

На правах рукописи



МАЗНИЧЕВСКИЙ Александр Николаевич

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КРЕМНИЯ, АЗОТА
И МИКРОЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК БОРА И РЗМ
НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКУЮ
ПЛАСТИЧНОСТЬ СТАЛЕЙ АУСТЕНИТНОГО КЛАССА**

Специальность 05.16.01 - «Металловедение
и термическая обработка металлов и сплавов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Челябинск - 2021

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет)

- Научный руководитель - Гойхенберг Юрий Нафтулович
доктор технических наук, профессор,
ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)»,
старший научный сотрудник кафедры
материаловедения и физико-химии
материалов
- Официальные оппоненты - Березовская Вера Владимировна
доктор технических наук, профессор
ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»,
г. Екатеринбург
профессор кафедры металловедения
- Мушникова Светлана Юрьевна
кандидат технических наук
НИЦ «Курчатовский институт» -
ЦНИИ КМ «Прометей», г. Санкт-Петербург
начальник сектора научно-
производственного комплекса
«Конструкционные стали и функциональные
материалы для морской техники»
- Ведущая организация - АО «РусНИТИ», 454139, г. Челябинск,
ул. Новороссийская, д. 30.

Защита состоится «02» июня 2021 г., в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 212.298.01 на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет) по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ауд. 1001 главного учебного корпуса.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ). Объявление о защите, диссертация и автореферат размещены в сети Интернет по адресу: <https://www.susu.ru/ru/dissertation/d-21229801/maznichevskiy-aleksandr-nikolaevich>

Автореферат разослан « ____ » _____ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Шабурова Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Аустенитные нержавеющие хромоникелевые стали являются одними из наиболее распространенных коррозионностойких материалов, которые хорошо зарекомендовали себя во многих отраслях современной промышленности, в том числе: атомной и химической - за счёт их превосходной коррозионной стойкости во многих средах, немагнитности, высокой пластичности и вязкости. Основным недостатком существующих аустенитных коррозионностойких сталей является относительно невысокие прочностные свойства. Анализ используемых в промышленности серийных аустенитных нержавеющих сталей (12X18H10T, 03X18H11) показал практически полное отсутствие перспектив их усовершенствования. Разработанные еще в советское время, эти стали обеспечивали потребности химической, нефтегазовой и атомной промышленности того времени, но сейчас уже исчерпали заложенный в них потенциал. Это связано, в первую очередь, с тенденцией к ужесточению требований к механическим свойствам аустенитных сталей и их коррозионной стойкости. Одним из таких рычагов управления свойствами хромоникелевых аустенитных сталей, которому в промышленности уделяется достаточно мало внимания, является более жесткое регламентирование в них содержания кремния. Известно, что кремний издавна зарекомендовал себя как легирующий элемент, повышающий коррозионную стойкость при достаточном содержании в стали аустенитообразующих элементов. Особенно эффективно добавки кремния повышают коррозионную стойкость сталей, работающих в сильноокислительных средах, например, кипящей концентрированной азотной кислоте. Учитывая благоприятное влияние кремния на коррозионную стойкость его часто добавляют в состав нержавеющих хромоникелевых сталей (например, 03X20H20C5, 03X17H14C4, X18H10C2, X25H21C2 и др.).

В тоже время, государственными стандартами содержание кремния в аустенитных хромоникелевых сталях, специально не легированных им, ограничивается по верхнему пределу в количестве не более 1,0 мас. %.

Важно отметить, что влияние кремния на свойства стали зависит от его концентрации (примесь или легирующий элемент) и характера распределения в стали (твердый раствор, зернограничная сегрегация, составляющая избыточной фазы), а также условий воздействия агрессивной среды.

В частности, неоднозначность влияния кремния на коррозионную стойкость хромоникелевых сталей, подвергнутых провоцирующим нагревам, вызвана:

- с одной стороны, облегчением образования избыточных фаз и в результате обеднения хромом приграничных зон;
- и с другой стороны, облегчением пассивируемости участков, обогащенных кремнием, тем самым подавления (частичного или полного) их избирательного растворения.

Результирующий эффект зависит от того, какой из этих двух факторов окажется преобладающим.

Таким образом, вследствие указанных выше обстоятельств существует экстремальная концентрация кремния (порядка 0,8-1,2 мас. % в зависимости

от состава стали) при которой резко снижаются коррозионная стойкость хромоникелевых аустенитных сталей. Эта экстремальная концентрация весьма близко расположена к допустимому пределу по содержанию кремния.

Также следует отметить, что наряду с «безазотистыми» сталями всё большее внимание привлекают коррозионностойкие стали легированные азотом, обладающие одновременно высокой прочностью, пластичностью, коррозионной стойкостью и устойчивой (стабильной) аустенитной структурой в широком интервале температур. С одной стороны, благодаря введению азота в сталь снижается необходимость в дорогостоящих легирующих элементах таких как никель или молибден. С другой стороны, использование сложнолегированной стали позволяет выйти на принципиально новый уровень, как по механическим свойствам, так и по эксплуатационным характеристикам. При этом основным недостатком, сдерживающий широкое внедрение азотистых сталей в промышленность - это значительные сложности по обеспечению высокого усвоения (и удержания в металле) азота при выплавке и, особенно, при последующей кристаллизации слитка без применения дорогостоящего и технически сложного оборудования.

Целью настоящей диссертационной работы являлось изучение влияния кремния, азота, бора и РЗМ на коррозионную стойкость Cr-Ni сталей аустенитного класса к межкристаллитной коррозии (МКК) в водных растворах азотной кислоты и их технологическую (горячую) пластичность.

Для достижения поставленной цели использовали сравнительное исследование структуры, механических, технологических и эксплуатационных свойств не легированных и легированных азотом аустенитных Cr-Ni коррозионностойких сталей, при их дополнительном микролегировании редкоземельными металлами или бором. Одновременно с этим решались следующие задачи:

1. Изучить возможность улучшения механических, технологических или эксплуатационных свойств серийной аустенитной стали 03X18H11 за счёт оптимизации её состава, технологии изготовления, либо за счёт дополнительного микролегирования редкоземельными металлами или бором;

2. Определить условия, необходимые для получения бездефектного слитка при легировании аустенитной хромоникелевой или хромоникельмарганцевой (с ограниченным содержанием марганца) сталей азотом, с учетом того, что выплавка и кристаллизация металла должны осуществляться при атмосферном давлении;

3. Изучить влияние азота на механические, технологические, эксплуатационные свойства и структуру разрабатываемой стали;

4. Установить характер совместного влияния легирования азотом, а также редкоземельными металлами или бором на свойства аустенитной коррозионностойкой стали;

5. Сравнить полученные экспериментальные данные о свойствах модифицированной «безазотистой» аустенитной стали 03X18H11 и разработанной азотистой аустенитной коррозионностойкой стали, а также установить эффективность комплексного легирования на механические, технологические, эксплуатационные свойства и структуру металла.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Показано, что при содержании кремния на уровне 0,80 мас. % в аустенитных сталях типа 03X18H11 в сравнении с аналогичными, содержащими 0,14 мас. % кремния, происходит значительное уменьшение их коррозионной стойкости к межкристаллитной коррозии: для закаленного состояния до 10 раз, а для сенсibilизированного до 40 раз. При повышенном содержании кремния (свыше ~ 0,40 мас. %) в стали происходит его преимущественная сегрегация вблизи границ зерен, растворяясь в матрице по типу твердого раствора замещения кремний уменьшает параметр кристаллической решетки аустенита до 3,530 Å, а вдали от границы зерна он составляет 3,565 Å. Локальное обогащение кремнием границ зерен также приводит к небольшому замещению хрома кремнием (атомный радиус 1,28 Å и 1,18 Å соответственно) в составе карбидов хрома типа Cr₂₃C₆, уменьшая тем самым параметр кристаллической решетки соединения (примерно на 0,33 %) и облегчая его выделение за счёт когерентности решеток карбида и матрицы.

2. Разработана (патент РФ № 2716922, опубл. 17.03.2020 г.) и исследована новая коррозионностойкая аустенитная сталь с азотом. Разработанная сталь 03X20H9Г3А0,30 превосходит серийную сталь 03X18H11: по прочностным свойствам на 40-60 %, по коррозионной стойкости к межкристаллитной коррозии в азотной кислоте в 1,5-2,0 раза (а в сравнении со сталью 12X18H10Т, стойкость азотистой стали к МКК выше в 5-10 раз). Установлено снижение азотом технологической пластичности аустенитной хромоникельмарганцевой стали по мере увеличения его концентрации в количествах до 0,30 мас. %, что обусловлено выделением нитридов по границам аустенитных зерен.

3. Исследовано влияние микролегирования церием и бором на свойства разработанной стали. Влияние малых добавок бора способствует значительному улучшению технологической пластичности стали в широком диапазоне температур. Предельная концентрация бора для стали 03X20H9Г3А0,30 составляет 0,0025 мас. %. Отмечено положительное влияние церия и иттрия на технологическую пластичность стали и её коррозионную стойкость. Наилучшие результаты (в исследованных пределах) были получены при микролегировании азотистой стали либо 0,02 мас. % церия (в виде мишметалла), либо 0,04 мас. % иттрия (в виде иттрия металлического).

4. Установлена температурно-временная область возникновения склонности стали 03X20H9Г3А0,30 к межкристаллитной коррозии. Экспериментально подтверждено, что в данной системе легирования, при испытаниях в кипящем 65 % водном растворе азотной кислоты, азот не способствует увеличению склонности аустенитной стали к межкристаллитной коррозии. Предельную температуру эксплуатации изделий из стали 03X20H9Г3А0,30 можно принять равной 550 °С, а не 450 °С, допустимой для 03X18H11.

5. Определены условия стойкости стали 03X20H9Г3А0,30 к коррозионному растрескиванию под напряжением в кипящем 42-% растворе MgCl₂, в сравнении со сталью 03X18H11. При высоких напряжениях, составляющих 0,6-1,0 от предела текучести исследуемой стали, стойкость азотистой стали оказалась почти в 8-10 раз выше, чем у стали с невысоким содержанием азота.

Теоретическая и практическая значимость состоит в следующем:

1. До настоящего времени вопрос о влиянии малых концентраций кремния (до 1,0 мас. %) на свойства аустенитных нержавеющей сталей оставался дискуссионным. Согласно действующим стандартам, содержание кремния в большинстве аустенитных сталей, как правило, ограничивают величиной не более 1,00 мас. %. Данные различных исследователей свидетельствовали либо о положительном, либо об отрицательном влиянии кремния на свойства стали и, особенно, на её коррозионную стойкость. В настоящей работе подробно исследовано влияние концентрации кремния в «безазотистой» аустенитной стали в пределах от 0,14 до 0,78 мас. %, а в азотистой в пределах от 0,18 до 1,04 мас. % на коррозионную стойкость в водных растворах азотной кислоты. Показана необходимость более тщательного контроля содержания кремния в аустенитных сталях и отмечены значительные резервы улучшения коррозионной стойкости изделий только за счёт снижения концентрации кремния до минимальных значений (не более 0,30 мас. %) без удорожания производства стали.

2. Разработан химический состав и технология изготовления азотистой коррозионностойкой стали 03X20H9Г3A0,30, не требующая специального оборудования для её производства в промышленных масштабах. Легирование 3 мас. % марганца достаточно для полного раскисления и позволяет уменьшить содержание кремния в стали.

3. Проведен оценочный расчёт в соответствии с ГОСТ 14249-89 и ГОСТ Р 52857.1-2007, который свидетельствует, что разработанная азотистая сталь 03X20H9Г3A0,30 по допускаемым напряжениям при повышенных температурах (расчёт проведен до температуры 700 °С) на 60-80 % превосходит безазотистую сталь 03X18H11, что означает возможность сокращения на 35-40 % объема дорогостоящего металла на изделиях при сохранении их эксплуатационных свойств на том же уровне.

4. Подробно изучены условия возникновения межкристаллитной коррозии в «безазотистых» хромоникелевых и азотистых хромоникелевомарганцевых сталях. Показаны концентрационные, температурные и временные зависимости возникновения склонности исследованных сталей к межкристаллитной коррозии в сильноокислительной среде. Результаты настоящих исследований могут быть использованы при проектировании оборудования, работающего в контакте с азотной кислотой.

5. Изучено влияние малых добавок бора и редкоземельных металлов на механические, технологические свойства и коррозионную стойкость «безазотистых» и азотистых сталей. Установлены предельные концентрации этих элементов, значительно улучшающих технологическую пластичность исследованных сталей, что позволяет уменьшить объем зачистных работ по поверхностным дефектам горячедеформированного металла.

Методология и методы исследования. Методологической основой исследования послужили труды ведущих отечественных и зарубежных ученых в области изучения структуры, механических, технологических и эксплуатационных свойств, как безазотистых, так и легированных азотом аустенитных коррозионностойких сталей, государственные стандарты РФ, а также положения теории термической обработки сталей, теории фазовых превращений, физических методов исследования, теории прочности и теории легирования.

Для достижения поставленных целей и задач в диссертационной работе были использованы следующие методы: изготовление опытных партий металлопродукции (выплавка и деформация); одноосное растяжение при комнатной и повышенных температурах; испытания на ударный изгиб при отрицательных, комнатной и повышенных температурах; пластометрические исследования технологической пластичности; испытания коррозионной стойкости в азотной кислоте при различных концентрациях и температурах; испытания стойкости к коррозионному растрескиванию под напряжением; металлографические исследования с применением оптической и просвечивающей электронной микроскопии; а также спектральный анализ.

Положения, выносимые на защиту:

1. Особенности влияния кремния и микролегирующих присадок бора и РЗМ на структуру, свойства и коррозионную стойкость к межкристаллитной коррозии в азотной кислоте различной окислительной способности хромоникелевой аустенитной стали как легированной азотом, так и с низкой его концентрацией;
2. Технологические способы насыщения жидкой стали азотом и способы его удержания при последующем охлаждении и кристаллизации стали;
3. Влияние азота на механические свойства и технологическую пластичность аустенитной стали и возможные способы управления этими характеристиками;
4. Коррозионная стойкость «безазотистых» и азотистых аустенитных сталей в сильноокислительной среде, а также стойкость к коррозионному растрескиванию под напряжением в хлоридной среде.

Степень достоверности результатов работы определяется применением современной экспериментальной техники и измерительных приборов, комплекса современных методов исследования, а также воспроизводимостью и непротиворечивостью результатов, полученных различными методами.

Апробация работы.

Материалы диссертационной работы были доложены на конференциях:

1. IX Научная конференция аспирантов и докторантов ЮУрГУ, 8 - 11 февраля 2017 г., Челябинск, 2017;
2. XVII международная конференция «Современные проблемы электрометаллургии стали - 2017», 03-06 октября 2017 г., Старый Оскол, 2017;

3. XX международная конференция «Металлургия, технологии, инновации и качество», 15-16 ноября 2017 г., Новокузнецк, 2017;

4. X Научная конференция аспирантов и докторантов ЮУрГУ, 8 - 10 февраля 2018 г., Челябинск, 2018;

5. XXIV Уральская школа металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов», 19-23 марта 2018 г., Магнитогорск, 2018;

6. Международная научно-техническая конференция «Пром-Инжиниринг», 15-18 мая 2018 г., Челябинск, 2018;

7. XVIII международная конференция «Современные проблемы электрометаллургии стали - 2019», 24-27 сентября 2019, Первоуральск, 2019;

8. Международная научно-практическая конференция «Материаловедение и металлургические технологии», 01-03 октября 2019 г., Челябинск, 2019.

Личный вклад соискателя. Личный вклад соискателя заключается в постановке цели и задач работы, проведении исследований, обработке и анализе результатов, формулировании выводов, написании статей и тезисов.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 работ, 5 из которых - в перечне отечественных рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК. Также 5 публикации включены в наукометрическую базу данных Scopus. По результатам проведенных исследований подана заявка № 2019125646 от 14.08.2019 г. и получен патент РФ № 2716922 (опубл. 17.03.2020 г.) на состав разработанной стали с азотом. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет **141** страницу, включая **46** рисунков, **18** таблиц и библиографический список из **154** наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава посвящена анализу сложившейся в России конъюнктуры рынка и ситуации в сегменте аустенитных коррозионностойких сталей. Показано, что несмотря на программы импортозамещения, реализующиеся в последние годы в Российской Федерации, объем производства аустенитных сталей за последние двадцать лет катастрофически снизился, а объем импортируемой стали вырос более чем в пять раз. Это свидетельствует о высокой потребности отечественной промышленности в качественной заготовке для изготовления изделий для собственного рынка. Проведен анализ технической литературы по марочному сортаменту некоторых известных «безазотистых», азотистых и высокоазотистых сталей. Показаны преимущества азота, как легирующего элемента, а также приведены известные методики для расчёта растворимости азота в зависимости от химического состава насыщаемой азотом стали и способы введения азота в сталь. Проанализировано влияние химического состава стали на сопротивление металла различным типам коррозии и формирующиеся механические свойства в зависимости от выбранной системы легирования.

Во **второй главе** приведены основные методики и оборудование, использованные при выполнении комплексных исследований и испытаний. Сталь всех вариантов, используемых в настоящем исследовании выплавляли в индукционной печи. Насыщение расплава азотом осуществляли за счёт присадки азотированных ферросплавов. Для оценки механических свойств и стойкости к межкристаллитной коррозии использовали стандартные методики, описанные в государственных стандартах. Оценку технологической пластичности проводили путем испытаний образцов на пластометре конструкции НИИМ (г. Челябинск), а также методом ударного изгиба и кручения при повышенных температурах. Стойкость к коррозионному растрескиванию под напряжением оценивали по ГОСТ Р 9.901.3-2007.

В **третьей главе** обоснован выбор химического состава всех исследованных вариантов хромоникелевых и хромоникельмарганцевых сталей, а также выбранные варианты их легирования и микролегирования азотом, кремнием, бором и РЗМ.

Сталь выплавляли в лабораторных условиях в открытой индукционной печи емкостью 40 кг. Деформацию слитков проводили методом свободной ковки и прокатки до заготовок требуемого сечения по режимам, использующимся для деформации нержавеющей аустенитных марок сталей с охлаждением металла на воздухе. Химический состав всех исследованных сталей представлен в табл. 1-3. Таким образом, в работе рассмотрены:

- серия «безазотистых» сталей типа 03X18H11 с содержанием кремния от 0,14 до 0,78 мас. %;
- серия азотистых сталей типа 03X20H9Г3А с содержанием азота от 0,16 до 0,30 мас. %;
- серия азотистых сталей типа 03X20H9Г3АС с содержанием кремния от 0,18 до 1,04 мас. %;
- серия «безазотистых» и азотистых сталей указанных выше типов, микролегированных бором в количествах до 0,01 мас. %, церием до 0,042 мас. %, а также иттрием до 0,037 мас. %.
-

Таблица 1 - Химический состав опытных сталей, легированных азотом

Сталь	Химический состав, мас. %								
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	N	Ti
03X18H11	0,024	0,65	0,95	0,007	0,012	18,34	11,07	0,05	0,002
04X18H11Г1А0,16	0,037	0,56	1,35	0,008	0,013	18,30	11,11	0,16	0,002
03X18H11Г1А0,16	0,022								
05X19H9Г3А0,21	0,052	0,47	2,95	0,008	0,010	19,62 20,30	9,65	0,21	0,003
03X20H9Г3А0,27	0,025							0,27	
06X19H9Г3А0,23	0,060	0,41	3,02	0,014	0,008	19,63 20,26	9,60	0,23	0,003
03X20H9Г3А0,30	0,025	0,30						0,30	

Таблица 2 - Химический состав сталей с переменным содержанием кремния

Сталь	Химический состав, мас. %								
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	N	Ti
02X18H11ГC0,14	0,022	0,14	1,02	0,011	0,012	17,82	11,21	0,05	0,002
02X18H11ГC0,38	0,021	0,38							
02X18H11ГC0,78	0,020	0,78							
03X20H9Г3АC0,18	0,029	0,18	3,03	0,012	0,011	20,27	9,28	0,29	0,001
03X20H9Г3АC0,57	0,028	0,57							
03X20H9Г3АC0,73	0,025	0,73							
03X20H9Г3АC1,04	0,029	1,04							

Таблица 3 - Химический состав сталей после микролегирования

Сталь	Химический состав, мас. %								
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	N	*
02X18H11ГC0,38	0,021	0,38	1,00	0,012	0,012	17,80	11,20	0,04	-
02X18H11ГC0,38P									0,0015 В
02X18H11ГC0,38Ч									0,042 Се
03X20H9Г3А0,30	0,025	0,30	3,02	0,014	0,008	20,26	9,60	0,30	-
03X20H9Г3А0,29P (с различным содержанием бора)	0,023	0,30	3,02	0,012	0,014	20,30	9,60	0,29	0,0015 В
									0,0024 В
									0,01 В
03X20H9Г3А0,29Ч (с различным содержанием PЗМ)	0,025	0,29	3,05	0,015	0,013	20,23	9,61	0,29	0,02 Се
									0,016 Y
									0,020 Y
									0,037 Y

Примечания: * - Микролегирующие элементы; Знак «-» означает, что микролегирование не проводилось

В **четвертой главе** изучено влияние кремния, азота, бора и PЗМ на структуру, механические свойства, технологическую (горячую) пластичность, коррозионную стойкость к межкристаллитной коррозии и коррозионное растрескивание под напряжением.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Структура и механические свойства исследованных сталей

Введение азота в хромоникелевые аустенитные стали вызвало изменение макроструктуры слитков. Добавка азота приводит к уменьшению ширины столбчатых и увеличению зоны равноосных кристаллитов, а также вызывает измельчение зерна и уменьшение осевой усадочной рыхлости литой стали при одинаковых условиях кристаллизации и охлаждения слитков.

Установлено, что микроструктура литой стали без азота 03X18H11 состоит из аустенита с включениями δ -феррита (1,5-2,0 балла), а при наличии марганца и азота в стали 03X20H9Г3А0,30 δ -феррит практически отсутствовал. Микроструктура горячедеформированной стали 03X20H9Г3А0,30 после прокатки характеризуется значительной вытянутостью зерен, которая полностью устраняется в ходе перекристаллизации при аустенитизации. В обоих случаях после закалки микроструктура как стали 03X18H11, так и 03X20H9Г3А0,30

представляла собой аустенит без видимых в оптический микроскоп включений магнитной фазы (менее 1,0 %). Механические свойства опытных сталей после закалки в воде от 1100 °С представлены в табл. 4.

Из табл. 4 (вариант А) видно, что введение азота ожидаемо в значительной степени увеличило прочность аустенитной стали в ущерб её пластическим свойствам. Это обстоятельство было также замечено еще на этапе горячей деформации слитков. Слитки плавок с повышенным содержанием азота без микролегирования деформировались значительно хуже обычных сталей аустенитного класса типа 03X18H11.

Таблица 4 - Механические свойства исследованных сталей в сравнении со сталью 03X18H11

Вариант А: (т/о: закалка 1100 °С, 30 мин, вода)

Сталь	Механические свойства при +20 °С							
	σ_B		σ_T		δ		ψ	
	МПа	Δ	МПа	Δ	%	Δ	%	Δ
03X18H11	545	-	245	-	60,5	-	75,0	-
04X18H11Г1А0,16	635	+16,5 %	298	+21,6 %	51,6	-8,9 %	75,5	+0,5 %
03X18H11Г1А0,16	639	+17,2 %	316	+29,0 %	52,5	-8,0 %	75,7	+0,7 %
05X19H9Г3А0,21	725	+33,0 %	375	+53,1 %	48,0	-12,5 %	74,3	-0,7 %
03X20H9Г3А0,27	753	+38,2 %	410	+67,3 %	46,6	-13,9 %	72,8	-2,2 %
06X19H9Г3А0,23	721	+32,3 %	363	+48,2 %	57,1	-3,4 %	73,2	-1,8 %
03X20H9Г3А0,30	744	+36,5 %	382	+55,9 %	50,1	-10,4 %	74,6	-0,4 %

Вариант Б: (т/о: закалка 1100 °С, 30 мин, вода)

Сталь	Механические свойства при +20 °С							
	σ_B		σ_T		δ		ψ	
	МПа	Δ	МПа	Δ	%	Δ	%	Δ
03X18H11	545	-	245	-	60,5	-	75,0	-
02X18H11ГC0,14	563	+3,3 %	215	-12,2 %	57,0	-3,5 %	74,2	-0,8 %
02X18H11ГC0,38	533	-2,2 %	220	-10,2 %	64,6	+4,1 %	78,5	+3,5 %
02X18H11ГC0,78	578	+6,1 %	243	-0,8 %	59,1	-1,4 %	72,5	-2,5 %
03X20H9Г3AC0,18	775	+42,2 %	418	+70,6 %	46,7	-13,8 %	72,0	-3,0 %
03X20H9Г3AC0,57	781	+43,3 %	420	+71,4 %	46,6	-13,9 %	71,3	-3,7 %
03X20H9Г3AC0,73	788	+44,6 %	438	+78,8 %	45,0	-15,5 %	71,3	-3,7 %
03X20H9Г3AC1,04	790	+45,0 %	443	+80,8 %	44,0	-16,5 %	70,8	-4,2 %

Примечание: Δ - означает прирост/убыль характеристики по сравнению с 03X18H11

Для решения проблемы пониженной пластичности использовали микролегирование опытных сталей бором и РЗМ (см. табл. 3). Варьирование концентрации кремния от 0,14 до 0,78 мас. %, не привело к значительным изменениям механических свойств у сталей не легированных азотом (см. табл. 4, вариант Б), а у сталей легированных азотом изменение содержания кремния в пределах 0,18-1,04 мас. %, вызывает почти двухкратное увеличение предела текучести в сравнении с 03X18H11.

На основании полученных данных о механических свойствах сталей при +20 °С, а также дополнительно исследованных механических свойствах при повышенных температурах, был проведен расчёт (по ГОСТ Р 52857.1-2007)

допускаемых напряжений разработанной стали 03X20N9Г3А0,30 и известных 03X18Н11, 08X18Н10Т, 12X18Н10Т, 03X17Н14М3. Согласно полученным данным, азотистая сталь 03X20N9Г3А0,30 по допускаемым напряжениям при стандартной и повышенных температурах на 50-80 % превосходит «безазотистую» сталь 03X18Н11, что означает потенциальную возможность сокращения на 35-40 % объема дорогостоящего металла в рабочих сечениях изделий при сохранении их эксплуатационных свойств на том же уровне.

Наряду с высокими механическими свойствами, удалось обеспечить хорошую ударную вязкость и стойкость к хладноломкости. Так в стандартных условиях и при отрицательных температурах вплоть до минус 196 °С, ударная вязкость стали 03X20N9Г3А0,30 на 15-20 % превышала вязкость стали 03X18Н11.

Важно отметить, что при исследовании разрушенных ударных образцов на наличие альфа-фазы после испытаний на хладноломкость выявлено появление у поверхности излома магнитной фазы в количестве не превышающем 1,5 % при температуре испытания минус 100 °С и порядка 2,0 % при температуре испытания минус 196 °С, что свидетельствует о деформационной природе её возникновения и объясняет снижение ударной вязкости стали с понижением температуры испытаний. До испытаний хладноломкости содержание альфа-фазы составляло менее 1,0 %.

2. Технологическая (горячая) пластичность исследованных сталей

Отмеченная пониженная пластичность исследуемых сталей подтвердила необходимость изучения причин её возникновения. Для этого исследовали технологическую (горячую) пластичность опытных сталей. Были проведены испытания на горячий разрыв в интервале температур 300 °С - 1250 °С (рис. 1), ударный изгиб в интервале температур 1100 °С - 1280 °С (рис. 2, а), и горячее кручение при температурах 900 °С - 1250 °С (рис. 2, б). Результаты испытаний на горячий разрыв показали возрастание прочностных свойств у стали, легированной азотом, при одновременном снижении её пластичности (рис. 1).

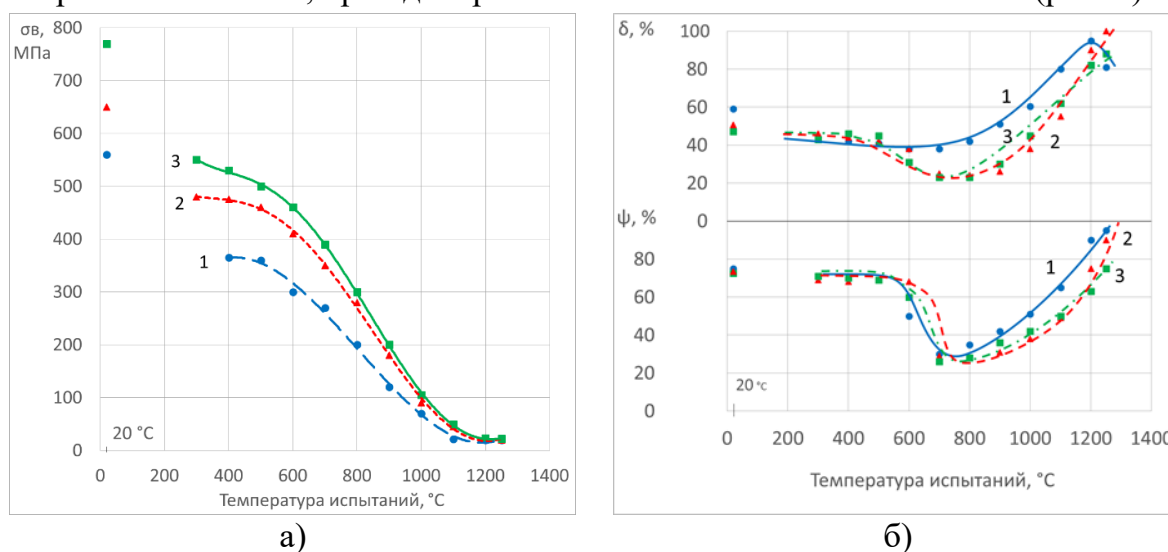


Рисунок 1 - Влияние содержания азота на технологическую пластичность нержавеющей сталей в интервале температур 300 - 1250 °С:
а) сопротивление деформации (σ_v , МПа); б) свойства пластичности (δ , %; ψ , %)
1 - 03X18Н11; 2 - 03X18Н11Г1А0,16; 3 - 03X20N9Г3А0,30

Снижение азотом технологической пластичности стали 03X20H9ГЗА0,30 (по сравнению с 03X18H11) подтверждается также результатами испытаний на горячее кручение (2, б). Следует отметить, что провалы на кривых, характеризующих пластичность (δ и ψ), в интервале температур 700-900 °С связаны с процессами выделения избыточных фаз по границам зерен.

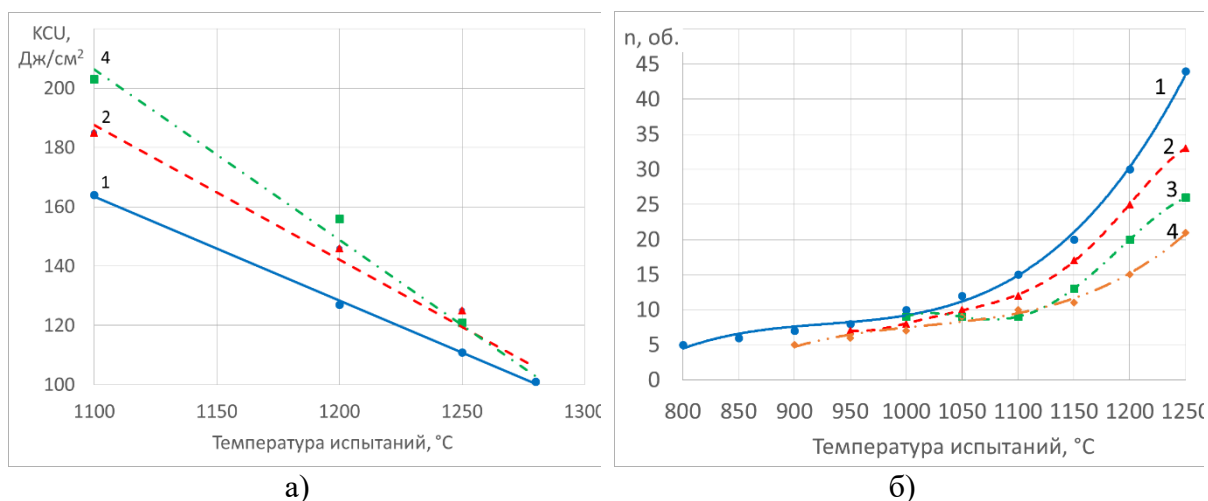


Рисунок 2 - Влияние содержания азота на технологическую пластичность исследуемых сталей, исследованную методами горячего ударного изгиба (а) и методом горячего скручивания (б):

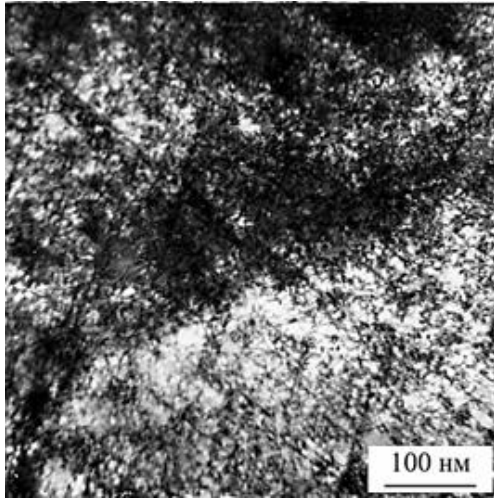
1 - 03X18H11; 2 - 03X18H11Г1А0,16;
3 - 03X20H9ГЗА0,27; 4 - 03X20H9ГЗА0,30

Электронномикроскопические исследования образцов этой же стали после испытаний на пластометре при различных температурах и скоростях деформации выявили высокую плотность неравномерно распределенных дислокаций (рис. 3). При этом, особенно при низких температурах деформации, наблюдаются области с высокой плотностью дислокаций (порядка 10^{12} см⁻²), в которых они образуют скопления (клубки) и не разрешаются.

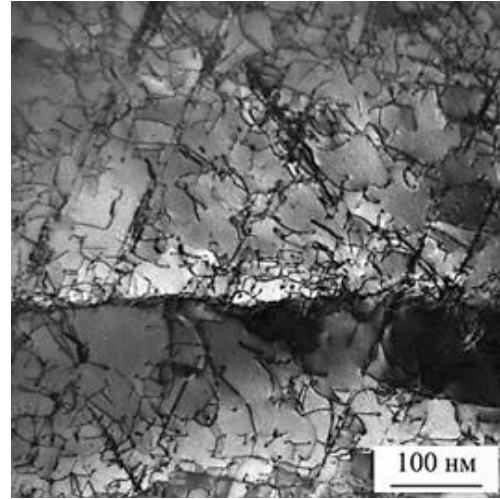
При увеличении температуры испытаний до 1000-1100 °С происходит не только образование микронадрывов, но и получают значительное развитие процессы разупрочнения. Деформация при более высоких температурах сопровождается полигонизацией, начальные стадии которой обнаруживаются уже при 1000 °С. Более четкие субграницы наблюдали при более высокой скорости деформации (рис. 4, а, б).

Технологическую пластичность сталей типа 03X18H11 (рис.5а) и 03X20H9ГЗА0,30 (рис. 5б) с переменным содержанием кремния оценивали методом горячего растяжения (по относительному сужению образца) и методом горячего кручения по числу оборотов до разрушения (n).

Как видно из приведенных данных (рис. 5), сталь 02X18H11ГС0,14 несколько уступает по технологической пластичности стали 02X18H11ГС0,78, сохраняя при этом высокий уровень пластичности при высоких температурах. Для сравнения использовали образцы стали 12X18H10Т.

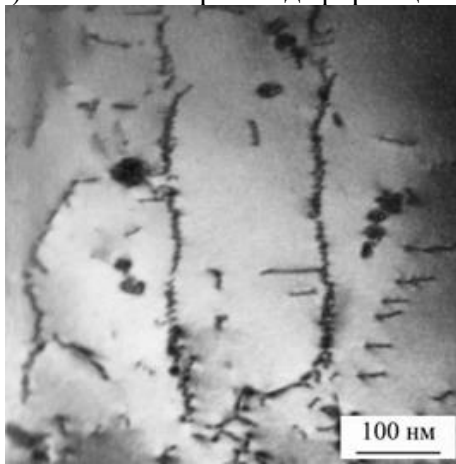


а)

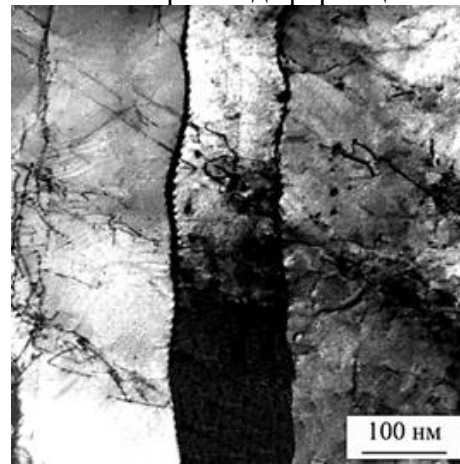


б)

Рисунок 3 - Тонкая структура литого металла, деформированного при: (а) 900 °С и скорости деформации 1 с⁻¹; (б) 1000 °С и скорости деформации 1 с⁻¹

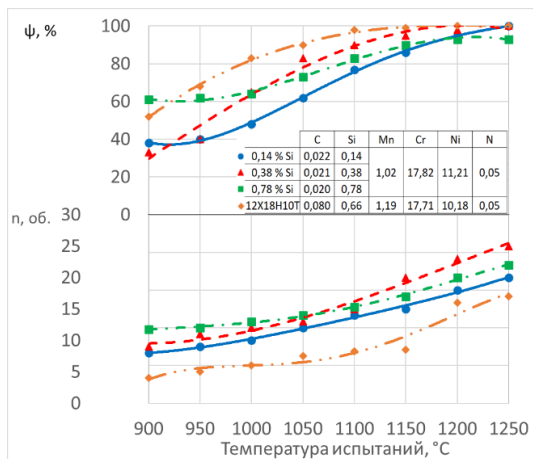


а)

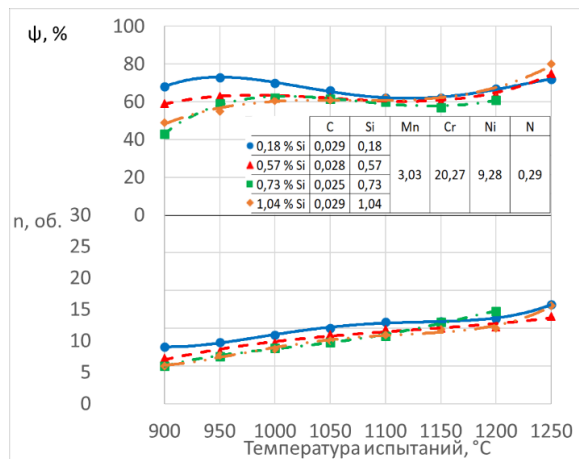


б)

Рисунок 4 - Полигональная структура литого металла, деформированного при 1200 °С и скорости деформации 1 с⁻¹ (а) и 30 с⁻¹ (б)



а)



б)

Рисунок 5 - Влияние температуры испытания нержавеющей сталей с различным содержанием кремния и азота на горячую пластичность: 0,14-0,78 мас. % Si и 0,05 мас. % N (а); 0,18-1,04 мас. % Si и 0,29 мас. % N (б)

Микролегирование бором и РЗМ отчетливо улучшает технологическую пластичность азотистой стали, особенно в интервале температур 900 - 1100 °С. По своему влиянию на технологическую пластичность бор превосходит влияние РЗМ. Влияние малых добавок бора на горячую пластичность стали связано с его влиянием на процесс выделения охрупчивающих фаз из аустенита. Поскольку растворимость бора в аустените на порядок меньше его растворимости в жидкой стали, то это приводит к его сильной ликвации в макро- и микрообъемах металла. Ликвируя в процессе кристаллизации и охлаждения слитка в межосные участки, бор снижает сигматизирующее влияние таких элементов как хром, марганец и других и подавляет выделение в этих участках высокотвердых и хрупких частиц σ -фазы, а также зерен δ -феррита, ответственных за снижение технологической пластичности стали в низкотемпературном (900-1050 °С) и высокотемпературном (1150-1250 °С) интервалах соответственно.

Увеличение содержания бора в стали свыше 0,0025 мас. % приводит к тому, что в зонах обогащения бором - межосных пространствах и на границах кристаллитов - начинают выделяться бориды хрома Cr_3B_4 . Эта фаза плохо растворяется при температурах проведения горячей деформации стали, располагаясь по границам кристаллитов, что служит источником зарождения трещин и, тем самым, резко ухудшает технологическую пластичность металла.

Изучение влияния иттрия на горячую пластичность стали, при введении его в количестве 0,016 - 0,037 мас. % и церия (0,02 мас. %), показало, что эти микродобавки увеличивают количество оборотов при скручивании и относительное сужение на 30-50 % практически во всем температурном интервале испытаний.

3. Стойкость к межкристаллитной коррозии в закаленном на аустенит состоянии

В процессе проведения испытаний на стойкость к межкристаллитной коррозии по методу ДУ (ГОСТ 6032-2017) была обнаружена различная травимость границ зерен «безазотистой» стали типа 03X18H11 в зависимости от содержания в ней кремния. Образцы для испытаний готовили по ГОСТ 6032-2017 с последующей закалкой от 1080 °С в воде. Испытания проводили в кипящем 56 и 65 % водном растворе азотной кислоты в течение 5 циклов (по 48 часов).

При испытаниях закаленных образцов было установлено, что МКК в стали с пониженным содержанием кремния (0,14 мас. %), происходила как по границам зерен, так и в основном, по границам двойников. Границы зерен при этом были протравлены слабо и неравномерно. С увеличением содержания кремния до 0,38 мас. %, скорость травления границ зерен увеличивается и становится соизмеримой со скоростью травления границ двойников. А при содержании кремния 0,78 мас. %, границы зерен начинают травиться более интенсивно, чем границы двойников. Результаты испытаний исследуемых сталей представлены в табл. 5. Электронномикроскопические исследования состояния границ зерен в закаленном состоянии ($T_{зак} = 1080$ и 1150 °С) не выявили на границах зерен избыточных фаз, что объясняет соизмеримые скорости коррозии при относительно непродолжительных выдержках (240 часов), использованных при проведении испытаний.

При испытаниях в ужесточенных условиях с добавлением ионов Cr^{+6} все образцы показали высокую склонность к МКК, но видна явная зависимость коррозионного повреждения металла от содержания в нем кремния. На высококремнистой стали 02X18H11ГC0,78 выпадение зерен с поверхности исследуемых образцов было отмечено уже на первом цикле испытаний, в то время как на образцах с меньшим содержанием кремния (0,14 и 0,38%) только на втором цикле испытаний.

Таблица 5 - Результаты испытаний коррозионной стойкости нержавеющей сталей в кипящем 65 % водном растворе азотной кислоты (т/о: закалка 1080 °С, 30 мин, вода)

Концентрация элемента			Скорость коррозии по циклам, мм/год (1 цикл = 48 часам)					Средняя скорость коррозии, мм/год
C, мас. %	Si, мас. %	Другое, мас. %	I	II	III	IV	V	
0,022	0,14	-	0,296	0,192	0,199	0,177	0,126	0,198
0,021	0,38	-	0,256	0,262	0,250	0,238	0,216	0,244
		0,0015 В	0,329	0,279	0,248	0,262	0,253	0,274
		0,042 РЗМ	0,270	0,255	0,231	0,244	0,202	0,240
0,020	0,78	-	0,358	0,171	0,166	0,156	0,154	0,201

Таблица 6 - Результаты испытаний коррозионной стойкости нержавеющей сталей в кипящем водном растворе 27 % HNO_3 + 4 г/л Cr^{+6} (т/о: закалка 1080 °С, 30 мин, вода)

Концентрация элемента		Скорость коррозии по циклам, м/год (1 цикл = 24 часа)					Средняя скорость коррозии, мм/год	Глубина проникновения МКК, мм
C, мас. %	Si, мас. %	I	II	III	IV	V		
0,022	0,14	1,651	1,472	1,080	1,402	1,337	1,388	0,025
0,021	0,38	1,962	2,354	3,401	4,033	4,883	3,327	0,137
0,020	0,78	2,550	3,117	7,456	7,783	8,393	5,860	0,192

Примечания: Допустимая критическая скорость коррозии принята равной 0,5 мм/год; **Полужирным** шрифтом выделено неудовлетворительное сопротивление МКК

4. Влияние кремния на коррозионную стойкость после провоцирующего нагрева

С практической точки зрения более важным является контроль коррозионной стойкости этих сталей после провоцирующего нагрева, т.к. стали такого класса часто подвергаются сварке или работают при повышенных температурах. В табл. 7 приведены результаты коррозионных испытаний образцов нержавеющей сталей лабораторной выплавки. Видно, что с возрастанием содержания кремния в стали повышаются коррозионные потери. Так после закалки с 1080 °С и провоцирующего нагрева при 650 °С скорость коррозии увеличивается с 0,190 мм/год у стали содержащей 0,14% кремния до 0,489 мм/год при содержании кремния 0,78 %. Из этих данных следует, что изменение содержания кремния от 0,14 мас. % до 0,78 мас. % может в 2,0-2,5 раза изменить коррозионную стойкость сенсibilизированной нержавеющей стали в условиях испытаний по методу ДУ.

Вместе с тем, нельзя не отметить тот факт, что даже при повышенном содержании кремния (0,78 мас. %), но низком содержании углерода (0,020 мас.%) величина коррозионных потерь не превышает критической нормы, предъявляемой к подобным сталям требованиями ГОСТ 6032-2017. В целях изучения этого обстоятельства была специально выплавлена еще одна плавка 03X18H11ГC0,78 с повышенным содержанием углерода и кремния (С - 0,030 мас. %; Si - 0,78 мас. %). Согласно полученным данным, увеличение концентрации углерода всего на 0,01 мас. % привело к колоссальному росту скорости коррозии с 0,489 мм/год до 16,340 мм/год или более чем в 30 раз.

Таблица 7 - Результаты испытаний коррозионной стойкости нержавеющей сталей в кипящем водном 65 % растворе азотной кислоты (т/о: закалка 1080 °С, 30 мин, вода, нагрев 650 °С, 1 час, воздух)

Концентрация элемента			Скорость коррозии по циклам, мм/год (1 цикл = 48 часам)					Средняя скорость коррозии, мм/год
С, мас. %	Si, мас. %	Другое, мас. %	I	II	III	IV	V	
0,022	0,14	-	0,164	0,179	0,227	0,190	0,190	0,190
0,021	0,38	-	0,249	0,243	0,243	0,252	0,255	0,248
		0,0015 В	0,308	1,193	2,981	2,673	5,379	2,506
		0,042 PЗМ	0,229	0,229	0,226	0,210	0,277	0,234
0,020	0,78	-	0,285	0,397	0,563	0,524	0,676	0,489
0,030		-	1,116	7,331	28,60	21,33	23,37	16,340

Примечания: Допустимая критическая скорость коррозии принята равной 0,5 мм/год; **Полужирным** шрифтом выделено неудовлетворительное сопротивление МКК

Электронно-микроскопические исследования фольг на просвет показали, что провоцирующий нагрев закаленных образцов приводит к выделению на границах зерен металла с повышенным содержанием кремния (0,78 мас. %) цепочек или колоний дисперсных частиц избыточной фазы (рис. 6). В металле с низкой концентрацией кремния (0,14 мас. %) подобные выделения практически не обнаруживаются (рис.6 а).

Электроннограмма с одного из выделений, обозначенного стрелкой на рис. 6в, свидетельствует о том, что оно представляет собой монокристалл и когерентно связано с матрицей. Расчёт общей дифракционной картины участка фольги стали 02X18H11ГC0,78 (рис. 7) показывает, что элементарная ячейка избыточной фазы почти в три раза больше элементарной ячейки матрицы и имеет, как и аустенитная матрица, ГЦК решетку. Расчет показал, что кремний практически не изменяет размер элементарной ячейки аустенита вдали от границы зерна, где $a = 3,565 \text{ \AA}$, и существенно уменьшает параметр решетки в приграничных объемах до $3,530 \text{ \AA}$. При этом на электроннограмме наблюдается расщепление рефлексов, свидетельствующее о расслоении твердого раствора. Параметр решетки проидентифицированной исследуемой фазы, являющейся соединением типа Cr_{23}C_6 , составляет $10,615 \text{ \AA}$ и несколько отличается от параметра решетки карбида Cr_{23}C_6 который равен $10,65 \text{ \AA}$.



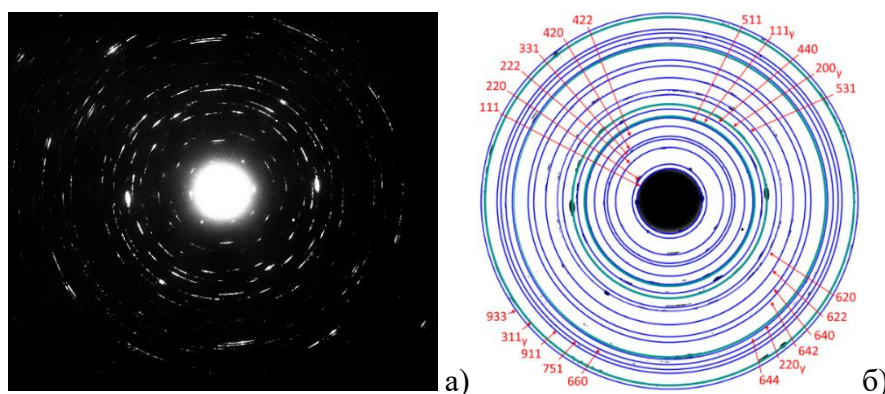
а) 02X18H11GC0,14

б) 02X18H11GC0,78

в) 02X18H11GC0,78

Рисунок 6 - Электронномикроскопическое изображение состояния границ зерен сталей, подвергнутых закалке от 1080 °С и провоцирующему нагреву в течение 10 ч при 650 °С.

На рис.6 вверху приведена электронограмма с осью зоны <120>



а)

б)

Рисунок 7 - Микроэлектронограмма закаленной стали 02X18H11GC0,78, подвергнутой провоцирующему нагреву при 650 °С в течении 10 часов (а) и ее индцирование (б)

Полученные результаты согласуются с данными работы¹, в которой изучали влияние содержания кремния (0,09-1,03 мас. %) на стойкость к МКК в азотной и серной кислотах стали 12X18H10T и установили пониженную стойкость образцов, имеющих высоким содержанием кремния. Авторы этой работы считают, что механизм образования таких неравновесных сегрегаций кремния основан на гипотезе накопления примесей вблизи границ из-за движения «вакансионно-примесных атомных комплексов» к границам зерен и фиксации этого состояния при закалке. В этом случае предполагается, что несовершенство структуры вблизи границ зерен может расти за счет увеличения плотности дислокаций и накопления вакансий, что и было показано в работе², где у стали 03X18H11 с низким содержанием кремния (менее 0,1%) дислокации расположены в виде равномерно распределенных ячеек по телу и на границах зерен, а в сталях с 0,8% Si, наблюдаются копланарные скопления дислокаций вдоль границ зерен, и их количество в два раза больше, чем в объеме зерна.

¹ Solntsev, Yu.P. Role of silicon in the formation of the corrosion resistance of austenitic materials for cryogenic engineering / Yu.P. Solntsev, B. S. Ermakov and S.O. Malikov // Russian Metallurgy (Metally). - 2008. - Vol. 2. - P. 133-137. (doi.org/10.1134/s0036029508020080)

² Ермаков, Б.С. Межкристаллитная коррозия как главный фактор повышенного разрушения оборудования, изготовленного из аустенитных сталей / Б.С. Ермаков, Ю.П. Солнцев // Балтийский металлы. - 2000. - № 2. - С. 18-21

Когерентная связь избыточной фазы с аустенитом становится возможной благодаря уменьшению параметра решетки аустенита в непосредственной близости от карбидных включений с $3,565 \text{ \AA}$ до $3,530 \text{ \AA}$ (т.е. примерно на 1 %), при этом появляется кратность (равная трем единицам) параметров решетки карбида и аустенита. Уменьшение параметра решетки аустенита в узкой приграничной зоне свидетельствует о расслоении твердого раствора. Кремний, как горофильный элемент, концентрируясь на границах зерен и растворяясь в матрице по типу замещения, уменьшает параметр решетки аустенита, создавая твердый раствор «матрица-кремний» определенного и постоянного состава. От содержания кремния в стали и предварительной термической обработки (температуры нагрева, времени выдержки и др.) зависит ширина слоя аустенита с уменьшенным параметром решетки, т.е. степень развития расслоения аустенита - состояния, определяющего готовность к выделению избыточной фазы.

5. Влияние азота на коррозионную стойкость после провоцирующего нагрева

Стали с повышенным содержанием азота (0,16-0,30 мас. %) и низкой концентрацией углерода (менее 0,03 мас. %) обладают высокой коррозионной стойкостью при испытаниях по методу ДУ в кипящем 65 % растворе азотной кислоты. При повышенном содержании углерода (0,037; 0,052; 0,060 мас. % - см. табл. 1) в той же системе легирования наблюдается чрезвычайно низкая коррозионную стойкость (скорость коррозии составляет 6-7 мм/год).

Электронно-микроскопические исследования свидетельствуют о том, что высокая коррозионная стойкость характеризуется меньшей плотностью дислокаций, и это особенно четко обнаруживается при рассмотрении приграничных зон и когерентных границ двойников (рис. 8). Дислокации при этом распределены неравномерно, образуя ячеистую структуру (рис. 8а, 8б). В то же время в стали 06Х20Н9ГЗА0.23 с высоким содержанием углерода и пониженной коррозионной стойкостью наблюдается повышенная плотность дислокаций (рис. 8в).

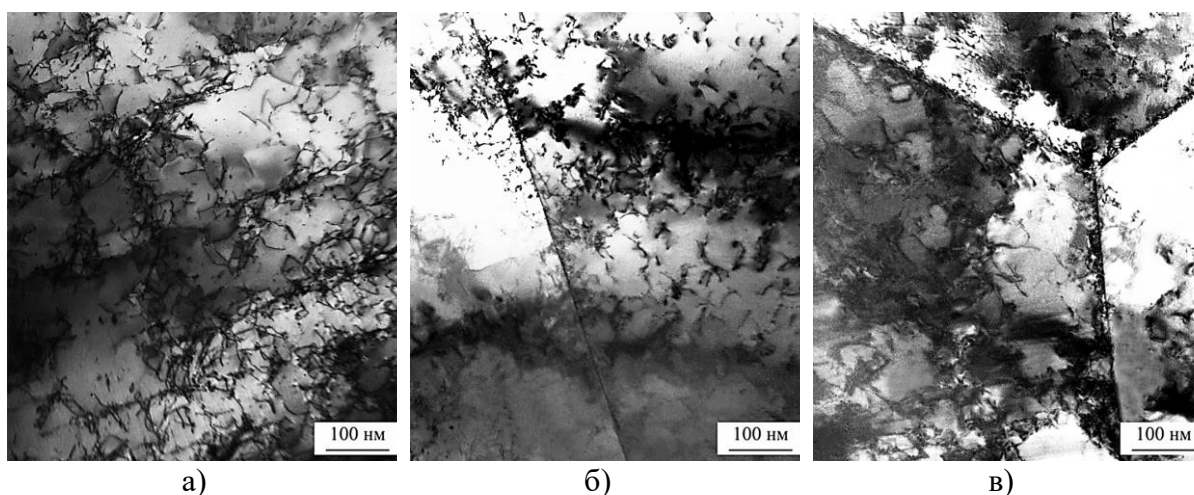


Рисунок 8 - Тонкая структура сталей: 03Х20Н9ГЗА0,30, имеющей высокую (а, б), и 06Х19Н9ГЗА0,23, имеющей низкую (в) коррозионную стойкость.

Режим термической обработки образцов: а, в - закалка 1050°C , 30 мин, вода + нагрев 650°C , 1 ч, воздух; б – закалка 1100°C , 30 мин, вода + нагрев 650°C , 1 ч, воздух.

Повышенная плотность дислокаций, дефекты укладки атомов и поля микронапряжений вокруг них являются термодинамически выгодными местами для размещения (сегрегации) большого количества примесных атомов, в частности, углерода (по принципу атмосфер Коттрелла). Это приводит к образованию, как локальных электрохимических ячеек с избирательным растворением активных анодных участков, так и к облегчению образования карбидов хрома и обеднению хромом твердого раствора.

Для установления температурно-временной области возникновения склонности исследуемых сталей к межкристаллитной коррозии (метод ДУ) после различных температур провоцирующего нагрева строили диаграмму Ролласона (рис. 9). За критерий стойкости к межкристаллитной коррозии принимали скорость коррозии не более 0,5 мм/год (испытание в 65 % кипящем растворе HNO_3 - три цикла по 48 ч).

В случае провоцирующего нагрева, предусмотренного методом ДУ ГОСТ 6032-2017 (650 °С в течение 1 часа), глубина межкристаллитной коррозии у стали 03X20H9Г3А0,30 достигает 20 мкм, а скорость коррозии составляет 0,22 мм/год. Сравнение сталей 03X20H9Г3А0,30 и 03X18Н11 показало (рис.9), что критическое время выдержки у стали, содержащей азот, увеличивается до 16 часов при провоцирующем нагреве при температуре 650 °С, а положение области склонности этой стали к межкристаллитной коррозии смещается вправо в область больших выдержек. Провоцирующий нагрев при 600 и 650 °С в течение 100 часов вызывает сенсбилизацию и скорость коррозии при этом достигает 1,0 - 1,5 мм/год, а в структуре металла обнаруживаются избыточные фазы - карбиды и нитриды хрома.

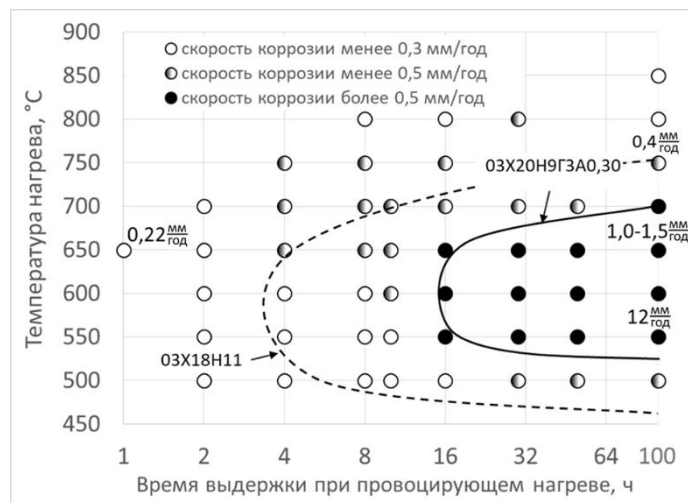


Рисунок 9 - Область склонности к межкристаллитной коррозии сталей 03X18Н11 (ограничена пунктирной кривой) и 03X20H9Г3А0,30 (сплошной кривой), подвергнутых предварительной закалке от 1100 °С в воде и последующему провоцирующему нагреву при 500-850°С (точки обозначают экспериментальные данные для стали 03X20H9Г3А0,30)

С понижением температуры нагрева при 100 часовой выдержке до более низкой температуры (550 °С) происходит выделение значительно большего количества карбидов, чем нитридов, что обуславливает увеличение скорости коррозии до 12 мм/год. Глубина проникновения МКК при этом на уровне 70 мкм.

После провоцирующего нагрева при 550 °С в течение 100 часов, обнаружена высокая скорость коррозии порядка 12 мм/год, а в структуре металла обнаружено преимущественное выделение карбидов хрома. Не исключена возможность появления склонности к межкристаллитной коррозии, вызванная нитридами хрома, в интервале температур 650 - 800 °С при более длительных выдержках. Однако этот вопрос носит скорее теоретический, чем практический характер, т.к. такие Cr-Ni аустенитные стали почти не применяются в промышленности при температуре эксплуатации выше 600 °С.

6. Коррозионная стойкость после провоцирующего нагрева (влияние бора и P3M)

Зависимость коррозионной стойкости микролегированных бором и P3M сенсibilизированных нержавеющей сталей от температуры закалки показана на рис. 10. Видно, что относительно простым способом борьбы с межкристаллитной коррозией является повышение температуры нагрева под закалку. Согласно полученным данным, повышение температуры нагрева под закалку с 1080 °С до 1150 °С оказывает незначительное влияние на коррозионную стойкость стали с низкой концентрацией кремния (0,14 мас. %), но в тоже время в значительной степени снижает (~ в 11 раз) коррозионные потери стали 03X18H11GC0,78 с повышенной концентрацией углерода и кремния (1,443 мм/год).

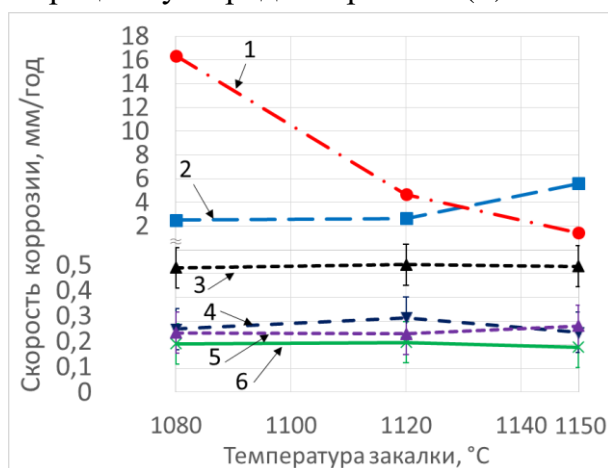


Рисунок 10 - Зависимость скорости МКК сенсibilизированных нержавеющей сталей с различным содержанием бора и P3M от температуры закалки (исследуемые стали расположены в порядке уменьшения склонности к МКК):

1 - 03X18H11GC0,78; 2 - 02X18H11GC0,38P; 3 - 02X18H11GC0,78
 4 - 02X18H11GC0,38; 5 - 02X18H11GC0,38Ч; 6 - 02X18H11GC0,14

Следует отметить, что для стали, микролегированной бором, наблюдается обратная зависимость от температуры закалки. Так, с увеличением температуры нагрева под закалку, скорость коррозии увеличивается с 2,506 мм/год после закалки с 1080 °С до 5,596 мм/год после закалки с 1150 °С. Последнее, по всей видимости, связано с увеличением величины зерна и, соответственно, усилением обогащения границ зерен и приграничных зон бором, как известно - горофильным элементом и в тоже время крайне ограниченно растворимым в железе.

При коррозионных испытаниях сенсibilизированных азотистых аустенитных сталей, микролегированных бором или редкоземельными металлами, было установлено, что введение этих элементов в малых количествах (бора до 0,0024 мас. %, а РЗМ до 0,037 мас. %) не оказывает отрицательного влияния на МКК (табл. 8). Однако увеличение концентрации бора до 0,01 мас. %, приводит к увеличению скорости коррозии возрастает до 1,328 мм/год.

Таблица 8 - Влияние микролегирования бором и РЗМ на коррозионную стойкость стали 03X20H9ГЗА0,30

Марка	Концентрация элемента, мас. %			Средняя скорость коррозии за три цикла, мм/год
	С	N	Микролегирование	
03X20H9ГЗА0,30	0,025	0,30	-	0,252
03X20H9ГЗА0,29P (с различным содержанием бора)	0,023	0,29	0,0015 % В	0,275
			0,0024 % В	0,332
			0,01 % В	1,328
03X20H9ГЗА0,29Ч (с различным содержанием РЗМ)	0,025	0,29	0,02 % РЗМ	0,189
			0,016 % Y	0,220
			0,020 % Y	0,230
			0,037 % Y	0,220

При микролегировании 0,01 мас. % бора на границах зерен нержавеющей стали после провоцирующего нагрева четко выявляется избыточная фаза (рис. 11).

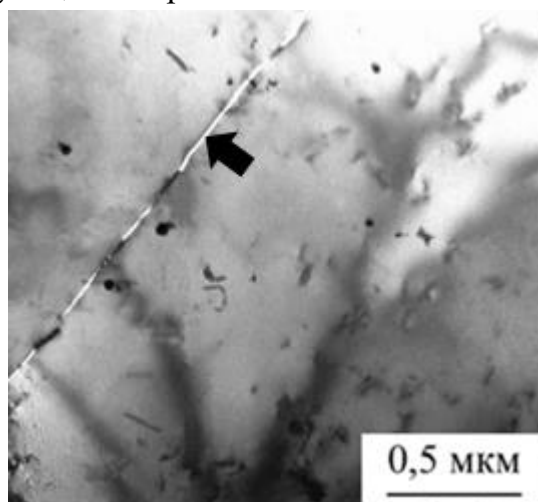


Рисунок 11 - Электронно-микроскопическое изображение выделений по границам зерен стали 02X18H11ГC0,38P после закалки от 1080 °С и нагрева при температуре 650 °С в течение 10 часов

Расчёт электроннограмм, снятых с частиц этой избыточной фазы (отмечена стрелкой) позволяет идентифицировать их как карбобориды типа $Cr_{23}(C, N, B)_6$ и бориды Cr_3B_4 . Выделение значительных количеств карбоборидов $Cr_{23}(C, N, B)_6$ и боридов Cr_3B_4 , образующих практически непрерывную прослойку между зёрнами, существенно обедняет приграничные участки хромом, что приводит к увеличению скорости межкристаллитной коррозии при повышенной концентрации бора. По всей видимости, карбобориды и бориды хрома по аналогии с карбидами хрома и титана обладают очень низкой коррозионной стойкостью в сильноокислительных средах.

7. Коррозионное растрескивание под напряжением

Испытания на коррозионное растрескивание под напряжением (рис.12) проводили на U-образных образцах по ГОСТ Р 9.901.3-2007 в кипящем 42 % растворе $MgCl_2$ при температуре раствора 150 °С. Базой испытания принимали величину выдержки в 1000 часов. Если через 1000 часов на образце трещины не обнаруживали, испытания прекращали. Для сравнения на график нанесены точки, полученные при испытании стали 03X18H11. Видно, что азотистая сталь 03X20H9Г3А0,30 значительно превосходит сталь 03X18H11 по коррозионной стойкости под напряжением.

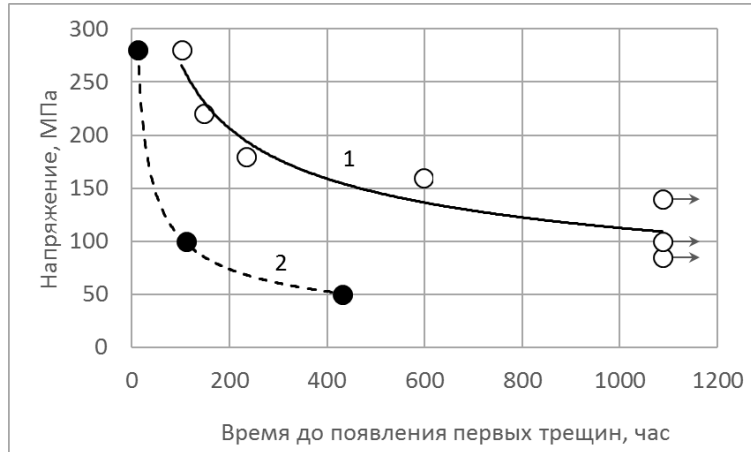


Рисунок 12 - Зависимость времени до появления первых трещин от напряжения при испытании на коррозионное растрескивание сталей: 1 - 03X20H9Г3А0,30; 2 - 03X18H11

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

В результате проделанной работы, на базе современных научных подходов, взаимодополняющих методик исследования и анализа большого объема полученных данных, решены поставленные задачи по комплексному изучению влияния химического состава аустенитных Cr-Ni и Cr-Ni-Mn сталей на их механические, технологические свойства и коррозионную стойкость.

1. Разработан химический состав и технология изготовления азотсодержащей стали 03X20H9Г3А0,30 аустенитного класса с применением открытой индукционной печи. Разработанная сталь после деформации слитков и аустенитизации имеет прочность при комнатной температуре на 50-70 % выше, чем аналогичная сталь без азота, что означает возможность сокращения на 35-40 % объема дорогостоящего металла при замене стали 03X18H11 на сталь 03X20H9Г3А0,30;

2. Микролегирование азотистой стали бором в количестве до 0,0025 мас. % существенно улучшает ее горячую пластичность, снижение которой при легировании азотом связано с процессами выделения избыточных фаз по границам зерен. В данной системе легирования бор снижает сигматизирующее влияние таких элементов как хром, марганец и подавляет выделение в этих участках высокотвердых и хрупких частиц σ -фазы, а также зерен δ -феррита, ответственных за снижение технологической пластичности стали в низкотемпературном (900-1050 °С) и высокотемпературном (1150-1250 °С) интервалах соответственно;

3. Показано, что микродобавки иттрия в количестве 0,016 - 0,037 мас. % и церия (0,02 мас. %), увеличивают относительное сужение на 30-50 % и количество оборотов при скручивании во всем температурном интервале испытаний от 900 до 1250 °С;

4. Уменьшение содержания кремния в «безазотистой» стали с 0,78 до 0,14 мас. % способно до 10 раз улучшить коррозионную стойкость стали, находящуюся в закаленном состоянии и до 35-40 раз в состоянии сенсibilизации. Показано, что снижение коррозионной стойкости сенсibilизированной стали обусловлено выделением на границах зерен тончайших пластинок карбидов $Cr_{23}C_6$, когерентно связанных с матрицей, а увеличение концентрации кремния до 0,78 мас. % способствует интенсификации процесса выделения. При этом происходит «расслоение» аустенита - на обедненный и обогащенный кремнием твердый раствор. Такое расслоение приводит не только к локальному возрастанию термодинамической активности углерода, но и к возникновению когерентной связи с выделяющимися на границах зерен карбидами хрома;

5. Установлено, что микролегирование азотистой аустенитной стали даже малыми количествами бора (0,01 мас. %) приводит при провоцирующем нагреве к резкому ухудшению её стойкости к межкристаллитной коррозии в связи с выделением по границам зерен непрерывной прослойки боридов Cr_3B_4 и карбоборидов типа $Cr_{23}(C, N, B)_6$, что существенно обедняет приграничные участки хромом и увеличивает скорость коррозии. Напротив, микролегирование аналогичной Cr-Ni стали более высокими количествами РЗМ (0,037 мас. %) не ухудшает её коррозионную стойкость и может успешно применяться в промышленности для борьбы с браком по внутренним и поверхностным дефектам, а также для снижения расходного коэффициента при производстве;

6. Определены условия стойкости стали 03X20H9Г3А0,30 к МКК при различной температуре испытаний в водных растворах азотной кислоты различной концентрации. Показано, что верхняя область опасных температур ограничивается температурой 750 °С (в исследованных пределах при выдержках до 100 часов), а нижняя (предельная) температура эксплуатации изделий из стали 03X20H9Г3А0,30, не вызывающая значительных коррозионных потерь, соответствует 500 °С, а не 450 °С, допустимой для 03X18Н11;

7. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что высокая коррозионная стойкость реализуется при низкой плотности образующих ячеистую микроструктуру неравномерно распределенных дислокаций, в то время как при повышенной плотности дислокаций поля микронапряжений вокруг них оказываются термодинамически выгодными местами для сегрегации большого количества примесных атомов, в частности, углерода (по принципу атмосфер Котрелла), что приводит к возникновению как локальных электрохимических ячеек с избирательным растворением активных анодных участков, так и к облегчению образования карбидов хрома и обеднению хромом твердого раствора;

8. Исследована стойкость азотистой и «безазотистой» аустенитных сталей к коррозионному растрескиванию под напряжением в кипящем (150 °С) 42-% растворе $MgCl_2$. Показано, что при напряжении 280 МПа стойкость азотистой стали 03X20H9Г3А0,30 более чем в 8 раз выше стойкости стали 03X18Н11, а при напряжении 100 МПа почти в 10 раз.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

1. Патент № 2716922 Российская Федерация, МПК С22С 38/58 (2020.02). Аустенитная коррозионно-стойкая сталь с азотом: № 2019125646; заявл. 14.08.2019; опубл. 17.03.2020. - Бюл. № 8 / Мазничевский А.Н., Сприкут Р.В., Гойхенберг Ю.Н.; заявитель и патентообладатель Лаборатория специальной металлургии (Ласмет). - 15 с.: ил. - Текст: непосредственный.

2. Мазничевский, А.Н. Влияние кремния, бора и РЗМ на коррозионную стойкость аустенитной хромоникелевой стали / А.Н. Мазничевский, Ю.Н. Гойхенберг, Р.В. Сприкут // Известия ВУЗов. Черная металлургия. - 2020. - Т. 63. - № 11-12. - С. 899-906. (<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-11-12-899-906>)

3. Мазничевский, А.Н. Влияние азота, бора и РЗМ на технологическую пластичность и коррозионную стойкость аустенитной стали / А.Н. Мазничевский, Ю.Н. Гойхенберг, Р.В. Сприкут // Черные металлы. - 2020. - № 9. - С. 25-31.

4. Мазничевский, А.Н. Исследование коррозионной стойкости аустенитных сталей, не легированных и легированных азотом в окислительной и хлоридной средах / А.Н. Мазничевский, Ю.Н. Гойхенберг, Р.В. Сприкут // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». - 2020. - Т. 20, № 3. - С. 42-51. DOI: 10.14529/met200305

5. Мазничевский, А.Н. Влияние кремния и микролегирующих элементов на коррозионную стойкость аустенитной стали / А.Н. Мазничевский, Ю.Н. Гойхенберг, Р.В. Сприкут // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». - 2019. - Т. 19, № 2. - С. 14-24. DOI: 10.14529/met190202

6. Maznichenovsky, A.N. Investigation of Nitrogen Containing Austenitic Stainless Steel / A.N. Maznichenovsky, R.V. Sprikut, Yu.N. Goikhenberg // Materials Science Forum. - 2020. - Vol. 989. - P. 152-159. (<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.989.152>).

7. Мазничевский, А.Н. Влияние азота на механические свойства и технологическую пластичность аустенитной стали / А.Н. Мазничевский, Ю.Н. Гойхенберг, Р.В. Сприкут, Е.С. Савушкина // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». - 2019. - Т. 19, № 2. - С. 25–35. DOI: 10.14529/met190203.

8. Maznichenovsky, A.N. Influence of boron and nitrogen on tempered martensite embrittlement / A.N. Maznichenovsky et al. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - Vol. 411 (012044). - 2018. - P. 1-7.

9. Maznichenovsky, A.N. Influence of nitrogen and nitride-forming elements on properties of boron-treated steel / A.N. Maznichenovsky, Yu.N. Goikhenberg, R.V. Sprikut // Solid State Phenomena. - Vol. 284. - 2018. - P. 621-626.