

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

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»

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Гойхенберг Юрий Нафтулович

Челябинск - 2021 г

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	4
Глава 1. Литературный обзор .....	14
1.1 Аустенитные нержавеющие стали. Структура производства и сортамент .....	14
1.2 Стойкость к межкристаллитной коррозии .....	17
1.2.1 Влияние примесей на стойкость к МКК.....	19
1.2.2 Влияние легирующих элементов на стойкость к МКК .....	25
1.3 Применение азота для легирования стали.....	32
1.4 Растворимость азота в сплавах на железной основе .....	38
1.5 Механические свойства азотистых сталей .....	44
Выводы по главе 1 .....	52
Глава 2. Методология и методы исследования .....	53
2.1 Материал исследования.....	53
2.2 Методика оптико-эмиссионных спектральных исследований.....	53
2.3 Методы исследования структуры стали .....	54
2.3.1 Исследования макроструктуры металла.....	54
2.3.2 Оптическая металлография.....	54
2.3.3 Электронномикроскопические исследования.....	55
2.4 Методы стандартных механических испытаний .....	56
2.4.1 Методика испытаний на одноосное растяжение .....	56
2.4.2 Методика испытаний механических свойств при повышенных температурах.....	56
2.4.3 Методика испытаний на ударный изгиб .....	56
2.4.4 Методика проведения пластометрических испытаний .....	57
2.5 Методика определения допустимых напряжений при комнатной и повышенной температурах .....	58

2.6	Определение коррозионной стойкости стали .....	58
2.6.1	Методика оценки коррозионной стойкости к межкристаллитной коррозии .....	58
2.6.2	Методика оценки коррозионного растрескивания под напряжением .....	60
Глава 3.	Выбор и обоснование химического состава сталей для проведения исследования .....	61
Глава 4.	Результаты исследования и их обсуждение .....	64
4.1	Структура, механические и технологические свойства исследуемых сталей [143-147] .....	64
4.1.1	Структура и механические свойства .....	64
4.1.2	Допустимые напряжения в стандартных условиях и при повышенных температурах .....	73
4.1.3	Склонность к хладноломкости .....	74
4.1.4	Технологическая (горячая) пластичность .....	75
4.2	Стойкость к межкристаллитной коррозии [149-151] .....	86
4.2.1	Закаленное состояние .....	86
4.2.2	Испытания после провоцирующего нагрева .....	94
4.2.2.1	Влияние кремния .....	94
4.2.2.2	Совместное влияние кремния и азота .....	102
4.2.2.3	Влияние микролегирования бором и РЗМ .....	110
4.3	Коррозионное растрескивание под напряжением .....	114
	Выводы по главе 4 .....	117
	Заключение .....	120
	Библиографический список .....	123
	Приложение (справочное). Акт внедрения результатов работы .....	142

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** В современной металлургии специальных сталей для достижения высокого качества металла часто используют неординарные способы получения металлопродукции, а именно:

- повышение степени легирования стали, в том числе редкими и дефицитными элементами;
- использование дулекс процессов (ИД, ИЛ, ИШ, ШД)<sup>1</sup>;
- усложнение технологииковки (прокатки) стали, в том числе - создание градиентных структур;
- применение специальных методов обработки поверхностного слоя (например, нанесение наплавов).

Как правило, это обеспечивает высокий комплекс механических и эксплуатационных свойств получаемого металла, а также надежность проектируемых металлоконструкций. Однако, наряду с ростом предъявляемых к сталям высоких требований, отмечается стремление к их удешевлению за счёт применения более простой технологии изготовления или ресурсосберегающих технологий, таких как: экономное легирование, микролегирование поверхностно активными (бором, редко- и щелочноземельными) элементами или использование широкодоступных легирующих элементов, таких как азот.

Анализ используемых в промышленности серийных аустенитных нержавеющей сталей (12X18H10T, 03X18H11) показал практически полное отсутствие перспектив их дальнейшего развития. 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

---

<sup>1</sup> ИД - вакуумно-индукционная выплавка с последующим вакуумно-дуговым переплавом  
ИЛ - вакуумно-индукционная выплавка с последующим электронно-лучевым переплавом  
ИШ - вакуумно-индукционная выплавка с последующим электрошлаковым переплавом  
ШД - открытая выплавка с последующими электрошлаковым и вакуумно-дуговым переплавами

требований к механическим свойствам аустенитных сталей и их коррозионной стойкости. Тем не менее, из-за повсеместного использования этих сталей во многих отраслях промышленности и техники полный отказ от них и переход на другие более совершенные стали не представляется возможным. В связи с этим, остается актуальной задача по улучшению механических свойств и коррозионной стойкости «безазотистых» (здесь и далее под этим термином понимаются аустенитные стали с невысоким содержанием азота до 0,05 мас. %) аустенитных сталей за счёт модифицирования их химического состава или технологии изготовления.

В тоже время, нержавеющие стали, легированные азотом, обладают 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 основной недостаток, 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 редкоземельных металлов (РЗМ) на коррозионную стойкость Cr-Ni сталей аустенитного класса к межкристаллитной коррозии (МКК) в водных растворах азотной кислоты и их технологическую пластичность.

Для достижения поставленной цели использовали сравнительное исследование: структуры, механических, технологических и эксплуатационных свойств «безазотистых» и азотистых аустенитных коррозионностойких сталей, при их дополнительном микролегировании редкоземельными металлами или бором.

Для достижения цели потребовалось решить следующие основные 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. Исследовать влияние внесенных изменений в химический состав стали или технологию изготовления на её механические, технологические, эксплуатационные свойства, а также структуру металла;
3. 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 без применения специального оборудования для создания повышенного давления азота над расплавом и кристаллизующимся слитком;
4. Изучить влияние азота на механические, технологические, эксплуатационные свойства и структуру разрабатываемой стали;
5. Установить характер влияния совместного легирования азотом, а также редкоземельными металлами или бором на свойства аустенитной коррозионностойкой стали;
6. Сравнить полученные экспериментальные данные о свойствах модифицированной «безазотистой» аустенитной стали типа 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 МКК: для закаленного состояния до 10 раз, а для сенсibilизированного до 40 раз. Известно, что снижение коррозионной стойкости аустенитной стали после провоцирующего нагрева обусловлено выделением избыточной фазы  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , которая вызывает существенное обеднение приграничных участков хромом и, как следствие, приводит к низкой коррозионной стойкости границ зерен. В настоящем исследовании дополнительно установлено, что при повышенном содержании кремния (свыше  $\sim 0,40$  мас. %) в стали происходит его преимущественная сегрегация вблизи границ зерен. Локальное обогащение кремнием границ зерен также приводит к небольшому замещению кремнием (атомный радиус  $1,18 \text{ \AA}$ ) хрома ( $1,28 \text{ \AA}$ ) в составе карбидов хрома типа  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , 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 03X20H9Г3A0,30 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 12X18H10T, 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 (до 0,0025 мас. %) добавок бора способствует значительному улучшению технологической пластичности стали в широком диапазоне температур, а увеличение содержания бора выше 0,0025 мас. % приводит к выделению боридов  $\text{Cr}_2\text{B}$ . Предельная концентрация бора для стали 03X20H9Г3A0,30 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). Микролегирование

в указанных пределах позволяет повысить горячую пластичность стали 03X20H9Г3А0,30 до уровня серийной 03X18Н11 с сохранением остальных свойств.

4. Установлена температурно-временная область возникновения склонности стали 03X20H9Г3А0,30 к межкристаллитной коррозии после различных температур и длительностей провоцирующего нагрева. 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. Согласно полученным данным, предельную температуру эксплуатации изделий из стали 03X20H9Г3А0,30 можно принять равной 550 °С, а не 450 °С, допустимой для 03X18Н11.

5. Определены условия стойкости стали 03X20H9Г3А0,30 к коррозионному растрескиванию под напряжением в кипящем 42-% растворе  $MgCl_2$ , в сравнении со сталью 03X18Н11. При высоких напряжениях, составляющих 0,6-1,0 от  $\sigma_{0,2}$  исследуемой стали, стойкость азотистой стали оказалась почти в 8-10 раз выше, чем у стали с невысоким содержанием азота.

**Теоретическая и практическая значимость** работы заключается в том, что:

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. %. Повышенная до 1,00 мас. % концентрация кремния обусловлена необходимостью увеличения низкой прочности аустенитных сталей за счёт твердорастворного упрочнения этим элементом и обеспечения достаточной степени раскисления стали. 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 - 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

нержавеющих 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 бора и редкоземельных металлов на механические, технологические свойства и коррозионную стойкость «безазотистых» и азотистых сталей. Установлены предельные концентрации этих микролегирующих элементов, значительно улучшающих горячую пластичность исследованных сталей, уменьшая объем зачистных работ по поверхностным дефектам горячедеформированного металла. Это позволит в значительной степени сократить затраты и трудоемкость на производство металлопродукции из этих сталей.

**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 поставленной цели 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 PЗМ 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 **142** страницы, включая **46** рисунков, **18** таблиц и библиографический список из **154** наименования.

Первая глава посвящена краткому анализу сложившейся в Российской Федерации 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 влиянию кремния, азота и микролегирующих присадок на коррозионную стойкость к межкристаллитной коррозии в водных растворах азотной кислоты, а также по марочному сортаменту некоторых известных «безазотистых», азотистых и высокоазотистых сталей. Показано отсутствие единого мнения о характере влияния кремния на склонность аустенитных сталей к МКК. Обобщены 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, примененные при выполнении комплексных исследований и испытаний.

В третьей главе рассмотрен химический состав всех сталей, исследованных в настоящей диссертационной работе.

В четвертой главе представлены результаты проведенных исследований по влиянию кремния и азота на структуру, механические свойства, технологическую пластичность и коррозионную стойкость (в азотной кислоте различной окислительной способности при разной температуре). Показано значительное

преимущество предлагаемой азотистой стали по всем сравниваемым критериям, за исключением горячей пластичности металла при повышенных температурах и температурах проведения горячей деформации. В связи с этим обстоятельством проведено исследование процессов, происходящих с металлом, в том числе изменений в тонкой структуре, при температурах горячей деформации в зависимости от скорости деформации. Исследовано влияние легирования азотистой стали кремнием и её микролегирование бором и редкоземельными металлами (церием и иттрием), а также влияние присадок этих элементов на пластичность и коррозионную стойкость аустенитной стали. Проанализированы результаты, полученные при испытаниях коррозионной стойкости азотистой и «безазотистой» стали при коррозионном растрескивании под напряжением в хлоридной среде.

Экспериментальная часть работы выполнена в Обществе с ограниченной ответственностью «Лаборатория специальной металлургии» (ООО «Ласмет», г. Челябинск) и на кафедре «Материаловедения и физико - химии материалов» Южно-Уральского государственного университета, г. Челябинск.

Автор выражает глубокую признательность сотрудникам «Лаборатории специальной металлургии», работникам прокатного цеха «Опытно-промышленного металлургического участка» и сотрудникам кафедры «Материаловедения и физико - химии материалов» Южно-Уральского государственного университета за помощь, поддержку и активное участие в совместном проведении исследований, обработке и анализе полученной информации.

Настоящая работа посвящается моим родителям:  
Мазнической Наталье Петровне и Мазническому Николаю Георгиевичу,  
а также супруге - Мазнической Наталье Сергеевне.

Спасибо вам за веру в меня и за оказанную помощь и поддержку!

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 АУСТЕНИТНЫЕ НЕРЖАВЕЮЩИЕ СТАЛИ. СТРУКТУРА ПРОИЗВОДСТВА И СОРТАМЕНТ

Современная металлургия аустенитной нержавеющей и специальной стали является стержнем для многих отраслей промышленности, науки и техники. Эти стали являются базисными для производства огромного сортамента различных узлов, механизмов и изделий для нужд оборонной, космической, нефтегазовой, атомной и других отраслей промышленности. Основными преимуществами сталей аустенитного класса являются их высокие служебные характеристики, такие как: пластичность, вязкость, немагнитность, а также коррозионная стойкость в большинстве рабочих сред [1]. Из них изготавливаются все виды деформированных полуфабрикатов: листовой и профильный прокат, поковки, штамповки, прутки, трубы, лента, фольга и проволока. Кроме того, аустенитные стали, благодаря дополнительному легированию, можно использовать для получения марок сталей с новыми, иногда уникальными, свойствами [2, 3]. По оценке ассоциации "Спецсталь" [4] в последние годы в России наблюдается устойчивый рост потребления аустенитной нержавеющей стали (рис. 1.1).

V, тыс. тонн

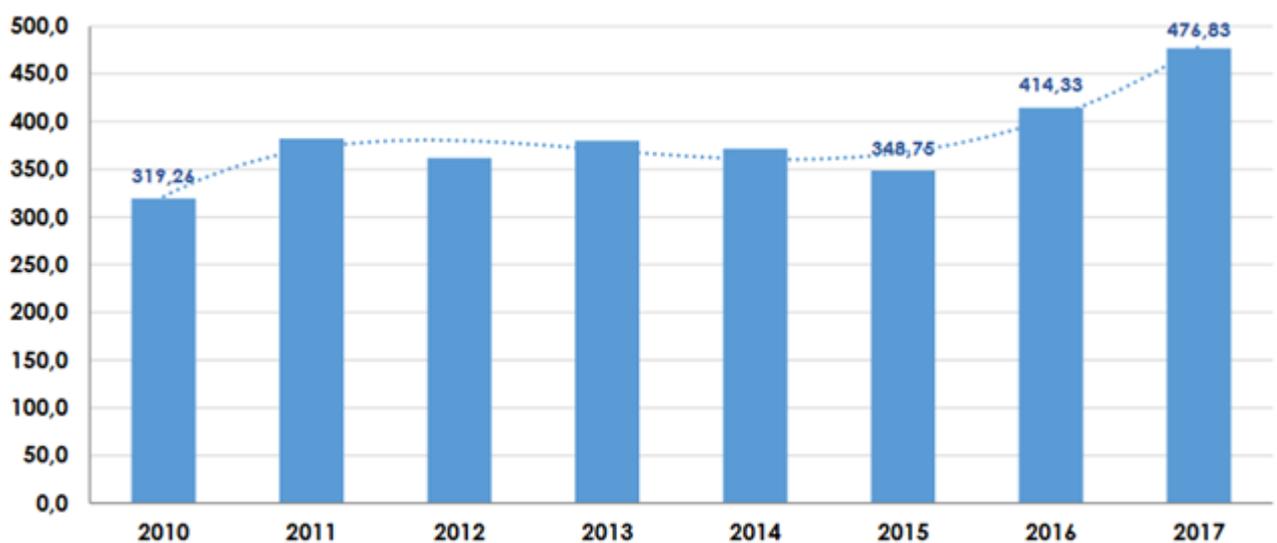


Рисунок 1.1 - Изменение объемов потребления нержавеющей стали в России (тысяч тонн) [4]

Объем потребления основных видов продукции из нержавеющей стали в России в 2017 году, по сравнению с 2016 годом, увеличился на 15,1 % и составил 476 827 тонн, а по сравнению с 2015 годом - вырос на 36,7 %, и на 49,3 % в сравнении с 2010 годом.

В противовес растущему спросу, в сравнении с 2010 годом, объем выплавки снизился на 9,0 %, а объем производства - на 27,5 % (см. рис. 1.2). Разница между объемами российского производства и выплавкой связана с тем, что часть продукции в России производится из иностранной заготовки, закупаемой по импорту. В частности, к таким видам продукции относятся электросварные трубы, плоский толстолистовой прокат и бесшовные трубы.

Изменение объемов производства в этих секторах как раз и определяет основной тренд, сложившийся в последние годы. Новые предприятия полного цикла так и не появляются, а бывшие лидеры снижают объемы производства или, как московский металлургический завод «Серп и Молот», просто исчезают с металлургической карты России.

V, тыс. тонн

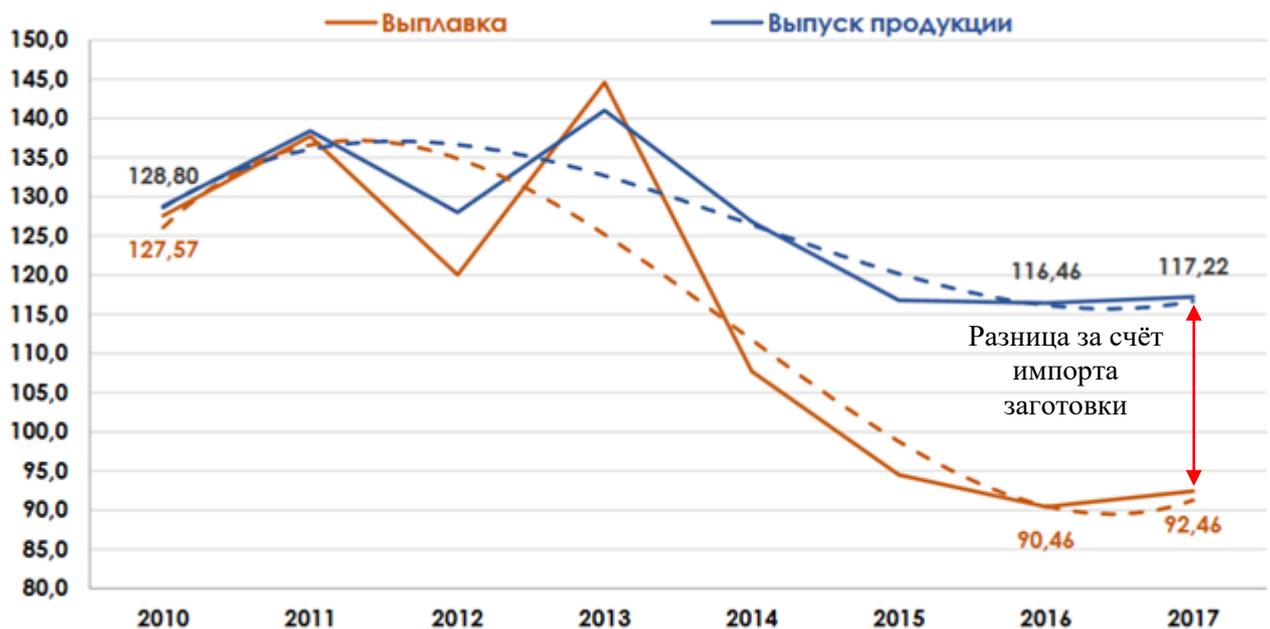


Рисунок 1.2 - Изменение объемов выплавки и производства продукции из нержавеющей стали (тысяч тонн) [4]

Структура производства основных видов продукции из нержавеющей стали в 2017 году была представлена следующим образом (см. рис. 1.3).



Рисунок 1.3 - Структура производства нержавеющей стали в 2017 году (%) [4]

В значительной степени усугубляет ситуацию рост импорта нержавеющей стали из стран Европы, США, Китая и Индии (рис. 1.4), несмотря на программы импортозамещения, реализующиеся в последние годы в Российской Федерации.

V, тыс. тонн

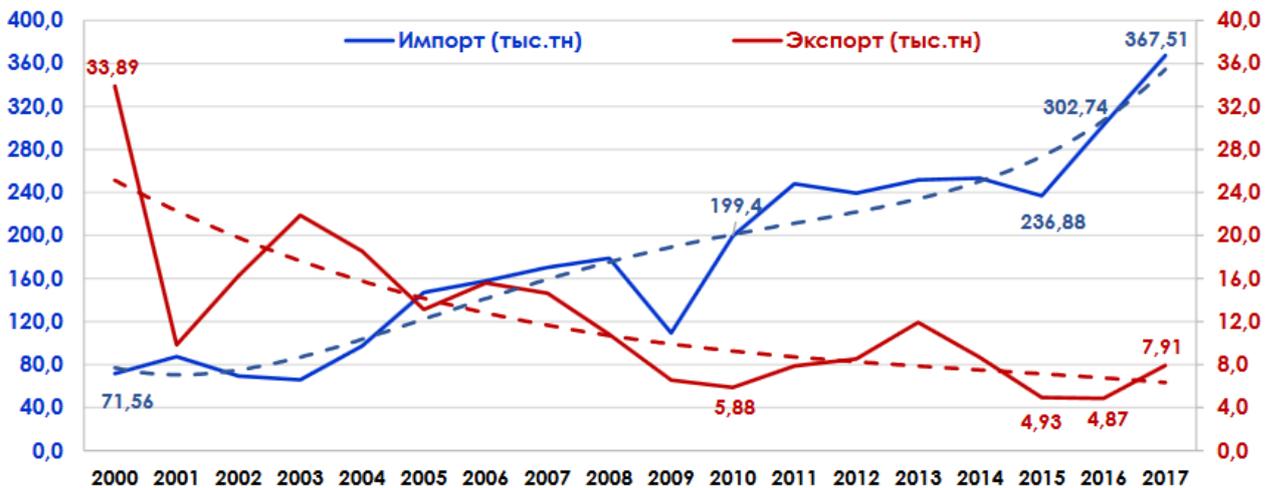


Рисунок 1.4 - Изменение объемов экспорта и импорта продукции из нержавеющей стали [4]

## 1.2 СТОЙКОСТЬ К МЕЖКРИСТАЛЛИТНОЙ КОРРОЗИИ

Одной из главных эксплуатационных характеристик аустенитных хромоникелевых нержавеющей сталей является их коррозионная стойкость. Известно, что при воздействии агрессивной среды сталь оказывается подверженной таким локальным видам коррозии как: межкристаллитная коррозия (МКК), коррозионное растрескивание под напряжением (КР), точечно-язвенная (питтинговая) коррозия и щелевая коррозия.

Среди указанных видов коррозии крайне важно обеспечить высокую стойкость стали к МКК, являющейся наиболее опасным видом электрохимического разрушения сталей по причине того, что материал теряет свои прочностные свойства без заметного изменения внешнего вида. Межкристаллитная коррозия может быть вызвана неправильной термической обработкой, а также термическим воздействием в процессе сварки или другими видами технологической обработки.

Впервые МКК в аустенитных нержавеющей сталях была обнаружена Бэйном с сотрудниками [5] еще в 1930-х годах, а с 1960-х годов появились публикации других исследователей [6-10] также обнаруживших МКК, но в ферритных нержавеющей сталях. В середине 1970-х годов были предложены [11] теории проявления межкристаллитной коррозии, которые включали:

- преимущественное растворение карбидов железа;
- ускоренную коррозию из-за напряжений, вызванных включениями;
- присутствием аустенита на границах зерен или гальваническим воздействием между включениями и окружающей их матрицей.

Впоследствии многие исследователи сошлись во мнении, что механизм развития МКК в аустенитных и ферритных сталях был одинаковым и вызван сенсбилизацией, т.е. выделением карбидов хрома по границам зерен и обеднением хромом приграничных участков, при выдержке в диапазоне температур от 400 до 800 °С, а также при медленном охлаждении с более высоких температур. Было замечено, что повторная аустенитизация с последующим ускоренным охлаждением восстанавливает коррозионную стойкость стали.

В настоящее время многочисленными исследованиями показано, что с увеличением концентрации углерода в Fe - Cr, Fe - Cr - Mn, Fe - Cr - Ni и Fe - Cr - Mn - Ni сталях увеличивается их склонность к МКК, что является следствием выделения по границам зерен большего количества карбидов  $Cr_{23}C_6$  и обеднения хромом приграничных участков (до концентрации порядка 11 мас. % Cr, как показано на рис. 1.5, приводя к резкому снижению коррозионной стойкости стали).

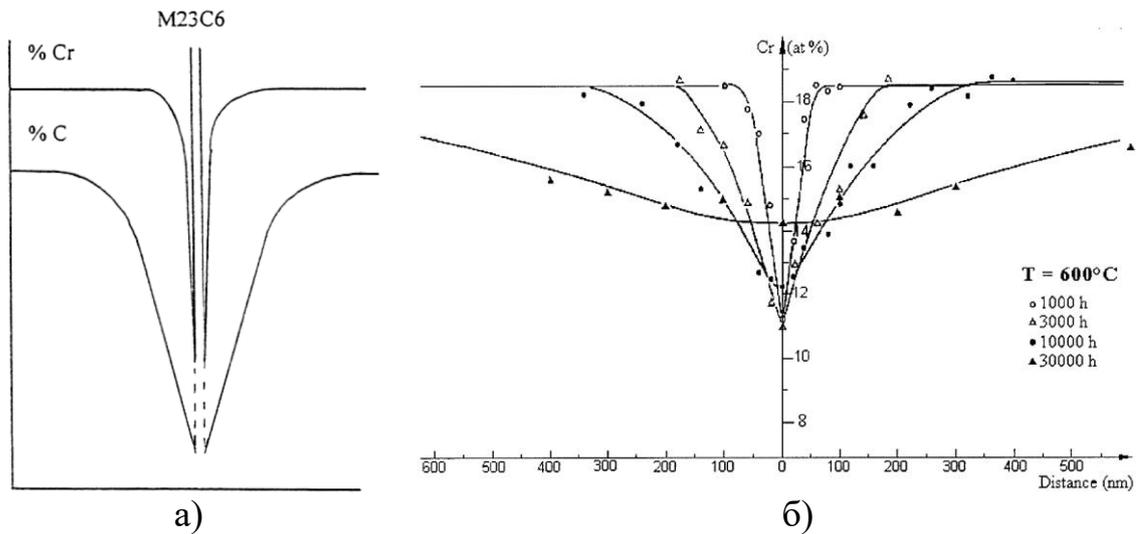


Рисунок 1.5 - Схема (а) обеднения матрицы хромом при выделении  $Cr_{23}C_6$  и (б) развитие диффузии хрома при 600 °С с различной выдержкой [12]

Для оценки стойкости аустенитных сталей к межкристаллитной коррозии в 1930 г. американским ученым В.Р. Хью был предложен [13] способ проведения испытаний образцов в 65 % кипящем водном растворе азотной кислоты, ставший в настоящее время одним из наиболее распространенных (ASTM A-262, practice C и ГОСТ 6032-2017, метод ДУ) и надежных методов оценки стойкости аустенитных сталей к МКК. Следует отметить, что из-за присутствия ионов шестивалентного хрома, образующихся через окисление ионов  $Cr^{+3}$  до  $Cr^{+6}$  при кипении 65 % водного раствора азотной кислоты, во время испытаний должно выполняться определенное соотношение объема кислоты к площади поверхности образца, которое должно быть не менее 125 мл/дюйм<sup>2</sup> (или 10 см<sup>3</sup> раствора на 1 см<sup>2</sup> поверхности образца). Однако ужесточение испытаний путем введения в свежеприготовленный водный раствор азотной кислоты ионов шестивалентного хрома в некоторых случаях позволяет точнее оценить влияние каких-либо факторов на скорость и полноту развития межкристаллитной коррозии.

### 1.2.1 ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА СТОЙКОСТЬ К МКК

Весьма подробные исследования влияния различных растворенных в металле примесей (углерода, кремния, марганца, серы, фосфора, азота и кислорода) на скорость коррозии были выполнены в работе [14]. Автор работы делает выводы о незначительном влиянии марганца (0,0005-2,63 мас. %) и кислорода (0,0172-0,0667 мас. %) на скорость МКК, остальные результаты показаны на рис. 1.6.

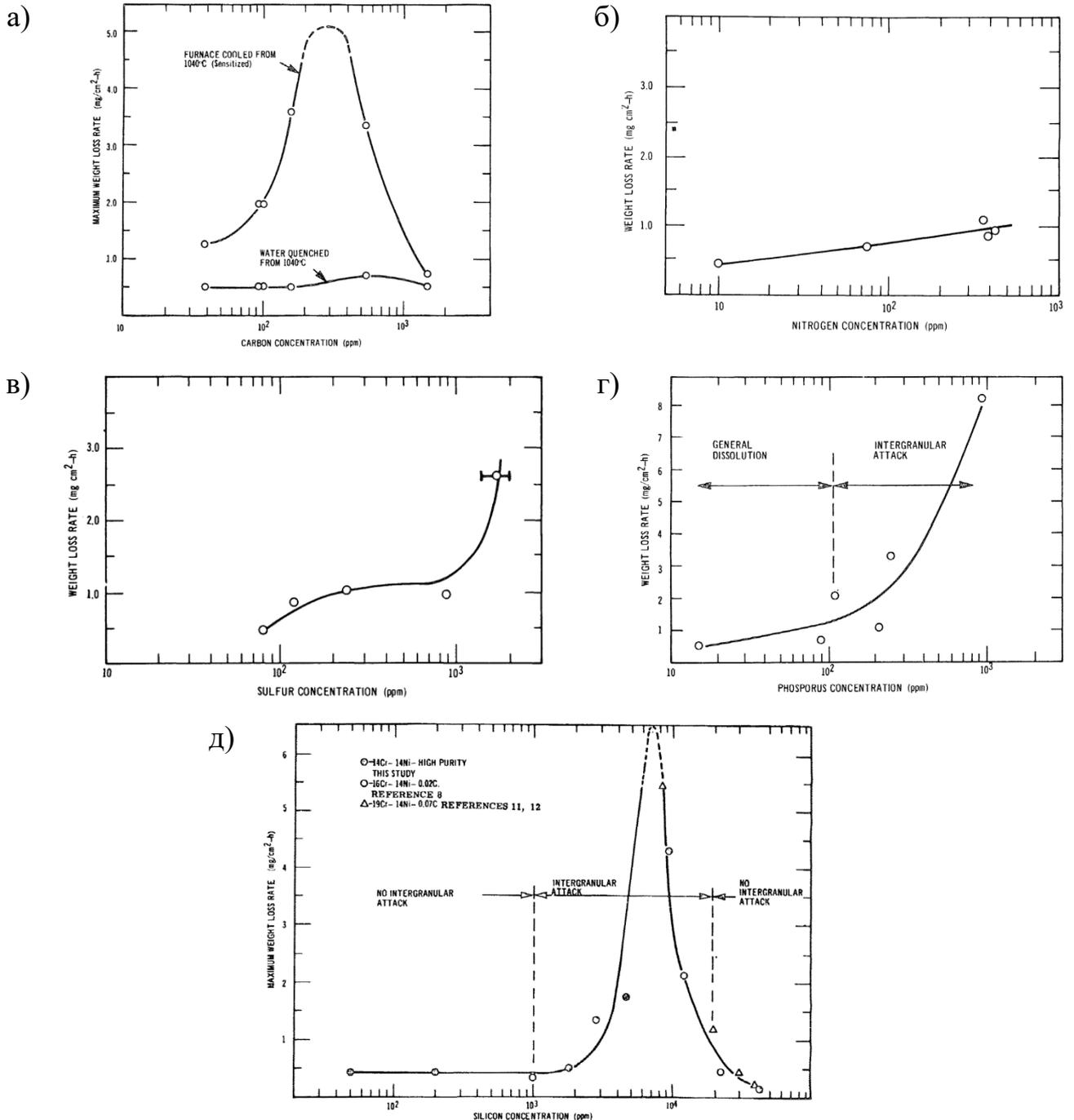


Рисунок 1.6 - Влияние концентрации примесей углерода (а), азота (б), серы (в), фосфора (г), кремния (д) на скорость МКК в стали Fe-14Cr-14Ni при испытаниях в кипящем водном растворе 5N (27%) HNO<sub>3</sub> + 0.46 N (4 г/л) Cr<sup>+6</sup> [14]

Из рис. 1.6 видно, что увеличение концентрации серы, фосфора, азота - примесей, склонных к нахождению по границам зерен, приводит к увеличению скорости коррозии. Обеспечением повышенной чистоты стали по этим примесям можно получить более высокую коррозионную стойкость аустенитных сталей. Причины необычного экстремального характера влияния концентрации углерода на скорость МКК в работе [14] установлены не были.

Также важно отметить аномальный характер влияния концентрации кремния (считается, что он не входит в состав, выделяющихся при сенсбилизации, карбидов  $Cr_{23}C_6$ ) на скорость коррозии. Однако из рис. 1.6д виден экстремум при концентрации кремния порядка 0,7 мас. %, а межкристаллитная коррозия обнаруживается при концентрациях кремния от 0,1 до 1,1 мас. %. В работе [14] предложено объяснение этого явления, которое заключается в том, что кремний, с одной стороны, ускоряет анодное растворение границ зерен, но одновременно образует пассивирующую пленку, похожую на ту, что получена в работе [15]. Данное обстоятельство имеет чрезвычайно важное значение, так как кремний входит в состав большинства известных отечественных сталей аустенитного класса в количествах до 0,8-1,0 мас. % без ограничения нижнего предела. В дополнение к этому, кремний известен как один из важных легирующих элементов, наряду с хромом, вводимых в аустенитные нержавеющие стали для увеличения их коррозионной стойкости к межкристаллитной и общей коррозии в сильноокислительной среде, а также окалиностойкости.

Из работ [16-21] также известно, что восприимчивость кремнийсодержащих нержавеющих сталей к МКК зависит от концентрации кремния, его распределения в стали (легирующий элемент или зернограничная примесь), а также от условий и состава агрессивной среды. В работе [17] отмечается, что добавки кремния в сталь (свыше 2 мас. %) при испытаниях образцов в кипящем водном растворе азотной кислоты с добавлением  $Cr^{+6}$  снижают потерю массы от МКК. В отличие от указанного случая, при испытаниях в тех же условиях, но без добавления шестивалентного хрома в раствор, наблюдается увеличение скорости коррозии с увеличением содержания кремния, т.е. обратная зависимость.

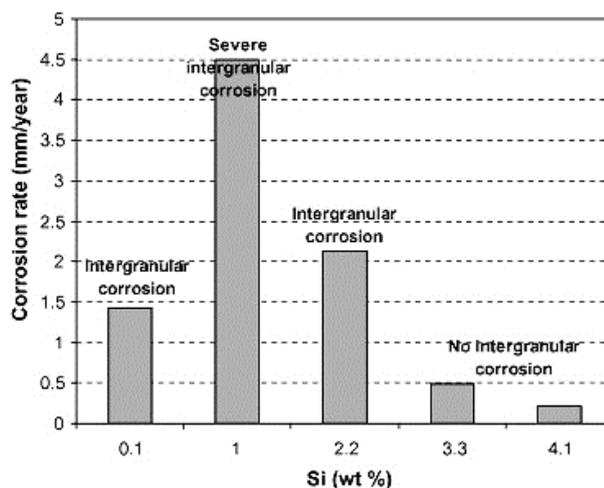


Рисунок 1.7 - Влияние содержания кремния на скорость коррозии (мм/год) в 5 М (27 %) + 1 г/л  $\text{Cr}^{+6}$  водном растворе азотной кислоты [22]

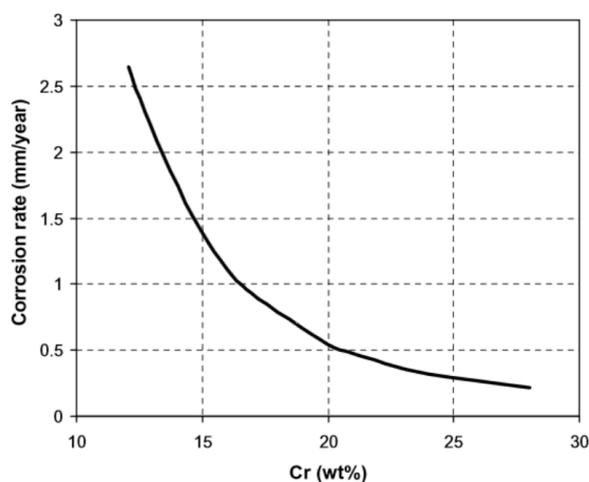


Рисунок 1.8 - Влияние содержания хрома на скорость коррозии (мм/год) в 14,4 М (65 %) водном растворе азотной кислоты [18]

На рис. 1.7-1.8 показаны зависимости скорости МКК от концентрации кремния и хрома соответственно. Как отмечено выше, благоприятное влияние кремния на коррозионную стойкость нержавеющей сталей в сильно окислительных азотнокислых средах связана с образованием, наряду с пленами из оксида хрома, защитных оксидных плен, обогащенных диоксидом кремния  $\text{SiO}_2$ . Диоксид кремния активно образуется при потенциале активного развития МКК (при перепассивации), подавляя катодную реакцию (см. рис. 1.9), вследствие этого скорость коррозии уменьшается [14, 16, 19]. В области полной пассивации защитная пленка состоит в основном из оксидов хрома с примесью кремния.

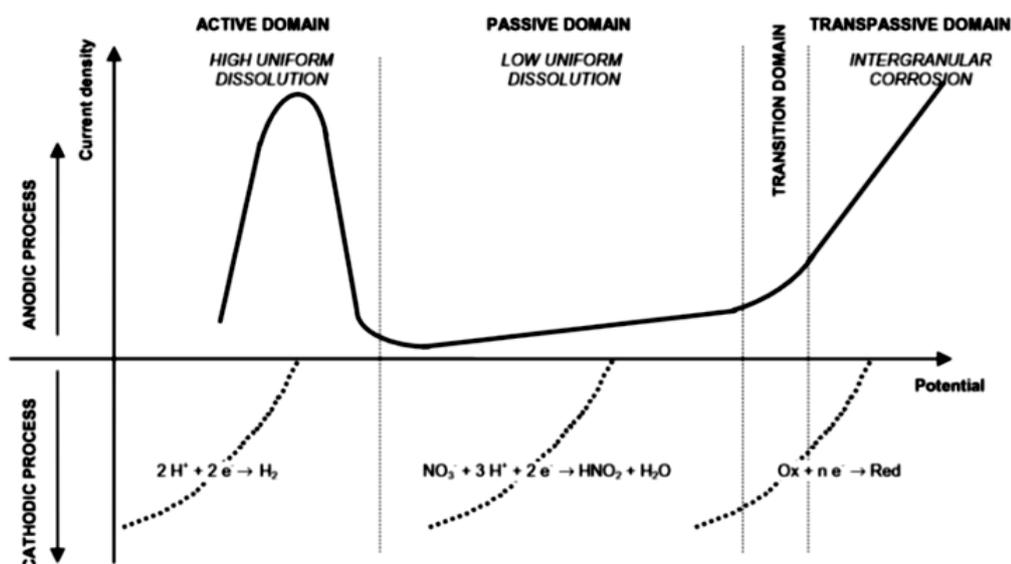


Рисунок 1.9 - Электрохимическое поведение аустенитной нержавеющей стали в азотной кислоте [22]

Следует отметить, что в литературе прошлых лет развитие МКК в аустенитных нержавеющих сталях, содержащих примеси кремния, часто связывали с повышением, под действием кремния, относительной свободной энергии границ зерен. По мнению автора [23], более поздними исследованиями показано, что этот фактор не является определяющим, так как положение максимума склонности однофазных аустенитных нержавеющих сталей к МКК (при прочих равных условиях) зависит от состава сильноокислительной среды [21]. Тем не менее, к настоящему времени вопрос о механизме влияния сегрегации примесных элементов (в том числе и Si) на МКК нержавеющих сталей в сильноокислительных средах остается все еще дискуссионным.

В работах [24-27] сообщается, что в закаленных аустенитных нержавеющих сталях, имеющих однофазную структуру, примесный кремний сегрегируется по границам зерен, однако фактор обогащения им границ зерен, по всей видимости, невелик. В тоже время, по данным [27], в низкоуглеродистой аустенитной нержавеющей стали типа 316L концентрация кремния в межкристаллитных зонах всего в 2-3 раза выше его концентрации в теле зерна. В работах [28, 29] отмечается, что в сталях X16H15M3 и X18H11, содержащих 0,03 % C, увеличение концентрации кремния ведет к повышению их склонности к МКК в окислительной

среде после провоцирующего нагрева при температурах ниже 650 °С. В тоже время, легирование кремнием в количестве  $\geq 3,29$  % стали X20H20 с содержанием углерода не более 0,032 % С подавляет её склонность к МКК независимо от продолжительности нагрева при 650 °С в пределах от 1 до 100 ч [30]. Однако увеличение содержания кремния до 5,4 % Si в той же стали (с 0,015 % С и 0,1 % Р) резко снижает её пассивирующую способность [31].

Неоднозначность влияния кремния на коррозионную стойкость сталей после провоцирующего нагрева вызвана образованием обедненных хромом приграничных зон в результате ускорения выделения избыточных фаз, с одной стороны, и облегчения пассивируемости этих зон, тем самым подавления (частичного или полного) их избирательного растворения, с другой. Результирующий эффект зависит от того, какой из этих двух факторов окажется преобладающим [32].

В работе [33] для установления причин вредного влияния кремния на коррозионно-электрохимические свойства границ зерен закаленной стали физическими методами исследовали особенности структурного строения приграничных зон. Было установлено, что увеличение содержания примесного кремния в стали повышает диффузионную проницаемость границ что может быть связано с их большей, чем в низкокремнистых сталях, структурной разупорядоченностью.

В сталях после провоцирующего нагрева, содержащих легирующие добавки кремния, основной (если не единственной) избыточной фазой являются карбиды хрома типа  $Cr_{23}C_6$ . По некоторым данным [25, 34, 35] кремний не только ускоряет процесс карбидообразования, но и сам входит в состав карбида. В стали X20H20 с 3,3 % Si и 0,07 % С, подвергнутой провоцирующему нагреву при 650 °С в течение 100 ч, относительное содержание Cr, Fe, Ni и Si в карбиде составляет соответственно 66, 14, 16 и 4 % [36].

Выделение избыточных фаз при провоцирующем нагреве проходит преимущественно по границам зерен, что при определенных условиях воздействия

агрессивной среды провоцирует развитие МКК [25, 36, 37]. Провоцирующий нагрев при 650 °С благоприятствует образованию обедненных хромом пограничных зон непосредственно вблизи карбидных выделений, хотя степень обеднения зависит (при прочих равных условиях) от его продолжительности [38].

В хлоратно-хлоридном растворе, избирательно воздействующей на участки твердого раствора с различным содержанием хрома [39], закономерности влияния кремния на электрохимическое поведение сталей типа X20H20 (независимо от содержания в них фосфора [25, 36, 37] и микродобавок бора [35]) качественно одинаковы. В таком электролите избирательное растворение обедненных хромом зон сопровождается появлением участков вторичного максимума тока на анодных поляризационных кривых при потенциалах, соответствующих переходу сталей из активного состояния в пассивное. В этой области потенциалов наблюдается как улучшающее, так и ухудшающее влияние кремния на пассивируемость [36, 37].

Благоприятное влияние кремния на пассивируемость в области активно-пассивного перехода обычно наблюдается при его введении в сталь в виде легирующих добавок. При этом скорость растворения отпущенных сталей типа X20H20 с 3,3-3,5%Si и <0,032%C снижается под действием кремния в десятки и даже сотни раз [25, 36, 37]. Эффект связан с формированием на поверхности сталей обогащенных кремнием защитных оксидных пленок.

В кипящих растворах  $\text{HNO}_3 + \text{Cr}^{6+}$  и концентрированной  $\text{HNO}_3$ , зависимость скорости коррозии закаленных высококочистых аустенитных нержавеющей сталей от содержания кремния носит экстремальный характер (с максимумом при ~1 %Si).

Примечательно, что в сильноокислительных средах легирование кремнием (в количестве не менее 2%) стали X20H20 с ~0,1%P [30, 40] и микродобавками бора [50] полностью подавляет ее склонность к МКК в закаленном состоянии.

Известно [40], что в таких средах именно фосфор и бор (наряду с примесным кремнием) вызывают интенсивное развитие МКК в однофазных аустенитных нержавеющей сталях. Причем оба элемента имеют высокую склонность к сегрегации по границам зерен. Изменение характера растворения

от преимущественно межкристаллитного к равномерному в бор- и фосфорсодержащих сталях при легировании их кремнием сопровождается резким снижением скорости коррозии [30].

Кремний, как и хром, является ферритообразующим элементом, но его действие в 2-3 раза сильнее. Введение кремния в хромоникелевые нержавеющие стали в качестве легирующего элемента способствует повышению окалиностойкости, уменьшению склонности к науглероживанию, сужению  $\gamma$ -области, ускорению выпадения  $\sigma$ -фазы и улучшению литейных свойств. Вместе с тем, повышение содержания кремния отрицательно сказывается на горячей обработке давлением, уменьшая пластичность сталей [41-43].

### **1.2.2 ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СТОЙКОСТЬ К МКК**

Азот может снижать склонность аустенитных сталей к МКК, что связывают с его воздействием на снижение активности углерода, а также изменению температурно-временных параметров выделения избыточных фаз и, прежде всего, карбида хрома  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  (увеличению критического времени до образования карбидов по границам зерен). Замедление образования избыточных фаз и повышение устойчивости против МКК в сталях систем легирования Fe - Cr - Ni, Fe - Cr - Ni - Mo, Fe - Cr - Ni - Mn и Fe - Cr - Mn авторы работ [44-46] связывают с замедлением, в присутствии азота, зарождения и роста карбидов на границах зерен.

Таким образом, максимально допустимое, по литературным данным, с точки зрения обеспечения достаточной стойкости против межкристаллитной коррозии, для Fe - Cr - Ni - Mn стали с азотом содержание углерода составляет 0,06 %, в то время как для Fe - Cr - Ni стали это содержание углерода равно 0,03 %. Разницу во влиянии углерода на возникновение склонности к МКК у сталей различного состава исследователи объясняют бóльшим пределом растворимости углерода в Fe - Cr - Ni - Mn стали, по сравнению с его пределом растворимости в Fe - Cr - Ni стали. Собственные исследования по определению предельной концентрации углерода в коррозионностойкой стали показали, что для Fe - Cr - Ni - Mn - N

системы легирования (при содержании марганца до 3 мас. % и азота до 0,30 мас. %) содержание углерода не должно превышать 0,03 мас. %, а для Fe - Cr - Ni - N системы легирования содержание углерода должно быть не более 0,02 мас. %.

В особонизкоуглеродистых азотсодержащих сталях МКК может развиваться в результате образования не карбидов, а нитридов хрома типа  $\text{Cr}_2\text{N}$ . В этом случае МКК замедляется вследствие меньшего обеднения приграничных зон хромом. Для объяснения влияния азота на стойкость против МКК в работе [46] исследовалась стойкость против МКК стали 03X19H10AG3 после отпуска, в сопоставлении с изменениями состояния зернограничной зоны. Показано, что МКК, независимо от метода испытания, определялась выделением при отпуске карбидов, а не нитридов. При этом склонность к МКК уменьшалась с увеличением содержания азота, но ширина обедненной хромом приграничной зоны не зависела от содержания азота.

Из полученных данных авторами [47] было сделано заключение о том, что азот влияет не на диффузионные процессы, а на изменение энергетического состояния границ зерен.

Обобщение приведенных выше и ранее известных данных указывает на положительное влияние азота на увеличение стойкости против МКК. Однако следует иметь в виду, что стойкость нитрида хрома  $\text{Cr}_2\text{N}$  ниже стойкости карбида  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  в закаленных хромоникелевой и хромоникельмарганцевой аустенитных сталях в широком интервале потенциалов, вследствие чего возможно вытравливание нитридов хрома [48]. Карбонитрид типа  $\text{Cr}_2(\text{C}_x, \text{N}_y)$  имеет значительно более высокую стойкость, чем  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Следовательно, для обеспечения максимальной коррозионной стойкости азотсодержащих сталей целесообразно выбирать термическую обработку, обеспечивающую отсутствие или минимальное количество выделений нитридов [47].

Обобщение большого количества литературных данных позволяет выделить следующие закономерности влияния химического состава на коррозионную стойкость аустенитной стали.

Хром в коррозионностойких сталях - это основной элемент, придающий им необходимые свойства. В зависимости от содержания хрома изменяются критические температуры  $A_3$  и  $A_1$  и при концентрации около 13 % Cr область существования  $\gamma$ -фазы замыкается.

Хром относится к металлам, которые легко пассивируются в окислительных средах с изменением отрицательного потенциала на положительный. Увеличение содержания хрома с 13 до 17 % сильно увеличивает коррозионную стойкость хромистых сталей в азотной кислоте. Увеличение концентрации хрома свыше 20 % может приводить к образованию в структуре аустенитной стали  $\delta$ -феррита, что оказывает отрицательное влияние на горячую пластичность металла.

Никель относится к коррозионностойким металлам. Он хорошо противостоит действию воды, растворов солей и щелочей. Присадка его к железу повышает коррозионную стойкость сплавов в растворах серной, соляной и в ряде органических кислот. Никель относится к числу элементов, при введении которых в железо, происходит скачкообразное улучшение коррозионной стойкости сплава в серной кислоте. Никель, как и хром, обладает способностью к пассивированию и изменяет электродный потенциал в растворах азотной кислоты, поваренной соли с перекисью водорода, а при зачистке под раствором изменяет положительный потенциал на отрицательный. Пассивирующая способность никеля в хромоникелевых сталях типа 18-10 меньше, чем у хрома или молибдена.

Марганец несколько ухудшает коррозионную стойкость хромистых и хромоникелевых сталей в окислительных и восстановительных средах, когда его вводят в достаточно больших количествах (8-16 %). При введении в сталь до 6 % Mn не оказывает значительного влияния на коррозионную стойкость. Имеется много сред, в которых хромомарганцевоникелевые стали показывают высокую коррозионную стойкость. Поэтому эти стали с меньшим содержанием никеля (4-6 % Ni) можно с успехом применять вместо хромоникелевых сталей типа 18-10.

Молибден оказывает положительное влияние на улучшение коррозионной стойкости хромистых и хромоникелевых сталей в разбавленных растворах

восстановительных кислот (серной, соляной, фосфорной, сернистой, муравьиной, уксусной и др.). Молибден обладает высокой пассивирующей способностью не только в окислительных средах, но также и в некоторых восстановительных. По сравнению с хромом и никелем его пассивирующая способность выше, поэтому стали типа 18-10, легированные молибденом, имеют значительно более лучшее сопротивление МКК.

Медь имеет высокий электродный потенциал и обладает довольно высокой коррозионной стойкостью в ряде кислых, нейтральных и щелочных сред. Восстановительные кислоты: серная, уксусная, лимонная и др. на медь и ее сплавы почти не действуют. В соляной кислоте коррозия меди протекает с большой скоростью. Медь сильно корродирует в растворе аммиака. В присутствии воздуха и при наличии окислителей коррозионная стойкость меди резко снижается. Присадка меди к нержавеющей и особенно хромоникелевым сталям с молибденом сильно повышает их коррозионную стойкость в серной кислоте средних концентраций.

Титан обладает высокой коррозионной стойкостью в средах, содержащих свободный хлор, хлористые соли. Титан следует применять в растворах хлоридов, морской воде и т. п., где у нержавеющей сталей наблюдается сильная точечная коррозия.

Присадка титана к хромоникелевым аустенитным сталям устраняет их восприимчивость к межкристаллитной коррозии, но несколько ухудшает их коррозионную стойкость в кипящей азотной кислоте и средах, содержащих ее. Титан при повышенном углероде (более 0,06 %) сообщает стали 12X18H9T способность к поражению коррозией ножевого типа, особенно, по месту сплавления основного металла с металлом шва из этой стали.

Ниобий имеет высокую коррозионную стойкость в растворах серной кислоты всех концентраций при комнатных температурах и при 94 °С в 20 %-ной серной кислоте. Присадка ниобия к хромоникелевым сталям устраняет их

восприимчивость к разрушению межкристаллитной коррозией. В большинстве сред добавка ниобия к сталям не оказывает влияния на их коррозионную стойкость.

Питтинговая (точечная) коррозия характеризуется образованием на поверхности металла отверстий или ямок. Как правило, репассивация в таких случаях не может быть достигнута, и таким образом образовавшиеся ямки могут инициировать рост трещин. Это основная причина того почему питтинговая коррозия часто проходит вместе с щелевой коррозией и коррозионным растрескиванием под напряжением. Питтинг может быть определен либо по плотности тока, либо по критической температуре питтингообразования.

Азот снижает пассивацию на диаграмме плотности тока. По данным [49] в аустенитных сталях наличие одного процента азота улучшает потенциал питтинговой коррозии на 600 mV (рис. 1.10 и рис. 1.11).

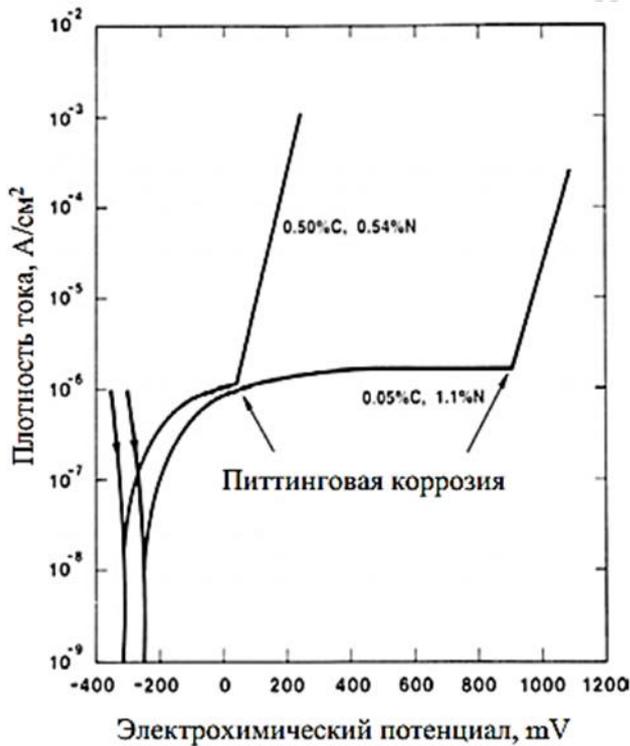


Рисунок 1.10 - Влияние на плотность тока содержания азота в отожженной на твердый раствор аустенитной стали при испытаниях в морской воде при комнатной температуре для сталей с одинаковым суммарным содержанием С и N и различным соотношением этих элементов [49]

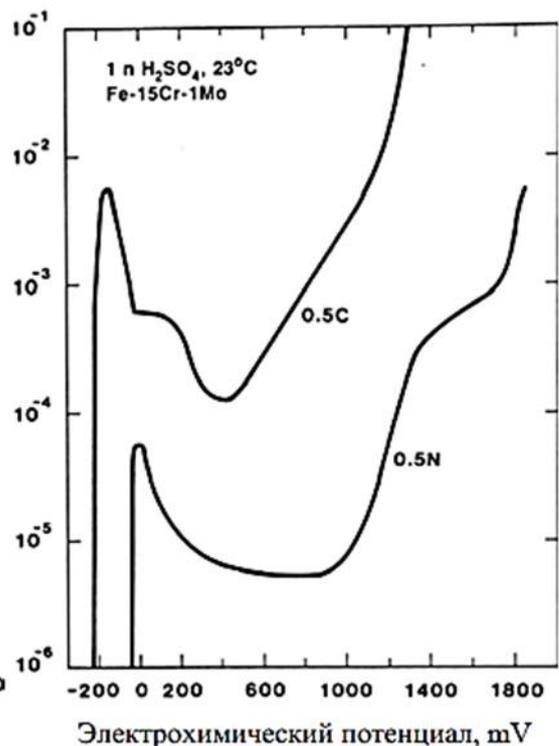


Рисунок 1.11 - Сравнительное влияние азота и углерода на склонность к электрохимической коррозии [49]

Питтинговая коррозия является известной проблемой для нержавеющей сталей. Она может проходить и с сенсбилизацией, т.е. любое местное истощение хромом может поддержать питтинговую коррозию. Таким образом, любая сегрегация хрома, вызванная сваркой, термической обработкой и т.д., может оказать влияние на стойкость к питтингообразованию.

Критическая температура питтингообразования определяет при какой температуре происходит образование ямок. Общий диапазон этой температуры для коррозионностойких сталей составляет, как правило, 10 - 100 °С и зависит от композиции химического состава стали. Авторы [49] сообщают, что критическая температура щелевой коррозии лежит на 20 °С ниже критической температуры питтингообразования (рис. 1.12) [50]. Общепринятый индекс питтингостойкости для коррозионностойких сталей с азотом - Pitting resistance equivalent + N (PREN) - определяется выражением (1.1):

$$\text{PREN} = \%Cr + 3,3 \cdot \%Mo + x \cdot \%N \quad (1.1)$$

где  $x = 13...30$

Автор [51] полагает, что  $x = 16$  используют для сталей с содержанием молибдена до 4,5 %, а  $x = 30$  для сталей с содержанием молибдена 4,5 - 7,0 %.

Однако важно отметить, что при исследовании высокомарганцевых систем, авторы работ [52-54] отмечают отрицательную роль марганца в сопротивлении питтингообразованию, в результате чего была предложена формула [55]:

$$\text{PREN} = \%Cr + 3,3 \cdot \%Mo + 16 \cdot \%N - 0,5 \cdot \%Mn \quad (1.2)$$

Авторы [50] предлагают свой вариант расчета критической температуры питтингообразования, вместо индекса PREN они предлагают величину MARC («Measure of Alloying for Resistance to Corrosion»), соответствующую (1.3):

$$\text{MARC} = \%Cr + 3,3\%Mo + 20\%N + 20\%C - 0,5\%Mn - 0,25 \%Ni \quad (1.3)$$

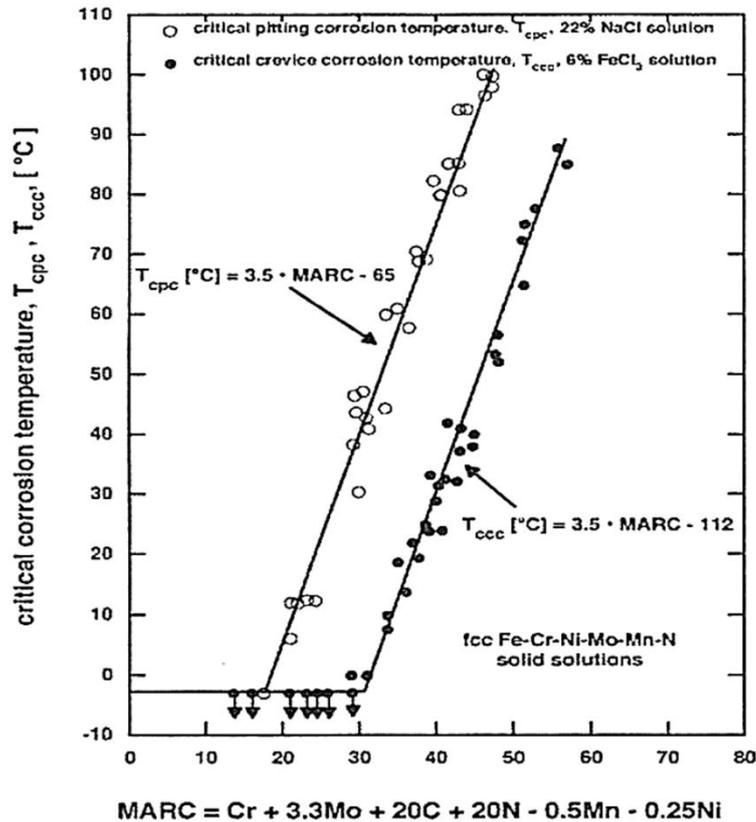


Рисунок 1.12 - Критическая температура питтинговой и щелевой коррозии коммерческих Fe-Cr-Ni-Mo-N сталей в зависимости от индекса MARC [50].

На рис. 1.12 представлены критические температуры питтингообразования некоторых сплавов. Авторы утверждают, что хром, молибден, углерод и азот (в твердом растворе) повышают коррозионную стойкость, в то время как Mn и Ni незначительно ее снижают.

Щелевая коррозия, в целом, следует тем же принципам (показано второй зависимостью на рис. 1.12), что и питтинговая, однако условия ее значительно жестче из-за геометрического воздействия (электролит концентрируется в щели).

Микролегирование редкоземельными элементами, например, иттрием, церием, лантаном уменьшает содержание примесей на границах зерен, позволяет получить достаточно мелкое зерно. Кроме того, иттрий обеспечивает устойчивость против питтинговой коррозии в средах, содержащих ионы хлора и повышение эрозионной стойкости и износостойкости в пароводяных средах. При этом сумма редкоземельных элементов, как правило, ограничивается следующим образом  $Y+Ce+La < 0,1$ , т.к. большое содержание их может повысить склонность стали к горячим трещинам.

### 1.3 ПРИМЕНЕНИЕ АЗОТА ДЛЯ ЛЕГИРОВАНИЯ СТАЛИ

Обширный интерес металлургов вызывает возможность легирования стали азотом. Азот привлекателен широкой распространенностью и легкостью получения [56]. Впервые азотсодержащая сталь была получена в 1912 г. американским инженером Эндрю в сконструированной им печи под высоким давлением газообразного азота, но основное развитие, как за рубежом, так и в России, исследования в области разработки азотсодержащих сталей различных классов получили в 30-х годах прошлого века, как сообщается в работах [57, 58]. В России инициатива применения азота в качестве легирующего элемента принадлежит русским ученым А.М. Самарину и М.Л. Королеву [59]. Немного позднее Просвириным В.И. с сотрудниками в ЦНИИТМАШ была проведена комплексная работа по исследованию воздействия азота на свойства хромосодержащих сталей [60].

В литературе нашли отражение многочисленные результаты исследований служебных и эксплуатационных свойств сталей, легированных азотом (работы Г. Штайна, О.А. Банных, В.Г. Гаврилюка, Ц. Рашева, Г. Бернса, Ю.Н. Гойхенберга, Л.Г. Коршунова, В.В. Сагарадзе, М.В. Костиной, В.М. Блинова и др.), теоретические исследования, связанные с взаимодействием азота с металлическими расплавами, методики и результаты экспериментов по определению растворимости азота в двойных, тройных расплавах железа (труды А.Я. Стомахина, В.А., Григоряна, Г. Сигворта, Г. Фейхтингера, Ю.М. Помарина).

В настоящее время перспективным направлением в разработке новых высокопрочных коррозионностойких сталей для нагруженных изделий химической промышленности является частичная или полная замена углерода азотом [61-65]. Введение азота в стали различных структурных классов позволяет эффективно воздействовать на их структуру и свойства.

На основании анализа многочисленных литературных данных [63-75], а также обобщающих работ [23, 76-79], выполненных сотрудниками НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» им. И.В. Горынина, ИМЕТ, им. А.А. Байкова

РАН, ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина и других организаций проведена оценка роли азота, как легирующего элемента, в процессах структурообразования и формирования физико-механических свойств хромоникелевых сталей.

Отметим следующее, что азот, как легирующий элемент:

1. образует твердый раствор внедрения в аустените и мартенсите (феррите);
2. является аустенитостабилизирующим, т.е. увеличивает количество аустенита (его устойчивость) по отношению к мартенситному превращению при охлаждении и пластической деформации;
3. повышает температуру начала образования  $\delta$ -феррита при нагревах под закалку или горячую пластическую деформацию;
4. изменяет предельную растворимость других легирующих элементов в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -твердых растворах и влияет на распределение хрома, никеля и других легирующих элементов между аустенитом и ферритом;
5. провоцируемый азотом ближний атомный порядок в твердых растворах на основе железа является причиной их повышенной термодинамической стабильности, которая в итоге способствует высокой устойчивости к выделениям избыточных фаз, т.е. повышенной коррозионной стойкости;
6. снижает энергию дефектов упаковки и, в связи с этим, увеличивает деформационную способность аустенита;
7. имеет при температурах выше  $\sim 400^\circ\text{C}$  коэффициент диффузии меньший, чем у углерода;
8. проявляет тенденцию к упорядочению за счёт увеличения концентрации свободных электронов, тогда как углерод инициирует локализацию электронов в узлах кристаллической решетки, т.е. кластерообразование в  $\gamma$ - и  $\alpha$ -железе;
9. энергия взаимодействия азота с дислокациями выше, чем углерода;
10. распределен равномерно в кристаллической решетке железа, что способствует равномерному распределению хрома, в связи с наличием сильных межатомных связей между хромом и азотом (рис. 1.13).



По содержанию азота промышленные аустенитные нержавеющие стали можно разделить на следующие три основные группы:

- «Безазотистые» стали: 08X18H10 (AISI 304), 03X18H11 (AISI 304L), 12X18H10T (AISI 321), 03X17H14M3 (AISI 316L);
- Азотистые стали: 03X17AH9 (ЭК177), 07X21Г7АН5 (ЭП222), 10X14АГ15 (ДИ13), 12X17Г9АН4 (AISI 202), 03X17H9AM3 (AISI 316LN);
- Высокоазотистые стали: например, 12X18АГ19, 04X20H6Г11М2АФБ

(В скобках указаны известные краткие обозначения или зарубежные аналоги).

Анализ химического состава и механических свойств (см. табл. 1.1) приведенного выше перечня типовых марок аустенитных сталей показывает, что базовый костяк составляют, разработанные еще в Советском Союзе «безазотистые» аустенитные стали, с уровнем механических свойств удовлетворяющим требованиям того времени и серийно выпускающимся промышленностью. Для особоответственных высоконагруженных изделий, например, бандажных колец турбогенераторных установок или, например, в арктическом судостроении нашли применение высокоазотистые стали.

Промежуточное положение занимают азотистые стали. Однако освоенные промышленностью азотистые аустенитные стали либо оказываются высоколегированными, в том числе с высоким содержанием марганца, который является весьма токсичным металлом с высокой упругостью пара, либо не позволяют получить оптимальный комплекс механических и служебных свойств.

В связи с этим постепенно возрастает потребность в отечественных материалах, обладающих сочетанием высоких механических свойств и служебных характеристик - коррозионной стойкости, хладостойкости, способности длительное время сопротивляться статическим, динамическим и циклическим нагрузкам.

Таблица 1.1 - Химический состав и механические свойства серийных нержавеющих сталей аустенитного класса

Марка стали	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	Cu	N	Механические свойства <sup>1)</sup>				
										$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %	КСУ, Дж/см <sup>2</sup>
08X18H10 (AISI 304)	н.б. 0,08	н.б. 0,80	н.б. 2,00	17,0- 19,0	9,0- 11,0	-	н.б. 0,50	н.б. 0,30	-	510	205	43	55	-
03X18H11 (AISI 304L)	н.б. 0,03	н.б. 0,80	0,70- 2,00	17,0- 19,0	10,5- 12,5	-	-	-	-	490	196	40	60	-
12X18H10T (AISI 321)	н.б. 0,12	н.б. 0,80	н.б. 2,00	17,0- 19,0	9,0- 11,0	-	5·C- 0,8	н.б. 0,30	-	530	235	38	55	-
03X17H14M3 (AISI 316L)	н.б. 0,03	н.б. 0,40	1,00- 2,00	16,8- 18,3	13,5- 15,0	2,2- 2,8	-	-	-	530	196	40	65	-
03X17AH9 (ЭК177)	н.б. 0,03	н.б. 0,60	1,00- 2,00	16,5- 17,5	8,5- 9,0	-	-	-	0,06- 0,20	690	365	40	50	127
07X21Г7АН5 (ЭП222)	н.б. 0,07	н.б. 0,70	6,0- 7,5	19,5- 21,0	5,0- 6,0	-	-	-	0,15- 0,25	740	370	45	-	-
10X14АГ15 (ДИ13)	н.б. 0,10	н.б. 0,80	14,5- 16,5	13,0- 15,0	н.б. 0,60	-	н.б. 0,20	н.б. 0,30	0,15- 0,25	690	345	40	-	-
12X17Г9АН4 (ЭИ878) (AISI 202)	н.б. 0,12	н.б. 0,80	8,0- 10,5	16,0- 18,0	3,5- 4,5	-	-	-	0,15- 0,25	720	370	55	-	-
03X17H9AM3 (AISI 316LN)	н.б. 0,02	н.б. 0,60	1,00- 2,00	16,5- 17,5	8,5- 9,0	2,7- 3,5	-	-	0,08- 0,20	670	330	40	-	-
12X18АГ19	0,044- 0,080	0,35- 0,58	18,8- 21,8	17,8- 19,3	-	-	-	-	0,54- 0,59	1000	960	20	35	200
04X20H6Г11M2АФБ	н.б. 0,04	0,10- 0,60	5,00- 12,0	19,0- 21,0	4,5- 9,0	0,5- 1,5	V 0,10- 0,55	Nb 0,03- 0,30	0,40- 0,70	1030	880	28	62	130

Примечания: 1. Ориентировочный уровень механических свойств;

2. Знак «-» означает отсутствие данных, а сокращение «н.б.» следует читать как «не более»

В настоящее время задача повышения служебных свойств коррозионностойких сталей решается несколькими основными способами:

1. применением существующих, но усовершенствованных методов производства (выплавки, переплава или деформации) стали;
2. снижением содержания углерода при одновременном снижении или полном устранении применения стабилизирующих добавок;
3. повышением уровня механических свойств, которое достигается совершенствованием химического состава стали - изменением легирования;
4. применением специальных методов упрочнения - например, высокотемпературной термомеханической обработки.

Важное значение в решении проблемы повышения коррозионной стойкости стали имеет тенденция к снижению концентрации углерода и отказа от применения стабилизирующих добавок, в частности, титана. Однако снижение содержания углерода в сталях аустенитного класса приводит к значительному снижению уровня их прочностных свойств. В связи с этим представляется целесообразным легировать подобные стали либо одним азотом, либо азотом в сочетании с такими нитридообразующими элементами как: ванадий, ниобий, молибден или их комбинации. Теоретически легирование азотом может приводить к повышению прочности у всех типов аустенитных коррозионностойких сталей. Практически, более эффективно (без применения специального оборудования) им легируются только малоуглеродистые композиции.

Следует отметить, что, несмотря на большой объем экспериментальных данных, множество отдельных аспектов влияния азота на свойства стали требуют дополнительного анализа и уточнения - кристаллизация, склонность к ликвациям, процессы рекристаллизации при термомеханической и термической обработке, технологичность, особенности свариваемости, изменение структуры стали при внешних воздействиях и другие. Также большой интерес представляет изучение влияния добавок бора и редкоземельных элементов на специальные и служебные свойства сталей аустенитного класса, легированных азотом.

## 1.4 РАСТВОРИМОСТЬ АЗОТА В СПЛАВАХ НА ЖЕЛЕЗНОЙ ОСНОВЕ

В литературе существует большое количество результатов теоретических и экспериментальных исследований по растворимости азота в чистом железе и сталях различных систем легирования [63, 81-92], в которых использованы разные подходы и коэффициенты, определяющие степень влияния легирующих элементов, температуры и давления на растворимость азота.

Достаточно простым и точным способом является использование параметров взаимодействия для расчета растворимости азота в железе (и сплавах на его основе) при 1600 °С и может быть продемонстрировано следующим образом. Реакция растворения азота в жидком железе описывается уравнением (1.4)



Значение стандартной свободной энергии Гиббса для реакции (1.4) составляет 48400 Дж при 1600 °С [93], в тоже время константа растворимости  $K$  рассчитывается по следующему выражению (1.5)

$$Lg K = - \frac{188}{T} - 1,25 = - 1,35, \quad (1.5)$$

$$\text{где } K = \frac{a_N}{\sqrt{P_{N_2}}} = \frac{[\%N] \cdot f_N}{\sqrt{P_{N_2}}} = 0,045;$$

$a_N$  - активность азота,  $P_{N_2}$  - парциальное давление азота,

$[\%N]$  - концентрация азота в железе;  $f_N$  - коэффициент активности азота

Так как для разбавленного раствора  $a_N = [\%N]$ , а  $f_N = 1$ , то растворимость азота в жидком железе при парциальном давлении азота в одну атмосферу будет составлять  $\sim 0,045$  %, иными словами в виде выражения (1.6)

$$[\%N] \cong 0,045 \cdot \sqrt{P_{N_2}} \quad (1.6)$$

Таким образом растворимость азота в железе пропорциональна квадратному корню парциального давления азота над расплавом. Уравнение (1.6) известно как закон Сивертса и является следствием закона Генри.

Экспериментальные измерения растворимости азота при различном давлении подтверждают ( $K = 0,043$ ) показанный выше закон [94].

Анализ влияния азота в стали произвольного состава оценивается путем применения параметров взаимодействия: первого ( $e_N^{X_i}$ ) и второго ( $r_N^{X_i}$ ) порядков, показывающих влияние легирующих элементов на коэффициент активности азота (1.7)

$$\lg f_N^{X_i} = \sum[(e_N^{X_i} \cdot X_i) + (r_N^{X_i} \cdot X_i^2)] \quad (1.7)$$

где  $f_N$  - коэффициент активности азота,

$X_i$  - концентрация  $i$ -го легирующего элемента

Современные представления о параметрах взаимодействия и влияния легирующих элементов на растворимость азота в стали приведены в табл. 1.2 [95].

Таблица 1.2 - Параметры взаимодействия первого ( $e_N^{X_i}$ ) и второго ( $r_N^{X_i}$ ) порядков

Легирующий элемент ( $X_i$ )	$e_N^{X_i} = \frac{A}{T} + B$		$r_N^{X_i} = \frac{C}{T} + D$		$e_{N, 1873}^{X_i}$	$r_{N, 1873}^{X_i}$
	A	B	C	D		
Ti	30891	-16,9	-57137	30,7	-0,391	0,166
V	-303,9	0,058	4,64	-0,0013	-0,100	0,0012
Nb	-284,9	0,073	31,3	-0,014	-0,079	0,00245
S	9392	-5,08	-8386	4,53	-0,066	0,0521
Al	-293,6	0,093	50,9	-0,022	-0,063	0,0051
Cr	-230,8	0,076	2,9	-0,001	-0,048	0,00032
Ta	-243,3	0,091	18,3	-0,009	-0,038	0,00064
Mn	72,9	-0,065	-10,8	0,006	-0,026	0,00029
W	-116,3	0,053	11,3	-0,005	-0,009	0,0005
Mo	31,3	-0,024	-2,1	0,001	-0,0071	-0,00018

Продолжение таблицы 1.2

Cu	-	-	-	-	0,006	-
Co	-	-	-	-	0,010	-
Ni	54,8	-0,019	-0,9	0,00045	0,010	-0,00001
P	3,13	0,030	10,8	-0,00205	0,031	0,0037
Si	145,6	-0,035	-37,5	0,021	0,043	0,00063
B	731,7	-0,292	68,2	-0,036	0,099	0,0009
C	216,1	-0,018	37,0	-0,012	0,097	0,0077
N	-	-	-	-	0,130	-

Последний в табл. 1.2 параметр взаимодействия атомов азота между собой  $e_{N,1873}^N$  учитывает, что при увеличении концентрации азота в расплаве он перестает быть идеальным [81], т.е. закон Сивертса, описанный выше, начинает давать ошибку, т.к. при увеличении количества атомов азота, концентрирующихся вокруг атома хрома, они начинают взаимодействовать (конкурировать) друг с другом.

Альтернативой указанному выше расчёту закону Сивертса о растворимости азота в стали является обобщенное уравнение (1.8), предложенное в работе [81]:

$$\begin{aligned} \lg f_N^{X_i} = & -\frac{560}{T} - 1,06 - \left(\frac{2600}{T} - 0,39\right) \cdot \{-0,048 \cdot (Cr + 0,5 \cdot Mn - 2,45 \cdot C - \\ & - 0,9 \cdot Si - 0,23 \cdot Ni + 0,27 \cdot Mo + 2,04 \cdot V - 0,12 \cdot Cu - 0,15 \cdot S - P) + 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot \\ & \cdot (Cr + 0,5 \cdot Mn - 2,45 \cdot C - 0,9 \cdot Si - 0,23 \cdot Ni + 0,27 \cdot Mo + 2,04 \cdot V - 0,12 \cdot Cu - \\ & - 0,15 \cdot S - P) + 0,13 \cdot N\} + \left(\frac{700}{T} - 0,37\right) + 0,5 \cdot \lg(P_{N_2}) \end{aligned} \quad (1.8)$$

Следует отметить, что при расчете критической концентрации азота необходимо учитывать, что его растворимость в жидком металле,  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазах существенно отличается, поэтому при затвердевании расплава возможно выделение азота в газовую фазу - образование пузырей и пористости в слитке, а также выделение карбонитридов и нитридов [71, 87]. Причем, чем выше температура их выделения и чем больше их количество, тем они крупнее и менее растворимы при последующих нагревах. Наличие этих выделений может отрицательно сказаться на пластичности и вязкости стали, а их вклад в упрочнение

невелик. Также на растворимость азота при кристаллизации влияют: концентрации легирующих элементов, механизм и условия самой кристаллизации - скорость, температура и давление [87-90].

Следовательно, для повышения растворимости азота и получения различных служебных свойств металла в азотистые стали предпочтительно вводить такие элементы как хром, марганец, никель (несмотря на его отрицательное влияние на растворимость азота - для получения стабильной аустенитной структуры), молибден, ванадий, ниобий и другие. Однако зачастую, из-за неоднозначного действия некоторых элементов в разных системах легирования, трудно установить оптимальное количество и точный характер влияния какого-либо элемента на физико-механические, эксплуатационные и служебные свойства стали.

Технология выплавки азотсодержащих сталей сложнее, чем выплавка углеродистых сталей. Существующие методы введения азота в сталь, которые нашли применение в промышленных условиях, можно разделить на две следующие группы:

1. Насыщение азотом расплавов:

- плавка при атмосферном давлении азота над расплавом (то есть на воздухе) с использованием в качестве шихтовых материалов азотированных ферросплавов;
- плавка при повышенном давлении над расплавом для получения сверхравновесных концентраций азота (для Fe-Cr-Ni - свыше 0,3 мас. %, для Fe-Cr-Ni-Mn - свыше 0,5 мас. % и для Fe-Cr-Mn - свыше 0,7 мас. %).

2. Твердофазное насыщение азотом:

- объемное или поверхностное азотирование компактного материала или порошков в атмосфере азотсодержащих газов;
- горячее прессование под давлением азота порошков элементов, входящих в состав сплава, или просто порошка сплава заданного состава;
- азотирование поверхностного слоя (частный случай насыщения азотом, как правило, преследует цель упрочнения поверхностного слоя стали).

Наиболее распространены методы первой группы [47, 96]. При производстве сталей с равновесным содержанием азота для его введения в расплав используют либо азотированную лигатуру, либо проводят непосредственное вдувание в расплав газообразного азота [81, 97]. Использование газообразного азота является менее затратным и стало возможным после внедрения в производство на отечественных металлургических предприятиях внепечных способов обработки металла: агрегатов аргонно-кислородного рафинирования (AOD), вакуум-кислородного рафинирования (VOD), агрегатов ковш-печь, и поэтому значительных препятствий для широкого производства азотсодержащих сталей этим методом не существует [98-102].

Значительные результаты были получены отечественными учеными при разработке высокоазотистых аустенитных сталей с высоким сопротивлением коррозионному растрескиванию под напряжением и методов их комбинированного упрочнения для изготовления бандажных колец турбогенераторных установок [103]. В работах [104-114] широко исследованы различные аспекты влияния азота на коррозионное растрескивание под напряжением, а также описаны технологии производства бандажных колец на базе Fe-Cr-Mn системы легирования. Кроме того, в работах [115-119], установлено, что высокоазотистые Fe-Cr-Mn аустенитные стали обладают высокой износостойкостью и имеют низкий коэффициент трения. На основе проведенных исследований предложен ряд оптимальных составов нержавеющей сталей с высоким комплексом механических и эксплуатационных свойств.

Однако важно отметить, что несмотря на то, что в системе легирования Fe-Cr-Mn можно получить максимальную растворимость азота в условиях открытой выплавки, из-за высокой токсичности марганца (марганец относится ко 2-му классу опасности по ГОСТ 12.1.005-76) и взрывоопасности дисперсной марганецсодержащей пыли, необходимо обеспечить печное оборудование сложными системами пылеулавливания и очистки воздуха. Кроме того, множество дополнительных требований к обеспечению безопасности труда персонала металлургических комбинатов было установлено документом № 5806-91

от 31 июня 1991 г. «Санитарные правила для производств свинецсодержащих, селенсодержащих и марганецсодержащих сталей», утвержденных заместителем главного государственного врача СССР А.М. Скляровым. Вследствие этого большое количество отечественных металлургических заводов отказывались от производства высокомарганцовистых сталей. Это обстоятельство является дополнительной предпосылкой к дальнейшим исследованиям аустенитных сталей Fe-Cr-Ni системы легирования.

Для получения сталей со сверхравновесным содержанием азота применяют плазменно-дуговой переплав под давлением (ПДПД), электрошлаковый переплав под давлением (ЭШПД) или плавку под давлением в индукционной печи.

Необходимо отметить, что производство высокоазотистых сталей требует использования специального оборудования [47, 120-122], за счет чего увеличивается их себестоимость.

При выплавке азотсодержащих сталей одной из важных задач является обеспечение заданного узкого интервала массовой доли азота при определенном уровне легирования стали. Поэтому при разработке химического состава стали и технологии ее производства необходимо учитывать данные по растворимости азота в определенной системе легирования, скорости растворения и условиям взаимодействия азота с другими компонентами расплава. В зависимости от содержания основных легирующих элементов, важной задачей является определение максимально возможного уровня растворимости азота в жидком металле, а также создание условий для его введения в жидкий металл и сохранения азота в твердом растворе без его выделения в виде газовой фазы. Основными термодинамическими факторами, влияющими на растворимость азота в стали, кроме ее химического состава, являются парциальное давление азота над расплавом и температура, при которой протекает процесс. Поэтому существенную роль на растворимость азота в металле заданного состава играют температура протекания процесса легирования и разливки металла.

## 1.5 МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗОТИСТЫХ СТАЛЕЙ

В работе Науменко В.В., Шлямнева А.П. и их коллег [98] приводятся обобщенные сведения зависимости механических свойств от содержания азота в аустенитных сталях различных систем легирования (рис. 1.14).

Из приведенных данных видно, что упрочнение исследованных сталей носит линейный характер и пропорционально содержанию азота, растворенного в стали. В зависимости от содержания азота в аустенитных сталях различных систем легирования (Fe - Cr - N; Fe - Cr - Ni - N; Fe - Cr - Ni - Mn - N; Fe - Cr - Mn - N, Fe - Cr - Ni - N - Si; Fe - Cr - Mo - N; Fe - Cr - Ni - Mo - N) предел прочности увеличивается от 500-700 до 950-1200 Н/мм<sup>2</sup>, а предел текучести от 190-300 до 600-800 Н/мм<sup>2</sup>. Зависимость относительного удлинения  $\delta$  и относительного сужения  $\psi$  носит нелинейный характер и, с увеличением содержания азота до 0,45%, во всех исследованных сталях различных систем легирования эти характеристики практически не изменяются или уменьшаются очень незначительно. При содержании азота более 0,45% происходит существенное снижение пластических свойств. Также для аустенитных нержавеющей сталей в работе [123] получена хорошая корреляция между составом, параметрами структуры и значениями их пределов прочности и текучести. Для предсказания прочностных свойств, выраженных в Н/мм<sup>2</sup> (МПа), выведены [23] следующие уравнения (1.9) и (1.10):

$$\begin{aligned} \sigma_B = & 15,4 \cdot (29 + 35 \cdot [\%C] + 55 \cdot [\%N] + 2,4 \cdot [\%Si] + \\ & 0,11 \cdot [\%Ni] + 1,2 \cdot [\%Mo] + 5,0 \cdot [\%Nb] + 3,0 \cdot [\%Ti] + \\ & 1,2 \cdot [\%Al] + 0,14[\delta\Phi] + 0,82 \cdot t^{-1/2} \end{aligned} \quad (1.9)$$

$$\begin{aligned} \sigma_T = & 15,4 \cdot (4,4 + 23 \cdot [\%C] + 32 \cdot [\%N] + 1,3 \cdot [\%Si] + \\ & 0,29 \cdot [\%W] + 0,94 \cdot [\%Mo] + 1,2 \cdot [\%V] + 1,7 \cdot [\%Ti] + \\ & 0,82 \cdot [\%Al] + 0,16[\delta\Phi] + 0,46 \cdot d^{-1/2} \end{aligned} \quad (1.10)$$

где  $t$  - толщина двойниковой прослойки, мм;

$\delta\Phi$  - концентрация  $\delta$ -феррита, %;

$d$  - размер зерна, мм.

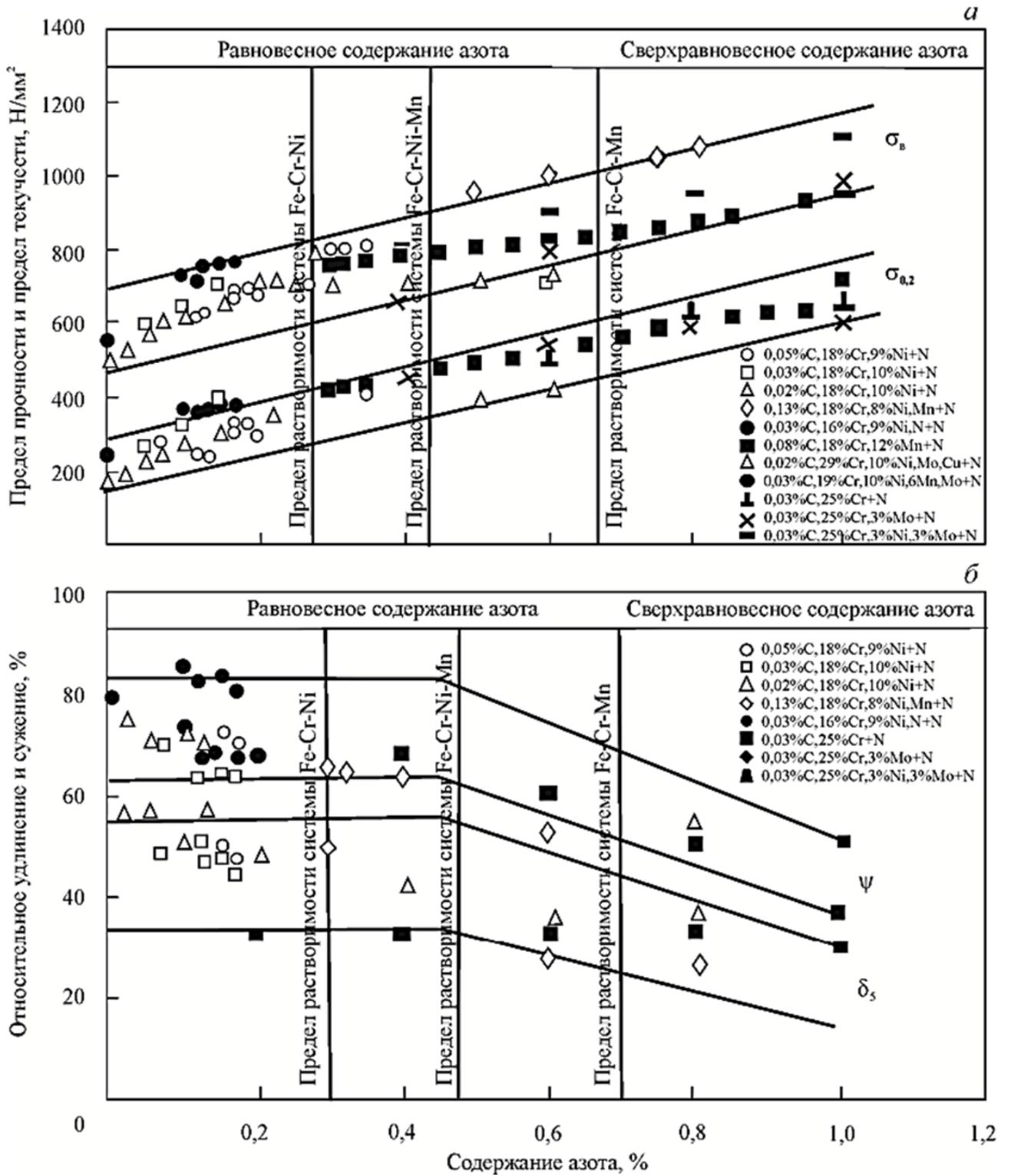


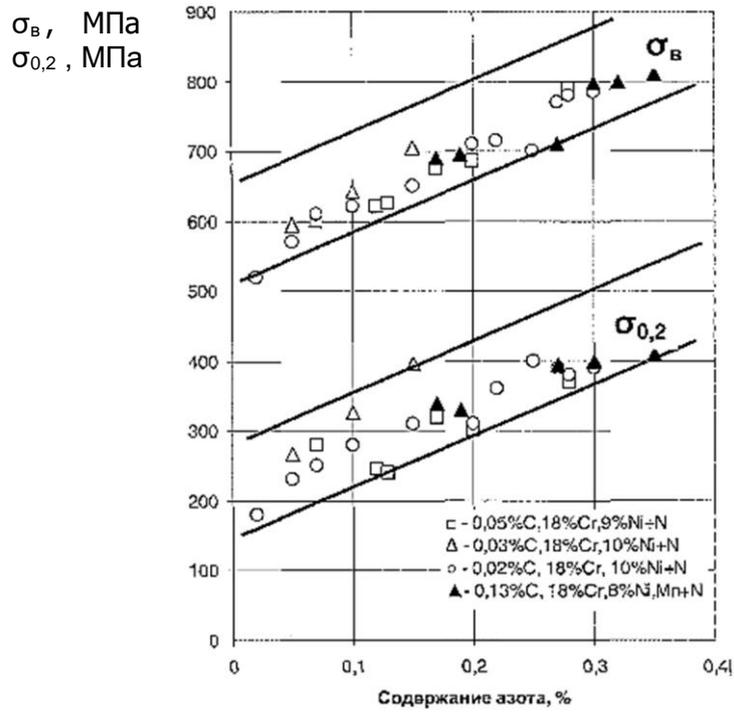
Рисунок 1.14 - Зависимость предела прочности и предела текучести (а) и относительного удлинения и относительного сужения (б) от содержания азота в аустенитных нержавеющих сталях различных систем легирования [98]

Влияние азота, растворенного в твердом растворе, на механические свойства ряда хромоникелевых и хромоникельмарганцевых нержавеющей сталей также показано на рис. 1.15 [124-126], из которого следует, что упрочнение пропорционально содержанию азота, растворенного в стали. Авторы [127] утверждают, что  $\sigma_B$  и  $\sigma_T$  растут линейно с увеличением азота в стали. В сталях 02X18H10, 02X18H12M3, содержащих 0,15-0,28% азота, при увеличении содержания азота на 0,01% предел текучести повышается на 4-5 МПа [128].

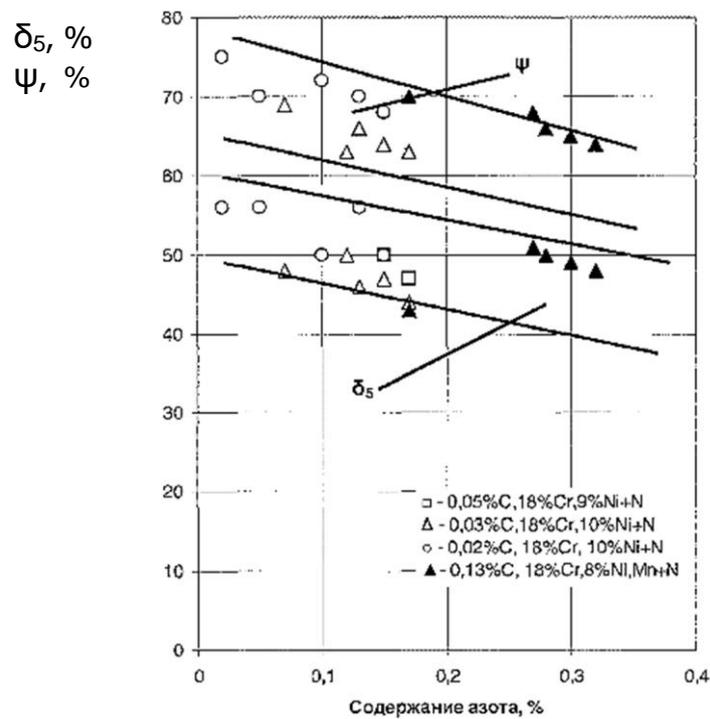
При легировании стали 04X18H10 азотом в количестве 0,06-0,25% [129]  $\sigma_B$  меняется от 593 до 676 МПа, а  $\sigma_T$  от 300 до 350 МПа. При легировании стали азотом в количестве, превышающем предел его растворимости, наблюдается еще более резкое повышение прочностных характеристик. Так при легировании железо-хром-марганцевых сталей азотом  $\sigma_B$  повысился от 800 МПа (0,05% азота) до 930 МПа (0,6% азота),  $\sigma_T$  соответственно от 330 до 500 МПа. При этом, согласно данным [124] относительное сужение и удлинение несколько понижаются (рис. 1.15) с повышением концентрации азота, что несколько расходится с данными [98].

Указанное выше значительное упрочнение стали, вызванное атомами азота, состоит из нескольких механизмов упрочнения, например, твердорастворного или зернограницного (а также деформационного, в случае теплой или холодной пластической деформации).

Как описано в работе [77], твердорастворное упрочнение связано с искажениями кристаллической решетки. При взаимодействии атомов замещения или внедрения с атомами основного металла может образоваться определенный порядок в расположении атомов (ближний или дальний), и кристаллическая решетка основного металла искажается вследствие различного размера атомов, образующих твердый раствор. В процессе пластической деформации дислокации при своем движении разрушают ближний порядок в сплаве и преодолевают искажения кристаллической решетки. Это повышает работу сопротивления деформированию. Соответственно возникает вклад в сопротивление



а)



б)

Рисунок 1.15 - Влияние азота на (а) прочностные и (б) пластические свойства малоуглеродистых аустенитных Cr-Ni, Cr-Ni-Mo и Cr-Ni-Mn-Mo сталей типа 18-10, 18-14-3, 20-12-10-3 [124]

деформированию, обусловленный наличием ближнего порядка, и вклад, обусловленный эффектом из-за искажения кристаллической решетки [130]. На рис. 1.16 приведены экспериментальные данные по влиянию твердорастворной компоненты в упрочнение, полученные учеными из Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАН Украины на примере стали X18Г18, дополнительно легированной азотом [131].

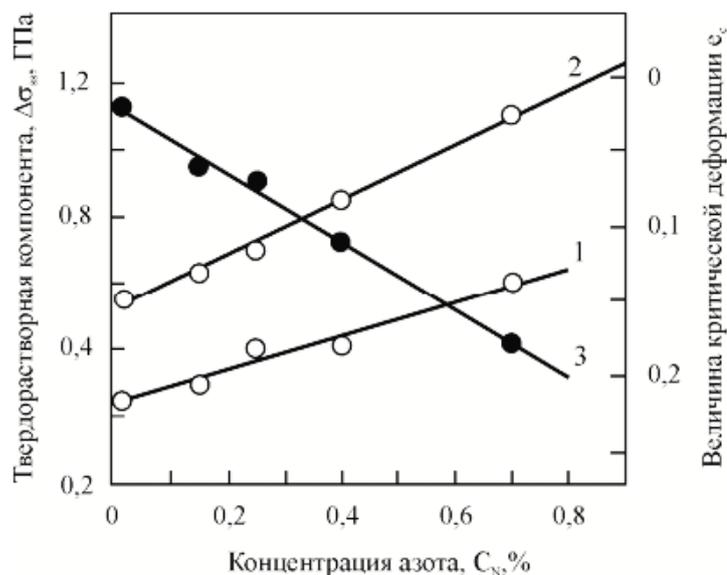


Рисунок 1.16 - Влияние концентрации азота  $C_N$  на твердорастворную компоненту  $\Delta\sigma_{ss}$  предела текучести  $\sigma_{0,2}$  (1), предела прочности  $\sigma_b$  (2) и величину критической деформации  $\epsilon_c$  (3) стали X18Г18 [131]

Как видно из рис. 1.15 вклад твердорастворной компоненты  $\Delta\sigma_{ss}$  в упрочнение связан с концентрацией азота. Зависимость  $\Delta\sigma_{ss} - C_N$  в интервале концентрации азота от 0,0 до 0,8 мас. % можно аппроксимировать следующим линейным соотношением (1.11):

$$\Delta\sigma_{ss} = \sigma_0 + K_\sigma \cdot C_N \quad (1.11)$$

где  $\sigma_0$  - прочность стали без азота, МПа;

$K_\sigma$  - концентрационный коэффициент прочности;

$C_N$  - концентрация азота (мас. %).

Значительный вклад твердорастворного упрочнения азотсодержащих сталей может быть связан с особенностями движения расщепленной дислокации (двойникующая дислокация Шокли  $a/6 [211]$ ), которая перемещает атомы внедрения из октаэдрических междуузлий в тетраэдрические (рис. 1.17) [77].

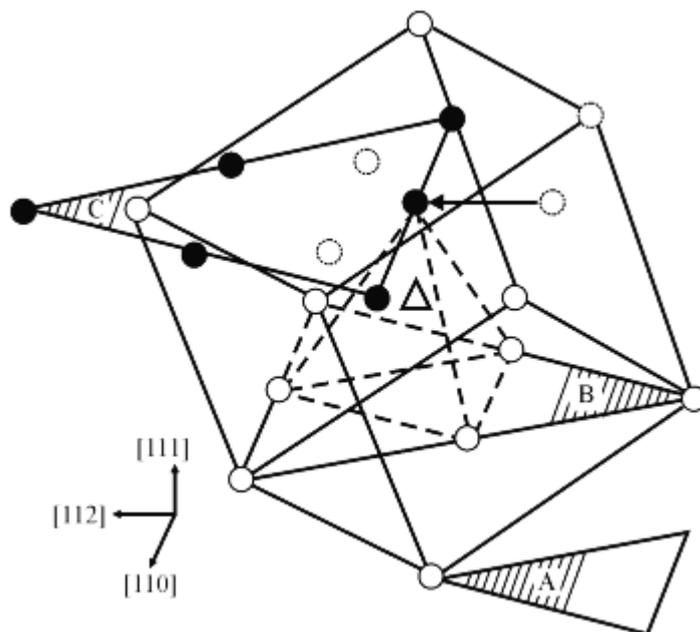


Рисунок 1.17- Перемещение атома азота из октаэдрического междуузлия в тетраэдрическое [131]

Радиус тетраэдрической поры в аустените примерно в 2 раза меньше радиуса октаэдрической, поэтому атомы азота, попадая в тетраэдрическое междуузлие, создают большие упругие искажения кристаллической решетки, которые могут преодолеваются силовым образом или с помощью термических флуктуаций [131].

Еще одним направлением повышения прочности является создание в кристаллической решетке стали особых структурных несовершенств, способствующих развитию эффекта упрочнения. Такие структурные несовершенства могут быть получены в результате пластической деформации, при которой происходит увеличение плотности дислокации и точечных дефектов, стимулирование образования дисперсионных частиц избыточных фаз, служащих препятствием для движения дислокаций, а также формирование ячеистой дислокационной субструктуры внутри зерен и др.

Обобщение работ [132-136], проведенное в работе [77], свидетельствует о том, что в аустенитных структурах низкая энергия дефектов упаковки (ЭДУ) препятствует поперечному скольжению и переползанию дислокаций. В связи с этим образуются плоские скопления дислокаций, что приводит к высоким скоростям упрочнения. Взаимодействие дислокаций с выделениями избыточных фаз или атомов растворенного вещества приводит к закреплению дислокаций, препятствующему их дальнейшему движению. Этот эффект также дает заметный вклад в упрочнение [137, 138].

Пластическая деформация в аустенитных сталях приводит к образованию дефектов упаковки и деформационных двойников, обусловленному низкими значениями ЭДУ, которые обеспечивают дополнительное к дислокационному субструктурное упрочнение, вызванное тормозящими эффектами на двойниковых границах [139]. Двойниковые границы также играют важную роль в зернограничном упрочнении. Большеугловые и специальные границы зерен непроницаемы для дислокаций, что затрудняет передачу сдвига из зерна в зерно. Поэтому уменьшение размера зерна приводит к росту прочностных характеристик. Зависимость предела текучести  $\sigma_{0,2}$  от размера зерна  $d$  обычно описывается формулой Холла - Петча (1.12):

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + K \cdot d^{-\frac{1}{2}} \quad (1.12)$$

где  $\sigma_0$  - напряжение трения, которое необходимо для скольжения дислокаций;

$K$  - коэффициент Холла-Петча.

Важная особенность зернограничного упрочнения заключается в том, что измельчение зерна, наряду с повышением прочности, увеличивает вязкость и снижает порог хладноломкости, в то время как все прочие механизмы упрочнения снижают вязкость. Такой эффект обусловлен тем, что границы зерен тормозят развитие трещин. При переходе из одного зерна к другому трещина изменяет свое направление [132, 140]. Вклад азота в зернограничное упрочнение оценен в работах [130, 131, 137]. Установлено, что величина коэффициента зернограничного упрочнения  $K$  с увеличением концентрации азота  $C_N$  возрастает в аустенитных сталях. Однако вклад азота в зернограничное упрочнение обычно меньше, чем вклад от твердорастворного упрочнения.

Для получения аустенитных сталей, удовлетворяющих современным требованиям по немагнитности, свариваемости, вязкости и коррозионно-механической прочности, а также обладающих высокими эксплуатационными свойствами, наиболее перспективными способами повышения прочности является применение различных комбинированных механизмов упрочнения: деформационного и дисперсионного (за счёт образования дисперсных выделений упрочняющих фаз в матрице основного металла при распаде пересыщенного твердого раствора); деформационного и зернограничного [141]. Однако в зависимости от требуемого комплекса свойств, предъявляемых к разрабатываемой стали, необходимо учитывать и отрицательный вклад того или иного механизма упрочнения в формирующиеся физико-механические свойства.

Например, высокие значения прочности немагнитных сталей аустенитного класса обеспечиваются термомодеформационным воздействием и при определенном легировании с созданием эффекта дисперсионного твердения. При упрочнении наклепом далеко не всегда сохраняется немагнитность стали, так как возникающий при наклепе мартенсит деформации является магнитной фазой.

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

Проведенный литературный анализ показал, что вопрос о влиянии малых количеств кремния (в большинстве нержавеющей стали аустенитного класса содержание кремния нормируется по верхнему пределу до 0,8-1,0 мас. %) на коррозионную стойкость аустенитной стали остается дискуссионным. Согласно литературным данным, легирование кремнием до 3,0-3,5 мас. % позволяет значительно повысить коррозионную стойкость к межкристаллитной коррозии. Однако, по всей видимости, улучшить коррозионную стойкость стали можно также путем уменьшения концентрации кремния. Одна из задач настоящей работы, заключалась в исследовании влияния концентрации кремния в пределах до одного процента на технологическую пластичность, механические свойства и коррозионную стойкость нержавеющей стали аустенитного класса.

Наряду с вышеизложенной задачей, остается актуальной задачей разработка и внедрение в производство новых азотсодержащих нержавеющей стали, обладающих более высоким комплексом технологических и эксплуатационных свойств. В связи с этим, в настоящей работе также были проведены эксперименты по изучению влияния азота на технологическую пластичность, механические свойства и коррозионную стойкость Cr-Ni стали аустенитного класса.

Важно отметить, что большая часть экспериментов проводилась в лабораторных условиях, поэтому при подготовке к проведению настоящего исследования было решено дополнительно изучить влияние микролегирующих элементов, таких как бор и редкоземельные металлы, на свойства стали, т.к. присадки этих элементов часто проводят для улучшения технологических и служебных свойств сталей и сплавов при выплавке металла в промышленных условиях. Полученные данные позволят сэкономить время в случае промышленного освоения предлагаемых сталей, а также выявить характер влияния (положительный или отрицательный) микролегирующих элементов на служебные свойства исследуемых сталей.

## **ГЛАВА 2. МЕТОДОЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

### **2.1 МАТЕРИАЛ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Материалом для проведения исследований являлись хромоникелевые коррозионностойкие стали аустенитного класса с переменным содержанием кремния, а также дополнительно легированные марганцем, азотом, бором или редкоземельными металлами. Химический состав исследуемых сталей приведен в разделе 3.

Выплавку, деформацию и исследование опытных сталей проводили в лабораторных условиях. Слитки были получены в открытой индукционной печи емкостью 40 кг. Использовали чистые шихтовые материалы: электротехническую сталь 10864, хром металлический марки Х99, никель катодный марки Н1у, марганец металлический марки Мн95, ферросилиций ФС75, азотированный феррохром ФХН600А, ферробор марки ФБ20, ферроцерий (в виде мишметалла) и иттрий металлический.

Технология выплавки включала расплавление шихтовых материалов (железо, хром, никель), присадку марганца и ферросилиция с последующей присадкой, при необходимости, азотированного феррохрома и микролегирующих элементов. Разливку проводили в изложницы, с последующим охлаждением на спокойном воздухе. Деформацию слитков проводили методом свободнойковки и прокатки до заготовок требуемого сечения по режимам, использующихся для деформации нержавеющей аустенитных марок стали с охлаждением металла на воздухе.

### **2.2 МЕТОДИКА ОПТИКО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

Исследование химического состава сталей проводили с помощью оптико-эмиссионного химического анализатора (спектрометра) ARL 4460 с использованием продувки аргоном чистотой 99,998 %.

## **2.3 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СТАЛИ**

Комплексное исследование структуры сталей после различных испытаний, физического и имитационного моделирования изготовленных полуфабрикатов проводили на оборудовании Общества с ограниченной ответственностью «Лаборатории специальной металлургии», а также в условиях центра испытания металлов ПАО «ЧМК» и кафедры «Материаловедения и физико-химии материалов» Южно-Уральского государственного университета.

### **2.3.1 ИССЛЕДОВАНИЯ МАКРОСТРУКТУРЫ МЕТАЛЛА**

Исследование макроструктуры исследуемых сталей осуществляли в литом состоянии. Отбор проб (темплетов) проводили из подприбыльной части слитка, а также один слиток разрезали в продольном направлении. Пробоподготовку темплетов проводили по ГОСТ 10243-75 после чего травили в реактиве, содержащем: 2 л соляной кислоты (по ГОСТ 3118-77) + 0,5 л азотной кислоты (по ГОСТ 4461-77).

### **2.3.2 ОПТИЧЕСКАЯ МЕТАЛЛОГРАФИЯ**

Исследование структуры исследуемых сталей в литом и деформированном состоянии, а также измерение объемной доли  $\delta$ -феррита выполняли при помощи оптических световых инвертированных металлографических микроскопов Carl Zeiss AxioObserver и Neophot-32, оснащенных цифровой видеокамерой и системой ввода изображений. Для выявления микроструктуры использовали химическое травление реактивом Марбле: 20 г медного купороса + 100 мл соляной кислоты + 100 мл этилового спирта. Химическое травление проводили погружением шлифа в раствор, указанного выше состава. При неудовлетворительном травлении использовали электрохимическое травление при комнатной температуре в 10%-ном растворе щавелевой кислоты при напряжении 5-6 В, в течении 15-30 с (катод - нержавеющая сталь). В случае образования налета на травленном образце, его удаляли полировкой в течение 3 секунд на ворсистой ткани с суспензией на основе корунда фракции 0,05 мкм.

Подготовку шлифов для исследования микроструктуры после проведения испытаний осуществляли следующим образом. Образцы вырезали механическим способом на отрезном станке типа Радиакс, а в случае необходимости на станке прецизионной резки. Для получения ровной поверхности и устранения заваливания кромок использовали металлические струбицы или заливку холодным методом в эпоксидную смолу.

Шлифование и полирование образцов производили на специальной установке с использованием шлифовальной бумаги и сукна (на сукне использовали абразивные суспензии). Скорость вращения диска со шлифовальной шкуркой составляла от 300 до 1000 об/мин.

Оценку размеров зерен осуществляли методами количественной металлографии в соответствии с ГОСТ 5639-82.

### **2.3.3 ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Электронно-микроскопические исследования тонкой структуры проводили на тонких фольгах с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL 2000EXI при ускоряющем напряжении до 200 кВ. Заготовки диаметром 3 мм и толщиной 1 мм вырезали на станке прецизионной резки из образцов после испытаний. Из полученных образцов методом механического шлифования с постепенным уменьшением зернистости шлифовальной бумаги получали фольги толщиной порядка 130 мкм. После этого утонение фольг проводили путем двусторонней электрополировки в электролите 10% HCl + 90% CH<sub>3</sub>COOH при температуре 10 °С и напряжении порядка 20 В. Далее образцы промывали в дистиллированной воде, сушили и исследовали в электронном микроскопе. Идентификацию фазовых составляющих осуществляли в режимах микродифракции и получения светлопольных или темнопольных изображений.

## **2.4 МЕТОДЫ СТАНДАРТНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ**

Заготовки исследуемых нержавеющей сталей подвергали закалке в воду с температур от 1050 до 1150 °С. Нагрев осуществляли в электропечах. Продолжительность нагрева во всех случаях составляла 30 минут. После чего из заготовок изготавливали образцы по следующим методикам.

### **2.4.1 МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЙ НА ОДНООСНОЕ РАСТЯЖЕНИЕ**

Из заготовок изготавливали цилиндрические образцы тип III №7 в соответствии с ГОСТ 1497-84. Испытания на одноосное растяжение проводили на универсальных машинах марок ИР 5082 и INSTRON при температуре 20°С со скоростью нагружения 1 мм/мин согласно ГОСТ 1497-84. При этом определяли временное сопротивление разрушению ( $\sigma_B$ ), предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ), относительное полное удлинение ( $\delta_5$ ) и относительное сужение ( $\psi$ ). Обработку, анализ и оценку результатов испытаний выполняли по ГОСТ 1497-84.

### **2.4.2 МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЙ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Испытания механических свойств при повышенных температурах (до 1250 °С) проводили на цилиндрических образцах тип II № 1 по ГОСТ 9651-84. При испытаниях определяли временное сопротивление разрушению ( $\sigma_B$ ), предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ), относительное полное удлинение ( $\delta_5$ ) и относительное сужение ( $\psi$ ). Обработку, анализ и оценку результатов испытаний выполняли по ГОСТ 1497-84.

### **2.4.3 МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЙ НА УДАРНЫЙ ИЗГИБ**

Из заготовок изготавливали образцы квадратного сечения с U-образным надрезом (тип 1 по ГОСТ 9454-78). Испытания на ударный изгиб проводили при комнатной, повышенных (до 1280 °С) и пониженных температурах (до минус

100 °С) согласно ГОСТ 9454-78, а при температурах от минус 100 °С до минус 196 °С по ГОСТ 22848-77. Испытания проводили на копрах согласно указанным выше государственным стандартам путем разрушения образца ударом ножа копра (по стороне, противоположной концентратору). Обработку, анализ и оценку результатов испытаний выполняли по ГОСТ 9454-78.

#### 2.4.4 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ПЛАСТОМЕТРИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

Пластометрические испытания проводили на пластометре с отделяемым кулачком конструкции НИИМ (г. Челябинск) при различных скоростях деформации от 1 с<sup>-1</sup> до 30 с<sup>-1</sup> в широком интервале температур от 800 до 1300 °С. Максимальное усилие деформации - 6 тонн, максимальный рабочий ход ~ 45 мм. Нагрев образцов перед испытаниями и само испытание проводили в селитовой печи с карборундовыми нагревателями.

Сопrotивление деформации определяли по формуле (2.1).

$$\sigma_s = \frac{P_i}{F_i} = \frac{l_i \cdot P_i}{0,785 \cdot l_0 \cdot d_0^2}, \text{ МПа} \quad (2.1)$$

где  $P_i$ ,  $F_i$ ,  $l_i$ , - текущая усилие, площадь и длина рабочей части образца до образования шейки;

$d_0$ ,  $l_0$  - начальные диаметр и длина образца.

Образцы после разрушения охлаждали в воде с целью фиксации сформировавшейся к этому времени структуры. Длительность испытаний на пластометре составляла от 0,3 до 0,5 секунды при скорости деформации 1 с<sup>-1</sup> и порядка 0,010-0,017 секунд при скорости деформации 30 с<sup>-1</sup>. Время от завершения испытаний до охлаждения в воде составляло 5-10 секунд.

## **2.5 МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОПУСТИМЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ КОМНАТНОЙ И ПОВЫШЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Согласно ГОСТ 14249-89 и ГОСТ Р 52857.1-2007 нормативные допускаемые напряжения анализируемые по прочностным свойствам металла для аустенитных сталей определяют как меньшее из двух значений по формуле (2.2):

$$[\sigma] = \eta \cdot \min \left( \frac{R_{p1,0}}{n_T}; \frac{R_m}{n_B} \right) \quad (2.2)$$

где  $\eta$  - коэффициент допускаемых напряжений;

$R_m$  и  $R_{p1,0}$  - временное сопротивление разрыву и значение предела текучести соответственно;

$n_B$  и  $n_T$  - коэффициенты запаса прочности по пределу прочности и пределу текучести соответственно

Согласно указанным выше государственным стандартам значения коэффициентов запаса прочности равны:  $n_B = 2,4$  ,  $n_T = 1,5$ , а коэффициент допускаемых напряжений  $\eta = 1$ .

## **2.6 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СТАЛИ**

### **2.6.1 МЕТОДИКА ОЦЕНКИ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ К МЕЖКРИСТАЛЛИТНОЙ КОРРОЗИИ**

Подготовку образцов для коррозионных испытаний осуществляли в соответствии с ГОСТ 6032-2017 (метод ДУ).

Образцы исследуемых нержавеющей сталей подвергали закалке в воду с температур от 1050 до 1150 °С. Нагрев осуществляли в электропечах. Продолжительность нагрева во всех случаях составляла 30 минут.

Провоцирующий нагрев проводили при температуре 650 °С в течение 1 часа. Также дополнительно исследовали области склонности сталей к МКК, путем проведения провоцирующего нагрева при температурах от 550 °С до 850 °С с интервалом 50 °С и временем выдержки от 1 часа до 100 часов.

Испытания коррозионной стойкости сталей с переменным содержанием кремния проводили в азотной кислоте различной концентрации: 20, 40, 56, 65 % или в растворе, содержащем 27 %  $\text{HNO}_3$  + 4 г/л  $\text{Cr}^{+6}$  при температурах: 100 °С, 120 °С, 130 °С, а также при температуре кипения.

Испытания коррозионной стойкости азотистых сталей проводили в азотной кислоте различной концентрации: 10, 20, 30, 40, 50, 65, 80 % при температурах: 60, 80, 110, 120, 140 °С, а также при температуре кипения.

Раствор 80% азотной кислоты получали путем разбавления концентрированной азотной кислоты марки А по ГОСТ 701-89. Раствор 65 % азотной кислоты готовили из 72 % азотной кислоты (ос.ч.) и 56 % азотной кислоты (ч.д.а.). Остальные растворы получали путем разбавления 56 %  $\text{HNO}_3$  (ч.д.а.) дистиллированной водой до нужной концентрации. Ионы  $\text{Cr}^{+6}$  вводили в раствор в виде добавки дихромата калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (ч.д.а.).

Для испытаний в кипящих растворах использовали колбы с обратным холодильником и колбонагреватели закрытого типа. Образцы имели размеры (6-10)×20×80 мм.

Для испытаний при других температурах использовали специальные колбы (пробирки), которые герметизировали и помещали в сушильный шкаф с контактным термометром. Образцы для испытаний в пробирках имели размеры 5×10×20 мм. Скорость коррозии определяли по потере массы двух образцов, испытанных параллельно, независимо друг от друга.

При этом один из образцов был приготовлен в виде металлографического шлифа для последующего наблюдения под микроскопом за характером травления стали. После испытаний коррозионной стойкости на одном из двух образцов делался поперечный срез, который затем шлифовался и полировался для измерения глубины проникновения межкристаллитной коррозии.

За предельно допустимый (критический) уровень коррозионных потерь принимали скорость коррозии до 0,5 мм/год в соответствии с требованиями ГОСТ 6032-2017.

## 2.6.2 МЕТОДИКА ОЦЕНКИ КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ

Испытания на коррозионное растрескивание проводили на U-образных образцах-скобах (рис. 2.1), подвергавшихся после изгиба закалке и нагружавшихся с помощью болта и гаек. Величина задаваемого напряжения регулировалась тензометрическим методом с помощью датчиков, наклеенных на гребень образца.

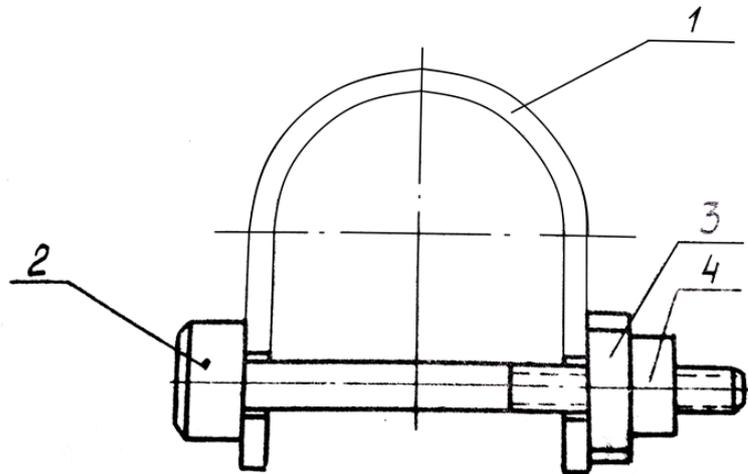


Рисунок 2.1 - Образец для испытаний на коррозионное растрескивание:  
1 - образец; 2- стяжной болт; 3 - гайка; 4 - контргайка

Нагружение проводили последовательно ступенями до тех пор, пока после последнего нагружения выполнялось соотношение (2.3). Такая методика нагружения позволяет значительно более точно нагружать образцы при напряжениях, соответствующих малым пластическим деформациям (0,01 - 0,20 %).

$$\sigma = \varepsilon \cdot E, \quad (2.3)$$

где  $\sigma$  - заданное напряжение, при котором остаточная деформация равна нулю

Начальное напряжение задавали равным 0,5; 0,6 и 0,8 от  $\sigma_{0,2}$  стали. Испытания проводили в кипящем 42-% растворе  $MgCl_2$  при температуре раствора 150 °С с визуальным контролем каждые 24 часа. Время появления трещин обнаруживали по экстремуму на тензометрической кривой. За базу испытаний принимали время выдержки равное 1000 часов.

### **ГЛАВА 3. ВЫБОР И ОБОСНОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СТАЛЕЙ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Известно, что одним из эффективных путей улучшения коррозионной стойкости аустенитных сталей является снижение в них содержания углерода до сотых и даже тысячных долей процента, что, в частности, требует тщательного подбора шихтовых материалов и ферросплавов для выплавки, в значительной степени удорожая сталь. Также следует отметить, что при уменьшении содержания углерода ухудшаются прочностные свойства стали. Поэтому производство коррозионностойких сталей настолько чистых по углероду не получило широкого распространения в отечественной металлургии.

Наряду с зарубежными разработками аустенитных сталей (AISI 304L, AISI 310L) стойких к МКК, одной из первых отечественных низкоуглеродистых коррозионностойких сталей аустенитного класса, отвечающей высоким требованиям к общей и межкристаллитной коррозии, была сталь 03X18H11, впервые освоенная на Челябинском металлургическом комбинате. Применение продувки кислородом при выплавке металла позволило получить в ней достаточно низкую концентрацию углерода (менее 0,03 мас. %) в обычных дуговых электропечах. Некоторые резервы дальнейшего улучшения были заложены возможностью применения внепечной обработки стали и её дегазации.

В настоящее время 03X18H11 является одной из основных аустенитных сталей для изделий отечественной химической промышленности, работающих при контакте с азотной кислотой, а также часто применяется в атомной промышленности для тех же целей, как и её аналог AISI 304L. Главными недостатками и той, и другой стали являются относительно невысокие прочностные свойства, недостаточно высокая коррозионная стойкость в высокоокислительных средах и пониженная стойкость в средах с присутствием хлорид-ионов.

В настоящей работе приведены результаты исследований, свидетельствующие о возможности устранить все вышеперечисленные недостатки за счёт модифицирования химического состава стали 03X18H11, а также дополнительного легирования азотом [142].

При рассмотрении химического состава отечественных коррозионностойких аустенитных сталей (ГОСТ 5632-2014), можно отметить, что в их состав входит кремний в количествах до 1,0 мас. % (что также характерно и для всех зарубежных сталей серии AISI 300), который, в основном, вводится с целью раскисления металла. Также 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.

Однако следует также отметить, что исследованиями [14, 22] была показана максимальная скорость протекания межкристаллитной коррозии в стали при концентрациях кремния порядка 0,7-0,8 мас. %. При этом авторы работ [14, 22] отмечают, что скорость коррозии снижается, как при уменьшении концентрации кремния, так и при её увеличении, что нашло отражение в промышленности виде применения высококремнистых сталей 03X20H20C5, 03X17H14C4, X18H10C2, X25H21C2 и др.

При снижении концентрации кремния необходимо обеспечить достаточную раскисленность стали, которую можно осуществить за счёт увеличения содержания марганца. Одновременно с этим, марганец способствует повышению растворимости азота. Состав экспериментальных сталей, выплавленных в рамках настоящей работы, дополнительно корректировали по содержанию хрома и никеля с аналогичной целью обеспечения повышенной растворимости азота.

Опытные стали с повышенной концентрацией азота выплавляли в двух модификациях: с повышенным 0,037-0,060 мас. % и пониженным 0,022-0,025 мас. % содержанием углерода.

По результатам предварительных исследований дополнительно изучали влияние содержания кремния (в следующих пределах) на механические свойства и коррозионную стойкость сталей:

- для стали типа 03X18H11 - от 0,14 до 0,78 мас. % кремния;
- для стали типа 03X20H9ГЗА0,30 - от 0,18 до 1,04 мас. % кремния.

В процессе изготовления опытных сталей была замечена их пониженная технологическая (горячая) пластичность, вызванная, высоким содержанием азота. Падение производительности труда в случае промышленного освоения новых сталей является важной проблемой, поэтому с целью обеспечения горячей деформируемости опытных сталей на уровне стали 03X18H11 в их состав вводили микролегирующие добавки редко-, щелочноземельных металлов или бора.

Таким образом, по химическому составу стали, исследованные в настоящей работе, можно сгруппировать следующим образом: стали, легированные азотом (табл. 3.1); стали с переменным содержанием кремния (табл. 3.2); стали, микролегируемые редкоземельными металлами или бором (табл. 3.3).

Таблица 3.1 - 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	9,65	0,21	0,003
03X20H9Г3А0,27	0,025					20,30		0,27	
06X19H9Г3А0,23	0,060	0,41	3,02	0,014	0,008	19,63	9,60	0,23	0,003
03X20H9Г3А0,30	0,025	0,30				20,26		0,30	

Таблица 3.2 - 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 3.3 - 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									B 0,0015
02X18H11ГC0,38Ч									PЗМ 0,042
03X20H9Г3A0,30	0,025	0,30	3,02	0,014	0,008	20,26	9,60	0,30	-
03X20H9Г3A0,29P	0,023	0,30	3,02	0,012	0,014	20,30	9,60	0,29	B 0,0015
(с различным содержанием бора)									B 0,0024
									B 0,01
03X20H9Г3A0,29Ч	0,025	0,29	3,05	0,015	0,013	20,23	9,61	0,29	PЗМ 0,02
(с различным содержанием PЗМ)									Y 0,016
									Y 0,020
									Y 0,037

Примечания: \* - Микролегирующие элементы

Знак «-» означает, что микролегирование не проводилось

## ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 4.1 СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИССЛЕДУЕМЫХ СТАЛЕЙ [143-147]

#### 4.1.1 СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Одна из основополагающих идей настоящего исследования заключалась в обеспечении достаточной растворимости азота при выплавке стали в открытой индукционной печи без применения оборудования для создания повышенного давления азота над расплавом или кристаллизующимся слитком. В связи с этим обеспечить достаточную растворимость азота было возможно только путем правильно подобранного химического состава.

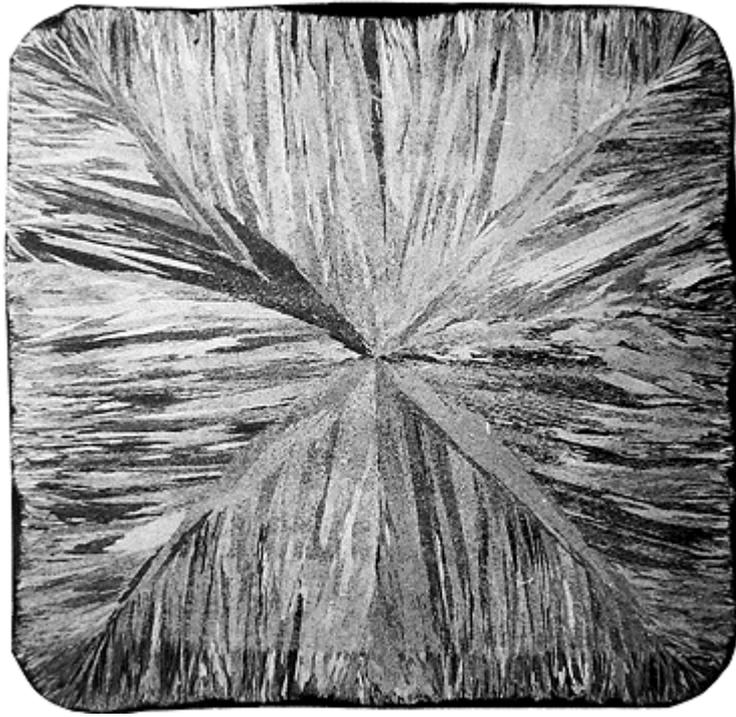
Так, например, при введении даже относительно небольших добавок азота (свыше 0,15 мас. %) при содержании марганца в пределах 0,5-0,8 % и концентрациях хрома и никеля, соответственно 17,5 % и 11,5 %, слитки оказались пораженными газовыми пузырями, возникающими при кристаллизации из-за снижения растворимости азота с понижением температуры. При этом усвоение азота, как правило, уменьшалось с увеличением присадки азотированного феррохрома и повышением содержания никеля. Был сделан вывод, что повысить растворимость азота в имеющихся условиях можно либо за счёт дальнейшего повышения содержания хрома или марганца, либо каждого из этих элементов. В результате было выплавлено шесть годных плавок стали с повышенной концентрацией азота, химический состав которых приведен в табл. 3.1.

Введение азота вызвало изменение макроструктуры слитков. Как видно из сопоставления рис. 4.1 и 4.2, добавка азота приводит к уменьшению ширины столбчатых и увеличению зоны равноосных кристаллитов, а также вызывает измельчение зерна и уменьшение осевой усадочной рыхлости при одинаковых условиях кристаллизации и охлаждения слитков.

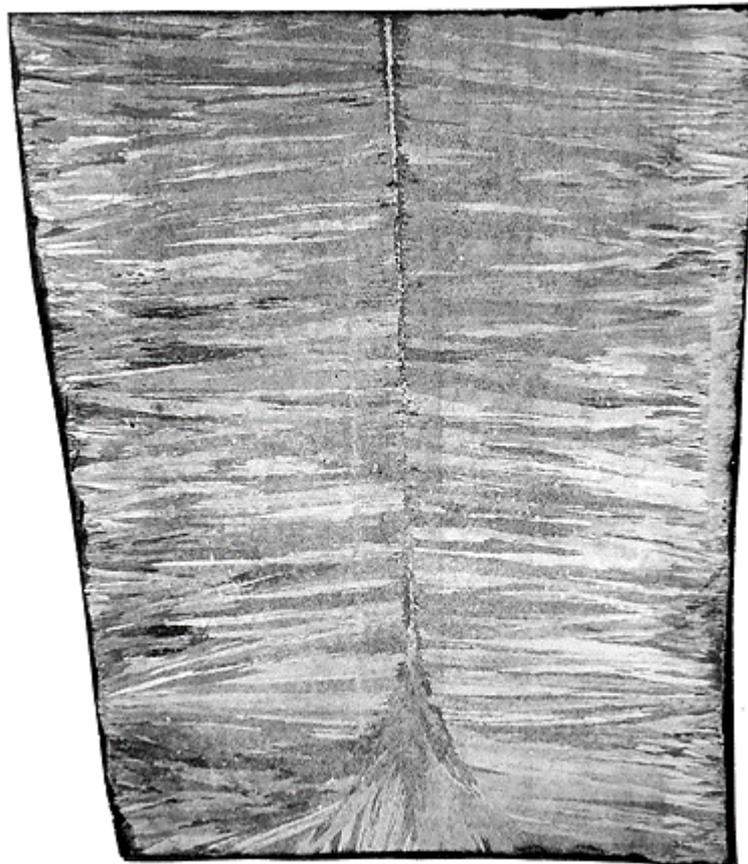
Анализ механических свойств сталей при комнатной температуре показал, что легирование азотом привело к существенному возрастанию уровня прочностных свойств при некотором снижении свойств пластичности (табл. 4.1).

Так, например, значение предела текучести во всех образцах у сталей с содержанием азота свыше 0,20 мас. % не опускались ниже 350 МПа, доходя в отдельных плавках до 410 МПа, что примерно на 50-70 % выше, чем у стали 03X18H11 с невысокой концентрацией азота (0,05 мас. %) и на 10-25 % выше известных азотсодержащих сталей (см. табл. 1.1) 03X17AH9 (ЭК177), 10X14AG15 (ДИ13), 03X17H9AM3 (AISI 316LN), 12X17Г9АН4 (ЭИ878).

Варьирование концентрации кремния от 0,14 до 0,78 мас. % не привело к значительным изменениям механических свойств у сталей не легированных азотом (табл. 4.2). В то же время у сталей, легированных азотом и содержащих 0,18-1,04 мас. % Si, происходит почти двухкратное увеличение предела текучести в сравнении с 03X18H11.



а)

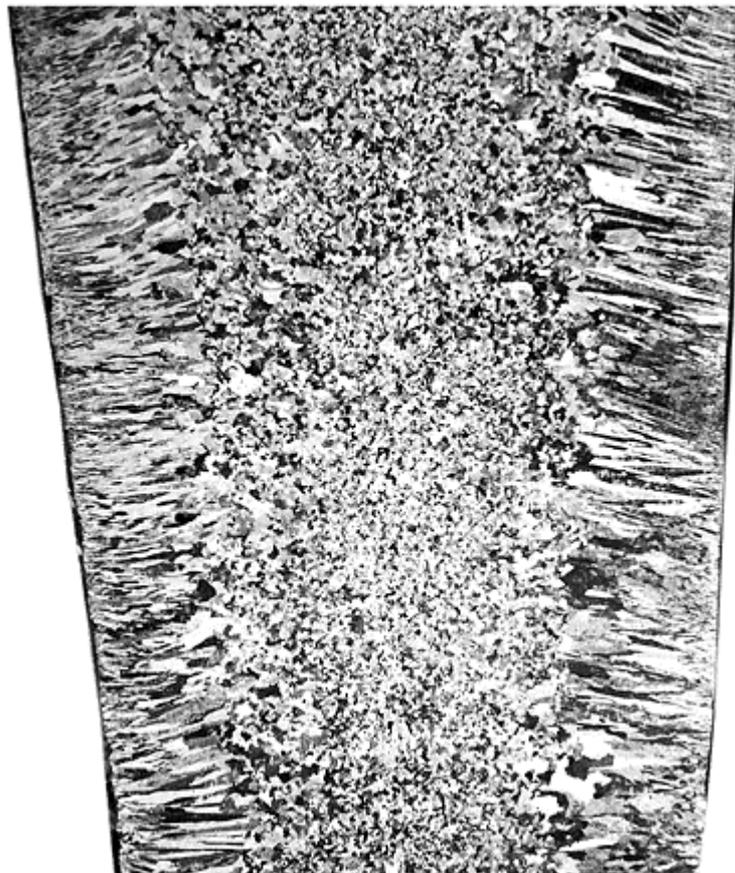


б)

Рисунок 4.1 - Макроструктура литой стали 03X18N11 (0,05 % N):  
(а) поперечный темплет;  
(б) продольный темплет



а)



б)

Рисунок 4.2 - Макроструктура литой стали 03X20H9Г3A0,30 (0,30 % N):  
(а) поперечный темплет;  
(б) продольный темплет

Таблица 4.1 - Механические свойства сталей с переменным содержанием азота  
 Вариант А: (т/о: закалка 1050 °С, 30 мин, вода)

Сталь	Механические свойства при +20 °С							
	$\sigma_B$		$\sigma_T$		$\delta$		$\psi$	
	МПа	$\Delta$	МПа	$\Delta$	%	$\Delta$	%	$\Delta$
03X18H11	560	-	270	-	59,0	-	75,0	-
04X18H11Г1А0,16	674	+20,4 %	324	+20,0 %	46,5	-12,5 %	76,0	+1,0 %
03X18H11Г1А0,16	651	+16,3 %	303	+12,2 %	50,6	-8,4 %	73,4	-1,6 %
05X19H9Г3А0,21	726	+29,6 %	386	+43,0 %	46,8	-12,2 %	76,0	+1,0 %
03X20H9Г3А0,27	756	+35,0 %	392	+45,2 %	45,0	-14,0 %	74,1	-0,9 %
06X19H9Г3А0,23	746	+33,2 %	351	+30,0 %	54,6	-4,4 %	74,5	-0,5 %
03X20H9Г3А0,30	777	+38,8 %	412	+52,6 %	47,1	-11,9 %	72,5	-2,5 %

Примечание:  $\Delta$  - означает прирост/убыль характеристики по сравнению с 03X18H11

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

Сталь	Механические свойства при +20 °С							
	$\sigma_B$		$\sigma_T$		$\delta$		$\psi$	
	МПа	$\Delta$	МПа	$\Delta$	%	$\Delta$	%	$\Delta$
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 %

Примечание:  $\Delta$  - означает прирост/убыль характеристики по сравнению с 03X18H11

Вариант В: (т/о: закалка 1150 °С, 30 мин, вода)

Сталь	Механические свойства при +20 °С							
	$\sigma_B$		$\sigma_T$		$\delta$		$\psi$	
	МПа	$\Delta$	МПа	$\Delta$	%	$\Delta$	%	$\Delta$
03X18H11	520	-	205	-	62,2	-	78,2	-
04X18H11Г1А0,16	612	+17,7 %	274	+33,7 %	56,7	-5,5 %	75,0	-3,2 %
03X18H11Г1А0,16	627	+20,6 %	298	+45,4 %	54,4	-7,8 %	78,0	-0,2 %
05X19H9Г3А0,21	695	+33,7 %	364	+77,6 %	49,2	-13,0 %	72,6	-5,6 %
03X20H9Г3А0,27	720	+38,5 %	385	+87,8 %	48,2	-14,0 %	71,5	-6,7 %
06X19H9Г3А0,23	700	+34,6 %	338	+64,9 %	59,6	-2,6 %	71,9	-6,3 %
03X20H9Г3А0,30	735	+41,3 %	364	+77,6 %	53,1	-9,1 %	76,7	-1,5 %

Примечание:  $\Delta$  - означает прирост/убыль характеристики по сравнению с 03X18H11

Таблица 4.2 - Механические свойства сталей с переменным содержанием кремния

Вариант А: (т/о: закалка 1050 °С, 30 мин, вода)

Сталь	Механические свойства при +20 °С							
	$\sigma_B$		$\sigma_T$		$\delta$		$\psi$	
	МПа	$\Delta$	МПа	$\Delta$	%	$\Delta$	%	$\Delta$
03X18H11	560	-	270	-	59,0	-	75,0	-
02X18H11ГC0,14	580	+3,6 %	220	-18,5 %	55,5	-3,5 %	73,0	-2,0 %
02X18H11ГC0,38	540	-3,6 %	235	-13,0 %	62,4	+3,4 %	77,0	+2,0 %
02X18H11ГC0,78	590	+5,4 %	260	-3,7 %	56,5	-2,5 %	70,5	-4,5 %
03X20H9Г3AC0,18	805	+43,8 %	457	+69,3 %	43,4	-15,6 %	69,1	-5,9 %
03X20H9Г3AC0,57	814	+45,4 %	455	+68,5 %	44,2	-14,8 %	67,9	-7,1 %
03X20H9Г3AC0,73	825	+47,3 %	474	+75,6 %	42,1	-16,9 %	68,3	-6,7 %
03X20H9Г3AC1,04	825	+47,3 %	483	+78,9 %	41,0	-18,0 %	67,8	-7,2 %

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

Сталь	Механические свойства при +20 °С							
	$\sigma_B$		$\sigma_T$		$\delta$		$\psi$	
	МПа	$\Delta$	МПа	$\Delta$	%	$\Delta$	%	$\Delta$
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 %

Вариант В: (т/о: закалка 1150 °С, 30 мин, вода)

Сталь	Механические свойства при +20 °С							
	$\sigma_B$		$\sigma_T$		$\delta$		$\psi$	
	МПа	$\Delta$	МПа	$\Delta$	%	$\Delta$	%	$\Delta$
03X18H11	520	-	205	-	62,2	-	78,0	-
02X18H11ГC0,14	532	+2,3 %	208	+1,5 %	62,2	+0,0 %	75,1	-2,9 %
02X18H11ГC0,38	520	+0,0 %	211	+2,9 %	66,6	+4,4 %	78,0	+0,0 %
02X18H11ГC0,78	555	+6,7 %	205	+0,0 %	60,6	-1,6 %	73,0	-5,0 %
03X20H9Г3AC0,18	745	+43,3 %	379	+84,9 %	50,0	-12,2 %	74,9	-3,1 %
03X20H9Г3AC0,57	748	+43,8 %	385	+87,8 %	49,0	-13,2 %	74,7	-3,3 %
03X20H9Г3AC0,73	751	+44,4 %	395	+92,7 %	47,9	-14,3 %	74,3	-3,7 %
03X20H9Г3AC1,04	755	+45,2 %	405	+97,6 %	47,0	-15,2 %	73,8	-4,2 %

Примечание:  $\Delta$  - означает прирост/убыль характеристики по сравнению с 03X18H11

Структура литой стали 03X18Н11 состояла из аустенита с включениями  $\delta$ -феррита (1,5-2,0 балла, что эквивалентно количеству феррита от 4,5 до 6,5 %). С увеличением концентрации марганца и азота в стали 03X20Н9Г3А0,30 произошло уменьшение количества  $\delta$ -феррита, составив менее 0,5 балла или менее 1,0 %.

Микроструктура горячедеформированной стали 03X20Н9Г3А0,30 после горячей прокатки и закалки представлена на рис. 4.3. Шлифы вырезали из металла в продольном направлении (в направлении прокатки). Наблюдали значительную вытянутость зерен после деформации стали, которая полностью устраняется в ходе перекристаллизации при аустенитизации.

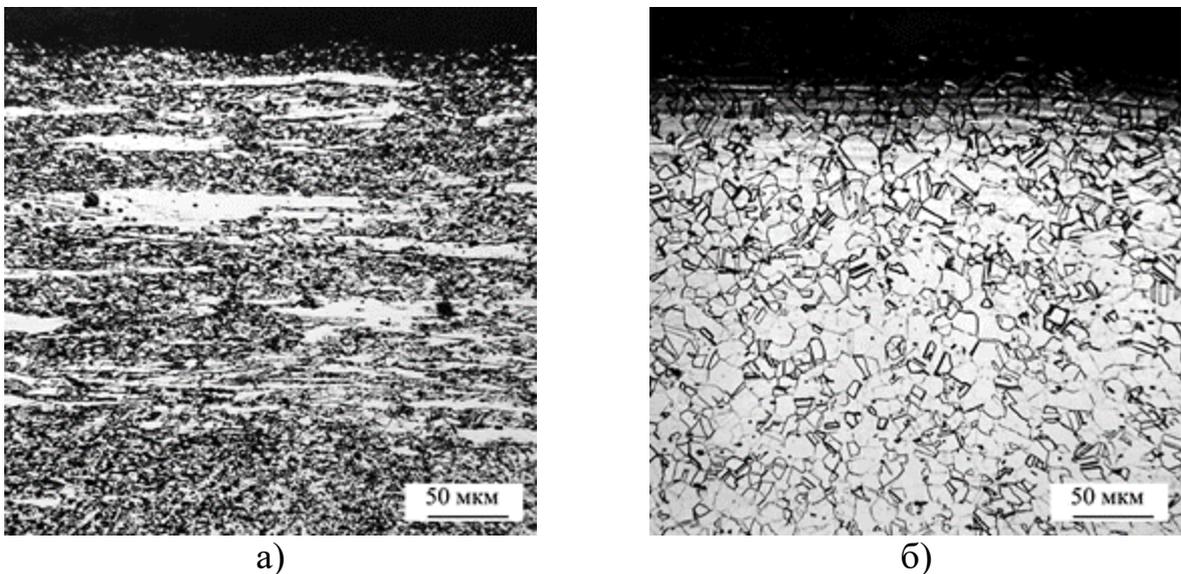


Рисунок 4.3 - Микроструктура стали 03X20Н9Г3А0,30 в направлении прокатки после горячей деформации (а) и закалки от 1100 °С (б)

Сравнительное исследование кинетики роста аустенитного зерна, проведенное на сталях 03X18Н11 и 03X20Н9Г3А0,30, выявило значительное влияние азота на протекание этого процесса (рис. 4.4). Сталь, легированная азотом, демонстрирует несколько большую устойчивость (вплоть до 1300 °С) к росту аустенитного зерна, по сравнению со сталью 03X18Н11. Аустенитизация при температурах до 1350 °С с последующей выдержкой в течение двух часов не привела к видимой порче границ аустенитных зерен. В обоих случаях после закалки от 1350 °С микроструктура как стали 03X18Н11, так и 03X20Н9Г3А0,30 представляла собой аустенит без видимых в оптический микроскоп включений  $\alpha$ -фазы (менее 1,0 %).

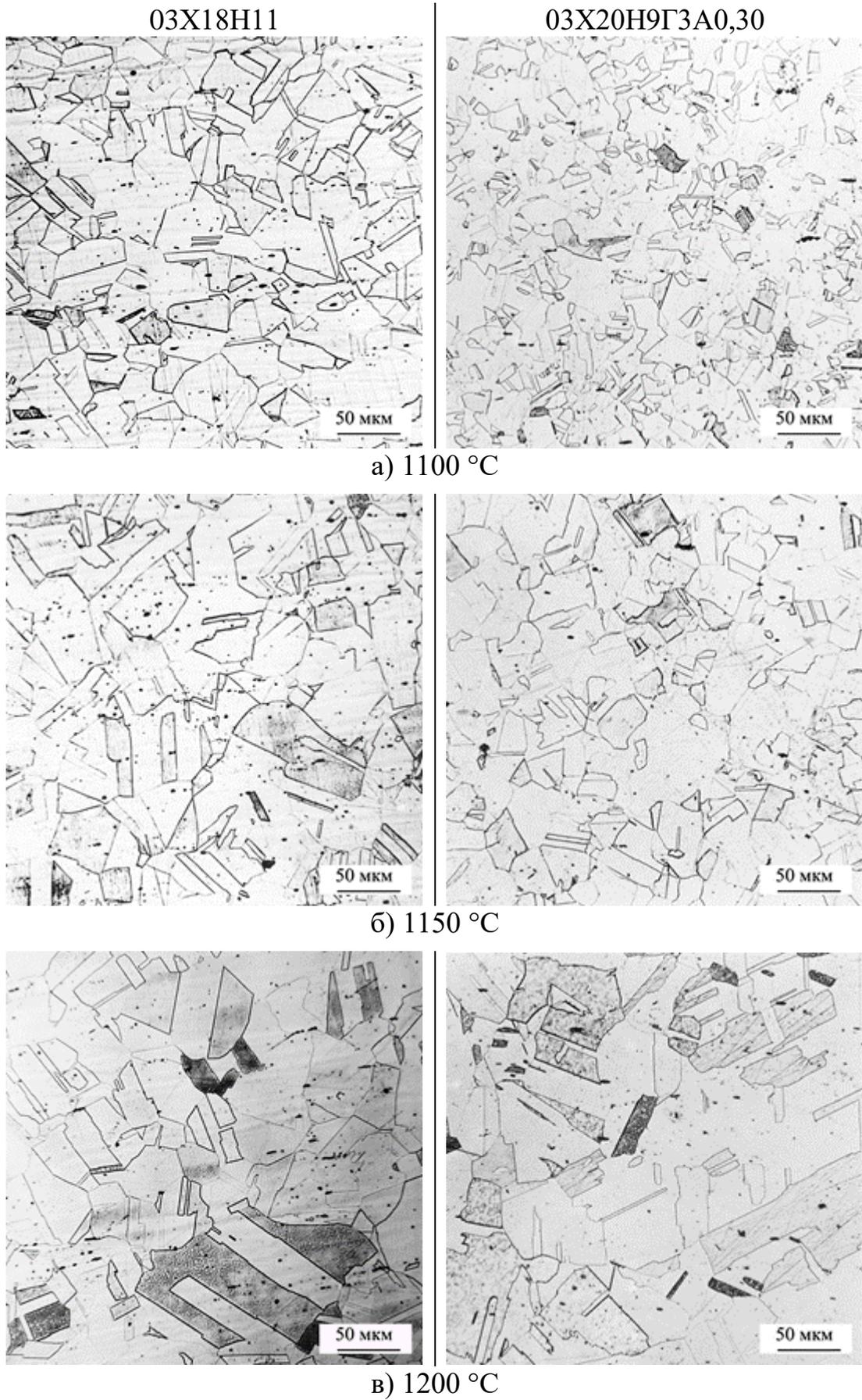
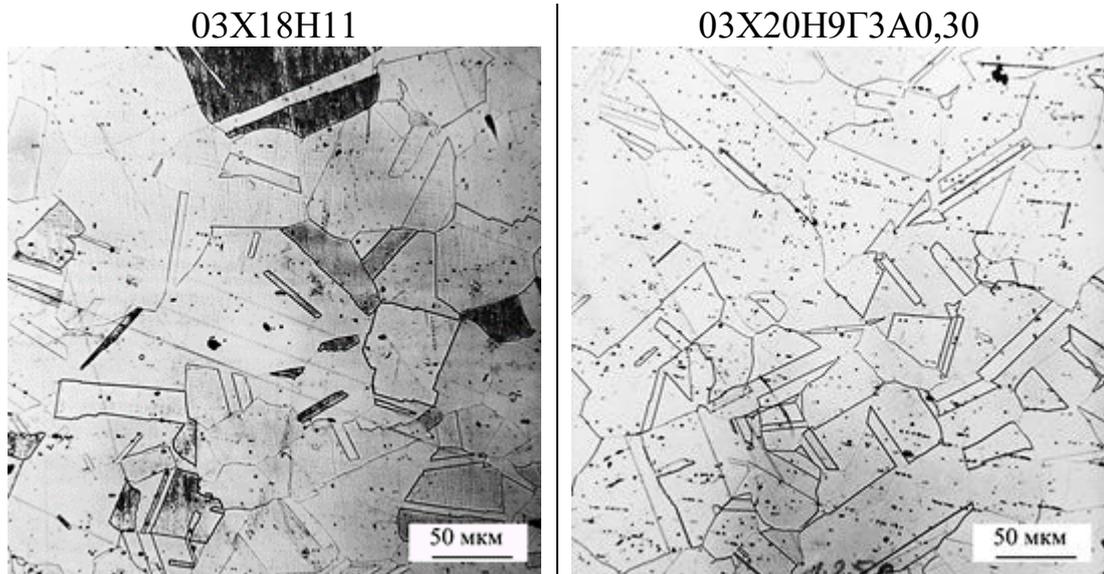
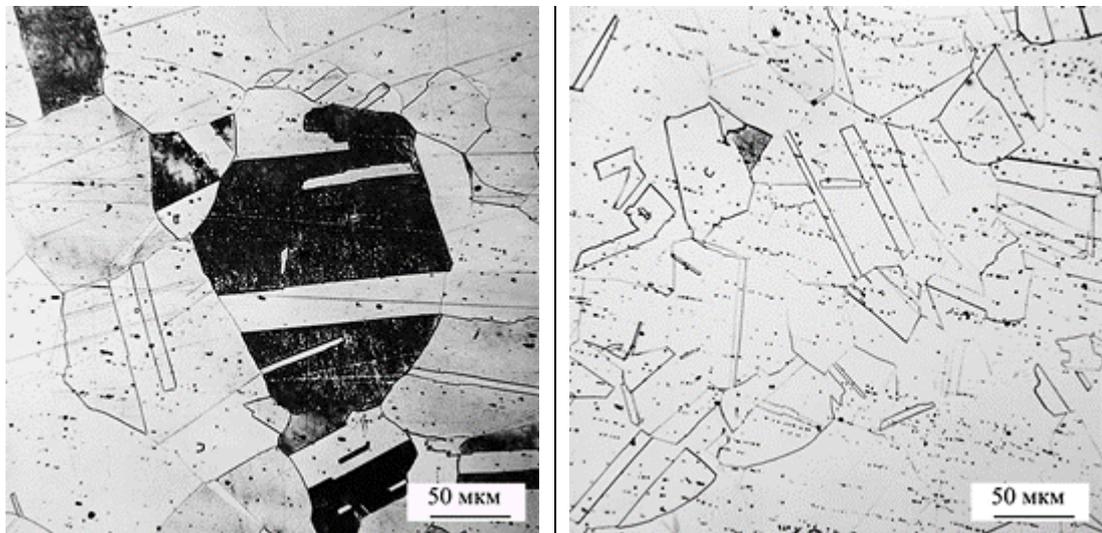


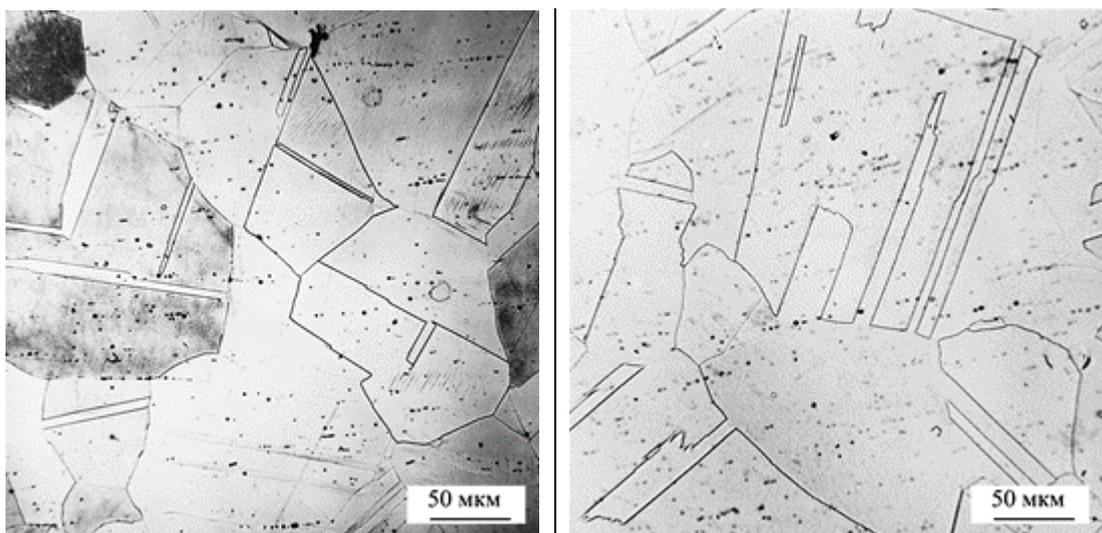
Рисунок 4.4 - Кинетика роста аустенитного зерна в интервале температур 1100 - 1350 °С сталей 03X18H11 и 03X20H9Г3А0,30



г) 1250 °С



д) 1300 °С



е) 1350 °С

Рисунок 4.4 - Кинетика роста аустенитного зерна в интервале температур 1100 - 1350 °С сталей 03X18H11 и 03X20H9Г3А0,30 (продолжение)

#### 4.1.2 ДОПУСТИМЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ В СТАНДАРТНЫХ УСЛОВИЯХ И ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Для определения допустимых напряжений, возникающих в исследуемых сталях, воспользовались методикой, описанной ранее. Результаты расчётов и справочные данные приложения А.3 (ГОСТ Р 52857.1-2007) приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3 - Сравнение допускаемых напряжений в аустенитных сталях

Температура, °С	Допускаемые напряжения для стали, МПа						Относительное увеличение допускаемых напряжений по сравнению со сталью 03X18H11 (Λ), %	Относительное снижение металлоемкост и изделий по сравнению со сталью 03X18H11 (N), %
	справочные данные по ГОСТ Р 52857.1-2007				эксперимен- тальные данные			
	12X18H10T*	08X18H10T*	03X17H14M3*	03X18H11*	03X20H9Г3А0,30	03X18H11		
20	184	168	153	160	238	155	54	35
100	174	156	140	133	231	134	79	42
150	168	148	130	125	223	126	81	43
200	160	140	120	120	209	115	82	45
250	154	132	113	115	197	112	76	43
300	148	123	103	112	183	109	68	40
350	144	113	101	108	182	108	69	41
375	140	108	90	107	179	105	70	41
400	137	103	87	107	177	105	69	41
450	132	99	80	-	171	104	64	39
500	127	95	-	-	167	103	62	38
520	125	79	-	-	164	97	69	41
550	<b>111</b>	<b>76</b>	-	-	159	92	73	42
600	<b>74</b>	<b>57</b>	-	-	153	86	78	44
650	<b>48</b>	-	-	-	144	81	78	44
700	<b>30</b>	-	-	-	130	77	69	41

- Примечания: 1. \* Данные получены из приложения А.3 ГОСТ Р 52857.1-2007;  
 2. Допускаемые напряжения выделенные **полужирным** шрифтом действительны при ресурсе оборудования не более  $10^5$  ч согласно ГОСТ Р 52857.1-2007  
 3. Знак «-» означает, что сталь не применяется при данной температуре

Оценку относительного увеличения допускаемых напряжений и относительного снижения металлоемкости изделий азотистой стали по сравнению со сталью 03X18H11 проводили по экспериментальным данным по формулам (4.1) и (4.2) соответственно.

$$\Lambda = 100 \cdot \frac{R_{p1,0}^A - R_{p1,0}}{R_{p1,0}} \quad (4.1)$$

$$N = 100 \cdot \frac{R_{p1,0}^A - R_{p1,0}}{R_{p1,0}^A} \quad (4.2)$$

где  $R_{p1,0}^A$  - допускаемые напряжения у 03X20H9Г3А0,30 при данной температуре;

$R_{p1,0}$  - допускаемые напряжения у 03X18H11 при данной температуре.

Согласно полученным данным, азотистая сталь 03X20H9Г3А0,30 по допускаемым напряжениям при повышенных температурах 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.

Следует отметить, что полученные результаты являются оценочными и при проектировании нового оборудования требуется проведение дополнительных расчётов, особенно для подтверждения работоспособности азотистой стали при значительных выдержках. Однако превосходство стали 03X20H9Г3А0,30 над другими аустенитными сталями без азота (в исследованных пределах) безусловно.

### 4.1.3 СКЛОННОСТЬ К ХЛАДНОЛОМКОСТИ

Склонность сталей к хладноломкости оценивали методом ударного изгиба как при +20 °С, так и при отрицательных температурах путем построения серийных кривых. Все стали, легированные азотом показали высокую устойчивость к хрупкому разрушению вплоть до минус 196 °С. Результаты испытаний опытной стали 03X20H9Г3А0,30 в сравнении со сталью 03X18H11 показано на рис. 4.5.

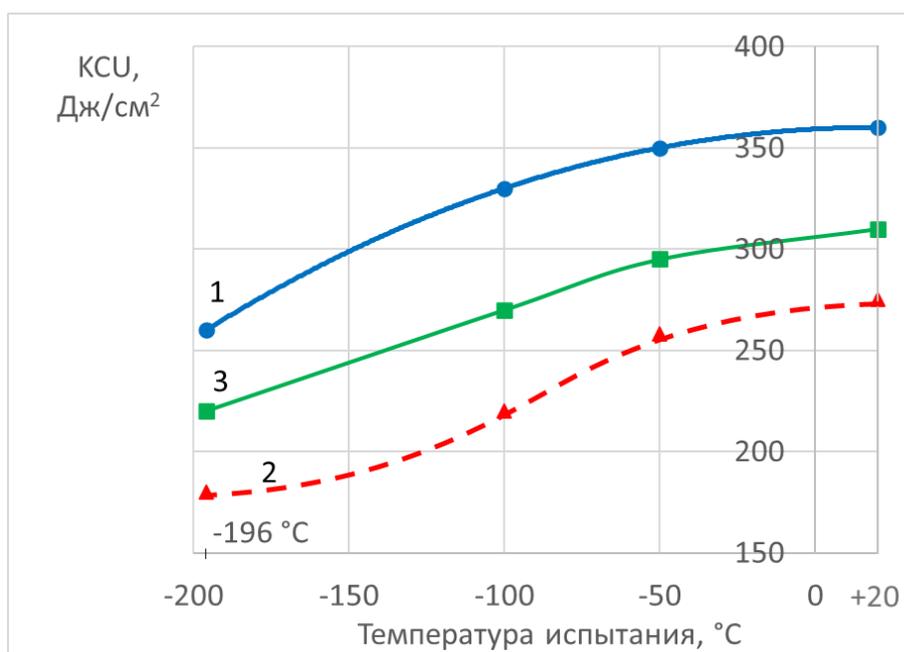


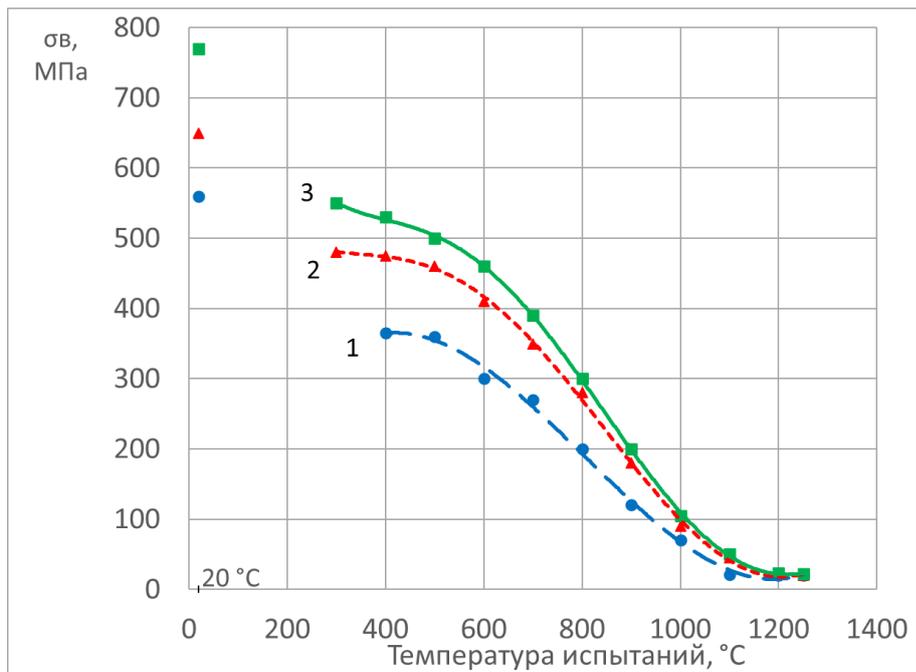
Рисунок 4.5 - Влияние температуры испытания на ударную вязкость исследуемых сталей (склонность к хладноломкости):

- 1 - 03X20H9Г3A0,30 (продольные образцы);
- 2 - 03X20H9Г3A0,30 (поперечные образцы);
- 3 - 03X18H11 (продольные образцы)

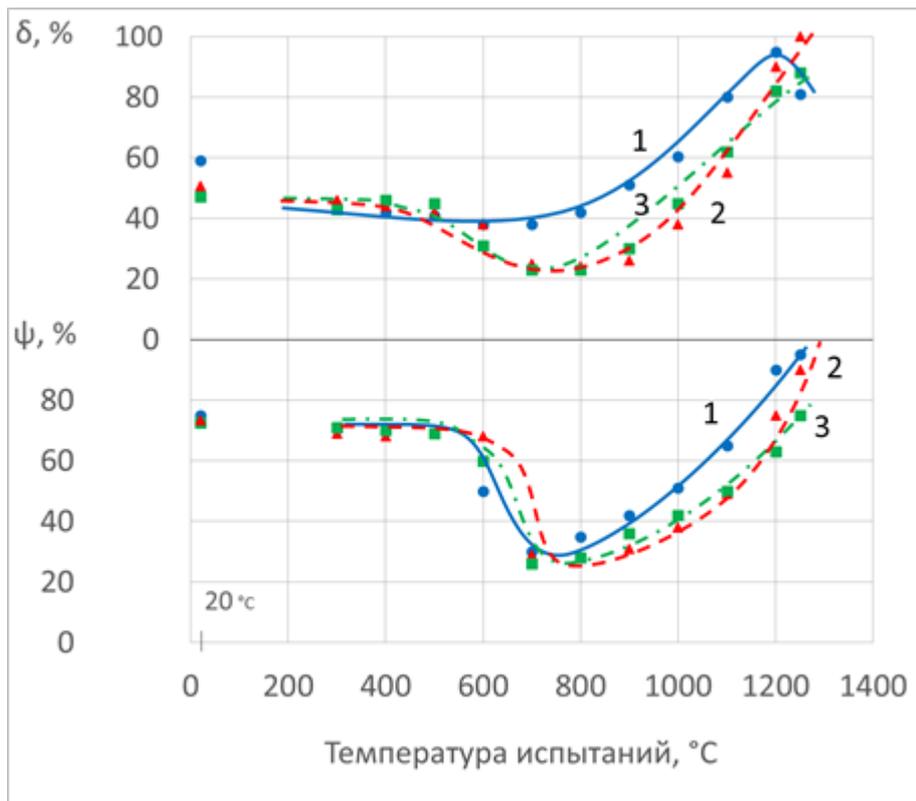
Важно отметить, что при исследовании разрушенных ударных образцов на наличие альфа-фазы после испытаний на хладноломкость выявлено появление у поверхности излома магнитной фазы в количестве порядка 1,5 % при температуре испытания минус 100 °C и порядка 2,0 % при температуре испытания минус 196 °C, что 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 %.

#### 4.1.4 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ (ГОРЯЧАЯ) ПЛАСТИЧНОСТЬ

Для определения технологической пластичности сталей были проведены испытания на горячий разрыв в интервале температур 300 - 1250 °C (рис. 4.6), ударный изгиб в интервале температур 1100 - 1280 °C (рис. 4.7, а), и горячее кручение при температурах 900 – 1250 °C (рис. 4.7, б). Результаты испытаний на горячий разрыв показали возрастание прочностных свойств у стали, легированной азотом, при одновременном снижении её пластичности (см. рис. 4.6).



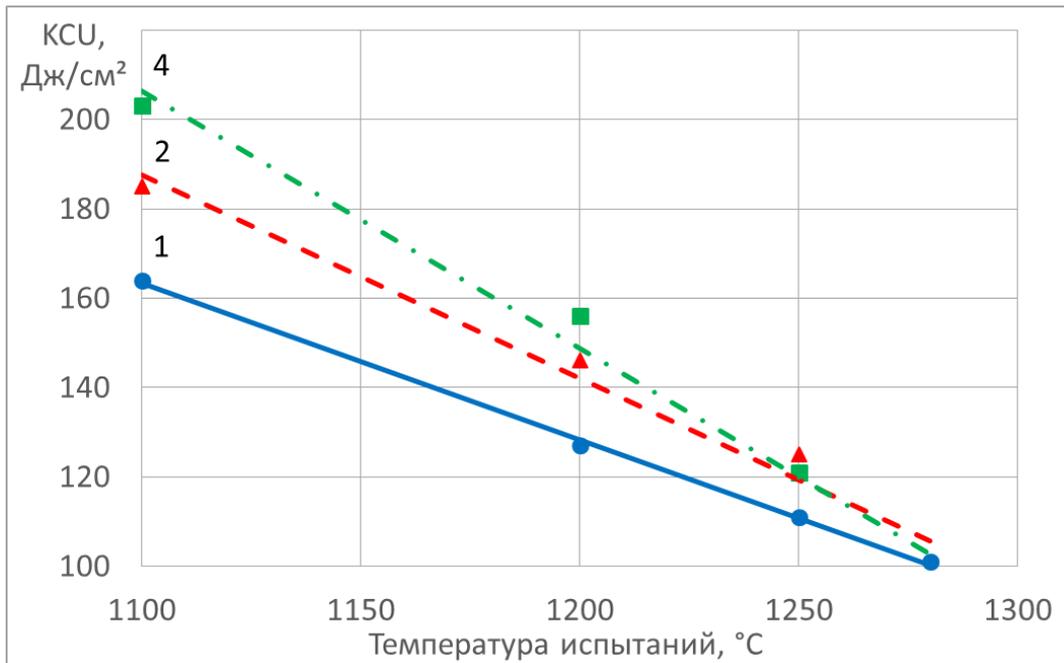
а)



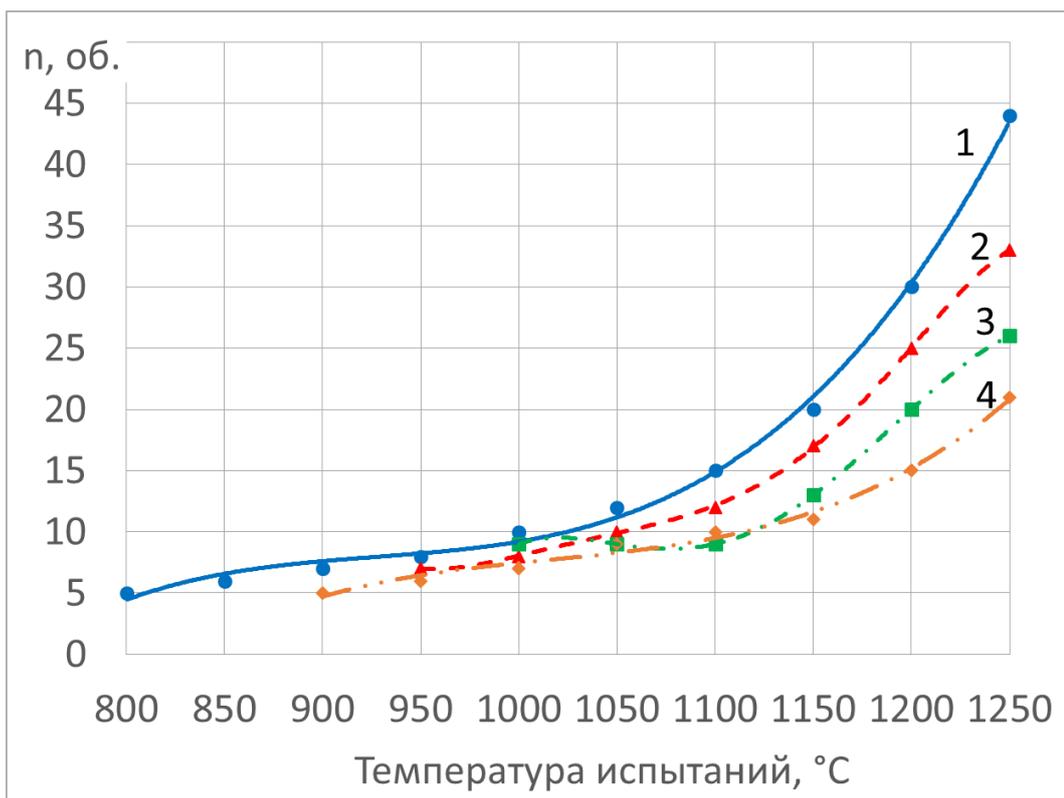
б)

Рисунок 4.6 - Влияние содержания азота на технологическую пластичность нержавеющей сталей в интервале температур 300 - 1250 °С:  
 а) сопротивление деформации ( $\sigma_{в}$ , МПа);  
 б) пластические свойства ( $\delta$ , %;  $\psi$ , %)

1 - 03X18N11; 2 - 03X18N11Г1А0,16; 3 - 03X20N9Г3А0,30



а)



б)

Рисунок 4.7 - 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 - 03X20H9Г3А0,27;        4 - 03X20H9Г3А0,30



Рисунок 4.8 - Вид разрывных образцов после испытаний на горячее растяжение стали: 12X18H10T (а), 03X18H11(б) и 03X20H9Г3А0,30 (в),  $\times 2$  (цифры на образце означают температуру испытания)

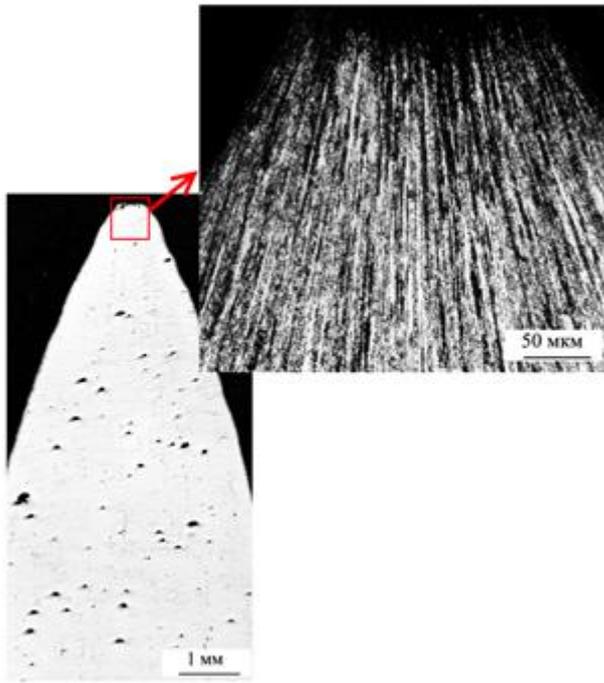
Снижение азотом технологической пластичности (рис. 4.6, б) стали 03X20H9Г3A0,30 (по сравнению с 03X18H11) подтверждается также результатами испытаний на горячее кручение (рис. 4.7, б). Внешний вид образцов после проведения испытаний на горячий разрыв показан на рис. 4.8. Из сопоставления видно, что самой худшей пластичностью обладает сталь 12X18H10T, затем 03X20H9Г3A0,30, а наилучшая пластичность у стали 03X18H11.

С увеличением температуры испытаний преимущество стали с 0,30 мас. % N по прочности постепенно уменьшается и происходит существенное ухудшение пластичности металла (рис. 4.6, б). Заметим, что провалы на кривых, характеризующих пластичность ( $\delta$  и  $\psi$ ), в интервале температур 700-900 °C связаны с процессами выделения избыточных фаз по границам зерен.

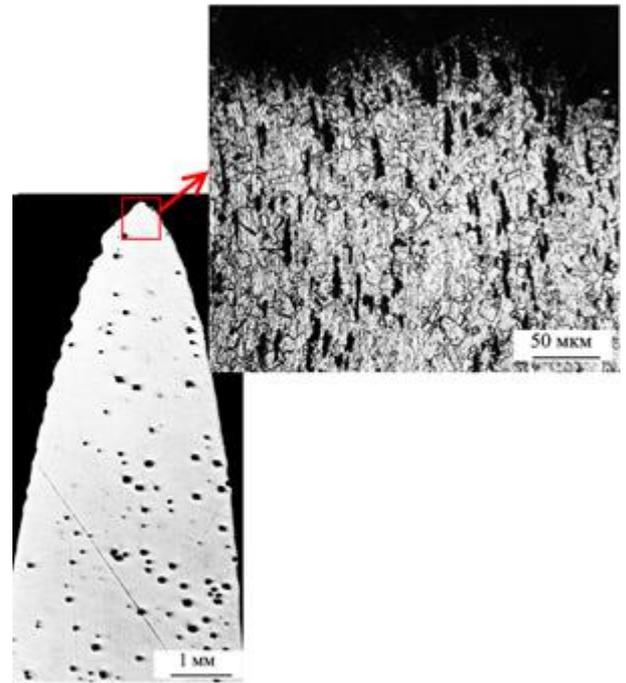
Исследования изменения микроструктуры в результате растяжения образцов стали 03X20H9Г3A0,30 в исходном литом состоянии показали, что при температурах испытаний 800 - 900 °C в стали начинается интенсивное образование микронадрывов, которое интенсифицируется при увеличении температуры испытаний до 1000 - 1100 °C, а при повышении температуры до 1300 °C происходит преимущественная локализация надрывов в шейке образцов (рис. 4.9).

Электронномикроскопические исследования образцов этой же стали после испытаний на пластометре при различных температурах и скоростях деформации выявили (рис. 4.10) высокую плотность неравномерно распределенных дислокаций. При этом, особенно при низких температурах деформации, наблюдаются области с высокой плотностью дислокаций (порядка  $10^{12}$  см<sup>-2</sup>), в которых они образуют скопления (клубки) и не разрешаются (см. рис. 4.10, а, б).

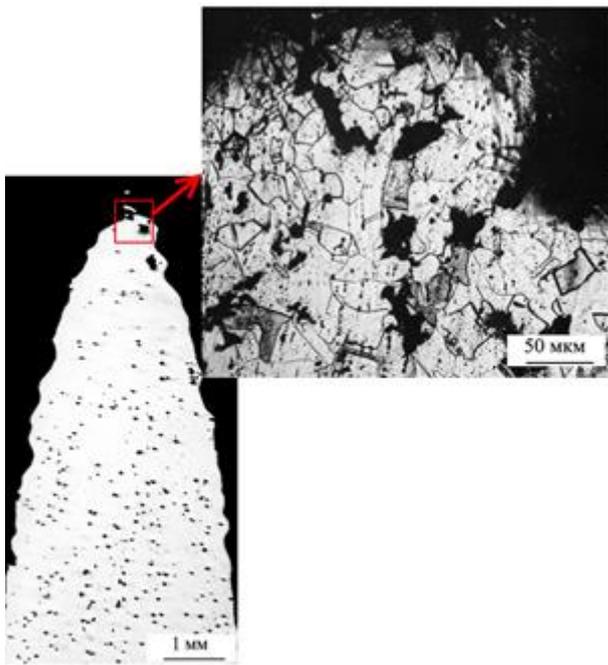
При увеличении температуры испытаний до 1000-1100 °C происходит не только образование микронадрывов, но и получают значительное развитие процессы разупрочнения (рис. 4.10в и рис. 4.11). Деформация при более высоких температурах сопровождается полигонизацией, начальные стадии которой обнаруживаются уже при 1000 °C. Более четкие субграницы наблюдали при более высокой скорости деформации (рис. 4.11 а, б).



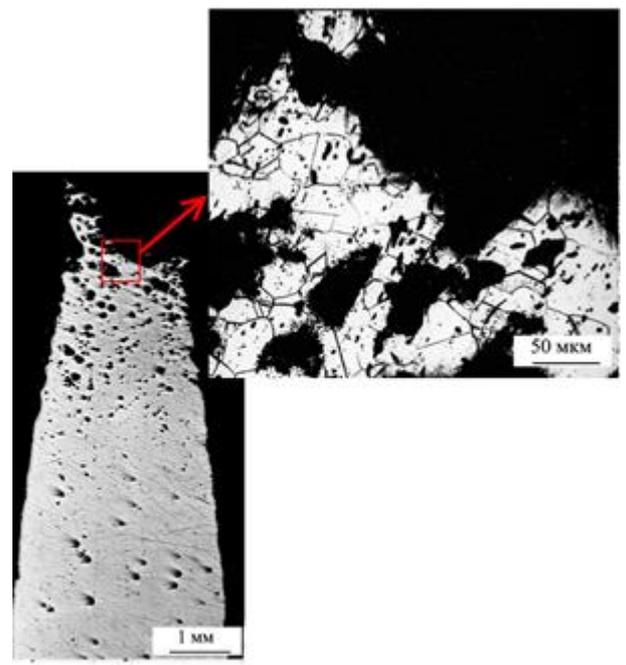
а)



б)



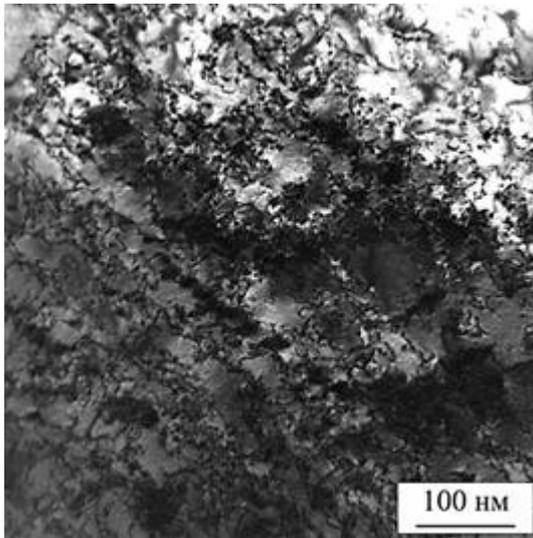
в)



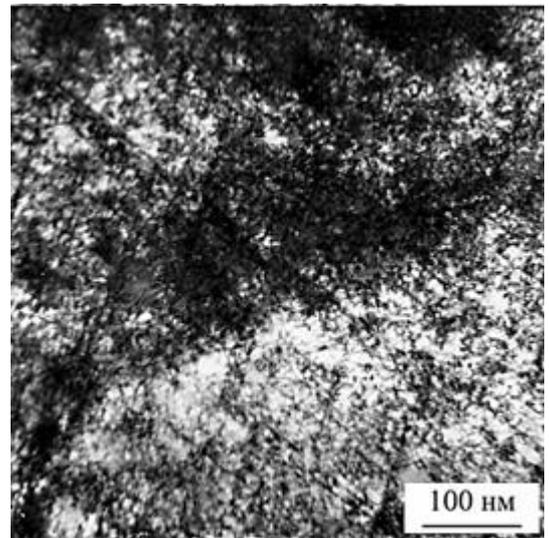
г)

Рисунок 4.9 - Микроструктура шейки литого образца стали 03Х20Н9Г3А0,30 после деформации при температурах:

(а) 1000°C; (б) 1100°C; (в) 1200°C; (г) 1300°C

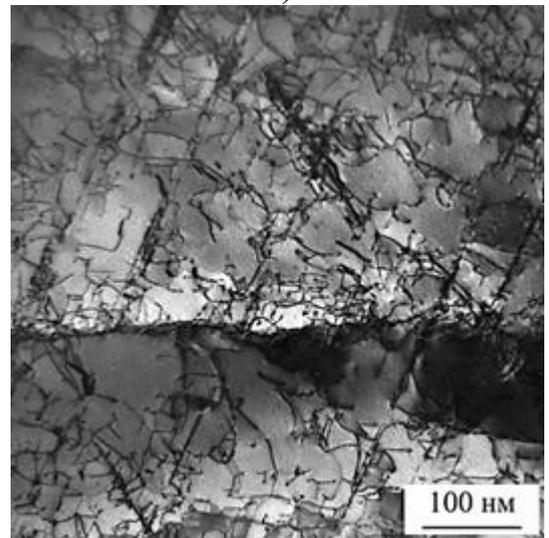


а)

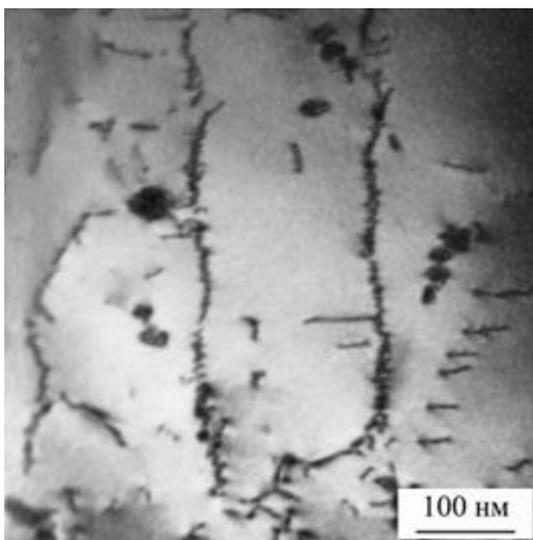


б)

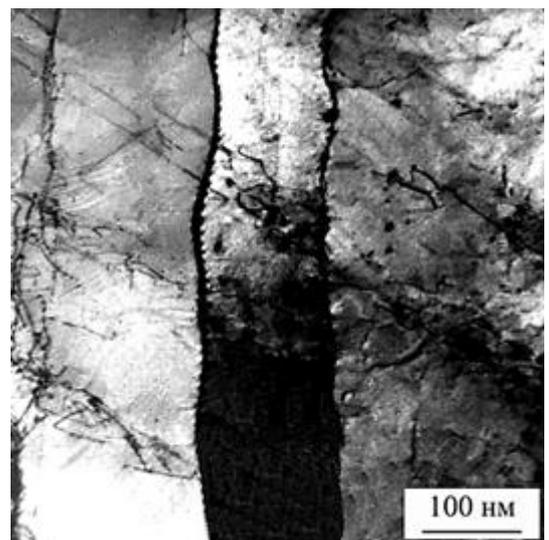
Рисунок 4.10 - Тонкая структура литого металла, деформированного при  
(а) 800 С и скорости деформации  $30 \text{ с}^{-1}$ ;  
(б) 900°С и скорости деформации  $1 \text{ с}^{-1}$ ;  
(в) 1000°С и скорости деформации  $1 \text{ с}^{-1}$



в)



а)



б)

Рисунок 4.11 - Полигональная структура литого металла, деформированного со скоростью  $1 \text{ с}^{-1}$  (а) и  $30 \text{ с}^{-1}$  (б) при 1200°С

Технологическую пластичность сталей типа 03X18H11 и 03X20H9ГЗА0,30 с переменным содержанием кремния (рис. 4.12) оценивали методом горячего растяжения (по относительному сужению образца) и методом горячего кручения по числу оборотов до разрушения ( $n$ ).

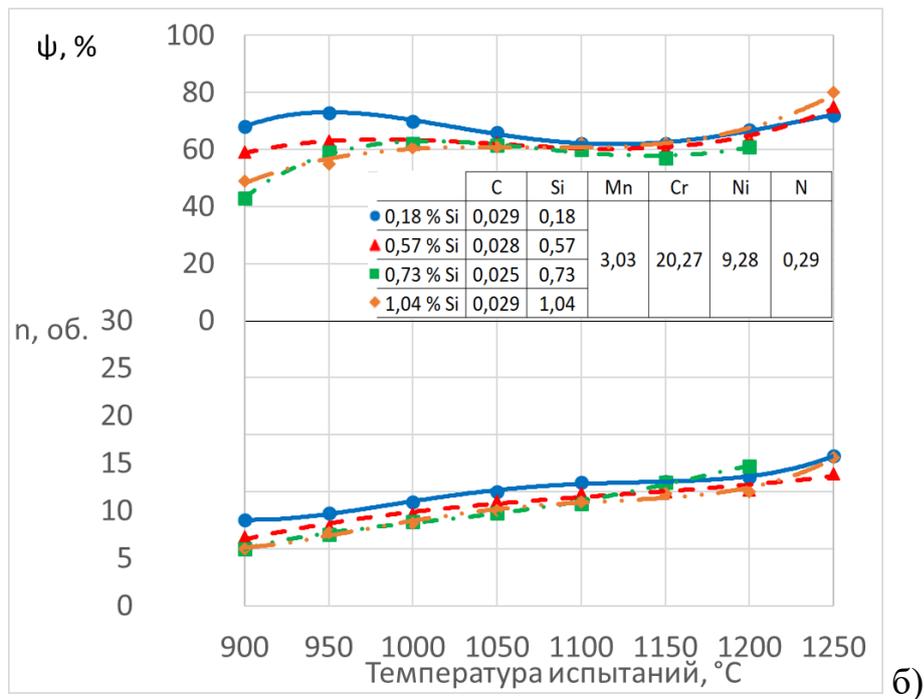
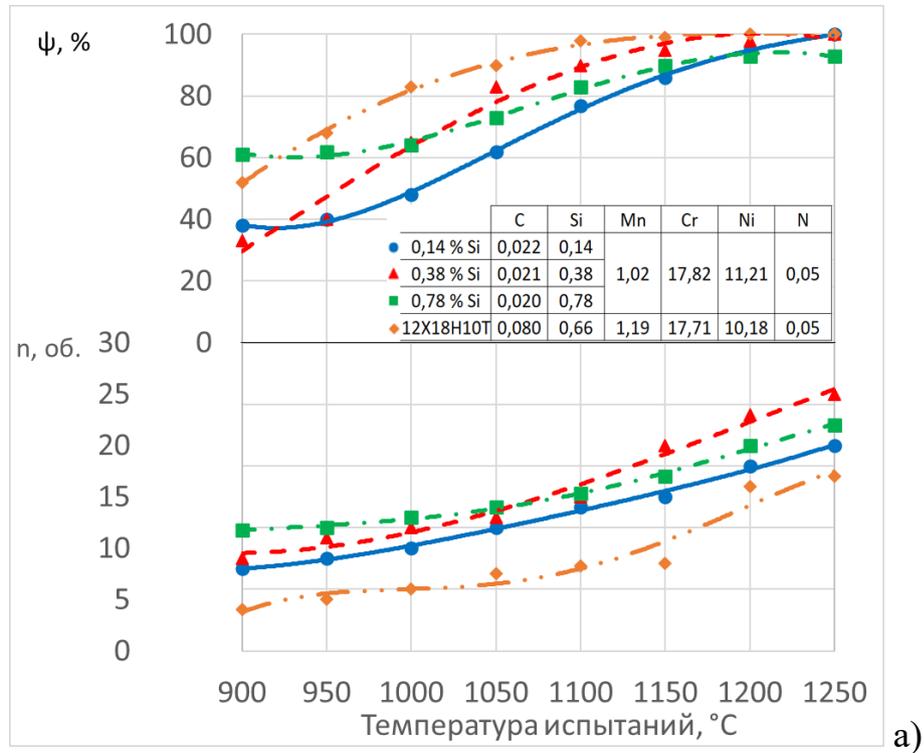


Рисунок 4.12 - Влияние температуры испытания нержавеющей сталей с различным содержанием кремния и азота на горячую пластичность: 0,14-0,78 мас. % Si и 0,05 мас. % N (а); 0,18-1,04 мас. % Si и 0,29 мас. % N (б)

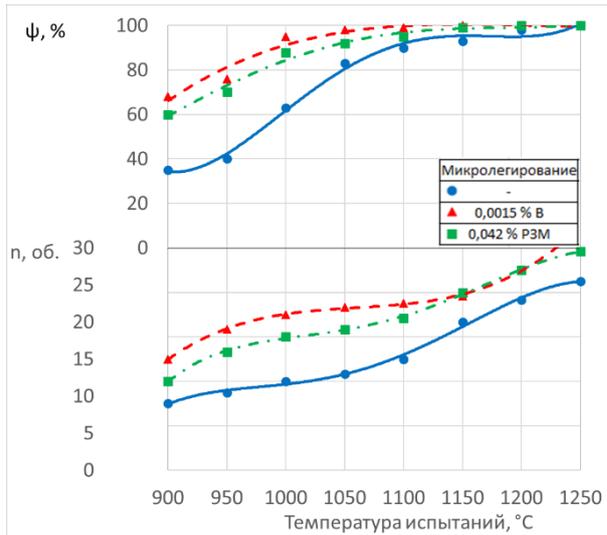
Как видно из приведенных данных (рис. 4.12), сталь 02X18H11ГC0,14 несколько уступает по технологической пластичности стали 02X18H11ГC0,78, сохраняя при этом высокий уровень пластичности при высоких температурах. Для сравнения использовали образцы стали 12X18H10T.

Анализ полученных результатов показал, что оценка технологической пластичности разными методами приводит к различным выводам. Так, при оценке технологической пластичности методом горячего скручивания сталь 12X18H10T значительно уступает исследуемым сталям (см. рис. 4.12). Вместе с тем, при испытании на горячее растяжение она показала небольшое преимущество, что связано с типом напряженно-деформированного состояния при проведении испытаний.

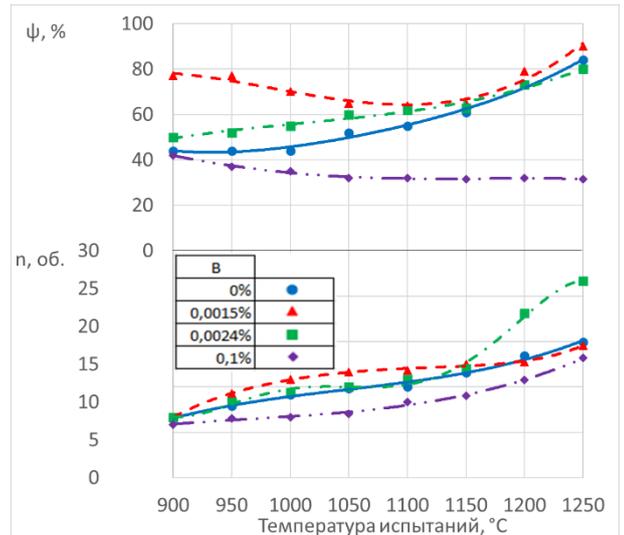
Из рис. 4.12 видно, что высокую пластичность исследуемые стали приобретают при температурах выше 1000 °С. Следует отметить, что при нагреве до 1250 °С, все стали демонстрируют максимальную пластичность, а на образцах при этом отсутствуют следы надрывов, пор и трещин.

Микролегирование бором и РЗМ отчетливо улучшает технологическую пластичность азотистой стали (см. рис. 4.13), 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  $\sigma$ -фазы, а также зерен  $\delta$ -феррита, ответственных за снижение технологической пластичности стали в низкотемпературном (900-1050 °С) и высокотемпературном (1150-1250 °С) интервалах соответственно.



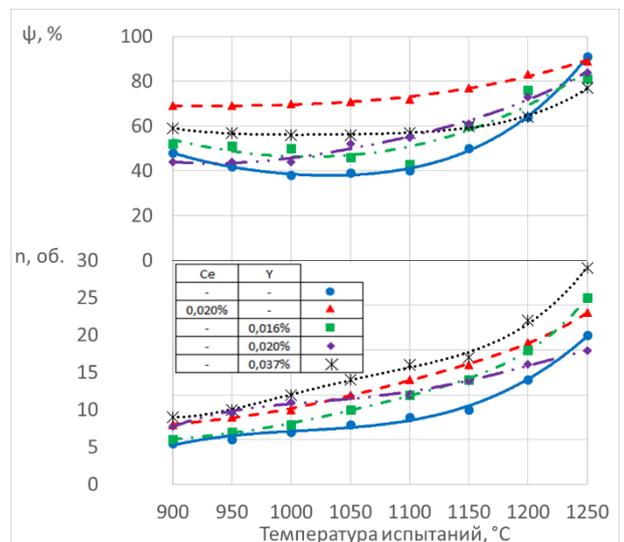
а)



б)

Рисунок 4.13 - Влияние микролегирования бором и РЗМ на горячую пластичность аустенитных сталей:

- а) типа 03X18H11;  
 б) и в) типа 03X20H9Г3А0,30



в)

Увеличение содержания бора в стали свыше 0,0025 мас. % приводит к тому что в зонах обогащенных этим элементом (межосных пространствах и на границах кристаллитов) начинают выделяться бориды хрома  $Cr_2B$ . 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. Особенно наглядно это иллюстрируется при испытаниях на горячее растяжение по критерию относительного сужения образца (см. рис. 4.13).

Редкоземельные элементы активно взаимодействуют с элементами внедрения и растворенными в металле газами (например, серой, кислородом, водородом и др.), очищают матрицу от вредных примесей, оказывающих отрицательное влияние на её свойства [148]. Растворяясь в приграничных объемах, РЗМ замедляют диффузионные процессы выделения и коагуляции избыточных фаз на границах зерен. Все эти факторы положительно влияют на технологическую пластичность стали. В тоже время РЗМ в аустенитной матрице могут играть роль ферритообразующих элементов, и при избыточном их содержании они снижают устойчивость аустенита в приграничных объемах, создавая предпосылки для выделения упомянутых выше  $\delta$ -феррита и  $\sigma$ -фазы.

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 (рис. 4.13).

Причем при испытаниях на горячее кручение максимальное увеличение технологической пластичности было получено при микролегировании стали 03Х20Н9Г3А0,29 иттрием на 0,037 мас. %, а при испытаниях на горячее растяжение максимальный эффект наблюдался от микролегирования церием из расчёта 0,02 мас. %.

## 4.2 СТОЙКОСТЬ К МЕЖКРИСТАЛЛИТНОЙ КОРРОЗИИ [147-149]

### 4.2.1 ЗАКАЛЕННОЕ СОСТОЯНИЕ

Поскольку практика использования хромоникелевых нержавеющей сталей в окислительных средах показала, что межкристаллитная коррозия является одним из основных механизмов разрушения конструкций из сталей аустенитного класса, основное внимание в данном разделе уделено этому виду коррозии.

Подготовку образцов для коррозионных испытаний и испытания осуществляли в соответствии с ГОСТ 6032-2017 (метод ДУ) и описанной выше методикой.

Как отмечено выше, в зарубежных публикациях [14, 22] имеются данные о том, что в хромоникелевых сталях типа 03X18H11 с содержанием кремния близким к 0,8 мас. % наблюдается повышенная скорость коррозии. Однако четкие объяснения причин возникновения подобного экстремума не приводятся. Для их установления проводили испытания, закаленных от 1080 °С в воде образцов сталей типа 03X18H11, в 56 % и 65 % растворах HNO<sub>3</sub> при кипении. В табл. 4.4 и 4.5 приведены результаты 5 циклов испытаний (по 48 часов каждый). Все испытания проводили при постоянном наблюдении за шлифами металла под микроскопом. Это позволило выявить различие в поведении границ зерен изучаемой стали в зависимости от содержания в ней кремния.

Так, при испытаниях стали 02X18H11ГС0,78 в кипящей 56 % HNO<sub>3</sub> границы зерен на шлифе появились уже после 2-х часовой выдержки, а на шлифе стали 02X18H11ГС0,14 - после 6 часовой. Причем, характер травления границ зерен этих сталей также различен. Из рис. 4.14 видно, что у стали с пониженным содержанием кремния (менее 0,20 мас. %), травление происходит, в основном, по границам двойников. Границы зерен при этом 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.

Таблица 4.4 - Результаты испытаний коррозионной стойкости нержавеющей стали в кипящем 56 % 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. %	I	II	III	IV	V	
0,022	0,14	0,264	0,177	0,143	0,132	0,179	0,188
0,021	0,38	0,256	0,135	0,129	0,137	0,164	0,164
0,020	0,78	0,250	0,100	0,118	0,148	0,157	0,155

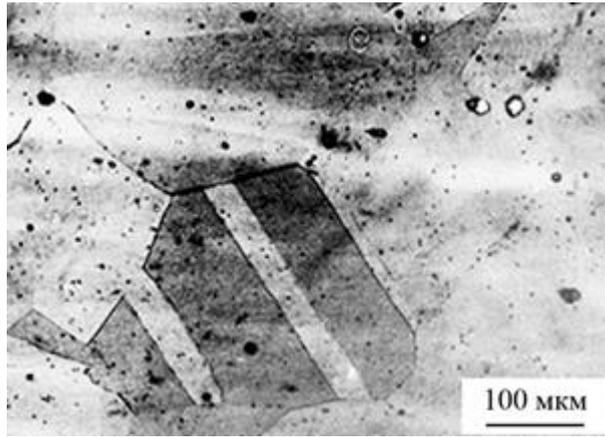
Примечание: Критическая скорость коррозии принята равной свыше 0,5 мм/год.

Таблица 4.5 - Результаты испытаний коррозионной стойкости нержавеющей стали в кипящем 65 % растворе азотной кислоты (т/о: закалка 1080 °С, 30 мин, вода)

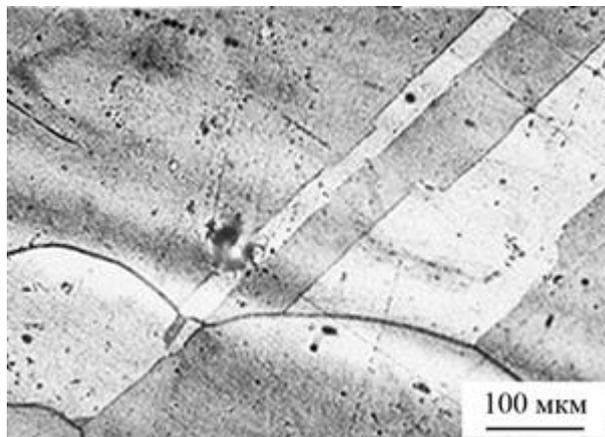
Концентрация элемента			Скорость коррозии по циклам, мм/год (1 цикл = 48 часам)					Средняя скорость коррозии, мм/год
C, мас. %	Si, мас. %	Другое, мас. %	I	II	III	IV	V	
0,022	0,14	-	0,296	0,192	0,199	0,177	0,126	0,198
0,021	0,38	-	0,256	0,262	0,250	0,238	0,216	0,244
		0,0015 В	0,329	0,279	0,248	0,262	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	0,200

Примечание: Критическая скорость коррозии принята равной свыше 0,5 мм/год.

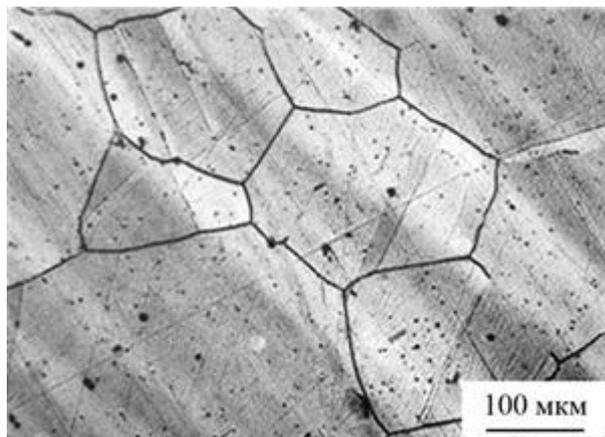
Исходя из полученных результатов по поведению границ зерен закаленной нержавеющей стали, в зависимости от концентрации кремния, можно предположить, что увеличение длительности испытаний в данных условиях приведет к тому, что с поверхности образцов с высоким содержанием кремния (где более интенсивно идет травление границ зерен) в определенный момент времени, когда глубина проникновения МКК превысит размер зерна, начнется выпадение целых зерен. При этом для стали с низкой концентрацией кремния этот процесс будет длиться гораздо большее количество времени, т.к. распространение коррозии вглубь металла по границам двойников идет со значительно более низкой



а)



б)



в)

Рисунок 4.14 - Микроструктура нержавеющей сталей с разной концентрацией кремния после 35 часов испытаний в кипящей 56 %  $\text{HNO}_3$ :

а) 02X18H11ГC0,14; б) 02X18H11ГC0,38; в) 02X18H11ГC0,78

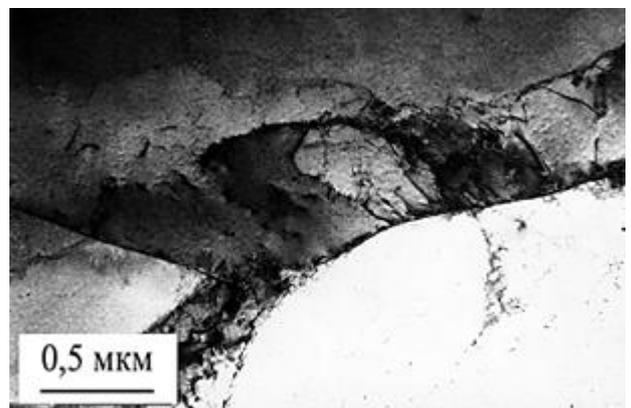
скоростью. Это обусловлено тем, что, после вытравливания нестойкой плоскости двойника, вероятность встретить двойник с точно такой же нестойкой плоскостью в глубине (под первым двойником) очень мала. В тоже время, МКК, идущая по границам зерен, распространяется вглубь с очень большой скоростью, т.к. при проникновении коррозионной среды вглубь металла она взаимодействует и разрушает новую нестойкую границу.

Следовательно, с момента начала выпадения отдельных зерен из стали с высоким содержанием кремния, должна резко возрасти потеря массы образца и, соответственно, разница в скоростях коррозии, по сравнению со сталью с низкой концентрацией кремния. По результатам исследований видно (см. табл. 4.4 и 4.5), что сталь всех вариантов в закаленном состоянии имеет соизмеримые средние скорости коррозии, не превышающие 0,28 мм/год (скорость свыше 0,5 мм/год недопустима). Зависимость общих потерь массы от содержания кремния в данных условиях не обнаруживается.

Электронномикроскопические исследования состояния границ зерен в закаленном состоянии ( $T_{\text{зак}} = 1080$  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 (рис. 4.15).



а) 02X18H11GC0,14



б) 02X18H11GC0,78

Рисунок 4.15 - Трансмиссионная электронная микроскопия образцов нержавеющей сталей после закалки с температуры 1080 °С

Анализ потерь по массе, а также металлографическое изучение шлифов после каждого цикла выявили, что микролегированная бором сталь 02X18H11ГC0,38P наиболее подвержена МКК. Уже после первого цикла испытаний на шлифе стали четко выявляться границы зерен (аналогично высококремнистой стали, см. рис. 4.14 в), в то время как у образцов исходной стали 02X18H11ГC0,38 (без бора) границы зерен были обозначены слабее. Сталь 02X18H11ГC0,38Ч с добавкой PЗМ показала более высокую стойкость к МКК. После первого цикла испытаний границы зерен протравливались слабо и неравномерно. Кроме того, травление также шло и по границам двойников (аналогично низкокремнистой стали, см. рис. 4.14 а). Такой характер травления шлифов сохранился до конца испытаний.

На основании металлографических исследований можно заключить, что добавка бора даже в незначительных количествах отрицательно сказывается на стойкости нержавеющей стали к МКК, а введение PЗМ в сталь позволяет улучшить стойкость границ зерен.

Однако важно отметить, что по результатам, приведенным в табл. 4.4 и 4.5, нельзя однозначно судить о влиянии кремния на стойкость границ зерен исследуемой стали при воздействии окислительной среды. Методика определения склонности стали к коррозии по потере образцом массы не позволяет отделить потери металла, приходящиеся на матрицу зерна от потерь металла на границах зерна (непосредственно межкристаллитная коррозия).

Такого дифференцирования коррозии можно достичь, прибегая к одному из следующих методов:

1. Применение для испытаний коррозионной стойкости более жестких условий (провоцирующие нагревы, введение ионов  $Cr^{+6}$ , увеличения температуры испытания или концентрации кислоты);
2. Удлинением испытаний в менее жестких условиях (кипящей 56 % и 65 %  $HNO_3$ ) до начала выпадения зерен. Однако, даже сравнительно длительных выдержек порядка 1000 часов не всегда достаточно, чтобы вызвать выпадение целых зерен с поверхности образцов в лабораторных условиях (при условии проведения испытаний на закаленных образцах);

3. Вести постоянное наблюдение под микроскопом за скоростью и характером травления границ зерен.

Первый и третий подход разделения вклада общей и межкристаллитной коррозии были использованы в данной работе для установления отрицательного влияния кремния на стойкость границ зерен в окислительной среде.

Для более убедительного выявления влияния кремния в закаленной стали на стойкость её границ в окислительных условиях, испытания были ужесточены введением ионов  $\text{Cr}^{+6}$ . Для ускорения испытаний был использован раствор, содержащий 27 %  $\text{HNO}_3$  и 4 г/л  $\text{Cr}^{+6}$ . Результаты испытаний приведены в табл. 4.6.

Из табл. 4.6 следует, что в ужесточенных условиях испытаний все образцы показали высокую склонность к МКК, но видна явная зависимость коррозионного повреждения металла от содержания в нем кремния. Выпадение зерен с поверхности исследуемых образцов на высококремнистой стали 02X18H11ГC0,78 было отмечено уже на первом цикле испытаний, в то время как на остальных образцах только на втором цикле испытаний.

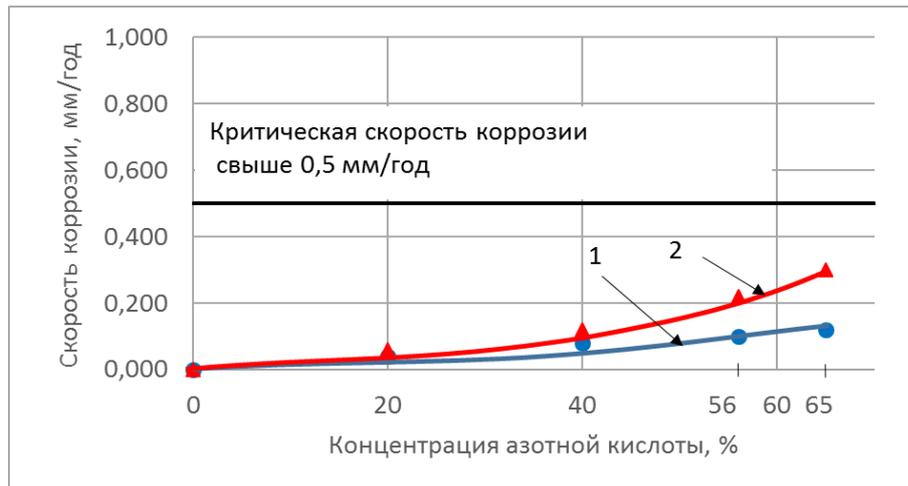
Таблица 4.6 - Результаты испытаний коррозионной стойкости нержавеющей сталей в кипящем растворе 27 %  $\text{HNO}_3$  + 4 г/л  $\text{Cr}^{+6}$  (т/о: закалка 1080 °С, 30 мин, вода)

Концентрация элемента		Скорость коррозии по циклам, мм/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	<b>1,651</b>	<b>1,472</b>	<b>1,080</b>	<b>1,402</b>	<b>1,337</b>	<b>1,370</b>	0,025
0,021	0,38	<b>1,962</b>	<b>2,354</b>	<b>3,401</b>	<b>4,033</b>	<b>4,883</b>	<b>3,325</b>	0,137
0,020	0,78	<b>2,550</b>	<b>3,117</b>	<b>7,456</b>	<b>7,783</b>	<b>8,393</b>	<b>5,864</b>	0,192

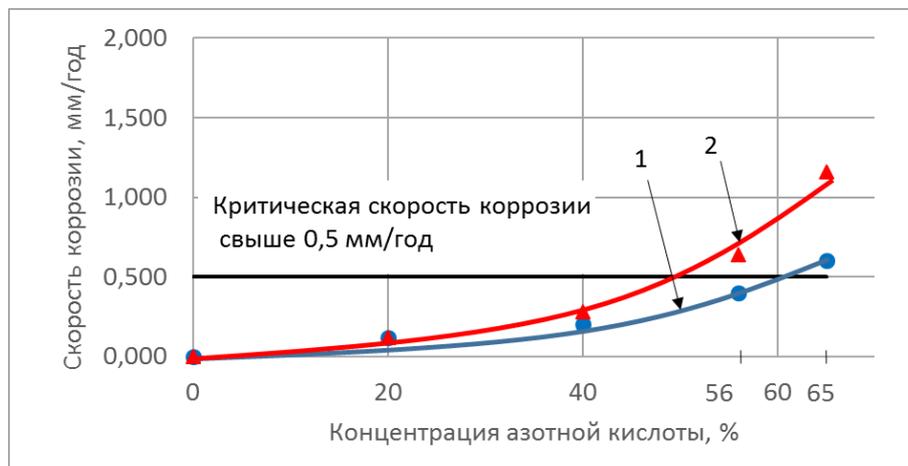
Примечания: Критическая скорость коррозии принята равной свыше 0,5 мм/год;  
**Полужирным** выделено неудовлетворительное сопротивление МКК

Как видно из табл. 4.6, сталь с высокой концентрацией кремния также имеет самые высокие показатели скорости коррозии по циклам и средней скорости коррозии, что согласуется с данными работ [14, 22]. По результатам испытаний однозначно видно уменьшение как потерь массы, так и глубины проникновения МКК с уменьшением содержания кремния в стали.

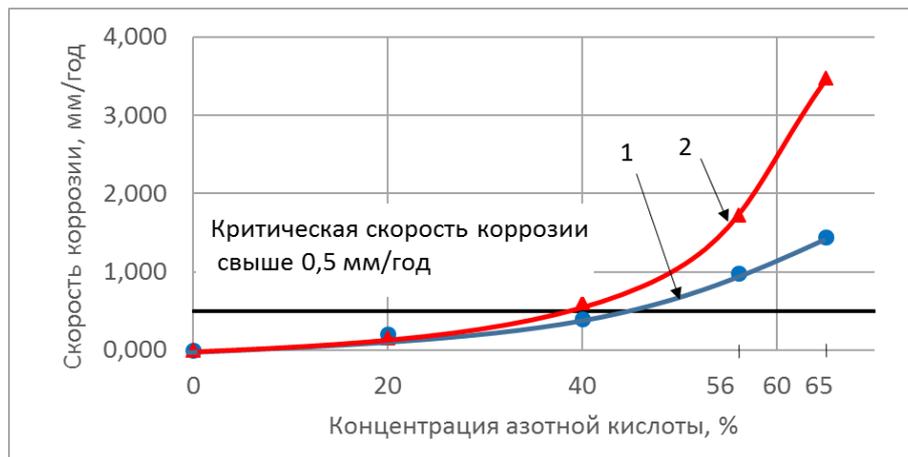
Для определения предельной температуры и концентрации азотной кислоты при которых исследуемые стали в закаленном состоянии остаются стойкими к МКК, провели испытания коррозионной стойкости в  $\text{HNO}_3$  концентрацией 20, 40, 56 и 65 % при 100, 120 и 130 °С. Испытания показали, что увеличение, как концентрации кислоты, так и её температуры закономерно приводит к возрастанию коррозионных потерь у всех испытанных сталей (рис. 4.16). С поверхности образцов высококремнистой стали 02X18H11GC0,78 значительное выпадение зерен происходит в условиях 56 и 65 %  $\text{HNO}_3$  при 120 и 130°С, что резко увеличивает коррозионные потери образцов этой стали, в то время как выпадения зерен у стали с низкой концентрацией кремния не наблюдали. При меньших температурах и концентрациях азотной кислоты коррозионные потери всех сталей сблизились. Наблюдение за характером травления шлифов всех исследованных образцов позволяют прогнозировать более сильное межкристаллитное разрушение высококремнистых образцов по сравнению с низкокремнистыми при ужесточении условий испытаний (в данном случае 56 и 65%  $\text{HNO}_3$  при температурах 120 и 130°С), т.к. из ранее сделанных наблюдений следует, что травление образцов низкокремнистой стали происходит преимущественно по двойникам, а в образцах стали с высоким содержанием кремния - по границам зерен.



а)



б)



в)

Рисунок 4.16 - Скорости коррозии закаленных нержавеющей сталей с различным содержанием кремния в зависимости от концентрации азотной кислоты при разных температурах:  
а) 100 °С; б) 120 °С; в) 130 °С

1 - 02X18H11ГC0,14; 2 - 02X18H11ГC0,78

## 4.2.2 ИСПЫТАНИЯ ПОСЛЕ ПРОВОЦИРУЮЩЕГО НАГРЕВА

### 4.2.2.1 ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЯ

Предварительные исследования показали, что коррозионная стойкость исследуемых аустенитных сталей в состоянии после закалки мало зависит от концентрации кремния в стали при испытаниях по ГОСТ 6032-2017 (метод ДУ). Однако практический интерес представляет исследование коррозионной стойкости этих сталей после провоцирующего нагрева, т.к. стали такого класса часто подвергаются сварке или работают при повышенных температурах.

Испытания также проводили по ГОСТ 6032-2017 (метод ДУ), который является наиболее жестким из всех других методов, рассмотренных в ГОСТ 6032-2017.

В табл. 4.7 приведены результаты коррозионных испытаний образцов лабораторной выплавки. Видно, что с возрастанием содержания кремния в стали повышаются коррозионные потери (например, после закалки с 1080 °С и провоцирующего нагрева при 650 °С с 0,190 мм/год при содержании Si = 0,14 до 0,489 мм/год при содержании Si = 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. %), величина коррозионных потерь не превышала критической нормы, предъявляемой к подобным сталям требованиями ГОСТ 6032-2017. Последнее, как это будет показано ниже, следует объяснять низким содержанием углерода (0,020 %) в стали этой плавки. В целях изучения этого обстоятельства была специально выплавлена еще одна плавка 03X18H11GC0,78 с повышенным содержанием углерода и кремния (C - 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 т.е. более чем в 30 раз.

Таблица 4.7 - Результаты испытаний коррозионной стойкости нержавеющей сталей в кипящем 65 % растворе азотной кислоты

Вариант А:

(т/о: закалка 1080 °С, 30 мин, вода, нагрев 650 °С, 1 час, воздух)

Концентрация			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	<b>1,193</b>	<b>2,981</b>	<b>2,673</b>	<b>5,379</b>	<b>2,506</b>
		0,042 РЗМ	0,229	0,229	0,226	0,210	0,277	0,234
0,020	0,78	-	0,285	0,397	<b>0,563</b>	<b>0,524</b>	<b>0,676</b>	0,489
0,030		-	<b>1,116</b>	<b>7,331</b>	<b>28,60</b>	<b>21,33</b>	<b>23,37</b>	<b>16,340</b>

Вариант Б:

(т/о: закалка 1120 °С, 30 мин, вода, нагрев 650 °С, 1 час, воздух)

Концентрация			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	-	0,173	0,188	0,182	0,193	0,245	0,196
0,021	0,38	-	0,352	0,313	0,291	0,275	0,236	0,293
		0,0015 В	0,283	<b>1,337</b>	<b>3,019</b>	<b>3,190</b>	<b>5,434</b>	<b>2,652</b>
		0,042 РЗМ	0,229	0,205	0,203	0,235	0,274	0,229
0,020	0,78	-	0,330	0,338	<b>0,599</b>	<b>0,582</b>	<b>0,654</b>	<b>0,501</b>
0,030		-	0,363	<b>0,748</b>	<b>1,120</b>	<b>4,310</b>	<b>16,72</b>	<b>4,650</b>

Вариант В:

(т/о: закалка 1150 °С, 30 мин, вода, нагрев 650 °С, 1 час, воздух)

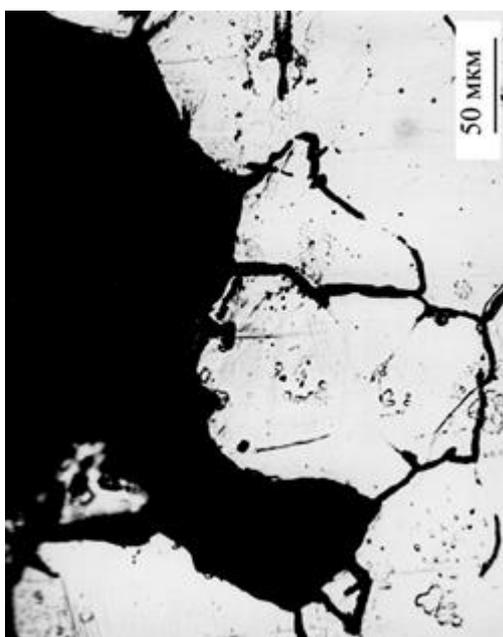
Концентрация			Скорость коррозии по циклам, мм/год (1 цикл = 48 часам)					Средняя скорость коррозии, мм/год
С, мас. %	Si, мас. %	Другое, мас. %	I	II	III	IV	V	
0,022	0,14	-	0,171	0,177	0,183	0,184	0,171	0,177
0,021	0,38	-	0,240	0,224	0,234	0,251	0,230	0,235
		0,0015 В	<b>0,505</b>	<b>2,750</b>	<b>6,154</b>	<b>6,935</b>	<b>11,64</b>	<b>5,596</b>
		0,042 РЗМ	0,242	0,231	0,234	0,289	0,313	0,261
0,020	0,78	-	0,288	0,364	<b>0,503</b>	<b>0,685</b>	<b>0,635</b>	0,495
0,030		-	0,271	0,448	<b>0,693</b>	<b>3,350</b>	<b>2,557</b>	<b>1,443</b>

Примечания: Критическая скорость коррозии принята равной свыше 0,5 мм/год;  
**Полужирным** выделено неудовлетворительное сопротивление МКК

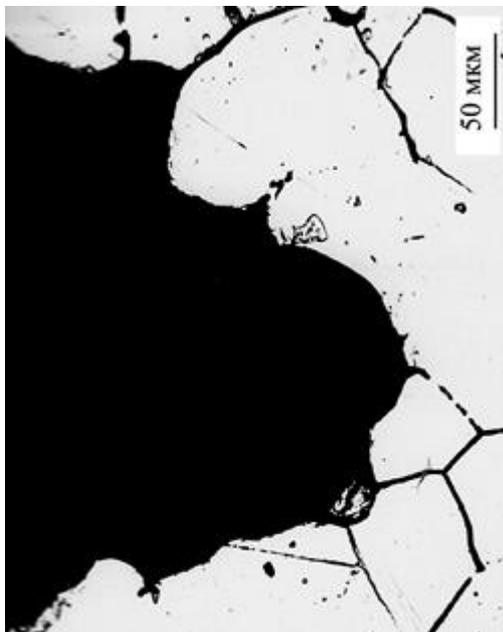
Исследование микроструктуры и состояния границ зерен закаленных образцов после провоцирующего нагрева и прошедших испытания коррозионной стойкости по методу ДУ, подтвердило явно неблагоприятное влияние кремния на склонность нержавеющей стали к межкристаллитной коррозии в кипящей азотной кислоте (рис. 4.17). Повышенная и практически непрерывная травимость границ зерен характерна для металла с высоким содержанием кремния, в то время как на металле с низким содержанием кремния она оказывается выраженной значительно слабее. Просмотр шлифов стали 02X18H11ГC0,14 показал, что поверхность металла имеет растравы на границах зерен и границах двойников, при этом границы зерен протравлены неравномерно. Предельная глубина проникновения коррозии составила до 50 мкм за пять циклов испытаний (рис. 4.17, а), в то время как, у стали 02X18H11ГC0,78 глубина проникновения коррозии достигала до 180 мкм (см. рис. 4.17 в, д), что примерно в 3,5 раза больше. При этом на рис. 4.17 в, д хорошо видно, что по мере разрушения границ зерен, отдельные зерна теряли связь друг с другом и выкрашивались с поверхности образца, образуя полости.

Полученные данные оказались в полном соответствии с ранее сделанными выводами об избирательном механизме травления поверхности металла, а именно: преимущественном травлении границ двойников в низкокремнистой стали и, наоборот, интенсивном травлении границ зерен в высококремнистой стали.

Электронномикроскопические исследования фольг на просвет показали, что провоцирующий нагрев закаленных образцов приводит к выделению на границах зерен металла с повышенным содержанием кремния (0,78 мас. %) дисперсных частиц избыточной фазы. Как видно из рис. 4.18, частицы располагаются на границах зерен цепочками и колониями. В металле с низкой концентрацией кремния (0,14 мас. %) подобные выделения практически не обнаруживаются (см. рис. 4.18 а).



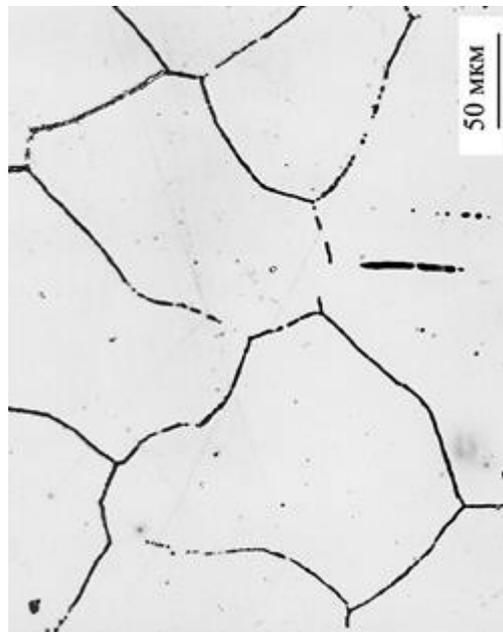
д)



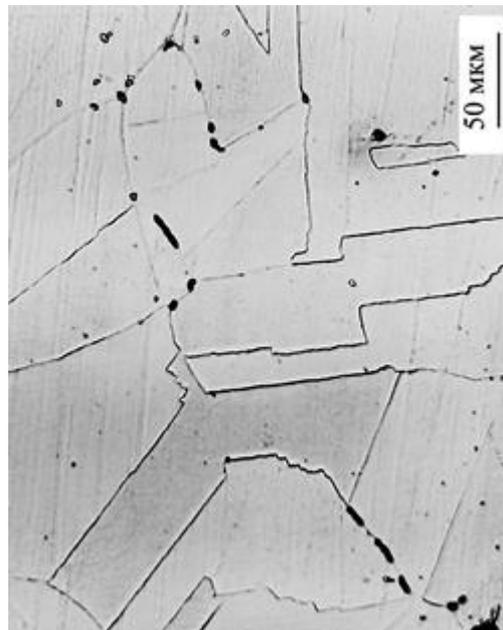
в)



а)



г)



б)

Рисунок 4.17 - Микроструктура аустенитных сталей после испытаний на МКК по методу ДУ в состоянии после закалки с температуры 1080 °С и нагрева при 650 °С в течение 1 часа:

02X18H11ГC0,14

а) край образца, б) сердцевина образца;

02X18H11ГC0,78

в) край образца, д) край образца,

г) сердцевина образца

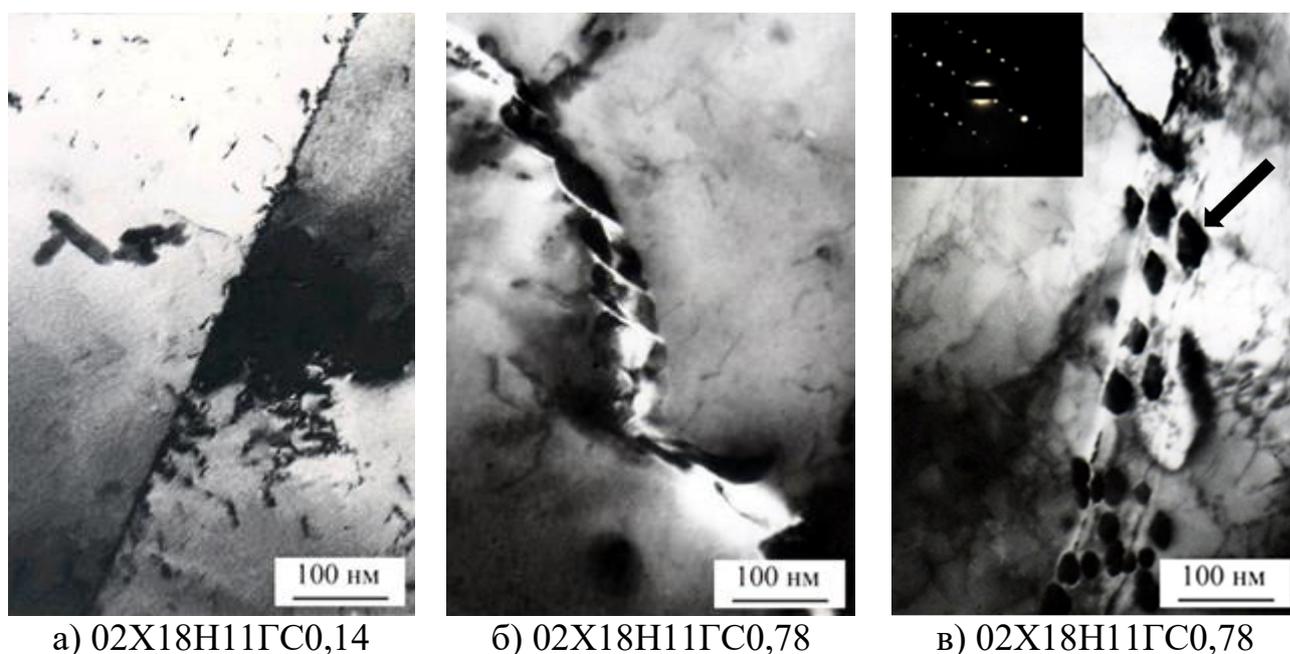


Рисунок 4.18 – Электронномикроскопическое изображение состояния границ зерен сталей, подвергнутых закалке от 1080 °С и провоцирующему нагреву в течение 10 ч при 650 °С (на рис.1в сверху приведена электронограмма с осью зоны  $\langle 120 \rangle$ , снятая с выделения, обозначенного стрелкой)

Электронограмма, снятая с одного из выделений, которое обозначено стрелкой на рис. 4.18 в, свидетельствует о том, что оно представляет собой монокристалл и когерентно связано с матрицей. Расчёт (табл. 4.8) общей дифракционной картины участка фольги стали 02X18H11GC0,78 (рис. 4.19) 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 электронограмме наблюдается расщепление рефлексов, свидетельствующее о расслоении твердого раствора. Параметр решетки проидентифицированной исследуемой фазы, являющейся соединением типа  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , составляет  $10,615 \text{ \AA}$  и несколько отличается от параметра решетки карбида  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  который равен  $10,65 \text{ \AA}$ .

Полученные результаты согласуются с данными работы [152]. Авторы этой работы изучали влияние содержания кремния (0,09-1,03 мас. %) на стойкость к МКК стали 12X18H10T в азотной и серной кислотах. При проведении исследований ими была замечена пониженная стойкость к коррозии у образцов

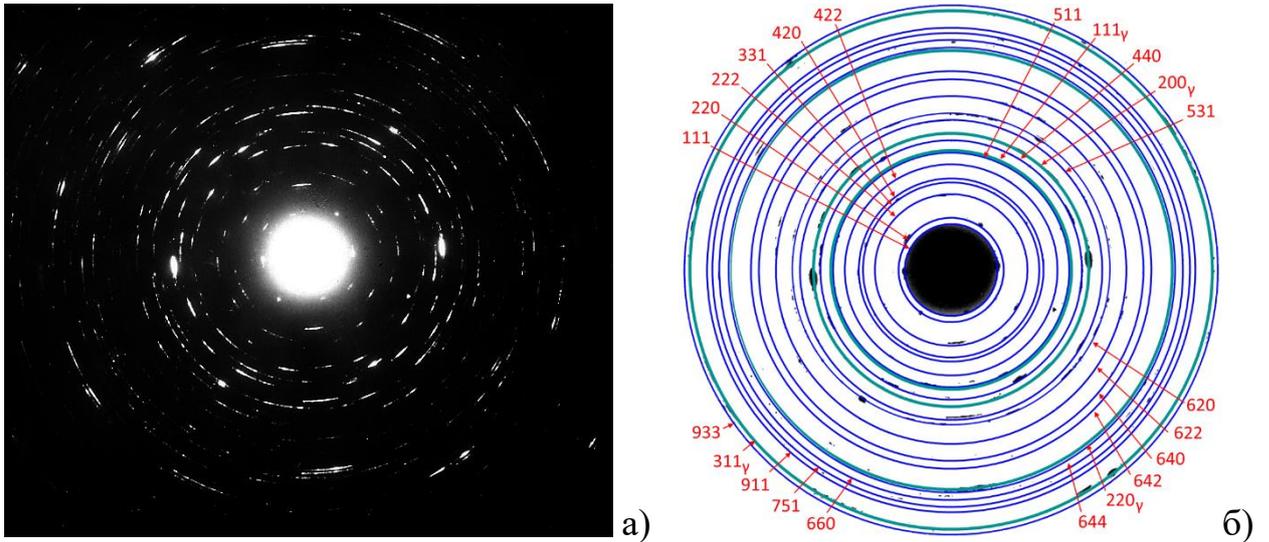


Рисунок 4.19 - Микроэлектроннограмма закаленной стали 02X18H11ГC0,78, подвергнутой провоцирующему нагреву при 650 °С в течении 10 часов (а) и ее индцирование (б)

Таблица 4.8 - Результаты идентификации фазового состава по микроэлектроннограмме

№ п/п	Данные расчёта			Литературные данные (картотека PDF-2)					
				Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>			γ-Fe		
	I	HKL	d, Å	I	HKL	d, Å	I, %	HKL	d, Å
1	ср	111	6,12	сл	111	6,148	-	-	-
2	ср	220	3,76	сл	220	3,765	-	-	-
3	ср	222	3,075	сл	222	3,074	-	-	-
4	ср	331	2,43	сл	331	2,443	-	-	-
5	ср	420	2,363	ср	420	2,375	-	-	-
6	с	422	2,16	ср	422	2,168	-	-	-
7	с	333	2,07	-	-	-	100	111	2,08
8	с		2,035	с	511	2,044	-	-	-
9	ср	440	1,86	ср	440	1,878	-	-	-
10	ср	400	1,78	-	-	-	86	200	1,798
11	ср	442	1,76	ср	531	1,796	-	-	-
12	сл	620	1,662	сл	620	1,684	-	-	-
13	сл	622	1,588	сл	622	1,606	-	-	-
14	сл	640	1,461	сл	640	1,477	-	-	-
15	сл	642	1,412	сл	642	1,423	-	-	-
16	ср	820	1,280	ср	644	1,288	-	-	-
17	ср		1,26	-	-	-	71	220	1,271
18	ср	660	1,24	ср	660	1,252	-	-	-
19	ср	751	1,222	ср	751	1,227	-	-	-
20	ср	911	1,161	ср	911	1,166	-	-	-
21	с	933	1,075	-	-	-	86	311	1,083
22	с		1,055	сл	933	1,068	-	-	-

Примечания: с - сильная, ср - средняя, сл - слабая интенсивность;

Знаком «}» указаны парные линии расслоившегося аустенита;

Знак «-» означает отсутствие данных

стали с высоким содержанием кремния. Однако рентгеноструктурный анализ и металлографические исследования границ аустенитных зерен не выявили какой-либо фазы, содержащей значительное количество кремния и ухудшающей тем самым коррозионную стойкость стали. В то же время измерение микротвердости поперек зерна, начиная от межзеренной границы, позволило установить, что вдоль границ аустенитных зерен твердость повышена (рис. 4.20).

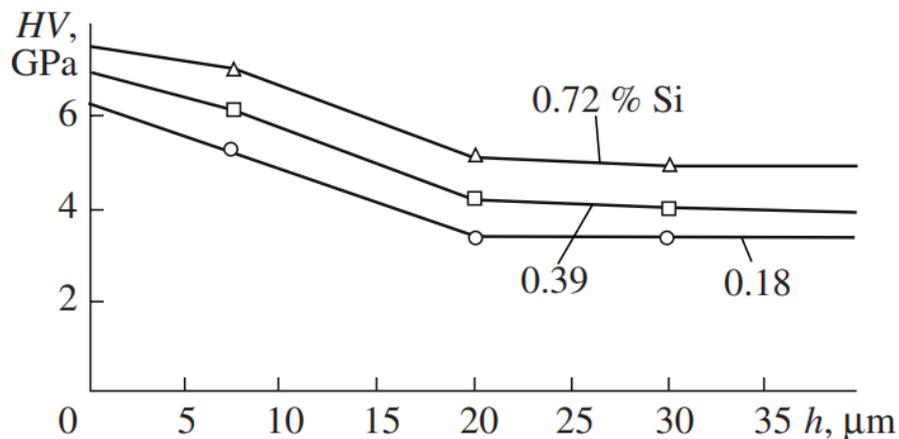


Рисунок 4.20 - Зависимость микротвердости HV при удалении от границы зерна в образцах стали 12X18H12T с различной концентрацией кремния (h, мкм - расстояние от границы зерна вглубь зерна) [152]

Дополнительные исследования, проведенные авторами работы [152], с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) показали, что в тонком (до 2000 Å) приграничном слое концентрация кремния в 4-8 раз выше, чем в теле зерна, т.е. на расстояниях порядка 20000 Å (см. табл. 4.9).

Солнцев Ю.П. с коллегами считают, что механизм образования таких неравновесных сегрегаций кремния основан на гипотезе накопления примесей вблизи границ зерен в металле 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. Это было показано в работе [152], 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 высококремнистых сталях с 0,8% Si, наблюдаются копланарные скопления дислокаций вдоль границ зерен, и их количество в два раза больше, чем в объеме зерна.

Таблица 4.9 - Концентрация элементов у границы и в глубине зерна в образцах стали 12X18H12T с различной концентрацией кремния [152]

Содержание кремния в образце, мас. %	Элемент, определенный при помощи (EDX)	Средняя концентрация (мас. %) в слое толщиной 1000 Å при удалении от границы аустенитного зерна, Å			
		0-1000	1000-2000	10 000-11 000	20 000-21 000
0,18	Cr	17,90	18,00	17,30	17,60
	Ni	11,20	11,40	12,00	11,80
	C	0,12	0,11	0,12	0,12
	<b>Si</b>	<b>1,14</b>	<b>1,12</b>	<b>0,36</b>	<b>0,14</b>
0,39	Cr	18,10	18,00	17,30	17,30
	Ni	11,70	11,70	11,80	11,80
	C	0,11	0,11	0,12	0,11
	<b>Si</b>	<b>2,91</b>	<b>2,73</b>	<b>0,52</b>	<b>0,27</b>
0,72	Cr	18,00	18,10	18,20	18,10
	Ni	11,40	11,80	11,70	11,60
	C	0,12	0,12	0,11	0,12
	<b>Si</b>	<b>3,42</b>	<b>3,18</b>	<b>0,91</b>	<b>0,57</b>
1,03	Cr	17,90	18,20	18,00	18,10
	Ni	11,60	11,80	11,70	11,60
	C	0,11	0,11	0,12	0,12
	<b>Si</b>	<b>4,70</b>	<b>4,21</b>	<b>1,94</b>	<b>0,82</b>

По данным работы [153] увеличение в стали 12X18H10T содержания кремния с 0,09 до 1,03 мас. % вызывает уменьшение энергии активации диффузии от 129,3 до 108,9 кДж/моль. Увеличение концентрации кремния по границам зерен аустенитизированных образцов при провоцирующем нагреве также вызывает образование сегрегаций, которые стремятся к равновесному содержанию [154], то есть к ускоренному перераспределению кремния к границе раздела (границе зерна).

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что в хромоникелевой системе легирования с низким содержанием углерода при содержании кремния на верхнем пределе (0,78%) после закалки с 1080 °C в процессе последующего нагрева при 650 °C по границам зерен выделяются соединения типа  $Cr_{23}C_6$  с измененным параметром решетки (несоответствие составляет ~ 0,33 %), что обусловлено вхождением в состав карбида некоторого количества кремния, имеющего меньший атомный радиус (1,18 Å), чем у хрома (1,28 Å).

Эти включения имеют определенную ориентационную связь с прилегающим слоем матрицы. Когерентная связь избыточной фазы с аустенитом становится возможной благодаря уменьшению параметра решетки аустенита в непосредственной близости от карбидных включений с 3,565 Å до 3,530 Å (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 гомофильный 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 т. п.) зависит ширина слоя аустенита с уменьшенным параметром решетки, т.е. степень развития расслоения аустенита - состояния, определяющего готовность к выделению избыточной фазы по границам зерен.

Следует отметить еще одну особенность поведения кремния в железо - углеродистых системах - интенсификацию кремнием процессов графитизации (например, в чугунах). Кремний является единственным элементом замещения, имеющим меньший атомный радиус, чем у атома железа. Это позволяет объяснить аномальный характер в изменении параметра решетки, а также облегчение протекания процессов зарождения и выделения избыточных фаз и, следовательно, таких процессов как графитизация, карбидообразование, обезуглероживание и т.п.

#### **4.2.2.2 СОВМЕСТНОЕ ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЯ И АЗОТА**

Испытания коррозионной стойкости металла проводили по описанной выше методике (метод ДУ, ГОСТ 6032-2017).

Для испытаний специально готовили образцы толщиной 6-8 мм. Как показали исследования близкой по составу нержавеющей стали без азота (см. табл. 4.4 и 4.5), в закаленном состоянии даже у стали 02X18H11ГС0,38Р, микролегированной

бором, скорость коррозии не превышает 0,28 мм/год. Поэтому коррозионную стойкость образцов азотистых сталей в закаленном состоянии не исследовали, считая их удовлетворяющими критерию по скорости коррозии не более 0,5 мм/год.

Таким образом, предварительная термообработка заготовок состояла в закалке от температур 1050 или 1100 °С, а также последующем провоцирующем нагреве при 650 °С в течение одного часа. Результаты испытаний образцов в кипящей 65 % азотной кислоте (метод ДУ) представлены в табл. 4.10. Как видно из табл. 4.10, все образцы с низким содержанием углерода (менее 0,03 мас. %) и повышенным азотом (0,16 - 0,30 мас. %) показали вполне удовлетворительные результаты.

Наряду с этим, образцы, отличавшиеся повышенным содержанием углерода (0,037; 0,052; 0,060), при той же системе легирования показали чрезвычайно низкую коррозионную стойкость (скорость коррозии достигала 6-7 мм/год).

Из данных, приведенных в табл. 4.10 видно, что коррозионная стойкость стали с азотом ниже, чем у стали 03X18H11, при том, что азотистые стали имеют более высокую прочность- их предел текучести выше примерно на 50-70 % (см. табл. 4.1).

Для установления причин высокой и низкой коррозионной стойкости образцов исследуемых сталей проведены электронно-микроскопические исследования тонких фольг на просвет, микрофотографии которых представлены на рис. 4.20. Видно, что образцы, показавшие высокую коррозионную стойкость характеризуются меньшей плотностью дислокаций и это особенно четко обнаруживается при рассмотрении приграничных зон и когерентных границ двойников.

Таблица 4.10 - Результаты испытаний коррозионной стойкости нержавеющей стали в кипящем 65 % растворе азотной кислоты

Вариант А:

(т/о: закалка 1050 °С, 30 мин, вода, нагрев 650 °С, 1 час, воздух)

Марка	Коррозия за цикл, мм/год			Средняя скорость коррозии за три цикла, мм/год	С, мас. %	N, мас. %
	I	II	III			
03X18H11	0,249	0,243	0,243	0,245	0,024	0,05
04X18H11Г1А0,16	0,319	0,739	2,011	<b>1,023</b>	<b>0,037</b>	0,16
03X18H11Г1А0,16	0,295	0,317	0,425	0,312	0,022	0,16
05X19H9ГЗА0,21	0,480	3,626	17,500	<b>7,202</b>	<b>0,052</b>	0,21
03X20H9ГЗА0,27	0,154	0,398	0,602	0,382	0,025	0,27
06X19H9ГЗА0,23	0,515	1,820	17,783	<b>6,706</b>	<b>0,060</b>	0,23
03X20H9ГЗА0,30	0,260	0,303	0,253	0,272	0,025	0,30

Примечания:

1. **Полужирным** выделены неудовлетворительные результаты испытаний;
2. Критическая скорость коррозии принята равной свыше 0,5 мм/год;
3. Проводили три цикла испытаний по 48 часов каждый.

Вариант Б:

(т/о: закалка 1100 °С, 30 мин, вода, нагрев 650 °С, 1 час, воздух)

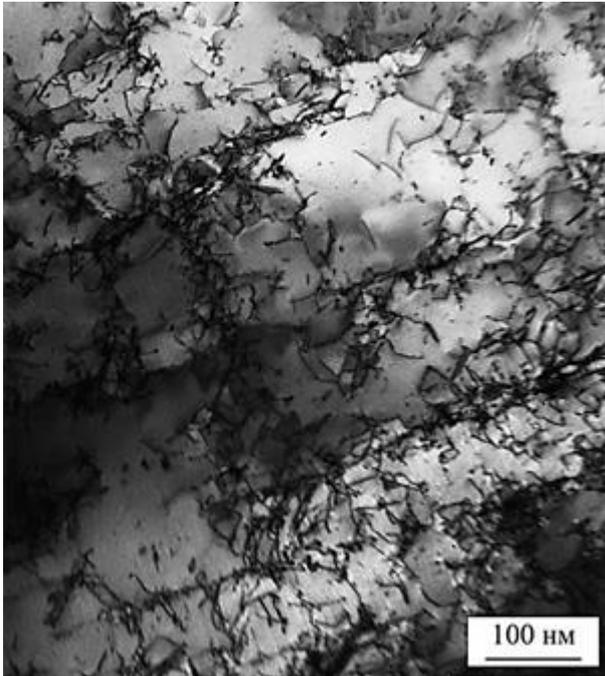
Марка	Коррозия за цикл, мм/год			Средняя скорость коррозии за три цикла, мм/год	С, мас. %	N, мас. %
	I	II	III			
03X18H11	0,352	0,313	0,291	0,319	0,024	0,05
04X18H11Г1А0,16	0,283	0,588	1,278	<b>0,716</b>	<b>0,037</b>	0,16
03X18H11Г1А0,16	0,180	0,279	0,350	0,270	0,022	0,16
05X19H9ГЗА0,21	0,435	3,108	15,528	<b>6,357</b>	<b>0,052</b>	0,21
03X20H9ГЗА0,27	0,159	0,217	0,237	0,204	0,025	0,27
06X19H9ГЗА0,23	0,618	1,648	19,934	<b>7,400</b>	<b>0,060</b>	0,23
03X20H9ГЗА0,30	0,184	0,219	0,249	0,217	0,025	0,30

Примечания:

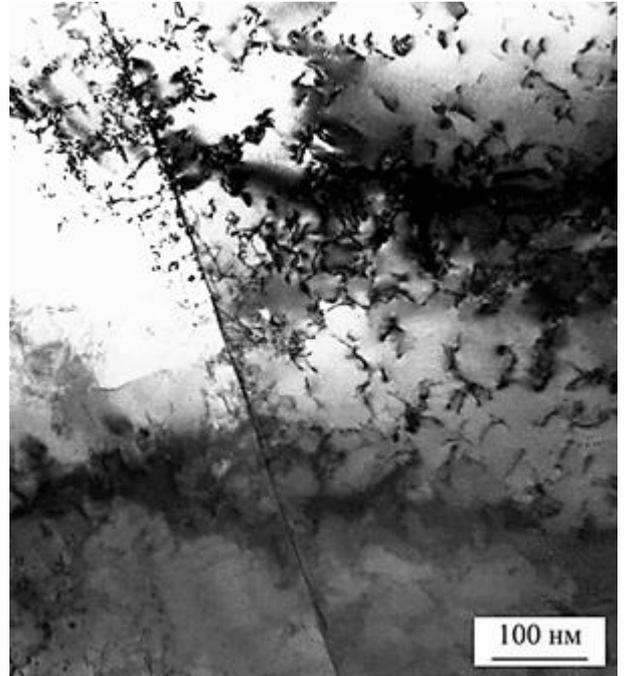
1. **Полужирным** выделены неудовлетворительные результаты испытаний;
2. Критическая скорость коррозии принята равной свыше 0,5 мм/год;
3. Проводили три цикла испытаний по 48 часов каждый.

Дислокации в структуре такой стали распределены неравномерно, образуя субзеренную ячеистую структуру (рис.4.21а, б). В тоже время, в фольгах образцов стали 06X20H9ГЗА0,23 с высоким содержанием углерода и пониженной коррозионной стойкостью наблюдается повышенная плотность дислокаций (рис.4.21 в). 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 Котрелла), что 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.

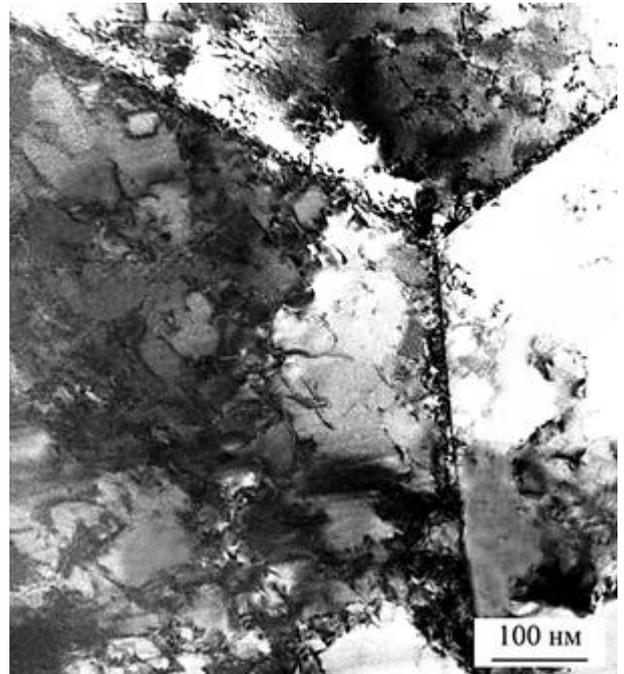


а)



б)

Рисунок 4.21 - Тонкая структура стали 03X20H9Г3А0,30 после испытаний коррозионной стойкости:  
(а), (б) высокая коррозионная стойкость;  
(в) низкая коррозионная стойкость



в)

Важную информацию о коррозионной стойкости исследуемых сталей представляют результаты испытаний образцов в кислоте различной концентрации и при повышенной температуре (табл. 4.11), т.е. в более агрессивных условиях, по сравнению с испытаниями по ГОСТ 6032-2017.

Как видно из приведенных данных (см. табл. 4.11), при температурах до 120 °С включительно, в подавляющем большинстве испытаний - при всех концентрациях азотной кислоты - сталь 03X20Н9Г3А0,30 показала более высокую стойкость, чем сталь 03X18Н11. Повышение температуры испытаний свыше 120 °С практически уравнивает коррозионную стойкость этих сталей.

Для установления температурно-временной области возникновения склонности исследуемых сталей к межкристаллитной коррозии (метод ДУ) после различных температур провоцирующего нагрева строили диаграмму Ролласона (рис. 4.22). За критерий стойкости к межкристаллитной коррозии принимали скорость коррозии не более 0,5 мм/год (испытание в 65 % кипящем растворе HNO<sub>3</sub> - три цикла по 48 ч).

Таблица 4.11 - Коррозионная стойкость сталей 03X18Н11 и 03X20Н9Г3А0,30 в азотной кислоте различной концентрации и температуры

Марка стали	Концентрация HNO <sub>3</sub> , %	Температура HNO <sub>3</sub> , °С	Средняя скорость коррозии за пять циклов, мм/год	Примечание
03X18Н11 03X20Н9Г3А0,30	65	Кипения	0,3-0,4 0,2	Отсутствие межкристаллитной коррозии
03X18Н11 03X20Н9Г3А0,30	80	60	0,025 0,020	
03X18Н11 03X20Н9Г3А0,30		80	0,18 0,14	
03X18Н11 03X20Н9Г3А0,30	50	110	0,20 0,14	
03X18Н11 03X20Н9Г3А0,30		120	0,30 0,25	
03X18Н11 03X20Н9Г3А0,30	10	140	0,13 0,13	
03X18Н11 03X20Н9Г3А0,30	20		0,25 0,30	
03X18Н11 03X20Н9Г3А0,30	30		0,45 0,46	
03X18Н11 03X20Н9Г3А0,30	40		0,90 0,90	Межкристаллитная коррозия
03X18Н11 03X20Н9Г3А0,30				

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. При сравнении сталей 03X20H9Г3А0,30 и 03X18H11, как видно из рис. 4.22, критическое время выдержки на диаграмме Ролласона для стали, содержащей азот, увеличивается (до 16 часов при провоцирующем нагреве при температуре 650 °С), а положение области склонности аустенитной 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.

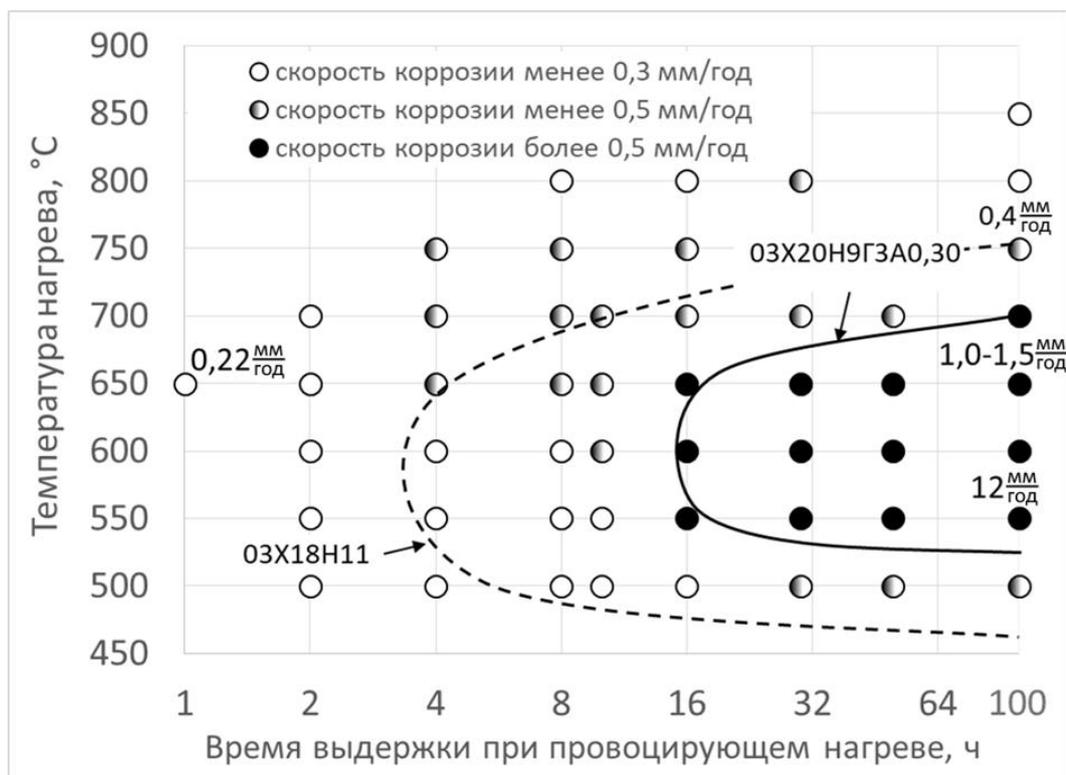


Рисунок 4.22 - Область склонности к межкристаллитной коррозии сталей 03X18H11 (ограничена пунктирной кривой) и 03X20H9Г3А0,30 (сплошной кривой), подвергнутых предварительной закалке от 1100 °С в воде и последующему провоцирующему нагреву при 500-850 °С (точки обозначают экспериментальные данные для стали 03X20H9Г3А0,30)

С понижением температуры нагрева при 100 часовой выдержке до более низкой температуры (550 °С) происходит выделение значительно большего количества карбидов, чем нитридов и это приводит к увеличению скорости коррозии до 12 мм/год. Глубина проникновения межкристаллитной коррозии при этом становится выше 70 мкм.

Разделить непосредственное влияние карбидов и нитридов в этих образцах не представляется возможным. Однако, по всей видимости, основную роль в развитии МКК в данных условиях играют карбиды хрома по двум причинам:

1. при провоцирующем нагреве металла выше 750 °С, когда в структуре обнаруживаются преимущественно нитриды хрома, склонность стали к межкристаллитной коррозии не обнаруживается (при 750 °С и 100 часах выдержки скорость коррозии составляет 0,4 мм/год);

2. в связи с тем, что стехиометрически в карбиды типа  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  хром входит в значительно большем количестве, чем в нитриды  $\text{Cr}_2\text{N}$ , обеднение хромом приграничных участков при образовании нитридов происходит в значительно меньшей степени.

Подтверждением служит также тот факт, что после провоцирующего нагрева при 550°С в течение 100 часов скорость коррозии возрастает до 12мм/год и происходит преимущественное выделение карбидов хрома. Не исключена возможность 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. аустенитные стали почти не применяются в промышленности при температуре эксплуатации выше 600 °С.

Таким образом верхняя область опасных температур ограничивается температурой 750 °С (в исследованных пределах при выдержках до 100 часов), а нижняя (предельная) температура эксплуатации изделий из стали 03Х20Н9Г3А0,30, не вызывающая значительных коррозионных потерь, соответствует 500 °С, а не 450 °С, допустимой для 03Х18Н11.

Обобщив полученные данные о коррозионной стойкости аустенитных сталей, можно расположить их в следующий ряд по убыванию стойкости к МКК: 02X18H11ГC0,78; 03X20H9Г3AC1,04; 03X20H9Г3AC0,73; 03X20H9Г3AC0,57; 02X18H11ГC0,14; 03X20H9Г3AC0,18. Из этого ряда видно, что при повышении содержания кремния, коррозионная стойкость стали, подвергнутой провоцирующему нагреву при 650 °С в течение одного часа, отчетливо снижается.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой чувствительности коррозионной стойкости аустенитных нержавеющей сталей к изменениям в её составе и режиму термической обработки (см. табл. 4.7 и рис. 4.23).

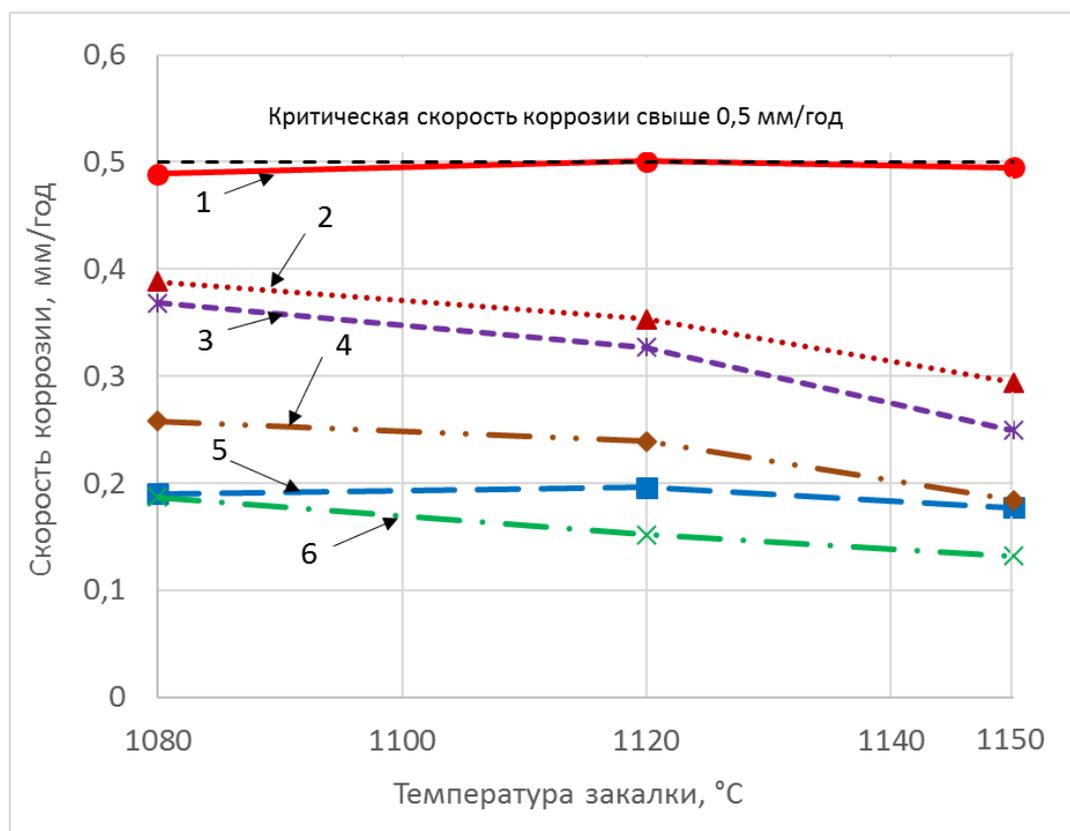


Рисунок 4.23 - Зависимость скорости коррозии сенсibilизированных нержавеющей сталей с различным содержанием кремния и азота от температуры закалки (исследуемые стали расположены в порядке уменьшения склонности к МКК):

1 - 02X18H11ГC0,78; 2 - 03X20H9Г3AC1,04; 3 - 03X20H9Г3AC0,73  
4 - 03X20H9Г3AC0,57; 5 - 02X18H11ГC0,14; 6 - 03X20H9Г3AC0,18

### 4.2.2.3 ВЛИЯНИЕ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ БОРОМ И РЗМ

Зависимость коррозионной стойкости микролегированных бором и РЗМ сенсibilизированных нержавеющей сталей от температуры закалки показана на рис. 4.24.

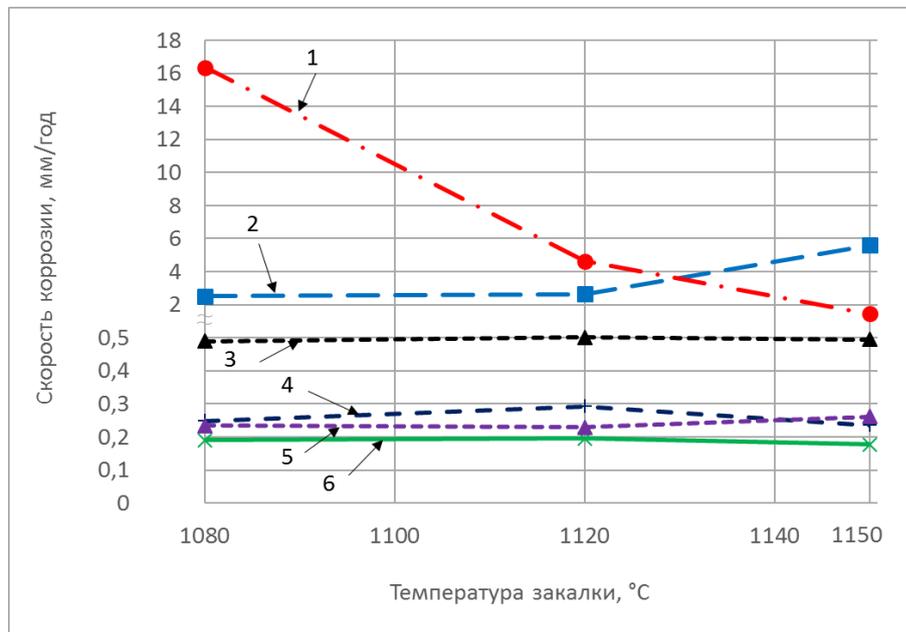


Рисунок 4.24 - Зависимость скорости МКК сенсibilизированных нержавеющей сталей с различным содержанием бора и РЗМ от температуры закалки (исследуемые стали расположены в порядке уменьшения склонности к МКК):

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

Из рис. 4.23 и 4.24 видно, что относительно простым способом борьбы с межкристаллитной коррозией является повышение температуры нагрева под закалку. Согласно полученным данным (см. рис. 4.24), повышение температуры нагрева под закалку с 1080 °C до 1150 °C оказывает незначительное влияние на коррозионную стойкость стали с низкой концентрацией кремния ( $Si = 0,14$  мас. %), но в тоже время в значительной степени снижает (~ в 11 раз) коррозионные потери стали 03X18H11GC0,78 с повышенной концентрацией углерода и кремния. Однако даже после закалки с 1150 °C скорость коррозии такой стали остается очень высокой (1,443 мм/год). 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, который, как известно, является горофильным элементом и в тоже время крайне ограниченно растворимым в железе.

Микролегирование бором приводит к глубокому поражению металла межкристаллитной коррозией, при этом отмечается отчетливое утолщение границ (рис. 4.25). В тоже время при микролегировании РЗМ границы зерен имеют низкую травимость. Для изучения причины ухудшение коррозионной стойкости аустенитной стали легированной кремнием и бором провели электронно-микроскопические исследования тонких фольг на просвет. Оказалось, что при микролегировании бором на границах зерен стали 02Х18Н11ГС0,38Р обнаруживается тонкая прослойка четко видной избыточной фазы (рис. 4.26).

Расчёт электроннограмм, снятых с частиц этой избыточной фазы (отмечены стрелкой) позволяет идентифицировать их как карбобориды типа  $Cr_{23}(C, N, B)_6$  и бориды  $Cr_3B_4$ .

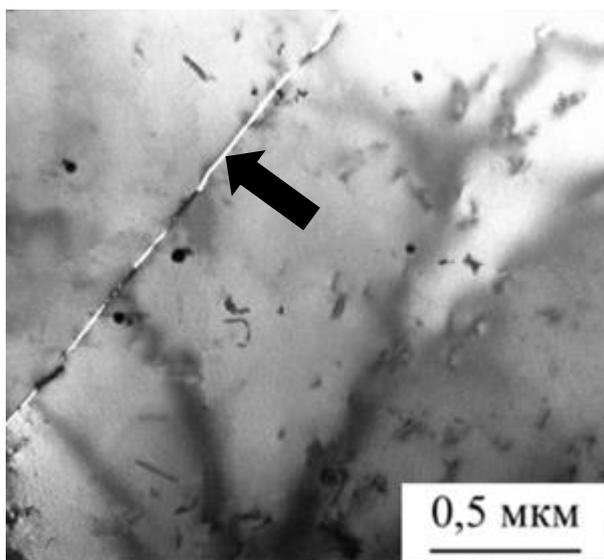
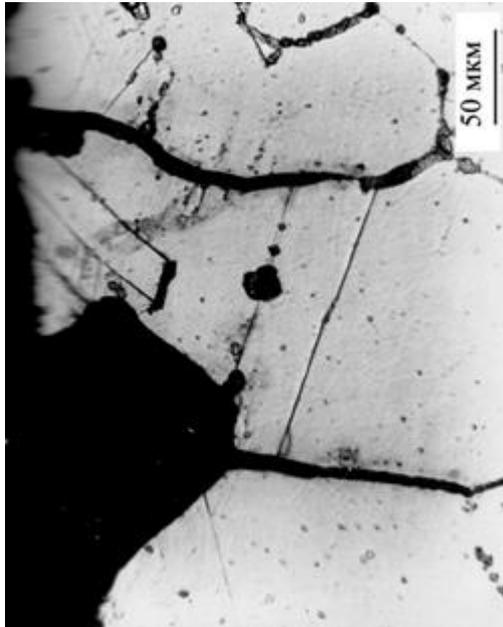
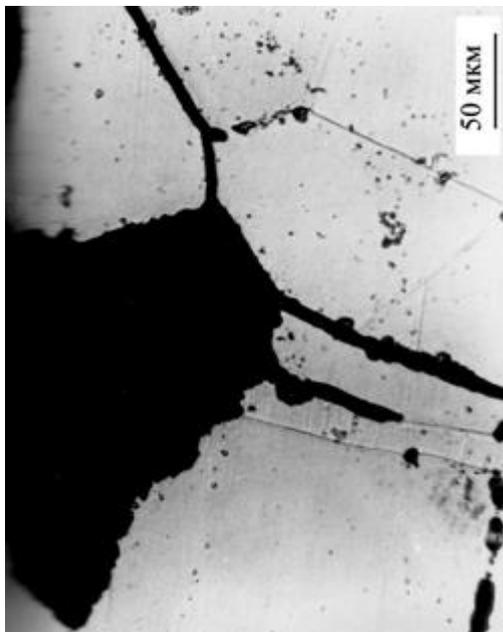


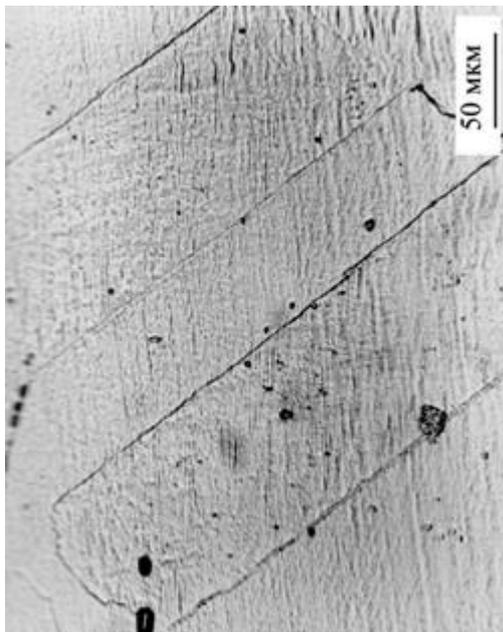
Рисунок 4.26 – Электронно-микроскопическое изображение выделений по границам зерен стали 02Х18Н11ГС0,38Р подвергнутой закалке с температуры 1080 °С и нагреву при температуре 650 °С в течение 10 часов



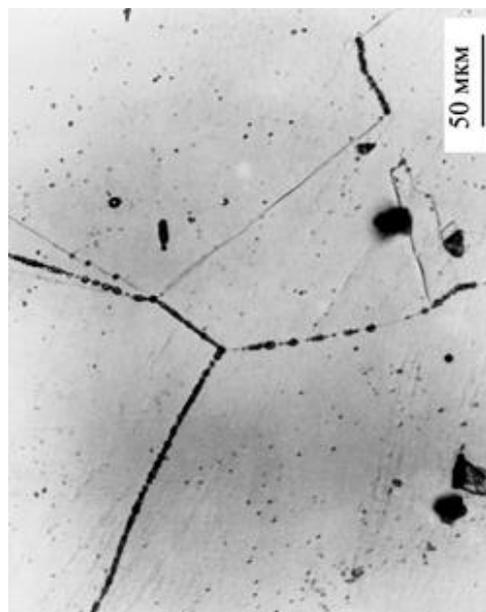
а)



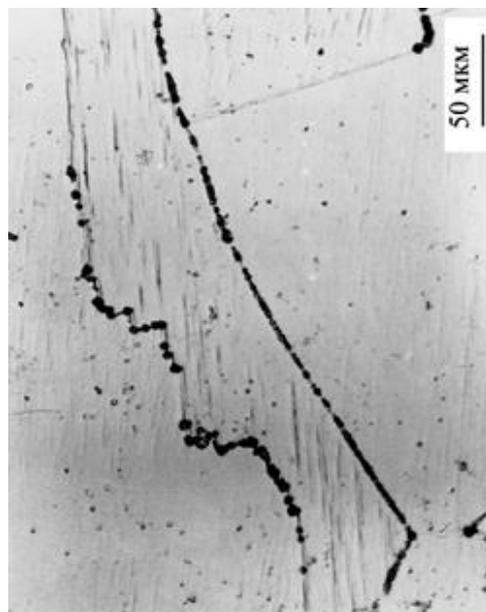
в)



д)



б)



г)

Рисунок 4.25 - Микроструктура нержавеющей стали после испытаний на МКК по методу ДУ в состоянии после закалки и провоцирующего нагрева:

а), б) 02X18H11ГC0,38P (0,0015 % В)  
 $T_{\text{зак}} = 1120 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{отп}} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 час

в), г) 02X18H11ГC0,38P (0,0015 % В)  
 $T_{\text{зак}} = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{отп}} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 час

д) 02X18H11ГC0,38Ч (0,042 % P3M)  
 $T_{\text{зак}} = 1080 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{отп}} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 час

При коррозионных испытаниях азотистой аустенитной стали, микролегированной бором, а также редкоземельными металлами, было установлено, что введение этих добавок в малых количествах (бора до 0,0024 мас. %, а РЗМ до 0,037 мас. %) не оказывает отрицательного влияния на служебные свойства исследуемой стали. При испытаниях по методу ДУ коррозионные потери в обоих случаях составили не более 0,35 мм/год, однако при введении бора в количестве 0,01 мас. %, скорость коррозии возросла до 1,328 мм/год (табл. 4.12).

Таблица 4.12 - Влияние микролегирования бором и РЗМ на коррозионную стойкость стали

Марка	Концентрация элемента, мас. %			Средняя скорость коррозии за три цикла, мм/год
	С	N	Микролегирование	
03X20H9ГЗА0,30	0,025	0,30	-	0,252
03X20H9ГЗА0,29Р (с различным содержанием бора)	0,023	0,29	0,0015 % В	0,275
			0,0024 % В	0,332
			<b>0,01 % В</b>	<b>1,328</b>
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

Полученные результаты исследований показывают, что коррозионная стойкость сенсibilизированной нержавеющей стали определяется влиянием - раздельным и совместным - углерода, кремния и микролегирующих элементов, таких как РЗМ или бор, оказывающих влияние на состояние границ зерен стали.

Следовательно, ограничение концентрации углерода не более 0,020 мас. % и кремния не более 0,30 мас. % дает возможность в несколько раз повысить коррозионную стойкость нержавеющей стали типа 03X18H11 без внесения существенных изменений в оборудование или технологию производства стали.

При этом в качестве дополнительных механизмов управления коррозионной стойкостью аустенитной стали можно отметить возможность её микролегирования редкоземельными металлами или повышение температуры закалки металла.

Все эти возможности позволяют существенно продлить проектный срок службы изготавливаемого оборудования, работающего в условиях контакта с азотной кислотой.

Таким образом, механизм влияния кремния и бора на коррозионную стойкость хромоникелевых сталей, как легированных азотом, так и нелегированных им оказывается схожим. Выделим некоторые отличия:

1. Между зёрнами в стали, микролегированной бором, выделяется большее количество избыточной фазы (к включениям типа  $Cr_{23}(C, N)_6$  добавляются включения  $Cr_3B_4$ ), образуя практически непрерывную прослойку между зёрнами, тем самым усиливая обеднение приграничных участков хромом, снижая стойкость границ зёрен. По всей видимости, карбобориды и бориды хрома по аналогии с карбидами хрома и титана обладают очень низкой коррозионной стойкостью в сильноокислительных средах;
2. Характер распределения избыточной фазы в стали с бором свидетельствует о потере когерентности с матрицей и возникновению высоких микронапряжений, также отрицательно влияющих на коррозионную стойкость зернограничных объёмов.

#### **4.3 КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ**

Испытания на коррозионное растрескивание проводили по описанной выше методике в кипящем 42-% растворе  $MgCl_2$  при температуре раствора  $150\text{ }^{\circ}C$ . За базу испытания принята выдержка 1000 часов. Если через 1000 часов на образце трещины не обнаруживали, испытания прекращали. Результаты испытаний приведены в табл. 4.13 и на графике (рис. 4.27). Для сравнения на график также нанесены точки, полученные при испытании стали 03X18H11.

Таблица 4.13 - Результаты испытаний сталей 03X20H9Г3А0,30 и 03X18Н11 на коррозию под напряжением в 42-% растворе MgCl<sub>2</sub> при 150 °С

Марка	Напряжение, МПа	Длительность испытаний до появления первых трещин, час	Результаты испытаний
03X20H9Г3А0,30	85	1087	Трещин нет (образцы сняты)
	100	1087	
	140	1087	
	175	698	Трещины
	180	235	
	220	148	
	280	102	
03X18Н11	50	432	Трещины
	100	112	
	280	12,5	

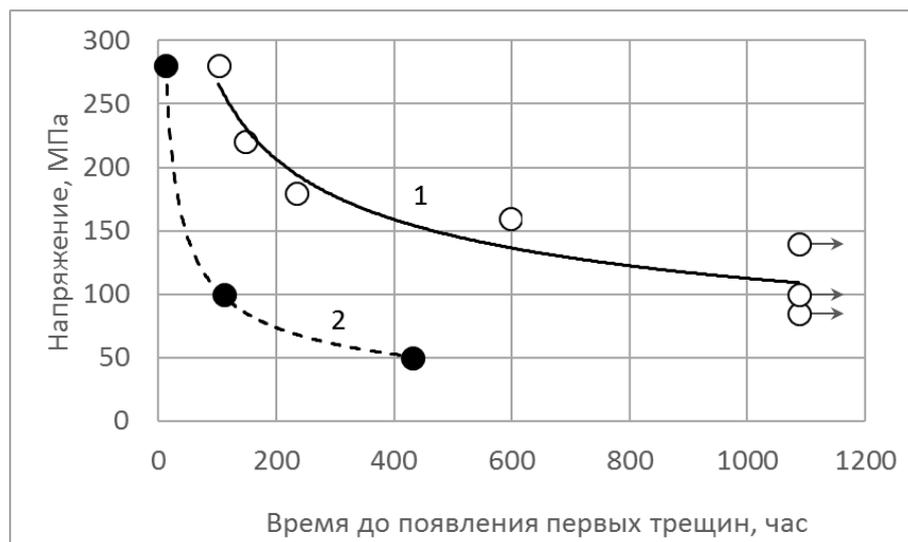


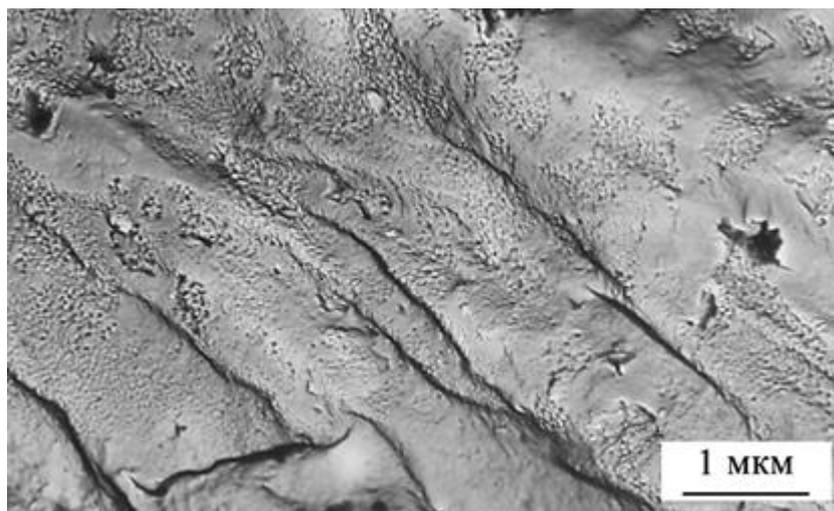
Рисунок 4.27 - Зависимость времени до появления первых трещин от напряжения при испытании на коррозионное растрескивание сталей:  
1 - 03X20H9Г3А0,30; 2 - 03X18Н11

Как видно из приведенных данных азотистая сталь 03X20H9Г3А0,30 значительно превосходит сталь 03X18Н11 по стойкости против коррозионного растрескивания под напряжением. Исследования образцов после испытаний свидетельствуют о том, что коррозионное растрескивание носит явный транскристаллитный характер (рис. 4.28а), присущий разрушению аустенитных сталей в хлоридах. При электронно-микрофрактографических исследованиях

излома образцов после испытаний на коррозионное растрескивание обнаружены признаки хрупкого разрушения с характерным «ручьевым» узором (рис. 4.28б).



а)



б)

Рисунок 4.28 - Характерная микроструктура (а) и микрофрактографическое изображение излома (б) образца стали 03Х20Н9Г3А0,30 после испытаний на коррозионное растрескивание

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Разработан химический состав и технология изготовления азотсодержащей стали 03X20H9Г3A0,30 аустенитного класса [142] 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 03X20H9Г3A0,30;
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  $\sigma$ -фазы, а также зерен  $\delta$ -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. При этом максимальное увеличение числа оборотов реализуется при микролегировании азотистой стали 03X20H9Г3A0,29 иттрием на 0,037 мас. %, а при испытаниях на горячее растяжение максимальный эффект при микролегировании церием;
4. Установлено существенное влияние концентрации кремния на коррозионную стойкость в азотной кислоте как «безазотистой», так и азотсодержащей аустенитной стали. 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 сенсбилизации. 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 межкристаллитной коррозии 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 03X18H11. Обосновано, что основную роль в возникновении МКК в данных условиях играют карбиды хрома, а не нитриды;
7. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что высокая коррозионная стойкость реализуется при низкой плотности образующих субзеренную 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 Коттрелла), 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 03X18H11, а при напряжении 100 МПа почти в 10 раз;

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 сталей на их механические, технологические и служебные свойства. Разработан состав аустенитной коррозионностойкой стали, легированной азотом на который получен патент Российской Федерации № 2716922 от 17.03.2020 г. [142].

Проведено сравнительное исследование аустенитных сталей не легированных (типа 03X18H11) и легированных (03X20H9Г3А0,30) азотом. Показано, что разработанная азотсодержащая сталь 03X20H9Г3А0,30 в состоянии после деформации слитков и аустенитизации имеет прочность при комнатной температуре на 50-70 % выше, по сравнению со сталью 03X18H11 без азота, что означает возможность сокращения на 35-40 % объема дорогостоящего металла при замене стали 03X18H11 на сталь 03X20H9Г3А0,30 для изготовления аналогичных изделий при сохранении их эксплуатационных свойств на том же уровне.

Однако следует отметить, что пластичность металла при этом значительно ухудшается, в том числе при температурах проведения горячей пластической деформации. Показано, что уменьшение пластичности металла обусловлено процессами выделения избыточных фаз по границам зерен. В связи с этим, было исследовано влияние микролегирования бором и РЗМ на возможность улучшения технологической пластичности стали.

Проведенными исследованиями было показано, что микролегирование азотистой стали бором в количестве до 0,0025 мас. % оказало значительное влияние на горячую пластичность стали. В данной системе легирования бор снижает сигматизирующее влияние таких элементов как хром, марганец и подавляет выделение в этих участках высокотвердых и хрупких частиц  $\sigma$ -фазы, а также зерен  $\delta$ -феррита, ответственных за снижение технологической пластичности стали в низкотемпературном (900-1050 °С) и высокотемпературном (1150-1250 °С) интервалах соответственно.

Изучение влияния иттрия в количестве 0,016 - 0,037 мас. % и церия (0,02 мас. %) на горячую пластичность показало, что эти микродобавки увеличивают относительное сужение на 30-50 % и количество оборотов при скручивании практически во всем температурном интервале испытаний. Причем при испытаниях на горячее кручение максимальное увеличение технологической пластичности было получено при микролегировании стали 03X20H9ГЗА0,29 иттрием на 0,037 мас. %, а при испытаниях на горячее растяжение максимальный эффект наблюдался от микролегирования церием из расчёта 0,02 мас. %.

Проведенные исследования показали важность контроля содержания не только углерода, но и кремния для обеспечения высокой стойкости к межкристаллитной коррозии нержавеющей хромоникелевых сталей аустенитного класса. Минимизация содержания этих элементов в стали способна в 10 раз увеличить коррозионную стойкость стали, находящуюся в закаленном состоянии и до 35-40 раз в состоянии сенсбилизации, характерном для сварных соединений.

Показано, что минимизация концентрации кремния улучшает стойкость к коррозии азотистой стали аналогично «безазотистой» стали 03X18H11.

Другой важной частью исследования являлось изучение стойкости стали 03X20H9ГЗА0,30 к межкристаллитной коррозии в сильноокислительной среде. Исследования проводили в азотной кислоте различной концентрации (от 10 до 80 %) и различных температурах (от 60 до 140 °С). При концентрациях азотной кислоты от 50 до 80 % и температуре испытаний до 120 °С включительно сталь 03X20H9ГЗА0,30 показала более высокую стойкость, чем сталь 03X18H11. Повышение температуры испытаний свыше 120 °С практически уравнивает коррозионную стойкость этих сталей. Также установлена температурно-временная область возникновения склонности исследуемых сталей к межкристаллитной коррозии после различных температур провоцирующего отпуска, известная как диаграмма Ролласона. 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 03X18H11. Обосновано, что основную роль в возникновении МКК в данных условиях играют карбиды хрома, а не нитриды.

Электронно-микроскопическим исследованием показано, что высокая коррозионная стойкость характеризуется меньшей плотностью дислокаций, распределенных неравномерно и образующих субзеренную ячеистую структуру. В тоже время, в фольгах образцов с пониженной коррозионной стойкостью наблюдается повышенная плотность дислокаций. 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 Котрелла) и приводят к возникновению, как локальных электрохимических ячеек с избирательным растворением активных анодных участков, так и к облегчению образования карбидов хрома и обеднению хромом твердого раствора.

Сравнительное исследования стойкости аустенитных сталей к коррозионному растрескиванию под напряжением 280 МПа в кипящем (150 °С) 42-% растворе  $MgCl_2$  показало превосходство стали 03X20H9Г3А0,30 над сталью 03X18H11 более чем 8 раз, а при напряжении 100 МПа почти в 10 раз. Коррозионное растрескивание носило явный транскристаллитный характер, присущий разрушению аустенитных сталей в хлоридах, а разрушение образцов происходило с характерным «ручьевым» узором.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Ki Lai Leuk, J. *Stainless Steels: An Introduction and their Recent Developments* / J. Ki Lai Leuk, Chan Hung Shek, Kin Ho Lo / Bentham Science Publishers. - 2012. - P. 168 (<https://doi.org/10.2174/97816080530561120101>).
2. Грачев, Г.В. Современные маломагнитные стали для основных элементов судового машиностроения / Г.В. Грачев и др. // *Морские интеллектуальные технологии*. - 2008. - № 1. - С. 70-72.
3. Малышевский, В.А. Современные маломагнитные стали для судостроения / В.А. Малышевский и др. // *Судостроение*. - 2009. - № 5. - С. 19-21.
4. Спецсталь-экспресс: ежемесячный информационно-аналитический бюллетень. - № 108. - февраль 2018 г. - 24 с.
5. Bain, E.C. The Nature and Prevention of Intergranular Corrosion in Austenitic Stainless Steels / E.C. Bain, R.H. Arbom, J.J.B. Rutherford // *Transactions of American Society for Steel Treating*. - 1933. - Vol. 21. - P. 481.
6. Nehrenberg, A.E. High Temperature Transformations in Ferritic Stainless Steels containing 17 - 25% Chromium / A.E. Nehrenberg, P. Lillys // *Transactions of the ASM*. - 1954. - Vol. 46. - P. 1176 - 1203.
7. Irvine, K.J. The Physical Metallurgy of 12% Cr Steels / K.J. Irvine, D.J. Crowe, F.B. Pickering // *Journal of the Iron & Steel Institute*. - 1960. - Vol. 8. - P. 43-62.
8. Bond, A.P. Mechanisms of Intergranular Corrosion in Ferritic Stainless Steels / A.P. Bond // *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. - 1969. - Vol. 245. - P. 2127 - 2134.
9. Demo, J.J. Mechanism of High Temperature Embrittlement and Loss of Corrosion Resistance in AISI Type 446 Stainless Steel / J.J. Demo // *Corrosion*. - 1971. - Vol. 27(12). - P. 531-544. (<https://doi.org/10.5006/0010-9312-27.12.531>).

10. Streicher, M.A. The Role of Carbon, Nitrogen and Heat Treatment in the Dissolution of Iron-Chromium Alloys in Acids / M.A. Streicher // *Corrosion*. - 1973. - Vol. 29(9). - P. 337-360. (<https://doi.org/10.5006/0010-9312-29.9.337>).
11. Demo, J.J. Structure and Constitution of Wrought Ferritic Stainless Steels: in *Handbook of Stainless Steels*. - D. Peckner and I.M. Bernstein (eds). - McGraw-Hill Book Company. - 1977. - P. 1-65. (<https://doi.org/10.1520/STP26972S>).
12. Sahlaoui, H. Effects of ageing conditions on the precipitates evolution, chromium depletion and intergranular corrosion susceptibility of AISI 316L: experimental and modeling results / H. Sahlaoui et al. // *Materials Science and Engineering: A*. - 2004. - Vol. 372 (1–2). - P. 98-108. (<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.12.017>).
13. Huey, W.R. Corrosion Test for Research and Inspection of Alloys / W.R. Huey // *Transactions of the American Society for Steel Treating*. - 1930. - Vol. 18. - P. 1126-1143.
14. Armijo, J.S. Intergranular Corrosion of Nonsensitized Austenitic Stainless Steels / J.S. Armijo // *Corrosion*. - 1968. - Vol. 24 (1). - P. 24-30. (<https://doi.org/10.5006/0010-9312-24.1.24>).
15. Rhodin, T. N. Oxide Films on Stainless Steels / T. N. Rhodin // *Corrosion*. - 1956. - Vol. 12 (3). - P. 41-53. (<https://doi.org/10.5006/0010-9312-12.3.41>).
16. Kajimura, H. Dual layer corrosion protective film formed on Si bearing austenitic stainless steel in highly oxidizing nitric acid / H. Kajimura, N. Usuki, H. Nagano // *Electrochemical Society Proceedings*. - 1998. - Vol. 97 (26). - P. 332-343.
17. Robin, R. Correlation between composition of passive layer and corrosion behavior of high Si-containing austenitic stainless steels in nitric acid / R. Robin, F. Miserque, V. Spagnol // *Journal of Nuclear Materials*. - 2008. - Vol. 375 (1). - P. 65-71. (<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.10.016>)
18. A Working Party Report on Corrosion in the Nuclear Industry EFC1 / by European Federation Of Corrosion. - London: Institute of Metals. - 1989. - P. 64.

19. Wilde, B.E. Influence of Silicon on the Intergranular Corrosion Behavior of 18Cr-8Ni Stainless Steels / B.E. Wilde // *Corrosion Science*. - 1988. - Vol. 44 (10). - P. 699-704. (<https://doi.org/10.5006/1.3584932>)
20. Kasparova, O.V. Peculiarities of Intergranular Corrosion of Silicon-Containing Austenitic Stainless Steels / O.V. Kasparova // *Protection of Metals*. - 2004. - Vol. 40 (5). - P. 425-431. (<https://doi.org/10.1023/B:PROM.0000043059.46578.f9>)
21. Каспарова, О.В. Роль кремния в межкристаллитной коррозии фосфористой стали X20H20 / О. В. Каспарова и др. // *Защита металлов*. - 1982. - Т. 18. - № 3. - С. 336-343.
22. Fauvet, P. Corrosion mechanisms of austenitic stainless steels in nitric media used in reprocessing plants / P. Fauvet et al. // *Journal of Nuclear Materials*. - 2008. - Vol. 375 (1). - P. 52-64. (<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.10.017>)
23. Науменко, В.В. Влияние азота и кремния на механические и коррозионные свойства низкоуглеродистой аустенитной стали для применения в сильноокислительных средах: дис. канд. техн. наук: 05.16.01 / Науменко Виталий Владимирович; [Место защиты: Центр. науч.-исслед. ин-т чер. металлургии им. И.П. Бардина]. - Москва, 2012. - 162 с.
24. Мильман, В.М. О совместном влиянии бора и кремния на межкристаллитную коррозию стали X20H20 / В. М. Мильман, О. В. Каспарова // *Защита металлов*. - 1991. - Т. 27. - № 5. - С. 743-752.
25. Каспарова, О.В. Влияние кремния на коррозионно-электрохимическое поведение аустенитных нержавеющей сталей / О. В. Каспарова // Всероссийская конференция по коррозии и электрохимии Мемориал Я.М. Колотыркина. Четвертая сессия. Труды. - Просветитель. - 2003. - С. 61-73.
26. Ghiban, B. Silicon Influence on Corrosion Properties of Austenitic Stainless Steels / B. Ghiban // *Advanced Materials Research*. - 2007. - Vol. 23. - P. 261–264. (<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.23.261>).

27. Княжева В.М. // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. - Т. 11. - М.: ВИНТИ. - 1985. - С. 72-73.
28. Савкина, Л.Я. Влияние легирования на склонность к межкристаллитной коррозии стали 000X16H15M3 / Л.Я. Савкина, Э.Г. Фельдгандлер // Металловедение и термическая обработка металлов. - 1968. - № 11. - С. 10-13
29. Лозовацкая, Л.П. Увеличение стойкости стали 03X18H11 против МКК путем корректировки ее химического состава / Л.П. Лозовацкая и др. // Защита металлов. - 1984. - Т. 20. - № 3. - С. 411-415
30. Каспарова, О.В. К вопросу о механизме влияния кремния на межкристаллитную коррозию отпущенных аустенитных нержавеющей сталей / О. В. Каспарова, В. М. Мильман, С. В. Костромина // Защита металлов. - 1991. - Т. 27. - № 1. - С.55-63.
31. Каспарова, О.В. Влияние кремния на электронную структуру и коррозионно-электрохимическое поведение фосфоросодержащей стали X20H20 // О.В. Каспарова, Ю.В. Балдохин // Защита металлов. - 2002. - Т.38. - № 5. - С. 463-469.
32. Feichtinger, H. Melting of high nitrogen steels / H. Feichtinger, G. Stein // 5 International Conference High Nitrogen Steels. - 1999. - P. 261-270.
33. Бабаков, А.А. Кремний как легирующий элемент в стали 000X20H20 / А. А. Бабаков и др // Защита металлов. - 1974. - Т. 10. - № 5. - С. 552-555.
34. Каспарова, О.В. Влияние кремния на электронную структуру и коррозионно-электрохимическое поведение аустенитных нержавеющей сталей / О. В. Каспарова, Ю. В. Балдохин, Г. А. Кочетов // Защита металлов. - 2002. - Т. 38. - № 2. - С. 203-211.
35. Каспарова, О.В. О влиянии кремния на коррозионную стойкость аустенитных нержавеющей сталей в сильноокислительных средах, содержащих добавки фторида и фосфата / О. В. Каспарова // Защита металлов. - 1996. - Т.32. - № 3. - С. 243-245.

36. Каспарова, О.В. Нарушение пассивного состояния границ зерен и межкристаллитная коррозия нержавеющей сталей / О. В. Каспарова // Защита металлов. - 1998. - Т.34. - № 6. - С.585-591.
37. Каспарова, О.В. О влиянии сегрегации примесей по границам зерен на межкристаллитную коррозию аустенитных нержавеющей сталей в сильноокислительных средах / О. В. Каспарова // Защита металлов. - 1988. - Т. 24. - № 6. - С. 899-911
38. Каспарова, О.В. К вопросу о влиянии добавок кремния на коррозионную стойкость нержавеющей сталей / О. В. Каспарова, Я. М. Колотыркин // Защита металлов. - 1977. - Т. 13. - № 1. - С. 17-21.
39. Hochoertler G., Horn E.M. // International Congress on Metallic Corrosion Canada. Toronto. - 1984. - V. 2. - P. 444.
40. Каспарова, О.В. К вопросу о механизме влияния кремния на межкристаллитную коррозию отпущенных аустенитных нержавеющей сталей / О. В. Каспарова, В. М. Мильман, Я. М. Колотыркин // Защита металлов. - 1991. - Т. 27. - № 3. - С. 55-63.
41. Бабаков, А.А. Склонность аустенитных кислотостойких сталей к межкристаллитной коррозии / А. А. Бабаков, Т. А. Жадан // Защита металлов. - 1968. - №4. - С. 434-437.
42. Химушин, Ф.Ф. Нержавеющие стали: 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Металлургия. - 1967. - 800 с.
43. Жадан, Т.А., Межкристаллитное разрушение нержавеющей высококремнистой стали / Т. А. Жадан, А. А. Бабаков // Металловедение и термическая обработка металлов. - 1972. - №7. - С. 63-64.
44. Briant, C.R. Sensitization of austenitic stainless steels. Controlled purity alloys / C. R. Briant, R. A. Milford, and E. L. Hall // Corrosion (USA). - 1982. - V. 38. - № 9. - P. 468-477.

45. Milford, R.A. Sensitization of austenitic stainless steels. Commercial purity alloys / R. A. Milford, C. R. Briant, and E. L. Hall // Corrosion (USA). - 1983. - V. 39. - № 4. - P. 132-143.
46. Шапиро, М.Б., Барсукова И.М. Влияние азота на коррозионную стойкость низкоуглеродистой аустенитной стали / М. Б. Шапиро, И. М. Барсукова // Защита металлов. - 1984. - Т.20. - № 2. - С. 250-254.
47. Фельдгандлер, Э.Г. Азот в коррозионностойких сталях / Э. Г. Фельдгандлер, Л. Я. Савкина // Черная металлургия. - 1990. - №. 11 (1099). - С. 24-34.
48. Бабич, С.Г. Коррозионно-электрохимические свойства карбидов и нитрида хрома и их влияние в качестве избыточных фаз на коррозионное поведение нержавеющей сталей: дис. канд. техн. наук: 05.17.14: / Бабич Сергей Георгиевич; [Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова]. - Москва. - 1988.
49. Pedrazzoli, R. Korrosion und Spannungsrisskorrosion von stickstoffhaltigen Stählen / R. Pedrazzoli, M. O. Speidel // Ergebnisse der Werkstoffforschung. Verlag Thubal-Kain. - Schweiz, Zürich. - 1991. - P. 103-121.
50. Speidel, M.O. Nitrogen Containing Austenitic Stainless Steels / M. O. Speidel // Mat-wiss. u. Werkstofftech. - 2006. - V. 37. - No. 10. - P. 875-880.
51. Pleva, J. Korrosionsfeste stickstofflegierte Stähle / J. Pleva // Eigenschaften und Erfahrungen. Ergebnisse der Werkstoffforschung. Verlag Thubal-Kain. - Schweiz, Zürich. - 1991. - P.153-165.
52. Oldfield, J. W., Crevice Corrosion Resistance of Commercial and High-Purity Experimental Stainless Steels in Marine Environments - The Influence of N, Mn, and S // Corrosion. - 1990. - 46(7). - P. 574-581.
53. Rondelli, G. Influence of nitrogen and manganese on localized Corrosion behaviour of stainless steels in chloride environments / G. Rondelli, B. Vicentini, A. Cigada // Materials and Corrosion. - 1995. - 46. - P. 628.

54. Janik-Czachor, M. Corrosion-Resistant Low Manganese Stainless Steels / M. Janik-Czachor, A. Szummer // Corrosion Reviews. - 1993. - Vol. 11. - No. 3-4. - P. 117-144.
55. Klapper, H. S. Influence of Alloying Elements on the Pitting Corrosion Resistance of CrMn-Stainless Steels in Simulated Drilling Environments / H. S. Klapper, J. Stevens // in NACE - International Corrosion Conference Series. - 2015
56. Явойский, В.И. Металлургия стали / В.И Явойский и др. - М.: Металлургия. - 1983. - 584 с.
57. Гаврилюк, В.Г. Физические основы азотистых сталей. Перспективные материалы: Структура и методы исследования / В.Г. Гаврилюк. - Тольятти: ТТУ. - МИСиС. - 2007. - С. 5-74.
58. Березовская, В.В. Система легирования высокоазотистых аустенитных сталей, структура, механические и коррозионные свойства Инновации в материаловедении и металлургии: материалы I междунар. интерактив, науч.-практ. конф. [13-19 дек. 2011 г., г. Екатеринбург]. Ч. 1. - Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. - 2012. - С. 257-266.
59. Самарин, А.М. Замена никеля азотом в жароупорной стали / А.М. Самарин /Известия АН СССР. Отн. - 1944. - № 1-2. - 230 с.
60. Просвирин, В.И. Влияние азота на свойства стали с высоким содержанием хрома. Сб. трудов /ЦНИИТМАШ "Азот в стали" / В.И Просвирин., Н.П. Агапова. - М.: Машгиз. - 1950. - № 29. - 130 с.
61. Братухин, А.Г. Технологическое обеспечение высокого качества, надежности, ресурса авиационной техники / А. Г. Братухин. - М: Машиностроение. - Т.1. - 1996. - 524 с.
62. Блинов, В.М. Влияние азота на коррозионные и коррозионно-механические свойства стали со структурой азотистого мартенсита / В.М. Блинов и др. // Металлы. - 2003. - № 4. - С.84-92.

63. Gavriljuk, V. High Nitrogen Steels / V. Gavriljuk, H. Berns. - Berlin: Springer. - 1999. - P. 378.
64. Гаврилюк, В.Г. Углерод, азот и водород в сталях: пластичность и хрупкость / В.Г. Гаврилюк // Изв. вузов: Черная металлургия. - 2015. - Т. 58. - № 10. - С. 761-768.
65. Костина, М.В. О возможностях использования сталей со структурой азотистого мартенсита для сварных конструкций, работающих при низких температурах / М.В. Костина и др. / В сб. трудов семинара (VII научно-технической конференции) «Прочность материалов и конструкций при низких температурах» С.-Петербург. - 2002. - С. 26-31.
66. Костина, М.В. Особенности сталей, легированных азотом / М.В. Костина, О.А. Банных, В.М. Блинов // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2000. - № 12. - С. 3-6.
67. Лякишев, Н.П. Новые конструкционные стали со сверхравновесным содержанием азота / Н.П. Лякишев, О.А. Банных // Перспективные материалы. - 1995. - № 1. - С. 73-82.
68. Устиновщиков, Ю.И. Структура азотистого аустенита / Ю. И. Устиновщиков и др. // Изв. вузов. Черная металлургия. - 1999. - № 2. - С. 57-60.
69. Калинин, Г.Ю. Влияние термической обработки на структуру и свойства высокопрочной азотсодержащей стали типа 07X14H4AD / Г. Ю. Калинин и др. // Металлы. - 2000. - № 5. - С. 63-66.
70. Блинов, В.М. Структура и механические свойства нержавеющей азотсодержащей мартенситной стали типа 0X16H4AB / В. М. Блинов и др. // Металлы. - № 3. - 2000. - С. 64-71.
71. Блинов, В.М. О влиянии легирования на предельную растворимость азота в коррозионностойких низкоуглеродистых сплавах Fe-Cr-Mn-Ni-Mo / В. М. Блинов и др. // Металлы. - 2004. - № 4. - С. 42-49.

72. Костина, М.В. Влияние пластической деформации и термической обработки на структуру и упрочнение азотистой стали 0X16АН4Б / М.В. Костина, О.А. Банных, В.М. Блинов // *Металловедение и термическая обработка металлов.* - 2001. - № 7. - С. 3-6.
73. Горынин, И.В. Создание перспективных принципиально новых коррозионностойких корпусных сталей, легированных азотом / И.В. Горынин и др. // *Вопросы материаловедения.* - 2005. - № 2 (42). - С. 40-54
74. Калинин, Г.Ю. Исследование структуры и свойств высокопрочной коррозионностойкой азотистой стали 04X20Н6Г11М2АФБ / Г. Ю. Калинин и др. // *Вопросы материаловедения.* - 2006. - №1 (45). - С. 45-54.
75. Банных, О.А. Разработка высокоазотистых аустенитных и мартенситных коррозионностойких сталей для высоконагруженных изделий / О.А. Банных, В.М. Блинов // *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН 75 лет: Сб. научн. тр. под ред. академика К.А. Солнцева.* М.: Интерконтакт Наука. - 2013. - С. 204-209.
76. Горынин, И.В. Коррозионностойкие высокопрочные азотистые стали / И.В. Горынин и др. // *Вопросы материаловедения.* - 2009. - № 3 (59). - С. 7-16
77. Фомина, О.В. Создание технологических принципов управления структурой и физико-механическими свойствами высокопрочной аустенитной азотсодержащей стали: дис. докт. техн. наук: 05.16.01 / Фомина Ольга Владимировна; [Место защиты: ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»]. - 2018. - 433 с.
78. Лукин, Е.И. Исследование и разработка никелевых и хромоникелевых сталей со структурой азотистого мартенсита для высоконагруженных изделий: дис. канд. техн. наук: 05.16.01 / Лукин Евгений Игоревич; [Место защиты: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт металлургии и материаловедения им.А.А. Байкова Российской академии наук]. - Москва, 2016. - 116 с.

79. Медведев, М.Г. Структурообразование и формирование функциональных свойств при термомеханическом упрочнении азотсодержащих сталей: дис. канд. техн. наук: 05.16.01 / Медведев Михаил Геннадьевич; [Место защиты: Моск. гос. ин-т стали и сплавов]. - Москва, 2010. - 248 с.
80. Ritzenhoff, R. Corrosion Resistance of High Nitrogen Steels / R. Ritzenhoff, A. Hahn in Corrosion Resistance / ed. by H. Shih. - Rijeka: InTech. - 2012. - 481 p.
81. Ригина, Л.Г. Исследование и разработка технологии ЭШП и ЭШПД хромомарганцевых сталей, легированных азотом: дис. канд. техн. наук: 05.16.02 / Ригина Людмила Георгиевна; [Место защиты: ГНЦ Науч.-произв. объедин. по техн. машиностроения]. - Москва, 2005. - 149 с.
82. Костина, М.В. Легированные азотом хромистые коррозионно - стойкие стали нового поколения / М. В. Костина и др.// Материаловедение. 2001. - № 2 (47). - С. 35-44.
83. Тонышева, О.А. Перспективные высокопрочные коррозионностойкие стали, легированные азотом (сравнительный анализ) / О.А.Тонышева, Н.М. Вознесенская // Авиационные материалы и технологии. - 2014. - № 3. - С. 27-32.
84. Гуляев, А.П. Нержавеющие хромомарганцевоникельазотистые стали с титаном, ниобием и молибденом / А. П. Гуляев // Металловедение и термическая обработка металлов. - 1962. - № 2. - С. 21.
85. Карнаухов, М.М. Кинетика растворения азота в жидком железе и сплавах его с кремнием / М. М. Карнаухов, А.Н. Морозов // Известия АН СССР: ОТН. - 1947. - № 6. - С.735-747.
86. Siwka, J. Equilibrium constants and nitrogen activity in liquid metals and iron alloys / J. Siwka // Czestochowa University of Technology. - 2008. - No. 4. - P. 385-394.

87. Свяжин, А.Г. Критическая концентрация азота в высокоазотистых сталях, обеспечивающая получение плотного слитка / А.Г. Свяжин и др. // *Металлург.* - 2014. - № 11. - С. 41-46.
88. Прокошкина, В.Г. Кристаллизация и условия получения плотного слитка высокоазотистых сталей / В. Г. Прокошкина, Л. М. Капуткина, А. Г. Свяжин // *Металловедение и термическая обработка металлов.* - 2002. - № 10. - С. 9-10.
89. Капуткина, Л.М. Растворение и выделение избыточных фаз и распределение азота между твердым раствором и нитридами в коррозионно - стойкой стали / Л. М. Капуткина, А. Г. Свяжин, В. Г. Прокошкина // *Металлы.* - 2006. - № 5. - С. 88-94.
90. Свяжин, А.Г. Фазы и дефекты при кристаллизации легированных азотом нержавеющей сталей / А. Г. Свяжин и др. // *Физика металлов и металловедение.* - 2013. - Т. 116. - № 6. - С. 585-594.
91. Jang, J. Nitrogen Solubility in Liquid Fe-C Alloys / J. Jang et al. // *ISIJ International.* - 2014. - V. 54. - No 1. - P. 32-36.
92. Колпишон, Э.Ю. Азотсодержащие стали эквивалентного состава / Э.Ю. Колпишон, М.В. Иванова, Е.В. Шитов // *Черные металлы.* - 2007. - № 2. - С. 10-12.
93. Elliot, J.F. Thermochemistry for Steelmaking / J. F. Elliott, M. Gleiser and V. Ramakrishna. - Addison-Wesley. MA. - 1963.
94. Schenk, H. Untersuchungen Zur Stickstoffaufnahme in flüssigen Eisenlegierungen im Druckbereich bis zu vier. 94. Atmosphären / H. Schenk, M. G. Froberg und H. Heinemann // *arch Eisenhüttenw.* - Vol. 33. - №9. - 1962. - P. 593-600.
95. Лысенкова, Е.В. Повышение точности расчетов растворимостей азота и нитрида титана в расплавах на основе железа. Применение к сталям, легированным азотом и титаном: дис. канд. техн. наук: 05.16.02 / Лысенкова

- Елена Валерьевна; [Место защиты: Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС"]. - Москва. - 2016. - 158 с.
96. Банных, О.А. Азот как легирующий элемент в сплавах на основе железа / О. А. Банных, В. М. Блинов, М. В. Костина: сб. трудов второй научной школы-семинара // Магнитогорск. - 2000. - С. 157-192
97. Римкевич, В.С. О возможности легирования металла азотом из газовой фазы / В. С. Римкевич и др. // Электromеталлургия. - 2000. - № 2. - С. 14-16.
98. Науменко, В.В. Азот в аустенитных нержавеющей сталях различных систем легирования / В. В. Науменко, А. П. Шлямнев, Г. А. Филиппов // Metallurg. - 2011. - № 6. - С. 46-53.
99. Линчевский, Б.В. Поведение азота в хромомарганцовистой стали, легированной азотом, при плавке в ЭШП / Б. В. Линчевский, Л. Г. Ригина, А. А. Тахиров // Электromеталлургия. - 2010. - № 9. - С. 7-10.
100. Миллюц, В.Г. Освоение технологии выплавки высокопрочной аустенитной коррозионностойкой азотсодержащей стали с применением оборудования большой вместимости / В. Г. Миллюц // Metallurg. - 2014. - № 9. - С. 93-97.
101. Калинин, Г.Ю. Получение листового проката азотсодержащей высокопрочной коррозионно - стойкой стали с применением электрошлакового переплава / Г. Ю. Калинин // Электromеталлургия. - 2008. - № 8. - С. 6-20.
102. Ригина, Л.Г. Выплавка высокохромистых сталей и сплавов с низким содержанием азота / Л. Г. Ригина и др. // Тяжелое машиностроение. - 2016. - № 11-12. - С. 19-22.
103. Гойхенберг, Ю.Н. Разработка аустенитных сталей с высоким сопротивлением коррозионному растрескиванию и методов их комбинированного упрочнения: дис. док. техн. наук: 05.16.01 / Гойхенберг Юрий Нафтулович; [Место защиты: Челябинский государственный технический университет]. - Челябинск, 1995. - 432 с.: ил.

104. Гойхенберг, Ю.Н. Исследование коррозионного растрескивания, структуры и свойств упрочненных Cr-Mn аустенитных сталей с азотом / Ю.Н. Гойхенберг и др. // Физика металлов и металловедение. - 1988. - Т. 65. - вып.6. - С. 1131-1137.
105. Гойхенберг, Ю.Н. Влияние распада аустенита на коррозионное растрескивание и свойства хромомарганцевых сталей с азотом / Ю.Н. Гойхенберг и др. // Физика металлов и металловедение. - 1990.- № 1. - С. 99-107.
106. Goykhenberg, Yu.N. Resistance to Stress Corrosion Cracking, Microstructure and Properties of High Nitrogen Chromium - Manganese Austenitic Steels / Yu.N. Goykhenberg et al. // Proceedings of 2 International Conference "High Nitrogen Steels, HNS 90": Ed. by G. Stein and H. Witulski. - Aachen, Germany. - 1990. - P. 203-207.
107. Гойхенберг, Ю.Н. Исследование высокоазотистых хромо - марганцевых сталей для бандажных колец турбогенераторов / Ю.Н. Гойхенберг и др. // Труды 1 Всесоюзной конференция по высокоазотистым сталям. - Киев. - 1990. - С. 195-201.
108. Войнов В.В. Технология производства заготовок немагнитных бандажных колец турбогенераторов из коррозионностойкой высокоазотистой стали / В.В. Войнов и др. // Труды 1 Всесоюзной конференция по высокоазотистым сталям. - Киев. - 1990. - С. 411-412.
109. Гойхенберг, Ю.Н. Структура и коррозионно-механические свойства высокоазотистых Cr-Mn сталей с ванадием, упрочненных старением и холодной деформацией / Ю.Н. Гойхенберг и др. // Физика металлов и металловедение. - 1991. - № 8. - С. 176-182.
110. Гойхенберг, Ю.Н. Исследование горячей пластичности высокоазотистых хромомарганцевых аустенитных сталей / Ю.Н. Гойхенберг и др. // Известия ВУЗов. Черная металлургия. - 1991. - № 10. - С. 64-66.

111. Журавлев, Л.Г. Методика ускоренных испытаний пластичных деформированных металлов не коррозионное растрескивание / Л.Г. Журавлев и др. // Заводская лаборатория. - 1932. - т.58.- № 3. - С. 14-46.
112. Гойхенберг, Ю.Н. Температурная зависимость механических свойств и структуры высокоазотистой хромомарганцевой аустенитной стали / Ю.Н. Гойхенберг и др. // Вторая конференция по высокоазотистым сталям: Тез.докл. - Киев. - 1992. - С. 99.
113. Гойхенберг, Ю.Н. Влияние высокотемпературной термомеханической обработки на коррозионное растрескивание углеродистой аустенитной стали / Ю.Н. Гойхенберг и др. // Защита металлов. - 1992. - т.28. - № 2. - С. 303-306.
114. Гойхенберг, Ю.Н. Упрочнение нержавеющей стали для изготовления мембран датчиков высоких давлений / Ю.Н. Гойхенберг // Физика металлов и металловедение. - 1992. - № 5. - С. 118-123.
115. Коршунов, Л.Г. Износостойкость и структура поверхностного слоя азотсодержащих нержавеющей аустенитных сталей при трении и абразивном воздействии / Л.Г. Коршунов и др. // Физика металлов и металловедение. - 1997. - Т. 84. - № 5. - С. 137-149
116. Korshunov, L.G. Effect of discontinuous decomposition on the tribologic properties of high-nitrogen chromium manganese austenitic steel G22Kh18A0.80 / L.G. Korshunov, Yu.N. Goikhenberg, N.K. Chernenko // The Physics of Metals and Metallography. - 2000. - Vol. 90. - No. 2. - P. 192-198.
117. Коршунов, Л.Г. Влияние кремния на структуру, трибологические и механические свойства азотсодержащих хромомарганцевых аустенитных сталей / Л.Г. Коршунов, Ю.Н. Гойхенберг, Н.Л. Черненко // Физика металлов и металловедение. - 2003. - Т. 96. - № 5. - С. 100-110.
118. Korshunov, L.G. Effect of alloying and heat treatment on the structure and tribological properties of nitrogen-bearing stainless austenitic steels under abrasive and adhesive wear / L.G. Korshunov, N.K. Chernenko,

Yu.N. Goikhenberg // Metal Science and Heat Treatment. - 2007. - Vol. 49. - No. 5-6. - P. 217-226.

119. Коршунов, Л.Г. Износостойкие азотосодержащие хромомарганцевые коррозионно - стойкие аустенитные стали с низким коэффициентом трения / Л.Г. Коршунов, Н.Л. Черненко, Ю.Н. Гойхенберг // Трение и смазка в машинах и механизмах. - 2008. - № 6. - С. 25-29.
120. Рашев, Ц. Высокоазотистые стали. Metallurgia под давлением / Ц. Рашев // Изд-во БАН. Проф. Марин Дринов. - 1995. - 268 с.
121. Свяжин, А.Г. Стали, легированные азотом / А. Г. Свяжин, Л. М. Капуткина // Известия вузов. Черная металлургия. - 2005.- № 10. - С. 36-46.
122. Мурадян, О.С. Опыт выплавки высокоазотистых немагнитных коррозионно - стойких сталей / О. С. Мурадян, И. А. Галикеев // Черные металлы. - 2013. - № 5. - С. 10-13.
123. Пикеринг, Ф.Б. Физическое металловедение и разработка сталей: Пер. с англ. / Ф. Б. Пикеринг. - М.: Металлургия. - 1982 г. - 184 с.
124. Еспер, Г. Прочностные свойства нержавеющей аустенитных сталей с повышенным содержанием азота и возможности их применения / Г. Еспер, В. Веслинг // Черные металлы. - 1966. - № 21. - С. 73-85.
125. Жадан, Т.А. Влияние азота на склонность стали 03X18H10 к межкристаллитной коррозии / Т. А. Жадан, Е. А. Кузовников // Сб. качественные стали и сплавы. - М.: Металлургия. - 1976. - № 1. - С.79-81.
126. Коваленко, А.А. Свойства новой экономичной азотсодержащей стали 05X18AH5 / А. А. Коваленко, Д. Г. Никитин, Л. Н. Кац // Сб. Новые металлические материалы и защита от коррозии. - М.: Металлургия. - 1977. - С. 39-44.

127. Weld, W. Interkristalline Korrosion und Testngkeitswerts austenitischer Stahl emit erhöhtem Chromgehalt und Stickstoffzusatz / W. Weld, H. Kohl // Berg und Huttenman Monatsh. - 1979. - V. 124. - № 1. - P. 508-514.
128. Зезулова, М. Малоуглеродистые нержавеющие стали с азотом повышенной прочности / М. Зезулова, М. Жидек // Металловедение и термическая обработка металлов. - 1976. - № 11. - С. 72-75.
129. Шапиро, М.Б. Новая коррозионнотойкая сталь с азотом для химического машиностроения / М. Б. Шапиро, А. П. Горленко // Химическое и нефтяное машиностроение. - 1975. - № 4. - С. 19-21.
130. Конева, Н.А. Физика прочности металлов и сплавов / Н.А. Конева // Соросовский образовательный журнал. - 1997. - № 7. - С. 95-102.
131. Эфрос, Н.Б. и др. Структура и механизмы упрочнения высокоазотистых аустенитных сталей / Н. Б. Эфрос и др // Физика и техника высоких давлений. - 2007. - Т. 17. - № 1. - С. 141-146.
132. Гольдштейн, М.И. Металлофизика высокопрочных сплавов: уч. пособие для вузов / М. И. Гольдштейн, В. С. Литвинов, Б. М. Бронфин. - М.: Металлургия. - 1986. - 312 с.
133. Полухин, П.И. Сопротивление пластической деформации металлов и сплавов / П. И. Полухин, Г. Я. Гун, А. М. Галкин // Металлургия. - 1976. - 488 с.
134. Трефилов, В.И. Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов / под ред. Трефилова В.И. - Наукова думка / 2-е изд., перераб. и доп. - 1989. - 256 с.
135. Максимкин, О.П. Дефекты упаковки, их энергия и влияние на свойства облученных металлов и сплавов / О.П. Максимкин. - Алматы. - 2010. - 70 с.
136. Pickering, F.B. Physical Metallurgy and the Design of Steels / F.B. Pickering // London: Applied Science Publishers. - 1978.

137. Шпайдель, М.О., Новые азотсодержащие аустенитные нержавеющие стали с высокими прочностью и пластичностью / М.О. Шпайдель // *Металловедение и термическая обработка металлов*. - 2005. - №11. - С. 9-14.
138. Базалеева, К.О. Механизмы влияния азота на структуру и свойства сталей / К.О. Базалеева // *Металловедение и термическая обработка металлов*. - 2005. - № 10(604). - С. 17–24.
139. Терещенко, Н.А. Влияние деформационных двойников на упрочнение хромомарганцевых аустенитных сталей / Н.А. Терещенко, А.И. Уваров, И.Л. Яковлева // *Деформация и разрушение материалов*. - 2010. - № 3. - С. 1-6.
140. Портной, В.К. Дефекты кристаллического строения и методы их анализа / В.К. Портной // *Учебник*. - Изд. Дом МИСиС. - 2015. - 508 с
141. Приданцев, М.В. Высокопрочные аустенитные стали / М.В. Приданцев, Н.П. Талов, Ф.Л. Левин // *Металлургия*. - 1969. - 248 с.
142. 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.
143. 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.
144. 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.
145. 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.

146. Maznichevsky, A.N. Investigation of Nitrogen Containing Austenitic Stainless Steel / A.N. Maznichevsky, 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>)
147. 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.
148. Ланская, К.А. Жаропрочные стали / К.А. Ланская. - М: Metallurgy. -1969. - 247с.
149. 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
150. Мазничевский, А.Н. Исследование коррозионной стойкости аустенитных сталей, не легированных и легированных азотом в окислительной и хлоридной средах / А.Н. Мазничевский и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». - 2020. - Т.20, № 3. - С. 42-51. DOI: 10.14529/met200305
151. 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>)
152. 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, S.O. Malikov // Russian Metallurgy (Metally). - 2008. - Vol. 2. - P. 133-137.  
(<https://doi.org/10.1134/s0036029508020080>)

153. Ермаков, Б.С. Межкристаллитная коррозия как главный фактор повышенного разрушения оборудования, изготовленного из аустенитных сталей / Б.С. Ермаков, Ю.П. Солнцев // Балтийские металлы. - 2000. - № 2. - С. 18-21.
154. Устиновщиков, Ю.И. Природа отпускной хрупкости сталей / Ю.И. Устиновщиков, О. А. Банных. - М.: Наука, 1984. - 239 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ (СПРАВОЧНОЕ). АКТ ВНЕДРЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

УТВЕРЖДАЮ:

Директор ООО «Ласмет»

  
\_\_\_\_\_  
Р.В. Сприкут



АКТ

внедрения результатов диссертационной работы А.Н. Мазничевского на тему:  
**«Изучение влияния кремния, азота и микролегирующих  
добавок бора и РЗМ на коррозионную стойкость  
и технологическую пластичность сталей аустенитного класса»,**  
представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук  
по специальности 05.16.01  
«Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

На основании проведенных Мазничевским А.Н. комплексных исследований по изучению структуры, механических (как при стандартной, так и при повышенной температурах), технологических (горячей пластичности) и эксплуатационных (коррозионной стойкости в сильноокислительных средах) свойств Cr-Ni сталей аустенитного класса, с определенным соотношением легирующих элементов, в частности: кремния, азота, бора и редкоземельных металлов (РЗМ), были определены и научно обоснованы: химический состав, технология горячей деформации и предпочтительная окончательная термическая обработка стали.

Установленные, в рамках диссертационной работы, закономерности позволили освоить производство данной стали без проведения дополнительных научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ.

Опытная партия стали 03X20H9ГЗА0,30 предполагается в качестве стали-заменителя аустенитных сталей типа X18H11 и опробована в виде сортового и профильного проката для собственных нужд предприятия. Сталь может быть рекомендована для опробованиям предприятиям атомной и нефтегазовой промышленности для изделий работающих в контакте с азотной кислотой.

Главным преимуществом этой стали является обеспечение с одной стороны, высокого комплекса механических и эксплуатационных свойств на уровне заменяемых сталей, а с другой стороны достаточную коррозионную стойкость, а значит экономию средств за счёт гарантированной стойкости к межкристаллитной коррозии (МКК) в кипящей азотной кислоте (метод «ДУ» по ГОСТ 6032-2017). Что позволяет использовать данную марку стали в качестве замены стали 03X18H11, которая не обеспечивает стабильного качества при оценке МКК методом «ДУ».

Зам. директора по научной работе

  
\_\_\_\_\_  
к.т.н., А.Н. Кейс