

На правах рукописи

УДК 669.15'786-194.56-419.4
ГРНТИ 53.49.13



ХАРЬКОВ ОЛЕГ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛА С ПЛАКИРУЮЩИМ
СЛОЕМ ИЗ КОРРОЗИОННО-СТОЙКОЙ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ
СТАЛИ ДЛЯ АРКТИЧЕСКОЙ МОРСКОЙ ТЕХНИКИ**

Специальность: 05.16.09 - материаловедение (машиностроение)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Санкт-Петербург

2017

Работа выполнена в Федеральном Государственном Унитарном Предприятии
«Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов
«Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра
«Курчатовский институт»

Научный руководитель:

Калинин Григорий Юрьевич

Доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Костина Мария Владимировна

Доктор технических наук, доцент
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук»
ведущий научный сотрудник, и.о. зав. лабораторией «Физикохимии и механики металлических материалов»

Зотов Олег Геннадьевич

Кандидат технических наук, доцент
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»
доцент кафедры технологии и исследования материалов

Ведущая организация

Акционерное общество «Научно-производственное объединение «Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения».

Защита диссертации состоится «24» мая 2017 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д.411.006.01 при НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» по адресу: 191015, г. Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, д.49.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» и на сайте организации <http://dissovet.cris-m-prometey.ru/ThesisDetails.aspx?id=16>

Автореферат разослан «_____» _____ 2017г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
Заслуженный деятель науки РФ,
доктор технических наук, профессор



Малышевский В.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Потребность в биметаллах связана с необходимостью использования материалов с комплексом свойств, которые нельзя получить у гомогенной стали или сплава. Для обеспечения необходимой прочности используют углеродистые или низколегированные высокопрочные конструкционные стали, которые не являются коррозионно-стойкими. В свою очередь часто применяемые аустенитные коррозионно-стойкие стали не имеют необходимого уровня прочности. В таких случаях рациональным способом решения проблемы будет применение биметалла с основным слоем из высокопрочной стали и с защитным плакирующим слоем из коррозионно-стойкой стали.

Одним из успешных примеров применения двухслойной стали в судостроении является использование плакированной стали в качестве корпусного материала при строительстве атомного ледокола «50 лет Победы». Установка листов двухслойной коррозионно-стойкой стали в ледовом поясе корпуса обеспечила защиту ледокола от коррозионно-эрозионного воздействия льда и морской воды. На атомных ледоколах предыдущей постройки («Арктика», «Сибирь»), не использующих для защиты от коррозии двухслойную сталь, интенсивность коррозионно-эрозионного износа корпуса в ледовом поясе достигала 3 мм в год. Другим положительным примером применения биметаллических материалов в судостроении служит использование двухслойной стали E36 + AISI 316 на морской ледостойкой стационарной буровой платформе «Приразломная».

Разработки, проводимые с 80-х годов XX века в ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» по созданию азотсодержащих сталей, показали, что легированные азотом аустенитные коррозионно-стойкие стали могут иметь предел текучести 600-780 МПа, то есть на уровне высокопрочных низколегированных конструкционных сталей, не уступая им по всему комплексу физико-химических свойств. Благодаря этому просматривается перспектива по разработке биметалла с равнопрочными основным и плакирующим слоями, что позволяет при расчете прочности конструкций принимать во внимание толщину как основного, так и плакирующего слоев. В настоящее время не существует опыта изготовления биметалла с плакирующим слоем из высокопрочной коррозионно-стойкой азотсодержащей стали. Поэтому яв-

ляется актуальным определение принципиальной возможности изготовления такого биметалла существующими способами (наплавка, пакетная прокатка, сварка взрывом), изучение химического состава и структуры сталей основного и плакирующего слоев в зоне их контакта, а также воздействие структурных изменений на прочность сцепления слоев.

Целью работы являлось исследование структуры и физико-механических свойств биметалла с основным слоем из высокопрочной хладостойкой стали и равнопрочным плакирующим слоем из коррозионно-стойкой азотсодержащей стали для обеспечения его использования в качестве коррозионно и эрозионно-стойкого материала в составе корпусных конструкций арктических морских судов и сооружений.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- экспериментальное изучение принципиальной возможности получения биметалла с плакирующим слоем из азотсодержащей стали методами наплавки, пакетной прокатки, сварки взрывом в лабораторных условиях;
- исследования структуры и свойств двухслойной стали, изготовленной различными методами;
- исследование особенностей структуры и изменения химического состава контактного слоя биметалла и установление взаимосвязи с изменением твердости;
- исследование сопротивления износу при трении и коррозионному износу металла плакирующего слоя;
- экспериментальное опробование изготовления двухслойной стали с плакирующим слоем из азотсодержащей стали в промышленных условиях;
- сравнительные исследования качества опытных партий биметалла, изготовленного пакетной прокаткой и сваркой взрывом в лабораторных и промышленных условиях.

Научная новизна работы:

1. Впервые получен биметалл с равнопрочными слоями из судостроительной хладостойкой стали ($\sigma_{0,2} = 685$ МПа) и аустенитной азотсодержащей стали ($\sigma_{0,2} = 680-700$ МПа), обладающий высокой коррозионной стойкостью и сопротивлением износу.

2. Показано, что независимо от способа получения биметалла (пакетной прокаткой, нанесением наплавки и сваркой взрывом) на границе слоев происходит перераспределение легирующих элементов (Ni, Mn, Cr) в сторону выравнивания концентраций, приводящее к формированию со стороны аустенитной стали мартенситной структуры толщиной до 30 мкм.

3. Установлено, что в зоне сцепления, размером 25-30 мкм, формируется мелкозернистая структура как в стали плакирующего (с размером зерен 7 - 15 мкм), так и основного (с размером зерен 0,5 - 3 мкм) слоев, отличающаяся по размерам зерен от структуры в объеме слоев биметалла и приводящая к увеличению микротвердости со стороны азотсодержащей стали с 2970 МПа до 3360 МПа и со стороны основного слоя с 2620 МПа до 3360 МПа.

4. Показано, что закалка от 900 °С и последующий отпуск при 630-640 °С приводят к снижению пика твердости в переходном слое на 1000 - 1500 МПа, что положительно сказывается на характеристиках прочности сцепления слоев (сопротивлении срезу, отрыву и особенно на параметры холодного загиба образцов).

5. Установлено, что высокая износостойкость азотсодержащей стали обеспечивается за счет дислокационного упрочнения поверхностного слоя, происходящего при трении.

6. Показано, что высокая коррозионная стойкость плакирующего слоя создается за счет мгновенного восстановления пассивной окисной пленки на поверхности после ее механического повреждения (скорость восстановления электрохимического потенциала для азотсодержащей стали составляет около 30 мВ/с).

Практическая значимость работы состоит в следующем:

1. Получена новая двухслойная коррозионно и эрозионно-стойкая сталь с плакирующим слоем из азотсодержащей стали, равнопрочным основному слою из стали АБ2-2, оформлены технические условия на опытную партию;

2. Опробована промышленная технология изготовления листовой двухслойной стали методом пакетной прокатки на ООО «ОМЗ-Спецсталь» (г. Санкт-Петербург) и сваркой взрывом в ОАО ННИИММ «Прометей» (г. Нижний Новгород).

3. Испытания опытной партии биметалла, изготовленного методами пакетной прокатки и сваркой взрывом, подтвердили высокую прочность сцепления слоев при испытаниях на срез, отрыв и загиб, высокое сопротивление различным ви-

дам коррозии и износу, хорошую свариваемость; это позволяет рекомендовать данный биметалл для использования в тяжело нагруженных конструкциях, подвергающихся коррозионному и эрозионному воздействию агрессивной среды, таких как наружная обшивка корпуса мощных атомных ледоколов и морских ледостойких стационарных буровых установок.

4. Высокая прочность сцепления слоев в сочетании с одинаковой прочностью основного и плакирующего слоев позволяет рекомендовать производить учет плакирующего слоя при проведении расчетов на прочность, что снизит расход металла и уменьшит массу конструкции на 3 - 5 %.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Анализ структурных превращений и изменений химического состава в зоне сцепления основного и плакирующего слоев при изготовлении биметалла методами наплавки, пакетной прокатки и сварки взрывом.

2. Определение взаимосвязи структуры, формирующейся в контактном слое биметалла с плакирующим слоем из азотсодержащей стали с прочностью сцепления слоев.

3. Результаты исследований по перераспределению легирующих элементов в контактной зоне и по их влиянию на структуру и твердость.

4. Анализ сопротивления плакирующего слоя из азотсодержащей стали 04X20H6Г11M2АФБ питтинговой и межкристаллитной коррозии и устойчивости пассивной пленки в условиях трения и воздействия морской воды.

5. Результаты исследований по взаимосвязи износостойкости азотсодержащей стали со структурными изменениями, происходящими в поверхностном слое при трении о контртело и абразив, имитирующем взаимодействие с ледовыми полями.

6. Результаты исследований механических свойств, прочности сцепления слоев, статической и циклической прочности, свариваемости биметалла промышленного изготовления на образцах натурной толщины.

Личный вклад автора заключается в следующем:

- научно обоснован выбор исходных сталей для получения нового биметалла с равнопрочными слоями, высокой коррозионной и эрозионной стойкостью;

- экспериментально исследованы существующие технологии изготовления биметаллов, разработаны основные технологические режимы прокатки заготовок и последующей термической обработки;

- исследованы структура и свойства полученного биметалла и взаимосвязь с прочностью сцепления слоев;

- разработана и применена оригинальная методика оценки коррозионной стойкости плакирующего слоя из азотсодержащей стали в условиях воздействия морской воды и трения с абразивом;

- экспериментально определены основные служебные свойства биметалла, полученного в промышленных условиях (сопротивление статическим и циклическим нагрузкам, износостойкость, в том числе при воздействии коррозионной среды);

- разработана нормативно-техническая документация на созданный биметалл.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных методов исследований; большим объемом выполненных экспериментов, результаты которых согласуются с известными данными других исследований; положительным опытом промышленного изготовления биметалла; совпадением результатов испытаний по определению основных механических характеристик биметалла, полученного в лабораторных и промышленных условиях; использованием для выполнения исследований современного оборудования и методик ведущих научных организаций.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены на: XIII международной научно-технической конференции «Проблемы ресурса и безопасной эксплуатации материалов» (СПбГУН и ПТ, 24-27 октября 2007г.); Всероссийской конференции «Современные проблемы коррозионно-электрохимической науки», посвященной 100-летию со дня рождения академика Я.М. Колотыркина (Мемориал Я.М. Колотыркина, пятая сессия, НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 18-22 октября 2010г.); IX международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии» (СПбГТУ, 22-24 июня 2011г.); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград; ИУНЛ ВолгГТУ, 25-30 сентября 2011г.); XII международной конференции «Проблемы материаловедения при проектировании, изготовлении и эксплуатации оборудования АЭС» (СПб,

ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», 5-8 июня 2012г.); международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья - основа инновационного развития экономики России» (Москва. ФГУП ВИАМ, 25-28 июня 2012г.); Всероссийской конференции по испытаниям и исследованиям свойств материалов (Москва, ФГУП ВИАМ, 27-28 февраля 2013г.); 54 международной конференции «Актуальные проблемы прочности» (Екатеринбург, ФГБУН ИФМ УрО РАН, 11-15 ноября 2013г.); XXII Уральской школе металлургов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов» (г. Оренбург, ОГТИ филиал ОГУ, 2-6 февраля 2014г.); Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (СПбГПУ, 24-28 июня 2014г.); на XXIII Международной конференции «Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов» (Екатеринбург, ФГБУН ИФМ УрО РАН, 7-11 сентября 2014г.); Научной сессии ИФМ УрО РАН по итогам 2014г. (Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 30 марта-3 апреля 2015г.); V Международной конференции-школе по химической технологии ХТ-16 (г. Волгоград, ВолгГТУ, 16-20 мая 2016г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 статей, из них 6 статей в журналах из перечня ВАК, получено 2 патента РФ на изобретение.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, библиографического списка из 135 наименований и приложений. Работа изложена на 197 страницах машинописного текста, содержит 66 рисунков, 32 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулирована цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость, степень достоверности, личный вклад и апробация работы.

Первая глава представляет собой обзор технической литературы, касающийся изучения химического состава и структуры исходных сталей, с целью формирования заданного комплекса необходимых физических, механических и корро-

зионных свойств при создании двухслойных коррозионно-стойких сталей. Показано, что только биметалл, у которого основной слой изготовлен из высокопрочной хладостойкой легированной стали, а плакирующий слой – из коррозионно-стойкой аустенитной стали, может противостоять отрицательным температурам до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, истирающему воздействию ледовых полей и агрессивности морской воды. Показано положительное влияние азота на прочностные и пластические характеристики, коррозионную стойкость (особенно на сопротивление питтинговой и щелевой коррозии) и износостойкость. Установлено, что для создания двухслойной стали для перспективных мощных атомных ледоколов, способных круглогодично проводить суда по Северному Морскому пути, а также для строительства морских ледостойких стационарных буровых платформ целесообразно применять для плакирующего слоя высокопрочную коррозионно-стойкую аустенитную азотсодержащую сталь. Представлены основные преимущества и показана возможность использования высокопрочных свариваемых корпусных сталей типа АБ в качестве основного слоя при создании нового биметалла для арктических судов и сооружений. Проанализированы преимущества и недостатки существующих способов изготовления биметалла (методами наплавки, пакетной прокатки, сварки взрывом). Установлены области нерешенных проблем, главными из которых являются применимость существующих методов плакирования, а также воздействие происходящих структурных изменений в сталях основного и плакирующего слоя в зоне их контакта на прочность сцепления слоев и служебные свойства биметалла.

Вторая глава посвящена выбору материалов и методик исследований. В качестве металла основного слоя была выбрана сталь марки АБ2-2 с гарантированным пределом текучести не менее 588 МПа. Высокий уровень физико-механических и технологических свойств, хорошая свариваемость этих сталей подтверждены комплексом испытаний и успешным опытом эксплуатации в составе конструкций морской техники. В качестве металла плакирующего слоя применена высокопрочная коррозионно-стойкая азотсодержащая аустенитная сталь марки 04X20H6Г11M2АФБ. Высокая прочность стали марки 04X20H6Г11M2АФБ при сохранении пластичности и ударной вязкости обеспечивается химическим составом и технологией производства. Сталь имеет смешанную структуру, содержащую рекристаллизованную, фрагментированную и полигонизованную составляющие. Такая структура обеспечивает стали 04X20H6Г11M2АФБ предел текучести не ме-

нее 650 МПа и ударную вязкость не менее 100 Дж/см². Механические свойства и химический состав сталей, использованных для изготовления образцов биметалла, представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Механические свойства исходных сталей

Марка стали	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ_5 , %	ψ , %	KCV ⁺²⁰ , Дж/см ²
АБ2-2	640	810	21	71	157-187
по ТУ5.961-11571-2006	588-686	≥637	≥18	≥55	78 ^{-40°C}
04Х20Н6Г11М2АФБ	660	965	41	71	152-166
по ТУ5.961-11837-2004	≤760	≥850	≥20	≥50	100

Таблица 2 – Химический состав исходных сталей

В массовых процентах

Марка стали	С	N	Cr	Ni	Mn	Mo	V	Nb	Si	Cu	S	P
АБ2-2	0,10	0,011	0,62	3,15	0,72	0,27	0,040	0,020	0,33	0,52	0,003	0,006
по ТУ5.961-11571-2006	0,08-0,11	-	0,80-1,10	2,80-3,20	0,60-0,90	0,18-0,30	0,03-0,06	-	0,20-0,40	0,60-0,90	≤0,010	≤0,015
04Х20Н6Г11М2АФБ	0,04	0,40	19,20	7,00	11,03	1,42	0,174	0,12	0,43	0,003	0,003	0,009
по ТУ5.961-11837-2004	≤0,04	0,45-0,55*	19,0-21,0	5,0-7,0	10,0-12,0	1,3-1,8	0,10-0,20	0,05-0,15	0,10-0,50	-	≤0,010	≤0,025

*Допускается отклонение по массовой доле азота -0,05%.

Так как получение биметалла с плакирующим слоем из высокопрочной коррозионно-стойкой аустенитной азотсодержащей стали осуществляется впервые, необходимо изучить его структуру и свойства в зависимости от применяемых способов изготовления, таких как пакетная прокатка, наплавка, сварка взрывом. Металлографическое исследование микроструктуры плакированной стали проводили при различном увеличении на металлографических микроскопах «Axiovert 40 MAT» и «Axioobserver. F1M», а также на растровом электронном микроскопе «Quanta 200» с системой PEGASUS, позволяющей получать изображения в различ-

ных режимах. Для микроанализа состава сталей использовали рентгеновский энергодисперсионный спектрометр (EDS). Максимально возможное разрешение составляло около 5 мкм.

Служебные свойства лакированной стали определялись как существующими традиционными методами, так и с применением оригинальных методик, разработанных в процессе проведения экспериментов. Первоначальная оценка качества образцов лакированной стали, полученной различными способами, путем ультразвукового контроля осуществлялась с использованием ультразвукового дефектоскопа УДЗ-103 «Пеленг». В соответствии с ГОСТ 10885-85 определялись сопротивление срезу, сопротивление отрыву и пластичность биметалла при загибе на угол 120° и 180°. Испытания листов биметалла, полученных в заводских условиях, на статическую и циклическую прочность проводились на образцах без удаления лакирующего слоя в Крыловском государственном научном центре по методике, основанной на требованиях Российского Морского Регистра Судоходства (РМРС).

Испытания для проверки свариваемости проводились на листовых заготовках лакированной стали толщиной 60 мм, полученной способом пакетной прокатки. Сварку пластин для испытаний производили комбинированным способом в следующей последовательности. Сварку основного слоя (сталь марки АБ2-2) проводили низколегированными электродами марки 48ХН-5 диаметром 4 мм с помощью ручной электродуговой сварки на 2/3 толщины сварного соединения. Сварка лакирующего слоя осуществлялась механизированным способом в среде защитного газа (смесь 80 % Ar + 20 % CO₂) аустенитной проволокой марки Св-09Х16Н25М6АФС диаметром 1,2 мм на 1/3 толщины сварного соединения. Контроль сварных соединений проводился по Правилам контроля ОСТ5Р.109-93.

Склонность стали лакирующего слоя к питтинговой коррозии определялась по ГОСТ 9.912-89 химическим и электрохимическим методами, а склонность к межкристаллитной коррозии - по ГОСТ 6032-2003 методом А. Износостойкость стали 04Х20Н6Г11М2АФБ исследовалась при трении скольжения о контртело, в качестве которого служил образец из стали 45, и при трении по закрепленному абразиву (электрокорунд зернистостью 165 мкм). Испытание при трении исследуемого образца о контртело и испытание на абразивное изнашивание при скольжении образцов по закрепленному абразиву проводилось при нагрузке 49 Н и скорости скольжения 0,18 м/с.

Электронно-микроскопические исследования проводились методом тонких фольг на просвет с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-200СХ. Плотность дислокаций рассчитывали по формуле: $\rho = k \cdot \beta^2$, где β – физическое уширение линии $(111)\gamma$, рад; k – постоянный коэффициент ($k=2 \cdot 10^{16}$).

В основу разработанной методики определения электрохимического потенциала при трении стального образца в коррозионной среде был заложен способ измерения скорости изменения электрохимического потенциала за фиксированное время, необходимое для восстановления пассивной пленки на образце из нержавеющей стали после прекращения механической зачистки (продолжительностью в несколько секунд). Основным измеряемым параметром являлся потенциал образца, который фиксировался в момент зачистки и после её прекращения. Упругий элемент установки позволял создавать трение между вращающимся абразивом и поверхностью образца под определенной нагрузкой. С помощью хлорсеребряного электрода измерялся и записывался потенциал образца в процессе испытаний потенциостатом AUTOLAB.

В **третьей главе** изложены результаты исследований по применению методов пакетной прокатки, наплавки, сварки взрывом при изготовлении биметалла АБ2-2 + 04Х20Н6Г11М2АФБ, и даны результаты предварительной оценки его качества. Изготовление листовых образцов двухслойной коррозионно-стойкой стали в лабораторных условиях осуществлено в научно-экспериментальном комплексе ЦНИИ КМ «Прометей». Заготовки для сборки пакетов в виде пластин исходных сталей механически обрезали до следующих размеров: сталь марки АБ2-2 - 40x150x200 мм; сталь марки 04Х20Н6Г11М2АФБ - 10x120x170 мм. Контактующие поверхности заготовок подвергались абразивной зачистке до шероховатости не ниже Ra12,5. Сварку пакета осуществляли электродами марки ЭА-981/15 диаметром 4 мм при силе тока 160÷170 А.

После сварки пакет вакуумировали в специальной электронно-лучевой установке (ЭЛУ) до давления 10^{-4} мм. рт. ст. По достижении требуемого вакуума отверстия заправляли электронно-лучевой сваркой, не вынимая пакета из ЭЛУ. Прокатка пакета проводилась на стане «600» при температурах в интервале 1200 – 1050 °С. При этих температурах предел текучести и временное сопротивление обеих сталей в пакете снижалось до 10-50 МПа, что позволяло осуществлять обжатие пакета до

70 % за несколько проходов и получать листовую биметаллическую заготовку с толщиной основного слоя примерно 11 мм и плакирующего слоя – 4,5-4,7 мм.

После прокатки заготовки охлаждались на воздухе и подвергались закалке с последующим отпуском по режимам, которые предусмотрены для стали основного слоя АБ2-2 для обеспечения требуемых механических свойств. Закалка производилась при нагреве до температуры 900 °С, выдержке в печи в течение 2 часов с последующим охлаждением в воду. Отпуск осуществляли при температуре нагрева 630-640 °С с выдержкой в термической печи в течении 6 часов с охлаждением в воду.

Получение биметаллических листовых заготовок АБ2-2 + 04Х20Н6Г11М2АФБ методом наплавки проводилось электродуговой сваркой в инертной атмосфере с использованием неплавящегося электрода с присадкой из стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, нарезанной в виде полос размером 5x10x750 мм. Наплавление валиков проводилось в продольном направлении заготовки основного слоя во всю ширину заготовки. Всего на каждую заготовку наносилось 4 слоя наплавленного металла, что создавало наплавку толщиной 8 мм. Прокатка и термическая обработка заготовок с наплавкой после прокатки была выполнена по тем же режимам, что и заготовок, полученных методом пакетной прокатки.

Для получения биметалла сваркой взрывом поверхности заготовок основного и плакирующего слоя, с размерами 40x350x400 мм и 10x550x550 мм соответственно, шлифовали. В качестве взрывчатого вещества использовалась механическая смесь аммонита 6ЖВ и аммиачной селитры в соотношении 1:4 по массе. Инициирование зарядов взрывчатого вещества производилось электродетонаторами мгновенного действия типа ЭДП-ХЭ. Часть опытных образцов, полученных сваркой взрывом, подвергали прокатке по режимам, которые были разработаны для метода пакетной прокатки, с последующей термической обработкой, включающей закалку и высокий отпуск.

Ультразвуковой контроль показал отсутствие дефектов в виде несплошностей между соединяемыми сталями, что позволяет констатировать, что качество сцепления при всех способах получения плакированной стали вполне удовлетворительное.

Четвертая глава посвящена исследованию структуры и свойств новой плакированной стали, полученной различными способами. В таблице 3 приведены ха-

рактеристики прочности сцепления слоев, полученные при испытаниях на отрыв, срез и загиб. Сопротивление срезу значительно превышает требования ГОСТ 10885-85 (147 МПа) и РМРС (355 МПа). Только при загибе образцов на угол более 120°, полученных сваркой взрывом, в зоне сцепления слоев появились трещины. После проведения прокатки и термической обработки дефектов не наблюдалось при загибе на 180°.

Таблица 3 - Результаты испытаний биметалла АБ2-2 + 04Х20Н6Г11М2АФБ, полученного различными способами

Способ получения биметалла	Напряжение отрыва, МПа	Напряжение среза, МПа	Угол загиба		
			положение плакирующего слоя		
			сверху	внутри	сбоку
Пакетная прокатка	762	573	180°	180°	180°
Нанесение наплавки с последующей прокаткой	782	522	180°	180°	180°
Сварка взрывом	855	503	180°	120°	120°
Сварка взрывом с последующей прокаткой	972	627	180°	180°	180°

Определение механических свойств образцов, вырезанных из основного слоя, показали, что независимо от метода получения биметалла прочностные, пластические свойства, ударная вязкость соответствуют требованиям технических условий на сталь АБ2-2.

При любом способе получения биметалла сопротивление отрыву практически соответствует пределу прочности наиболее прочного слоя. Исследование поверхности разрушения образцов с помощью растровой электронной микроскопии и определение химического состава металла в точке зондирования показали (рисунок 1), что изломы образцов, изготовленных наплавкой и пакетной прокаткой, имеют преимущественно вязкое строение, где участки вязкого разрушения заключены между участками вязкого среза.



Наплавка

Пакетная прокатка

Сварка взрывом

Рисунок 1 - Поверхность излома образцов после испытаний на отрыв

Поверхность изломов при сварке взрывом, кроме участков вязкого чашечного разрушения и среза, содержит участки разрушения волнообразной формы в виде отрывов по профилю линии сплавления. Участки разрушения на поверхности изломов этих образцов имеют малый диаметр чашек и невысокие утяжки по их границам. Такое строение излома свидетельствует о наличии в слое, прилегающем к линии сплавления, деформации, накопленной в процессе динамического нагружения при сварке взрывом.

При любом методе изготовления по сопротивлению питтинговой коррозии азотсодержащая сталь плакирующего слоя превосходит аустенитную хромоникелевую сталь 08X18H10T, не склонна к межкристаллитной коррозии. Металлографическое исследование микроструктуры биметалла (рисунок 2) показало, что независимо от способа плакирования основной слой из стали АБ2-2 после прокатки с последующей закалкой при 900 °С и отпуском при 640 °С имеет отпущенную бейнито-мартенситную структуру, характерную для этой стали в состоянии поставки. Плакирующий слой имеет характерную аустенитную структуру с мелкими включениями нитридов и карбонитридов в теле зерен.

Граница сцепления после сварки взрывом (рисунок 2, а) выглядит как темная полоса толщиной 2-3 мкм, разделяющая основной и плакирующий слой. Отчетливо виден типичный для сварки взрывом выступ основного металла, под который вклинивается металл плакирующей аустенитной стали. Такой рельеф границы сцепления должен придавать биметаллу высокую сопротивляемость отрыву и срезу, что подтверждено экспериментально. Последующая после взрыва прокатка частично сглаживает эти выступы, а закалка с отпуском способствуют снятию остаточных напряжений, что положительно сказывается на сцеплении слоев при воз-

действии больших деформаций вплоть до загиба на 180° . Граница сцепления при пакетной прокатке (рисунок 2, б) представляет собой темную полосу толщиной 4-5 мкм с несколько размытыми краями, что связано со взаимным диффузионным проникновением легирующих элементов из одного слоя в другой. Граница сцепления слоев биметалла, полученного методом наплавки, имеет значительную ширину - 25-30 мкм (рисунок 2, в). Очевидно, это связано с тем, что ее формирование происходит, когда металл находится в расплавленном состоянии, что приводит к более интенсивному перемешиванию элементов, входящих в состав обоих слоев плакированной стали. При рассмотрении зоны сплавления (рисунок 2, г) при увеличении $\times 1000$ можно видеть, что она имеет мартенситную структуру, образование которой связано с разлегированием зоны азотсодержащей стали элементами-аустенизаторами (Mn, Ni).

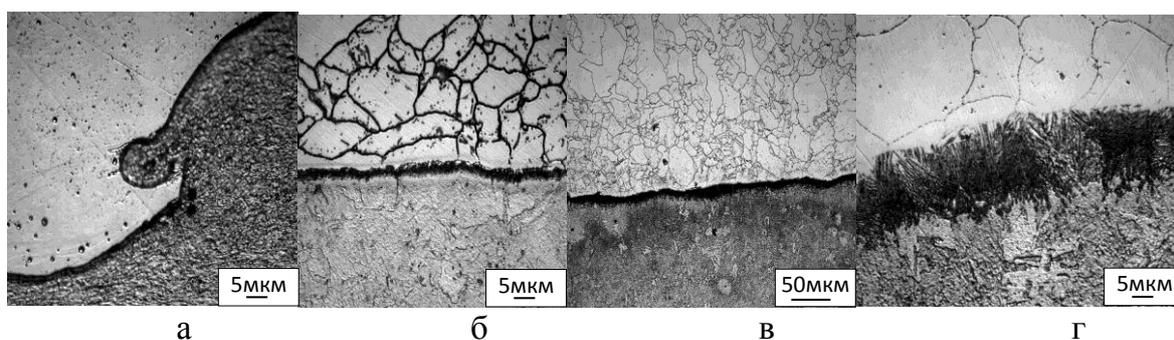
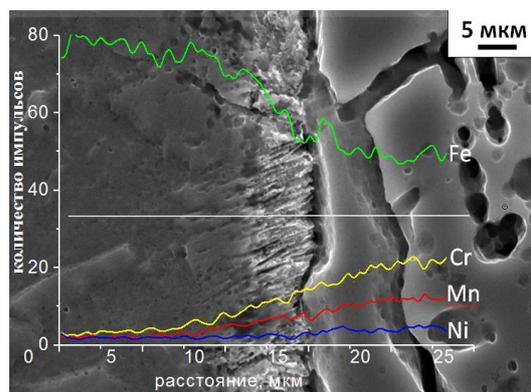
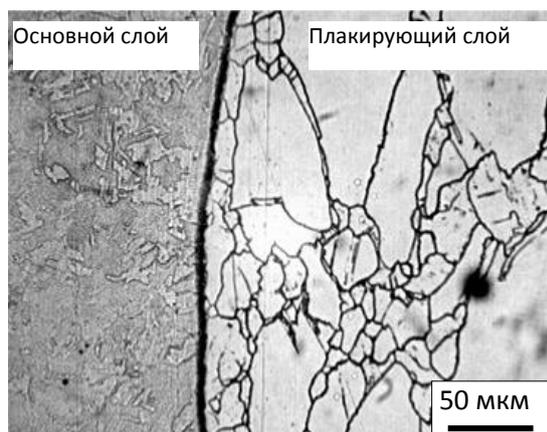


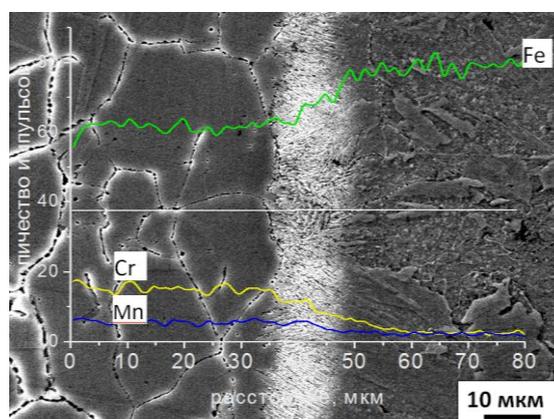
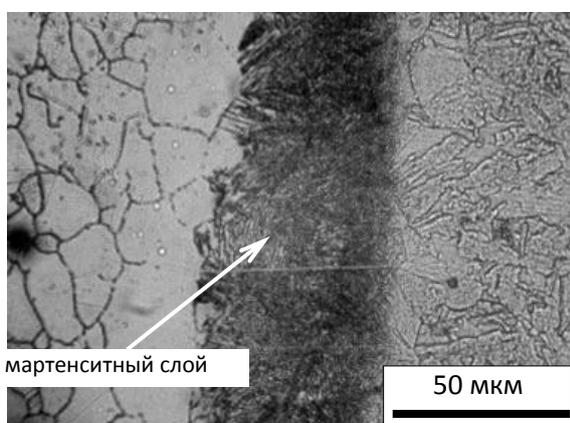
Рисунок 2 - Строение и структура границы и прилегающих слоев при сварке взрывом (а) $\times 200$, пакетной прокатке (б) $\times 200$, наплавке (в) $\times 200$ и (г) $\times 1000$

Кроме оптической металлографии проведены исследования структуры и элементного химического микроанализа. На рисунке 3, а показаны микроструктура и изменение концентрации легирующих элементов вдоль оси сканирования в двухслойной стали, полученной методом пакетной прокатки с последующей закалкой и высоким отпуском. Видно, что структура плакирующего (аустенитного) слоя неоднородна по размерам аустенитных зерен, за счет рекристаллизации в процессе прокатки. Мелкие рекристаллизованные зерна имеют размеры 7-15 мкм и расположены в основном около контактной зоны. Кроме того наблюдается тонкая (5-7 мкм) промежуточная зона, в которой обнаружены кристаллы пластинчатой формы, характерные для мартенситной структуры. Микротвердость мартенсита в этой зоне составила 3190-3360 МПа и была выше, чем в стали основного слоя (2620 МПа).

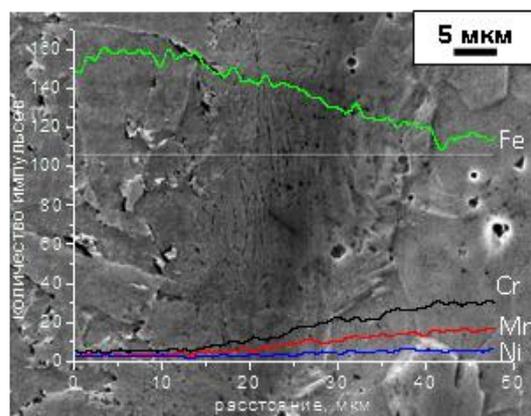
Твердость аустенитной стали плакирующего слоя также возросла при приближении к границе сцепления слоев от 2970 МПа до 3190 МПа.



а



б



в

Рисунок 3 - Структура и распределение Fe, Cr, Mn и Ni в биметалле, полученным методами пакетной прокатки (а), нанесения наплавки (б) и сварки взрывом (в)

Распределение концентрации легирующих элементов показывает, что существует зона общей толщиной примерно 25 мкм, в которой наблюдается постепен-

ное снижение содержания Cr, Ni и Mn в направлении от плакирующего слоя к основному металлу. В процессе нагрева и прокатки происходит диффузия Cr, Ni и Mn из аустенитной нержавеющей стали 04X20H6Г11M2АФБ в низколегированную сталь АБ2-2 на глубину 10-15 мкм. Одновременно прилегающий слой аустенитной стали обедняется этими элементами примерно на то же расстояние.

Независимо от способа получения биметалла во всех случаях в зоне контакта происходит изменение концентраций легирующих элементов, приводящее к образованию мартенсита со стороны плакирующего слоя.

В условиях Арктики корпуса судов и стационарных установок подвергаются не только коррозионному воздействию морской воды и механических нагрузок от движущихся тяжёлых льдов, но и их истирающему действию. Поэтому представляло практический интерес исследование износостойкости азотсодержащей аустенитной стали 04X20H6Г11M2АФБ.

В таблице 4 приведены результаты испытаний двух аустенитных сталей на абразивное изнашивание. В данных условиях основным механизмом разрушения поверхности является микрорезание, поскольку твердость частиц (электрокорунд микротвердостью примерно 30 000 МПа) больше, чем на порядок превосходит твердость аустенитных сталей.

Таблица 4 - Исходная микротвердость, абразивная износостойкость и удельная работа изнашивания аустенитных сталей в закаленном состоянии (закалка от 1150 °С)

Сталь	Микротвердость, МПа	Абразивная износостойкость*	Работа изнашивания, кДж/см ²
04X20H6Г11M2АФБ	2656	2,1	57,0
12X18H9	1600	1,8	51,0

*- Абразивная износостойкость определялась как отношение потери массы эталона (армко-железа) к потере массы исследуемой стали

Видно, что по абразивной износостойкости сталь 04X20H6Г11M2АФБ несколько превосходит метастабильную нержавеющую сталь 12X18H9, взятую для сравнения.

Результаты испытаний в условиях трения скольжения пары «исследуемая сталь – Ст 45 (контртело)» с определением интенсивности изнашивания и коэффициента трения приведены в таблице 5. Исследуемые стали прошли закалку от 1150 °С с охлаждением в воду.

Таблица 5 - Результаты испытаний аустенитных сталей на адгезионное изнашивание

Исследуемая сталь	Интенсивность изнашивания, см·10 ⁻⁷	Микротвердость, МПа	Плотность дислокаций, см ⁻² ·10 ¹²
04X20H6Г11M2АФБ	2,7	6010	2,9
12X18H9	5,9	7100	-

Видно, что по сравнению со сталью 12X18H9 сталь 04X20H6Г11M2АФБ характеризуется примерно в 2 раза меньшей интенсивностью изнашивания. Поверхностный слой исследуемых сталей, претерпевающий при трении интенсивную пластическую деформацию, сильно упрочняется. Средняя плотность дислокаций в слое толщиной порядка 5 мкм повышается до уровня $(2-4) \times 10^{12}$ см⁻², а микротвердость на поверхности трения стали 04X20H6Г11M2АФБ возрастает до 6000 МПа (то есть более чем в 2 раза). Столь интенсивное фрикционное упрочнение в общем случае типично для аустенитных сталей. Изучение электронограмм поверхностного слоя (порядка нескольких микрон) после испытаний на трение скольжения показало, что непосредственно вблизи поверхности трения в обеих сталях формируются нанокристаллические аустенитные структуры с размером кристаллитов 10-100 нм. Рентгенографическими исследованиями установлено отсутствие мартенсита деформации в поверхностном слое азотсодержащей стали при изнашивании в отличие от стали 12X18H9, где происходит в аналогичных условиях мартенситное $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращение. По данным рентгеновского фазового анализа в деформированном слое толщиной 5 мкм стали 12X18H9 возникает большое количество (до 90 %) α' - мартенсита. Такая двухфазная ($\alpha' + \gamma$) структура имеет весьма высокую микротвердость – 7100 МПа. Однако по сопротивлению изнашиванию рассматриваемый материал уступает однофазной аустенитной стали 04X20H6Г11M2АФБ,

имеющей существенно меньшую микротвердость (примерно 6000 МПа). Данный факт можно объяснить повышенной хрупкостью α' - мартенсита, который легко выкрашивается с поверхностного слоя при трении.

В реальных условиях воздействия ледовых арктических полей на корпусные конструкции разлом льда происходит за очень короткое время в условиях низких температур. Поэтому льдины большой массы ударяются и трутся о корпус при достаточно большом давлении, и способны вызвать истирание пассивной пленки на нержавеющих сталях. В этих условиях коррозионно-эрозионная стойкость стали будет зависеть от скорости восстановления защитной пленки на поверхности металла. Результаты эксперимента, проведенного с аустенитными нержавеющими сталями 04X20H6Г11M2АФБ, 08X18H10Т и для сравнения со сталью АБ2-2 и титановым сплавом ВТ1-0, по исследованию характера изменения электрохимического потенциала в 3,5 % растворе хлористого натрия в процессе трения приведены в таблице 6 и рисунке 4.

Таблица 6 - Значения потенциалов, соответствующее различным стадиям процесса трения материалов об абразив

Марка материала	Основные электрохимические характеристики			
	Потенциал до начала трения, мВ	Потенциал при трении, мВ	Падение потенциала за 5 с, мВ	Скорость падения потенциала после окончания трения, $\frac{\text{мВ}}{\text{с}}$
АБ2-2	-500	-550	32	6,4
08X18H10Т	-200	-550	100	20
04X20H6Г11M2АФБ	-100	-550	145	29
ВТ1-0	+200	-1000	200	40

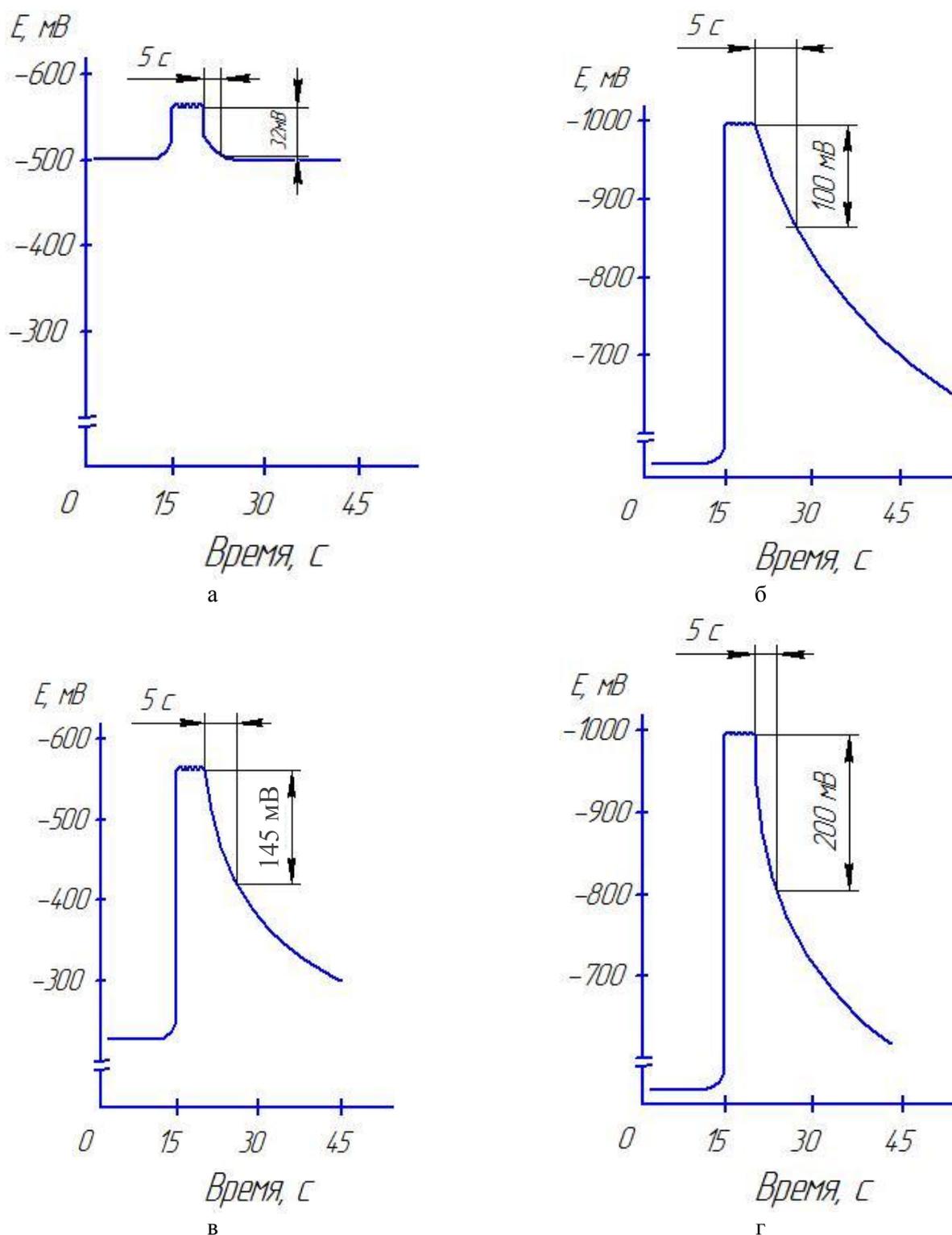


Рисунок 4 - Кривые изменения потенциала образцов при трении в 3,5% NaCl:
а - АБ2-2; б - 08Х18Н10Т; в - 04Х20Н6Г11М2АФБ; г - ВТ1-0

По скорости падения потенциала после окончания трения, можно видеть, что самый медленный спад происходит у стали АБ2-2, которая не обладает защитной пассивной пленкой. Если сравнивать нержавеющие стали, то восстановление пассивной пленки на азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ происходит пример-

но в 1,5 раза быстрее, чем на стали 08X18H10T. Как и следовало ожидать, самое быстрое восстановление пассивной пленки происходит на сплаве ВТ1-0.

В пятой главе рассмотрены промышленные технологии получения биметалла АБ2-2 + 04Х20Н6Г11М2АФБ методами пакетной прокатки и сварки взрывом и представлены результаты определения основных служебных свойств новой двухслойной стали.

Изготовление полуфабрикатов исходных сталей АБ2-2 и 04Х20Н6Г11М2АФБ для получения биметалла проводилось на ООО «ОМЗ-Спецсталь». Ковка слитков на брамы и их прокатка на стане «5000» в прокатном цехе ОАО «Северсталь» проводилась по технологическим указаниям, разработанным специалистами ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» с участием автора и ООО «ОМЗ-Спецсталь». Химический состав и механические свойства полуфабрикатов из сталей АБ2-2 и 04Х20Н6Г11М2АФБ представлены в таблицах 7 и 8.

Таблица 7 – Химический состав исходных сталей

В массовых процентах

Марка стали	С	N	Cr	Ni	Mn	Mo	V	Nb	Si	Cu	S	P
АБ2-2	0,09	-	0,86	2,89	0,65	0,23	0,040	-	0,28	0,67	0,003	0,006
04Х20Н6Г11М2АФБ	0,044	0,42	20,19	6,83	10,85	1,49	0,174	0,15	0,33	-	0,004	0,018

Таблица 8 - Механические свойства листового проката исходных сталей

Марка стали	Механические свойства					
	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ_5 , %	ψ , %	ψ_Z , %	KCV^{+20} , Дж/см ²
04Х20Н6Г11М2АФБ	690-710	910-920	34,0-35,3	60,2-65,0	35,3-39,7	102-114
АБ2-2	648-656	739-747	21,5-22,0	72,1-74,4	59,0-61,1	179-192

С учетом технологических режимов, разработанных при проведении лабораторных исследований и совместных работ с ООО «ОМЗ-Спецсталь», была опробована технология пакетной прокатки для получения в заводских условиях плакированной стали в листах толщиной до 60 мм. Собранный пакет с размером верхнего слоя стали АБ2-2 - 2000×1100×385 мм и размером 2100×1200×25 мм нижнего слоя

из стали 04Х20Н6Г11М2АФБ после нагрева до 1220 °С поступал на стан «5000». Поперечная прокатка с максимальным обжатием до 50 мм выполнялась при первом проходе, при втором снижалась до 40-45 мм. После промежуточного подогрева до 1200 °С при продольной прокатке до толщины 55 мм обеспечивалось возрастание относительных обжатий, кроме последнего прохода. Ультразвуковой контроль выявил наличие несплошностей на одной из продольных сторон листа общей площадью примерно 0,5×2,5 м. После обрезки дефектного участка и выравнивания краев был получен лист двухслойной плакированной стали размером 3200×1000×55 мм, который в дальнейшем был использован для изучения свойств. Проведенные испытания дали следующие результаты: сопротивление срезу $\sigma_{ср} \geq 530$ МПа; сопротивление отрыву $\sigma_{отр} \geq 740$ МПа; загиб на 180° - без дефектов; отсутствие склонности стали плакирующего слоя к МКК; соответствие механических свойств основного слоя требованиям ТУ. Толщина плакирующего слоя находилась в пределах 3,8-4,2 мм.

Совместно с ОАО ННИИММ «Прометей» с участием автора сваркой взрывом были изготовлены двухслойные заготовки общей толщиной 335 (25+310) мм. Затем полученные двухслойные заготовки поступили на ООО «ОМЗ-Спецсталь» для дальнейшей прокатки на листы необходимой толщины с последующей термической обработкой (закалка + отпуск). Прокатка производилась по режиму, удовлетворяющему требованиям технологических указаний на нагрев, прокатку и охлаждение плакированных листов, изготавливаемых методом пакетной прокатки. Полученный лист размером 6000×2000×60 мм с толщиной плакировки 4,5-5 мм по результатам УЗК не имел дефектов. Контрольные испытания на срез и изгиб показали, что прочность биметалла на срез составляет 490-530 МПа, прочность на отрыв – 740-970 МПа. Испытания на изгиб на угол 180° не выявили дефектов. Предел текучести стали основного слоя - 640-650 МПа, ударная вязкость (KCV) - 227-238 Дж/см² при -40 °С, ψ_z -70-72 %, сталь плакирующего слоя не подвержена МКК. В результате выполнения работ были выпущены технические условия на прокат толстолистовой из двухслойной стали марки АБ2-АП в толщинах 40-60 мм (ТУ № 0995-089-07516250-2012). Сравнение результатов испытаний образцов биметалла лабораторного и промышленного изготовления показало, что прочность сцепления слоев, механические и основные служебные свойства соответственно сопоставимы между собой.

Определение статической прочности на образцах с плакирующим слоем общей толщиной 40 мм при растяжении показало, что биметалл обладает хорошей пластичностью ($\delta \geq 18\%$), имеет предел текучести 670-680 МПа, предел прочности 745-760 МПа. Предел усталости биметалла, полученный при испытании образцов с наплавкой со стороны плакирующего слоя при трехточечном изгибе на базе 10^7 циклов на воздухе и в морской воде, составил $\sigma_{уст} \geq 200$ МПа. Это соответствует требованиям к корпусным сталям по классу прочности 620 МПа правил РМРС.

Испытания различных зон сварного соединения биметалла на ударную вязкость (KCV) показали, что ударная вязкость всех зон при -40 °С, за исключением сварного шва, превышает 100 Дж/см². Для сварного шва, выполненного аустенитной проволокой Св-09Х16Н25М6АФС, значение ударной вязкости составило 80-90 Дж/см². По полученным значениям ударной вязкости сварные соединения биметалла соответствуют требованиям «Правил постройки и классификации морских судов» к сварным соединениям корпусных судостроительных сталей.

ВЫВОДЫ

1. Показана принципиальная возможность изготовления двухслойной плакированной стали АБ2-2 + 04Х20Н6Г11М2АФБ с применением различных способов соединения основного и плакирующего слоев (пакетной прокаткой, наплавкой, сваркой взрывом) и на металлургическом оборудовании научно-экспериментального комплекса ЦНИИ КМ «Прометей» изготовлены опытные образцы биметалла.

2. Установлено, что прокатка заготовок, полученных указанными способами в температурном интервале 1250-950 °С с последующей термической обработкой (закалкой от 900 °С с охлаждением в воду и последующим отпуском при 630-640 °С) обеспечивает достижение необходимого уровня прочности сцепления слоев биметалла, улучшает характеристики пластичности при загибе на угол 180°, не приводит к появлению склонности к межкристаллитной коррозии плакирующего слоя.

3. Показано, что размеры и форма зоны сцепления у линии контакта слоев зависят от технологии получения стали. Для сварки взрывом характерно образование зубчатой формы границы слоев. Для других способов получения плакированной стали линия контакта имеет форму, которая близка к прямолинейной. При любых технологиях получения двухслойной стали вдоль линии контакта образуется зона шириной 25-30 мкм, которая характеризуется измельчением зерен аустенита до 7-15 мкм, изменением концентрации аустенитообразующих легирующих элементов (Ni, Mn, N), что приводит к образованию мартенситных структур и увеличением микротвердости аустенитной стали с 2970 до 3360 МПа и стали основного слоя с 2620 МПа до 3360 МПа.

4. Сформировавшиеся структуры в зоне сцепления слоев двухслойной плакированной стали АБ2-2 + 04Х20Н6Г11М2АФБ, полученной по различным технологиям, обеспечивают следующие механические свойства: сопротивление отрыва составляет 740-840 МПа и до 970 МПа после сварки взрывом; сопротивление срезу – 490-630 МПа. Все значения напряжения среза значительно превышают требования ГОСТ 10885-85 ($\sigma_{ср} \geq 147$ МПа) и РМРС ($\sigma_{ср} \geq 355$ МПа). Независимо от способа получения двухслойной стали все образцы выдержали испытания на холодный загиб на угол 180° после проведения термической обработки.

5. После термической обработки металл основного слоя сохраняет по всей толщине бейнитную структуру, которая обеспечивает уровень механических свойств стали АБ2-2, предусмотренных нормативно-технической документацией. Установлено, что по пределу текучести стали АБ2-2 и 04Х20Н6Г11М2АФБ, из которых сформированы основной и плакирующий слои биметалла, независимо от способа его получения после окончательной термической обработки близки друг к другу.

6. Исследование износостойкости стали плакирующего слоя 04Х20Н6Г11М2АФБ в сравнении с нержавеющей сталью 12Х18Н9 в условиях сухого трения показало, что при сухом трении сталь 12Х18Н9 из-за выкрашивания образующегося хрупкого слоя мартенсита уступает по сопротивлению изнашивания более чем в два раза азотсодержащей стали. Твердость стали 04Х20Н6Г11М2АФБ в поверхностном слое возрастает до 6000 МПа без образования мартенсита.

7. Сталь плакирующего слоя 04X20H6Г11М2АФБ превосходит аустенитную нержавеющую сталь 08X18Н10Т по сопротивлению питтинговой и межкристаллитной коррозии. Восстановление пассивной пленки в условиях трения в растворе электролита на стали 04X20H6Г11М2АФБ происходит в 1,5 раза быстрее, чем на стали 08X18Н10Т.

8. В промышленных условиях изготовлена опытная партия листового проката биметалла методом пакетной прокатки и сварки взрывом с разработкой технических условий «Прокат толстолистовой из двухслойной стали марки АБ2-АП». Сравнение результатов испытаний образцов биметалла лабораторного и промышленного изготовления показало, что прочность сцепления слоев, механические и основные служебные свойства находятся в полном соответствии между собой.

9. Испытания статической и циклической прочности биметалла опытно-промышленной партии на образцах толщиной 40 мм показали, что двухслойная сталь АБ2-АП и ее сварные соединения соответствуют требованиям к механическим свойствам корпусных сталей по классу прочности 620 МПа правил РМРС.

Работа проведена в период 2009-2016 годов в рамках федеральных программ развития гражданской морской техники, а также в рамках хозрасчетных договоров.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Харьков О.А., Калинин Г.Ю., Цуканов В.В. и др. Получение листового проката азотсодержащей высокопрочной коррозионно-стойкой стали с применением электрошлакового переплава // **Электromеталлургия.**- 2008. - №8. - с. 16-20.
2. Харьков О.А., Терентьев В.Ф., Блинов Е.В. и др. Механические свойства аустенитной коррозионно-стойкой стали с повышенным содержанием азота // **Деформация и разрушение.** - 2011. - №5. - с.30-37.
3. Харьков О.А., Коршунов Л.Г., Сагарадзе В.В. и др. Структура и трибологические свойства азотсодержащих нержавеющей аустенитных сталей // **Вопросы материаловедения.** - 2012. - №3(71). - с.136-145.
4. Харьков О.А., Калинин Г.Ю., Мушникова С.Ю. и др. Проработка технологических процессов создания двухслойной стали с защитным плакирующим слоем из стали 04X20H6Г11M2AFB // **Тяжелое машиностроение.** - 2013. - №9. - с.2-5.
5. Харьков О.А., Сагарадзе В.В., Катаева Н.В. и др. Структурные изменения при разных способах плакирования корпусного материала азотистой нержавеющей сталью // **Физика металлов и материаловедение.** - 2014. - №2. - с.215-223.
6. Харьков О.А., Сагарадзе В.В., Катаева Н.В., и др. Структура и свойства плакированной двухслойной стали для корпусов арктических судов. // **Вопросы материаловедения.** - 2015. - №3(83). - с.14-25.
7. Харьков О.А., Сагарадзе В.В., Калинин Г.Ю. и др. Новые конструкционные материалы для корпусов арктических судов. / Научно-технические проблемы освоения Арктики. // М.- Наука.-2015.- с.437-451.
8. Харьков О.А., Терентьев В.Ф., Блинов Е.В. и др. Статическая и усталостная прочность аустенитной коррозионно-стойкой стали с повышенным содержанием азота.// **Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні.** - 2011.- №1. с.47-55.
9. Патент РФ № 2425905. Высокопрочная коррозионно-стойкая высокоазотистая немагнитная сталь // А.С. Орыщенко, В.А. Мальшевский, Г.Ю. Калинин, С.Ю. Мушникова, О.А. Банных, В.М.Блинов, О.А. Харьков и др. 2011, «Бюллетень ФИПС (Роспатент)», № 22, 10.08.2011.

10. Патент РФ № 2487959. Двухслойный стальной прокат. / Малышевский В.А., Хлусова Е.И., Г.Ю. Калинин, С.А. Голосиенко, С.Ю. Мушникова, О.В. Фомина, О.А. Харьков и др. - 2013, «Бюллетень ФИПС (Роспатент)», № 10, 10.04.2013.