \times 2$ мм стойки против МКК.

Ключевые слова: азот, высоколегированная сталь, плавка, лист, труба, механические свойства, межкристаллитная коррозия, микроструктура.

Дерябкіна Є.С. «Дослідження властивостей сталі 03Х19АГ3Н10 двох способів виплавки для випарного обладнання».

Досліджено механічні властивості і корозійна стійкість листів товщиною 30-36 мм із сталі 03Х19АГ3Н10, виплавленої в установці газокисневого рафінування, і листа товщиною 6 мм і труб Ø25х2мм, виготовлених зі сталі 03Х19АГ3Н10, виплавленої в плазмово-тігельних печах з використанням ферохрому ФХ-001. Встановлено, що за хімічним складом, механічними, технологічними властивостями сталь незалежно від методу виплавки відповідає технічним умовам. Лист товщиною 6 мм і труби Ø25х2мм стійки проти МКК.

Ключові слова: азот, високолегована сталь, плавка, лист, труба, механічні властивості, міжкристалітна корозія, микроструктура.

Deryabkina E.S. «Study the properties of steel smelting 03H19AG3N10 two methods for evaporation equipment»

Study the mechanical properties and corrosion resistance of 30-36 mm thick sheets of steel 03H19AG3N10 smelted to install oxygen refining and sheet thickness 6 mm and Ø25h2 mm pipes made of steel 03H19AG3N10 smelted in plasma crucible furnaces with ferrochrome FH-001. It is established that the chemical composition, mechanical, technological properties, regardless of the method of steel smelting meets specifications. Sheet with a thickness of 6 mm and pipe racks Ø25h2mm against ICC.

Key words: nitrogen, high-alloy steel, smelting, sheet, pipe, mechanical properties, intergranular corrosion, microstructure.

Стаття надійшла до редакції 2 квітня 2013 р.