

Федеральное государственное унитарное предприятие  
«Центральный научно-исследовательский институт  
конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина  
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

На правах рукописи

УДК 620.193.73:669.14.018.8  
ГРНТИ 81.33.07



Парменова Ольга Николаевна

**СТОЙКОСТЬ К ПИТТИНГОВОЙ И ЩЕЛЕВОЙ КОРРОЗИИ  
НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ АУСТЕНИТНОГО КЛАССА В МОРСКОЙ ВОДЕ**

Специальность: 05.16.09 – материаловедение (машиностроение)

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
кандидат технических наук,  
С.Ю. Мушникова

Санкт-Петербург  
2019г.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>5</b>
<b>ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....</b>	<b>11</b>
1.1 Пассивность нержавеющей сталей .....	11
1.2 Питтинговая и щелевая коррозия нержавеющей сталей в морских условиях .....	14
1.2.1 Механизмы протекания питтинговой и щелевой коррозии .....	15
1.2.2 Влияние факторов среды на стойкость к питтинговой и щелевой коррозии .....	18
1.2.3 Влияние химического состава, структуры и металлургического качества нержавеющей сталей .....	21
1.3 Преимущества легирования нержавеющей сталей азотом .....	30
1.4 Особенности структуры и коррозионной стойкости материалов, полученных по технологии селективного лазерного сплавления.....	32
1.5 Постановка задачи.....	39
<b>ГЛАВА 2 ВЫБОР МАТЕРИАЛА И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ. РАЗРАБОТКА МЕТОДИК КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ .....</b>	<b>43</b>
2.1 Химический состав, структура и механические свойства исследуемых нержавеющей сталей, изготавливаемых традиционными металлургическими способами .....	43
2.1.1 Промышленно выпускаемые нержавеющей стали .....	44
2.1.2 Нержавеющие азотсодержащие стали опытных плавов .....	49
2.1.3 Аустенитные стали в холоднотемпературном состоянии .....	58
2.1.5 Азотсодержащая сталь в сенсibilизированном состоянии .....	66
2.2 Химический состав и структура аустенитных нержавеющей сталей, изготавливаемых методом селективного лазерного сплавления.....	68
2.3 Разработка и описание методик ускоренных лабораторных испытаний на питтинговую и щелевую коррозию .....	74
2.3.1 Краткий обзор методов испытаний на питтинговую и щелевую коррозию .....	74
2.3.2 Разработка методики испытаний оценки склонности к питтинговой коррозии электрохимическим методом .....	77
2.3.3 Разработка методики проведения испытаний на склонность к питтинговой и щелевой коррозии химическим методом.....	80
2.3.4 Разработка методики проведения натуральных морских испытаний.....	83
2.4 Методы исследования химического состава и структуры исследуемых сталей .....	85
2.4.2 Методы исследования структуры .....	85
2.4.2.1 Оптическая микроскопия.....	85
2.4.2.2 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) .....	86
2.4.3 Определение количества $\delta$ -феррита и мартенсита деформации.....	86

2.4.3.1 Рентгеноструктурный анализ .....	86
2.4.3.2 Определение содержания $\delta$ -феррита и мартенсита деформации магнитным методом.....	86
2.4.4 Метод дифракции обратно отраженных электронов (EBSD-анализ).....	87
Выводы по главе 2 .....	87
<b>ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ К ПИТТИНГОВОЙ И ЩЕЛЕВОЙ КОРРОЗИИ НЕРЖАВЕЮЩИХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ТРАДИЦИОННЫМИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ .....</b>	<b>89</b>
3.1 Влияние химического и структурно-фазового состава на стойкость нержавеющей сталей к питтинговой коррозии.....	89
3.1.1 Стойкость к питтинговой коррозии нержавеющей сталей с переменным содержанием никеля, марганца и азота .....	89
3.1.2 Исследование развития питтинговой коррозии при наличии в структуре $\delta$ -феррита ..	96
3.1.3 Исследование стойкости к питтинговой коррозии аустенитных нержавеющей сталей, содержащих неметаллические включения и карбонитриды.....	98
3.2 Сравнительная оценка стойкости к питтинговой коррозии азотсодержащей хромомарганцевоникелевой стали в аустенитизированном и сенсibilизированном состояниях.....	101
3.3 Влияние холодной пластической деформации на стойкость к питтинговой коррозии .....	104
3.3.1 Холодная пластическая деформация при комнатной температуре.....	104
3.3.2 Холодная пластическая деформация при отрицательной температуре .....	113
3.4 Влияние шероховатости поверхности на развитие питтинговой коррозии.....	116
3.5 Исследование стойкости нержавеющей сталей к щелевой коррозии .....	120
3.5.1. Влияние химического состава нержавеющей сталей на стойкость к щелевой коррозии.....	121
3.5.2 Стойкость к щелевой коррозии нержавеющей сталей с переменным содержанием никеля, марганца и азота .....	122
Выводы по главе 3 .....	124
<b>ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ К ПИТТИНГОВОЙ И ЩЕЛЕВОЙ КОРРОЗИИ НЕРЖАВЕЮЩИХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ.....</b>	<b>126</b>
4.1 Сравнительная оценка стойкости к питтинговой коррозии нержавеющей аустенитных сталей, отличающихся величиной индекса питтингостойкости .....	126
4.2 Влияние механической обработки поверхности на стойкость к питтинговой коррозии ..	138
4.3 Влияние режимов термической обработки на стойкость к питтинговой коррозии .....	141
4.4 Исследование стойкости к щелевой коррозии нержавеющей аустенитных сталей, изготовленных методом селективного лазерного сплавления .....	147
Выводы по главе 4 .....	149

<b>ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ВЫБОРУ НЕРЖАВЕЮЩИХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ В МОРСКОЙ ВОДЕ И ВНЕДРЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ .....</b>	<b>152</b>
5.1 Обобщение результатов лабораторных коррозионных испытаний нержавеющей сталей, полученных традиционным металлургическим способом .....	152
5.2 Сравнительный анализ результатов ускоренных лабораторных и длительных натуральных испытаний с погружением в природную морскую воду .....	156
5.3 Сравнительный анализ коррозионной стойкости нержавеющей аустенитных.....	160
5.4 Разработка рекомендаций по выбору нержавеющей аустенитных сталей .....	161
Выводы по главе 5 .....	162
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>165</b>
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....</b>	<b>168</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>169</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А.....</b>	<b>184</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б .....</b>	<b>185</b>

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

На борьбу с коррозией, которая может приводить к преждевременному разрушению сооружений, их простою во время ремонта, а также авариям, во всем мире ежегодно расходуются колоссальные средства. В России коррозионные потери оценивают в 30% [1, 2] производимого металла. Одним из способов сокращения затрат, связанных с коррозией, является применение нержавеющей (коррозионностойких) сталей. За последние десять лет в России объемы потребления нержавеющей стали выросли почти в 2 раза. При этом большую долю составляют стали аустенитного класса, на них приходится около 65 % от общего объема нержавеющей металлопродукции. Увеличилось использование нержавеющей стали и при строительстве изделий морской техники. Однако ошибки в выборе композиции легирования нержавеющей стали или технологических режимов их производства могут вызвать серьезные разрушения, специфические для материалов, обладающих пассивностью, – питтинговую (ПК) и щелевую (ЩК) коррозию. Опасность питтинговой коррозии заключается в том, что поражения не всегда можно наблюдать визуально, а их значительное углубление может привести к сквозной перфорации. Щелевая коррозия также способна вызвать потерю герметичности конструкций.

Предварительная оценка коррозионной стойкости, часто применяемая при выборе марки нержавеющей стали и основанная на расчете эмпирического эквивалента питтингостойкости  $PRE = \%Cr + 3.3 \%Mo + 16 \%N$ , не всегда отражает истинное поведение материала в реальных условиях эксплуатации, т.к. не учитывает влияние таких легирующих элементов, как никель и марганец. Так, известно, что марганец способствует росту растворимости азота в аустените, благодаря чему значение PRE хромомарганцевых аустенитных сталей может значительно превышать аналогичную характеристику, рассчитанную для хромоникелевых материалов. Но сопоставление опыта эксплуатации Cr-Mn-N и Cr-Ni сталей в агрессивных средах не подтверждает данный тезис. Кроме того, к настоящему времени недостаточно полно изучено, насколько существенно влияние содержания  $\delta$ -феррита, неметаллических включений, наличия деформационной структуры и состояния поверхности на коррозионную стойкость в сравнении с влиянием элементов, участвующих в формуле расчета PRE. Это затрудняет осуществление выбора марки стали и технологии её получения для каждого конкретного случая эксплуатации. Поэтому требует решения вопрос оценки стойкости нержавеющей стали к питтинговой и щелевой коррозии с учетом всех перечисленных факторов.

В последние годы наряду с металлопродукцией из нержавеющей стали, производимых с применением традиционных металлургических способов, включающих выплавку, горячую пластическую деформацию (ковку, прокатку) и термическую обработку, развивается новое направление получения тех же сталей, но изготавливаемых на базе аддитивных технологий.

Такие технологии предполагают изготовление изделий по цифровой модели методом послойного добавления материала. Для изготовления деталей сложной формы наиболее перспективной считается технология селективного лазерного сплавления (СЛС, Selective Laser Melting – SLM). Однако отсутствие систематических знаний и требований по обеспечению коррозионной стойкости синтезированных материалов могут сдерживать их широкое применение в судостроении. Следовательно, необходимо определить, будут ли распространяться на синтезированные материалы те же закономерности влияния химического состава (в виде показателя PRE) и других факторов, характерные для сталей, полученных традиционным металлургическим способом, а также оценить влияние пористости, присущей изделиям, изготовленным методом СЛС, на стойкость к локальным видам коррозии.

Для достоверного определения стойкости нержавеющей сталей к питтинговой и щелевой коррозии актуальной задачей является разработка методик ускоренных испытаний, основанных на применении химического (с выдержкой в растворе хлорного железа) и электрохимического (при анодной потенциодинамической поляризации) методов, а также метода натуральных испытаний в природной морской воде. Методики должны обеспечивать возможность определения коррозионной стойкости широкого спектра известных и разрабатываемых в настоящее время нержавеющей сталей, в т.ч. получаемых методом СЛС.

В связи с изложенным, **целью диссертационной работы** является оценка факторов, определяющих стойкость к питтинговой и щелевой коррозии нержавеющей аустенитных сталей и включающих содержание аустенитообразующих элементов, количество  $\delta$ -феррита, деформационной структуры, пористости и состояние поверхности металла на основе разработки методик коррозионных испытаний и проведения сравнительного анализа коррозионной стойкости материалов, полученных традиционным металлургическим способом и методом селективного лазерного сплавления.

В соответствии с поставленной целью необходимо было решить следующие **основные задачи**:

- применительно к нержавеющей сталям, полученным традиционным металлургическим способом:
  - исследовать влияние частичной или полной замены никеля марганцем и азотом (вплоть до «сверхравновесной» концентрации N) в нержавеющей сталях аустенитного класса на стойкость к локальной коррозии;
  - исследовать влияние на стойкость к ПК и ЩК структурно-фазового состава и металлургического качества металла с различным соотношением аустенитообразующих элементов (сенсбилизации, холодной пластической деформации при комнатной и отрицательных температурах, наличия ферритной и мартенситной фаз, неметаллических включений и шероховатости поверхности);
  - разработать методики ускоренных лабораторных испытаний, эффективно выявляющие

- склонность к питтинговой и щелевой коррозии нержавеющей сталей с широким диапазоном изменения показателя PRE от 13 до 43;
- разработать методику натуральных коррозионных испытаний нержавеющей сталей в природной морской воде, учитывающую фактор биообрастания образцов;
  - разработать рекомендации по применению конкретных условий коррозионных испытаний для отдельных групп нержавеющей сталей с различным уровнем величины PRE;
- применительно к нержавеющей сталям, полученным методом селективного лазерного сплавления:
- провести сравнительную оценку стойкости к ПК нержавеющей аустенитных сталей, отличающихся величиной показателя PRE;
  - исследовать влияние пористости и шероховатости поверхности металла на стойкость к питтинговой коррозии;
  - исследовать влияние термической обработки (аустенитизации, провоцирующих нагревов) на стойкость к ПК.
- провести сравнительный анализ коррозионной стойкости материалов, полученных традиционным металлургическим способом и методом СЛС;
- провести сравнительный анализ факторов структурно-фазового состава нержавеющей сталей аустенитного класса с предложением рекомендаций по выбору материалов для эксплуатации в морской воде.

**Объектами исследования** являются нержавеющей аустенитные хромоникелевые стали (08X18H10T, 10X17H13M2T, AISI 304, AISI 321, AISI 316L), а также сталь хромомарганцевой композиции легирования со «сверхравновесным» содержанием азота (03X17AG7) и азотсодержащие хромомарганцевоникелевые стали (типа 04X20H6Г11M2АФБ, 04X20H14Г6M2АСБ, 08X18H6Г10АБ), изготовленные на металлургических предприятиях и в лабораторных условиях НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей».

**Научная новизна** работы определяется следующим:

1. Показано, что стойкость к питтинговой коррозии стабильно аустенитной азотсодержащей стали композиции 20%Cr-11%Mn-7%Ni-1,5%Mo-0,45%N подчиняется немоноотонной зависимости от степени холодной пластической деформации при комнатной температуре. Вплоть до степени холодной деформации 26 % сохраняется высокий уровень коррозионной стойкости предварительно аустенитизированного металла, при обжатии на 37 % скорость коррозии снижается в 1,5-2 раза, и при дальнейшем повышении степени холодной деформации до 47 % происходит усиление питтинговой коррозии, связанное, в основном, с увеличением глубины питтингов.
2. Установлено, что снижение сопротивляемости питтинговой коррозии холоднодеформированных при отрицательных температурах нержавеющей аустенитных сталей обусловлено образованием мартенсита деформации в хромоникелевой безазотистой стали 08X18H10T выше

16,7 %, а в метастабильной хромомарганцевой стали 03X17AG7 со «сверхравновесным» содержанием азота – более 3,6 %, в которой дополнительная дефектность структуры, вызывающая инициирование питтингообразования, обеспечивается за счет двойникования аустенита и наличия нерастворенных нитридов.

3. Определены особенности строения поверхностного слоя синтезированных методом СЛС аустенитных нержавеющей сталей, вызывающие снижение коррозионной стойкости в сравнении с металлом, изготавливаемым традиционным металлургическим способом. Плотный слой «окантовки» из переплавленного металла, образующийся при двукратном прохождении луча лазера по контуру детали, способствует развитию щелевой коррозии в подповерхностном слое. Формирование сферических частиц металла на внутренней и внешней поверхности «окантовки», отличающихся величиной индекса питтингостойкости PRE от окружающей матрицы, вызывает гальваническую (контактную) коррозию основного металла.
4. Установлено негативное влияние пористости на сопротивляемость питтинговой коррозии аустенитных нержавеющей сталей, полученных методом СЛС, наиболее выраженное при механической обработке вследствие удаления «окантовки» и раскрытия внутренних пор на поверхности металла, сопровождающееся значительным увеличением количества предпочтительных мест для инициирования питтингов. Получена корреляционная зависимость между степенью снижения скорости ПК при механической обработке поверхности ( $V_{\text{мехобраб}} / V_{\text{СЛС}}$ ) и показателем пористости материала (П, %):  $V_{\text{мехобраб}} / V_{\text{СЛС}} = 0,067 \cdot \text{П} + 0,74$ . При пористости более 3,8% коррозионная стойкость механически обработанных образцов будет ниже по сравнению с исходным состоянием СЛС.

#### **Практическая значимость:**

- на основе получения массива экспериментальных данных разработан подход, позволяющий проводить ранжирование факторов химического и структурно-фазового состава нержавеющей сталей аустенитного класса, определяющих стойкость к питтинговой и щелевой коррозии в морской воде;
- разработанные с участием автора методики испытаний рекомендованы для выбора коррозионно-стойких материалов при проектировании и изготовлении корпусных конструкций морской техники и изделий судового машиностроения;
- выпущены методики испытаний по определению стойкости к питтинговой и щелевой коррозии в виде нормативно-технической документации (НТД):
  - Руководящий документ РД5.АЕИШ.3638-2013 «Определение стойкости нержавеющей сталей к питтинговой и щелевой коррозии химическим методом. Методика»;
  - Руководящий документ РД5.АЕИШ.3593-2012 «Определение стойкости к питтинговой коррозии коррозионно-стойких сталей электрохимическим методом. Методика»
  - Руководящий документ РД5.АЕИШ.3645-2013 «Метод проведения стендовых коррозионных испытаний сталей и сварных соединений при полном погружении в при-



родной морской воде».

Методики определения коррозионной стойкости внедрены в практику проведения сдаточных и аттестационных испытаний нержавеющей сталей, осуществляемых в Испытательной лаборатории конструкционных материалов «ПРОМТЕСТ КМ», аккредитованной в Российском морском регистре судоходства. Процедура выполнения испытаний химическим методом опробована в ООО «ТК «ОМЗ-Ижора» (г. Санкт-Петербург, Колпино) на широком спектре нержавеющей сталей, изготавливаемых ООО «ОМЗ-Спецсталь» в промышленных условиях (Акт внедрения, Приложение А). В ФГУП «13 СРЗ ЧФ» МО РФ (г. Севастополь) освоена методика проведения длительных испытаний при полном погружении в природную морскую воду (Акт внедрения, Приложение Б).

**На защиту выносятся следующие основные положения и результаты:**

- взаимосвязь сопротивляемости локальной коррозии в хлоридных растворах с химическим составом (содержанием аустенитообразующих элементов), структурным состоянием (количеством ферритной и мартенситной фаз, деформационной структурой при холодной пластической деформации, сенсбилизацией) и шероховатостью поверхности нержавеющей сталей аустенитного класса, полученных традиционным металлургическим способом;
- методики определения стойкости к питтинговой и щелевой коррозии при ускоренных лабораторных и длительных натуральных испытаниях; последовательность проведения коррозионных испытаний, включающая расчет индекса питтингостойкости, оценку потенциала питтингообразования и скорости коррозии в растворе хлорного железа и природной морской воде, корреляция результатов натуральных и лабораторных испытаний;
- сравнительный анализ сопротивляемости питтинговой и щелевой коррозии нержавеющей аустенитных сталей, полученных традиционным металлургическим способом и методом селективного лазерного сплавления.

**Достоверность результатов** обеспечивается большим объемом проведенных экспериментов; использованием современного оборудования и актуальных методов исследования материалов; корреляцией результатов ускоренных лабораторных испытаний на питтинговую и щелевую коррозию в модельных хлоридных средах с данными, полученными при экспозиции нержавеющей сталей в естественной морской воде.

**Личный вклад автора** заключается в формулировке задач, планировании и проведении лабораторных экспериментов, анализе результатов по влиянию особенностей строения нержавеющей сталей, полученных методом селективного лазерного сплавления, на сопротивляемость питтинговой и щелевой коррозии.

Автором совместно с научным руководителем установлены закономерности влияния аустенитообразующих элементов и структурно-фазового состава азотсодержащих сталей базовой композиции 20%Cr-11%Mn-7%Ni-1,5%Mo-0,45%N на сопротивляемость питтинговой и щелевой коррозии, в т.ч. получены зависимости коррозионной стойкости от количества

ферритной и мартенситной фаз, степени холодной пластической деформации, уровня сенсбилизации. С участием автора разработаны методики лабораторных испытаний на питтинговую и щелевую коррозию химическим и электрохимическим методом, методика испытаний в природной морской воде и рекомендации по их применению, а также рекомендации по выбору нержавеющей сталей для морских условий.

### **Апробация работы**

Основные положения работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях: IX российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 2012 г., ИМЕТ РАН, г. Москва; 11, 12 и 14-й конференции молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии», 2012, 2013, 2015г., ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», г. Санкт-Петербург; V и VI конференции молодых специалистов «Перспективы развития металлургических технологий», 2014, 2015 г., ФГУП «ЦНИИчермет им. И. П. Бардина», г. Москва; Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум», 2015г., ФГБУН «Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН», г. Улан-Удэ; LVII международной конференции «Актуальные проблемы прочности», 2016 г., СевГУ, г. Севастополь; VIII Всероссийской (с международным участием) научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», 2016 г., Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Плес; XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, 2016г., г. Екатеринбург; VIII международной научно-технической конференции «Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке», 2017 г., Университет ИТМО, г. Санкт-Петербург; международной конференции «Lasers in Manufacturing», 2017г., г. Мюнхен, Германия; XIX-Уральской школе-семинаре металловедов-молодых ученых, 2018 г., УрФУ, г. Екатеринбург; международной конференции «Коррозия в нефтегазовой отрасли», CORROSION OIL&GAS, 2019г., СПбПУ, г. Санкт-Петербург; XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, 2019 г., г. Санкт-Петербург.

### **Публикации**

Основное содержание работы опубликовано в 19 печатных работах, из них 4 статьи в журналах, рекомендованных перечнем ВАК, в т.ч. 2 статьи изданы на английском языке и индексируются в БД SCOPUS.

### **Структура и объем работы**

Работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 185 страницах машинописного текста, содержит 109 рисунков и 12 таблиц. Список использованной литературы отечественных и зарубежных авторов включает 194 наименования.

## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Пассивность нержавеющей сталей

Согласно [3] к нержавеющей сталям относятся стали с минимальной массовой долей хрома 10,5% (масс.), благодаря которому на поверхности металла образуется плотный защитный слой оксидов хрома. Его наличие делает стали пассивными в атмосферных условиях, т.е. они не подвержены общей коррозии.

Склонность нержавеющей сталей к локальным видам коррозии определяется как стойкостью пассивных пленок, образованных на поверхности металла, так и способностью сталей к их восстановлению после повреждений [4].

Первые представления о природе пассивности были связаны с образованием на поверхности металла тонкой оксидной пленки, представляющей собой отдельную фазу [1, 4]. В пользу данной модели говорят исследования, при которых были обнаружены пленки, обладающие кристаллической решеткой, отличной от металла. Их толщина составляла несколько десятков ангстрем, что не может соответствовать слою хемисорбированного кислорода.

Согласно второй модели пассивация поверхности металла происходит за счет адсорбции анионов  $\text{OH}^-$  или молекул воды, что в последствии может приводить к хемисорбции кислорода [5 - 8]. С позиций данной модели можно объяснить как ускорение анодной реакции растворения металла, так и способствование пассивации (конкурирующая адсорбция пассиватора и активатора [4]). Двойственное влияние объясняют прочностью связи частиц адсорбата с поверхностью металла и атомов самого металла в кристаллической решетке. Так, возможен отрыв адсорбированного гидроксид-иона  $\text{OH}^-$ , или молекулы воды, вместе с металлом. При сильной связи адсорбент-адсорбат происходит образование пассивной пленки, вследствие чего анодная реакция замедляется [5].

С конца 70-х гг. ведутся работы по определению химического состава и структуры пассивных пленок различными методами: просвечивающей растровой электронной микроскопией, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, Оже-спектроскопией, спектроскопией рассеяния ионов, масс-спектроскопией вторичных ионов, эллипсометрией и др. (scanning transmission electron microscopy-energy dispersive spectroscopy (STEM-EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Auger electron spectroscopy (AES), ion scattering spectroscopy (ISS), secondary ion mass spectrometry (SIMS), ellipsometry, etc).

Исследования, проведенные на сталях Fe-Cr и Fe-Cr-Ni-композиций легирования, показали, что в естественных условиях (на воздухе) пленка состоит из оксидов хрома или железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), а также их комбинаций, или сложных оксидов ( $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) [7, 9 - 11], содержание никеля либо незначительно [7, 11], либо отсутствует вовсе, согласно исследованиям состава защитного слоя стали AISI 316LN [12]. Малое содержание никеля в пассивном слое объясняется его низким сродством к кислороду, по сравнению с хромом и железом [7]. Однако согласно данным [13] существует возможность пассивации никеля в дистиллированной воде и растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с образованием оксидов NiO и оксигидроксидов NiOOH. В работе [14] отмечается, что наличие никеля в нержавеющей стали повышает соотношение Cr/Fe пассивной пленки. Таким образом, коррозионная стойкость безникелевых сталей ниже, чем с никелем при одинаковом содержании хрома. Обогащение пленки хромом происходит на отдельных участках, т.е. имеются уязвимые к питтинговой коррозии места.

Однозначного представления о наличии в пассивном слое молибдена нет. По данным [15] расположенный внутри пассивной пленки дуплекс-стали молибден повышает ее стабильность в растворах, содержащих хлориды [16]. При этом считается, что Mo, расположенный внутри оксидного слоя, препятствует проникновению анионов из среды. Также предполагается адсорбция молибдат ионов на пленке, которые действуют как ингибиторы коррозии. Однако авторы [7, 12] в стали AISI 316LN Mo в составе защитного слоя не обнаружили.

Толщина естественных защитных пленок достигает 1,8 – 2 нм, согласно [17, 18], 3 – 5 нм [19], и имеет аморфную структуру [6, 8-10, 14, 20]. По данным [11] 95% защитной пленки стали Fe-22Cr представляет собой кристаллический оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

На размер пассивной пленки влияют pH среды, прикладываемый потенциал и температура раствора, под их воздействием толщина защитного слоя может достигать 4 нм [7, 9, 17, 20]. Выдержка при поляризации с определенным потенциалом способствует кристаллизации оксидов [11], при этом чем дольше выдержка при данном потенциале, тем более стабильным остается пассивный слой на воздухе. По данным [11] оксиды в пленке в данном случае имеют гексагональную структуру. Во время поляризации также происходит преобразование структуры пленки в двухслойную. Так, под действием поляризации на стали Fe-18Cr-13Ni при потенциале 500 мВ (н.к.э.) в 0,5М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  первый слой, прилегающий к металлу, образован из смеси оксидов  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , внешний слой представлен гидроксидами хрома, а также присутствует небольшое количество никеля (гидроксида  $\text{Ni}^{2+}$ ). Толщина защитной пленки в этом случае достигает более 2 нм, при этом увеличение времени поляризации приводит к утолщению внутреннего слоя и утонению внешнего слоя гидроксидов [11].

Исследования [19] показали, что пассивная пленка, образованная на хrome в 0,5М

растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , имеет толщину до 1,3 нм, состоит из ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , представляет смешанную структуру гидроксидов и «включений» оксидов, и остается в неизменном виде после длительной выдержки на воздухе. Отмечается, что пассивная пленка обладает аморфной структурой, а оксиды, размещенные внутри пленки, имеют кристаллическую (близкую к гексагональной решетке) структуру [19].

Исследования пассивного слоя на азотсодержащей стали показали, что азот может располагаться на границе раздела защитная пленка-металл [12, 19]. В работе [21] показано, что азот входит в состав пассивной пленки, и его содержание возрастает на границе металл-пленка (толщина пленки составляла примерно 3,5 – 4,0 нм). В работе [12] обнаружено, что в составе пленки азот находится как в свободном состоянии, так и в виде  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ , при этом содержание N в пленке не зависит от степени легирования стали азотом. Пики, соответствующие  $\text{NH}_3$ , были получены [21], при этом ионы  $\text{NH}_3$  расположены на поверхности пленки. Также имелись пики, определяемые как смешанные нитриды (Fe, Cr)-N и CrN. Авторами [19] N обнаружен в металле на глубине 1 - 2 нм от поверхности раздела пленка-металл. Имеющийся азот (или нитрид хрома) окисляется с формированием  $\text{NO}_3^-$  с одновременным снижением pH за счет образования  $\text{H}^+$  [19].

Исследования химического состава пассивного слоя, образованного на дуплекс-сталях, показали, что соотношение Cr/Fe находится в пределах  $0,6 \div 0,7$  в независимости от содержания хрома в  $\gamma$ - и  $\alpha$ -фазах. Обнаружено значительное количество азота в пленке на аустенитных зернах, при этом методом XPS были получены пики, соответствующие связи N – H, а внутренний слой включает связи Me – N [18]. Авторами работ [18] указывается, что Ni способствует образованию N – H связей по формулам:



Пассивная пленка, образующаяся на поверхности стали, повторяет топографию металла. Имеющиеся поверхностные дефекты будут приводить к образованию в этих местах (локально) пассивного слоя меньшей толщины и, следовательно, меньшими защитными свойствами [11]. В качестве мест, где защитный слой наиболее уязвим, относят границы зерен, в т.ч. «тройные», дислокации, неметаллические включения и др. [6, 22-24]. В работе [15] отмечается, что выходящие на поверхность металла дислокации во время движения вдоль плоскости скольжения могут разрушать пассивную пленку. Также предполагается, что в «дефектных» локальных точках кислород менее прочно связан с металлом, по сравнению с остальной поверхностью.

Таким образом, пассивное состояние нержавеющей стали определяется наличием хрома. Толщина и структура пассивного слоя зависит от pH и температуры среды, прикладываемого потенциала. Границы, поверхностные дефекты, включения снижают защитные свойства окисной пленки.

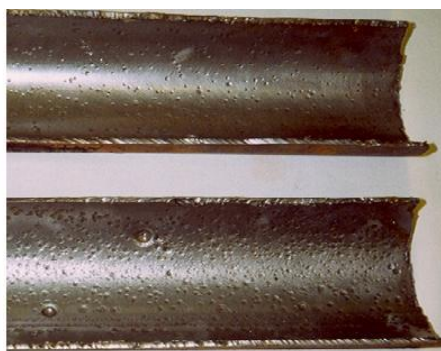
## 1.2 Питтинговая и щелевая коррозия нержавеющей сталей в морских условиях

При наличии в водной среде хлор-ионов и нарушении сплошности пассивного слоя (механическое повреждение или химическое воздействие) происходит местное растворение металла, при этом остальная поверхность остается в пассивном состоянии. К таким локальным коррозионным поражениям относят питтинговую (ПК) коррозию. Особенностью щелевой (ЩК) коррозии является протекание коррозионных процессов в щелях, образованных как конструктивно (соединения типа металл-металл, металл-неметалл), так и вследствие наличия дефектов на поверхности металла (трещины, сварной шов), при этом раствор в щели отличается большей агрессивностью, нежели основная среда.

Нержавеющие стали широко применяются в химической промышленности, где по оценке [4] до 90% отказов оборудования происходит из-за локальной коррозии. В химико-фармацевтической отрасли также используются коррозионностойкие стали в качестве конструкционного материала. Вследствие того, что в состав реакционных сред входят галогениды (хлориды, бромиды и др.), основным видом коррозионных поражений является питтинговая коррозия [25].

Применяющиеся нержавеющие стали для изготовления оборудования и трубопроводов реакторных установок атомных электростанций подвержены питтинговой коррозии [22]. По данным [23] питтинговая коррозия в 20% случаев является причиной выхода из строя теплообменного оборудования.

Использование нержавеющей сталей в морских условиях в качестве материала систем трубопроводов, арматуры или плакирующего слоя на морских объектах также может приводить к появлению очагов локальной коррозии (рисунок 1.1) [24]. При этом необходимо учитывать одновременное воздействие хлоридов, микроорганизмов, температуры, кислорода.



а



б

Рисунок 1.1 – Питтинговая коррозия системы трубопроводов: внутри трубопровода в среде  $H_2S$  [26] (а); на прибрежных буровых платформах [24] (б)

Опасность данных видов коррозии заключается в том, что, имея локальный характер, коррозионные поражения часто сложно визуально обнаружить до момента разрушения или перфорации конструкции.

### 1.2.1 Механизмы протекания питтинговой и щелевой коррозии

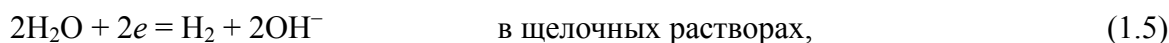
Легирование стали определенным количеством хрома приводит к тому, что при контакте металла с воздухом или водой на поверхности образуется плотный слой оксидов, который придает нержавеющей стали высокие коррозионные свойства. Однако при наличии в среде активаторов (в случае морской воды –  $\text{Cl}^-$ ) может протекать ПК. Процесс зарождения питтинга начинается с проникновения хлорид-ионов в пассивную пленку. В дальнейшем взаимодействие активатора с ионами металлов, соединенных в оксиды, приводит к выведению катионов из состава пленки в коррозионный раствор [12], что вызывает локальное разрушение пассивного слоя с образованием местной электролитической ячейки, где роль анода выполняет питтинг, а катода – остальная запассивированная поверхность металла. Возникающая разность потенциалов для сталей AISI 300 серии (марок сталей типа X18H10) может достигать 0,5 В [4]. Внутри питтинга (рисунок 1.2) протекает реакция анодного растворения металла (1.3)



Рисунок 1.2 – Схематическое изображение развития питтинговой коррозии [4]

На остальной поверхности происходит реакция катодного восстановления, связанная с ассимиляцией избыточных электронов, возникающих после растворения металла (1.4 ÷ 1.7). В качестве акцептора электронов могут выступать либо ионы водорода или молекулы воды

(водородная деполяризация,  $1.4 \div 1.5$ ) [1], либо кислород (кислородная деполяризация,  $1.6 \div 1.7$ ).



Скорость анодного растворения нержавеющей стали в агрессивных средах можно выразить через величину плотности тока, которая будет соответствовать определенному потенциалу (рисунок 1.3). Характер зависимости между потенциалом и плотностью тока определяется свойствами материала и среды и может меняться. На приведенной анодной поляризационной кривой выделяют несколько областей:

- участок кривой *ab* соответствует процессу активного растворения металла;
- участок *bc* характеризуется резким снижением скорости анодной реакции при потенциале равном потенциалу пассивации  $E_n$  и последующим переходом металла в пассивное состояние по достижении потенциала полной пассивации  $E_{nn}$ ;
- на участке *cd* металл находится в пассивном состоянии, плотность тока минимальна;
- на участке *de* смещение потенциала в более положительную область ( $E > E_{по}$ , где  $E_{по}$  – потенциал питтингообразования) вызывает переход материала в транспассивное состояние, характеризующееся образованием растворимых оксидов хрома  $\text{CrO}_3$  [5, 27].

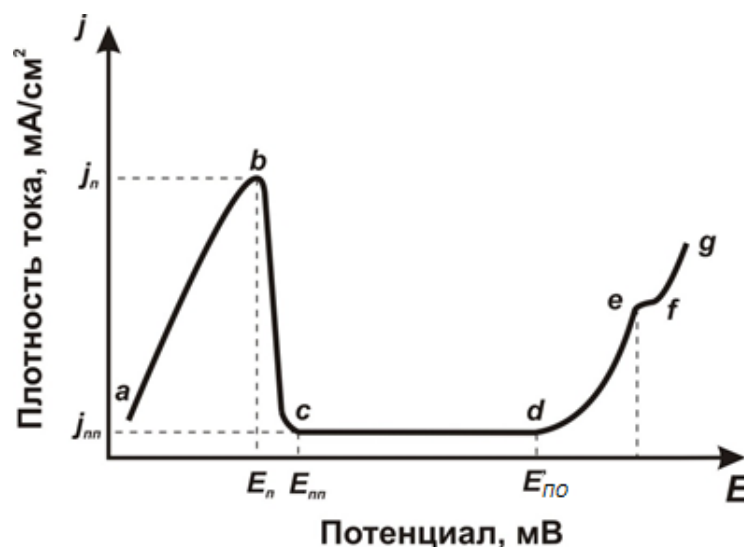


Рисунок 1.3 – Полная анодная поляризационная кривая [5, 27]

Потенциал нержавеющей сталей, находящихся в пассивном состоянии в нейтральных растворах, будет находиться в интервале, соответствующем участку кривой *cd*. Наличие в коррозионной среде окислителя или поляризации за счет внешней э.д.с. приводит к смещению потенциала в положительную область ( $E > E_{кор}$ ). Это на поляризационной кривой отражается участком резкого повышения плотности тока при определенном потенциале  $E_{по}$ , и на



поверхности металла развивается питтинговая (ПК) или щелевая (ЩК) коррозия [28, 29].

Таким образом, для инициирования процесса питтинговой коррозии необходимо одновременное выполнение следующих условий [6, 30]:

- наличие пассивной пленки на поверхности металла;
  - совместное присутствие в электролите окислителя (чаще всего кислород воздуха) и активатора (галогениды  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и другие активирующие анионы);
  - окислительно-восстановительный потенциал должен быть положительнее потенциала, при котором происходит зарождение питтинга, т.е. потенциала питтингообразования ( $E > E_{\text{ПО}}$ ).
- Чем выше потенциал питтингообразования, тем более коррозионностойкой является сталь.

Выполнение первых двух условий приводит первоначально к образованию на поверхности металла многочисленных питтингов при потенциале значительно более низком, чем  $E_{\text{ПО}}$ . Такие питтинги называют метастабильными, с течением времени они репассивируются, т.е. защитный слой восстанавливается. На анодной поляризационной кривой в пассивной области образование метастабильных питтингов характеризуется наличием «шумов» (пиков).

Постепенное смещение потенциала в более положительную область, повышение агрессивности среды в питтинге (накопление хлорид-ионов, снижение pH, затрудненный доступ кислорода) приводит к его стабильному росту. Скорость развития питтинга лимитируется скоростью деполяризации, протекающей на катодной области. При этом хлорное железо является более эффективным деполяризатором, чем кислород, находящийся в морской воде [4].

По данным [6] было обнаружено, что образовавшиеся питтинги чаще всего можно классифицировать как подповерхностные, развитие которых происходит по механизму щелевой коррозии. Данный вид коррозии встречается также в местах соединения металл-металл, металл-неметалл, в том числе под биообрастателями (рисунок 1.4). В качестве мест инициирования ЩК также могут являться трещины, швы и металлургические дефекты.

На начальном этапе развития ЩК большую роль оказывает снижение концентрации кислорода в электролите щели вследствие малых зазоров. С течением времени происходит смещение потенциала металла в более отрицательную область, соответствующую участку *ab* (рисунок 1.3). В результате разрушается пассивная пленка, металл переходит в активное состояние, и реакция анодного растворения усиливается. В то же время, затрудненный вывод катионов металла из зазора приводит к формированию солей, которые подвергаются гидролизу с образованием труднорастворимых гидроксидов, тем самым снижая уровень pH (1.8, 1.9):



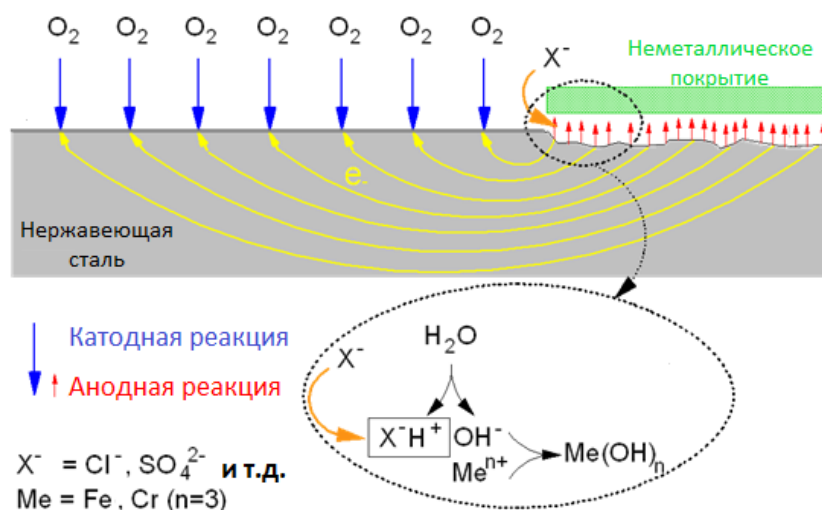


Рисунок 1.4 – Схематическое представление развития щелевой коррозии [31]

Внутри щелевого зазора происходит накопление ионов хлора [4, 6, 32], что также ускоряет процесс разрушения металла. В итоге концентрация  $\text{Cl}^-$  в растворе щели будет составлять 5 - 6 М при  $\text{pH} = 1$  и менее, в то время как  $\text{pH}$  морской воды составляет 8 единиц при содержании хлорид-ионов 0,5М [4].

Интенсивность протекания ЩК зависит от ширины зазора, при этом максимальные коррозионные поражения наблюдаются при определенных значениях ширины щели, отличающихся для сталей различного химического состава [6, 33]. Скорость ЩК определяется соотношением площадей зазора и остальной поверхности.

Таким образом, инициирование локальной коррозии происходит при нарушении сплошности пассивной пленки в присутствии хлорид-ионов и смещении потенциала от равновесного за счет окислителя или внешнего источника тока (смещение происходит в положительную анодную область).

### 1.2.2 Влияние факторов среды на стойкость к питтинговой и щелевой коррозии

При погружении нержавеющей стали в электролит может происходить разрушение пассивной пленки вследствие воздействия на нее определенных анионов-активаторов и окислителей. Агрессивность коррозионной среды также будет определяться их концентрацией,  $\text{pH}$  и температурой среды, присутствием биообрастания и перемешивания (движения) воды.

#### *Влияние состава электролита*

Инициирование локальной коррозии происходит при наличии в среде таких

активирующих анионов, как  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ , при этом степень способности к активации ПК или ЩК снижается от ионов хлора к перхлорату [34, 35].  $\text{HS}^-$ ,  $\text{CNS}^-$  усиливают действие хлоридов;  $\text{ClO}_4^-$  при наличии  $\text{Cl}^-$  действует как ингибитор. Действие активаторов заключается в разрушении пассивной пленки, отрыва катионов металла из матрицы и выведение их в раствор.

Наибольшую агрессивность хлоридов из всех анионов активаторов объясняют тем, что  $\text{Cl}^-$  является анионом сильной кислоты, под действием которого растворяются многие металлы. Также хлор-ионы относительно малы по размеру и обладают высокой скоростью диффузии [8], что способствует проникновению их вглубь питтинга. Отмечается, что повышение концентрации хлоридов приводит к повышению электропроводности электролита, снижению содержания растворенного кислорода [36, 37], что ускоряет анодный процесс. Различными исследованиями показано, что повышение концентрации хлорид-ионов приводит к снижению стойкости к питтинговой коррозии нержавеющей сталей различных структурных классов [15, 28, 35, 38].

Одновременное присутствие в растворе электролита активатора и окислителя существенно повышает склонность сталей к локальным видам коррозии. Действие окислителя (в 10% -ном растворе  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  окислителем выступает  $\text{Fe}^{3+}$ ) заключается в сдвиге потенциала электрода в положительную сторону, кроме того окислитель, восстанавливаясь, ассимилирует электроны, освобождающиеся в процессе ионизации металла [6].

Представленные в работе [6] данные по влиянию концентрации активатора и окислителя на стойкость к ПК стали 1X18H9T и X18H12M2T показывают, что наибольшие коррозионные поражения наблюдаются при определенных концентрациях  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , дальнейшее повышение содержания которых приводит к снижению склонности к ПК. Отмечается, что плотность питтингов на поверхности сталей больше зависит от содержания окислителя, чем активатора.

Помимо активирующих анионов в состав электролита входят анионы, обладающие ингибирующим действием, препятствуя развитию локальной коррозии. К ним относят  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ . Ингибирующая способность анионов убывает в ряду  $\text{OH}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{ClO}_4^-$  [8, 35] или по другим данным  $\text{NO}_3^- > \text{ClO}_3^- > \text{ClO}_4^- > \text{CrO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$  [6]. Ингибирующим действием также обладают хроматы, молибдаты, вольфраматы [35]. Защитная способность таких анионов вызвана конкурирующей адсорбцией на поверхности нержавеющей сталей, вследствие чего происходит вытеснение ионов-хлора [6, 35]. Так, например, повышение содержания сульфат-ионов в растворе 0,1N NaCl приводит к смещению потенциала питтингообразования стали 1X18H9T в более положительную область, также наблюдается уменьшение числа питтингов [6].

Исследования, представленные в работе [33], показали, что введение нитрата натрия в

раствор  $10 \cdot \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  более 1,5% приводит к существенному снижению скорости питтинговой, а при концентрации от 3%  $\text{NaNO}_3$  – щелевой коррозии стали 12X18H10T.

#### *Влияние pH*

Согласно [5, 6, 28, 30] снижение pH приводит не только к активации коррозионных процессов, но также уменьшает защитные свойства ингибирующих анионов. Однако по данным [35] изменение pH незначительно влияет на величину  $E_{\text{ПО}}$ , за исключением сильнощелочных растворов.

#### *Влияние содержания кислорода*

Наличие кислорода в водном растворе положительно сказывается на стойкости нержавеющей стали к локальной коррозии, и связано с возможностью образования пассивной пленки на поверхности металла. Также в присутствии  $\text{O}_2$  могут проявляться защитные свойства ингибирующих анионов, например, сульфат-ионов [6].

#### *Влияние температуры электролита*

Повышение температуры коррозионной среды приводит к затруднению пассивации материала и, как следствие, к повышению скорости коррозии [5, 6, 15, 35, 39]. Авторы [6, 39] связывают это с облегчением хемосорбции ионов хлора на поверхности металла. Кроме того, увеличение температуры раствора приводит к снижению растворимости кислорода [37]. Влияние высоких температур на скорость щелевой коррозии определяется как в повышении скорости растворения металла, так и в ускорении гидролиза продуктов реакции в щели [39].

Испытания электрохимическим методом на стойкость к питтинговой и щелевой коррозии показали, что повышение температуры испытаний оказывает существенное влияние только в определенном интервале [39].

#### *Скорость перемешивания раствора*

Перемешивание раствора приводит к дополнительному подводу кислорода, позволяя повысить коррозионную стойкость нержавеющей стали, но при достижении определенных значений скорости движения воды может возникать кавитационный износ конструкции [37]. В то же время, наличие застойных мест опасно развитием щелевой коррозии.

#### *Биообрастание*

Естественная морская вода характеризуется наличием в ней различных водорослей и микроорганизмов, закрепление которых на поверхности нержавеющей стали чаще всего приводит к развитию щелевой коррозии [37]. Интенсивность биообрастания зависит от температуры и концентрации кислорода, необходимого для жизнедеятельности микроорганизмов.

Таким образом, агрессивность коррозионной среды определяется концентрацией хлоридов и окислителей ( $\text{Fe}^{3+}$ ), температурой и величиной pH. Естественная морская вода

является природным электролитом, содержащим хлориды и растворенный кислород (окислитель), а также биообразатели. Совместное влияние перечисленных факторов приводит к развитию ПК и ЩК на поверхности коррозионностойких сталей. Перемешивание раствора способствует повышению стойкости нержавеющей сталей к локальным видам коррозии.

### 1.2.3 Влияние химического состава, структуры и металлургического качества нержавеющей сталей

Коррозионные свойства нержавеющей сталей определяются их химическим составом, структурой, состоянием поверхности. Проведение провоцирующих термических и деформационных обработок может ухудшать стойкость к локальным видам коррозии. Также отрицательное влияние могут оказывать неметаллические включения, сегрегации.

#### *Влияние состава стали*

Стойкость нержавеющей сталей к локальной коррозии может быть оценена исходя из ее химического состава, для чего применяют эмпирическую формулу расчета индекса питтингостойкости PRE (pitting resistance equivalent). Данная характеристика учитывает положительное влияние хрома, молибдена и азота, находящихся в твердом растворе [35, 40]:

$$PRE = \%Cr + 3,3 \cdot \%Mo + 16 \cdot \%N \quad (1.10)$$

В работе [41] предложена уточненная формула расчета питтингостойкости, учитывающая влияние углерода, марганца и никеля (Measure of alloying for resistance to corrosion):

$$MARC = \%Cr + 3,3 \cdot \%Mo + 20 \cdot \%C + 20 \cdot \%N - 0,5 \cdot \%Mn - 0,25 \cdot \%Ni \quad (1.11)$$

Известно, что стабилизация аустенита снижает склонность к локальной коррозии. Вместе с тем, вызывает сомнение положительное влияние углерода в связи с возможностью вывода хрома из твердого раствора с образованием карбидов, что снижает коррозионную стойкость стали. Также, несмотря на то, что никель понижает растворимость азота в стали, его положительное действие заключается в стабилизации аустенита.

Отрицательное влияние марганца на стойкость к ПК отражено в формуле (1.12) [42]:

$$PRE_{-Mn} = \%Cr + 3,3 \cdot \%Mo + 30 \cdot \%N - \%Mn \quad (1.12)$$

В работах [43, 44] предложена формула расчета потенциала питтингообразования в зависимости от химического состава нержавеющей стали:

$$E_b = 261C - 10Mn + 6Cr + 48Ni + 7Mo + 2229N + Cu - 380 \quad (1.13)$$

Повышение коррозионной стойкости нержавеющей сталей за счет легирования хромом подтверждается многочисленными исследованиями [6, 30, 35, 45]. Как уже отмечалось выше,

хром участвует в образовании плотного защитного слоя на поверхности металла, тем самым затрудняя протекание реакции анодного растворения.

Положительное действие молибдена связывают с повышением стойкости пассивной пленки к разрушению, увеличением репассивационных характеристик или снижением скорости активного растворения открытого металла внутри питтинга [34], что связывают с образованием  $\text{MoO}_4^{2-}$  ионов, адсорбирующихся на поверхности металла и являющихся ингибиторами коррозии [30, 46].

Согласно [6, 34] Мо позволяет сдвинуть потенциал питтингообразования сталей ферритного и аустенитного классов в положительную область, даже при более низком содержании хрома. Отмечается также, что он способствует снижению числа питтингов [6, 22, 30], но их глубина на Cr-Ni-Mo-сталях (X18H12M3T) больше, чем на Cr- и Cr-Ni-сталях (1X13 и X18H10T) [6]. При одинаковом уровне легирования молибденом аустенитных и ферритных сталей, последние обладают более низким потенциалом Е<sub>по</sub>.

Авторами [6, 30, 47-49] показано снижение скорости коррозии за счет повышения содержания молибдена и азота. Азот способствует репассивации образовавшихся питтингов [49]. Комплексное легирование хромом, молибденом и азотом приводит к повышению коррозионной стойкости сталей как при испытаниях в лабораторных условиях, так и при выдержке в естественной морской воде [42, 50].

Повышение содержания азота в стали с одновременным снижением количества углерода приводит к улучшению коррозионных свойств сталей типа 09X18H9 и 08X16H11M3 [22]. Замена углерода азотом в нестабилизированной стали 08X16H11M3 снижает вероятность развития МКК, с сохранением уровня механических свойств [51].

Положительное влияние азота на стойкость нержавеющей сталей к локальной коррозии связывают с образованием нитрат-ионов (в процессе растворения, как матрицы, так и нитридов), являющегося ингибитором коррозии, снижением рН за счет образования ионов аммония [35, 46, 52]:



Кроме того, как уже было рассмотрено в п. 1.1, наряду с хромом, азот повышает защитные свойства пассивной пленки [53, 54].

Влияние никеля на пассивность сталей незначительно в растворах, содержащих хлориды [6, 30], его положительную роль можно отметить в стабилизации аустенитной структуры — гомогенный материал обладает большей стойкостью к локальной коррозии. В работе [55] замедление снижения рН раствора внутри образовавшегося питтинга, т.е. нейтрализация электролита, связывают с легированием никелем.

Повышение коррозионной стойкости в хлоридсодержащих растворах за счет легирования

никелем наблюдается у дуплекс-сталей [15, 16] и аустенитных нержавеющей сталей [45, 56-58]. В [11] отмечается, что при одинаковом содержании хрома стойкость аустенитных сталей, содержащих никель, выше чем у ферритных сталей.

Влияние марганца неоднозначно. С одной стороны он способствует увеличению питтингостойкости нержавеющей сталей, стабилизируя аустенитную структуру и повышая растворимость азота, с другой – ухудшает коррозионную стойкость, образуя с серой сульфиды [15, 30, 35, 41, 52]. Содержание марганца и серы в сталях AISI 300-ой серии ограничены 2 и 0,03%, соответственно. В работе [49] обнаружено, что повышение содержания Mn до 10% позволяет улучшить коррозионные свойства Cr-Ni-Mn-Mo сталей в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. В работе [43] показано, что положительное действие марганца возможно при его легировании от 5,25% азотсодержащих сталей. По данным [49] повышение содержания марганца в стали приводит к изменению химического состава сульфидов, заключающееся в замещении атомов хрома на атомы марганца: (Cr,Mn)S к MnS.

Легирование стали AISI 316L 20% Mn и 0,394% N приводило к снижению потенциала питтингообразования в 1М KCl, по сравнению со сталью AISI 316L, содержащей 0,01% Mn и 0,171% N [49]. Снижение концентрации хлоридов до 0,1М KCl существенно не повышало стойкость к питтинговой коррозии.

Влияние кремния на коррозионную стойкость нержавеющей сталей неоднозначно. Авторами [6, 30, 59] отмечается снижение склонности к локальным видам коррозии при содержании Si 2 – 3%.

Легирование молибденовых сталей ниобием (для повышения стойкости к МКК) значительно увеличивает склонность к питтинговой коррозии [6, 30].

Такие элементы как S и P оказывают отрицательное воздействие на стойкость к питтинговой коррозии [15].

#### *Влияние структуры*

Наибольший объем выпуска нержавеющей сталей приходится на аустенитные хромоникелевые стали благодаря их оптимальному сочетанию механических свойств, технологичности и достаточно высокой коррозионной стойкости в большинстве агрессивных сред. Они нашли применение в пищевой, химической, фармацевтической, горнодобывающей, нефтехимической промышленности, машиностроении.

Применение мартенситных и мартенсито-ферритных сталей ограничено слабыми растворами солей и кислот и другими слабоагрессивными средами [3, 35] вследствие их низкого уровня PRE (1.7). Стали ферритного класса с более высоким содержанием хрома допускается использовать в качестве конструкционного материала оборудования пищевой и легкой промышленности [3].

Дуплекс-стали благодаря высокому содержанию хрома и молибдена применяются в нефтяной, целлюлозно-бумажной, химической промышленности, атомной энергетике, судовом и энергомашиностроении. Стали, легированные 6% Мо, могут быть рекомендованы к использованию в хлоридсодержащих средах (морской воде).

Стали в зависимости от получаемой структуры подразделяют на следующие классы:

- мартенситный – стали с основной структурой мартенсита, содержащие не более 10% остаточного аустенита или  $\delta$ -феррита, т.е. претерпевающие практически полное  $\gamma \rightarrow M$  превращение при охлаждении на воздухе с температур выше  $A_{c3}$ ;

- мартенситно-ферритный – стали, содержащие в структуре кроме мартенсита не менее 10% феррита. Данные стали отличаются от мартенситных повышенным содержанием ферритообразующих элементов. При температурах выше  $A_{c3}$  обладают структурой, состоящей из аустенита и  $\delta$ -феррита, при комнатной – из мартенсита и  $\delta$ -феррита;

- ферритный – стали, имеющие структуру феррита как при высокотемпературном нагреве, так и при охлаждении (без  $\alpha \leftrightarrow \gamma$  превращений). Более легированы по сравнению с предыдущими двумя классами;

- аустенитно-мартенситный – стали, имеющие структуру аустенита с некоторым количеством мартенсита и  $\delta$ -феррита (обычно не более 20%), содержание последних можно изменять в результате проведения термической и механической обработок вследствие низкой стабильности аустенита. Стали данного класса чувствительны к изменениям содержания легирующих элементов в пределах марочного состава;

- аустенитно-ферритный – стали, имеющие структуру аустенита и феррита, содержание  $\delta$ -феррита достигает 40 – 60 % и может возрастать при горячей деформации и термической обработке;

- аустенитный – стали, имеющие структуру устойчивого аустенита.

Благодаря высокому содержанию хрома и молибдена, а также введению азота, наибольшей стойкостью к локальным видам коррозии обладают дуплекс-стали. При этом наибольшая стойкость достигается при соотношении аустенита и феррита на уровне 1:1 [16].

По данным [30] аустенитные стали обладают более высокими коррозионными свойствами по сравнению со сталями ферритного класса. Присутствие в аустенитных сталях  $\delta$ -феррита приводит к снижению коррозионной стойкости в сравнении со сталями со структурой чистого аустенита [6].

Электрохимические исследования в подкисленном хлоридном растворе ( $1N H_2SO_4 + 1N NaCl$ ) и одноосном растяжении в растворе хлорного железа [56] показали, что при совместном легировании хромоникелевых сталей азотом и молибденом появление в структуре  $\delta$ -феррита или  $\alpha'$ -фазы не снижают стойкости к питтинговой или щелевой коррозии. Однако отмечается,



что для сохранения стойкости к локальным видам коррозии Cr-Mn-Ni стали должны обладать чистой аустенитной структурой. Иначе,  $\delta$ -феррит или  $\alpha'$ -фаза повышают склонность к питтинговой коррозии.

Наличие в структуре сталей карбидов, нитридов, карбонитридов,  $\sigma$ -фазы и др. приводит к снижению коррозионной стойкости из-за обеднения по хрому и молибдену матрицы [15, 60, 61].

#### *Влияние термической обработки*

Проведение закалки приводит к растворению выделившихся в процессе горячей пластической деформации карбидов, карбонитридов, нитридов, что положительно сказывается на повышении коррозионной стойкости сталей. При этом необходимо учитывать, что для дуплекс-сталей выбор слишком высоких закалочных температур, наоборот, может вызывать снижение коррозионной стойкости (рисунок 1.5), что связано с увеличением содержания ферритной составляющей и перераспределением между аустенитом и ферритом хрома, молибдена и азота [15, 60].

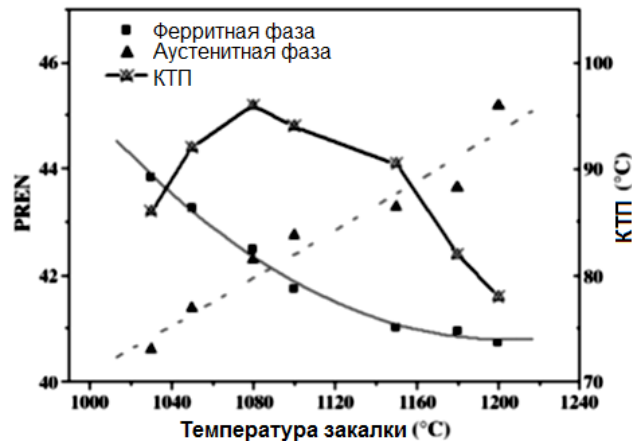


Рисунок 1.5 – Влияние закалки на критическую температуру питтингообразования дуплекс стали UNS S32750 [15]

Проведение сенсбилизирующих нагревов приводит к понижению стойкости к локальным видам коррозии вследствие образования вторичных фаз по границам зерен (карбидов, карбонитридов,  $\chi$ - и  $\sigma$ -фаз) [60]. Снижение коррозионной стойкости связано с тем, что в формировании зернограницных выделений участвуют хром, молибден и азот, в результате происходит обеднение приграничных зон этими элементами [15, 16, 60]. По данным [6] выделение по границам фаз, обогащенных хромом и молибденом, приводит не только к склонности к межкристаллитной, но и к питтинговой коррозии.

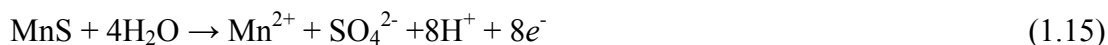
Область опасных температур выделения вторичных фаз в аустенитных сталях находится в интервале 600 – 650°C, в дуплекс-сталях – 700–850°C, в ферритных – 700–950°C [15]. Кроме того, повышение продолжительности провоцирующего нагрева приводит к интенсификации коррозии [15, 16]. Однако при достаточно длительных температурных выдержках происходит

выравнивание концентрации хрома вблизи границ зерен, вследствие чего, повышается коррозионная стойкость [61].

#### *Влияние металлургического качества стали*

Наличие неметаллических включений в стали отрицательно сказывается на стойкости к локальным видам коррозии [15, 40, 56, 62]. В работе [45] отмечается значительная коррозионная активность сульфидов марганца MnS, которые могут встречаться как в чистом виде, так и в виде сложных оксисульфидов, состоящих из MnS и оксидов кремния или алюминия. Несмотря на наличие поверхностных дефектов (трещины, загрязнения, остающиеся при изготовлении образцов), предпочтительными местами зарождения питтингов являются сульфиды (MnS, FeS) [49]. В работе [13, 49] также сообщается о предпочтительном зарождении питтингов на сульфидах марганца в стали AISI 316 даже при наличии других включений (оксидов). Причем развитие локальной коррозии начинается с растворения сульфидов в кислотах и хлоридных растворах [49].

Авторами [45, 63] обнаружено, что сульфиды марганца обладают большим коэффициентом термического расширения, чем матрица. В результате при охлаждении металла, в процессе егоковки и прокатки могут образовываться микротрещины, которые облегчают процессы зарождения и развития локальной коррозии [12]. При анодном растворении раствор внутри трещины подкисляется по реакции, что приводит к ускорению коррозионных процессов:



Снижение стойкости к локальным видам коррозии связывают с возникновением разницы потенциалов между матрицей и включением, в результате чего облегчается абсорбция хлорид-ионов [64], авторами [45, 63] отмечается снижение защитных свойств пассивной пленки на границе металл / MnS. По данным [12] растворенные ионы серы могут снижать потенциал питтингообразования нержавеющей стали в хлоридных растворах. Также сера, накапливаясь на поверхности, снижает энергию активации растворения.

Считается, что MnS является электрическим проводником и может поляризоваться до потенциалов, соответствующих потенциалам запассивированной поверхности нержавеющей стали. Однако при таких положительных потенциалах сам сульфид не является термодинамически стабильной фазой. В результате растворения границы матрица-сульфид образуется микрошель, а адсорбция анионов  $\text{Cl}^-$ , вследствие высокой электронной проводимости, приводит к ускорению анодной реакции [49].

Исследования стали AISI 304 после обработки поверхности по методу селективного лазерного сплавления показали, что коррозионная стойкость стали мало зависит от объемного содержания серы в металле, но в тоже время размер, вид и распределение сульфидов оказывают

определяющую роль на склонность к ПК [49]. Так, например, имеется определенный критически малый размер включений, при котором не происходит анодное растворение.

#### *Влияние холодной деформации*

Применение аустенитных сталей в качестве конструкционных материалов ограничено в виду их низкого предела текучести. Часто в качестве завершающей обработки нержавеющей сталей данного класса применяют холодную деформацию, которая повышает прочностные характеристики за счет наклепа или образования мартенсита деформации [65]. Наличие дефектной структуры (полосы деформации, двойники деформации, повышенная плотность дислокаций [66]) может вызывать снижение коррозионной стойкости аустенитных сталей [66]. Присутствие мартенсита в структуре аустенитных сталей также может вызвать изменения коррозионных свойств.

Для оценки устойчивости аустенитной структуры к фазовым превращениям во время холодной пластической деформации нержавеющей сталей используют температуру  $M_{д(30/50)}$  - температура, при которой при проведении деформации 30% в структуре стали образуется 50% мартенсита. Существуют различные формулы расчета  $M_{д}$  [67, 68]. В настоящей работе применялась следующая зависимость:

$$M_{д(30/50)}(^{\circ}C) = 413 - 13,7 \cdot \%Cr - 9,5 \cdot \%Ni - 8,1 \cdot \%Mn - 18,5 \cdot \%Mo - 9,2 \cdot \%Si - 462 \cdot (\%C + \%N) \quad (1.17)$$

Видно, что с увеличением степени легирования стали снижается возможность образования мартенсита деформации [67, 69, 70], при этом значительный вклад в стабилизацию аустенита вносит никель [71]. Повышение температуры и скорости деформирования ограничивают мартенситное превращение [67, 69, 70, 72].

На ранних стадиях деформации образуются полосы сдвига, состоящие из дефектов упаковки и деформационных двойников.  $\alpha'$ -мартенсит зарождается на пересечении полос сдвига [64, 70], либо за счет взаимодействия дислокаций [69]. Увеличение количества  $\alpha'$ -мартенсита может приводить к уменьшению остаточных напряжений в аустените [66, 69].

Образование мартенсита может происходить с формированием промежуточной фазы –  $\epsilon$ -мартенсита, по следующим схемам  $\gamma \rightarrow \epsilon$ ,  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$  или  $\gamma \rightarrow \alpha'$  в зависимости от химического состава [64, 65, 67, 71].  $\epsilon$ -мартенсит является немагнитным, имеет решетку ГПУ и образуется за счет наложения дефектов упаковки, вследствие чего имеет высокодисперсную дефектную структуру [69, 70].

Проведенными коррозионными испытаниями [66, 73] на стойкость к питтинговой коррозии электрохимическим методом холоднодеформированных сталей AISI 304 и AISI 316 был обнаружен минимум коррозионной стойкости при определенных степенях деформации (рисунок 1.6).

Снижение коррозионной стойкости при определенной степени холодной пластической

деформации объясняли повышением термодинамической неустойчивости стали [64], ростом количества дефектов в структуре. Рост питтингостойкости – формированием текстуры [66, 73] и увеличением соотношения Cr/Fe в пассивной пленке. Это связывали с увеличением плотности плотноупакованных плоскостей, вследствие чего потенциал питтингообразования деформированной стали становился положительнее, чем закаленной [73]. Было сделано предположение о том, что наиболее плотноупакованные плоскости имеют более высокую коррозионную стойкость [66].

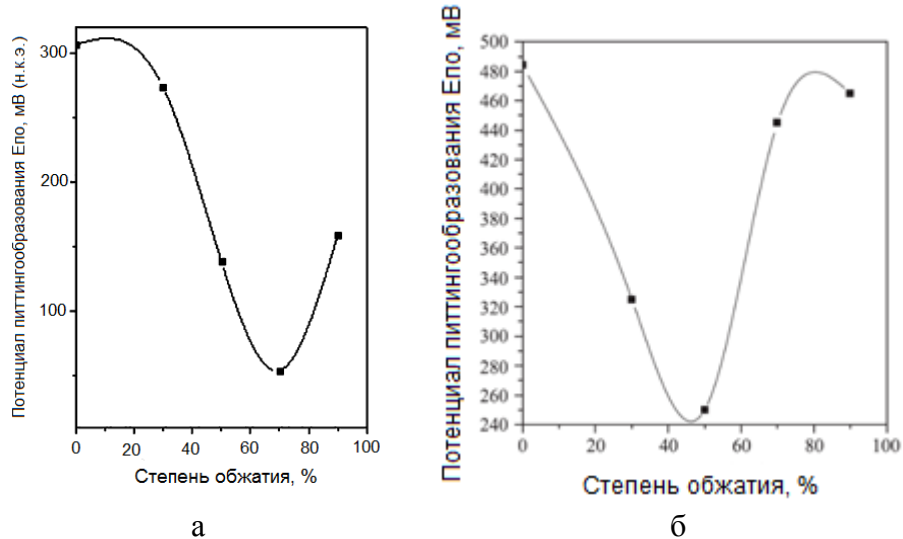


Рисунок 1.6 - Влияние холодной деформации на потенциал питтингообразования (н.к.э.) сталей AISI 316 (а) и AISI 304L (б) в растворе 0,1N NaCl [66, 73]

В [64] показано неоднозначное влияние  $\alpha'$ -мартенсита на стойкость к питтинговой коррозии стали AISI 316. Наличие  $\alpha'$ -мартенсита от 6 до 22% снижало склонность к ПК. В работе [74] была получена аналогичная зависимость для 12X18H10T (рисунок 1.7): при содержании мартенсита до 3,24% скорость ПК снижалась, дальнейшее увеличение доли  $\alpha'$ -мартенсита в структуре приводило к ухудшению коррозионных свойств.



Рисунок 1.7 – Влияние степени деформации при температуре 20 °C образцов стали 12X18H10T на потери массы при испытаниях в 10%-ном растворе FeCl<sub>3</sub> в течение 559 ч (в скобках приведены значения объемной доли  $\alpha'$ -мартенсита, %) [74]

Однако основной массив исследований говорит о негативном влиянии холодной деформации на стойкость к ПК [64, 67, 69, 75]. Проведение испытаний сталей AISI 301LN и AISI 316 химическим методом согласно методике ASTM G48, метод А, в растворе 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  показал снижение стойкости к ПК (рисунок 1.8), что связывают с увеличением числа дефектов структуры, зернограницных микротрещин, являющихся благоприятными местами для зарождения питтингов [69, 76].

Авторы [67] считают, что увеличение склонности к ПК с повышением содержания  $\alpha'$ -мартенсита определяется ростом числа дефектов, которые являются источниками зарождения питтингов. Отрицательное действие холодной деформации нержавеющей стали на их коррозионную стойкость связывают также с образованием сеток дислокаций, лежащих в одной плоскости и деформационных двойников [64, 66, 75]. В [64] показано повышение склонности к ПК стали AISI 304 с увеличением степени деформации, вследствие повышения дефектности оксидной пленки из-за внутренних напряжений. В [61, 74] различное влияние холодной деформации объясняют особенностями деформационной структуры, геометрией (шириной) деформационных полос и конфигурацией дислокаций.

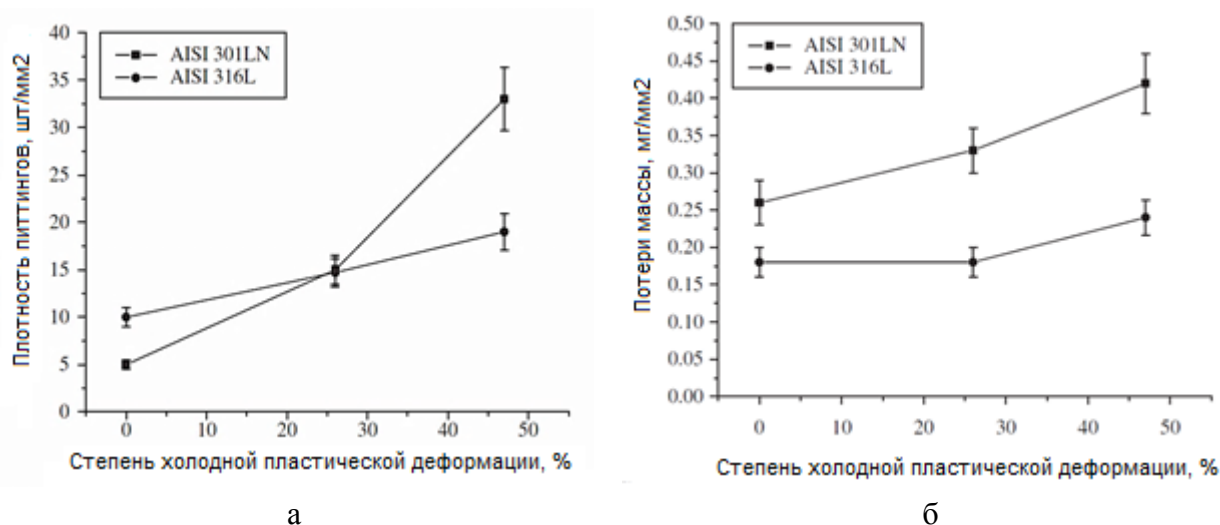


Рисунок 1.8 – Влияние деформации на число питтингов (а) и потери массы (б) [69]

Фазовая неоднородность увеличивает свободную энергию металла, что ускоряет коррозионные реакции растворения [74]. За счет возникновения вторичной фазы могут увеличиваться внутренние напряжения, что снижает стойкость к ПК.

#### *Влияние обработки поверхности*

По данным [30] проведение электрополировки негативно сказывается на коррозионной стойкости нержавеющей стали, вследствие удаления верхнего нагартованного слоя. Было установлено, что стойкость к ПК определяется поверхностными напряжениями: сжимающие – повышают, а растягивающие – снижают стойкость к ПК.

Таким образом, повышение содержания хрома, молибдена и азота приводит к повышению стойкости к локальным видам коррозии. Легирование никелем и марганцем может оказывать противоречивое действие, влияя на растворимость азота. При этом никель может повышать сопротивляемость ПК как сильный аустенитообразующий элемент, в то время как марганец – снижать за счет образования сульфидов. Проведение высокотемпературной термической обработки, позволяющей гомогенизировать структуру, повышает коррозионную стойкость сталей. Провоцирующие нагревы в области выделения вторичных фаз приводят к повышению склонности нержавеющей сталей к локальной коррозии. Проведение холодной пластической деформации может снижать стойкость к ПК коррозионностойких сталей за счет появления дефектов, полос деформации, роста плотности дислокаций и образования мартенсита деформации. При этом при определенных степенях деформации возможно повышение коррозионной стойкости за счет изменения свойств пассивной пленки и наличия определенной текстуры деформации, что требует более детального изучения.

### **1.3 Преимущества легирования нержавеющей аустенитных сталей азотом**

Наиболее простым способом борьбы с питтинговой коррозией является применение устойчивых к коррозии сталей. При этом широко распространенная сталь типа X18H10T не обладает высокой стойкостью к питтинговой коррозии. Об этом свидетельствует опыт применения ее в морской воде и в растворах хлоридов [4]. С целью повышения коррозионной стойкости стали аустенитного класса дополнительно легируют хромом, молибденом и азотом, что отражено в известной формуле расчета индекса питтингостойкости (1.10).

Разработка азотсодержащих сталей имеет ряд преимуществ. Так, N эффективно стабилизирует аустенитную структуру [68, 77-82] за счет образования более прочных межатомных связей с железом, по сравнению с углеродом. Также он более симметрично распределяется в решетке аустенита [80], участвует в различных механизмах упрочнения [51, 68, 80, 83-85]: твердорастворном, зернограничном, деформационном, дисперсионном. При этом введение азота одновременно позволяет повысить как прочностные, так и пластические и коррозионные свойства стали [80-82, 84, 86-88]. Необходимо учитывать, что положительное влияние на механические свойства нержавеющей сталей достигается при содержании азота, не превышающем максимальной растворимости его в твердом растворе [49].

Введение азота в сталь может осуществляться путем добавок азотированных феррохрома или ферромарганца в плавку [84]. При ведении плавки открытым способом содержание азота не

будет превышать максимальную растворимость. Выплавка с газовым противодействием позволяет получать аустенитные стали со «сверхравновесным» содержанием азота (0,5 – 1,0% N) [79, 80, 89-91].

При этом такие элементы как хром и марганец повышают растворимость азота в стали, никель – снижает (рисунок 1.9) [40, 84]. Ванадий и ниобий, являясь сильными нитридообразующими элементами, также способствуют насыщению стали азотом, при этом формируются нитриды и карбонитриды [40, 51, 80], отрицательное действие которых обусловлено выведением из твердого раствора хрома и азота.

Причиной развития азотсодержащих сталей являлась попытка экономии дорогостоящего никеля, для чего уже с начала XX века начались работы по разработке хромомарганцевых сталей с частичной или полной заменой Ni. Однако получаемые Cr-Mn-Ni-стали с низким содержанием азота не обеспечивали достаточный уровень прочностных и пластических свойств, а кроме того, уступали по коррозионной стойкости хромоникелевым аустенитным сталям.

Развитие технологий и оборудования позволило получать высокоазотистые стали с высоким уровнем физико-механических и коррозионных свойств. В работе [79] показано, что легирование сталей Mn в пределах от 8 до 20% позволяет увеличить растворимость азота, и вместе с тем стабилизировать аустенит без образования  $\epsilon$ -мартенсита. Стали Cr-Mn-N-композиций легирования обладают более высокими прочностными и пластическими характеристиками по сравнению с хромоникелевыми сталями [79, 80, 86, 92].

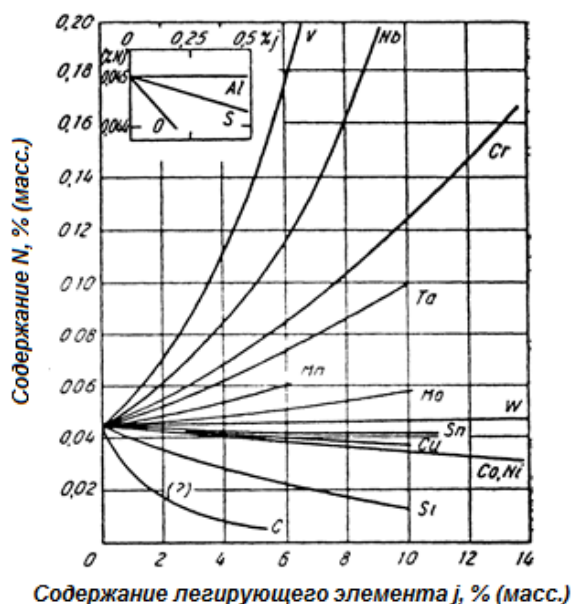


Рисунок 1.9 – Растворимость азота в жидких железных сплавах при температуре 1600°C и давлении 1 атм [84]

Для азотсодержащих аустенитных сталей применяют высокотемпературную закалку с

целью перевода всех легирующих элементов в твердый раствор аустенита, также проводят старение в качестве упрочняющей термической обработки [93-96]. Однако образование нитридов и карбонитридов в температурном интервале 700 – 950 °С отрицательно сказывается на ударной вязкости, стойкости к межкристаллитной коррозии, наблюдается снижение потенциалов питтингообразования и репассивации (в случае, если хром уходит из твердого раствора в нитриды и карбонитриды) [40, 83, 97, 98].

Проведение холодной пластической деформации хромомарганцевых сталей вызывает повышение прочностных свойств вследствие того, что азот и марганец снижают энергию дефектов упаковки [79, 80], т.е. расщепляют дислокации.

Отечественными учеными ведутся работы по созданию азотсодержащих сталей различных композиций легирования, которые находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в т.ч. при создании изделий судового машиностроения. ЦНИИчермет им. И.П. Бардина предложена сталь ННЗБ (08X18H6Г10АБ) для замены стали 08X18H10Т [84]. Также разрабатываются стали различных композиций легирования, обладающие повышенными прочностными свойствами и удовлетворительной коррозионной стойкостью [99, 100].

В ИМЕТ РАН ведутся работы по созданию азотистых сталей различных классов [101, 102], в т.ч. для получения отливок судового, энергетического нефтехимического, газового оборудования [103, 104].

В НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» были созданы азотсодержащие аустенитные стали 04X20H14Г6M2ACB и 04X20H6Г11M2AFB, обладающие широким диапазоном уровня прочности и пластических свойств и высокой коррозионной стойкостью [40, 83, 97, 98, 105-110].

Таким образом, получение азотсодержащих сталей имеет ряд преимуществ, основанных на том, что азот, являясь дешевым легирующим элементом, стабилизирует аустенитную структуру, участвует в твердорастворном, деформационном, зернограничном и дисперсионном упрочнениях. Добавки азота приводят к повышению стойкости к питтинговой и щелевой коррозии.

#### **1.4 Особенности структуры и коррозионной стойкости материалов, полученных по технологии селективного лазерного сплавления**

В последние десятилетия осваивается изготовление материалов из порошков нержавеющей сталей с применением селективного лазерного сплавления (СЛС), являющегося



одним из перспективных направлений аддитивных технологий (AM). Считается, что данная технология может быть эффективна при получении изделий сложной формы, в связи с тем, что не требуется дополнительных операций по выточке, механической зачистке, проведении термической обработки [111, 112]. Применение данной технологии с использованием порошков нержавеющей стали перспективно в биомедицине (изготовление имплантов), аэрокосмической области, в машиностроении и судостроении.

Построение детали по методу СЛС согласно заданной программы происходит путем послойного нанесения на подложку порошка, который полностью расплавляется проходящим лучом лазера. Изделия, выполненные из металлических порошков, обладают высокими прочностными (по сравнению со сталями, получаемыми традиционными методами) и достаточными пластическими свойствами [113, 114].

Наиболее часто встречающимися дефектами СЛС-образцов являются поры, остаточные напряжения, текстура, ликвации легирующих элементов и сегрегации [115, 116]. Присутствие их в структуре нержавеющей стали может значительно снижать как их механические свойства, так и коррозионную стойкость.

Пористость связывают с технологическими параметрами процесса СЛС: мощностью луча лазера, скоростью его перемещения, толщиной наносимого слоя порошка, углом штриховки, ее шириной [117, 118], а также с возможностью образования газовых пор. Пористость полученных материалов определяют двумя способами: гравиметрическим методом и по данным металлографических исследований.

В работах [119-121] отмечается, что для получения гладкой поверхности с наибольшей плотностью материала необходимо увеличивать мощность лазера, снижая его скорость, ширину штриховки и толщину наносимого слоя порошка. Однако низкая скорость перемещения луча лазера делает СЛС менее конкурентоспособным по сравнению с электролучевым плавлением (electron beam melting). Поэтому в [122] предложено увеличить скорости построения с повышением мощности до 380 Вт.

Недостаточный уровень мощности или, наоборот, высокая скорость могут вызывать эффект «комкования» частиц [62, 119, 120, 123] (рисунок 1.10). Данное явление также может проявляться при достаточно большой толщине наносимого слоя порошка [57, 124]. Образование прерывистого трека объясняют плохим сцеплением порошка с подложкой (предыдущим сплавленным слоем), т.к. вследствие низкого уровня мощности лазера повышается поверхностное натяжение, что затрудняет растекание расплавленного металла [120]. При этом необходимо учитывать, что при высокой мощности лазера возможно «улавливание» газов в структуре СЛС-образцов, также приводящее к повышению пористости [62].

Увеличение вязкости расплавленного металлического порошка происходит также при

наличии кислорода в камере, где происходит процесс СЛС. Ухудшение текучести наблюдается при содержании 1% кислорода [120]. В работе [125] показано, что наличие в составе порошка небольшого количества кислорода и углерода (до 0,02 масс.% каждого) способно вызывать порообразование при высоких температурах с образованием CO и/или CO<sub>2</sub>. Также источниками образования «газовых пор» могут являться пары воды, или оксиды, которыми загрязнен порошок [125].

В [123] одной из причин образования пор указывается низкая растворимость легирующих элементов, которые испаряются при высоких давлениях паров, а также наличие сильной шероховатости поверхности (пиков и впадин), мешающей равномерно распределить следующий слой порошка металла. При этом неровности поверхности считаются ловушками для газа: при расплавлении нового слоя порошка, газ, находящийся под этим слоем, расширяется и выталкивает расплавленный металл, образуя поры [123]. Испарение элементов металлического порошка происходит из-за «чрезмерной» интенсивности прикладываемой энергии [123].

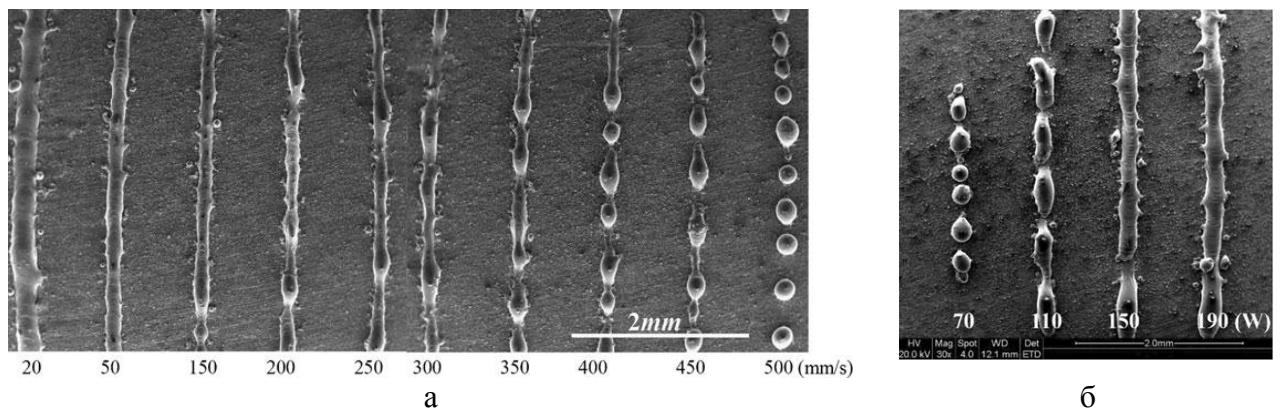


Рисунок 1.10 – СЭМ изображение влияния: скорости прохождения луча лазера при мощности  $P = 190$  Вт(а); влияния мощности луча лазера при скорости 200 мм/с на процесс сплавления порошков нержавеющей стали (б) [120]

Выделяют два типа образования сферических частиц: 1) небольшие, диаметром до 30 мкм, находящиеся внутри больших пор (рисунок 1.11, а); 2) большие, не полностью расплавленные порошинки металла (рисунок 1.11, б) [126].

В работе [126] при мощности 150 Вт и скоростях в пределах 125 – 200 мм/с получить беспористую структуру стали AISI 316L не удалось (размер частиц 15-45 мкм, толщина слоя 50 мкм). Размеры пор измерены от нескольких микрон до 300 мкм. По данным [62, 127] повышение скорости сканирования образца приводит к увеличению пористости (рисунок 1.12), что ухудшает механические свойства.

В различных исследованиях для учета совместного энергетического вклада мощности лазера и его скорости перемещения на различные параметры и характеристики часто

используется их отношение. Повышение мощности и снижение скорости процесса позволяет получить минимальную пористость (рисунок 1.13, а). При высокой плотности энергии и низкой скорости в расплавленном металле могут улавливаться газы, вызывая пористость [62].

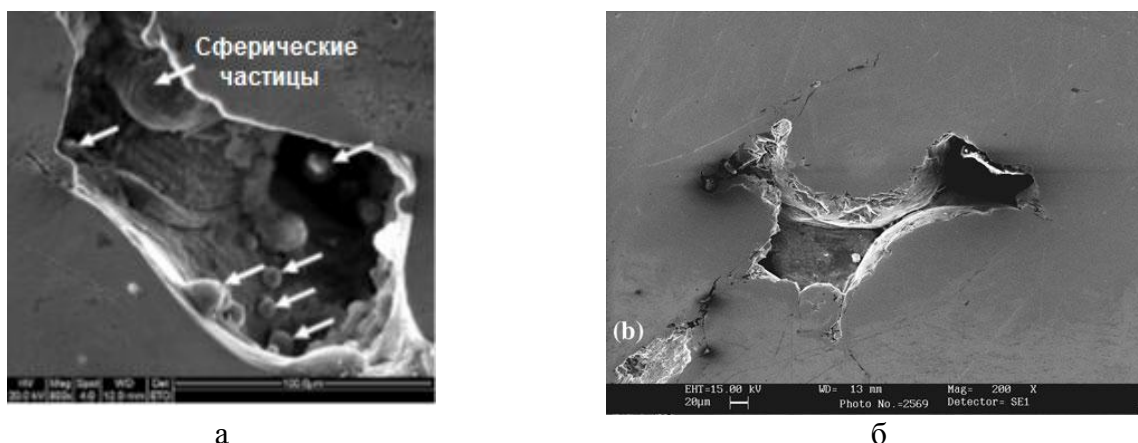


Рисунок 1.11 – СЭМ изображение стали AISI 316L с образованием внутри поры сферических частиц (а) [119], и возникновение поры за счет неполного расплавления порошка металла при мощности 150 Вт и скорости 175 мм/с (б) [126]

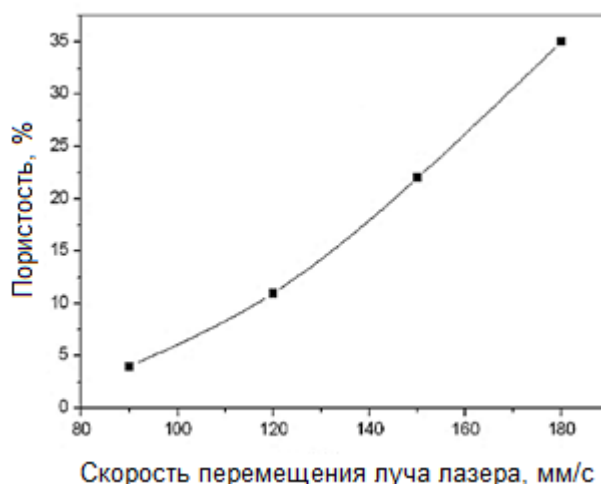


Рисунок 1.12 – Влияние скорости перемещения лазера на пористость СЛС-образцов стали AISI 316, мощность лазера 100 Вт [127]

Снижение пористости достигается за счет дополнительного прохождения лазера по каждому слою, в результате чего количество пор уменьшается почти в 25 раз [128]. Увеличение числа направлений штриховки способствует снижению количества пор, остаточных напряжений, а также анизотропии свойств [113, 124]. Изменение угла штриховки лазера на определенный угол ( $105^\circ$ ) повышает число направлений прохождения сканирующего луча (до 24) (в качестве примера, для  $120^\circ$  число прохождений равно 3). Проведение правильно подобранной термической обработки СЛС-образцов снимает остаточные напряжения, улучшает микроструктуру, снижает ликвации [126]. Проведение подогрева подложки или изостатическое

давление готового изделия положительно сказывается на снижении трещин и пор [119].

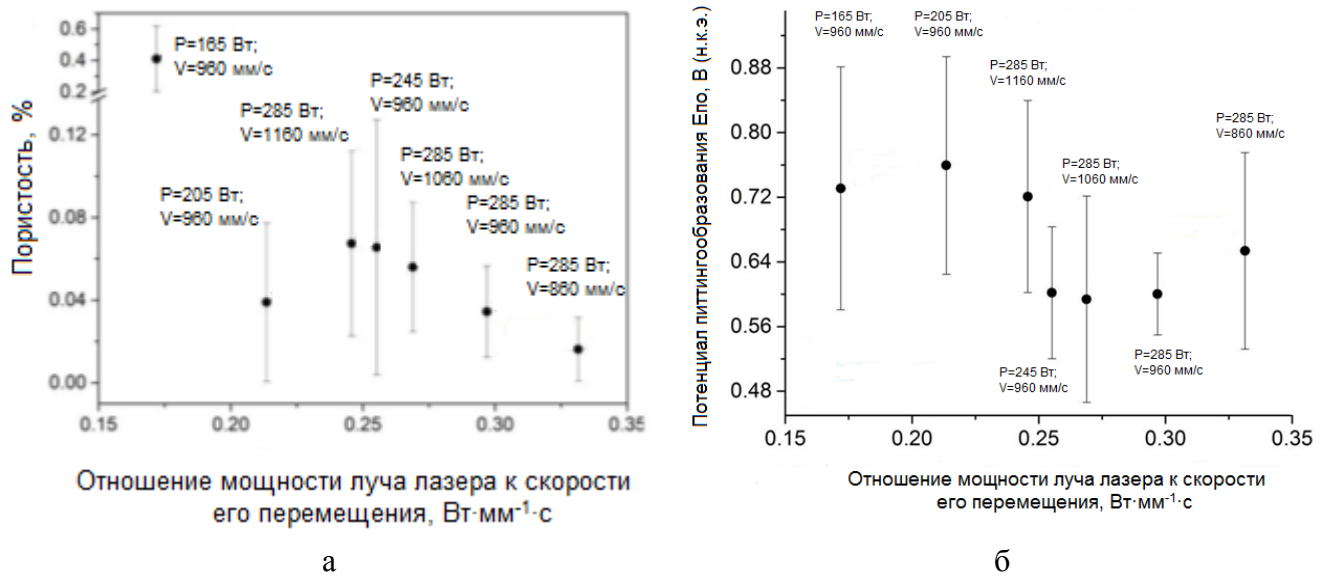


Рисунок 1.13 – Совместное влияние мощности и скорости перемещения луча лазера на пористость (а) и потенциал питтингообразования в растворе 0,1 М NaCl СЛС-образцов стали AISI 316L (б) [62]

Авторами [121] для снижения пористости предлагается вводить частицы мелких фракций, которые бы заполняли пустоты между крупными частицами порошка, при этом мелкая фракция не должна быть меньше 5 мкм. Также отмечается, что для получения СЛС-образцов высокой плотности необходимо снижать скорость перемещения луча. Авторами рекомендовано выбирать толщину наносимого слоя на 50% больше диаметра основной (90%) части порошка.

Уменьшение толщины наносимого слоя порошка позволяет лучше расплавлять порошок и предыдущий слой, повышая прочность материала и снижая пористость [57].

Исследованиями [129] показано, что получаемые СЛС-образцы стали AISI 316L обладают метастабильной структурой, что связано с быстрыми процессами нагрева и охлаждения. Однако при послойном выращивании детали ее предыдущие слои подвергаются дополнительному тепловому воздействию, что приводит к получению более равновесной структуры.

Различные исследования показывают, что наличие пор, неравновесной структуры и развитой поверхности может увеличивать число мест зарождения ПК, а в дальнейшем в порах может развиваться ЩК, усиливая степень коррозионных повреждений [128, 130]. Другой точки зрения придерживаются авторы статьи [62], которые обнаружили, что потенциалы  $E_{по}$  и  $E_{кор}$ , а также  $i_{кор}$  не зависят от пористости (рисунок 1.13 б), в отличие от потенциалов  $E_{рп}$ , значения которых снижались с повышением числа пор.

Сравнительные исследования коррозионных свойств СЛС-образцов стали AISI 316L и материалов, полученных традиционными методами, показали одинаковую стойкость к общей

коррозии. Испытания на склонность к питтинговой коррозии путем снятия анодных поляризационных кривых, выполненные [126] в растворе 0,9% NaCl, продемонстрировали наличие пассивной области у селективно-сплавленных образцов. На пассивном участке кривой имеются значительные пики, свидетельствующие об образовании метастабильных питтингов. Это объясняют наличием пор, являющихся источником коррозионной нестабильности при повышенных потенциалах.

Пассивная пленка, образующаяся в порах во время изготовления образцов, имеет более слабые защитные свойства. Для СЛС-образцов характерны более высокие потенциалы коррозии и плотность тока, являющиеся мерой растворения металла. В результате анодной реакции в порах происходит быстрый процесс растворения металла, вывод продуктов коррозии и обновление раствора затруднено (как в случае с ЩК), это приводит к тому, что электролит внутри поры становится более агрессивным, и устанавливается потенциал выше потенциала питтингообразования. Происходит нарушение сплошности пассивной пленки внутри поры, что вызывает дальнейшее усиленное растворение металла. Снижение потенциала репассивации с повышением пористости говорит о том, что залечивание питтингов в порах затруднительно [62].

Отрицательное влияние на коррозионную стойкость синтезированных материалов из порошков нержавеющей стали также оказывают остаточные напряжения, возникающие вследствие прохождения с высокой скоростью процессов плавления и затвердевания, что вызывает большой градиент температур, в результате на границах расплавленных ванн могут образовываться поры, трещины или хрупкие фазы [55, 122, 125, 126, 128, 131].

Микроструктура СЛС-образцов представляет собой микрованны, внутри которых формируются зерна с ячеистой структурой. Повышение мощности луча при малой скорости охлаждения приводит к укрупнению зерен [132]. По данным ПЭМ на границах ячеек формируются скопления дислокаций, возникающие из-за термических напряжений [133]. Также считают, что за счет высоких скоростей охлаждения и повторных нагревов возможно образование метастабильных структур [133]. При определенном сочетании высокой мощности и низкой скорости перемещения луча лазера происходит переплавление частиц порошка и перекрывание расплавленных треков, в результате повышается шероховатость поверхности изделия [121]. Проведение термической обработки от 1200 °C приводит к формированию традиционной аустенитной структуры с двойниками отжига [133]. Проведение термической обработки также способствует гомогенизации СЛС-металла и снижению уровня внутренних напряжений [111, 134, 135].

В работе [55] более низкая стойкость к ПК СЛС-образцов стали марки AISI 304L по сравнению с деформированной сталью объясняют наличием литой структуры, ликвацией элементов по границам дендритов. Авторы [62, 122, 133] определили неравномерное

распределение Cr и Mo в теле ячейки стали AISI 316L и на ее границе (на границе содержание этих элементов выше). В исследовании [62] с этим связывают снижение потенциала питтингообразования стали AISI 316L по сравнению с E<sub>ПО</sub> стали AISI 316L в катаном состоянии в 0,1 М растворе HCl. В [122] сообщается, что обогащение атомами молибдена субграниц ячеек зерен вызывает искажения решетки, что в свою очередь приводит к повышению плотности дислокаций, и также может снижать коррозионную стойкость.

Установлено отрицательное влияние δ-феррита в аустенитных нержавеющей СЛС-сталях. Для стали марки AISI 304L отмечается снижение коррозионной стойкости, определяемой потенциодинамическим методом, при увеличении содержания δ-феррита более 5% [132]. При наличии двух фаз питтинг образуется на границе аустенита и δ-феррита, вследствие сегрегаций между этими фазами по S и P, которые повышают растворимость пассивной пленки над границей [55, 132].

Также снижение коррозионной стойкости стали марки AISI 304L авторы [132] объясняли изменением ориентационной плоскости δ-феррита с [101] (характерной при содержании δ-феррита не более 5%) на [1 0 0], которая является менее плотноупакованной. При этом в [132] отмечено повышение стойкости стали AISI 321 к ПК при ориентации зерен по направлению [200].

По данным [55] значения потенциалов питтингообразования меняются в зависимости от направления построения – положения треков относительно рабочей поверхности. Так, при наличии протяженных границ питтинги могут располагаться вдоль них в виде «семейств». Также авторы связывают низкую коррозионную стойкость границ с их обеднением по хрому. Проведение термической обработки приводит к повышению коррозионной стойкости, что объясняется устранением сегрегаций, уменьшением областей обедненных по хрому. При однородной аустенитной структуре питтинги развиваются в теле зерна, что авторы связывают с образованием менее прочной пассивной пленки над центром зерен из-за обеднения этих областей по хрому и никелю (исходя из исследований сварных швов). Потенциодинамические испытания СЛС-образцов показали неоднозначное влияние плоскостей (100) и (111).

В работе [62] показано, что коррозионная стойкость дисперсионнотвердеющей нержавеющей стали 17-4, полученной аддитивными технологиями, сопоставима со стойкостью деформированной стали 17-4 за счет более мелких реек мартенсита и равномерного распределения карбидов ниобия.

Сегрегации, выделение карбидов авторы [55] связывают с постепенным снижением скорости охлаждения по мере построения СЛС-образцов. Присутствующие в структуре оксиды являются местами зарождения ПК.

Авторами [62] показано, что в процессе модификации поверхности металла с помощью

лазерного плавления размер включений MnS становится меньше, чем у полученных традиционным методом сталей, тем самым уменьшается число мест, где может зародиться питтинг. На основании вышеперечисленного авторы [62] предположили, что при СЛС выделяются мелкие сульфиды марганца, которые уже не являются предпочтительными местами для зарождения питтингов, т.е. повышается коррозионная стойкость материалов СЛС.

Таким образом, синтезированные материалы из порошков нержавеющей стали по технологии селективного лазерного сплавления проявляют чувствительность к локальной коррозии вследствие наличия достаточно высокой пористости, остаточных напряжений, ликвационной неоднородности. Однако данных

### 1.5 Постановка задачи

Из аналитического обзора литературы следует, что питтинговая и щелевая коррозия относятся к наиболее опасным коррозионным повреждениям, которым подвергаются нержавеющие стали при эксплуатации в морской воде. Агрессивность морской воды заключается в совместном воздействии хлоридной среды (активатора локальной коррозии), наличия растворенного кислорода (окислителя), присутствия биообрастателей, способствующих созданию элементов дифференциальной аэрации (щелевого зазора).

В соответствии с правилами и руководствами Российского морского регистра судоходства и зарубежных классификационных обществ (NORSOK, DNV GL) выбор нержавеющей стали осуществляется с учетом стойкости к локальной коррозии. При этом ранжирование сталей рекомендовано проводить на базе расчетных значений эквивалента питтингостойкости, учитывающего содержания хрома, молибдена и азота  $PRE = \%Cr + 3,3 \cdot \%Mo + 16 \cdot \%N$ . Высокие значения индекса PRE нержавеющей стали позволяют использовать их при более жестких условиях эксплуатации. Применительно к сталям аустенитного класса введение в сталь ферритообразующих элементов хрома и молибдена необходимо компенсировать легированием аустенитообразующими элементами (никелем, марганцем и азотом).

В свою очередь никель и марганец оказывают различное влияние на стабилизацию аустенитной структуры и растворимость азота. Стабилизирующее действие никеля против образования высокотемпературного  $\delta$ -феррита и формирования мартенситной фазы при холодной пластической деформации существенно превосходит влияние марганца. При этом известно, что гомогенная аустенитная структура более устойчива к питтингообразованию.

Марганец, в отличие от никеля, увеличивает растворимость азота и позволяет получать

высокоазотистые стали, повышая показатель PRE. Так как никель и марганец не учитываются при расчете формулы индекса питтингостойкости, и их влияние на сопротивляемость локальной коррозии изучено недостаточно, существует неопределенность и в степени влияния двух факторов, обеспечивающих коррозионную стойкость: химического состава в виде показателя PRE и структурно-фазового состояния стали.

Кроме того, негативное воздействие на иницирование питтинговой и щелевой коррозии оказывают металлургическое качество металла в части загрязненности неметаллическими включениями, и состояние поверхности (шероховатость). Это обусловлено тем, что зарождение питтингов происходит преимущественно в местах расположения неметаллических включений, большей частью – сульфидов марганца. Также вероятность питтингообразования возрастает при увеличении параметров шероховатости поверхности металла. Учитывая применение современного металлургического и металлообрабатывающего оборудования, обеспечивающего получение качественной металлопродукции, и с другой стороны – возрастание требований, предъявляемых к нержавеющим сталям для использования в морских условиях, необходимо исследовать влияние неметаллических включений и шероховатости поверхности на коррозионные свойства аустенитных сталей.

Проверка стойкости к межкристаллитной коррозии является обязательной при сертификации нержавеющих аустенитных сталей. В то же время недостаточно изучен вопрос склонности к питтинговой коррозии в морской воде сенсibilизированных нержавеющих сталей.

В последние годы наряду с металлопродукцией из нержавеющих сталей, производимых с применением традиционных металлургических способов, включающих выплавку, горячую пластическую деформацию и термическую обработку, развивается новое направление получения тех же сталей, но изготавливаемых на базе аддитивных технологий, позволяющих получать готовые изделия способом послойного добавления материала, в т. ч. методом селективного лазерного сплавления. Несмотря на то, что разработка синтезированных материалов началась с конца 1980-х годов, только в последнее время в связи с перспективой применения в судостроении появились научные публикации, посвященные исследованию их коррозионной стойкости. Поэтому имеется необходимость сопоставления коррозионных свойств синтезированных материалов с получаемыми по традиционным технологиям.

Адекватная оценка склонности сталей к питтинговой и щелевой коррозии применительно к морской среде возможна при наличии методик ускоренных лабораторных и длительных натуральных испытаний и определения области их эффективного применения. Имеющиеся отечественные нормативные документы (ГОСТ 9.912-89, ГОСТ 9.906-83, ГОСТ 9.909-86), рекомендованные для проведения испытаний на локальную коррозию, не



актуализировались более 30 лет. В тоже время зарубежные стандарты по оценке коррозионной стойкости нержавеющей сталей постоянно обновляются (ASTM G48-2009, ASTM G78-2012, ASTM G61-2018, ASTM G100-2015, ASTM G59-2014, ASTM F746-2014). Соединяя научные наработки отечественных ученых-коррозионистов и современные достижения зарубежных исследователей, возможно создание методик испытаний, основанных на применении новейшего высокоточного оборудования.

В связи с вышесказанным поставлена **цель работы**: оценка факторов, определяющих стойкость к питтинговой и щелевой коррозии нержавеющей аустенитных сталей и включающих содержание аустенитообразующих элементов, количество  $\delta$ -феррита, деформационной структуры, пористости и состояние поверхности металла на основе разработки методик коррозионных испытаний и проведения сравнительного анализа коррозионной стойкости материалов, полученных традиционным металлургическим способом и методом селективного лазерного сплавления.

#### **Задачи работы:**

- применительно к нержавеющей сталям, полученным традиционным металлургическим способом:
  - исследовать влияние частичной или полной замены никеля марганцем и азотом (вплоть до «сверхравновесной» концентрации N) в нержавеющей сталях аустенитного класса на стойкость к локальной коррозии;
  - исследовать влияние на стойкость к ПК и ЩК структурно-фазового состава и металлургического качества металла с различным соотношением аустенитообразующих элементов (сенсбилизации, холодной пластической деформации при комнатной и отрицательных температурах, наличия ферритной и мартенситной фаз, неметаллических включений и шероховатости поверхности);
  - разработать методики ускоренных лабораторных испытаний, эффективно выявляющие склонность к питтинговой и щелевой коррозии нержавеющей сталей с широким диапазоном изменения показателя PRE от 13 до 43;
  - разработать методику натуральных коррозионных испытаний нержавеющей сталей в природной морской воде, учитывающую фактор биообрастания образцов;
  - разработать рекомендации по применению конкретных условий коррозионных испытаний для отдельных групп нержавеющей сталей с различным уровнем величины PRE;
- применительно к нержавеющей сталям, полученным методом селективного лазерного сплавления:
  - провести сравнительную оценку стойкости к ПК нержавеющей аустенитных сталей, отличающихся величиной показателя PRE;

- исследовать влияние пористости и шероховатости поверхности металла на стойкость к питтинговой коррозии;
- исследовать влияние термической обработки (аустенитизации, провоцирующих нагревов) на стойкость к ПК.
- провести сравнительный анализ коррозионной стойкости материалов, полученных традиционным металлургическим способом и методом СЛС;
- провести сравнительный анализ факторов структурно-фазового состава нержавеющей стали аустенитного класса с предложением рекомендаций по выбору материалов для эксплуатации в морской воде.

## ГЛАВА 2 ВЫБОР МАТЕРИАЛА И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЙ. РАЗРАБОТКА МЕТОДИК КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ

Глава посвящена описанию химического состава и структурного состояния выбранных для исследования коррозионной стойкости и обладающих широким интервалом изменения индекса питтингостойкости PRE нержавеющей сталей аустенитного класса хромоникелевой, хромомарганцевой и хромомарганцевоникелевой композиций легирования, включая азотсодержащие материалы. Приведены результаты исследования структуры, механических и магнитных свойств аустенитных сталей, в которых никель частично или полностью заменяется марганцем и азотом, в т.ч. «сверхравновесным» содержанием последнего. Рассмотрены вопросы стабильности аустенитной структуры стали марки 04X20H6Г11M2АФБ с равновесным содержанием азота после проведения холодной пластической деформации при комнатной температуре. Изучена структура безникелевой стали 03X17АГ7 со «сверхравновесным» содержанием азота при одноосном растяжении при отрицательных температурах. Изложено описание способа сенсбилизации хромомарганцевоникелевой стали и процедуры получения образцов хромоникелевой стали с различными значениями параметров шероховатости поверхности. Представлены экспериментальные данные по влиянию технологических режимов селективного лазерного сплавления (СЛС) на порообразование получаемых изделий.

Описаны методики проведения испытаний по определению стойкости нержавеющей сталей к питтинговой и щелевой коррозии в лабораторных условиях и при полном погружении в природную морскую воду, разработанные на основе отечественных и зарубежных стандартов.

### **2.1 Химический состав, структура и механические свойства исследуемых нержавеющей сталей, изготавливаемых традиционными металлургическими способами**

Традиционные металлургические способы изготовления нержавеющей сталей аустенитного класса включают: открытую выплавку в индукционных печах, электрошлаковый переплав, вакуумно-дуговой переплав, горячую деформацию, аустенитизацию. Часто аустенитные стали применяют в холоднодеформированном состоянии.

Для исследования склонности к питтинговой и щелевой коррозии были выбраны аустенитные хромоникелевые (08X18H10T, AISI 304, AISI 321) и хромоникельмолибденовые (10X17H13M2T, AISI 316) нержавеющей стали, широко применяемые в различных отраслях промышленности [3, 136 – 142]. Стали находились в состоянии поставки, главным образом,

после аустенитизации, а также после холодной деформации, и соответствовали требуемой нормативно-технической документации.

Вторую (и основную) группу исследуемых материалов составляли азотсодержащие хромоникельмарганцевые стали:

- разработанные в ЦНИИ КМ «Прометей» стали марок 04X20H14Г6M2ACB (HC-5T) и 04X20H6Г11M2AFB [83, 105, 110];
- сталь марки 08X18H6Г10AB (HHЗБ), созданная в ЦНИИчермет им. И.П. Бардина [84].

Для исследования влияния аустенитообразующих элементов на стойкость к локальным видам коррозии в Научно-производственном экспериментальном комплексе (НПЭК) ЦНИИ КМ «Прометей» были изготовлены опытные плавки сталей с переменным содержанием Ni и Mn, а также безникелевой стали 03X17AG7 со «сверхравновесным» содержанием азота [143].

Оценку коррозионных свойств данных сталей проводили в сравнении с результатами испытаний экономнолегированных сталей мартенситно-ферритного (08X13, 06X12H3Д, 07X12HMФБ, PRE=13-17) и ферритного (AISI 430, 439, 441, PRE=17-18) классов, а также высоколегированных аустенитных (254 SMO, 1.3964, PRE=35-43) и дуплекс-сталей (08X22H6T, 03X22H5AM3, PRE=22-37) [3, 136].

### **2.1.1 Промышленно выпускаемые нержавеющие стали**

Хромоникелевые стали аустенитного класса (плавки 1 – 8 таблицы 2.1) представлены материалами типа X18H10 (08X18H10T, 12X18H10T, AISI 304, AISI 321), изготовленными в заводских условиях в виде листового проката. Стали (за исключением низкоуглеродистого состава AISI 304) стабилизированы титаном в количестве ~0,5% и содержат углерод в пределах 0,05 – 0,12%, в зависимости от марки. Стали не легированы азотом, концентрация хрома в исследуемых сталях составляет 18 – 19%, что обеспечивает получение индекса PRE на уровне 18 – 19. Хромоникельмолибденовая сталь AISI 316 за счет легирования 2% Мо обладает PRE=23,5 - 24.

Изучение микроструктуры хромоникелевых сталей пп. 1-8 показало, что они находятся в аустенитизированном состоянии. В структуре некоторых сталей (плавки 4-6, 8 таблицы 2.1) присутствует небольшое количество  $\delta$ -феррита, вытянутого вдоль направления проката, а также выделения карбидов (рисунок 2.1, а, б, в). Для стали AISI 316 наблюдается частичный распад  $\delta$ -феррита с выделением нитридов и карбонитридов (рисунок 2.1 б). В сталях типа X18H10T (плавки 2, 5 таблицы 2.1) имеется разнотерность (рисунок 2.1 г).

Таблица 2.1 – Химический состав исследуемых нержавеющей сталей, изготовленных в заводских условиях

№ п/п	Сталь	Содержание элементов, %масс													PRE
		C	N	Cr	Ni	Mn	Mo	V	Nb	Cu	Ti	Si	S	P	
Стали аустенитного класса, выбранные для исследования коррозионной стойкости															
Хромоникелевые стали аустенитного класса															
1	08X18H10T	0,08	-	17,7	10,6	1,4	-	-	0,6	-	-	0,40	0,006	0,032	18
2	08X18H10T	0,08	-	17,8	10,0	0,7	-	-	-	-	0,52	0,38	0,002	0,028	18
3	08X18H10T	0,08	-	17,9	10,0	0,7	-	-	-	-	0,56	0,39	0,003	0,030	18
4	08X18H10T	0,08	-	18,1	10,4	0,9	-	-	-	-	0,5	0,78	0,005	0,032	18
5	12X18H10T	0,12	-	18,5	10,0	0,6	-	-	-	-	0,56	0,41	0,002	0,035	18,5
6	DIN 1.4301	0,06	-	18,9	8,1	2,1	-	-	-	-	0,48	0,45	0,005	0,030	19
7	AISI 304	0,05	-	18,2	8,1	1,1	0,2	-	-	0,4	-	0,33	0,005	0,036	18
8	AISI 316	0,10	-	16,8	10,1	1,3	2,2	-	-	-	0,15	0,69	0,002	0,028	24
Азотсодержащие хромомарганцевоникелевые стали аустенитного класса															
9	04X20H6Г11М2АФБ	0,05	0,45	19,6	7,5	10,8	1,5	0,15	0,15	-	-	0,29	0,002	0,010	31
10	04X20H6Г11М2АФБ	0,06	0,47	20,7	6,7	10,9	1,3	0,16	0,15	-	-	0,46	0,002	0,013	32,5
11	типа X20H6Г11М2АФБ	0,09	0,45	20,3	7,0	11,0	1,3	0,20	0,20	-	-	0,43	0,005	0,015	32
12	04X20H14Г6М2АСБ (НС-5Т)	0,04	0,30	19,5	14,6	6,5	2,4	-	0,31	-	-	0,51	0,002	0,012	32
13	04X20H14Г6М2АСБ (НС-5Т)	0,04	0,30	19,6	14,5	6,6	2,4	-	0,31	-	-	0,50	0,002	0,012	32
14	08X18H6Г10АБ (ННЗБ)	0,05	0,55	19,7	4,5	12,1	-	-	0,89	-	-	0,49	0,004	0,013	26
15	08X18H6Г10АБ (ННЗБ)	0,05	0,53	19,7	4,5	11,7	-	-	1	-	-	0,50	0,005	0,017	26
Нержавеющие стали различных структурных классов, применяемые для разработки методик коррозионных испытаний															
Азотсодержащие стали аустенитного класса															
16	254 SMO	0,02	0,22	20,0	18,0	-	6,0	-	-	-	-	0,41	0,001	0,025	43
17	1.3964	0,03	0,27	20,4	15,4	4,3	3,2	-	0,17	-	-	0,40	0,001	0,025	35
18	J4 №4	0,10	0,14	15,4	1,0	9,1	-	-	-	1,6	-	0,33	0,008	0,083	18

№ п/п	Сталь	Содержание элементов, %масс													PRE
		C	N	Cr	Ni	Mn	Mo	V	Nb	Cu	Ti	Si	S	P	
19	JSLAUS №4	0,07	0,08	16,0	4,0	7,5	0,1	-	-	1,7	-	0,34	0,006	0,06	18
20	JSLT	0,10	0,17	15,2	0,3	9,8	-	-	-	1,9	-	0,26	0,008	0,054	18
21	J 204	0,06	0,22	17,8	5,3	6,2	0,2	-	-	0,4	-	0,36	0,005	0,043	22
22	J7	0,05	0,15	15,0	-	9,0	-	-	-	-	-	-	0,002	0,037	17
23	BN4	0,05	0,12	16,1	4,1	7,2	-	-	-	1,7	-	-	0,002	0,025	18
24	BN1	0,07	0,17	14,8	1,0	9,2	-	-	-	1,6	-	-	0,002	0,025	18
25	10X17Г8Н3АДЗ	0,10	0,40	16,7	1,5	9,2	-	-	-	2,1	-	0,40	0,003	0,023	23
Безазотистые стали аустенитного класса															
26	03X20H25M4	0,03	-	20,0	25,0	-	3,9	-	-	-	-	0,31	0,015	0,020	33
27	10X15H9C3Б	0,08	-	16,4	8,6	0,7	-	-	0,1	-	-	3,21	0,005	0,015	16
Стали мартенситно-ферритного класса															
28	06X12H3Д	0,06	-	13,2	2,9	0,5	-	-	-	0,8	0	0,25	0,002	0,025	13
29	08X13	0,08	-	14,3	0,3	0,7	-	-	0,89	-	0,06	0,60	0,003	0,022	14
30	07X12HMФБ	0,07	-	12,4	1,1	0,8	1,0	0,21	0,17	-	-	0,37	0,003	0,028	16
31	14X17H2	0,12	-	17,0	2,00	-	-	-	-	-	-	0,60	0,004	0,022	17
Стали ферритного класса															
32	AISI 430	0,05	-	16,11	0,13	0,8	-	-	-	-	-	0,11	0,003	0,033	17
33	AISI 439	0,13	-	17,3	0,17	0,5	-	-	0,28	-	0,30	0,38	0,004	0,027	18
34	AISI 441	0,02	-	17,9	0,17	0,5	-	-	0,53	-	0,13	0,43	0,005	0,033	18
Дуплекс-стали															
35	08X22H6Т	0,08	-	22,0	6,0	-	-	-	-	-	0,40	0,36	0,002	0,026	22
36	03X25H7AM3	0,03	0,12	25,0	7,0	-	3,0	-	-	-	-	0,31	0,003	0,022	37

Исходя из того, что металл стали X18H10T (плавки 1-5 таблицы 2.1) различных плавков отличается по степени загрязненности неметаллическими включениями (НВ) [144], были проведены исследования по влиянию НВ на стойкость к питтинговой коррозии (см. п. 3.1.3). При изучении структуры сталей типа X18H10T обнаружено, что наиболее часто встречаются точечные нитриды и карбонитриды (плавки 2 - 5 таблицы 2.1). Максимальный балл, равный 2, имеет сталь 08X18H10T (плавка 2 таблицы 2.1). Загрязнение силикатами обнаружено в плавках 1 и 5 (см. таблицы 2.1). В структуре сталей (плавки 1, 2 таблицы 2.1) присутствуют оксиды, при этом максимальный балл 1 был установлен для плавки 1 (таблица 2.1), также в данной стали обнаружены сульфиды баллом 1.

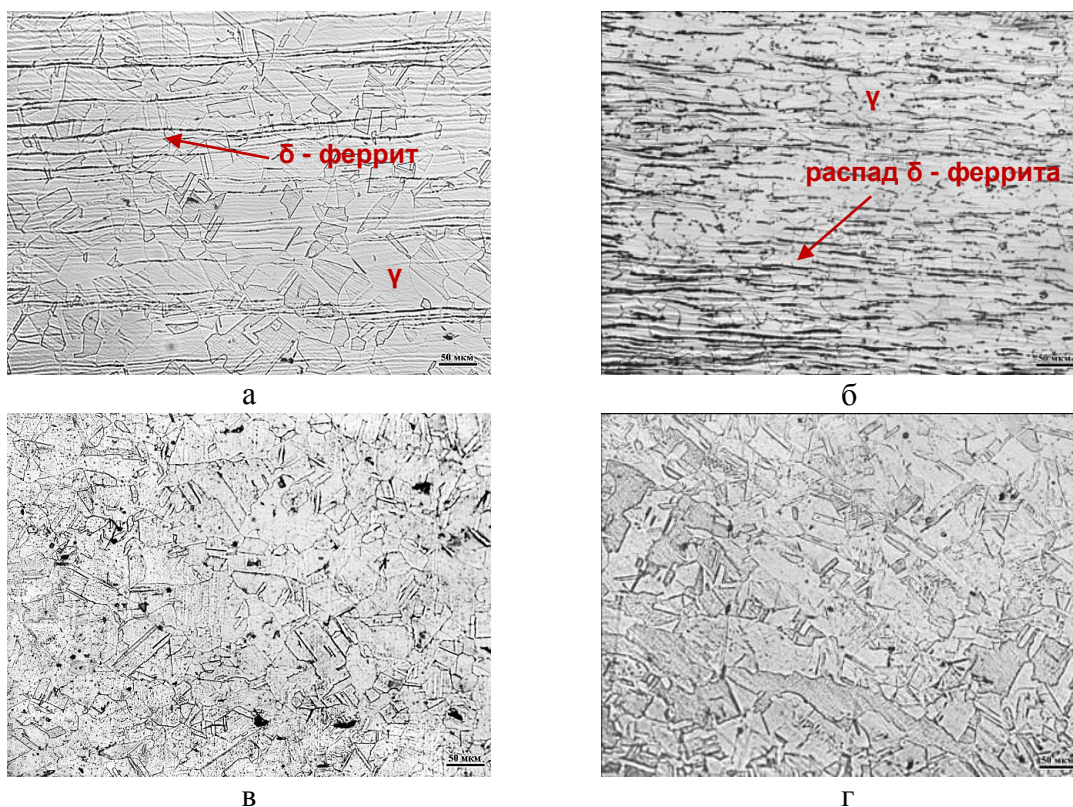


Рисунок 2.1 - Микроструктура аустенитных хромоникелевых сталей:

1.4301 (а); AISI 316 (б); 08X18H10T (сталь загрязнена карбидами - 1,5 балл) (в); 08X18H10T (структура стали характеризуется разнотерностью и наличием δ-феррита) (г)

В качестве азотсодержащих сталей хромомарганцевоникелевой композиции легирования исследовались стали марки 04X20H14Г6M2ACБ (НС-5Т) и 04X20H6Г11M2АФБ, разработанные ЦНИИ КМ «Прометей», последняя – совместно с ИМЕТ РАН (г. Москва) и ИФМ УрО РАН (г. Екатеринбург) [83, 97, 98].

Образцы из высокопрочной азотсодержащей стали марки 04X20H6Г11M2АФБ (плавки 9 - 10 таблицы 2.1) вырезались из листового проката заводского производства ООО «ОМЗ «Спецсталь». Сталь была выплавлена открытым способом с использованием азотированных ферросплавов хрома и марганца. Далее металл прокатан на листы по технологии

высокотемпературной термомеханической обработки (ВТМО). Для проведения исследований образцы стали 04X20H6Г11M2АФБ подвергались высокотемпературной закалке (с температурой нагрева от 1100 – 1200°C) с последующим ускоренным охлаждением в воде (аустенитизации). Применение отработанной системы легирования и технологии производства обеспечивало получение равновесного содержания азота на уровне 0,43 – 0,50%.

Сталь марки 04X20H14Г6M2АСБ (НС-5Т) также была выплавлена открытым способом. Технология производства листового проката включала горячую прокатку с последующей высокотемпературной обработкой для растворения вторичных фаз (нитридов и карбонитридов) (плавки 12-13 таблицы 2.1) .

Обе стали отличались соотношением основных аустенитообразующих элементов. Сталь марки 04X20H6Г11M2АФБ легирована большим количеством марганца (~10 – 12%) и азота (0,45 – 0,50%) и меньшим – никеля (~6 – 7%) и молибдена (~1,5%). Основой стали 04X20H14Г6M2АСБ (НС-5Т) являлась преимущественно хромоникелевая композиция: никеля (~12 – 14%), марганца (~6 – 7%), молибдена (~2%). За счет снижения концентрации марганца и увеличения содержания никеля предельная растворимость азота в стали 04X20H14Г6M2АСБ снижалась до 0,30%. Уменьшение концентрации азота компенсировалось увеличением содержания молибдена, поэтому значения индекса питтингостойкости обеих сталей находились на одном уровне PRE = 31 – 32. За счет выбранной композиции легирования обе стали обладали чистой аустенитной структурой в закаленном состоянии.

Образцы азотсодержащей стали марки 08X18H6Г10АБ (ННЗБ) вырезались из 2-х поковок, изготовленных в ООО «ОМЗ-Спецсталь» (плавки 14-15 таблицы 2.1). Химический состав данной стали отличался от описанных выше отсутствием молибдена, пониженным содержанием никеля (~4,5%) и повышенным – углерода (~0,08%), а также легированием до 1% ниобия. При металлографическом исследовании образцов, выбранных для изучения коррозионной стойкости, обнаружено различие микроструктуры сталей плавки №14 и №15 (рисунок 2.2).

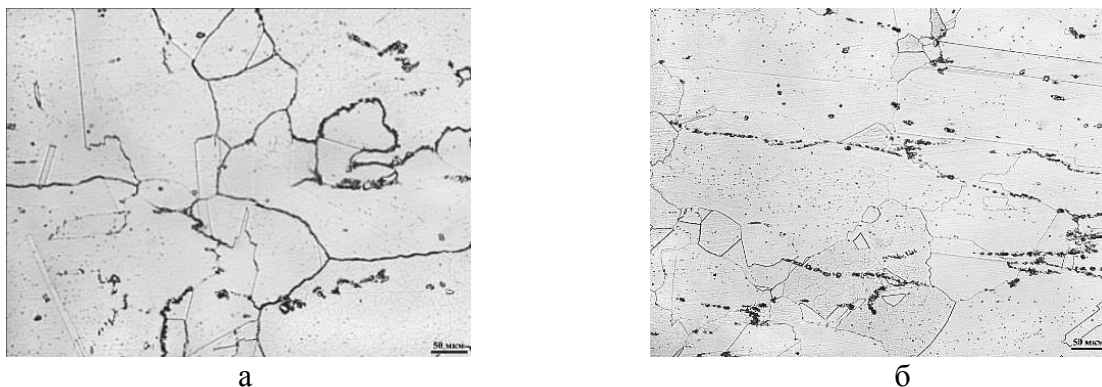


Рисунок 2.2 - Микроструктура аустенитной азотсодержащей стали 08X18H6Г10АБ (ННЗБ) плавки 14 (а) и 15 (б)



С целью разработки методик коррозионных испытаний применялись образцы нержавеющей азотсодержащих сталей аустенитного класса на хромоникелевой и хромомарганцевой основе, изготовленные на российских металлургических предприятиях и за рубежом и обладающие величиной индекса питтингостойкости от 17 до 43 (плавки 16 – 36 таблицы 2.1):

- 254 SMO (02X20H18AM6, PRE=43);
- 1.3964 (03X20H15AG4M3, PRE=35);
- стали AISI 200 серии (JSLAUS, JSLT, J204, J7, BN4, BN1, J4, PRE=17 - 22);
- 10X17Г8НЗД3А (PRE=19).

Также были изготовлены образцы безазотистых хромоникелевых аустенитных сталей:

- 03X20H25M4 (PRE=33);
- 10X15H9C3Б (PRE=16).

Менее легированные стали мартенситно-ферритного класса (06X12НЗД, 08X13, 07X12НМФБ, 14X17Н2) обладали индексом питтингостойкости PRE = 13 – 17; ферритного класса (AISI 430, 439, 441) – PRE = 17 – 18. Аустенитно-ферритные (дуплекс) стали (08X22Н6Т и 03X25Н7АМ3) имели PRE = 22 – 37. Таким образом, для отработки методик испытаний применялся широкий ряд сталей с величиной PRE от 13 до 43.

### **2.1.2 Нержавеющие азотсодержащие стали опытных плавков**

Для изучения влияния содержания никеля, марганца и азота на стойкость к питтинговой коррозии нержавеющей сталей аустенитного класса (см. пп. 3.1.1 и 3.1.2) в НПЭК ЦНИИ КМ «Прометей» был изготовлен ряд опытных плавков металла Cr-Mn-Ni и Cr-Mn композиций легирования с варьированием концентраций Mn, Ni и N, с равновесным и «сверхравновесным» содержанием азота.

В качестве материала со «сверхравновесным» содержанием азота выбрана сталь 03X17AG7, изготовленная в соответствии с патентом РФ 2425905 [143] (плавка 37) [145-148].

Выплавку стали 03X17AG7 осуществляли в вакуумно-компрессионной установке в НПЭК ЦНИИ КМ «Прометей» в два этапа: сначала под нормальным давлением, затем – под давлением азота до 10 атм. Полученный беспористый слиток массой 38 кг после удаления донной части подвергали горячей пластической деформации, включающей ковку 2 заготовок размерами 80x160x150 мм и последующую прокатку с предварительным нагревом до 1220°C и последующим охлаждением листовой заготовки в воду.

Расчетное равновесное содержание азота в стали составляло 0,32-0,33%, применение противодавления азота на втором этапе выплавки позволило получить концентрацию азота 0,47%, при содержании других легирующих элементов: 0,03 %C; 16,9 % Cr; 6,8 %Mn; 0,05 %Ni; 0,58 %Mo; 0,20 %V; 0,05 %Nb.

Исследование влияния термической обработки показало, что повышение температуры аустенитизации приводит к снижению прочностных и повышению пластических свойств (рисунок 2.3).

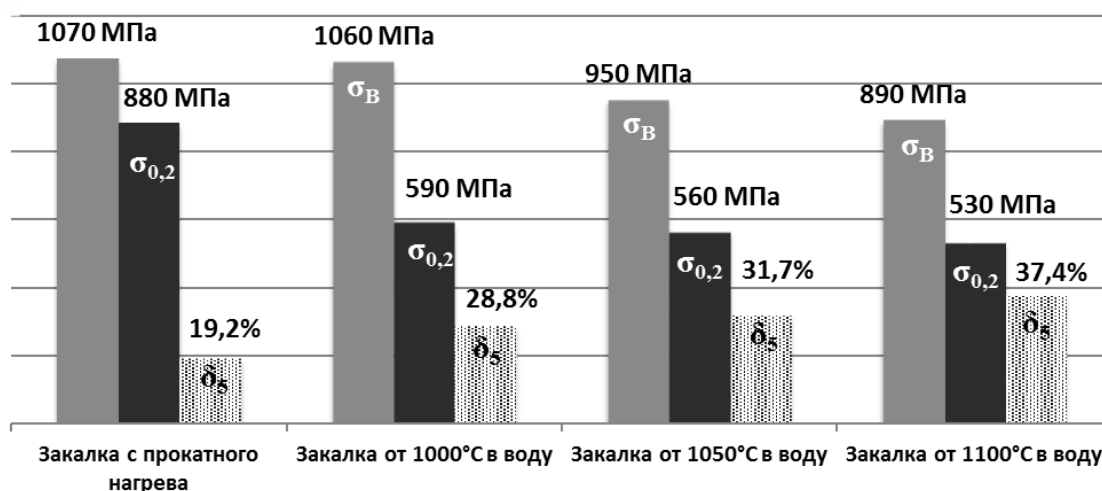
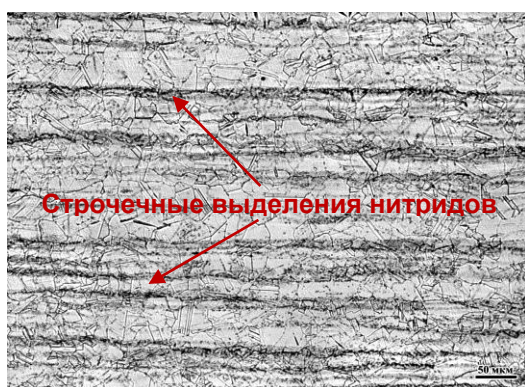


Рисунок 2.3 – Влияние термической обработки стали 03X17AG7 со «сверхравновесным» содержанием азота на механические свойства

При металлографических исследованиях обнаружено, что сталь имеет аустенитную структуру, наибольшее количество нитридов и карбонитридов наблюдается после горячей деформации (закалки с прокатного нагрева, ЗПН), которые вытягиваются по направлению проката. Повышение температуры закалки приводит к растворению выделившихся нитридов и карбонитридов, тем самым обогащая твердый раствор хромом и азотом (рисунок 2.4).



а



б

Рисунок 2.4 – Микроструктура аустенитной азотсодержащей стали 03X17AG7 после ЗПН (а) и аустенитизации 1100°C (б)

Результаты дилатометрических исследований свидетельствовали о достаточной устойчивости аустенитной структуры стали 03X17AG7 к ферритному и мартенситному превращениям при нагреве и охлаждении. Только при нагреве выше 1350°C происходило образование  $\delta$ -феррита (рисунок 2.5), при этом охлаждение до минус 180°C не вызывало образования мартенсита охлаждения.

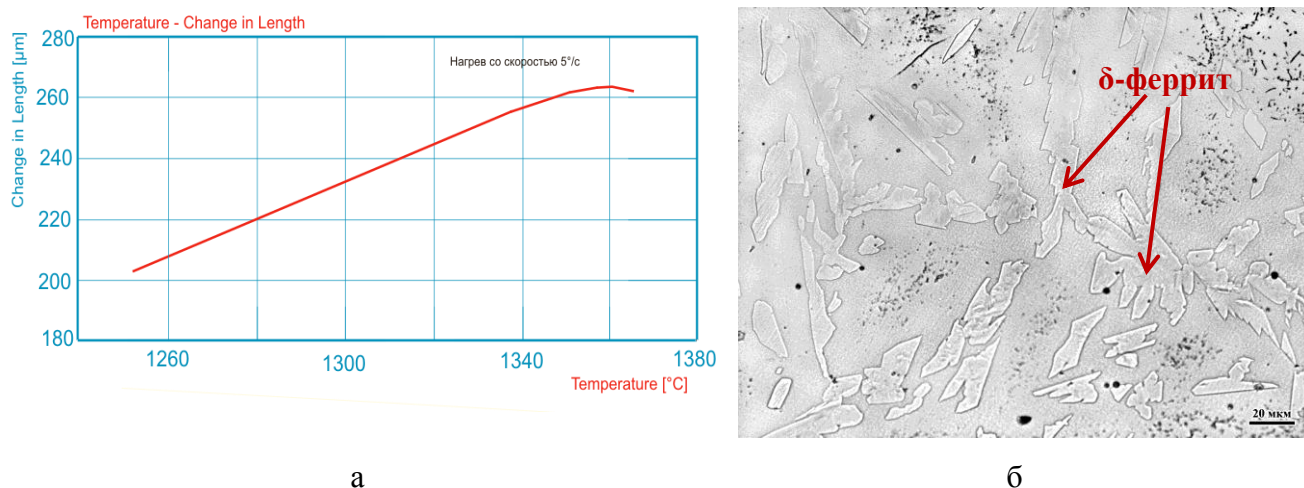


Рисунок 2.5 – Структурные изменения стали 03X17AG7 при нагреве до температуры 1350°C: дилатометрическая кривая (а); микроструктура (б)

Одноосное растяжение при отрицательных температурах приводило к повышению прочности исследуемой стали с одновременным снижением пластических характеристик (рисунок 2.6). Показано, что при деформации при минус 60°C хромомарганцевая сталь может упрочняться до  $\sigma_{0,2} = 700$  МПа, в то время как предел текучести хромоникелевой стали 08X18Н10Т не превышает 300 МПа, при этом относительное удлинение стали 03X17AG7 составляет около 6%, у стали 08X18Н10Т – 30%.

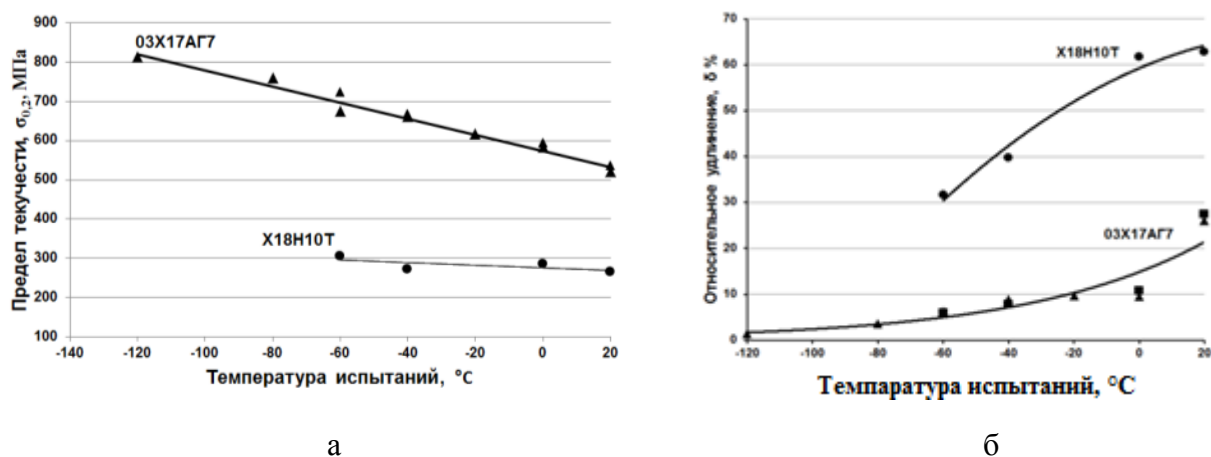


Рисунок 2.6 – Изменение предела текучести (а) и относительного удлинения (б) стали 03X17AG7 в сравнении с хромоникелевой сталью 08X18Н10Т

Характер диаграмм растяжения при отрицательных температурах свидетельствовал о возможности образования мартенситной фазы в обеих сталях при пластической деформации при значениях температуры минус 40°C и минус 60°C (рисунок 2.7).

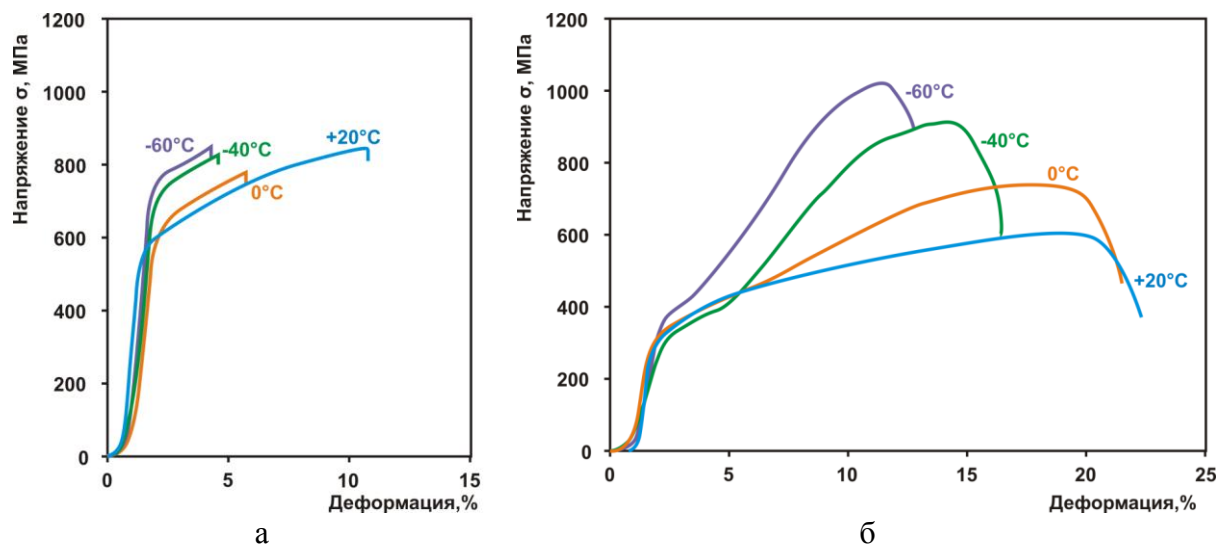


Рисунок 2.7 – Характер диаграмм растяжения при различных температурах сталей 03X17AG7 (а) и 08X18H10Т (б)

Измерение магнитной проницаемости показало, что хромомарганцевая сталь обладает большей стабильностью аустенитной структуры к образованию мартенсита деформации по сравнению с хромоникелевой сталью 08X18H10T. В таблице 2.2 представлены результаты измерения количества магнитной фазы для двух аустенитных сталей в рабочей и захватной частях. Видно, что при всех температурах испытаний при одноосном растяжении количество мартенсита в структуре стали 08X18H10T значительно выше, чем у азотсодержащей хромомарганцевой стали 03X17AG7. Содержание магнитной фазы для хромоникелевой стали линейно возрастает до 37% при температуре испытаний минус 40°C. Максимальное количество мартенсита в стали 03X17AG7 не превышает 4,7% (минус 60°C). Также обнаружено, что при испытаниях при 0 и минус 120°C количество мартенсита деформации имеет минимальные значения 0,7% и 1,11%, соответственно.

При исследовании микроструктуры и проведении рентгеноструктурного анализа деформированных образцов стали 03X17AG7 также подтверждено наличие мартенсита деформации (рисунок 2.8), количество которого возрастает с понижением температуры испытаний. Методом EBSD обнаружено, что при температуре испытаний минус 40°C содержание мартенсита деформации составляет 9%, при этом видны полосы скольжения (рисунок 2.9).

Таблица 2.2 – Содержание магнитной фазы аустенитных сталей 03X17AG7 и 08X18H10T после одноосного растяжения при различных температурах

Марка стали	Температура испытаний, °C	Содержание магнитной фазы, %	
		рабочая часть	захватная часть
03X17AG7	20	2,66	-
	0	0,7	0,39
	-20	2,8	-
	-40	4,36	0,5
	-60	4,7	-
	-80	2,07	1,16
	-120	1,11	1,10
08X18H10T	20	15	1,13
	0	25	1,48
	-40	37	1,20
	-60	31	1,42

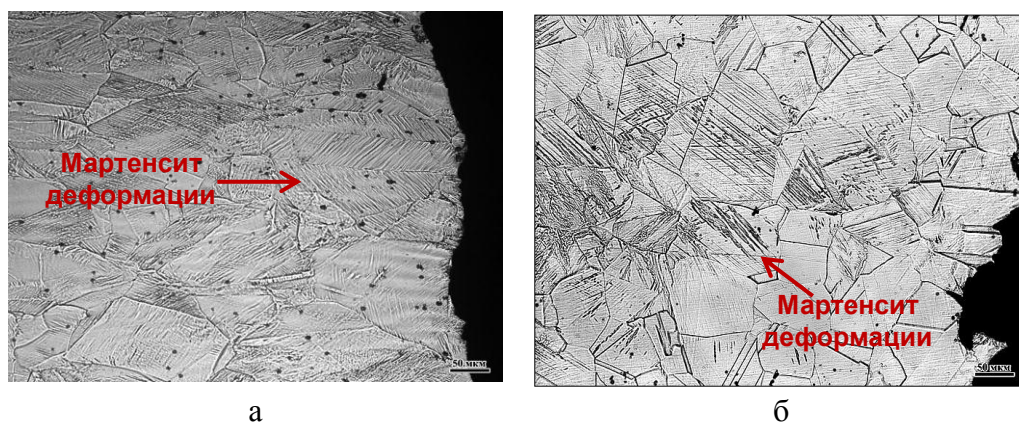


Рисунок 2.8 – Микроструктура стали 03X17AG7 после одноосного растяжения при температуре испытаний 20°C (а), -40°C (б)

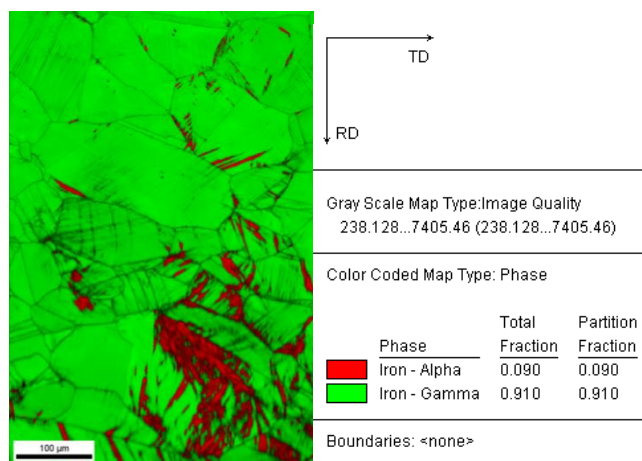


Рисунок 2.9 –EBSD-карта, демонстрирующая распределение фаз в образце стали 03X17AG7 после одноосного растяжения при отрицательной температуре

Из полученных результатов следует целесообразность применения хромомарганцевой стали 03X17AГ7 в качестве объекта для исследований коррозионной стойкости, проводимых в сравнении с хромоникелевой безазотистой сталью типа X18H10T, вследствие того, что:

- концентрация хрома в 03X17AГ7 и X18H10T практически одинакова (17-18%), но благодаря сверхравновесному содержанию азота в хромомарганцевой стали величина индекса питтингостойкости  $PRE_{03X17AГ7}=26$  намного превышает  $PRE_{X18H10T}=18$ ;
- сталь 03X17AГ7 является безникелевой, в то время как сталь X18H10T – безмарганцевая, что позволяет сопоставлять влияние композиций легирования Cr-Mn и Cr-Ni на ПК;
- обе стали после высокотемпературной закалки имеют аустенитную структуру, а при пластической деформации в области отрицательных температур (при минус 40-60°C) склонны к образованию мартенсита деформации; в свою очередь, изменение степени холодной пластической деформации позволяет получать металл с разным количеством мартенситной фазы.

Для более полного выявления влияния марганца, никеля и азота на коррозионные свойства нержавеющей сталей аустенитного класса было изготовлено 7 опытных плавок сталей с постоянным базовым составом: 0,04-0,05 %C; ~20 % Cr; ~1,3 %Mo; ~0,40 % (Nb+V) и варьированием концентрации аустенитообразующих элементов Mn, Ni, N (см. таблица 2.3, плавки 38-44). Причем содержание никеля и марганца изменялось от 0 до 12%, а легирование азотом осуществлялось на уровне расчетной максимальной растворимости для каждого состава (за исключением плавки №44).

Кроме того, было изготовлено 5 вариантов стали с переменным содержанием азота: 0,05; 0,10; 0,17; 0,20 и 0,34 % N (см. таблицу 2.3 плавки 45-49) [149]. Базовым составом являлся состав стали 04X20H6Г11M2АФБ: 0,04-0,05 %C; ~20 % Cr; ~1,3 %Mo; ~0,40 % (Nb+V); ~7 % Ni и ~11 % Mn.

Металл был выплавлен открытым способом в научно-производственном экспериментальном комплексе ЦНИИ КМ «Прометей» с использованием азотированных шихтовых материалов. Таким образом, содержание азота в сталях являлось равновесным. Полученные слитки опытных плавок массой по 40 кг подвергались горячей деформации (ковке) и прокатке, с получением пластин толщиной ~16 мм. Непосредственно сразу после прокатки заготовки охлаждали в воде (по технологии ЗПН) [150-152].

Для проведения термической обработки предварительно для каждого состава производился расчет хромового и никелевого эквивалентов по следующим формулам:

$$Cr_{\text{ЭКВ}} = \%Cr + 1,5 \cdot \%Mo + 0,48 \cdot \%Si + 2,3 \cdot \%V + 1,75 \cdot \%Nb \quad (2.1)$$

$$Ni_{\text{ЭКВ}} = \%Ni + 0,1 \cdot \%Mn - 0,01 \cdot \%Mn^2 + 18 \cdot \%N + 30 \cdot \%C \quad (2.2)$$

Таблица 2.3 – Химический состав сталей опытных плавов с переменным содержанием никеля, марганца и азота

№ плавки	Марка стали	Содержание элементов, %масс.										Хромо- вый эк- вивалент	Никеле- вый эк- вивалент	Магнитная проницае- мость $\mu$ стали после закалки, Гс/э	PRE = %Cr + 3,3%Mo + 16%N
		C	N	Cr	Ni	Mn	Mo	(Nb+ V)	Si	S	P				
38	04X20M2AФБ	0,04	0,05	18,7	-	0,30	1,23	0,36	0,22	0,014	0,008	21,3	2,1	>2,00	24
39	04X20Г6М2АФБ	0,04	0,40	20,4	0,1	6,36	1,48	0,47	0,22	0,017	0,007	23,7	8,6	>2,00	32
40	04X20Г11М2АФБ	0,04	0,43	19,3	0,1	10,86	1,4	0,45	0,20	0,011	0,007	22,4	9,0	>2,00	31
41	04X20Н6М2АФБ	0,04	0,14	18,0	6,8	1,62	1,27	0,39	0,24	0,014	0,007	20,8	10,5	1,26	24
42	04X20Н6Г6М2АФБ	0,04	0,20	19,1	6,9	5,90	1,41	0,39	0,26	0,01	0,006	22,1	11,9	1,40	27
43	04X20Н12Г6М2АФБ	0,04	0,20	16,1	12,0	5,87	1,37	0,43	0,19	0,01	0,006	19,1	17,1	-	24
44	04X20Н12Г11М2АФБ	0,05	0,14	18,9	11,9	10,60	1,34	0,30	0,17	0,01	0,006	21,7	15,7	1,01	26
45	04X20Н6Г11М2ФБ	0,03	0,05	19,2	7,4	11,06	1,41	0,40	0,26	0,01	0,006	22,3	9,1	-	24
46	04X20Н6Г11М2А(0,1)ФБ	0,04	0,10	19,2	7,5	11,00	1,36	0,43	0,19	0,010	0,006	22,1	10,4	-	25
47	04X20Н6Г11М2А(0,17)ФБ	0,05	0,17	18,5	7,2	11,65	1,32	0,37	0,40			21,5	11,6	-	26
48	04X20Н6Г11М2А(0,2)ФБ	0,04	0,20	19,0	7,3	10,20	1,34	0,40	0,15			21,9	12,1	-	27
49	04X20Н6Г11М2А(0,3)ФБ	0,05	0,34	19,7	6,9	11,70	1,28	0,40	0,38			22,6	14,3	-	29

На основании расчетов хромового и никелевого эквивалентов, представленных в таблице 2.3, была оценена предполагаемая структура, исходя из положения сталей на модифицированной Шпайделем диаграмме Шеффлера (рисунок 2.10). Предполагалось, что сталь состава 04X20M2АФБ должна обладать ферритной структурой, стали типа 04X20Г6М2АФБ, 04X20Г11М2АФБ – смешанной аустенитно-ферритной. Хромоникелевые стали типа 04X20Н6М2АФБ и 04X20Н6Г6М2АФБ с содержанием азота ~ 0,2% помимо аустенита могли содержать небольшое количество феррита. Чистую аустенитную структуру возможно было получить либо при высоком содержании никеля (13 – 14 %), либо при легировании стали достаточным количеством азота (0,45% для стали 04X20Н6Г11М2АФБ или 0,3% для стали 04X20Н14Г6М2АСБ).

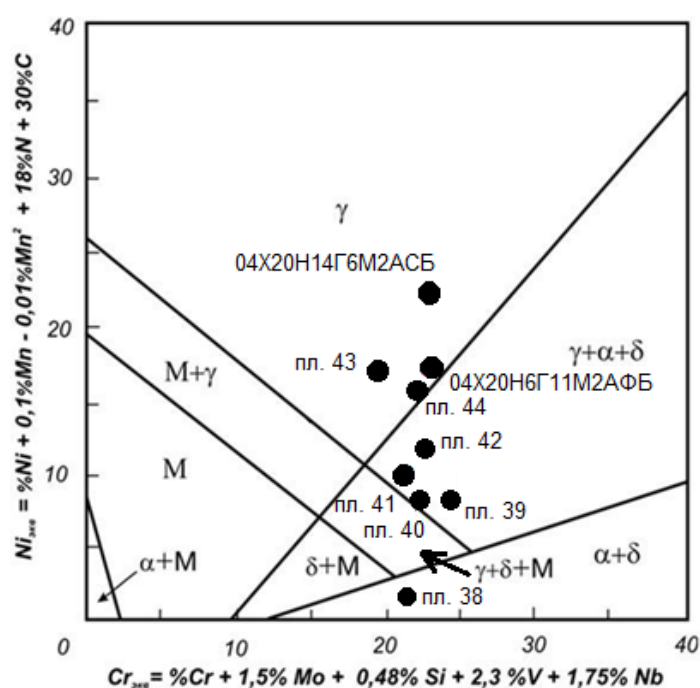


Рисунок 2.10 – Модифицированная диаграмма Шеффлера

Исходя из того, что экспериментальные составы относились к различным классам, были подобраны следующие режимы термической обработки: ферритную сталь подвергали отжигу при 860°C в течение 2 часов, с последующим охлаждением в воду; все остальные стали (плавки 39-49) аустенитизировали при 1150°C в течение 2 часов с охлаждением в воду.

Исследования микроструктуры, представленной на рисунке 2.11, показало соответствие структуры выплавленных сталей с их положением на модифицированной диаграмме Шеффлера. Видно, что выплавленные безникелевые стали не обладают чистой аустенитной структурой при любом содержании марганца и азота. Введение никеля, сильного аустенитообразующего элемента, существенно снижает количество δ-феррита, до 2,5 %. Чистую аустенитную структуру удалось получить на стали с 11% Mn, 12% Ni, 0,14% N.



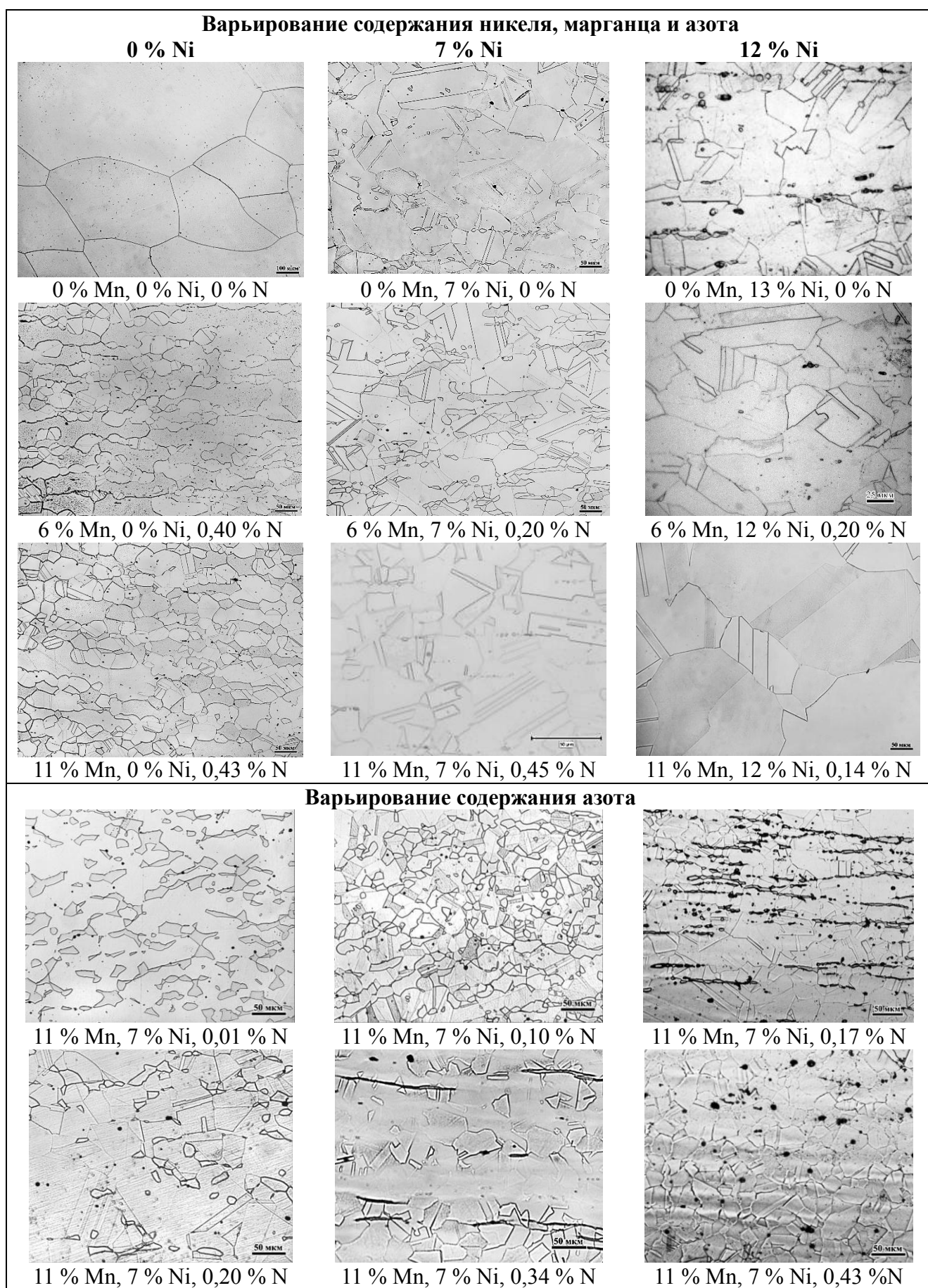


Рисунок 2.11 – Микроструктура сталей опытных плавок с переменным содержанием никеля, марганца и азота (после высокотемпературной заковки в воду)

Таким образом, полученные при варьировании содержания никеля, марганца и азота экспериментальные стали отличались структурно-фазовым составом, а именно разным соотношением доли аустенитной и ферритной фаз. Расхождение количества отдельных фаз было определено с помощью металлографических исследований и магнитометрических измерений. При этом значения индекса питтингостойкости большинства вариантов стали отличались незначительно и составляли  $PRE=24 - 27$ .

### 2.1.3 Аустенитные стали в холоднодеформированном состоянии

Как уже отмечалось ранее, стали аустенитного класса часто поставляются в холоднодеформированном состоянии. В работе требовалось оценить влияние холодной пластической деформации на склонность к ПК азотсодержащих Cr-Mn и Cr-Mn-Ni сталей в сравнении с хромоникелевой сталью 08X18H10T. Деформацию сталей осуществляли двумя способами: при холодной пластической деформации заготовок при комнатной температуре и при одноосном растяжении плоских образцов при отрицательной температуре.

Пластическую деформацию при комнатной температуре проводили на нержавеющей сталях 04X20H6Г11М2АФБ и 08X18H10T (плавки 9 и 4 таблицы 2.1). Предварительно заготовки заводского металла размером 30x250x400 мм подвергали аустенитизации при температуре 1120 – 1150 °С – для азотсодержащей стали 04X20H6Г11М2АФБ и 1080 - 1100°С – для хромоникелевой нержавеющей стали 08X18H10T. Холодную прокатку при комнатной температуре осуществляли в НПЭК ЦНИИ КМ «Прометей» с суммарными степенями обжатия от 15 до 47% [153, 154].

При определении механических свойств холоднокатаных сталей показано, что повышение степени деформации приводит к упрочнению обеих нержавеющей сталей (рисунок 2.12). При этом предел текучести азотсодержащей стали может достигать 1300 МПа, в то время как аналогичная характеристика стали Cr-Ni системы легирования не превышает 1000 МПа.

С целью предварительной оценки сопротивляемости мартенситному превращению рассчитаны критические температуры  $M_H$  и  $M_D$ . Для определения температуры начала мартенситного превращения при охлаждении применяли формулу (2.3), предложенную Eichelman and Hull [67, 69]:

$$M_H(^{\circ}C)=1302 - 42 \cdot (\%Cr) - 61 \cdot (\%Ni) - 33 \cdot (\%Mn) - 28 \cdot (\%Si) - 1667 \cdot (\%C + \%N) \quad (2.3)$$

Полученные расчеты (таблица 2.4) показали, что данные нержавеющей стали имеют стабильную аустенитную структуру и не склонны к образованию мартенсита при охлаждении.

По литературным данным температура начала мартенситного превращения для аустенитных сталей AISI серии 300 лежит в криогенной области [69].

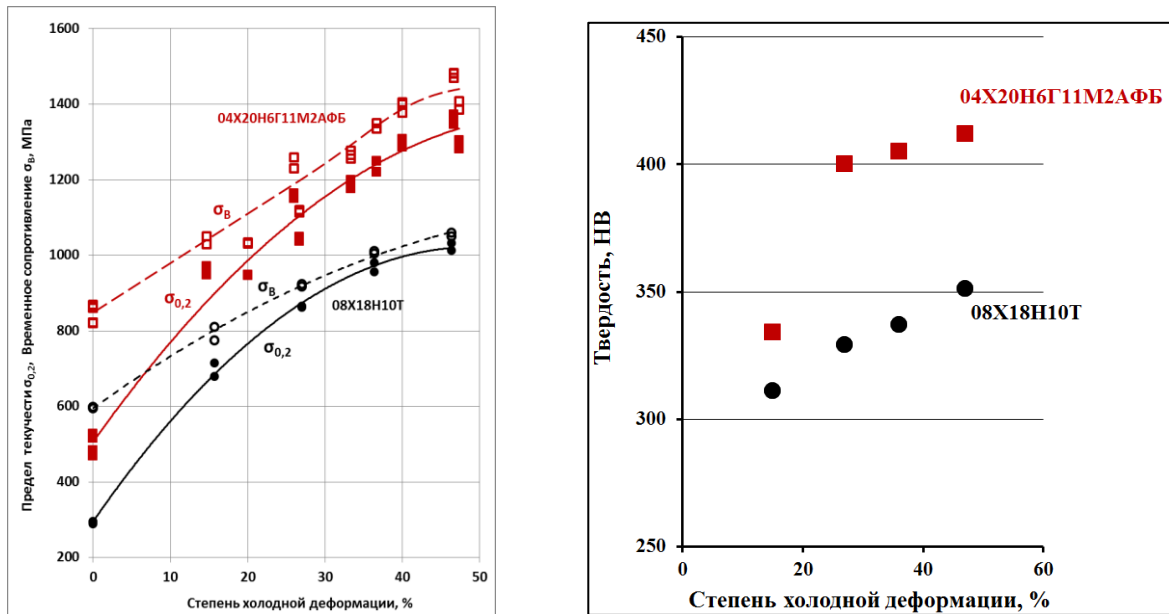


Рисунок 2.12 – Влияние степени деформации при комнатной температуре на механические свойства (а) и твердость (б) нержавеющей сталей

Применение холодной пластической деформации для Cr-Ni, Cr-Ni-Mn-N нержавеющей сталей может вызывать образование мартенсита деформации. Температура, при которой в структуре образуется 50% мартенситной фазы после деформации стали на 30%, рассчитывается по формуле [70]:

$$M_{д(30/50)}(^{\circ}\text{C}) = 413 - 13,7 \cdot \% \text{Cr} - 9,5 \cdot \% \text{Ni} - 8,1 \cdot \% \text{Mn} - 18,5 \cdot \% \text{Mo} - 9,2 \cdot \% \text{Si} - 462 \cdot (\% \text{C} + \% \text{N}) \quad (2.4)$$

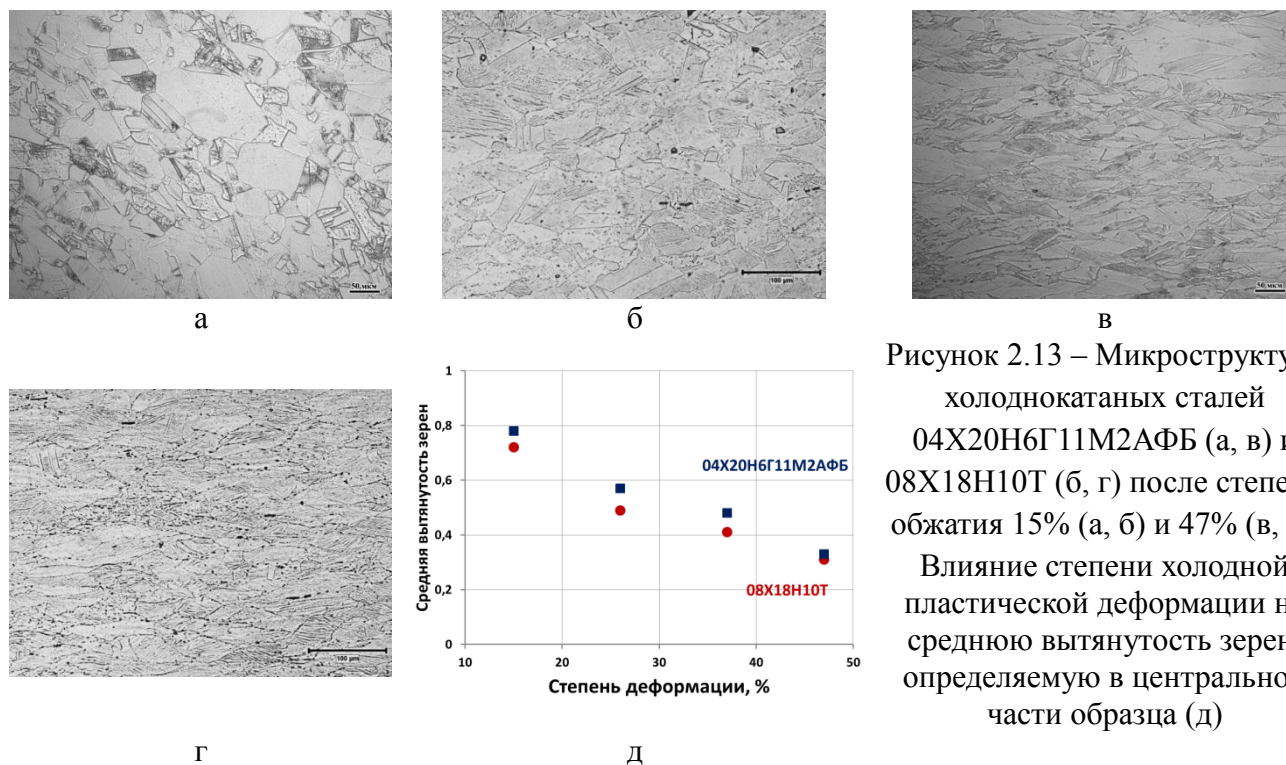
Согласно данным, рассчитанным по формулам (2.3) и (2.4) и представленным в таблице 2.4, сталь 08Х18Н10Т может содержать 50% мартенсита после деформации 30% при комнатной температуре. По данным [70] критическая температура  $M_{д}$  для хромоникелевой стали AISI 304 составляет минус  $16^{\circ}\text{C}$ . При этом установлено, что сталь 04X20H6Г11М2АФБ не испытывает мартенситного превращения при деформации вплоть до криогенных температур [97].

Таблица 2.4 – Критические точки исследуемых аустенитных нержавеющей сталей, рассчитанные по формулам (2.3) и (2.4)

№ плавки	Марка стали	$M_{Н}$ , $^{\circ}\text{C}$	$M_{д}$ , $^{\circ}\text{C}$
9	04X20H6Г11М2АФБ	-1142	-266
4	08Х18Н10Т	-202	31

Магнитометрические измерения показали отсутствие магнитной фазы даже в образцах

стали 08X18H10T. Исследования микроструктуры также подтвердили отсутствие мартенсита деформации для обеих аустенитных сталей. Видно, что с увеличением степени обжатия происходит вытягивание зерен по направлению прокатки, появляются дефекты в структуре: полосы сдвига, двойники (рисунок 2.13).



По методу, предложенному в [155], была определена вытянутость зерен (отношение ширины к длине зерна) для обеих сталей (рисунок 2.13 д). При минимальной степени деформации зерна относительно равноосные и не имеют предпочтительной ориентации в пространстве (рисунок 2.13 а, б). Постепенное повышение степени обжатия до 47% приводит к изменению формы зерен, металл приобретает волокнистое строение (рисунок 2.13 в, г). В стали 08X18H10T при одной и той же степени деформации наблюдается большая вытянутость зерен.

Исследования микроструктуры стали 04X20H6Г11М2АФБ методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показало, что увеличение степени деформации приводит к повышению плотности дислокаций до  $6 \times 10^{10} - 9 \times 10^{10} \text{ м}^{-2}$ . При степени 26% начинают образовываться двойники деформации (рисунок 2.14 б).

При деформации 37% количество двойников и их размеры увеличиваются (рисунок 2.14 в), часть из них искривляется. На границах зерен двойникование приводит к появлению зернограницной зубчатости. Плотность дислокаций повышена в объеме двойников и в междвойниковом пространстве (до  $9 \times 10^{10} - 10^{11} \text{ м}^{-2}$ ).

Увеличение деформации до 47% приводит к дальнейшему развитию двойникования

(рисунок 2.14, г), также повышается плотность дислокаций  $1,2 - 1,6 \times 10^{11} \text{ м}^{-2}$ . Мартенситных  $\epsilon$  и  $\alpha$  фаз в деформированных образцах стали 04X20H6Г11M2АФБ не обнаружено.

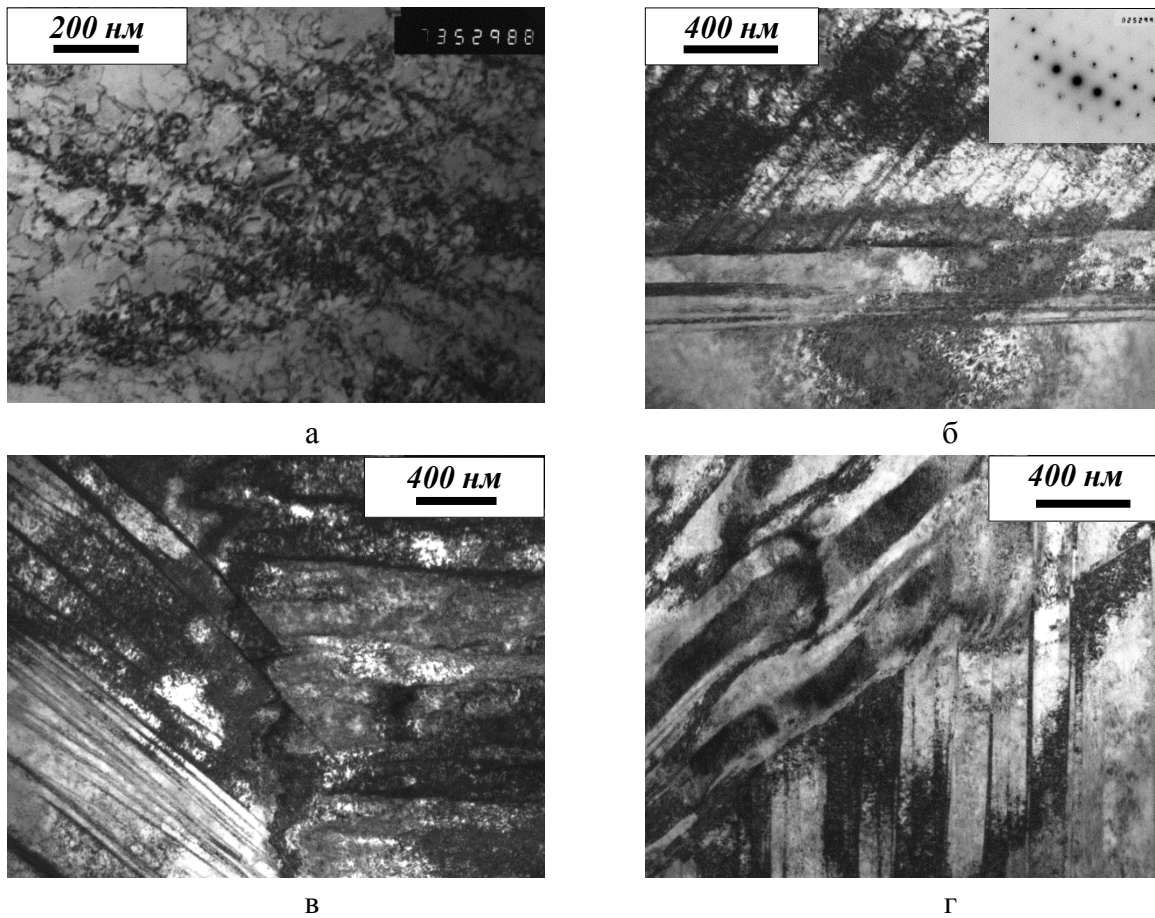


Рисунок 2.14 - Светлопольные изображения структуры стали 04X20H6Г11M2АФБ после деформации на 15% (а), 26 % (б), 37 % (в) и 47 % (г)

Таким образом, проведение холодной пластической деформации азотсодержащей хромомарганцевоникелевой стали приводит к повышению плотности дислокаций и двойникованию, мартенсит деформации не образуется. Хромоникелевая сталь также не подвержена образованию мартенсита деформации.

В связи с тем, что при пластической деформации при комнатной температуре в стали 04X20H6Г11M2АФБ не образовывался мартенсит деформации, для получения образцов с мартенситной фазой применяли азотсодержащую сталь 03X17АГ7 со «сверхравновесным» содержанием азота, описанную в п. 2.1.2. Было показано, что данная сталь более подвержена мартенситному превращению.

С целью получения мартенсита деформации в стали 03X17АГ7 проводили одноосное растяжение плоских образцов со скоростью 1 мм/мин при отрицательной температуре минус 60°C, выбранной по результатам исследований в п. 2.1.2. Для сравнения аналогичные эксперименты проводили на стали 08X18H10Г при минус 40°C.

Использовался плоский образец с шириной рабочей части 20 мм и длиной 60 мм, вырезанный из листового проката, предварительно аустенитизированных сталей 03X17AG7 и 08X18N10T. Степень деформации неравномерно распределялась по длине образца: захватная часть не деформировалась, в то время как середина рабочей части образца испытывала максимальную деформацию.

Подтверждением образования мартенсита деформации служило повышение значений твердости и магнитной проницаемости, а также результаты металлографических исследований, рентгеноспектрального анализа, EBSD-анализа и ПЭМ.

Предварительная оценка появления мартенсита деформации проводилась с помощью измерения твердости, повышенные значения которой косвенно свидетельствовали об образовании более прочной фазы.

Измерение магнитной проницаемости после пластической деформации при отрицательной температуре показало наличие магнитной фазы во всех исследуемых сталях. В рабочей части образца стали 08X18N10T происходило формирование магнитной фазы до 18,9%. Для стали 03X17AG7 распределение магнитной фазы в рабочей части образца имело неравномерный характер и находилось в пределах от 3,6 до 9,5%.

Металлографические исследования показали наличие деформационной структуры в обеих сталях и, возможно, мартенситной фазы (рисунок 2.15).

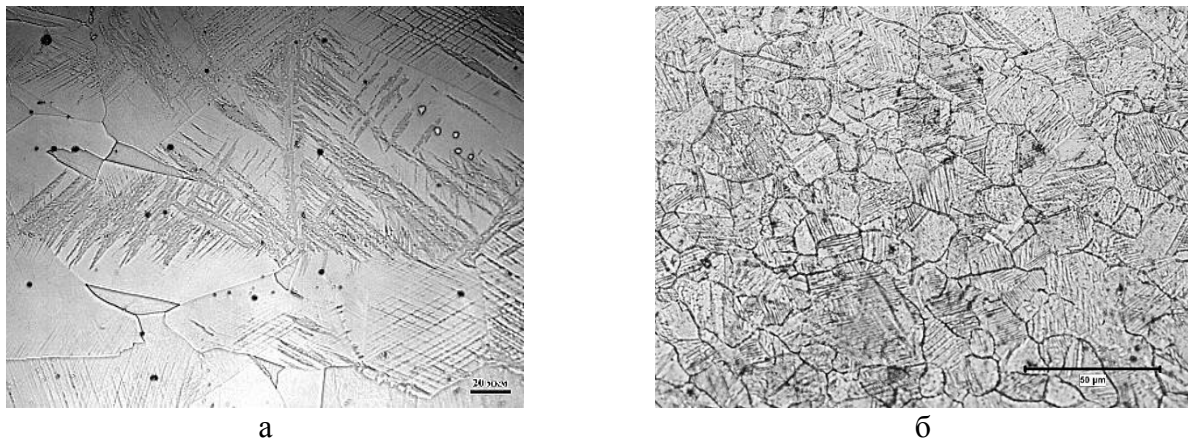


Рисунок 2.15 – Микроструктура сталей 03X17AG7 (а) и 08X18N10T (б) после одноосного растяжения при отрицательной температуре

В стали 08X18N10T методом рентгеноструктурного анализа обнаружено наличие  $\alpha'$ - и  $\epsilon$ -фазы (рисунок 2.16). Известно, что в хромомарганцевых сталях в процессе холодной пластической деформации может происходить  $\gamma \rightarrow \epsilon$ -превращение с частичным переходом  $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$ . Материал при этом остается парамагнитным [80]. В связи с тем, что для хромоникелевых сталей образование  $\epsilon$ -мартенсита не характерно, были проведены

исследования тонкой структуры на ПЭМ и методом EBSD.

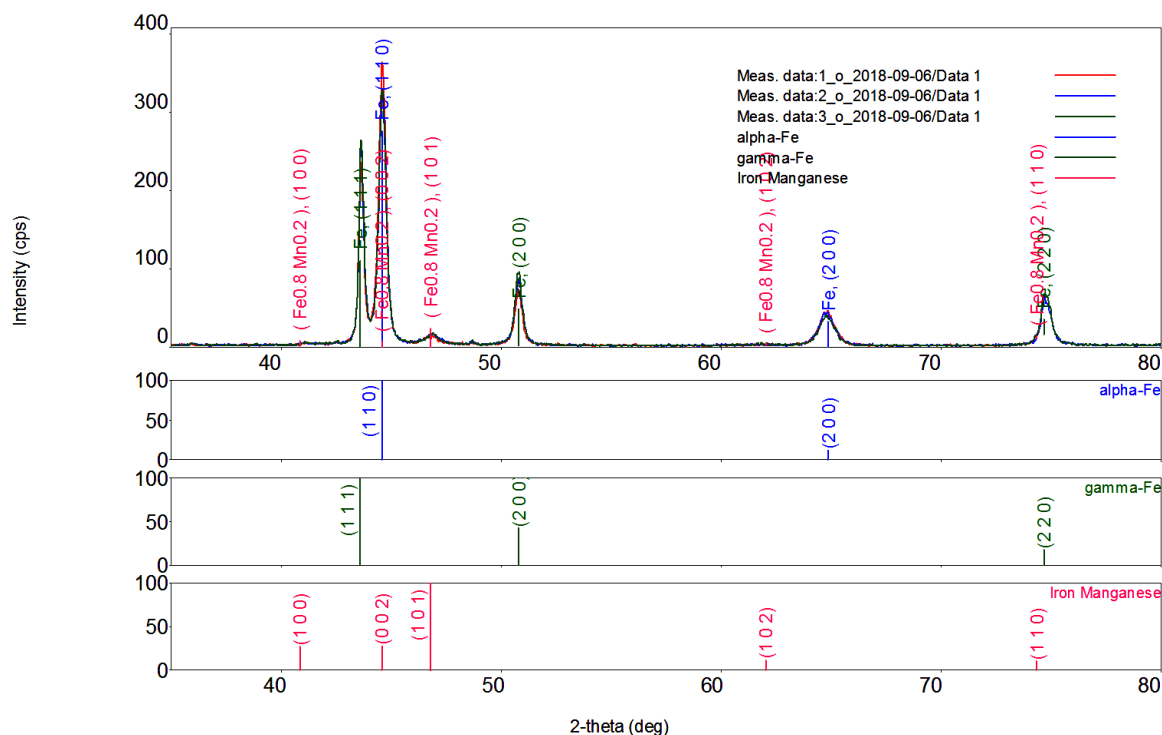


Рисунок 2.16 – Рентгенограмма стали 08X18H10T после одноосного растяжения при отрицательной температуре

Идентификация фаз методом EBSD показала, что в структуре как в хромоникелевой, так и в хромомарганцевой стали, присутствует мартенсит деформации (20,9% и 9%, соответственно),  $\epsilon$ -мартенсит в количестве 3,6% и 0,7%, а также полосы деформации (рисунок 2.17). На диаграмме распределения углов разориентировок для исследуемых сталей обнаружены пики на  $\sim 44^\circ$  и  $60^\circ$ , различной интенсивности (рисунок 2.17 а). В публикации [156] указывается, что для аустенитных нержавеющей сталей углы  $42,9^\circ$  (соотношение Курдюмова-Закса) и  $46^\circ$  (соотношение Нишияма-Вассермана) соответствуют наличию в аустенитной структуре мартенсита. Угол  $60^\circ$  свидетельствует о присутствии двойников деформации.

Электронномикроскопические исследования структуры деформированной аустенитной стали со «сверхравновесным» содержанием азота показали значительное количество дефектов упаковки и двойниковых структур (рисунок 2.18 а, б). Кроме этого, в структуре обнаружено около 50-60% мартенсита деформации, представляющего цельные пластины  $\alpha'$ -фазы шириной 1,0-2,0 мкм (рисунок 2.18 в, г). Плотность дислокаций в рабочей части образца выше по сравнению с недеформированной захватной областью, и составляет  $2,7 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$  против  $0,8\text{-}1,2 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ . Также в структуре наряду с  $\alpha'$ -фазой, сформировавшейся при деформации, обнаружено незначительное (около 5%) количество  $\epsilon$ -мартенсита, представляющего параллельные иглы шириной около 30 нм (рисунок 2.18 д). На электронограмме (рисунок 2.18 е) видны рефлексы и от  $\alpha'$ -фазы, и от  $\epsilon$ -мартенсита.

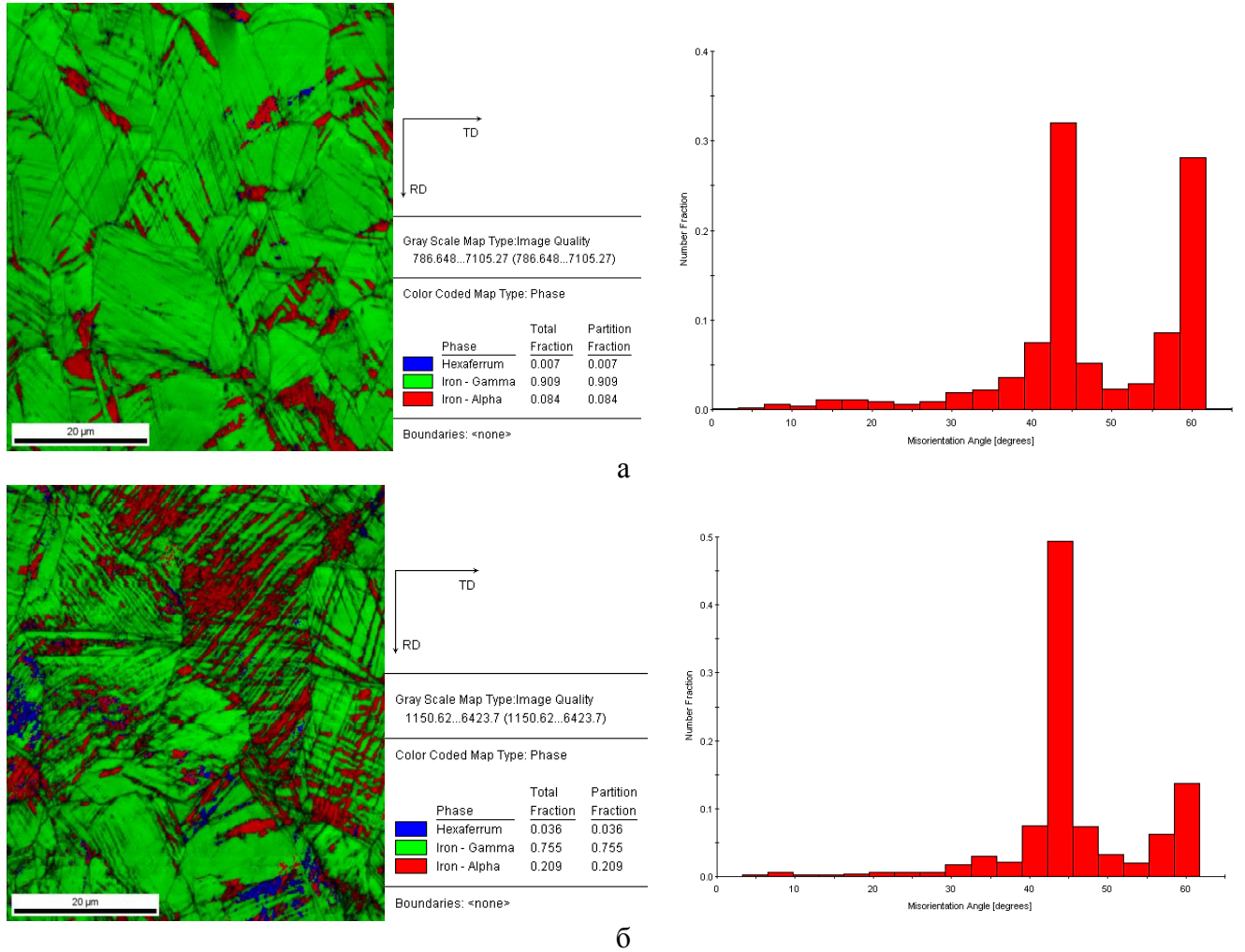
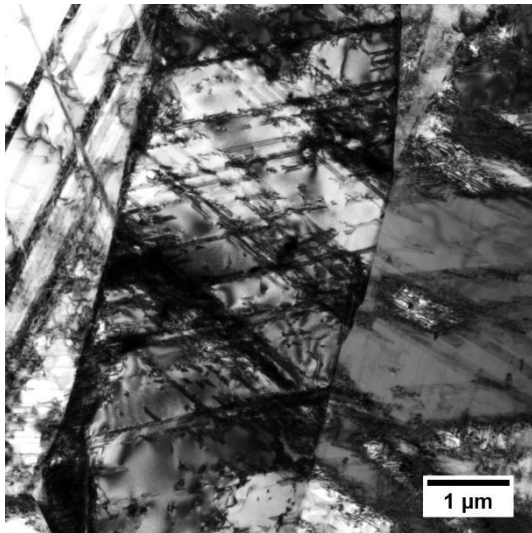


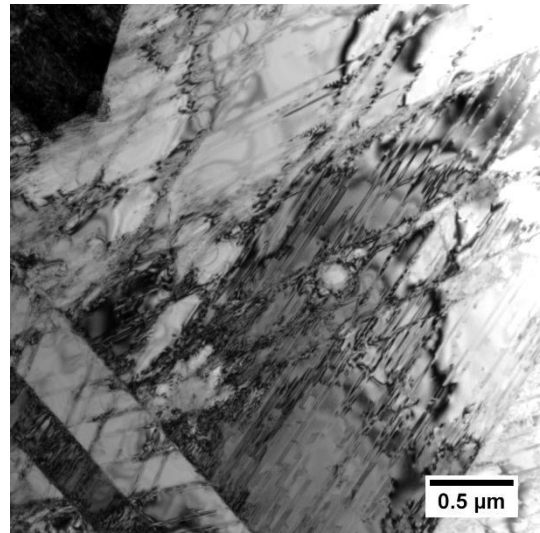
Рисунок 2.17 – EBSD-карты распределения фаз и диаграмма углов разориентировки сталей 03X17AG7 (а) и 08X18N10T (б)

Из результатов исследований ПЭМ-изображений хромоникелевой стали 08X18N10T следовало, что структура в рабочей части образца состоит преимущественно из мартенсита деформации (около 75%) и областей  $\gamma$ -фазы с равномерно распределёнными дефектами упаковки. Плотность дислокаций в рабочей части образца составляет  $1,1 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ . Области с мартенситом деформации (рисунок 2.19) представляют собой пакеты параллельных реек шириной в среднем 65 нм, плотность дислокаций в которых около  $4,2 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ .

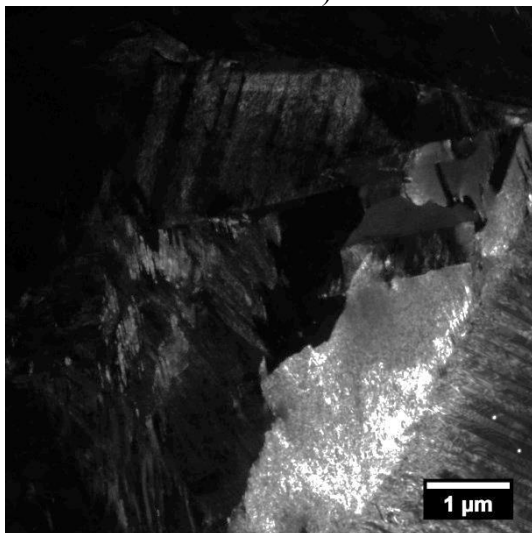




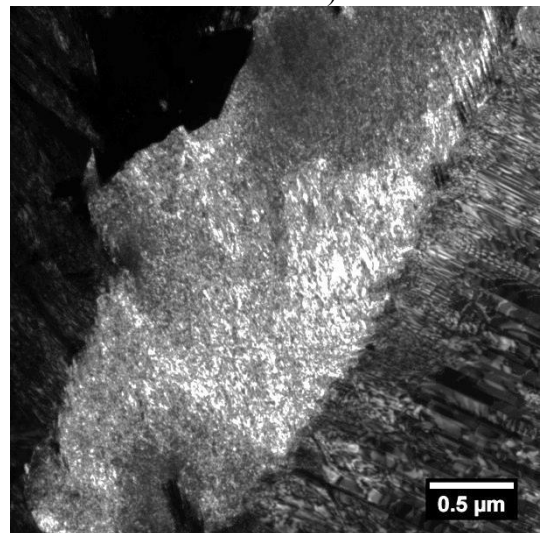
а)



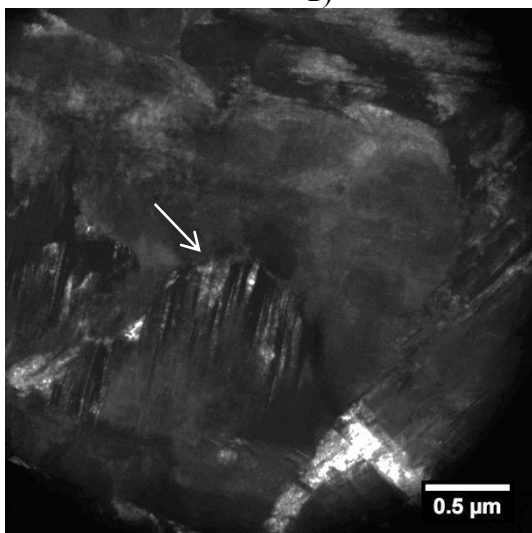
б)



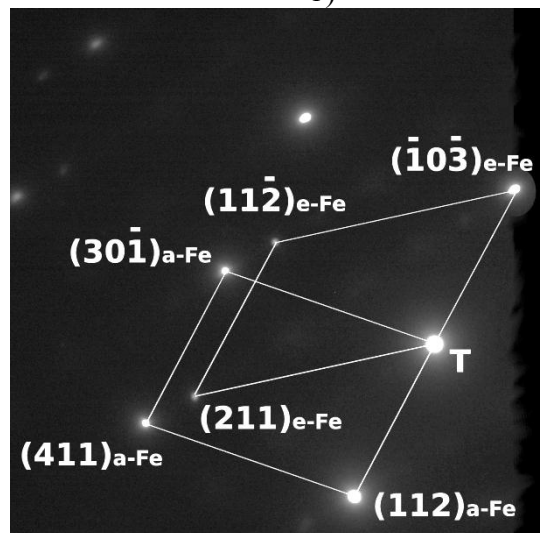
в)



г)



д)



е)

Рисунок 2.18 – Микроструктура холоднодеформированной стали 03X17AG7: а – дефекты упаковки; б – двойниковые структуры; в, г – темнопольное изображение мартенсита деформации в рефлексе  $(103)_{\alpha\text{-Fe}}$ ; д – темнопольное изображение мартенсита деформации в рефлексе  $(211)_{\varepsilon\text{-Fe}}$  (M), е – электронограмма от мартенсита деформации

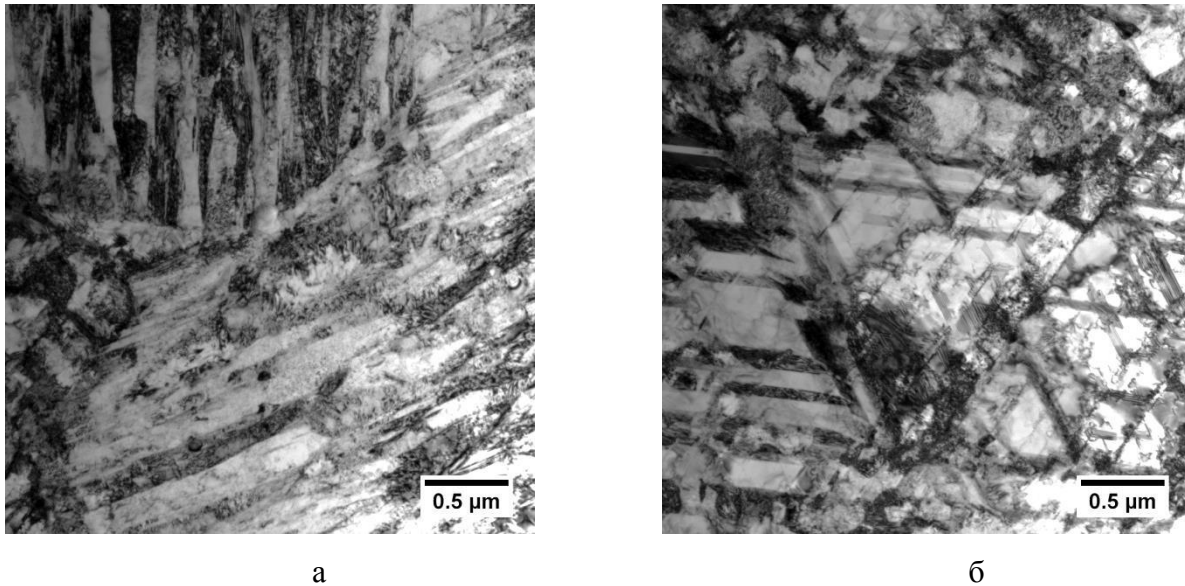


Рисунок 2.19 - Микроструктура холоднодеформированной стали 08X18H10T: а – светлопольное изображение мартенсита деформации; б - равномерно расположенные дефекты упаковки

Таким образом, с привлечением методов оптической металлографии, просвечивающей электронной микроскопии, PCA и EBSD-анализа, измерения магнитных свойств и твердости показано, что проведение пластической деформации путем одноосного растяжения при отрицательной температуре приводит к образованию мартенсита деформации, как в хромоникелевой, так и хромомарганцевой стали со «сверхравновесным» содержанием азота. Однако исследования структуры, выполненные представленными методами, выявили различное количество  $\alpha'$ -фазы. Для оценки влияния количества мартенситной фазы на стойкость к питтинговой коррозии были выбраны результаты, определенные магнитометрическим методом, учитывая его меньшую локальность по сравнению с электронной микроскопией. Исходя из этого, полученное максимальное содержание мартенситной фазы в холоднодеформированной стали 08X18H10T составляет 18,9 %, в стали 03X17AG7 – 9,5%.

### 2.1.5 Азотсодержащая сталь в сенсibilизированном состоянии

Исследование влияния сенсibilизации на склонность к ПК проводили на образцах стали типа X20H6Г11M2АФБ (плавка 11 таблицы 2.1) с повышенным содержанием углерода (0,09 %С). Заготовки предварительно подвергали закалке от 1200°C в воду. Последующий провоцирующий нагрев проводили при 700°C в течение 2 и 10 часов.

Сталь после высокотемпературной закалки обладает чистой аустенитной структурой

(рисунок 2.20 а). Провоцирующий нагрев при температуре 700°С приводит к выделению карбидов и нитридов хрома по границам зерен, наиболее интенсивному при выдержке в течение 10 часов.

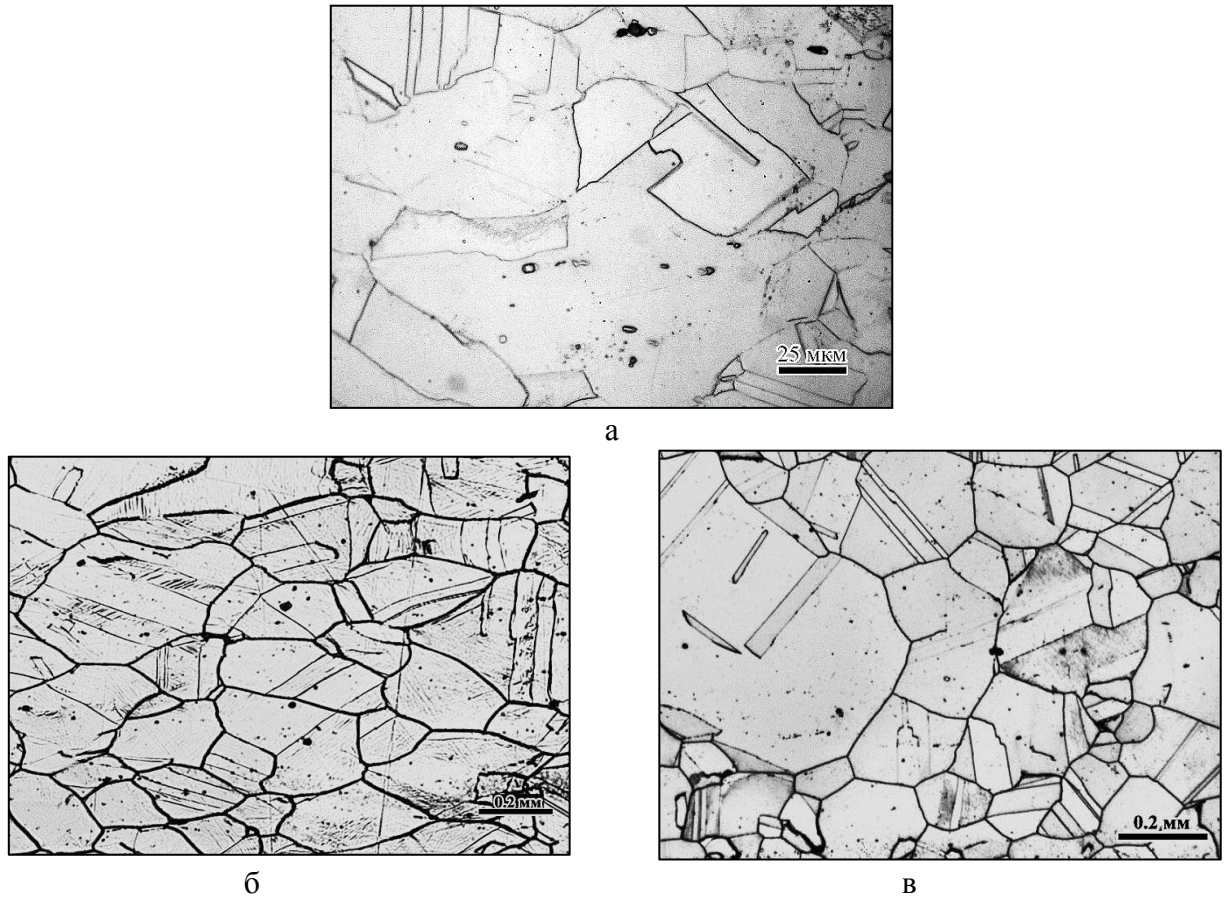


Рисунок 2.20 – Микроструктура азотсодержащей стали типа X20H6Г11М2АФБ в аустенитизированном (а) и сенсibilизированном состоянии после провоцирующего нагрева при 700°С в течение 2 часов (б) и 10 часов (в)

Известно, что стали в сенсibilизированном состоянии подвергаются межкристаллитной коррозии, требовалось оценить стойкость таких сталей к питтингообразованию и щелевой коррозии.

### 2.1.6 Хромоникелевая сталь с различными параметрами шероховатости поверхности

Исследования влияния состояния поверхности на сопротивляемость питтинговой коррозии (см. п. 3.4) проводили на образцах холодно- и горячекатаной стали 08X18H10T (плавки 2 и 3 таблицы 2.1, соответственно) после электрополировки различной продолжительности.

Оценка шероховатости поверхности исследуемых образцов производилась на профилометре Hommel-Etamic T8000 фирмы JENOPTIK. Действие прибора основано на

принципе ошупывания неровностей исследуемой поверхности алмазной иглой измерительного преобразователя и преобразования возникающих при этом механических колебаний шупа в изменения напряжения.

При исследовании поверхности формировался профиль шероховатости (рисунок 2.21). В качестве критериев, характеризующих состояние поверхности металла, были выбраны параметры шероховатости  $R_a$  и  $R_z$  [157], которые определялись перед проведением коррозионных испытаний.

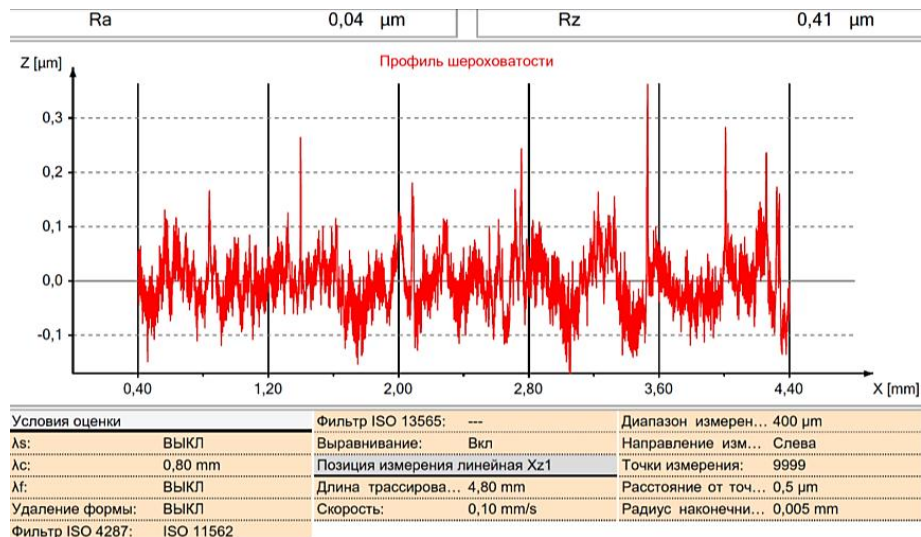


Рисунок 2.21 – Профиль шероховатости холоднокатаной стали 08X18H10T с определением параметров  $R_a$  и  $R_z$

Таким образом, для проведения коррозионных испытаний были выбраны нержавеющие стали, получаемые традиционным металлургическим способом, обладающие различным соотношением аустенитообразующих элементов, имеющих чистую аустенитную структуру, а также некоторое количество ферритной или мартенситной фазы. Изготовлены образцы, отличающиеся содержанием неметаллических включений и шероховатостью поверхности.

## 2.2 Химический состав и структура аустенитных нержавеющих сталей, изготавливаемых методом селективного лазерного сплавления

Исследования коррозионной стойкости материалов, полученных по технологии СЛС, проводили на стали 04X20H6Г11M2АФБ, разработанной ЦНИИ КМ «Прометей». Порошок аустенитной нержавеющей стали изготавливали в научно-производственном экспериментальном комплексе ЦНИИ КМ «Прометей» из листовой заготовки на атомизаторе Hermiga 75/IV. Оценка коррозионной стойкости азотсодержащей стали проводили в сравнении

с результатами испытаний стали AISI 321 и AISI 316L, порошок которых изготавливается в промышленных масштабах компаниями Höganäs и ООО «Полема». Стали AISI 321 и AISI 316L являются российскими аналогами 08X18H10T и 10X17H13M2T, соответственно, но отличаются более низким содержанием углерода. Химический состав порошков и сталей, полученных по методу СЛС, представлен в таблице 2.5.

Таблица 2.5 - Химический состав СЛС-образцов исследуемых сталей

№ плавки	Марк. стали	Состояние	Содержание элементов, %												PRE
			C	Cr	Ni	Mn	Mo	N	V	Nb	Ti	Si	O	S	
50	AISI 321	Порошок	0,07	17,2	10,6	0,8	-	0,03	-	-	0,8	0,68	0,09	0,009	19
		Синтезированный материал	0,06	18,7	10,5	0,68	-	0,06	-	-	0,42	0,65	0,33	0,015	
51	AISI 316L	Порошок	0,03	16,8	13,3	1,5	2,6	0,06	-	-	-	-	0,12	0,005	27
		Синтезированный материал	0,02	17,1	12,7	1,48	2,6	0,10	-	-	-	0,74	0,27	0,008	
9	04X20H6Г11M2АФБ	Исходный лист	0,05	19,6	7,5	10,8	1,5	0,45	0,15	0,15	-	0,29	0,004	0,002	31
		Порошок	0,05	19,7	7,5	10,6	1,4	0,46	0,11	0,15	-	0,26	0,035	0,002	
		Синтезированный материал	0,05	19,5	7,7	9,5	1,4	0,44	0,19	0,14	-	0,67	0,190	0,002	

Для синтезированной методом СЛС стали 04X20H6Г11M2АФБ после двукратного металлургического передела содержание большинства легирующих элементов остается практически неизменным и соответствует химическому составу этой стали, получаемой традиционным металлургическим способом. Исключение составляют марганец, концентрация которого снижается примерно на 1% (из-за сравнительно низкой температуры испарения), и газы (кислород, азот), способные вследствие высокого коэффициента диффузии, разницы в парциальном давлении как проникать в сталь, так и улетучиваться из нее. Химический состав AISI 321 и AISI 316L соответствует [136].

Для изготовления образцов применялся порошок с размером частиц в диапазоне 20 – 50 мкм. Получение образцов из порошков нержавеющей стали производилось методом селективного лазерного сплавления на установке EOSintM270. Изготовление синтезированного материала марок 04X20H6Г11M2АФБ, AISI 321 и AISI 316L осуществлялось в защитной атмосфере азота. Режимы изготовления образцов сталей AISI 321, AISI 316L и 04X20H6Г11M2АФБ включали варьирование мощности лазерного луча (от 150 до 190 Вт) и скорости его перемещения по поверхности (от 600 до 1013 мм/с). Для коррозионных испытаний

были построены плоские образцы размером 50x30x2,5 мм, толщина наносимого слоя порошка составляла 40 мкм [158]. Образцы выращивались вдоль грани длиной 50 мм, с направлением по высоте - вдоль грани длиной 30 мм (рисунок 2.22).

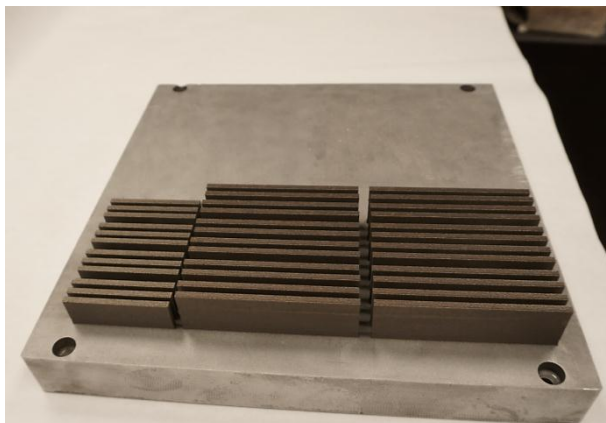


Рисунок 2.22 - Платформа с СЛС-образцами для испытаний на коррозионную стойкость

Микроструктура сталей, полученных методом СЛС, представляет собой треки прохождения луча лазера, состоящие из расплавленных микрованн с четко выраженными границами (рисунок 2.27, а). Согласно литературным данным глубина таких ванн составляет порядка 100 мкм [128, 127], что превышает толщину наносимого слоя порошка. В структуре СЛС-металла наблюдаются дефекты в виде пор, непроплавов, микротрещин и неметаллических включений. В работе [128] отмечается, что поры образуются на границах соседних треков.

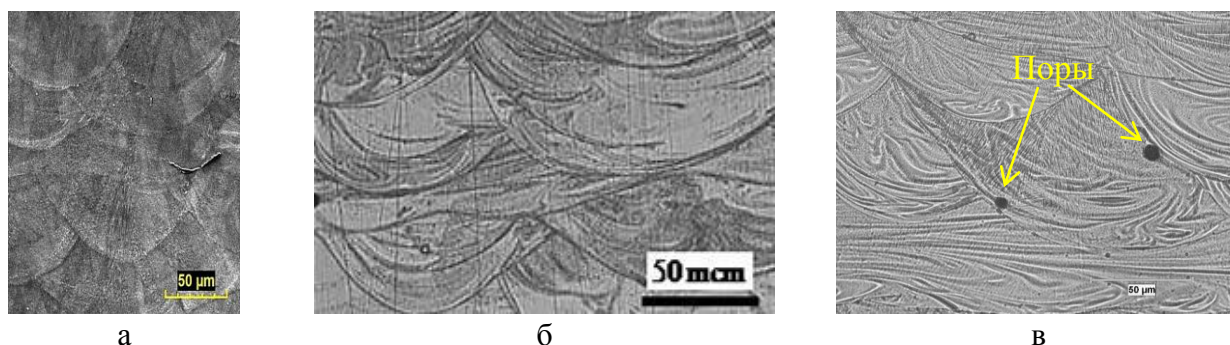
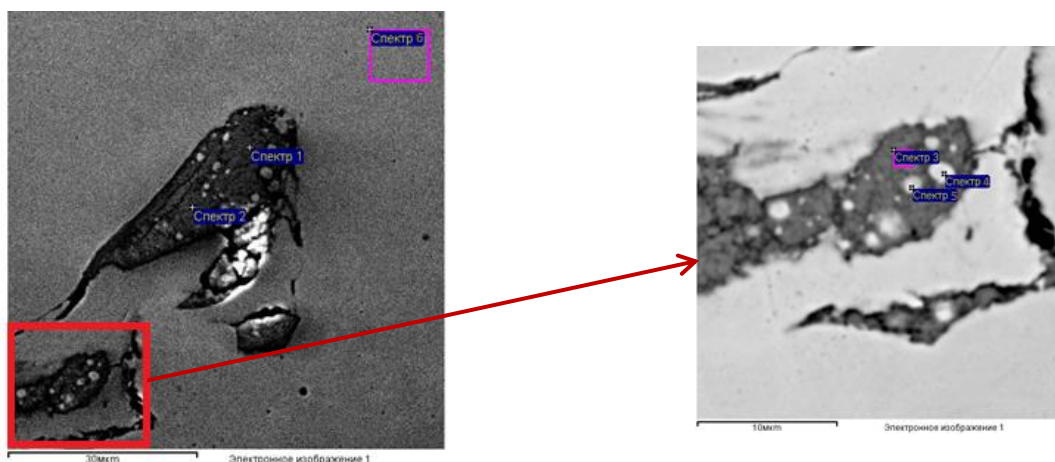


Рисунок 2.23 - Микроструктура сталей AISI 321 (а), AISI 316L (б) и 04Х20Н6Г11М2АФБ (в), изготовленных методом селективного лазерного сплавления

На нетравленных шлифах сталей были обнаружены поры и включения. С целью подтверждения их наличия в структуре применяли рентгеноспектральный анализ (РСА) (рисунок 2.24, рисунок 2.25).

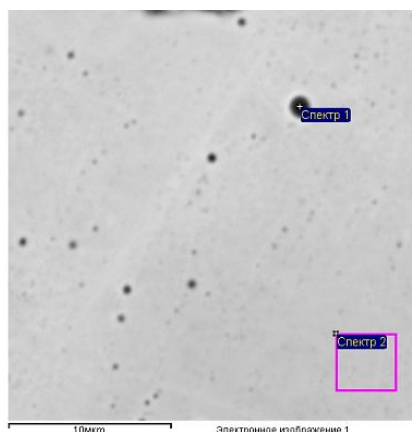
При исследовании неметаллических включений методом РСМА в СЛС-образце стали 04Х20Н6Г11М2АФБ было показано, что НВ представляют в основном оксиды хрома и

марганца (рисунок 2.24) [55]. Также видно, что рядом с включениями имеются трещины, образованные, скорее всего, вследствие термических напряжений.



Спектр	O	Cr	Mn
Спектр 1	28,9	30,8	30,4
Спектр 2	30,2	28,0	34,8
Спектр 3	24,0	22,57	39,24
Спектр 4	20,9	23,38	34,23
Спектр 5	21,8	21,31	34,44
Спектр 6	-	19,5	9,6

Рисунок 2.24 – Химический состав включений материала СЛС стали марки 04X20H6Г11M2АФБ



Спектр	Si	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo
Спектр 1	0,38	0,15	19,50	8,95	62,16	7,53	0,10	1,22
Спектр 2	0,23	0,10	19,58	10,53	60,49	7,61	0,15	1,30

Рисунок 2.25 – Выявление пор методом РСМА в структуре синтезированной стали марки 04X20H6Г11M2АФБ

Помимо крупных пор в структуре синтезированной стали (рисунок 2.23 в) обнаружены – мелкие круглые (рисунок 2.25). Подтверждением того, что наблюдаемые объекты являются

порами, а не НВ, служат результаты РСМА (рисунок 2.25). Химический состав материала, определенный на 2-х участках (спектры 1 и 2), совпадает, следовательно, черные области можно считать порами.

Из научных публикаций известно, что с увеличением скорости перемещения луча лазера пористость увеличивается, что было подтверждено экспериментальными исследованиями при селективном лазерном сплавлении сталей AISI 321 и AISI 316L (рисунок 2.26).

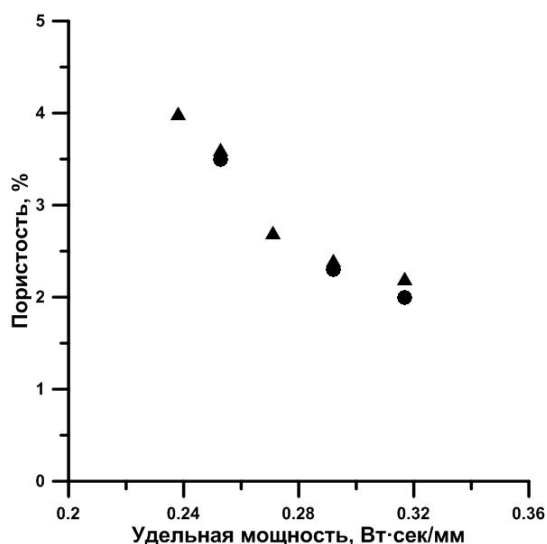


Рисунок 2.26 – Влияние скорости перемещения луча лазера на пористость образцов сталей AISI 321 и AISI 316L (мощность 190 Вт)

Учитывая, что помимо пористости стали, полученные по технологии СЛС, имеют развитую поверхность, исследовали влияние механической обработки на шероховатость поверхности. Механическая обработка заключалась в шлифовке и полировке поверхности образцов с получением различных значений параметров Ra и Rz. В таблице 2.6 представлены результаты измерений шероховатости поверхности механически обработанных образцов стали AISI 321. Исходному состоянию поверхности стали AISI 321 соответствуют высокие значения Ra и Rz. Проведение шлифовки и полировки существенно снижают шероховатость поверхности.

Нержавеющие стали аустенитного класса традиционно поставляются после термической обработки – аустенитизации. Термическая обработка СЛС-образцов включала высокотемпературную закалку: сталей AISI 321 и AISI 316L при 1080°C и 1150°C и стали 04X20H6Г11М2АФБ при 1200°C с охлаждением в воду. Нагрев азотсодержащей стали проводился до более высокой температуры в связи с необходимостью перевода в твердый раствор аустенита труднорастворимых карбонитридов. Характерная микроструктура СЛС-образца нержавеющей аустенитной стали представлена на рисунке 2.27, из которой следует, что



проведение термической обработки приводит к растворению границ треков, при этом зерна остаются вытянутыми.

Таблица 2.6 – Влияние механической обработки на шероховатость поверхности стали AISI 321

Скорость перемещения луча лазера, мм/с	Параметры шероховатости	Шероховатость поверхности, мкм		
		Исходное состояние	Механическая обработка	
			Шлифовка	Полировка
600	Ra	4,45	1,48	0,11
	Rz	21,9	9,5	0,82
650	Ra	3,85	2,01	0,09
	Rz	20,34	12,85	0,87
750	Ra	4,12	2,36	0,12
	Rz	21,82	14,82	0,78

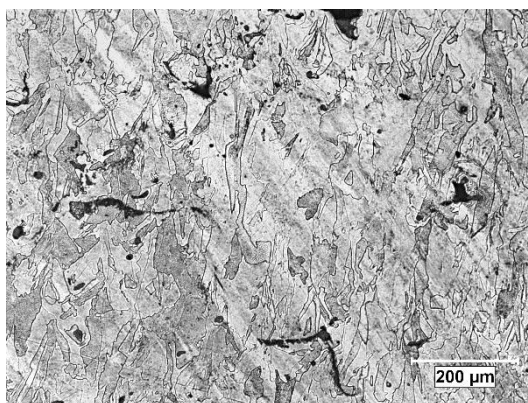


Рисунок 2.27 – Микроструктура СЛС-образца стали AISI 321 после закалки от 1150°C с охлаждением в воду (скорость перемещения луча лазера 650 мм/с, мощность луча 190 Вт)

Для исследования влияния провоцирующих нагревов на коррозионную стойкость СЛС-образцов нержавеющей сталей аустенитного класса проведена термическая обработка в опасной области температур. Для хромоникелевых сталей AISI 321 и AISI 316L провоцирующий нагрев осуществлялся при температуре 650°C в течение 1 часа с охлаждением на воздухе, согласно ГОСТ 6032-2017 [159]. Сенсibiliзирующий нагрев образцов азотсодержащей стали проводили при температуре 700 и 800°C с часовой выдержкой и охлаждением на воздухе. Повышенные температуры нагрева стали 04X20H6Г11M2АФБ объяснялись интервалом выпадения нитридов хрома.

Таким образом, для исследования коррозионной стойкости сталей AISI 321, AISI 316L и 04X20H6Г11M2АФБ, изготовленных при селективном лазерном сплавлении, получены образцы в исходном состоянии с различными режимами СЛС, после механической обработки поверхности, аустенитизации и провоцирующих нагревов.

## 2.3 Разработка и описание методик ускоренных лабораторных испытаний на питтинговую и щелевую коррозию

### 2.3.1 Краткий обзор методов испытаний на питтинговую и щелевую коррозию

В настоящее время определение склонности к питтинговой и щелевой коррозии нержавеющей сталей осуществляется по следующей нормативно-технической документации [160 - 168]:

- ГОСТ 9.912 – 89 «Единая система защиты от коррозии и старения. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии»;

- ГОСТ 9.905-2007 «Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования»;

- стандарты ASTM (American Society for Testing Materials):

- ASTM G5-2013 «Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements»;
- ASTM G48-2009 «Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution»;
- ASTM G78-2012 «Standard Guide for Crevice Corrosion Testing of Iron-Base and Nickel-Base Stainless Alloys in Seawater and Other Chloride-Containing Aqueous Environments»;
- ASTM G61-2018 «Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys»;
- ASTM G100-2015 «Standard Test Method for Conducting Cyclic Galvanostaircase Polarization»;
- ASTM G59-2014 «Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements»;
- ASTM F746-2014 «Standard Test Method for Pitting or Crevice Corrosion of Metallic Surgical Implant Materials».

Согласно имеющимся стандартам лабораторные методы испытаний на стойкость к питтинговой коррозии проводятся химическим или электрохимическим способами. Испытания химическим методом основаны на выдержке в растворе хлорида железа (10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) с последующим определением скорости коррозии, плотности и глубины питтингов [160, 163]. К

преимуществам данного метода относятся простота проведения испытаний (не требуется применение специального оборудования), высокая сходимость результатов.

Недостатками являются достаточно большое количество образцов, необходимое для проведения испытаний, сложность ранжирования сталей по коррозионной стойкости при развитии коррозионных поражений по кромкам образцов, которые могут оказывать существенное влияние на потери массы, высокие трудозатраты с точки зрения определения плотности питтингов и измерения их глубины. Кроме того, условия испытаний экономнолегированных нержавеющей сталей, описанные в данных стандартах, являются довольно агрессивными даже при комнатной температуре.

Электрохимические методы испытаний [160, 162, 164, 165, 167] по определению склонности к локальной коррозии разделяются на потенциодинамические, потенциостатические гальваностатические, метод царапания и измерения электрохимических шумов [4, 35, 169, 170], критериями оценки которых являются потенциалы питтингообразования и репассивации нержавеющей сталей и их расположение относительно потенциала свободной коррозии  $E_{кор}$  (базисы питтингостойкости, таблица 2.7).

Наиболее распространенным методом испытаний является потенциодинамический, проведение которого позволяет в короткий срок оценить коррозионную стойкость сталей, при этом большую роль играет выбор скорости изменения развертки потенциала, определяющую процессы инициирования и устойчивого развития питтинга.

Потенциостатический и гальваностатический методы требуют большего количества образцов и времени для проведения испытаний. Общим недостатком электрохимических методов является необходимость использования специального оборудования.

Сопоставление химических и электрохимических методов испытаний на стойкость к ПК представлено в таблице 2.7. Определяемыми параметрами, в зависимости от метода, являются потенциалы  $E_{ПК}$ ,  $E_{ПО}$ ,  $E_{РП}$  и базисы питтингостойкости, средняя скорость ПК, максимальная и средняя глубины питтингов, а также их плотность. Испытания химическим методом допускают повышение температуры раствора от комнатной до 50°C, но рекомендации по выбору температуры отсутствуют.

Для определения склонности нержавеющей сталей к щелевой коррозии применяют растворы 10%  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  [163] или другие хлоридсодержащие среды, в т.ч. морскую воду [166]. Основной методикой проведения испытаний на щелевую коррозию является ASTM G48, метод В, и заключается в выдержке в 10%  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  при 22 или 50°C в течение 72 ч. Для создания щелевого зазора применяют фторопластовые блоки с пазами (рисунок 2.28). Ранжирование нержавеющей сталей сопротивляемости щелевой коррозии осуществляется по потерям массы образца и глубине развития ЩК.

Таблица 2.7 – Сравнение методов испытаний на стойкость к питтинговой коррозии химическим и электрохимическим методом

Основные положения методов	Электрохимический метод		Химический метод	
	ГОСТ 9.912	ASTM G 61	ГОСТ 9.912	ASTM G 48 (метод А)
Коррозионная среда	3,5% NaCl + задание анодной поляризации	3,5% NaCl + задание анодной поляризации	10·FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	10·FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O
Температура испытаний, °С	22±2°С	22±2°С	22±1°С	22±2 или 50±2
Время экспозиции, ч	-	-	5, 24, 48 и 72	72
Применяемые образцы	плоские образцы 20x30 мм толщиной от 0,8 до 5 мм	плоские образцы 25x50 мм	плоские образцы 20x30 мм толщиной от 0,8 до 5 мм	плоские образцы 25x50 мм
Определяемые параметры	- потенциал питтингообразования Е <sub>по</sub> ; - потенциал репассивации Е <sub>рп</sub> ; - основной базис питтингостойкости ΔЕ <sub>пк</sub> =Е <sub>пк</sub> -Е <sub>кор</sub> ; - дополнительные базисы питтингостойкости: ΔЕ <sub>по</sub> =Е <sub>по</sub> -Е <sub>кор</sub> , ΔЕ <sub>рп</sub> =Е <sub>рп</sub> – Е <sub>кор</sub> .	- потенциал питтингообразования; - потенциал репассивации.	-Средняя условная скорость; -максимальная глубина питтингов; - плотность питтингов.	-Средняя условная скорость; -максимальная глубина питтингов; -средняя глубина питтингов; - плотность питтингов.

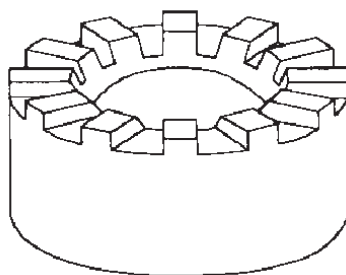


Рисунок 2.28 – Фторопластовый блок с пазами для создания щелевого зазора

Применение различных методов по определению стойкости нержавеющей стали к питтинговой коррозии обеспечивает получение достаточно достоверных результатов и в конечном счете способствует обоснованию и выбору наиболее подходящих методов для определения склонности к ПК для сталей различного химического состава.

### 2.3.2 Разработка методики испытаний оценки склонности к питтинговой коррозии электрохимическим методом

Методика электрохимических испытаний разработана на основе анализа и обобщения результатов большого количества отечественных и зарубежных исследований в области изучения стойкости коррозионностойких сталей против питтинговой коррозии в различных агрессивных средах [4, 35, 169, 170]. Выбранный электрохимический способ исследований наиболее полно изучен и разработан, а также в наибольшей степени соответствует современным представлениям о механизме зарождения и развития питтинговой коррозии, который был подробно описан в п. 1.2.1.

Сущность предлагаемого метода заключается в анодной поляризации образца от внешнего источника тока (потенциостата) с заданной скоростью развертки потенциала ( $E$ , мВ) с одновременной записью при прямом и обратном ходе анодной поляризационной кривой плотности тока ( $i$ , мА/см<sup>2</sup>). На полученной кривой определяются потенциалы питтингообразования ( $E_{\text{ПО}}$ ) и репассивации ( $E_{\text{РП}}$ ).

Для обеспечения воспроизводимости результатов испытаний и создания единых условий испытаний (рабочей площади образца  $\sim 1$  см<sup>2</sup>) была предложена испытательная электрохимическая ячейка (рисунок 2.29 а).

Применительно к имеющемуся оборудованию в НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» для проведения испытаний использовался потенциостат-гальваностат Gamry G750 (рисунок 2.30). Коррозионной средой служил 3,5% раствор NaCl, применяющийся в качестве модели морской воды. Перед проведением испытаний в ячейку, установленную на образец, заливался раствор, и собранная схема выдерживалась в течение 30 минут для установления потенциала коррозии.

Для задания поляризации устанавливался вспомогательный электрод (Counter), запись потенциалов осуществляли относительно электрода сравнения – насыщенного хлорсеребряного электрода (Reference). На образце закрепляли 2 контакта, обеспечивающие измерение потенциала и тока (Working sense и Working). В диалоговом окне программы Gamry Framework задавались скорость изменения потенциала и ток, при котором менялось направление развертки, начальный и конечные потенциалы устанавливались равными минус 300 мВ (относительно хлорсеребряного электрода сравнения).

По окончании испытаний производили пересчет потенциала относительно нормального водородного электрода, для чего к полученным результатам прибавляли 201 мВ, а значения тока делили на рабочую поверхность устанавливаемой ячейки с получением плотности тока. В

координатах  $E$  (н.в.э.) -  $i$  (мА/см<sup>2</sup>) строилась анодная поляризационная кривая, из которой при  $i=0,01$  мА/см<sup>2</sup> определяли  $E_{\text{ПО}}$  (на прямой ветви) и  $E_{\text{РП}}$  (на обратной ветви) (рисунок 2.29 б).

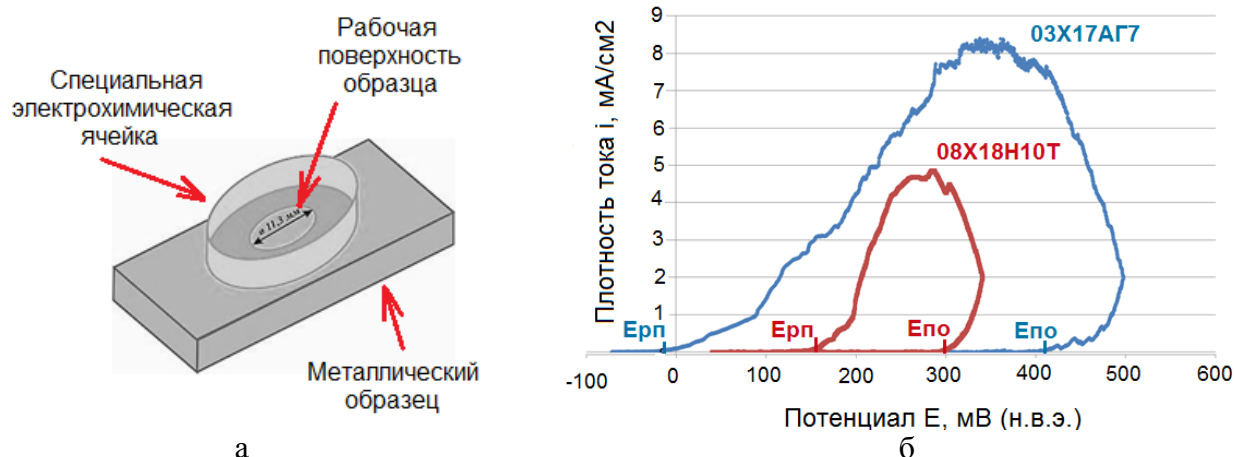


Рисунок 2.29 – Размещение специальной электрохимической ячейки на поверхности образца исследуемой нержавеющей стали (а) и анодные потенциодинамические кривые для хромоникелевой стали X18H10T (PRE = 18) и азотсодержащей хромомарганцевой стали 03X17AГ7 (PRE = 26) (б)

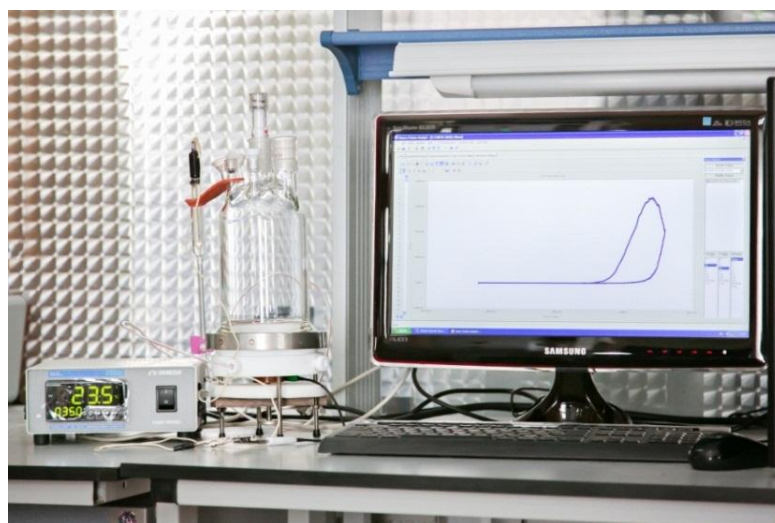
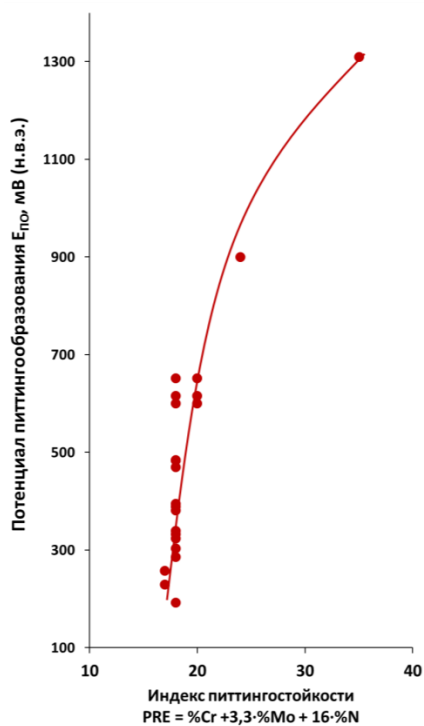


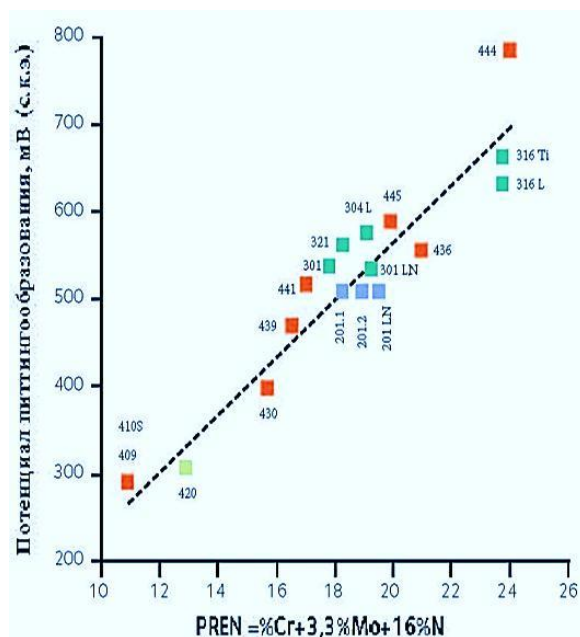
Рисунок 2.30 – Потенциостат-гальваностат Gamry G750

При проведении испытаний по разработанной методике нержавеющей сталей (плавки 1 - 8, 12, 18-24 таблицы 2.1) была получена известная зависимость влияния химического состава на стойкость к ПК (рисунок 2.31), с линейным участком для сталей, обладающих индексом PRE < ~30. Более коррозионностойкие стали (с PRE > 30), обладая высокими значениями потенциалов питтингообразования, подвергаются транспассивному растворению. Следовательно, данным методом оценить склонность таких сталей к ПК не представляется возможным. При этом на поверхности образца питтинги отсутствуют, но имеется коррозионное поражение в виде щелевой канавки, образующейся в месте установки электрохимической ячейки на образце (рисунок 2.32, а), в то время как для образцов стали (с PRE = 18) характерно наличие

значительного количества питтингов (рисунок 2.32, б).



а



б

Рисунок 2.31 – Экспериментально полученная в работе (а) и известная [4, 41] (б) зависимости потенциалов питтингообразования от индекса питтингостойкости хромоникелевых нержавеющих сталей в 3,5%-ном растворе NaCl

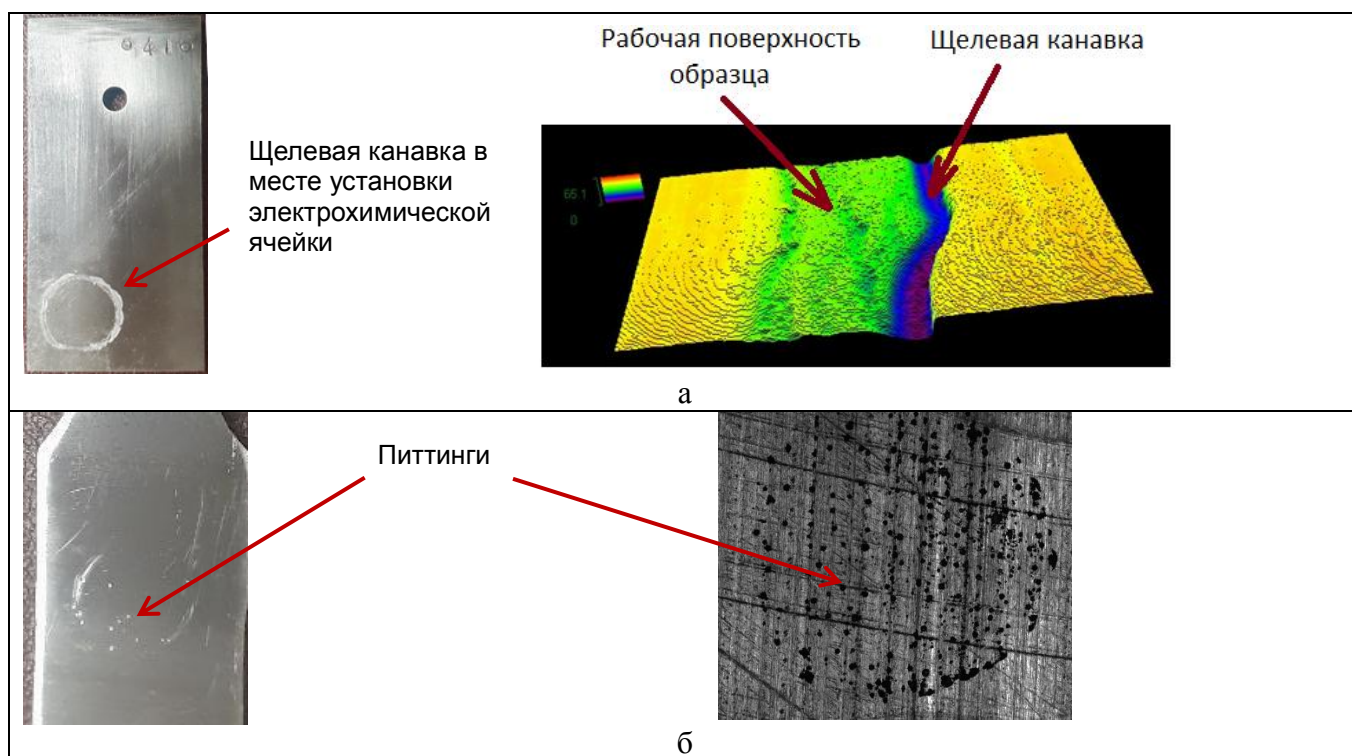


Рисунок 2.32 – Развитие коррозионных поражений при анодной поляризации на поверхности сталей с различным уровнем питтингостойкости: а – 04X20H14Г6M2ACБ (PRE = 32), б – 08X18H10T (PRE = 18)

По результатам проведенного комплекса электрохимических испытаний сталей различного уровня легирования, в соответствии с решаемой в работе задачей и применительно к используемому оборудованию была разработана методика и оформлена в виде нормативно-технической документации:

– Руководящий документ РД 5.АЕИШ.3593-2012 «Определение стойкости к питтинговой коррозии коррозионно-стойких сталей электрохимическим методом. Методика».

### 2.3.3 Разработка методики проведения испытаний на склонность к питтинговой и щелевой коррозии химическим методом

Химический метод испытаний на питтинговую коррозию основан на ГОСТ 9.912 и ASTM G 48 [160, 163], и в качестве коррозионной среды применяется водный раствор хлорного железа  $\text{FeCl}_3$ , содержащий в своем составе сильный активатор ( $\text{Cl}^-$ ) и сильный окислитель ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Указанный раствор эффективен благодаря тому, что соль ( $\text{FeCl}_3$ ) слабого основания  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и сильной кислоты  $\text{HCl}$ , подвергается в воде гидролизу, обеспечивая тем самым подкисление раствора (снижение pH) (1.9). Использование раствора хлорного железа смещает потенциал свободной коррозии стали в активно-пассивную область поляризационной кривой (рисунок 1.3, участок abc), где пассивная пленка в присутствии хлор-ионов подвергается их атаке с образованием питтингов.

При разработке методики предложены пониженные температуры испытаний +5 и +10 °С, позволяющие проводить сравнение коррозионной стойкости сталей с низким индексом питтингостойкости, начиная с величины PRE = 13. Для осуществления испытаний при заданной постоянной температуре в диапазоне от +5 до +60 °С продолжительностью от 5 до 72 часов применяли термостат. Для испытаний были выбраны образцы с размерами 3x25x50 мм с отверстием (рисунок 2.33 б).

По результатам испытаний определяли потери массы образца и вычисляется средняя условная скорость

$$V_m = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \cdot 10^4, \quad (2.5)$$

где  $V_m$  – средняя скорость питтинговой коррозии,  $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ ;

$\Delta m$  – потери массы образца, г;

$S$  – суммарная площадь поверхности образца,  $\text{см}^2$ ;



$t$  – продолжительность испытаний, ч.

Для оценки стойкости к питтинговой коррозии проводили измерение максимальной и средней глубины питтингов с помощью индикатора часового типа, а также металлографии, и плотности питтингов (среднее число питтингов на единицу площади поверхности).

Плотность определяли с 2-х рабочих поверхностей образца, питтинги около граней и по граням не учитывались. При небольшом количестве поражений производилось измерение глубины всех питтингов. Допускалось частичное измерение глубины коррозионных поражений при наличии 40 - 60 измерений (учитывались как глубокие, так и неглубокие питтинги). Вычисление средней глубины коррозионных поражений производилось из 10 наибольших измерений.

При проведении испытаний нержавеющей сталей (плавки 2, 8, 12, 25, 27-30, 35 таблицы 2.1) по разработанной методике показано повышение склонности нержавеющей сталей к ПК по мере снижения индекса питтингостойкости и увеличении температуры коррозионного раствора (рисунок 2.33) [171, 172].

При испытаниях на щелевую коррозию, основанных на химическом методе, описанном в ASTM G 48 (метод В) [163], сборка образцов предусматривает наличие щелевых зазоров, которые создаются при прикреплении неметаллических блоков из фторопласта на поверхности металла (рисунок 2.34).

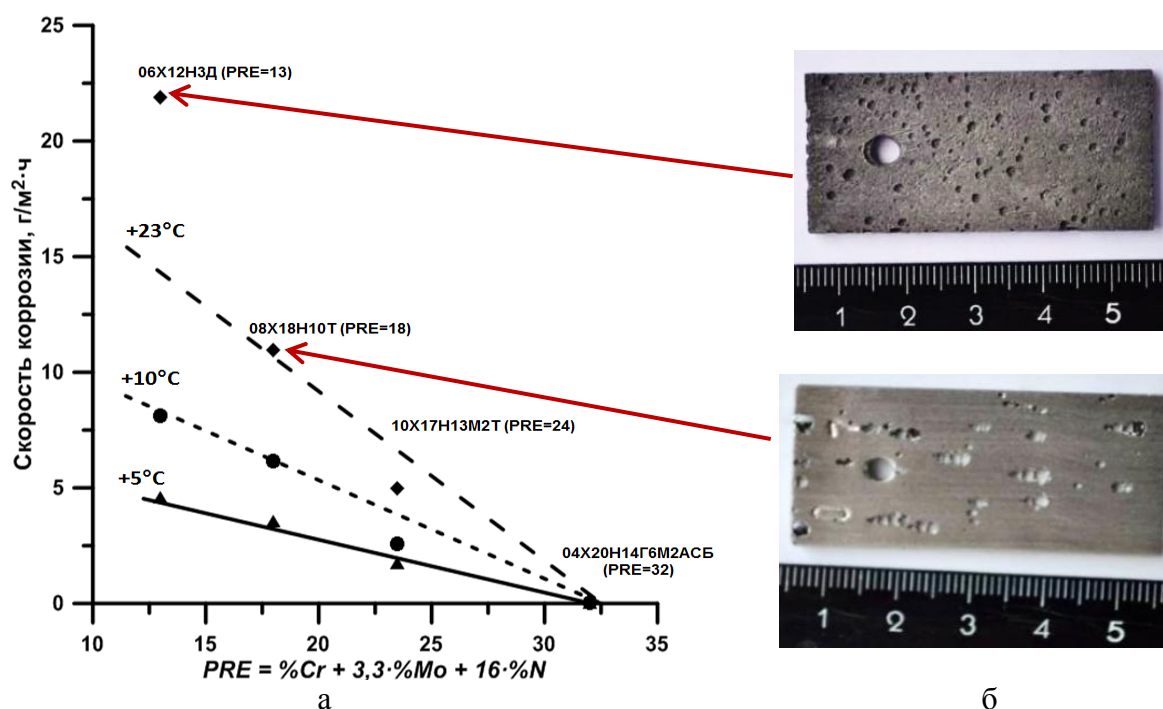


Рисунок 2.33– Влияние температуры коррозионного раствора на скорость питтинговой коррозии нержавеющей сталей (а) и внешний вид образцов после испытаний (б)

При разработке методики испытаний на щелевую коррозию предложено выдерживать образцы с установленными на рабочей поверхности фторопластовыми блоками в 10 %  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при температурах испытаний  $+5$  и  $+10^\circ\text{C}$ . Применение указанных температур позволяет проводить сравнение коррозионной стойкости сталей с низким индексом питтингостойкости (PRE) с последующим определением потери массы образца и средней глубины щелевой коррозии. Для испытаний выбираются образцы с размерами  $3 \times 25 \times 50$  мм (рисунки 2.34, 2.35 б).

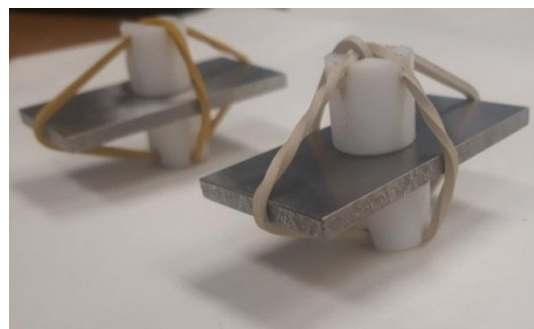
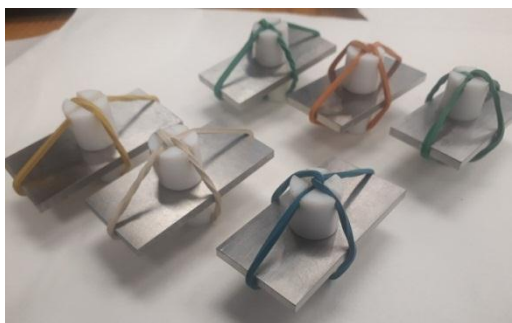


Рисунок 2.34 – Образцы для испытания на стойкость к щелевой коррозии с фторопластовыми блоками

Испытания на склонность к ЩК показали (плавки 2, 8, 12, 25, 27-30, 35 таблицы 2.1), что повышение температуры коррозионного раствора до  $23^\circ\text{C}$  приводит к развитию не только щелевой, но и питтинговой коррозии на образцах экономнолегированных сталей ( $\text{PRE} < 20$ ). Стали, обладающие  $\text{PRE} = 13$ , также подвержены общей коррозии (рисунок 2.35) [171, 172].

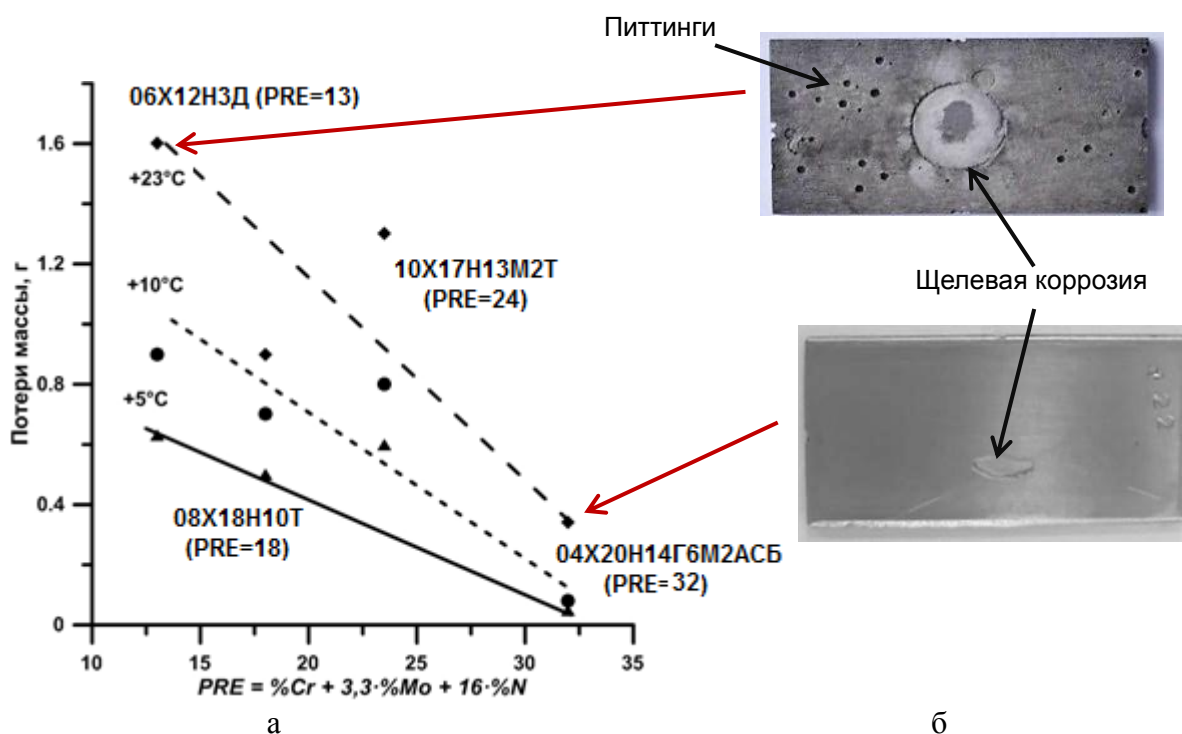


Рисунок 2.35 – Влияние температуры испытательного раствора на коррозионные потери при щелевой коррозии нержавеющей сталей (а) и внешний вид образцов после испытаний (б)

Таким образом, по результатам проведенных испытаний в растворе хлорного железа нержавеющей сталей, обладающих PRE от 13 до 32, в соответствии с решаемой в работе задачей была разработана методика и оформлена в виде нормативно-технической документации:

– Руководящий документ РД 5.АЕИШ.3638-2013 «Определение стойкости нержавеющей сталей к питтинговой и щелевой коррозии химическим методом. Методика».

### **2.3.4 Разработка методики проведения натуральных морских испытаний**

Методика проведения испытаний при полном погружении в морскую воду разработана на основе следующих стандартов [173 – 175]:

- ГОСТ 9.906-83 «Единая система защиты от коррозии и старения. Станции климатические испытательные. Общие требования»;

- ГОСТ 9.909-86 «Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы испытаний на климатических испытательных станциях»;

- ASTM G52-2016 «Standard Practice for Exposing and Evaluating Metals and Alloys in Surface Seawater».

При разработке методики были выбраны образцы простой формы шириной 250 мм, длиной 350 мм, толщина которых варьировалась от 4 до 20 мм (в соответствии с толщиной листового проката). Сущность стендовых натуральных коррозионных испытаний заключалась в экспонировании образцов при полном погружении в природной морской воде (т.е. в условиях, наиболее близких к естественным условиям эксплуатации морских конструкций) с последующей оценкой их коррозионного повреждения.

Для проведения испытаний металлических образцов были разработаны специальные стенды (кассеты) для закрепления образцов (рисунок 2.36 а, б). Наличие кассет позволяло стационарно устанавливать образцы, обеспечивая отсутствие контакта между ними и стендом, возможность постановки партии образцов одновременно, простоту погружения в воду на глубину до 6 м и подъема из воды (рисунок 2.36 в). В период проведения испытаний производились замеры температуры, pH, содержание хлоридов и электропроводность морской воды.

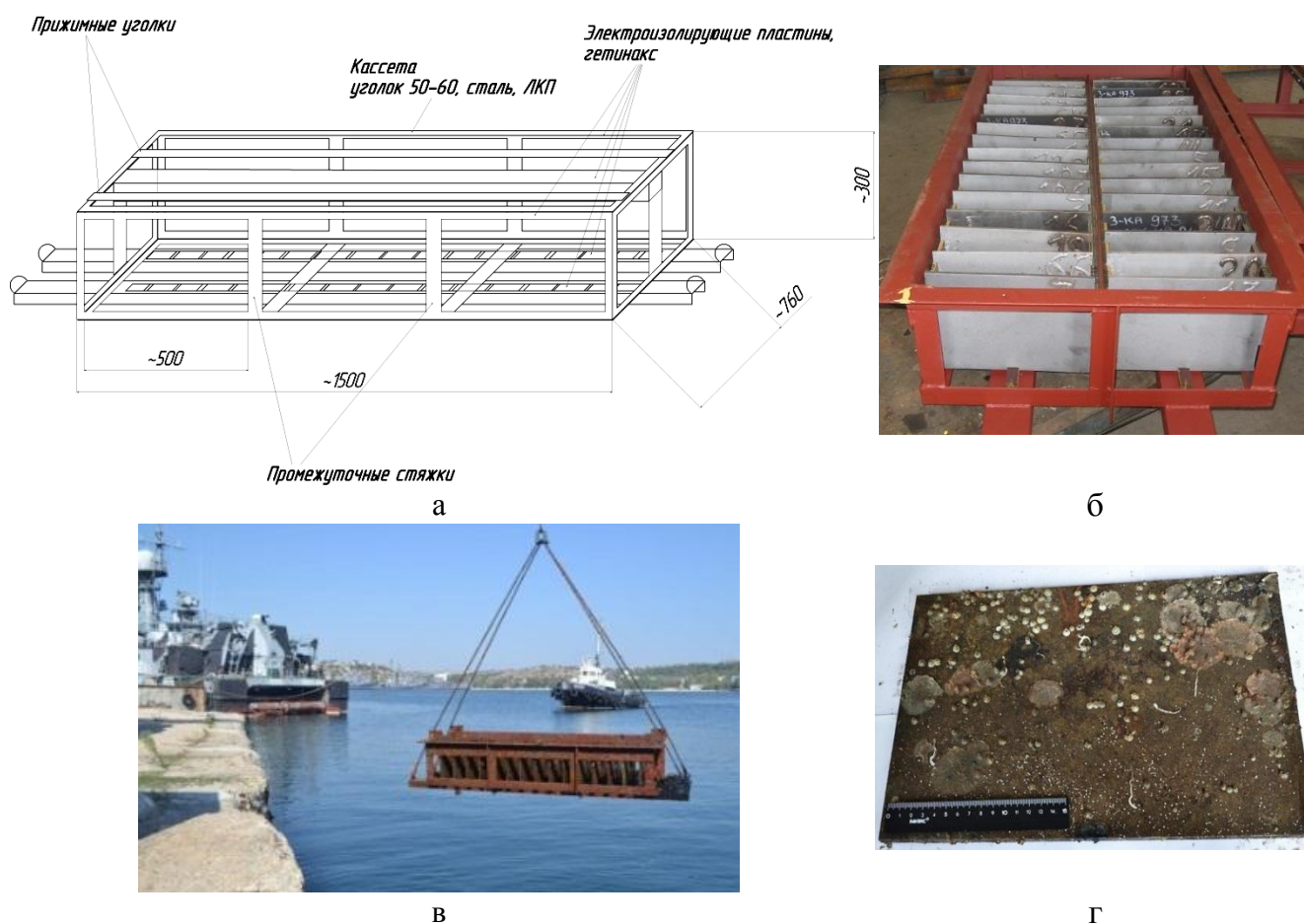


Рисунок 2.36 – Испытательная кассета (а) с установленными образцами (б). Погружение стенда на испытания в морскую воду (в), оценка коррозионного состояния металлических образцов, подвергшихся обрастанию (г)

Осмотры коррозионного состояния образцов осуществлялись периодически через 3 – 6 месяцев. Для определения степени коррозионной поврежденности проводили удаление обрастателей (рисунок 2.36 г) в теплом растворе щавелевой кислоты в течение 30 мин с последующей очисткой неметаллическими шпателями и щетками всех плоскостей образцов и промывкой пластин в проточной воде.

Определяемыми характеристиками сопротивляемости коррозии являлись количество, геометрические размеры (длина, ширина или диаметр) и глубина коррозионных поражений (питтинги, разрушения в виде щелевой коррозии).

По результатам проведения натуральных стендовых испытаний нержавеющей сталей различного химического состава, в соответствии с решаемой в работе задачей была разработана методика и оформлена в виде нормативно-технической документации:

- Руководящий документ РД5.АЕИШ.3645-2013 «Метод проведения стендовых коррозионных испытаний сталей и сварных соединений при полном погружении в природной морской воде. Методика».

## **2.4 Методы исследования химического состава и структуры исследуемых сталей**

### **2.4.1 Определение химического состава**

Определение химического состава сталей и распределение легирующих элементов между отдельными фазами проводили на растровом электронном микроскопе «Tescan Vega», оснащённом рентгеновским энергодисперсионным спектрометром «INCA X-Max-50».

Содержание азота, углерода, кислорода и серы определено методом рентгеноспектрального микроанализа на микроанализаторе «Camebax micro», оснащённом энергодисперсионным спектрометром «INCA Energy 350», при энергии электронов зонда 15 кэВ.

### **2.4.2 Методы исследования структуры**

Исследования структуры нержавеющей сталей проводили методами оптической, просвечивающей и растровой электронной микроскопии и методом дифракции обратно-отражённых электронов.

#### **2.4.2.1 Оптическая микроскопия**

Подготовка металлографических шлифов производилась в соответствии с РД 5.9555-74 «Металлы и сплавы. Изготовление и травление металлографических микрошлифов». Необходимый участок вырезали на установке «Brilliant», после чего запрессовывали в термопластический материал. Следующий этап пробоподготовки включал шлифовку и полировку на установке «Sapfir» с применением шлифовальной плёнки и абразивных суспензий. Готовый металлографический шлиф подвергался электролитическому травлению в 10%-ном растворе щавелевой кислоты при напряжении 5 - 6 В.

Исследования микроструктуры проводились с использованием светового инвертированного металлографического микроскопа AxioObserver (Zeiss), оснащённого цифровой видеокамерой и системой ввода изображений. На нетравленных шлифах проводилась оценка загрязнённости стали неметаллическими включениями.

### **2.4.2.2 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)**

Исследования структуры образцов сталей, подвергшихся холодной пластической деформации, проводили методом просвечивающей электронной микроскопии на тонких фольгах, изготовленных с помощью электролитического утонения заготовок (электролит А-II) с последующей очисткой в установке ионного травления.

Для исследования использовали просвечивающий электронный микроскоп Теснаи G2 30 S-TWIN с ускоряющим напряжением 200 кВ. Определение плотности дислокаций в структурных составляющих проводили по методу секущих. Для определения элементного состава применялся энергодисперсионный рентгеновский микроанализ (EDX). Методом одиночных рефлексов идентифицировали фазы.

### **2.4.3 Определение количества $\delta$ -феррита и мартенсита деформации**

#### **2.4.3.1 Рентгеноструктурный анализ**

Анализ фазового состава проводили на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV. Дифрактометр снабжен комплексом управляющих программ и обрабатывающим комплексом PDXL (X-ray Powder Diffraction Software) с базой порошковых дифракционных стандартов PDF-2 от 2008 года.

Рентгенографирование осуществлялось в фокусирующей геометрии Брэгга-Брентано в фильтрованном  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  - излучении. Режим работы рентгеновской трубки составлял 40кВ / 40мА. Обзорные съемки проведены со скоростью  $1^\circ 2\theta/\text{мин}$ , съемки в интервале углов – с шагом  $0,02^\circ$ , время выдержки в точке – 30 сек. Коллимация первичного и дифрагированного рентгеновских пучков осуществлялась с помощью щелей  $1/3^\circ \times 5 \text{ мм}$  и  $1/3^\circ \times 0,3 \text{ мм}$ . Также использовались щели Соллера расходимостью  $5^\circ$  на первичном и дифрагированном пучках. На дифрагированном пучке был установлен графитовый монохроматор.

#### **2.4.3.2 Определение содержания $\delta$ -феррита и мартенсита деформации магнитным методом**

Для определения магнитной фазы использовался ферритометр магнитный МК-1Ф в соответствии с Руководящим методическим документом 2730.300.08-2003 «Определение

содержания ферритной фазы магнитным методом в хромоникелевых сталях аустенитного класса». В основу работы ферритометра положена известная зависимость магнитных свойств сталей аустенитного класса от содержания в них ферритной структурной составляющей (ферритной фазы). При установке образца в преобразователь, представляющий собой дифференциальный скомпенсированный трансформатор, в его измерительной обмотке возникает электродвижущая сила (ЭДС), пропорциональная магнитной проницаемости исследуемого материала. Зависимость между содержанием ферритной фазы в контролируемом металле и измеряемой ЭДС устанавливается с помощью комплекта стандартных образцов СФФ.

#### **2.4.4 Метод дифракции обратно отраженных электронов (EBSD-анализ)**

Выявление текстуры деформации, распределение фаз и элементов, получение карт кристаллографических разориентировок проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 3D FEG на основе анализа картин дифракции обратно отраженных электронов. Для исследований методом EBSD вырезанные образцы подвергали шлифовке и полировке, на завершающем этапе осуществляли электрополировку.

### **Выводы по главе 2**

1. Основным материалом для исследований в работе являлись нержавеющие стали аустенитного класса в состоянии поставки, производимые традиционным металлургическим способом заводского изготовления и лабораторной выплавки и отличающиеся химическим и структурно-фазовым составом, а также шероховатостью поверхности и наличием НВ.

2. Вторая группа исследуемых материалов состояла из сталей, синтезированных при селективном лазерном сплавлении и представляющих композиции легирования Cr-Ni, Cr-Ni-Mo Cr-Ni-Mn-Mo-N с различной шероховатостью поверхности и пористостью.

3. Разработаны и применены в работе методики испытаний:

- методика испытаний электрохимическим методом с применением анодной потенциодинамической поляризации и определением потенциалов питтингообразования и репассивации; включающая требования к изготовлению образцов, конструкции электрохимической ячейки, базирующаяся на использовании современного оборудования (потенциостата), наиболее эффективная для выявления склонности к питтинговой коррозии

нержавеющих сталей с величиной PRE < 30;

- методика испытаний химическим методом с выдержкой образцов в растворе хлорного железа в условиях термостатирования в интервале температур от +5 до +60°C, содержащая требования к образцам, предусматривающая определение коррозионных потерь (по массе), с одновременной оценкой глубины и плотности поражений;

- методика испытаний при полном погружении образцов в природную морскую воду, учитывающая влияние биофактора на ускорение ПК и ЩК нержавеющих сталей за счет создания на поверхности металлических пластин многочисленных участков дифференциальной аэрации под обрастателями, основанная на измерении плотности и глубины локальных повреждений при проведении периодических осмотров коррозионного состояния образцов.

4. Разработанные методики выпущены в виде руководящих документов:

– РД 5.АЕИШ.3593-2012 «Определение стойкости к питтинговой коррозии коррозионно-стойких сталей электрохимическим методом. Методика»

– РД 5.АЕИШ.3638-2013 «Определение стойкости нержавеющих сталей к питтинговой и щелевой коррозии химическим методом. Методика».

– РД 5.АЕИШ.3645-2013 «Метод проведения стендовых коррозионных испытаний сталей и сварных соединений при полном погружении в природной морской воде. Методика».



### **ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ К ПИТТИНГОВОЙ И ЩЕЛЕВОЙ КОРРОЗИИ НЕРЖАВЕЮЩИХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ТРАДИЦИОННЫМИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

Глава содержит результаты экспериментальных исследований стойкости к питтинговой и щелевой коррозии нержавеющей Cr-Ni, Cr-Mn-N и Cr-Ni-Mn-N сталей аустенитного класса, обладающих широким диапазоном изменения показателя PRE от 15 до 43 (см. таблицы 2.1, 2.2) и полученных традиционными металлургическими методами в заводских условиях, а также в научно-производственном экспериментальном комплексе НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей». Рассмотрена коррозионная стойкость сталей опытных плавок с базовым составом 04X20M2ФБ и переменным содержанием никеля (0%, 7%, 12%), марганца (0%, 6%, 11-12%) и азота, концентрация которого определялась максимальной растворимостью в зависимости от количества Ni и Mn. Исследована стойкость к ПК стали 04X20H6Г11M2АФБ с варьированием содержания азота от 0,01 до 0,45%, а также Cr-Mn стали со «сверхравновесным» содержанием азота. Приведены результаты определения склонности к питтинговой коррозии холоднодеформированных и сенсibiliзированных сталей, различающихся загрязненностью неметаллическими включениями и шероховатостью поверхности.

Испытания на ПК и ЩК проведены по разработанным методикам (см. п.2.3). Для испытаний химическим методом применяли раствор 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O в интервале температур от 5 до 60°C с временем выдержки от 5 до 72 часов. Электрохимические исследования проводили при комнатной температуре в 3,5% NaCl путем задания анодной поляризации с помощью потенциостата.

#### **3.1 Влияние химического и структурно-фазового состава на стойкость нержавеющей сталей к питтинговой коррозии**

##### **3.1.1 Стойкость к питтинговой коррозии нержавеющей сталей с переменным содержанием никеля, марганца и азота**

Исследование стойкости к питтинговой коррозии нержавеющей сталей с различным соотношением аустенитообразующих элементов Mn, Ni, N проводили на металле опытных плавок базового состава 0,04-0,05% C, ~20% Cr, ~1,3%Mo, ~0,4%(Nb+V), в которых содержание

никеля и марганца изменялось дискретно: 0%, 6-7% и 11%, т.е. для каждого концентрационного уровня никеля были изготовлены плавки с тремя значениями содержания марганца, и наоборот (плавки 37-43, таблицы 3.1, 2.1). Предварительно для каждого состава были рассчитаны значения равновесной концентрации азота, которые и были реализованы при выплавке.

Также были проведены испытания на ПК экспериментальных плавок с переменным содержанием азота (плавки 44-48, 9 таблицы 3.1). Для расширения интервала легирования Ni, Mn и N дополнительно испытывались образцы сталей промышленного изготовления: 04X20N6Г11M2АФБ и 04X20Н14Г6М2АСБ, а также экономно- и высоколегированные хромомарганцевые и хромоникелевые стали (плавки 6, 7, 10, 12, 18, 19, 23, 26, 31, 35, 36, 38, таблицы 3.1, 2.1).

Таблица 3.1 – Средняя скорость ПК сталей с переменным содержанием марганца, никеля и азота в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при 23°C в течение 72 часов, при 40 и 60°C в течение 24 часов

	№ плавки	Cr, %масс	Ni, %масс	Mn, %масс	N, %масс.	PRE	Средняя скорость ПК при 23°C 72 ч, г/м <sup>2</sup> ·ч	Средняя скорость ПК при 40°C 24 ч, г/м <sup>2</sup> ·ч	Средняя скорость ПК при 60°C 24 ч, г/м <sup>2</sup> ·ч
Переменное содержание Ni, Mn, N	37	18,7	0,1	0,30	0,05	24	14,14	36,02	53,07
	38	20,4	0,1	6,36	0,40	32	6,67	21,05	23,16
	39	19,3	0,1	10,86	0,43	31	7,14	21,16	26,00
	40	18,0	6,8	1,62	0,14	24	1,93	10,73	23,08
	41	19,1	6,9	5,90	0,20	27	5,05	11,33	24,63
	42	16,1	12,0	5,87	0,20	24	-	13,47	24,49
	43	18,9	11,9	10,60	0,14	26	1,83	8,39	22,27
Переменное содержание N	44	19,2	7,4	11,06	0,05	24	8,75	18,81	28,92
	45	19,2	7,5	11,00	0,10	25	-	23,21	30,36
	46	18,5	7,2	11,65	0,17	26	-	-	11,50
	47	19,0	7,3	10,20	0,20	27	-	13,72	20,17
	48	19,7	6,9	11,70	0,34	29	-	-	13,00
	9	20,0	6,0	11,00	0,45	31	-	-	13,03
Металл заводского изготовления различных композиций легирования	38	16,9	0,1	6,80	0,47	26	-	13,49	38,09
	18	15,4	1,0	9,10	0,14	18	-	-	29,21
	31	17,0	2,0	-	0,05	17	-	-	94,35
	19	16,0	4,0	7,50	0,08	18	-	-	22,26
	35	22,0	6,0	-	0,05	22	-	-	41,70
	36	25,0	7,0	-	0,12	37	-	-	5,97
	6	18,9	8,1	2,13	0,05	19	-	-	40,88
	7	18,2	8,1	1,10	0,06	19	-	-	22,43
	23	19,5	14,0	7,00	0,30	32	0,14	-	-
	12	20,4	15,4	4,30	0,27	35	-	-	25,67
	10	20,0	18,0	-	0,22	43	-	-	0,10
	26	20,0	25,0	-	0,05	33	-	-	43,11

Испытания на ПК проводили согласно разработанной методике с погружением образцов в 10% раствор  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при различных значениях температуры и продолжительности экспозиции (таблица 3.1), а также по методике, базирующейся на построении анодных поляризационных кривых в 3,5% растворе  $\text{NaCl}$ .

По табличным данным (таблица 3.1) была построена зависимость средней скорости ПК при  $60^\circ\text{C}$  в течение 24 часов от величины индекса питтингостойкости всех исследованных сталей (рисунок 3.1). В общем случае анализ полученных данных свидетельствовал, что с увеличением индекса PRE скорость коррозии снижалась. Наибольшая скорость ПК наблюдалась у сталей с содержанием хрома на уровне 16 – 18%, а минимальная – при концентрации хрома 20 – 25% и легировании молибденом 3 – 6%.

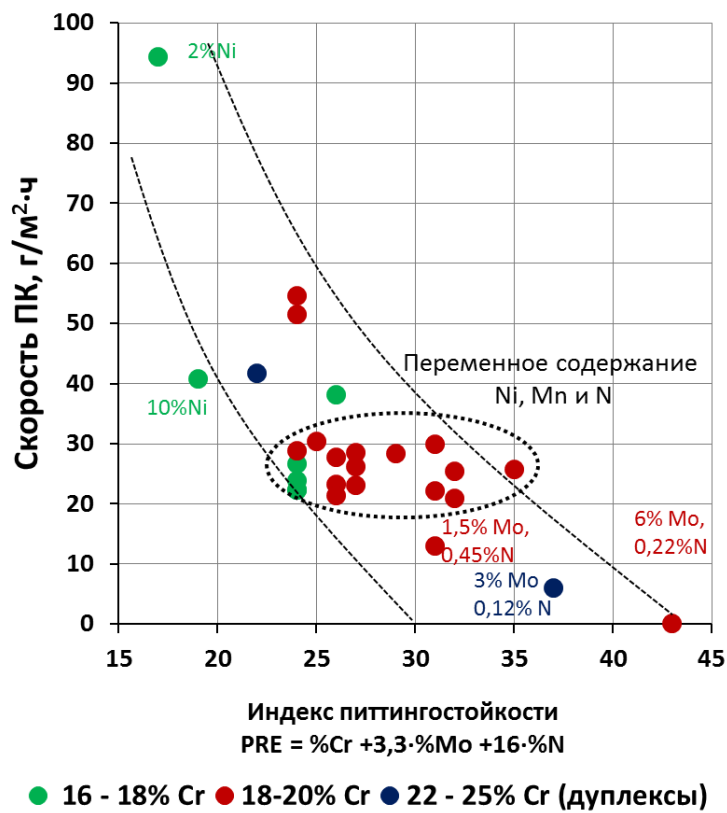


Рисунок 3.1 – Зависимость скорости питтинговой коррозии в 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при  $60^\circ\text{C}$  в течение 24 часов от индекса питтингостойкости PRE сталей с учетом содержания хрома

При рассмотрении коррозионной стойкости опытных составов с переменным содержанием никеля, марганца и азота обнаружено постоянство скорости ПК в интервале 20 – 30  $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$ , несмотря на разницу значений PRE (выделенная область на рисунке 3.1). Отсутствие влияние PRE, возможно, связано с концентрационными уровнями аустенитообразующих элементов никеля и марганца. С целью оценки вклада Ni и Mn в обеспечение стойкости к ПК построены соответствующие зависимости (рисунок 3.2 а-в).

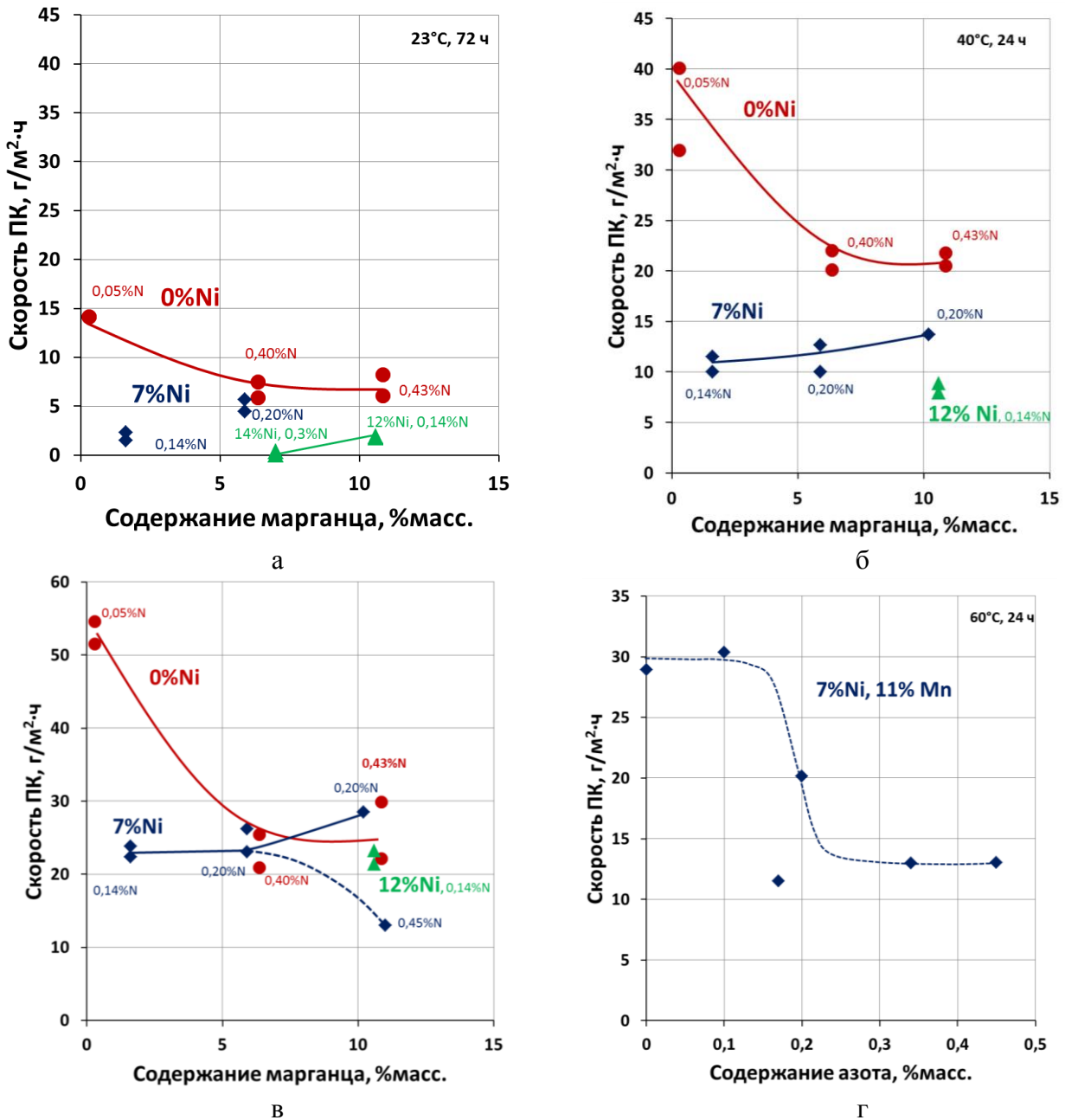


Рисунок 3.2 – Влияние марганца (а, б, в) и азота (г) на скорость питтинговой коррозии в 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при 23°C в течение 72 часов (а), при 40 (б) и 60°C (в, г) в течение 24 часов нержавеющей стали с различным уровнем содержания никеля (0, 7, 12%)

Из анализа полученных результатов видно (рисунок 3.2 а-в), что наибольшую скорость ПК при различных условиях испытаний показала хромистая сталь, не содержащая аустенитообразующих элементов. Легирование безникелевой стали марганцем ( $\geq 6\%$ ) и азотом ( $\sim 0,4\%$ ) приводило к снижению склонности к ПК (красные линии), и дальнейшее повышение концентрации марганца до 12% не ухудшало коррозионной стойкости.

Стали, легированные 7% никеля (синяя линия), имели более низкую скорость ПК. Введение марганца до 12% не повышало склонность к питтингообразованию. Стали с 7% никеля и 10 - 12% марганца различались по сопротивляемости ПК в зависимости от содержания

азота: при 0,45% N сталь была более коррозионностойкой, чем при 0,20% N.

Повышение коррозионной стойкости сталей с 12% никеля достигалось при введении 6% марганца и 0,30% азота (зеленая линия).

Представленные фотографии образцов хромистой и азотсодержащих сталей Cr-Mn и Cr-Mn-Ni композиций легирования (рисунок 3.3) показывают изменение характера коррозионных повреждений после испытаний в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при 40°C в течение 24 часов. Видно, что хромистая сталь 04X20M2ФБ подвергалась сильной общей коррозии, хромомарганцевые стали имели на рабочей поверхности многочисленные питтинги. Основные коррозионные поражения хромомарганцевоникелевых сталей развивались по граням и кромкам образцов, на поверхности имелись единичные питтинги.



Рисунок 3.3 – Внешний вид образцов сталей базового состава 04X20M2ФБ с переменным содержанием никеля, марганца и азота после испытаний в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при 40°C в течение 24 часов

Таким образом, показано, что при содержании никеля 7% и выше в нержавеющей сталях значительно снижается их склонность к ПК. Дополнительное введение азота (0,30 – 0,45%), обеспеченное за счет легирования марганцем, повышает коррозионную стойкость в еще большей степени.

Положительное влияние азота в стали, содержащей ~7%Ni и ~11%Mn, подтверждено испытаниями образцов стали марки 04X20H6Г11M2АФБ (рисунок 3.2 г). При испытаниях при температуре 60°C в течение 24 часов скорость ПК стали с 0,45 %N составляет 13,03 г/м<sup>2</sup>·ч. Уменьшение содержания азота до 0,05% скорости ПК повышается более чем в 2 раза.

Для более четкого выявления влияния никеля и марганца полученные данные были представлены в виде зависимостей скорости ПК от индекса питтингостойкости PRE с выделением концентрационных уровней Ni и Mn (рисунок 3.4).

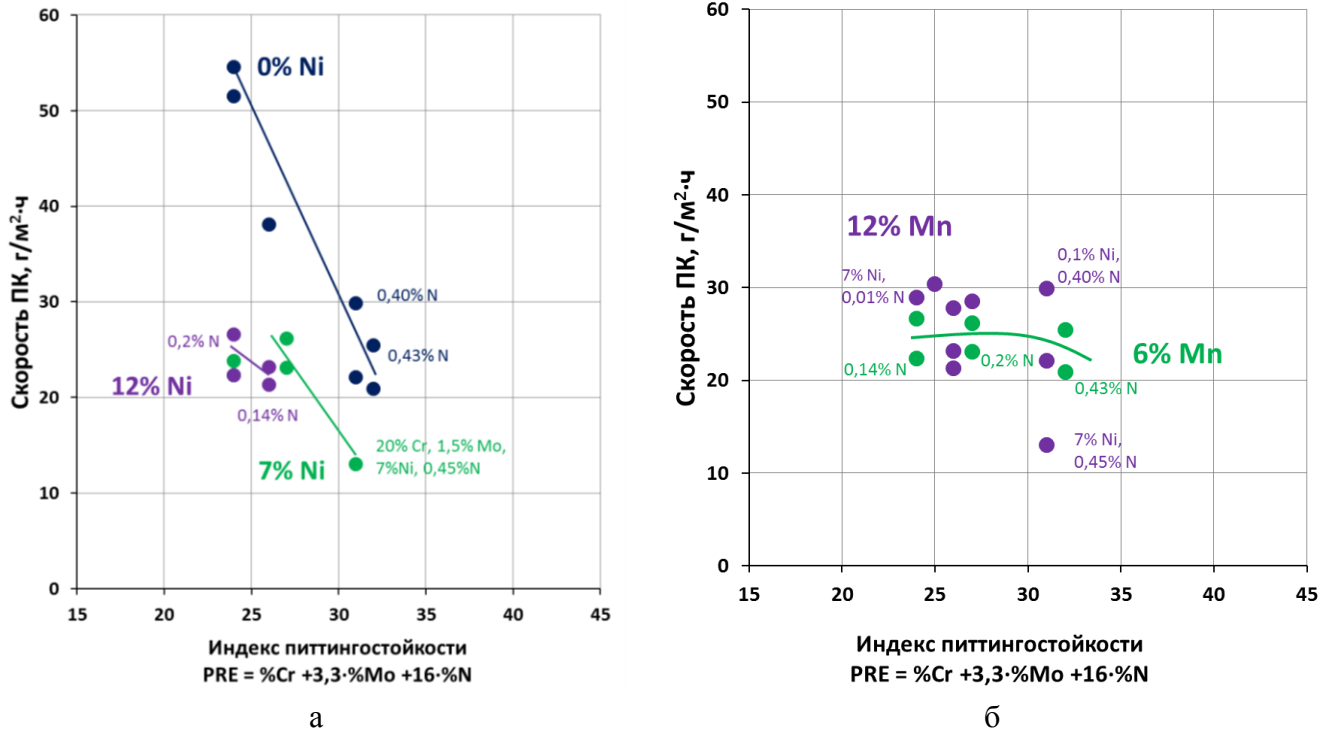


Рисунок 3.4 – Влияние индекса питтингостойкости PRE стали (с 20% хрома и 1,5% молибдена) на скорость питтинговой коррозии в 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при 60°C в течение 24 часов с учетом содержания никеля (а), марганца и азота (б)

Рассмотрение полученных результатов (рисунок 3.4 а) с точки зрения влияния индекса питтингостойкости показывает, что положительное действие никеля проявляется в смещении графиков зависимости влево к меньшим значениям скорости коррозии и PRE. При одинаковой величине PRE (например, при  $\text{PRE} \sim 26$ ) повышение содержания никеля приводит к уменьшению скорости ПК, наиболее резко – при переходе от 0 до 7% Ni.

Отрицательного влияния марганца на коррозионную стойкость не обнаружено (рисунок 3.4 б). Благоприятный эффект повышения питтингостойкости при легировании марганцем связан с увеличением растворимости азота и возможностью большего его введения в сталь.

Проведение испытаний электрохимическим методом (см. п.2.3.2) в 3,5% растворе NaCl нержавеющей сталей (плавки 4, 6, 8, 12, 15, 16, 19, 20-24, 32-34, 36, 38-42, 44, см. таблицы 2.1, 2.2) при комнатной температуре подтвердило положительное влияние никеля на повышение их стойкости к питтинговой коррозии в хлоридсодержащих растворах (рисунок 3.5). Основными характеристиками, по которым определялась коррозионная стойкость нержавеющей сталей, являлись потенциалы питтингообразования ( $E_{\text{ПО}}$ ) и репассивации ( $E_{\text{РП}}$ ). Как отмечено в Главе 1, потенциал  $E_{\text{ПО}}$  соответствует потенциалу, при котором происходит разрушение пассивной пленки и начинается процесс локального растворения металла, физический смысл потенциала репассивации заключается в способности стали к восстановлению пассивного состояния. Таким образом, чем выше значения потенциалов  $E_{\text{ПО}}$  и  $E_{\text{РП}}$ , тем более коррозионностойкой является

сталь.

При испытаниях электрохимическим методом показано, что с увеличением значения PRE потенциалы  $E_{\text{ПО}}$  и  $E_{\text{РП}}$  повышаются как для хромоникелевых безазотистых сталей, так и для азотсодержащих Cr-Mn и Cr-Mn-Ni композиций. При этом зависимости для азотсодержащих сталей (синие линии) сдвигаются вправо к большим значениям PRE.

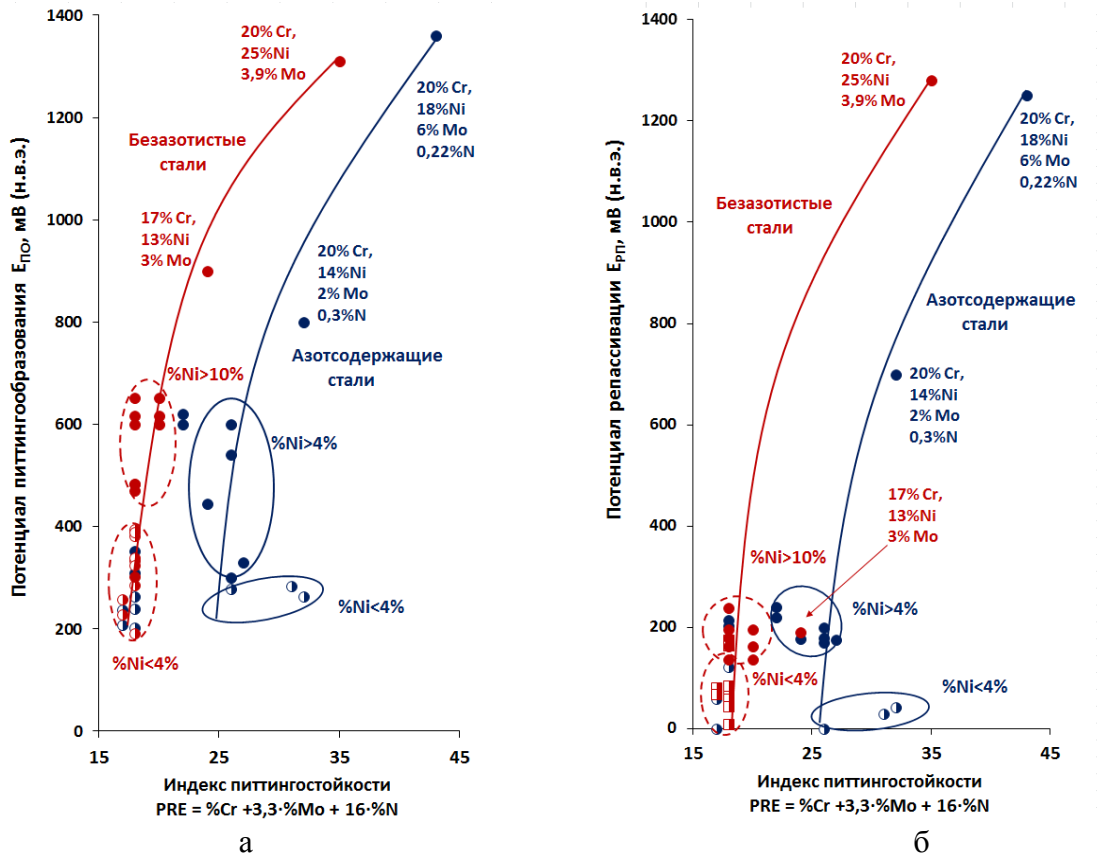


Рисунок 3.5 – Зависимости потенциалов питтингообразования (а) и репассивации (б) в 3,5% NaCl от индекса питтингостойкости исследуемых сталей

Наименьшей стойкостью к ПК (рисунок 3.5 а) независимо от содержания азота и значения PRE обладают стали с низкой концентрацией никеля (менее 4%),  $E_{\text{ПО}} < 400$  мВ (н.в.э.). Легирование никелем в интервале 7 – 10% приводит к росту  $E_{\text{ПО}}$  до 600 – 700 мВ (н.в.э.). Одновременное повышение содержания никеля до 13 – 14%, молибдена до 2 – 3% и азота до 0,30% значительно увеличивает потенциал питтингообразования. Высокая коррозионная стойкость сталей с 18 – 25% Ni и  $PRE = 33 \div 43$  обеспечивает получение  $E_{\text{ПО}} > 1300$  мВ. Данные потенциалы находятся в области транспассивности (рисунок 1.3, участок efg), что говорит о необходимости проведения испытаний в более агрессивных условиях. Аналогичные зависимости были получены для потенциалов репассивации (рисунок 3.5 б).

Таким образом, при испытании по разработанным методикам подтверждено повышение стойкости нержавеющей сталей к ПК за счет легирования хромом, молибденом и азотом (в виде

показателя PRE). Также показано положительное влияние никеля при его содержании ~7% и более, вероятно, связанное со стабилизацией аустенита. Для оценки влияния структурно-фазового состава (количества ферритной фазы) на стойкость к ПК необходимо сопоставить результаты коррозионных испытаний и содержание  $\delta$ -феррита.

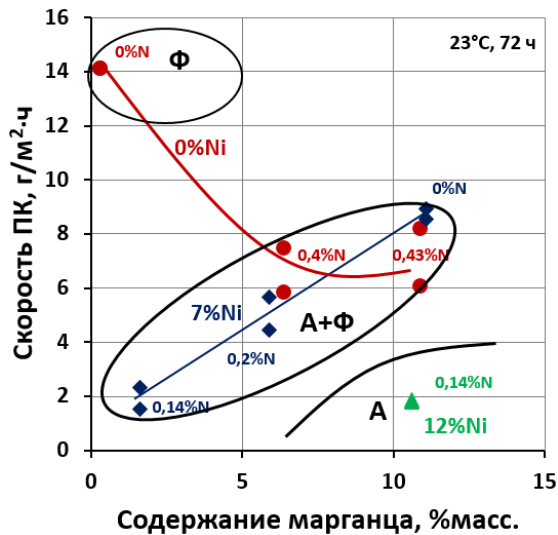
### 3.1.2 Исследование развития питтинговой коррозии при наличии в структуре $\delta$ -феррита

Во второй главе рассмотрены вопросы структурно-фазового состава опытных плавок с переменным содержанием марганца, никеля и азота (см. п. 2.1.2, плавки 39 – 42, 44 таблица 2.3). Расчет никелевого и хромового эквивалентов, а также исследования микроструктуры (рисунок 2.11) показали, что безникелевые стали даже при высоком содержании марганца и азота или хромомарганцевоникелевые стали с небольшим количеством азота содержали  $\delta$ -феррит.

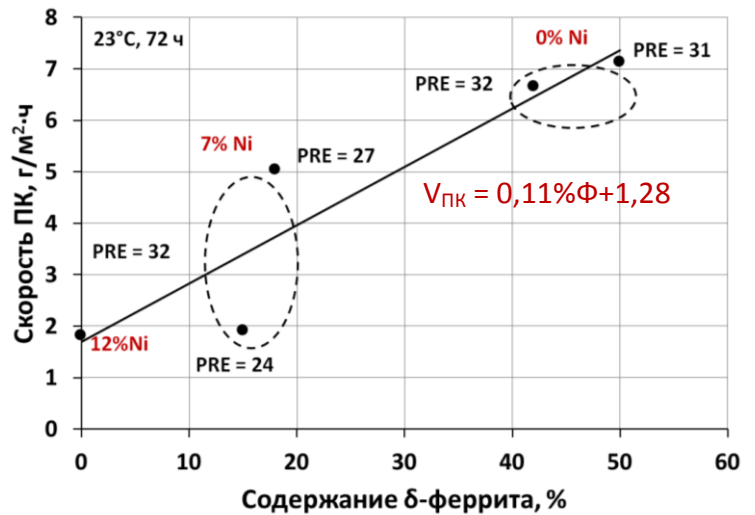
Для установления взаимосвязи коррозионной стойкости и структурно-фазового состава на графике зависимости скорости ПК в 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при 23°C в течение 72 часов от содержания марганца в сталях (рисунок 3.6 а) выделены три области: чистого феррита, двухфазной аустенитно-ферритной и однофазной аустенитной структуры. Показано, что безникелевая сталь с ферритной структурой подвергалась ускоренной питтинговой коррозии со скоростью 14,14 г/м<sup>2</sup>·ч. Наибольшей коррозионной стойкостью обладала высоконикелевая (12 % Ni) сталь (1,83 г/м<sup>2</sup>·ч). Скорость коррозии азотсодержащих хромомарганцевоникелевых и хромомарганцевых сталей, отличающихся концентрациями марганца и азота, изменялась от 1,93 до 7,14 г/м<sup>2</sup>·ч.

Определение количества ферритной фазы рентгеноструктурным анализом показало, что безникелевые стали плавок № 39 и 40 содержали повышенное количество  $\delta$ -феррита: 42 и 53 % (см. таблица 3.2). Совместное легирование Ni, Mn и N позволяло снизить количество  $\delta$ -феррита до 15 – 18% (плавки № 41 и 42, таблица 3.2). График скорости ПК от содержания ферритной фазы представлял линейную зависимость (рисунок 3.6 б). С увеличением доли ферритной фазы от нуля до 53 % скорость ПК возрастала от 1,83 до 7,14 г/м<sup>2</sup>·ч независимо от значения индекса питтингостойкости. При этом зарождение питтингов происходило в одних случаях в ферритной фазе, в других – в аустените (рисунок 3.7).





а



б

Рисунок 3.6 – Влияние структурно-фазового состава на стойкость к питтинговой коррозии исследуемых сталей с переменным содержанием аустенитообразующих элементов

Таблица 3.2 – Содержание ферритной фазы и распределение легирующих элементов между аустенитом и ферритом по результатам рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализа

№ плавки	Фаза	Кол-во, %	Cr, вес.%	Ni, вес.%	Mn, вес.%	Mo, вес.%	N, вес.%	PRE		Инициирование ПК
								Фазы	Стали	
41	Ф	15	22,76	3,69	1,31	2,18	<0,02	30	24	В аустените
	А	85	18,14	6,94	1,63	1,09	~0,132	24		
42	Ф	18	24,07	4,07	4,96	2,52	<0,02	33	27	В аустените
	А	82	18,97	7,67	6,24	1,14	~0,193	26		
39	Ф	42	21,32	0,12	5,96	1,53	<0,02	27	32	В феррите
	А	58	21,11	0,34	6,61	1,38	~0,396	32		
40	Ф	53	21,27	-	9,76	2,05	<0,02	28	31	В феррите
	А	47	19,61	-	11,35	1,78	0,431	32		

При выполнении рентгеноспектрального анализа установлено перераспределение основных легирующих элементов (хрома, никеля, марганца и молибдена) между аустенитной и ферритной фазами (таблица 3.2). Ферритная фаза обогащена хромом и молибденом, а аустенитная – никелем и марганцем. Для расчета индекса питтингостойкости отдельных фаз требовалось оценить концентрацию азота в каждой фазе. Учитывая, что растворимость азота по литературным данным в  $\delta$ -феррите составляет не более 0,02%, содержание азота в аустените принимали как разность между общей концентрацией N в стали (см. таблицу 2.3) минус 0,02% азота, находящегося в ферритной фазе (таблица 3.2).

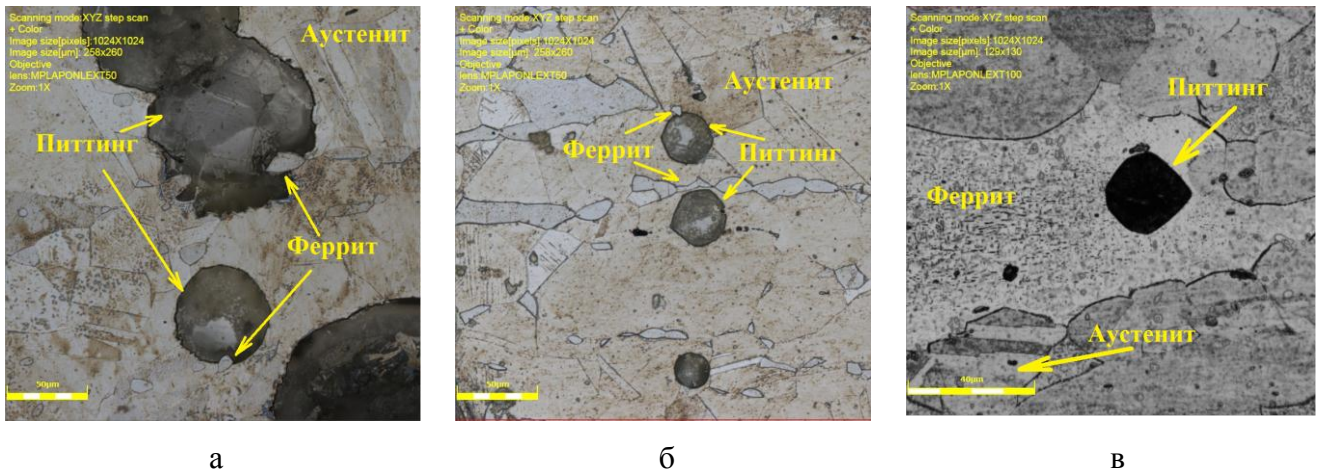


Рисунок 3.7 – Инициирование питтингов в 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  на поверхности сталей, содержащих 15% (а), 18% (б) и 42% (в)  $\delta$ -феррита

Обнаружено, что для плавок №№ 41 и 42 значения индекса PRE  $\delta$ -феррита были выше эквивалента питтингостойкости, рассчитанного для стали (в общем) и аустенитной фазы, что связано с более высокой концентрацией в  $\delta$ -феррите хрома и молибдена, определяющих коррозионную стойкость нержавеющей сталей. В результате питтинги зарождались в менее коррозионностойкой фазе – аустените (рисунок 3.7 а, б). Для сталей плавок №№ 39 и 40 аустенитная фаза обладала более высокими значениями индекса PRE по сравнению с  $\delta$ -ферритом в связи с более равномерным распределением хрома и молибдена между фазами, а также благодаря азоту, находящемуся, в основном, в решетке ГЦК. В данном случае инициирование ПК происходило на зернах  $\delta$ -феррита (рисунок 3.7 в).

Таким образом, показано, что стойкость к ПК нержавеющей сталей аустенитного класса, содержащих ферритную фазу, зависит от ее количества. Зарождение и развитие питтингов на поверхности сталей, содержащих  $\delta$ -феррит, определяется эквивалентом питтингостойкости PRE отдельной фазы. При этом получение гомогенной аустенитной структуры за счет легирования никелем позволяет повысить стойкость к ПК.

### 3.1.3 Исследование стойкости к питтинговой коррозии аустенитных нержавеющей сталей, содержащих неметаллические включения и карбонитриды

Влияние качества стали в отношении количества НВ рассматривалось на двух марках нержавеющей аустенитных сталей. С целью получения данных по коррозионной стойкости сталей были испытаны образцы нескольких плавок сталей 08X18H10T (5 вариантов, плавки 1 - 5, см. таблицу 2.1) и 08X18H6Г10АБ (ННЗБ – 2 варианта, плавки 14, 15, см. таблицу 2.1),

изготовленных в заводских условиях. Химический состав хромоникелевой стали соответствовал [3], азотсодержащей хромомарганцевоникелевой стали – НТД. В металле всех исследованных вариантов стали содержалось не более 0,020 % серы в стали 08X18H10T и не более 0,005 % серы в стали 08X18H6Г10АБ.

При обработке результатов коррозионных испытаний образцов сталей 08X18H10T и 08X18H6Г10АБ химическим методом в растворе хлорного железа при температурах 5, 10 и 23 °С в течение 72 часов выявлено расхождение значений скорости ПК различных плавков одной марки стали в 1,3 - 3 раза (рисунок 3.8).

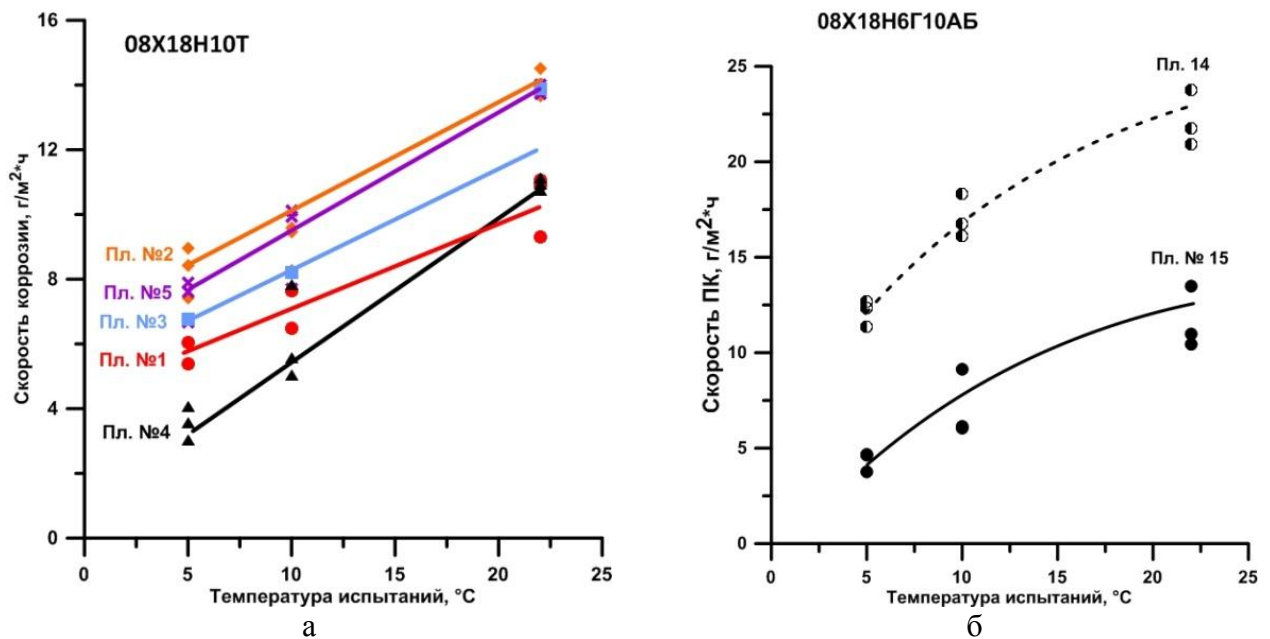


Рисунок 3.8 – Результаты испытаний сталей 08X18H10T (а) и 08X18H6Г10АБ (б) различных плавков на питтинговую коррозию в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при 5, 10 и 23 °С в течение 72 часов

С целью выявления причины различного уровня коррозионной стойкости материалов с одним химическим составом и величиной индекса питтингостойкости проведены исследования микроструктуры (рисунки 3.9 и 2.2) и определены количество и состав неметаллических включений (таблица 3.3, рисунок 3.10) по [144].

Анализ полученных результатов (рисунки 2.2, 3.9, 3.10, таблица 3.3) свидетельствовал о значительном влиянии на стойкость к ПК загрязненности границ аустенитных зерен карбонитридной фазой, в меньшей степени – выделении их в теле зерна (рисунок 3.9). В стали 08X18H10T методом РСМА обнаружены карбонитриды титана, карбиды ниобия, сульфиды марганца и кальция (рисунок 3.10).

Наиболее сильной ПК подвергалась сталь ННЗБ плавки 14, имеющая сетку зернограничных выделений вторичных фаз, идентифицированных как карбиды и нитриды хрома (рисунки 2.2, 3.10). Вероятно, выделение вторичных фаз (карбидов и нитридов)

сопровождалось выведением из твердого раствора аустенита элементов, входящих в формулу расчета индекса питтингостойкости (хрома и азота), поэтому коррозионная стойкость снижалась. При этом явного влияния неметаллических включений не прослеживалось.

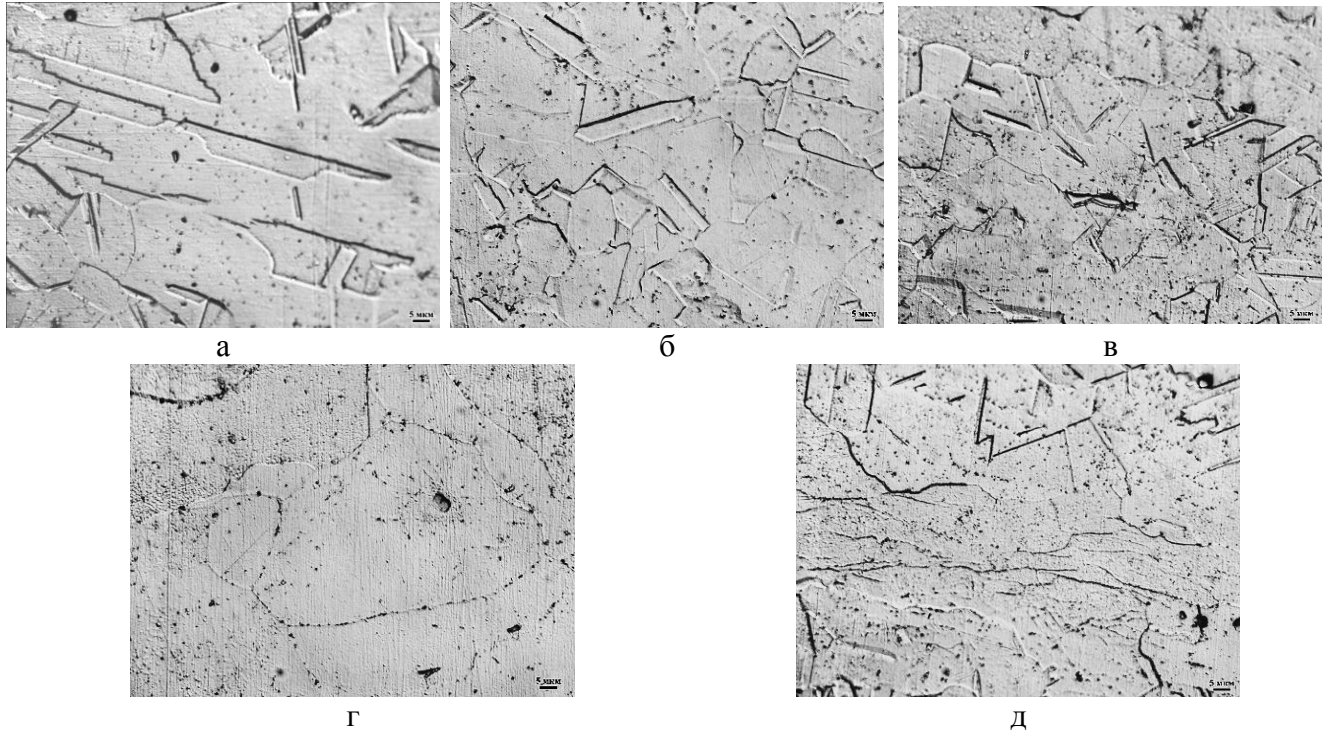


Рисунок 3.9 – Структура стали 08X18N10T различных плавков: а – плавка 4; б – плавка 1; в – плавка 3; г – плавка 5; д – плавка 2

Таблица 3.3 – Средняя скорость питтинговой коррозии в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при 5, 10 и 23 °С в течение 72 часов образцов сталей 08X18N10T и 08X18N6Г10АБ различных плавков с оценкой их загрязненности неметаллическими включениями

№ плавки	Оценка в баллах					Средняя скорость ПК при 5°С 72 ч, г/м <sup>2</sup> ·ч	Средняя скорость ПК при 10°С 72 ч, г/м <sup>2</sup> ·ч	Средняя скорость ПК при 23°С 72 ч, г/м <sup>2</sup> ·ч
	Оксиды точечные ОТ	Силикаты хрупкие СХ	Силикаты пластичные СП	Силикаты недеформирующиеся СН	Сульфиды С			
<b>08X18N10T</b>								
4	1	1	0	0	1	3,54	6,14	10,94
1	0,5	0	0	0	0	5,72	14,10	10,42
3	0	0	0	0	0	6,75	8,21	13,87
5	0	0	0	0	0	7,39	9,25	13,87
2	0	0	0	0	0	8,27	9,1	14,00
<b>08X18N6Г10АБ</b>								
15	0	3	0	1	2	4,36	7,11	11,64
14	2,5	3	0	0	1	12,14	17,07	22,17

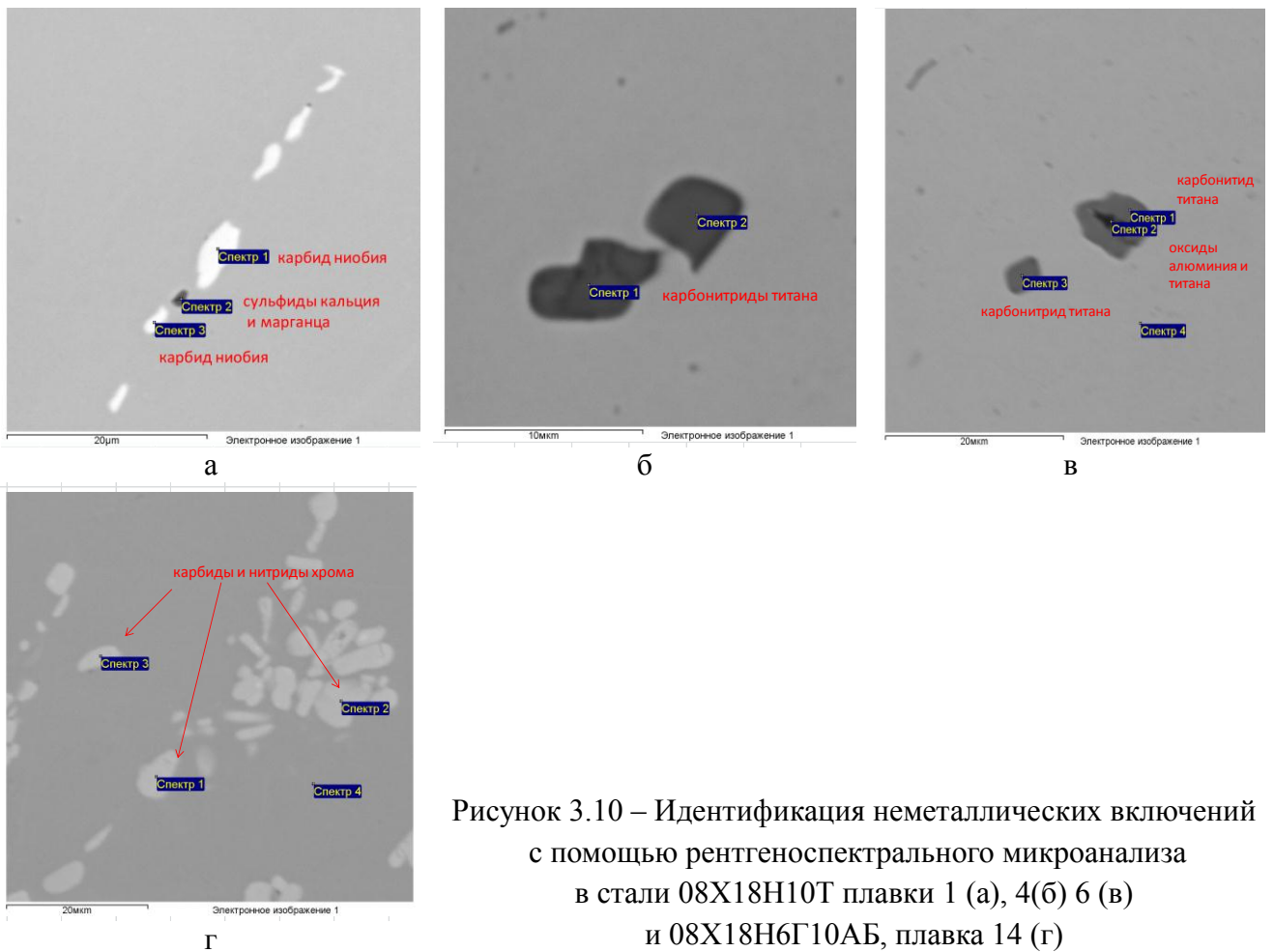


Рисунок 3.10 – Идентификация неметаллических включений с помощью рентгеноспектрального микроанализа в стали 08X18H10T плавки 1 (а), 4(б) 6 (в) и 08X18H6Г10АБ, плавка 14 (г)

Таким образом, показано, что при образовании карбидных и нитридных фаз снижается сопротивляемость питтинговой коррозии. При этом уровень коррозионной стойкости аустенитной стали 08X18H10T с PRE=18-19 приближается к экономнолегированной ферритной стали 08X13 (PRE=13-14). Еще в большей степени понижается стойкость к ПК азотсодержащей стали с PRE=26.

### 3.2 Сравнительная оценка стойкости к питтинговой коррозии азотсодержащей хромомарганцевоникелевой стали в аустенитизированном и сенсibilизированном состояниях

Известно [35], что высокое содержание в стали элементов внедрения (углерода и азота) может приводить к сенсibilизации и развитию межкристаллитной коррозии (МКК). Следовательно, требовалось определить, насколько существенно влияние сенсibilизации на склонность к питтинговой коррозии. Объектом исследования являлась азотсодержащая хромомарганцевоникелевая аустенитная сталь типа 04X20H6Г11M2АФБ. В связи с тем, что при

обычном содержании углерода данная сталь не подвергается сенсбилизации после провоцирующего нагрева, для исследований была выбрана сталь базового состава X20H6Г11M2АФБ (плавка 11, см. таблицу 2.1), но содержащая 0,09% углерода, что превышало допустимую марочную концентрацию. В результате провоцирующих нагревов при температуре 700°C в течение 2 и 10 часов с охлаждением на воздухе получали сенсбилизированное состояние стали (09)X20H6Г11M2АФБ.

Склонность к ПК сталей с повышенным содержанием углерода определяли по разработанной методике (см. п. 2.3.3) с выдержкой в 10% растворе  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в течение 72 часов при 5, 10, 23°C и в течение 24 часов 60°C (рисунок 3.11). Длительные испытания в течение 72 часов показали, что скорость ПК стали типа X20H6Г11M2АФБ в аустенитизированном состоянии с повышением температуры коррозионного раствора от 5 до 10 и 23°C возрастала от 1,34 до 3,43 и 6,17 г/м<sup>2</sup>·ч, соответственно. Повышение температуры испытаний до 60°C с уменьшением времени экспозиции до 24 часов приводило к росту скорости питтинговой коррозии до 13,5 г/м<sup>2</sup>·ч.

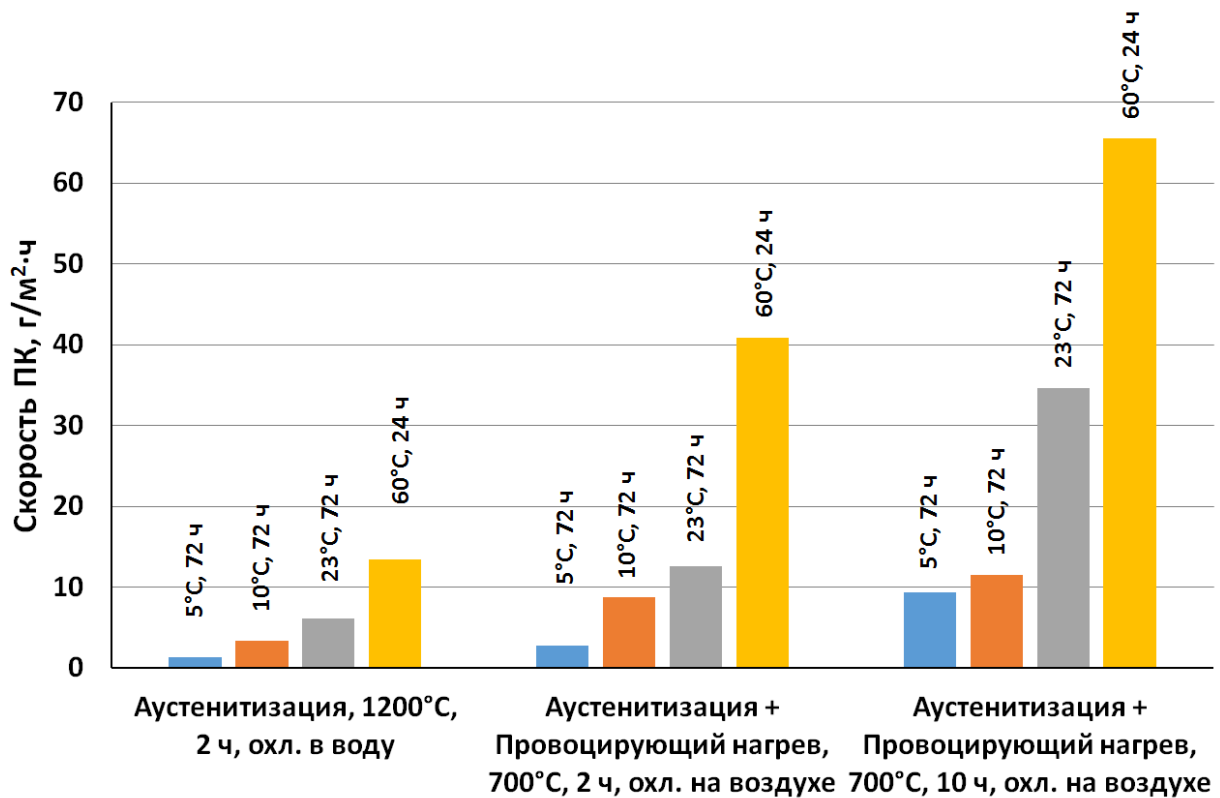


Рисунок 3.11 – Сравнительная оценка стойкости к ПК стали типа X20H6Г11M2АФБ в аустенитизированном состоянии и после различных режимов провоцирующих нагревов в 10% растворе  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в течение 72 часов при 5, 10 и 23°C и в течение 24 часов при 60°C

Состаренная в течение 2 часов сталь с повышенным содержанием углерода обладала скоростью коррозии от 2,76 до 8,77 и 12,59 г/м<sup>2</sup>·ч при испытаниях в течение 72 часов с

повышением температуры от 5 до 10 и 23°C, соответственно. Увеличение продолжительности провоцирующего нагрева до 10 часов вызывало значительные коррозионные потери при тех же условиях испытаний: 9,43, 11,49 и 34,6 г/м<sup>2</sup>·ч. Показано, что сенсбилизация высокоуглеродистой стали типа X20H6Г11M2АФБ может увеличивать скорость ПК в 2-7 раз в зависимости от условий испытаний по сравнению с аустенитизированной сталью.

Повышение температуры коррозионного раствора до 60°C с уменьшением времени экспозиции до 24 часов приводило к существенным коррозионным поражениям стали как после 2-х, так и 10-ти часового провоцирующего нагрева. Скорость коррозии составила 40,83 г/м<sup>2</sup>·ч и 65,51 г/м<sup>2</sup>·ч, что в 2 – 3 раза превышало результаты испытаний стали после аустенитизации.

Анализ внешнего вида образцов (рисунок 3.12 а) показал, что аустенитизированная сталь типа X20H6Г11M2АФБ (с 0,09 % С) при испытаниях в течение 72 часов при 23°C подвергается ПК в виде неглубоких многочисленных питтингов.

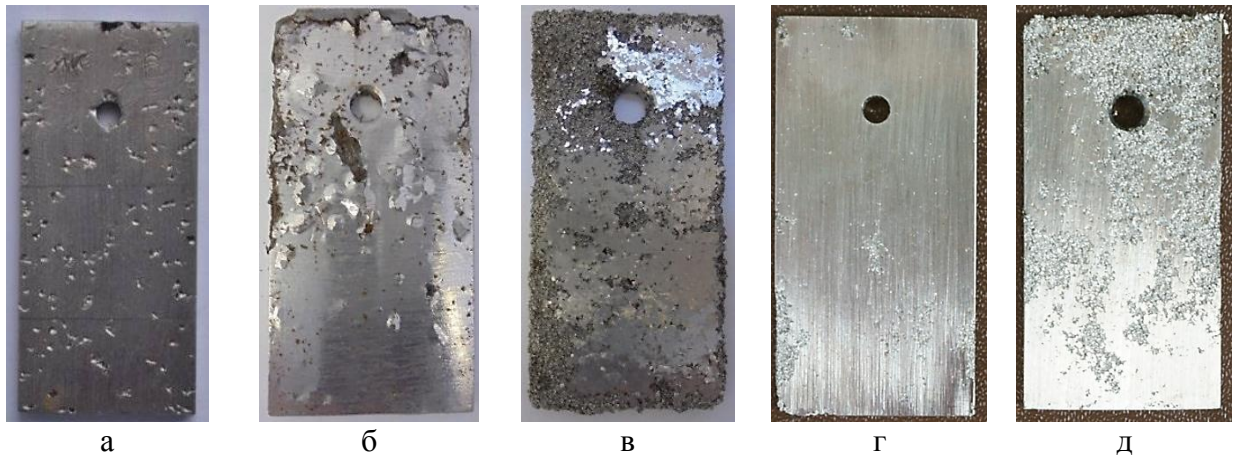


Рисунок 3.12 – Внешний вид образцов стали типа X20H6Г11M2АФБ с повышенным содержанием углерода 0,09 % после аустенитизации (а), провоцирующего нагрева при 700°C, 2 часа (б, г) и после провоцирующего нагрева при 700°C, 10 часов (в, д). Испытания в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при 23°C в течение 72 часов (а – в) и 60°C в течение 24 часов (г – д)

Исследования микроструктуры (рисунок 2.20) стали типа X20H6Г11M2АФБ с содержанием углерода 0,09% после проведения сенсбилизации в течение 2 и 10 часов выявили значительные выделения карбидов по границам зерен, а испытания в хлорном железе показали серьезные коррозионные повреждения, заметные невооруженным глазом (рисунок 3.12 б-д). Развитие питтингов происходило вдоль границ по обедненным хромом областям, вызывая отслоение существенных объемов металла.

Испытания в растворе хлорида железа показали, что сенсбилизированная сталь склонна не только к межкристаллитной коррозии, но и подвергается сильной питтинговой коррозии в хлоридных растворах.

### 3.3 Влияние холодной пластической деформации на стойкость к питтинговой коррозии

Влияние холодной пластической деформации при комнатной и отрицательных температурах на стойкость к ПК проводили на азотсодержащих сталях Cr-Mn и Cr-Mn-Ni композиций легирования в сравнении с Cr-Ni сталью. Изменения структуры исследуемых сталей подробно описаны в п. 2.1.3.

Эксперименты осуществлялись химическим методом в 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при 23, 40 и 60°C в течение 72, 24 и 72, 5 и 24 часов, соответственно (см. п. 2.3.3). Также применяли электрохимический метод с заданием анодной поляризации в 3,5%-м растворе NaCl при комнатной температуре с помощью потенциостата-гальваностата Gamry G750 (см. п.2.3.2).

#### 3.3.1 Холодная пластическая деформация при комнатной температуре

В качестве объектов исследования влияния холодной пластической деформации были выбраны: хромоникелевая сталь 08X18H10T и азотсодержащая хромомарганцевоникелевая сталь 04X20H6Г11M2АФБ (плавки 4, 9, см. таблицу 2.1). Холодную деформацию предварительно аустенитизированных при температурах ~1100°C пластин с начальной толщиной 30 мм осуществляли прокаткой при комнатной температуре со степенями деформации 15, 26, 37 и 47%. При исследовании микроструктуры мартенсита деформации в обеих сталях не обнаружено (рисунки 2.13, 2.14). Учитывая различную способность к упрочнению сталей 08X18H10T и 04X20H6Г11M2АФБ во время холодной прокатки при одинаковых степенях обжатия оценку коррозионной стойкости проводили относительно измеренной твердости.

После испытаний холоднотемпературнодеформированных образцов на стойкость к питтинговой коррозии химическим методом в 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при 23, 40 и 60°C в течение 72, 24 и 72, 5 и 24 часов, соответственно рассчитывали скорость ПК, измеряли плотность питтингов на 2-х рабочих поверхностях одного образца, с помощью индикатора часового типа замеряли глубину питтингов с последующим определением средней и максимальной глубин.

Результаты испытаний 2-х холоднокатаных сталей представлены в таблице 3.4 и на рисунках 3.13 и 3.14. Установлено, что при различных вариантах испытаний стали 04X20H6Г11M2АФБ получена повторяющаяся зависимость скорости ПК от степени холодной пластической деформации с минимумом при степени обжатия 37%.



Таблица 3.4 – Результаты испытаний холоднодеформированных сталей 04X20H6Г11M2AФБ и 08X18H10Т в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при различных режимах экспозиции

Марка стали	Твердость, НВ	Степень деформации, %	Средняя скорость ПК, г/м <sup>2</sup> ·ч	Плотность питтингов ρ, шт/см <sup>2</sup>	Средняя глубина δ <sub>ср</sub> , мм	Максимальная глубина δ <sub>макс</sub> , мм
23°C, 72 часа						
04X20H6Г11M2AФБ	334	15	1,46	0	0	0
	400	26	2,61	0	0	0
	405	37	1,35	~0	0,77	0,77
	412	47	3,26	~0	1,18	1,18
08X18H10Т	311	15	7,90	4,3	0,82	1,16
	329	26	9,29	8,0	0,77	1,08
	337	37	10,04	6,2	0,62	0,89
	351	47	7,13	5,1	0,56	0,87
40°C, 72 часа						
04X20H6Г11M2AФБ	334	15	4,23	1,0	0,56	1,00
	400	26	4,44	0,4	0,37	0,81
	405	37	3,64	0,1	0,53	0,95
	412	47	6,52	0,7	0,50	0,82
08X18H10Т	311	15	9,45	5,5	0,77	1,31
	329	26	10,00	4,7	0,77	1,21
	337	37	10,15	7,7	0,74	1,24
	351	47	9,99	6	0,7	1,04
40°C, 24 часа						
04X20H6Г11M2AФБ	334	15	4,41	0	0	0
	400	26	5,37	0	0	0
	405	37	3,71	~0	0,1	0,1
	412	47	8,41	0,2	0,45	0,53
08X18H10Т	311	15	22,27	18,7	0,36	1,15
	329	26	21,33	13,3	0,42	1,13
	337	37	19,93	17,8	0,34	1,01
	351	47	19,58	10,4	0,35	0,97
60°C, 24 часа						
04X20H6Г11M2AФБ	334	15	14,78	9,1	0,35	0,53
	400	26	17,24	10	0,34	0,48
	405	37	11,55	4,3	0,31	0,43
	412	47	19,19	10,9	0,34	0,47
08X18H10Т	311	15	26,24	-	-	-
	329	26	27,52	-	-	-
	337	37	24,87	-	-	-
	351	47	28,53	-	-	-
60°C, 5 часов						
04X20H6Г11M2AФБ	334	15	22,23	-	-	-
	400	26	19,36	-	-	-
	405	37	11,87	-	-	-
	412	47	30,01	-	-	-
08X18H10Т	311	15	68,20	-	-	-
	329	26	74,41	-	-	-
	337	37	70,41	-	-	-
	351	47	48,11	-	-	-

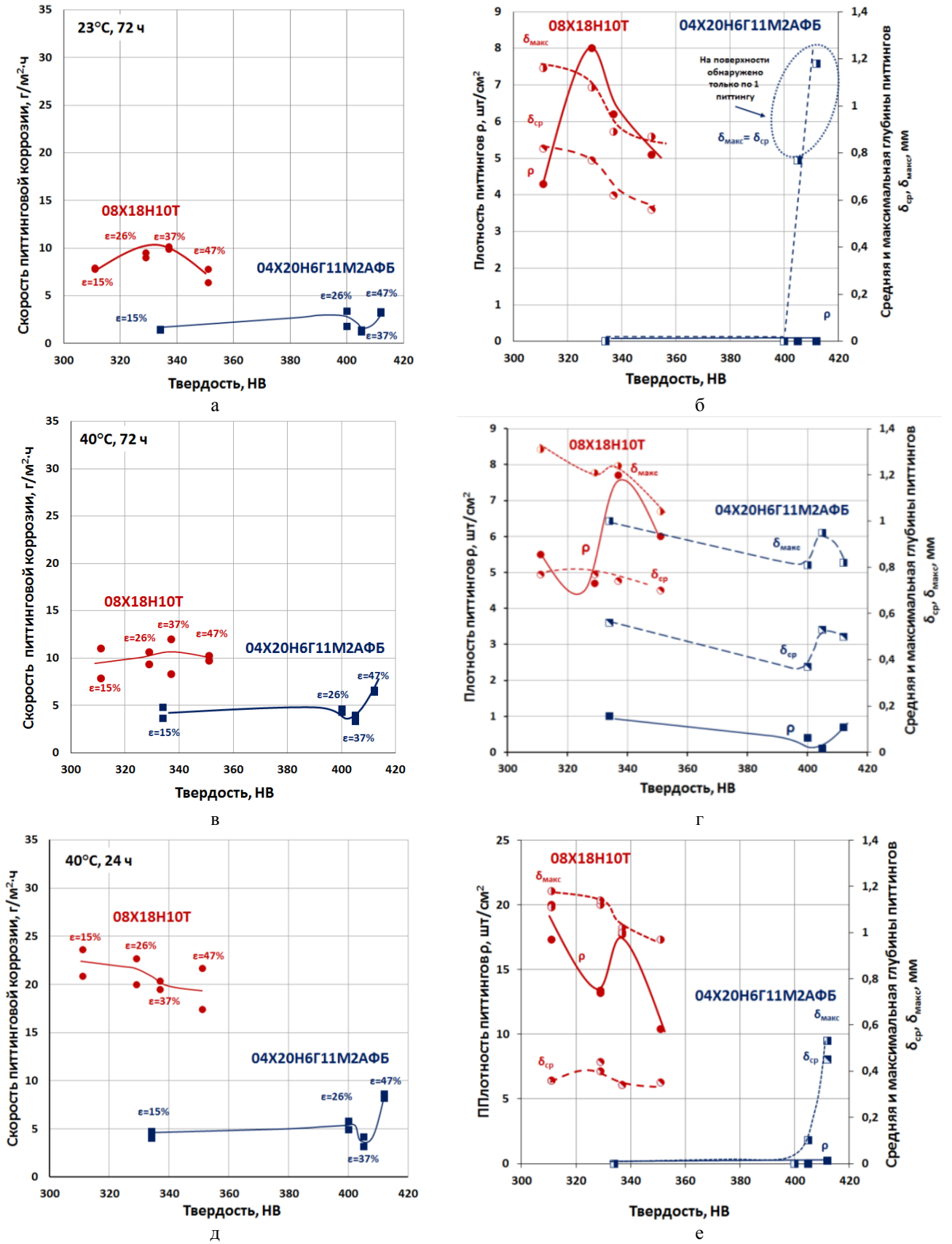


Рисунок 3.13 – Влияние твердости аустенитных сталей 04X20H6Г11М2АФБ и 08X18H10Т на скорость питтинговой коррозии (а, в, д), плотность (ρ) и глубину питтингов (δ) (б, г, е) в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при 23°C (а) и 40°C (б) в течение 72 часов, при 40°C (в) в течение 24 часов

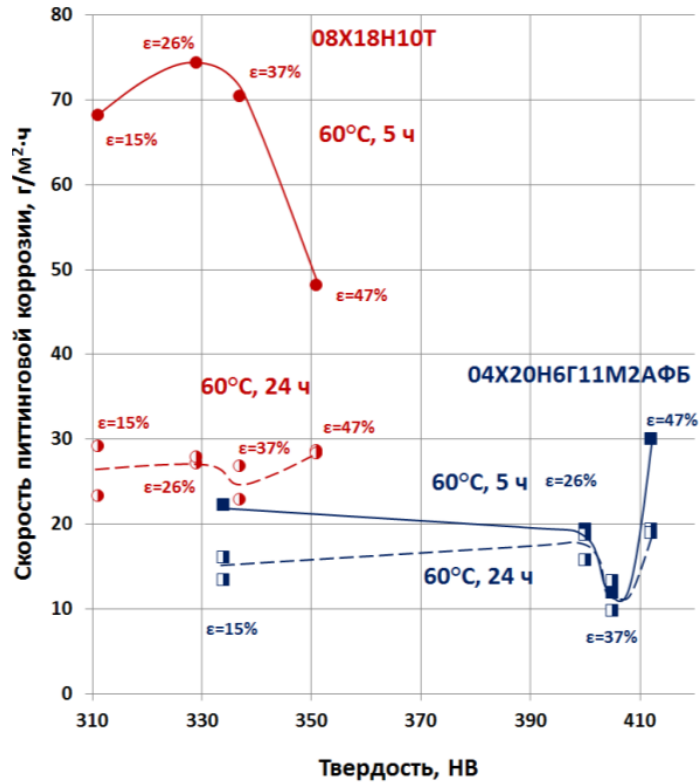
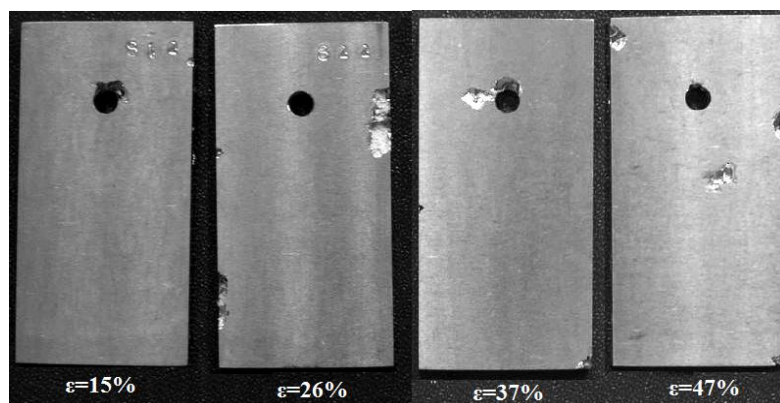


Рисунок 3.14 – Изменение скорости коррозии в 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при 60°C в течение 5 и 24 часов в зависимости от твердости сталей 04X20H6Г11M2АФБ и 08X18H10T

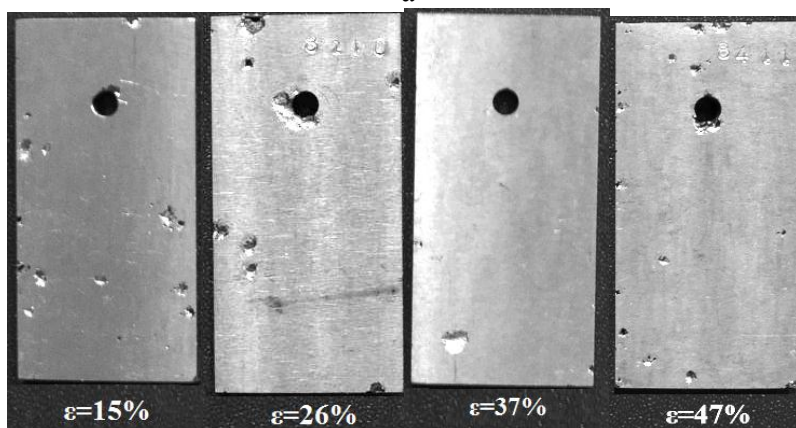
Показано, что холодная пластическая деформация при комнатной температуре предварительно аустениitizedированной стали 04X20H6Г11M2АФБ вплоть до степени обжатия 27% не увеличивает скорость ПК. При повышении степени деформации до 37% скорость ПК снижается в  $\sim 1,5 - 2$  раза. При дальнейшем увеличении степени холодной деформации происходит резкое возрастание склонности к питтинговой коррозии (рисунки 3.13 а, в, д, 3.14).

Анализ внешнего вида испытанных образцов показал, что при комнатной температуре (72 часа) и повышенной до 40°C (24 часа) коррозионные поражения на образцах стали 04X20H6Г11M2АФБ в основном были расположены по граням (рисунок 3.15 а, в). В соответствии с методикой, описанной в п.2.3.3, такие коррозионные поражения не учитывались при измерении глубины и плотности питтингов. На рабочей поверхности образцов после деформации 37 и 47% было обнаружено по 1 питтингу, в связи с чем средняя и максимальная глубины были равны друг другу и составляли 0,77 мм для  $\epsilon=37\%$  и 1,18 мм для  $\epsilon=47\%$  (рисунок 3.13 б, е).

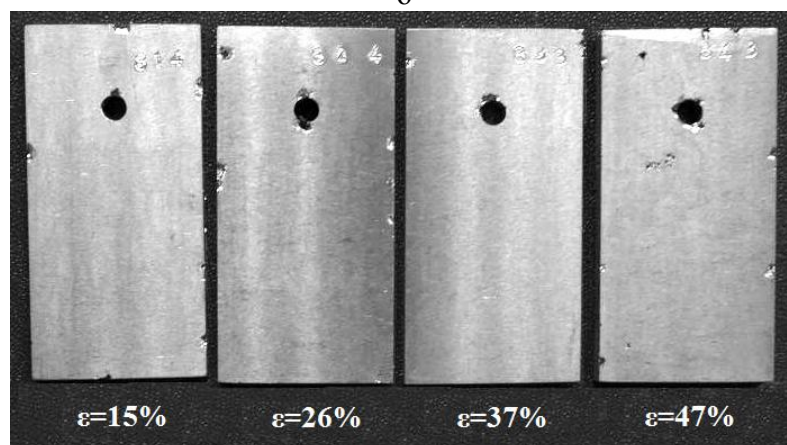
В ходе испытаний при температуре 40°C с увеличением времени выдержки до 72 часов и при 60°C с выдержкой 5 и 24 часов минимум склонности к ПК азотсодержащей стали при деформации 37% также сопровождался минимальными значениями плотности питтингов и повышением их глубины (рисунки 3.15 б, г, 3.15 б, г).



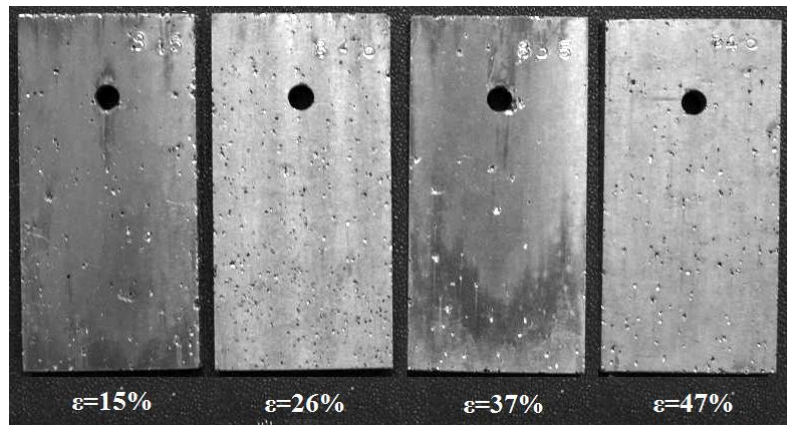
а



б



в



г

Рисунок 3.15 – Внешний вид образцов стали 04X20H6Г11М2АФБ после испытаний в 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при 23 (а) и 40°C (б) в течение 72 часов, при 40 (в) и 60°C (г) в течение 24 часов

В холоднокатаной стали 08X18H10T (в отличие от марки 04X20H6Г11M2АФБ) при степени деформации 37% наблюдался максимум скорости ПК при испытаниях при 23°C в течение 72 часов и 60°C с выдержкой 5 часов (рисунки 3.13 а, 3.14).

Экспозиция образцов стали 08X18H10T в 10%FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O в течение 24 и 72 часов при 40°C и в течение 24 часов при 60°C не выявила значительного изменения скорости коррозии с ростом степени деформации (рисунки 3.13 в, д, 3.14), а значения максимальной и средней глубины снижались с увеличением степени обжатия при холодной прокатке (рисунок 3.13 б, г, е).

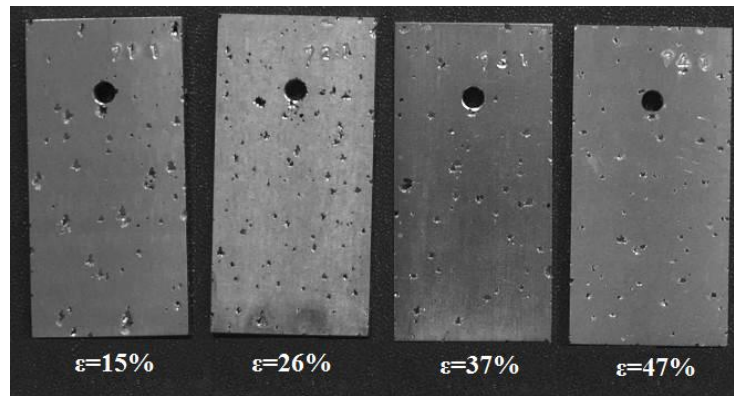
Из анализа результатов исследований коррозионной стойкости 2-х сталей следовало, что потери массы холоднокатаной стали 08X18H10T при протекании ПК в 2 – 7 раз превышали коррозионные потери стали 04X20H6Г11M2АФБ. Также плотность коррозионных поражений на поверхности хромоникелевой стали была выше при всех режимах испытаний по сравнению с азотсодержащей хромомарганцевоникелевой сталью (рисунки 3.15, 3.16).

Для объяснения причин повышения стойкости к питтинговой коррозии холоднокатаной стали 04X20H6Г11M2АФБ при степени обжатия 37% были проведены исследования текстуры рабочей поверхности образцов методом EBSD (рисунок 3.17).

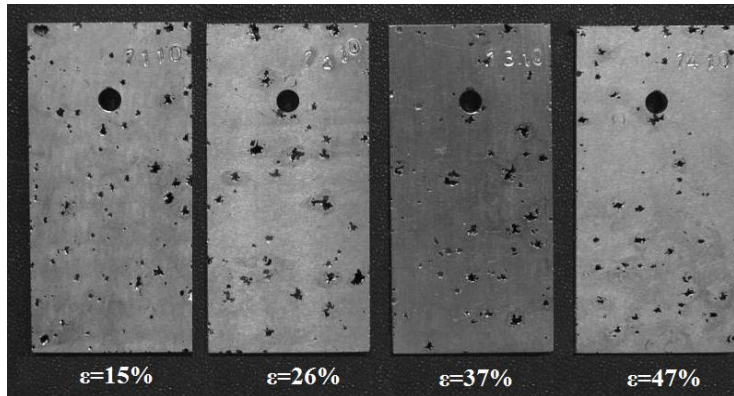
Из анализа карт распределения разориентировок и полюсных фигур видно, что увеличение степени холодной пластической деформации приводит к изменению преимущественной ориентировки кристаллографических плоскостей аустенитных зерен на внешней поверхности листового проката стали. В образцах стали со степенями обжатия 15, 26 и 47% преимущественная ориентировка пространственной кристаллической решетки аустенита соответствовала плоскости {101} (рисунок 3.17 а, б, г). При степени обжатия 37% (с минимумом скорости ПК) происходил разворот зерен с плотноупакованной плоскостью {111} параллельно поверхности проката (рисунок 3.17 в).

Именно с формированием текстуры из плотноупакованных плоскостей на поверхности холоднодеформированной хромоникелевой стали авторы публикаций [66, 73] связывали повышение коррозионной стойкости. Исходя из того, что пассивная пленка повторяет топографию поверхности стали, можно предположить, что от преимущественной ориентировки плоскостей вдоль этой поверхности зависит, насколько плотным является оксидный слой на металле.

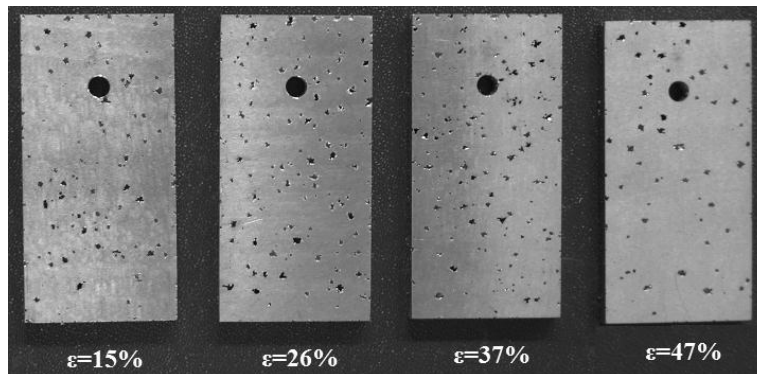
Повышение скорости ПК при степени деформации 47% было обусловлено возвращением преимущественной ориентировки к плоскости {101} и ростом числа дефектов в структуре металла, способствующим иницированию питтинговой коррозии.



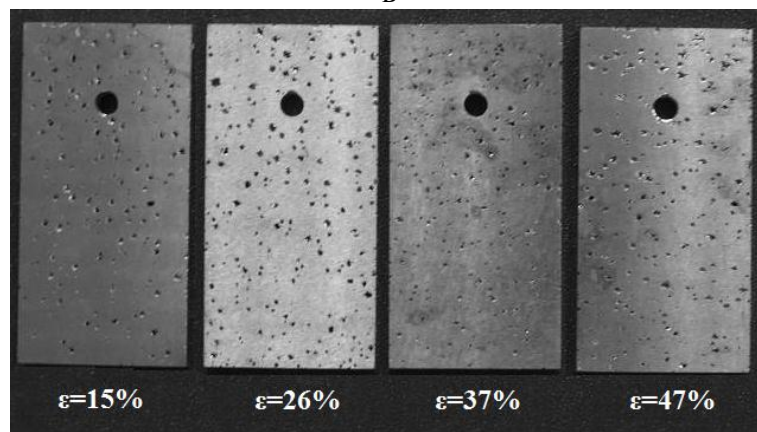
а



б



в



г

Рисунок 3.16 – Внешний вид образцов стали 08X18H10T после испытаний в 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при 23°C (а) и 40°C (б) в течение 72 часов, при 40°C (в) и 60°C (г) в течение 24 часов

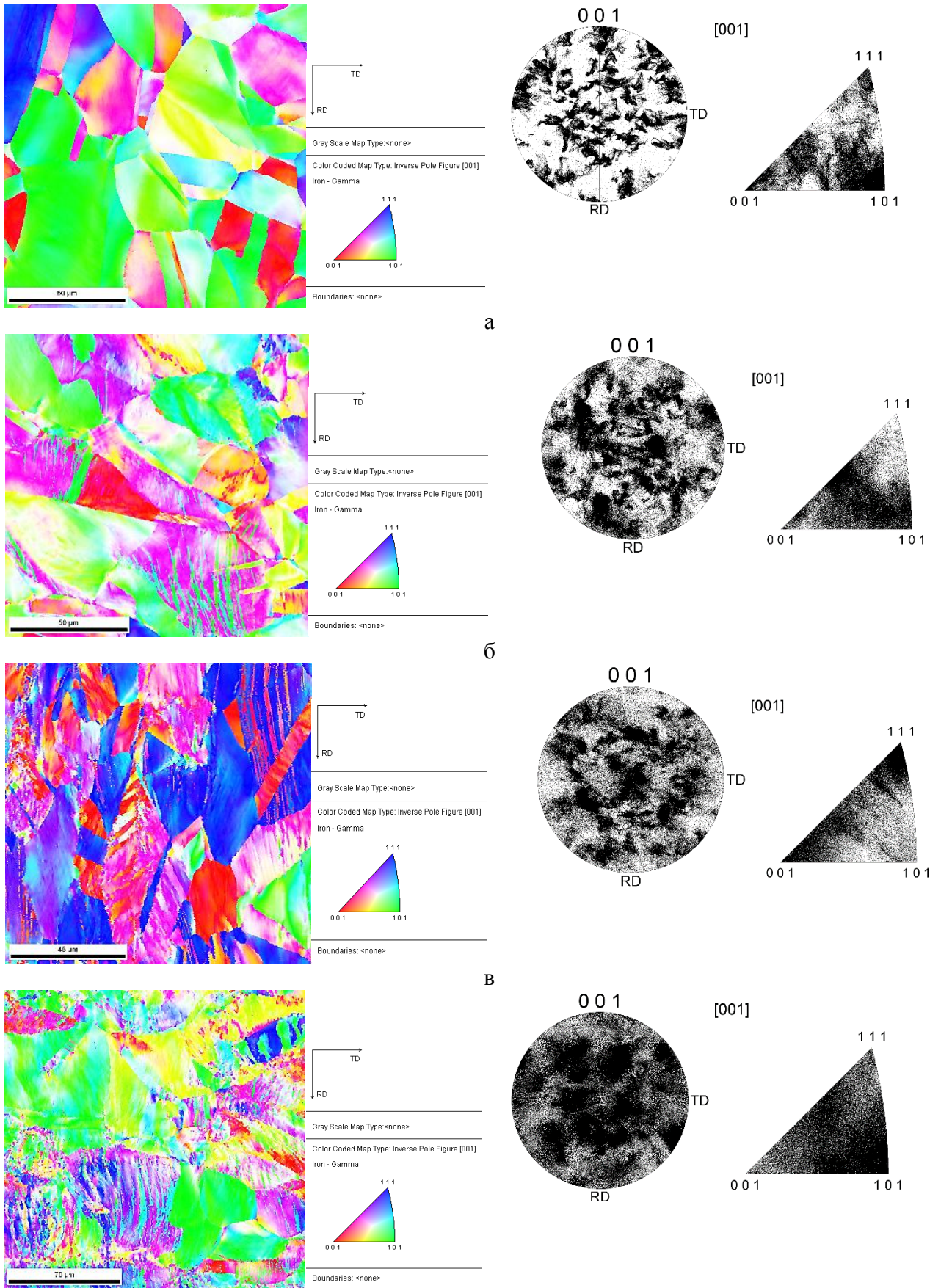


Рисунок 3.17 – Карты распределения разориентировок и полюсные фигуры стали 04X20H6Г11М2АФБ после деформации 15% (а), 26 % (б), 37% (в), 47% (г)

При проведении испытаний электрохимическим методом в 3,5%-м растворе NaCl при комнатной температуре на стойкость к ПК стали 04X20H6Г11M2АФБ после холодной пластической деформации на 15 и 47% получены высокие значения потенциалов питтингообразования (~1100 мВ по н.в.э.), в то время как потенциалы репассивации находились на уровне 30 – 40 мВ (н.в.э.) (рисунок 3.18).

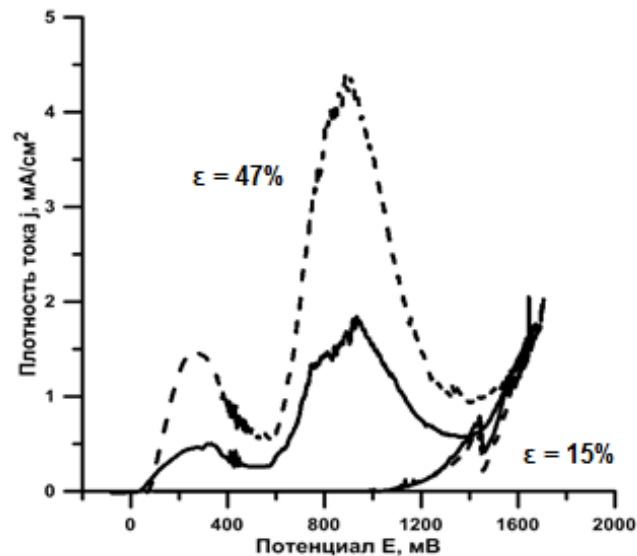


Рисунок 3.18 – Анодные поляризационные кривые в 3,5% растворе NaCl стали 04X20H6Г11M2АФБ после холодной пластической деформации 15 и 47%

Исследования процессов зарождения и развития питтингов на поверхности холоднодеформированной стали с помощью лазерного конфокального микроскопа показали, что инициирование коррозионных поражений происходит в местах, имеющих дефекты структуры, дальнейшее развитие питтингов повторяет текстуру стали (рисунок 3.19).

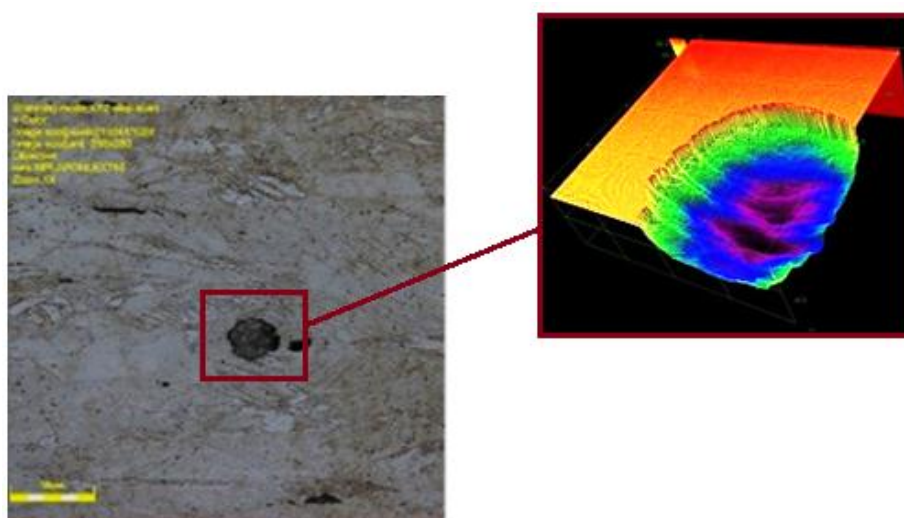


Рисунок 3.19 – Зарождение питтингов в 3,5% растворе NaCl на поверхности образцов холоднокатаной стали 04X20H6Г11M2АФБ после деформации 47%



Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что холодная пластическая деформация сталей 04X20H6Г11M2АФБ и 08X18H10Т со степенями обжатия до 47% при комнатной температуре, не вызывающая мартенситного превращения, неоднозначно влияет на сопротивляемость ПК. Улучшение коррозионной стойкости стали 04X20H6Г11M2АФБ наблюдается при степени деформации 37%, что можно объяснить разворотом зерен плотноупакованной поверхностью параллельно плоскости проката, обнаруженным при исследовании методом EBSD.

Минимальные и максимальные значения скорости ПК холоднокатаной стали 08X18H10Т наблюдались при разных степенях обжатия в зависимости от температурно-временных режимов коррозионных испытаний.

### 3.3.2 Холодная пластическая деформация при отрицательной температуре

Как отмечено в Главе 1, в работах [67, 69] приводятся противоречивые данные о влиянии мартенсита деформации на коррозионную стойкость аустенитных сталей. По результатам исследований структуры образцов хромомарганцевой стали 03X17АГ7 со «сверхравновесным» содержанием азота после одноосного растяжения при отрицательных температурах (см. п. 2.1.3, плавка 37), данная сталь была выбрана для изучения влияния мартенсита деформации на коррозионную стойкость. Для сравнения параллельно проводились испытания стали 08X18H10Т (плавка 4, см. таблицу 2.1). Стали отличались композицией легирования и индексом питтингостойкости:  $PRE_{03X17AG7} = 26$  и  $PRE_{08X18H10T} = 18$ .

Электрохимические исследования проводили в 3,5 % NaCl по разработанной методике с заданием поляризации с помощью потенциостата-гальваностата Gamry G750 (см. п. 2.3.2). Для испытаний использовались плоские образцы с длиной рабочей части 60 мм и шириной 20 мм (рисунок 3.20) [176], позволяющей закреплять электрохимическую ячейку (с рабочей площадью 1 см<sup>2</sup>) и проводить оценку коррозионной стойкости путем снятия анодных поляризационных кривых.

С целью получения значительного количества мартенсита деформации проводили одноосное растяжение Cr-Mn стали со скоростью 1 мм/мин при минус 60°C и Cr-Ni стали – при минус 40°C, выбор температур осуществлялся на основании проведенных испытаний на растяжение при отрицательных температурах (рисунок 2.7, таблица 2.2).

В ходе растяжения при отрицательных температурах различные области образца испытывали разные степени деформации. Для предварительной оценки образования мартенсита

деформации измеряли твердость по длине образца и содержание магнитной фазы. Установку испытательной ячейки производили в зонах, отличающихся значениями твердости.

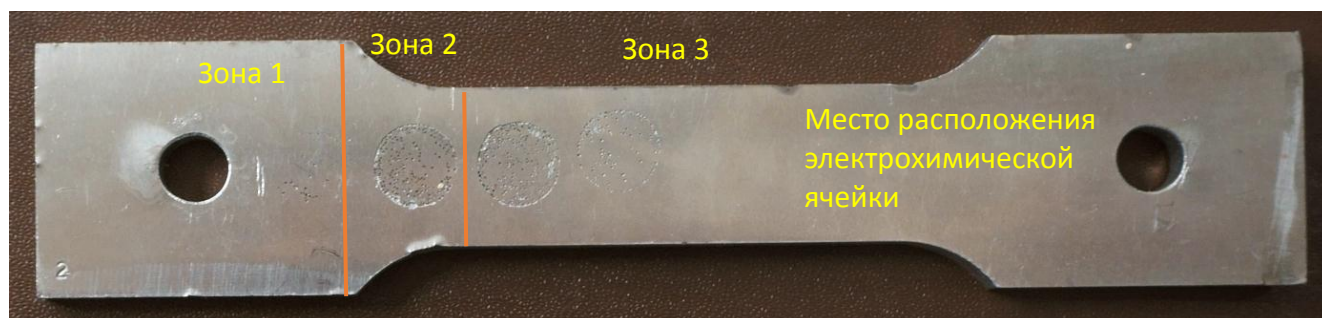


Рисунок 3.20 – Плоский образец для определения стойкости сталей к питтинговой коррозии электрохимическим методом после растяжения при отрицательных температурах (зона 1 – область захвата, без деформации, зона 2 – переходная область, деформация минимальна, зона 3 – рабочая часть образца, где образуется различное количество мартенсита)

В недеформированном состоянии хромомарганцевая сталь 03X17AG7 ( $PRE = 26$ ) обладала более высоким потенциалом  $E_{ПО} = 406$  мВ (н.в.э.) по сравнению со сталью 08X18H10T ( $PRE = 18$ )  $E_{ПО} = 300$  мВ (н.в.э.) (рисунок 2.29 б).

Потенциалы питтингообразования, полученные при снятии анодных кривых на различных участках зоны 3 деформированных образцов обеих сталей, значительно отличались. При сопоставлении  $E_{ПО}$  с содержанием магнитной фазы и были построены зависимости, представленные на рисунке 3.21.

Показано, что проведение одноосного растяжения при отрицательной температуре приводило к образованию мартенсита деформации, количество которого для каждой стали различалось. В структуре хромоникелевой стали образовывалось от 14,8 до 18,9%  $\alpha'$ -фазы, в то время как хромомарганцевая сталь содержала от 3,6 до 9,5%  $\alpha'$ -фазы. При нахождении в хромоникелевом аустените 14,8% мартенсита деформации, а в хромомарганцевом – 3,6%, наблюдалось повышение потенциалов питтингообразования до значений  $E_{ПО}^{08X18H10T} = 607$  мВ (н.в.э.) и  $E_{ПО}^{03X17AG7} = 460$  мВ (н.в.э.) по сравнению с результатами испытаний образцов с исходной структурой. Дальнейшее увеличение количества магнитной фазы (9,5%) в стали 03X17AG7 приводило к существенному снижению потенциала питтингообразования до 342 мВ (н.в.э.). Аналогично, стойкость стали 08X18H10T уменьшалась с  $E_{ПО}^{08X18H10T} = 483$  мВ (н.в.э.) с возрастанием доли мартенсита деформации до 18,9% (рисунок 3.21).

После проведения коррозионных испытаний исследовали структуру образцов с помощью оптической металлографии и ПЭМ (см. п. 2.1.3).

Исследованиями ПЭМ показано, что при растяжении стали 08X18H10T в рабочей части

образца (зона 3) помимо формирования мартенсита деформации повышалась плотность дислокаций ( $1,1 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ ) по сравнению с захватной частью образца (зона 1) ( $0,5 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ ). В стали 03X17AG7 плотность дислокаций возрастала от  $0,8 \div 1,2 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$  недеформированной области (зона 1) до  $2,7 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$  в рабочей части образца (зона 3), также повышалась дефектность структуры за счет образования дефектов упаковки и двойников.

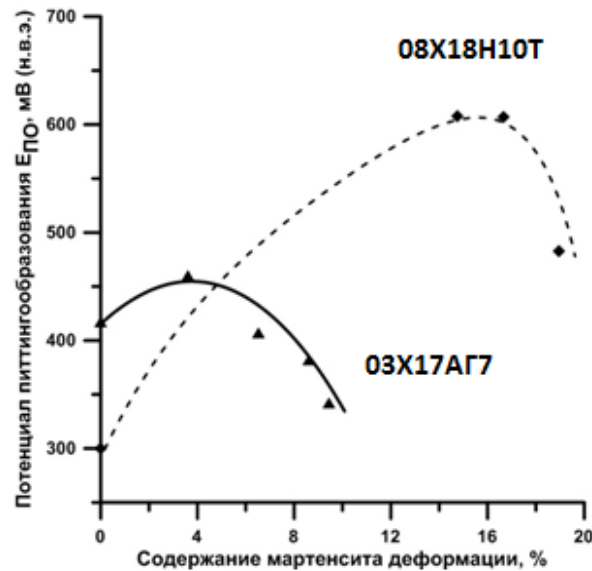


Рисунок 3.21 - Влияние содержания мартенсита деформации на потенциал питтингообразования в 3,5% NaCl сталей 03X17AG7 и 08X18H10T после холодной пластической деформации при отрицательной температуре

Известно, что рост количества дефектов и плотности дислокаций приводит к снижению коррозионной стойкости нержавеющей сталей в связи с увеличением растягивающих напряжений в металле, нарушением сплошности пассивной пленки и появлением большего числа мест благоприятных для зарождения питтингов [64, 69]. Облегчению процессов зарождения и развития ПК могут способствовать микротрещины, возникающие при деформировании металла вблизи неметаллических включений, карбидов, нитридов и карбонитридов [177]. С другой стороны, согласно работе [178] повышение стойкости к ПК аустенитных сталей при образовании небольшого количества мартенсита объясняется формированием сжимающих напряжений. Таким образом, при холодной пластической деформации формируются элементы структуры, оказывающие противоположное действие на коррозионную стойкость.

Кроме того, дополнительный отрицательный эффект может достигаться при выведении хрома и азота из твердого раствора аустенита при образовании нитридов. Аналогичная ситуация наблюдается в структуре 03X17AG7, где выявлены частицы нитрида хрома (рисунок 3.22 а), не растворившиеся даже после высокотемпературной закалки от 1200°C.

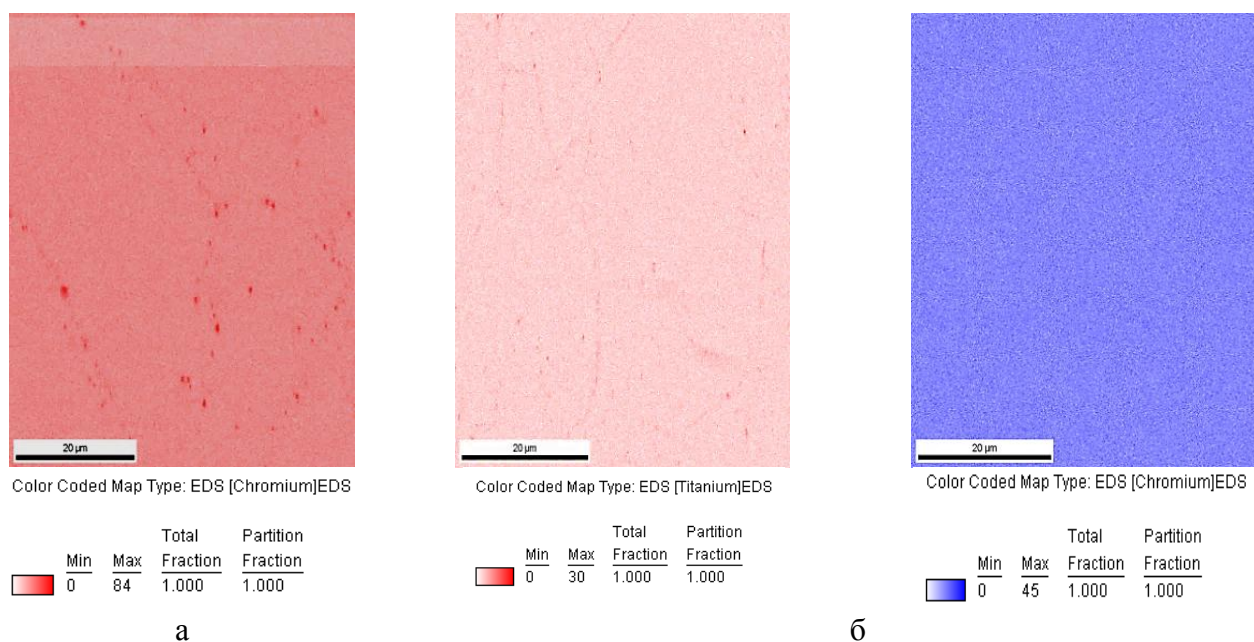


Рисунок 3.22 – Идентификация нитридов хрома в структуре стали 03X17AG7 (а) и карбидов титана в стали 08X18H10T (б) по картам распределения элементов, полученных методом EBSD

Таким образом, образование мартенсита деформации в хромомарганцевой стали в количестве до 3,6%, а в хромоникелевой – до 14,8%, повышает стойкость к питтинговой коррозии. При увеличении доли  $\alpha'$ -фазы более 3,6 и 16,7% в структуре сталей 03X17AG7 и 08X18H10T соответственно скорость ПК возрастает за счет повышения плотности дислокаций и количества дефектов упаковки, обнаруженных при исследовании с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На снижение коррозионной стойкости, возможно, отрицательно влияет наличие нитридов хрома в азотсодержащей стали из-за уменьшения индекса PRE и образования при холодной пластической деформации трещин на границе матрицы и частиц вторичных фаз.

### 3.4 Влияние шероховатости поверхности на развитие питтинговой коррозии

Влияние шероховатости поверхности исследовали на образцах стали 08X18H10T в горячекатаном и холоднокатаном состоянии после различных режимов электрохимической полировки (см. п. 2.1.6). Состояние поверхности перед испытаниями оценивали путем измерения шероховатости каждой стороны образца с определением параметров  $R_a$  и  $R_z$ , где  $R_a$  – среднеарифметическое отклонение профиля, мкм;  $R_z$  – высота неровностей профиля по 10 точкам, мкм (рисунок 3.23).

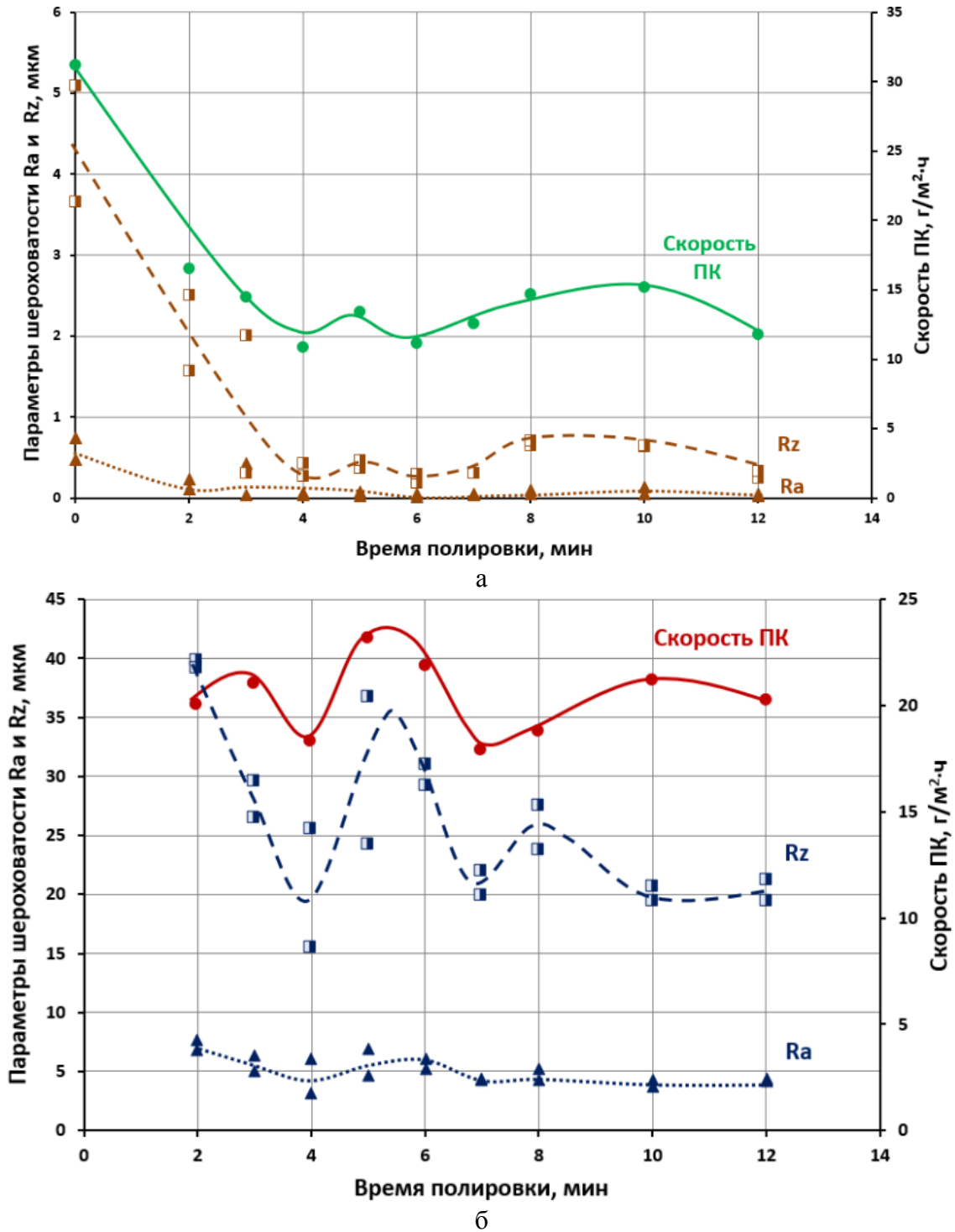


Рисунок 3.23 – Влияние времени электрополировки на параметры шероховатости Ra и Rz и скорость питтинговой коррозии холоднокатаной (а) и горячекатаной стали 08X18H10T в 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при 23°C в течение 5 часов

Исследование коррозионной стойкости проводили в 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при 23°C в течение 5 часов. Анализ скорости ПК, времени электрополировки и параметров шероховатости (рисунок 3.23) показывает:

- значения шероховатости поверхности холоднокатаной стали снижались примерно в 25 раз с увеличением времени электрополировки от  $Ra = 0,74$  мкм и  $Rz = 5,09$  мкм до  $Ra = 0,02$  мкм

- и  $Rz = 0,19$  мкм, в то время как для горячекатаного металла в 2,5 раза - от  $Ra = 7,63$  мкм и  $Rz = 39,79$  мкм до  $Ra = 3,15$  мкм и  $Rz = 15,52$  мкм;
- скорость питтинговой коррозии холоднокатаной стали с увеличением продолжительности электрополировки снижается почти в 3 раза от 31,16 до 10,87 г/м<sup>2</sup>·ч, горячекатаной стали – находится в пределах от 17,88 до 23,16 г/м<sup>2</sup>·ч практически вне зависимости от времени электрохимической обработки;
  - скорость коррозии как холоднокатаной, так и горячекатаной стали коррелирует с параметрами шероховатости;
  - проведение 4-минутной электрохимической обработки холоднокатаной стали вызывает значительное снижение скорости коррозии и параметров шероховатости, при дальнейшем увеличении продолжительности электрополировки указанные характеристики остаются практически постоянными.

Исходя из обнаруженной корреляции значений скорости ПК и параметра шероховатости  $Rz$ , были построены соответствующие графики (рисунок 3.24 а, б), а также зависимости плотности питтингов от  $Rz$  (рисунок 3.24 в, г). Видно, что в холоднокатаной стали с уменьшением параметров шероховатости повышается стойкость к коррозии и снижается плотность питтингов (рисунок 3.24 а, в).

Для горячекатаной стали также наблюдается тенденция снижения скорости коррозии с уменьшением  $Rz$ , не коррелирующая с изменением плотности питтингов (рисунок 3.24 б, г). В связи с высокой неоднородностью поверхности горячекатаной стали (наличием выступов и углублений), которая даже за продолжительное время проведения электрополировки не выравнивается, на ней имеется большое количество участков, благоприятных для зарождения ПК. В то время как из-за конкуренции развитие соседних питтингов не происходит, так как известно, что рядом с образовавшимся питтингом зарождение новых локальных повреждений затруднено [6].

Представленные фотографии внешнего вида образцов после испытаний в 10%  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  при 23°C в течение 5 часов подтверждают вывод о том, что для холоднокатаной стали 08X18H10T, обладающей достаточно низкими значениями шероховатости, параметры  $Ra$  и  $Rz$  влияют на плотность питтингов (рисунок 3.25 а, б). Так, на образцах, имеющих минимальные  $Rz = 0,27 \div 0,43$  мкм, образовывалось 1,8 питтинга на 1 см<sup>2</sup>, а скорость ПК составила 11,15 г/м<sup>2</sup>·ч, на образцах с максимальной шероховатостью ( $Rz = 1,57 \div 2,5$  мкм) плотность коррозионных поражений возросла до 3,2 шт/см<sup>2</sup> (рисунок 3.25 а, б), при этом также наблюдалось повышение скорости ПК до 16,55 г/м<sup>2</sup>·ч.

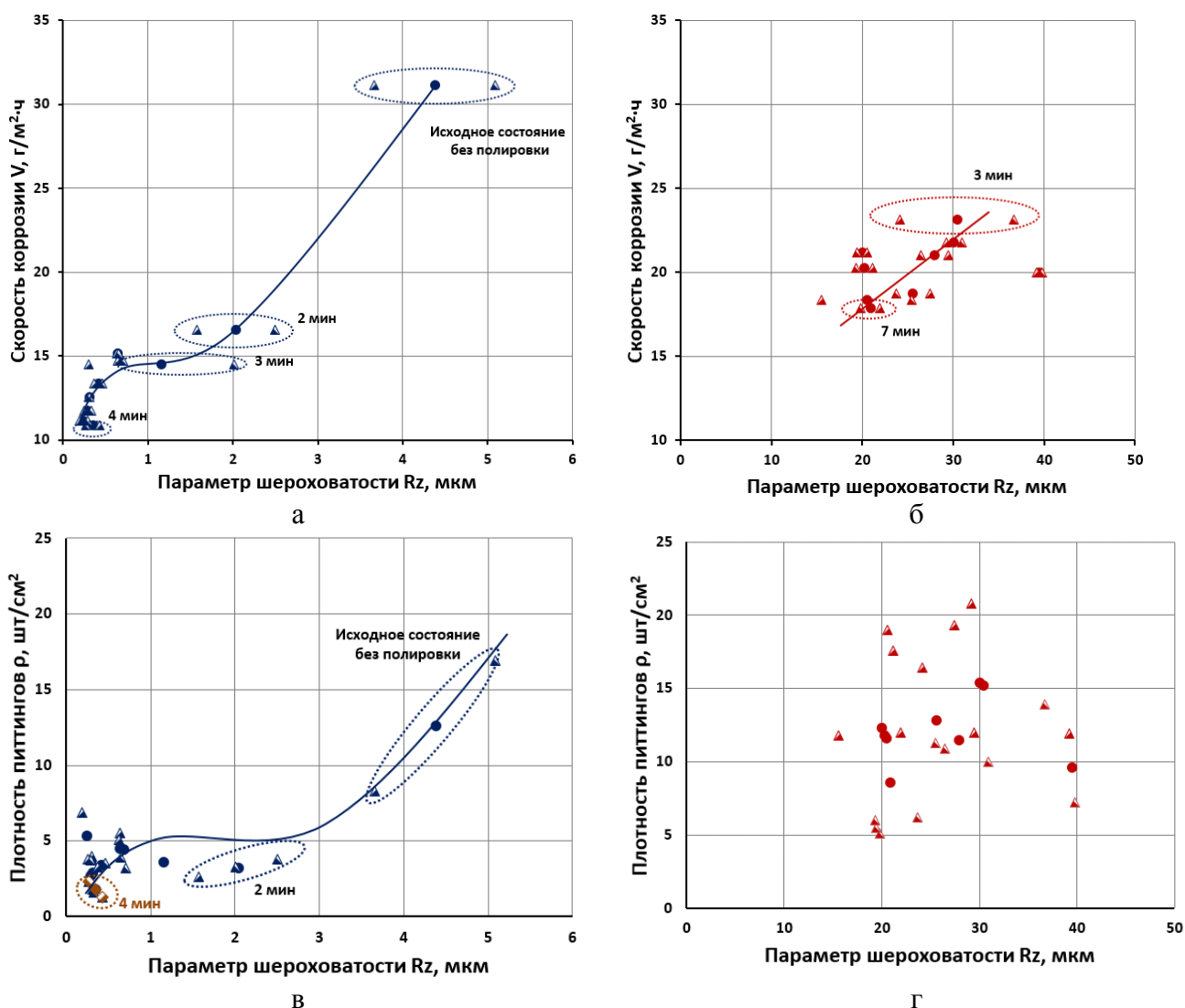


Рисунок 3.24 – Влияние параметра шероховатости Rz на скорость коррозии холоднокатаной (а, в) и горячекатаной стали (б, г) 08X18H10T в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при 23°C в течение 5 часов (● – среднее значение Rz, полученное при измерении параметра на двух сторонах образца; ▲ – параметр Rz, на 1 стороне; ▲ – параметр Rz, на 2 стороне)

Для горячекатаной стали 08X18H10T зависимости плотности коррозионных поражений от шероховатости не наблюдается (рисунок 3.24 г). Так, образец с минимальными значениями  $Rz=15,52\div 25,49$  мкм имел на поверхности 11,6 шт/см<sup>2</sup> питтингов, скорость ПК равнялась 18,35 г/м<sup>2</sup>·ч. Для образцов с  $Rz=39,21\div 39,79$  мкм плотность поражений снижалась до 9,6 шт/см<sup>2</sup>, а скорость коррозии возрастала до 20,01 г/м<sup>2</sup>·ч.

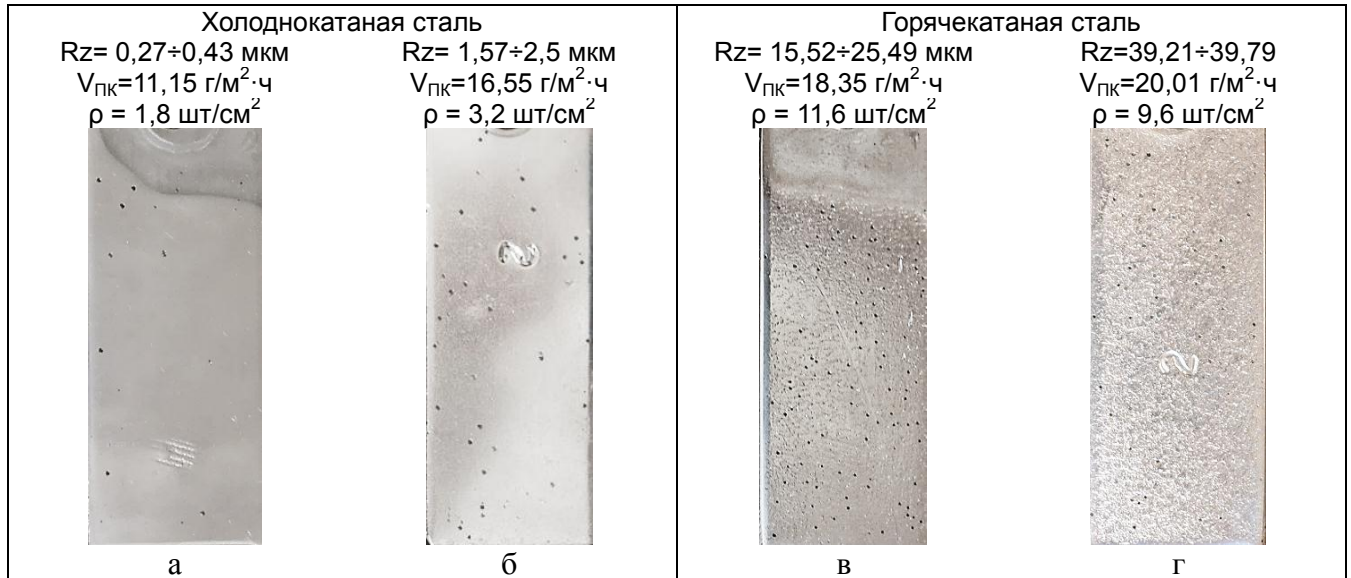


Рисунок 3.25 – Внешний вид образцов холоднокатаной (а, б) и горячекатаной (в, г) стали 08X18H10T после испытаний в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при 23°C в течение 5 часов с указанием параметра шероховатости исходной поверхности, скорости ПК и количества питтингов

Таким образом, снижение параметра шероховатости  $Rz$  холоднокатаной стали при проведении электрополировки позволяет снизить скорость коррозии холоднокатаной стали в 3 раза и горячекатаной стали – на 18%. При этом с уменьшением параметров шероховатости холоднокатаной стали снижается количество питтингов на единицу поверхности. Электрополировка горячекатаной стали не приводит к полному удалению окалина, остается неоднородная (высокоразвитая) поверхность, способствующая иницированию многочисленных питтингов.

### 3.5 Исследование стойкости нержавеющей сталей к щелевой коррозии

Развитие щелевой коррозии чаще всего связано с неправильным/неудачным конструированием отдельных узлов системы, где могут возникать зазоры и щели, также причиной ЩК является биообрастание металлической поверхности. Исследование стойкости нержавеющей сталей (см. таблицы 2.1, 2.3) к ЩК проводили в соответствии с разработанной методикой (п. 2.3.3) в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при различных температурах (5, 10, 23 и 40°C) в течение 24 и 72 часов. Для создания щелевого зазора на рабочих поверхностях образца закрепляли фторопластовые блоки площадью 10 мм<sup>2</sup> с помощью уплотняющей резинки.



### 3.5.1. Влияние химического состава нержавеющей сталей на стойкость к щелевой коррозии

Проведение испытаний на ЩК нержавеющей сталей с различным химическим составом (плавки 6, 8, 11, 13, 35, см. таблицы 2.1, 2.3) показало, что аустенитная сталь 04X20H14Г6М2АСБ (плавка 13, PRE=32) имела минимальные коррозионные потери при всех температурах испытаний от 5 до 23°C (рисунок 3.26). Сталь AISI 316 (плавка 8, PRE=24), содержащая 2% Мо, показала повышенную склонность к ЩК, по сравнению со сталью 1.4301 (плавка 6, PRE=19), российским аналогом стали 08X18H10Т. Согласно металлографическим исследованиям (рисунок 2.1 б) в структуре стали AISI 316 наблюдались продукты распада δ-феррита вдоль направления проката, а также нитриды, что приводило к повышению потери массы при испытаниях на стойкость к ЩК.

Коррозионные потери сталей 08X22H6Т (плавка 35, PRE=22) и 1.4301 были сопоставимы. Можно предположить, что аустенитно-ферритные стали с низким содержанием хрома и отсутствием молибдена не обеспечивают предпологаемо высокую коррозионную стойкость дуплекс-сталей.

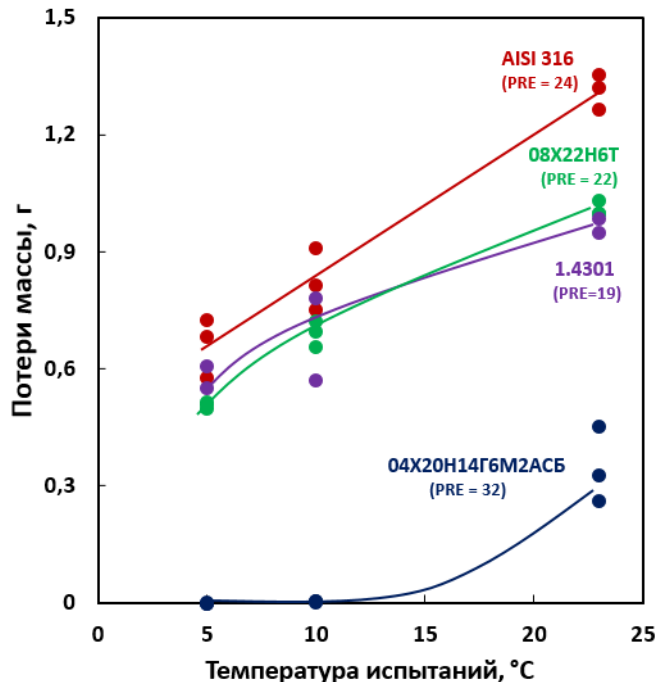


Рисунок 3.26 – Потери массы образцов нержавеющей сталей при испытании на стойкость к щелевой коррозии в 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в течение 72 часов при различных температурах

В п. 3.2 рассмотрена стойкость к ПК в 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при различных температурах и времени экспозиции стали типа X20H6Г11M2АФБ (плавка 11, PRE=32) с повышенным

содержанием углерода (0,09%) после аустенитизации и провоцирующих нагревов при 700°C в течение 2 и 10 часов. Проведение испытаний указанных образцов на склонность к ЩК в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O с выдержкой 72 часа при 5, 10 и 23°C показали возрастание потери массы образцов как в аустенитизированном, так и в сенсibilизированном состояниях с увеличением температуры испытаний (рисунок 3.27).

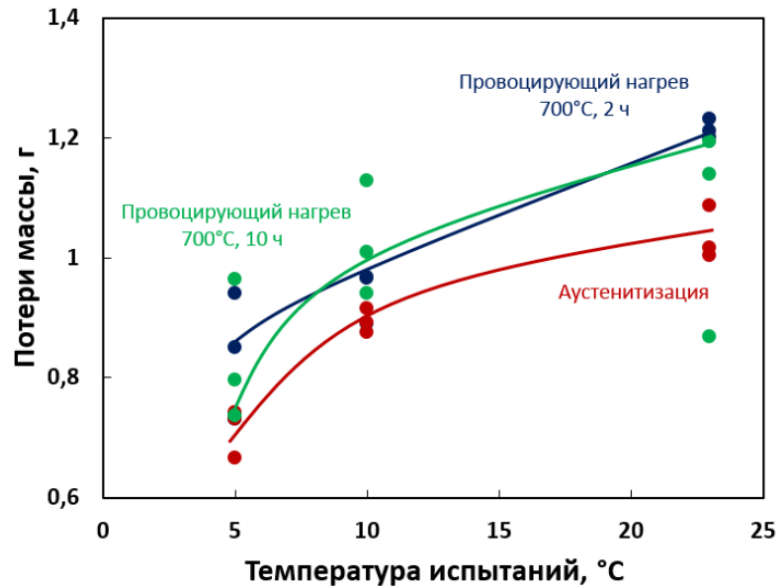


Рисунок 3.27 – Потери массы образцов стали типа X20H6Г11M2АФБ (0,09%С) после различных термических обработок, полученные при испытании на стойкость к щелевой коррозии в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O в течение 72 часов при различных температурах

Наименьшие коррозионные потери имела сталь после высокотемпературной обработки. Проведение провоцирующего нагрева в течение 2 часов повышало потери массы в 1,2 раза по сравнению с аустенитизированной сталью. Сенсibilизация в течение 10 часов не приводила к существенному росту коррозионных потерь в сравнении с 2-х часовой выдержкой, при этом наблюдался большой разброс в значениях потери массы.

### 3.5.2 Стойкость к щелевой коррозии нержавеющей сталей с переменным содержанием никеля, марганца и азота

Исследования на стойкость к щелевой коррозии сталей базового состава 04X20M2ФБ с переменным содержанием никеля, марганца и азота, и хромомарганцевой стали 03X17АГ7 проводили в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при температуре 40°C в течение 24 часов (см. таблицы 2.3, 3.5).

Таблица 3.5 – Средние потери массы при испытаниях на стойкость к щелевой коррозии сталей с переменным содержанием марганца, никеля и азота в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при температуре 40°C в течение 24 часов

№ плавки	Ni, %масс	Mn, %масс	N, %масс.	PRE	Средние потери массы при 40°C 24 ч, г
32	0,1	0,30	0,05	24	3,07
33	0,1	6,36	0,40	32	1,30
34	0,1	10,86	0,43	31	1,02
37	0,1	6,80	0,47	26	1,08
35	6,8	1,62	0,14	24	0,61
39	7,4	11,06	0,05	24	0,96
19	6,0	11,00	0,45	31	0,34

По результатам испытаний на ЦК сталей с различным содержанием аустенитообразующих элементов построены зависимости потери массы от индекса питтингостойкости с указанием уровня легирования никелем и соответствующим содержанием азота (рисунок 3.28). Видно, что Cr-Mn стали (синяя линия) обладают большей склонностью к ЦК, которая снижается при повышении концентрации азота. Сталь 03X17AG7 со «сверхравновесным» содержанием азота (0,47% N, PRE=26) имеет потери массы на уровне безникелевых сталей с PRE=31-32. Следовательно, легирование никелем позволяет снижать коррозионные потери, а введение азота до 0,45% - получать минимальную склонность к ЦК.

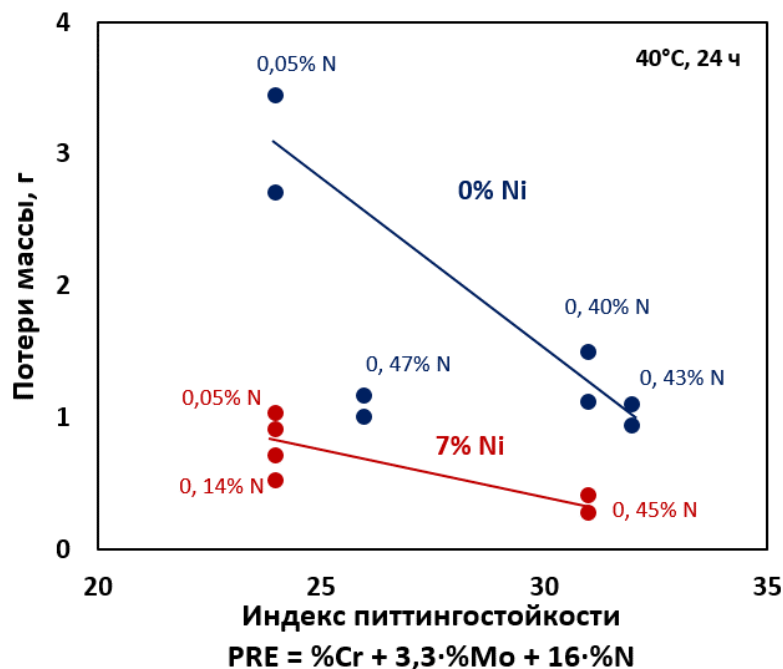


Рисунок 3.28 – Влияние индекса питтингостойкости PRE нержавеющей аустенитных сталей с переменным содержанием никеля, марганца и азота на потери массы при испытаниях на стойкость к щелевой коррозии в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при 40°C в течение 24 часов

Таким образом, при проведении испытаний по разработанной методике показано положительное влияние хрома, молибдена и азота (в виде индекса питтингостойкости PRE), а также никеля на стойкость к щелевой коррозии. Полученные зависимости влияния химического состава на ШК согласуются с результатами испытаний на стойкость к питтинговой коррозии.

### Выводы по главе 3

1. Показано, что при испытании аустенитных нержавеющей сталей по разработанным методикам (химическим и электрохимическим методами) подтверждено повышение стойкости к питтинговой и щелевой коррозии при увеличении индекса питтингостойкости PRE от 16 до 43 вследствие повышения содержания хрома, молибдена и азота.

2. Обнаружено, что легирование никелем 7% и более стали базового состава 04X20M2ФБ позволяет снизить скорость питтинговой в 1,5 – 2 раза и щелевой коррозии в 3 – 5 раз в растворе хлорного железа и повысить потенциалы питтингообразования и репассивации по сравнению с безникелевыми составами, что обусловлено стабилизацией аустенита. Снижение скорости ПК при повышении концентрации марганца от 2 до 12% вызвано увеличением растворимости азота в стали 0,05 до 0,45%.

3. Показано, что скорость питтинговой коррозии нержавеющей сталей аустенитного класса (с переменным содержанием Ni, Mn и N) повышается с увеличением количества ферритной фазы ( $V_{ПК} = 0,11\%Ф + 1,28$  при 23°C, 72 часа) независимо от индекса PRE стали. При этом зарождение и развитие питтингов на поверхности сталей, содержащих δ-феррит от 15 до 42%, зависит от эквивалента питтингостойкости PRE отдельной фазы.

4. Обнаружено, что сопротивляемость ПК сталей, соответствующих НТД по содержанию кислорода и серы, может снижаться вследствие образования вторичных фаз, особенно при загрязненности границ аустенитных зерен карбонитридной фазой, в меньшей степени – выделении их в теле зерна. Выделение карбидов и нитридов сопровождается выведением из твердого раствора аустенита элементов, входящих в формулу расчета индекса питтингостойкости (хрома и азота).

5. Показано, что сенсibilизированная сталь склонна не только к межкристаллитной коррозии, но и подвергается сильной питтинговой и щелевой коррозии в хлоридных растворах.

6. Обнаружено, что холодная прокатка при комнатной температуре с суммарной степенью обжатия 37% предварительно аустенитизированной стали 04X20H6Г11M2АФБ способствует снижению скорости питтинговой коррозии, что можно объяснить разворотом

зерен плотноупакованной плоскостью параллельно рабочей поверхности.

8. Проведение холодной пластической деформации при отрицательной температуре метастабильных аустенитных сталей 03X17AG7 и 08X18H10T приводит к повышению потенциала питтингообразования из-за формирования мартенсита деформации 3,6% в стали 03X17AG7 и 16,7% в стали 08X18H10T. При превышении указанных значений происходит снижение потенциала питтингообразования.

9. Обнаружено, что снижение параметра шероховатости Rz холоднокатаной стали с 5,09 до 0,19 мкм, горячекатаной – с 39,79 до 15,52 мкм (при проведении электрополировки) позволяет снизить скорость коррозии холоднокатаной стали в 3 раза и горячекатаной стали – на 18%. С уменьшением параметров шероховатости снижается плотность коррозионных поражений на поверхности холоднокатаной стали.

## **ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ К ПИТТИНГОВОЙ И ЩЕЛЕВОЙ КОРРОЗИИ НЕРЖАВЕЮЩИХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЛАВЛЕНИЯ**

В данной главе приводятся результаты экспериментальных исследований нержавеющей аустенитных сталей, полученных методом селективного лазерного сплавления (СЛС) и отличающихся величиной показателя PRE, содержанием никеля, марганца и азота (AISI 321, AISI 316L и 04X20H6Г11M2АФБ). Образцы испытаны на стойкость к питтинговой коррозии в основном химическим методом с выдержкой в растворе хлорного железа (10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) при 23, 50 и 60 °С в течение 24 и 5 часов. Выполнен сравнительный анализ сопротивляемости ПК исследуемых сталей в зависимости от режимов термической (аустенитизации, провоцирующих нагревов) и механической обработки. Показана взаимосвязь развития ПК со строением приповерхностного слоя металла и наличием пористости. Выявлены особенности протекания щелевой коррозии сталей, полученных по технологии СЛС.

### **4.1 Сравнительная оценка стойкости к питтинговой коррозии нержавеющей аустенитных сталей, отличающихся величиной индекса питтингостойкости**

Испытания на ПК проводились на образцах аустенитных сталей AISI 321, AISI 316L [158, 179, 180] и 04X20H6Г11M2АФБ (плавки 9, 50, 51, таблицы 2.5), изготовленных методом СЛС. Технология изготовления, химический состав и структура полученных образцов описаны в п. 2.2. Исследуемые стали отличались концентрацией никеля, марганца и азота. Основу сталей AISI 321 и AISI 316L составляла хромоникелевая аустенитная матрица, не содержащая азота. Отличие стали AISI 316L от AISI 321 заключалось в легировании ~2 % молибдена и пониженной концентрации углерода (0,02%) (таблица 2.5). В стали 04X20H6Г11M2АФБ также присутствовал молибден (~1,4%), но количество никеля было снижено до ~7,7% и повышено содержание хрома до 19,5%, кроме того, введены марганец (9,5%) и азот (0,44%). Исходя из разницы основных легирующих элементов, значения индекса питтингостойкости исследуемых сталей значительно отличались: PRE<sub>321</sub>=19, PRE<sub>316L</sub>=27 и PRE<sub>04X20H6Г11M2АФБ</sub>=31.

Результаты измерений скорости питтинговой коррозии в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при 50°С в течение 24 часов для образцов сталей, полученных методом СЛС, представлены на рисунке 4.1. Показано, что скорость ПК исследуемых сталей находится в интервале от 22 до 32 г/м<sup>2</sup>·ч. В отличие от этих же сталей, но изготовленных на базе традиционных металлургических технологий, с ростом величины PRE скорость питтинговой коррозии не снижается, а наоборот

несколько увеличивается. Так, скорость ПК для стали AISI 321 составляет 22-27 г/м<sup>2</sup>·ч, для AISI 316L – 22-29 г/м<sup>2</sup>·ч и для стали 04X20H6Г11M2АФБ – 23-32 г/м<sup>2</sup>·ч.

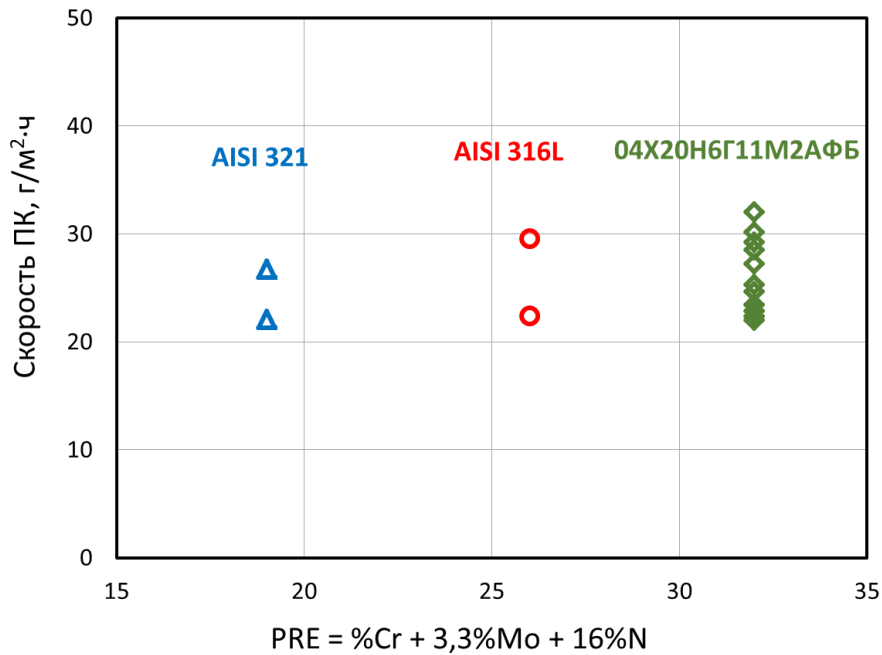


Рисунок 4.1 – Зависимость скорости ПК в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при 50°C в течение 24 ч от индекса питтингостойкости PRE образцов исследуемых сталей, полученных методом СЛС

С целью объяснения расхождения данных по коррозионной стойкости синтезированных материалов с общепринятой зависимостью от величины PRE и учитывая тот факт, что процессы коррозии стартуют с поверхности металла, проведены исследования рельефа исходной поверхности образцов (рисунки 4.2, 4.3) и структуры металла в приповерхностном слое (рисунки 4.5– 4.7), а также во внутреннем объеме (рисунок 2.23).

Установлено, что шероховатость исходной поверхности образцов стали AISI 316L по параметру R<sub>z</sub> (представляющему сумму средних арифметических (абсолютных) отклонений точек пяти наибольших максимумов и пяти наибольших минимумов профиля в пределах базовой длины) значительно превышает аналогичные показатели, определенные для сталей AISI 321 и 04X20H6Г11M2АФБ (рисунок 4.2). При визуальном осмотре образца стали AISI 316L наблюдаются, вероятно, нерасплавленные гранулы металлического порошка, приварившиеся к основной поверхности в процессе построения, и поры, выходящие на поверхность (рисунок 4.3).

Металлографические исследования внутреннего объема выращенного при СЛС металла показывают, что микроструктура всех сталей характеризуется наличием перекрывающихся расплавленных треков с кристаллизованными зернами ячеисто-столбчатой структуры (рисунок 2.23). Преимущественно по границам треков имеются дефекты, которые можно классифицировать как поры.

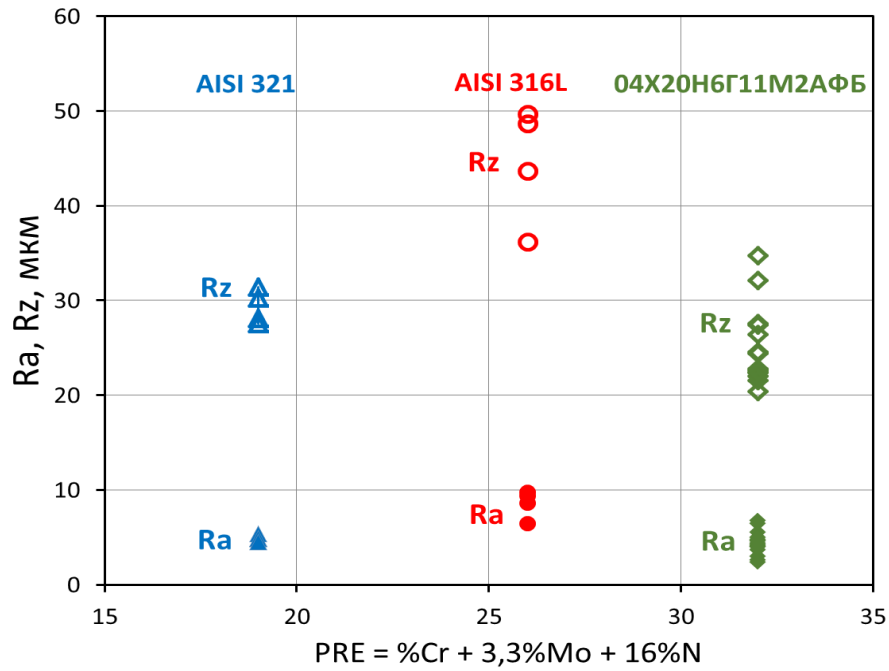


Рисунок 4.2 – Сопоставление значений PRE образцов сталей, полученных при СЛС, и параметров шероховатости  $R_a$  и  $R_z$  их поверхности (до коррозионных испытаний)

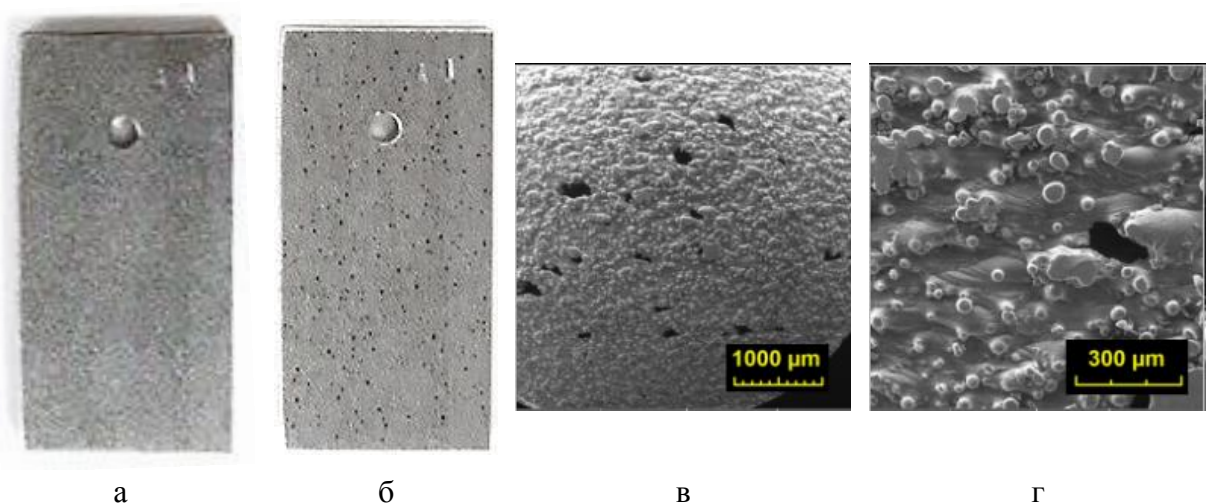


Рисунок 4.3 – Внешний вид и увеличенное изображение поверхности образца до (а, в, г) и после (б) коррозионных испытаний стали AISI 316L, полученной методом СЛС

При изготовлении синтезированных материалов методом селективного лазерного сплавления сначала очерчивались границы (контуры) выращиваемых образцов, затем сканировалась их внутренняя часть, и завершающим этапом являлось повторное прохождение луча лазера по контуру. Исходя из этого, поверхностный слой переплавленного металла нержавеющей сталей отличался от остального объема. При исследовании методами EBSD и металлографии (рисунки 4.4 – 4.7) «окантовки», полученной таким образом, показано, что размер ячеек в микроструктуре дважды переплавленного металла несколько меньше, металл «окантовки» более плотный и менее пористый. Толщина слоя «окантовки» для всех исследуемых сталей составляет 100-120 мкм.



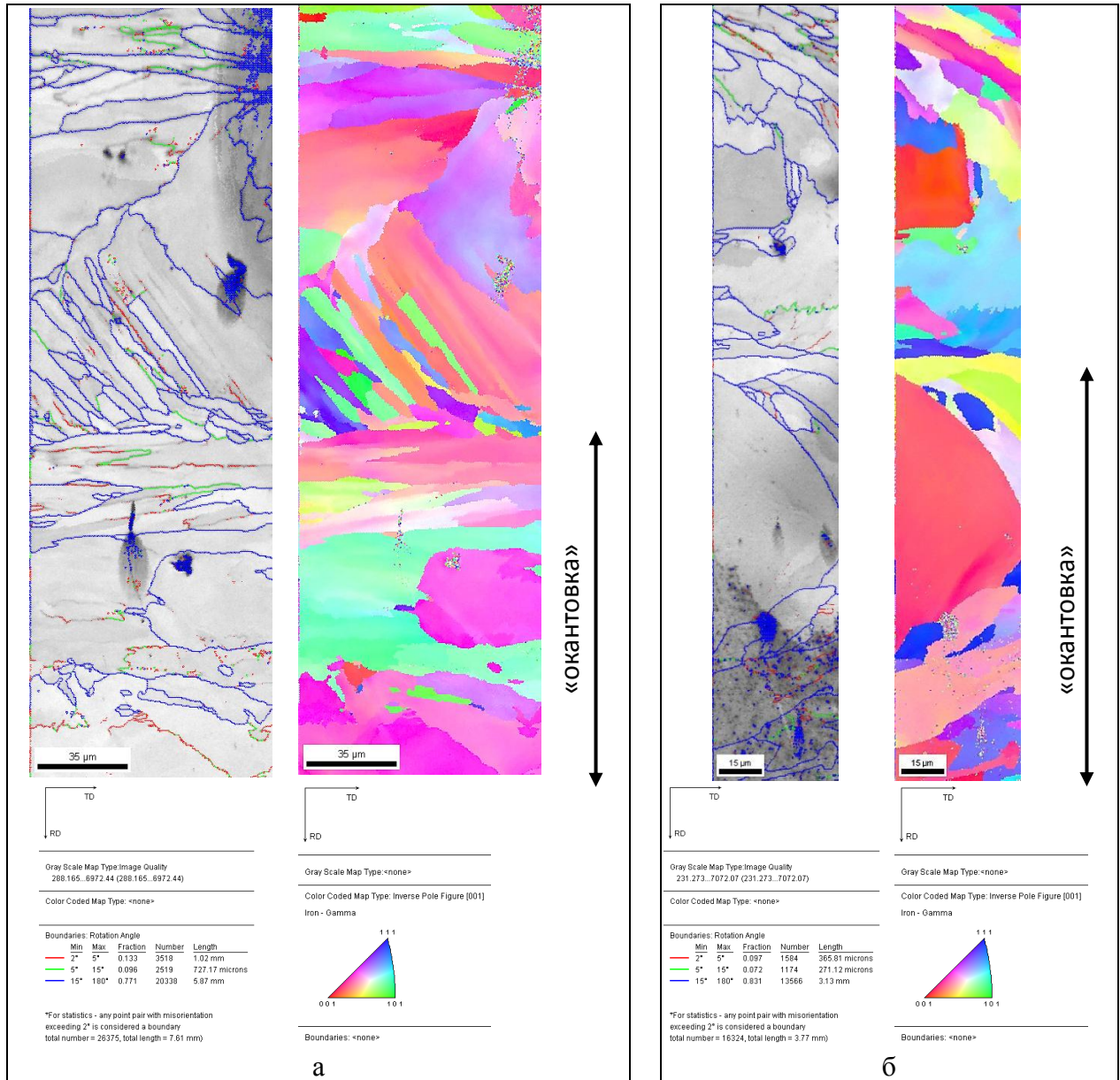


Рисунок 4.4 – EBSD карты распределения разориентировок и границ зерен сталей AISI 321 (а) и AISI 316L (б) в «окантовке», полученных методом СЛС

При экспозиции образцов в хлоридном растворе в наиболее дефектных местах поверхностного слоя («окантовки») происходило инициирование питтинговой коррозии, которая затем развивалась преимущественно в приповерхностном слое, под «окантовкой» (рисунки 4.5, 4.6 а, г-е, 4.7 в, г). Характер развивающейся локальной коррозии был подобен щелевому разъеданию. При этом металл «окантовки» сохранялся, не подвергаясь анодному растворению.

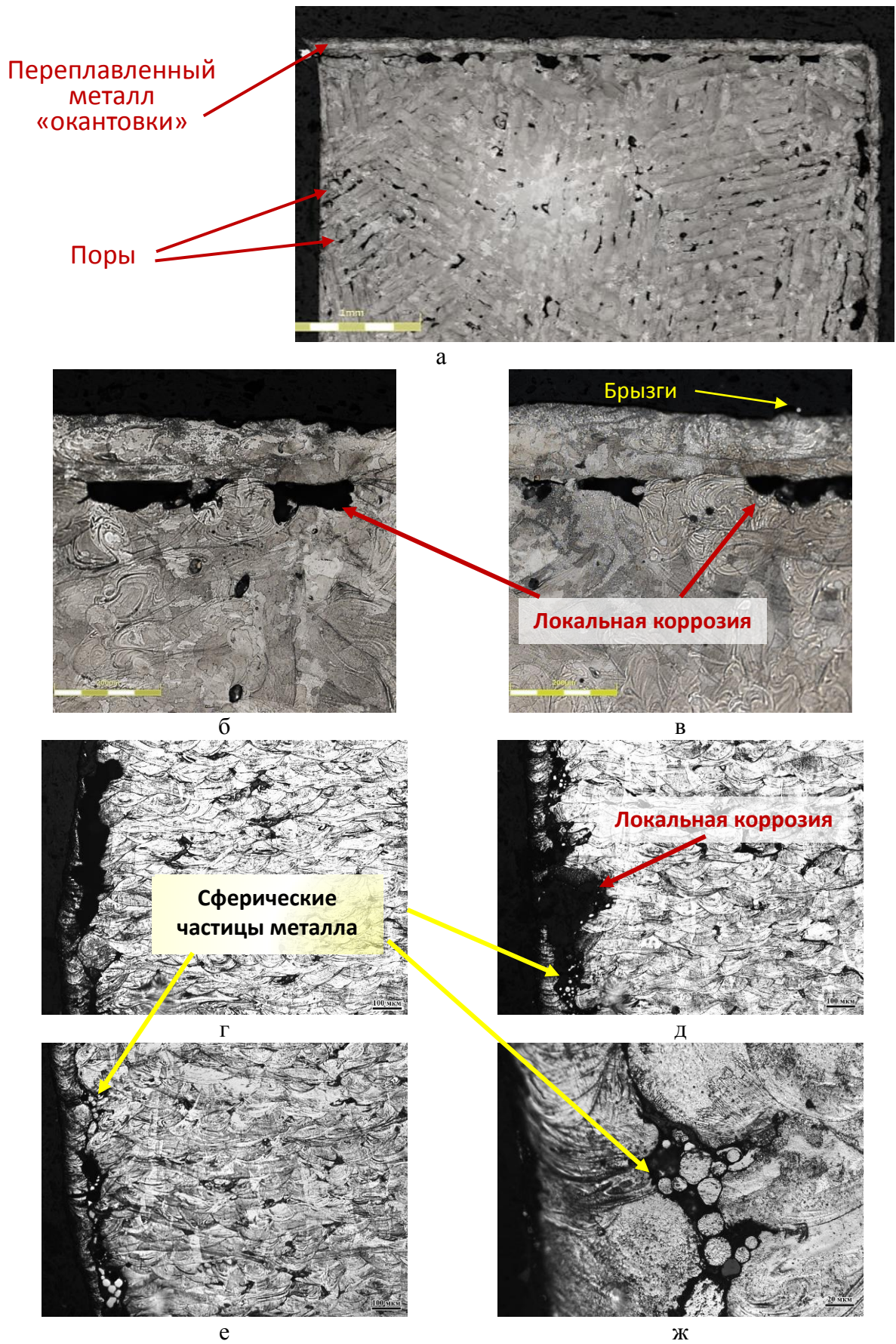
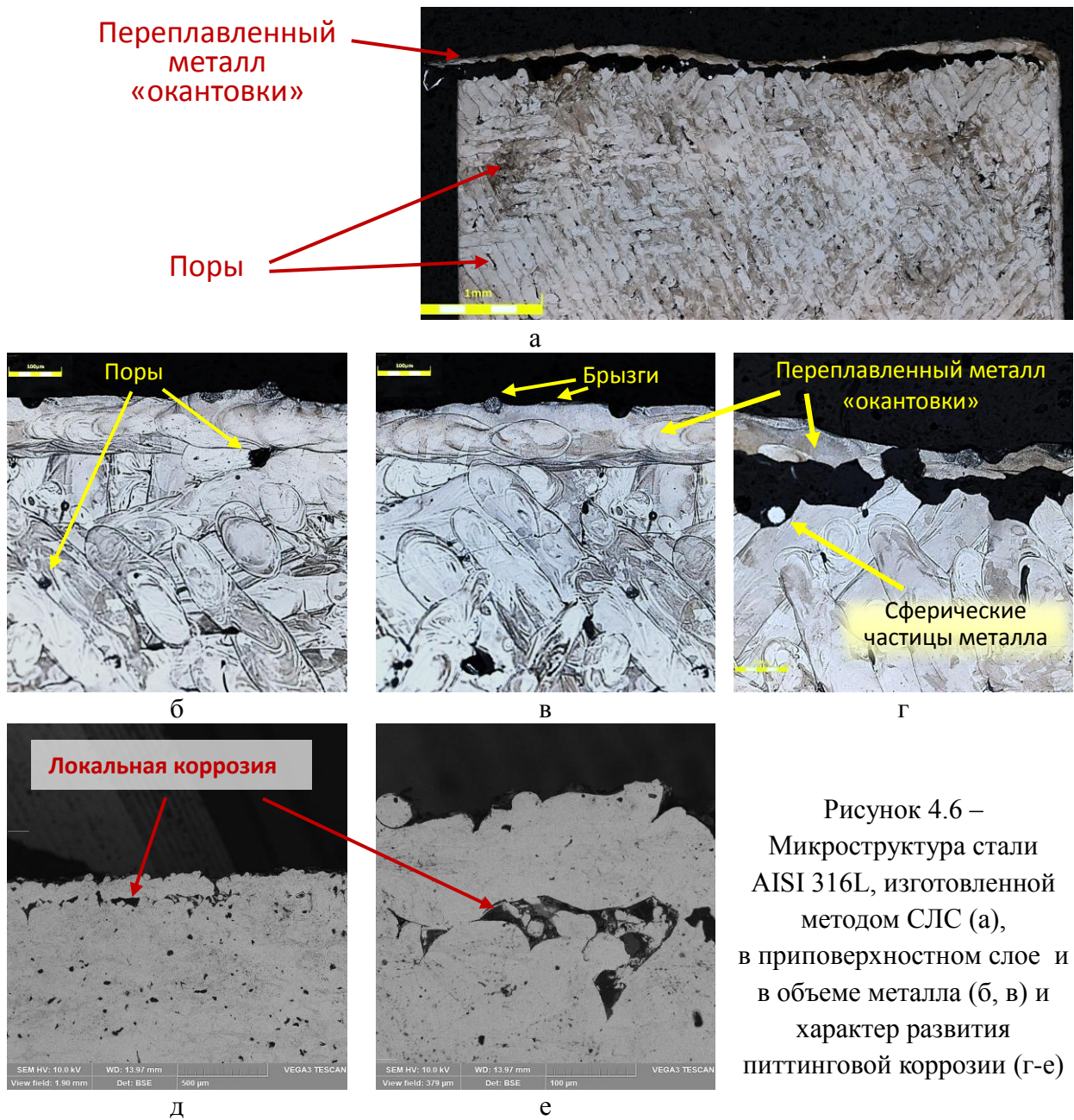


Рисунок 4.5 – Микроструктура стали AISI 321, изготовленной методом СЛС (а), в приповерхностном слое (ж) и в объеме металла (г, е) и характер развития ПК (б, в, д)



Возможно, особенности структуры нержавеющей стали, изготовленных методом СЛС, повлияли на проявление повышенной склонности к питтинговой коррозии. Формирование неравномерной, развитой поверхности в процессе СЛС на образцах стали AISI 316L, увеличивающей шероховатость, отмечалось многими исследователями [181-183]. Из научных публикаций известно [184-186], что при низкой мощности лазера для полного расплавления частиц порошка недостаточно подводимой энергии. Более высокая мощность лазера способствует лучшему растеканию расплавленного металла и увеличению смачиваемости поверхности твердого металла расплавом, и, таким образом, минимизации шероховатости. Кроме того, шероховатость поверхности определяется фракционным и химическим составом порошка, его температурой плавления, толщиной слоя порошка, а также скоростью и шагом

сканирования лазерного луча. Чем выше скорость сканирования, тем меньше шероховатость поверхности.

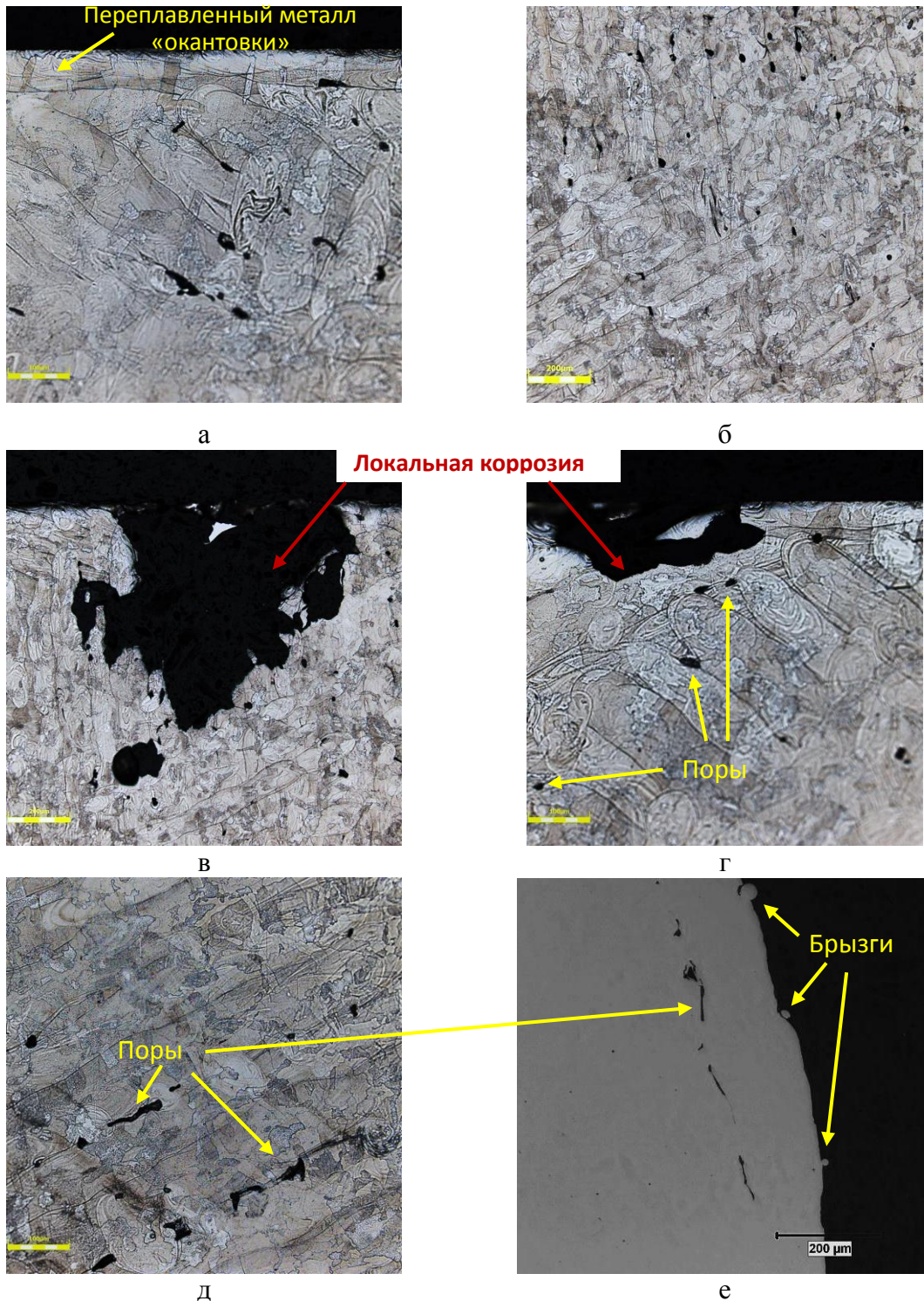


Рисунок 4.7 – Микроструктура стали 04X20H6Г11M2АФБ, изготовленной методом СЛС, в приповерхностном слое (а, е) и в объеме металла (б, д) и характер развития питтинговой коррозии (в, г)

С другой стороны, известно, что высокая скорость перемещения луча лазера приводит к увеличению пористости [185]. При исследовании влияния скорости сканирования лазером (в интервале 650-750 мм/с при величине мощности 190 Вт) показано, что пористость образцов

сталей AISI 321 и AISI 316L возрастает на 2,3 – 3,6 % (рисунки 2.26, 4.8 а). Наличие пор обнаружено во всех исследуемых сталях: 22-34 шт/мм<sup>2</sup> в AISI 321; 25-35 шт/мм<sup>2</sup> в AISI 316L; 18-24 шт/мм<sup>2</sup> в 04X20H6Г11М2АФБ. Единичные поры располагаются как по границам ячеистой структуры, так и образуют цепочки вдоль треков и под «окантовкой» поверхностного дважды проплавленного слоя (рисунки 4.5 а-в, 4.6 а-в, 4.7).

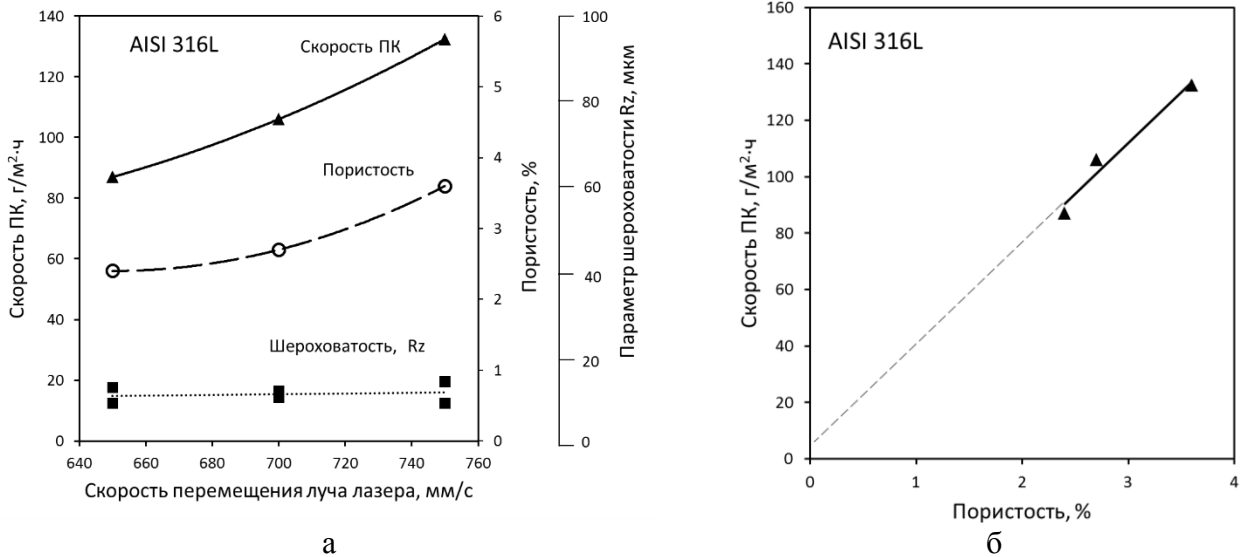


Рисунок 4.8 – Зависимости скорости ПК стали AISI 316L (в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при 60°C в течение 5 часов), пористости (%) и шероховатости поверхности (R<sub>z</sub>) от скорости перемещения лазерного луча при мощности 190 Вт (а) и скорости ПК от пористости (б)

Из анализа экспериментальных данных следовало, что при ускорении перемещения лазерного луча возрастают значения скорости коррозии в растворе хлорного железа стали AISI 316L и пористости металла, в то время как уровень шероховатости поверхности практически не изменяется (рисунок 4.8 а). При осмотре поверхности образцов после испытаний обнаружено, что количество питтингов не увеличивается (рисунок 4.9).

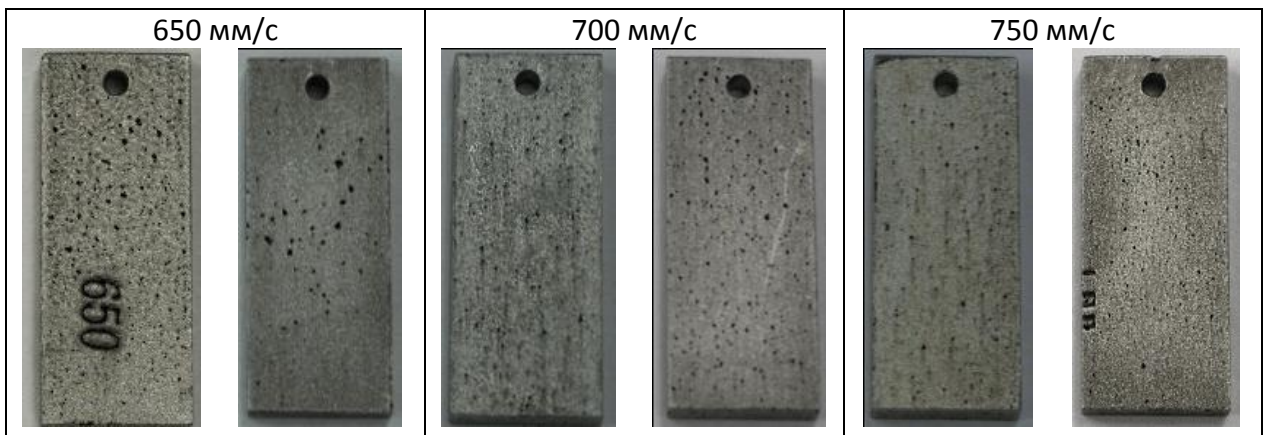


Рисунок 4.9– Внешний вид двух рабочих поверхностей образцов стали AISI 316L, полученной методом СЛС с разной скоростью перемещения лазерного луча при мощности 190 Вт, после испытаний на ПК в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при 60°C в течение 5 часов

Полученные данные позволяют предположить, что склонность к питтинговой коррозии определяется в первую очередь пористостью металла, полученного при СЛС. Это предположение подтверждает график зависимости скорости ПК стали AISI 316L от процентного количества пор (рисунок 4.8 б). Экстраполяция линейной зависимости до точки получения практически беспористого материала дает величину скорости коррозии (в 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при  $60^\circ\text{C}$  в течение 5 часов), характерную для стали, изготавливаемой традиционным металлургическим способом.

В литературе описаны поры разной природы: газовые сферические поры, образующиеся в результате захватывания газа ванной расплава при избыточном энерговлечении, не проплавленные участки, причиной которых является недостаток мощности лазера, и поры, полученные в результате сфероидизации жидкого металла [187-189]. В последнем указанном случае при большой скорости сканирования лазерного луча ванна расплава становится нестабильной, и валик расплава разделяется на отдельные капли сферической формы. Происходит сфероидизация в соответствии с эффектом Марангони, расплав стремится уменьшить свободную поверхностную энергию путем образования формы с минимальной площадью поверхности, т.е. шара. При этом отдельные капли расплава под действием поверхностного натяжения затягивают в себя близлежащие частицы порошка, что приводит к формированию ямки вокруг капель и, таким образом, повышает пористость.

В научных публикациях указывается, что возникновению сфероидизации и, тем самым, пористости способствует наличие кислорода в рабочей камере при селективном лазерном плавлении [184]. В присутствии кислорода на поверхности частиц образуется тонкая окисная пленка, которая препятствует диффузии, сдерживает сплавление частиц порошка, ухудшает растекание и смачиваемость расплавом ниже лежащего слоя. На участках, где соприкасаются две окисные пленки, образуются поры. Поэтому высокая мощность лазера необходима не только для расплавления частиц металлического порошка, но и для разрушения окисных пленок. Шарообразные частицы металла стали AISI 316L ранее были описаны в статье [190], авторы которой утверждали, что они являются более коррозионностойкими, чем переплавленный при СЛС металл.

В ходе выполнения диссертационной работы, при исследовании микроструктуры образцов нержавеющей стали, сферические частицы не обнаруживались (рисунок 2.23). Однако после протекания локальной коррозии такие частицы были выявлены в структуре металла сталей AISI 321 и AISI 316L в приповерхностном слое, под «окантовкой» (рисунки 4.5 д-ж, 4.6 а, г, е). С помощью микрорентгеноспектрального метода определено содержание основных легирующих элементов в сферических частицах и окружающей их аустенитной матрице (рисунок 4.10).

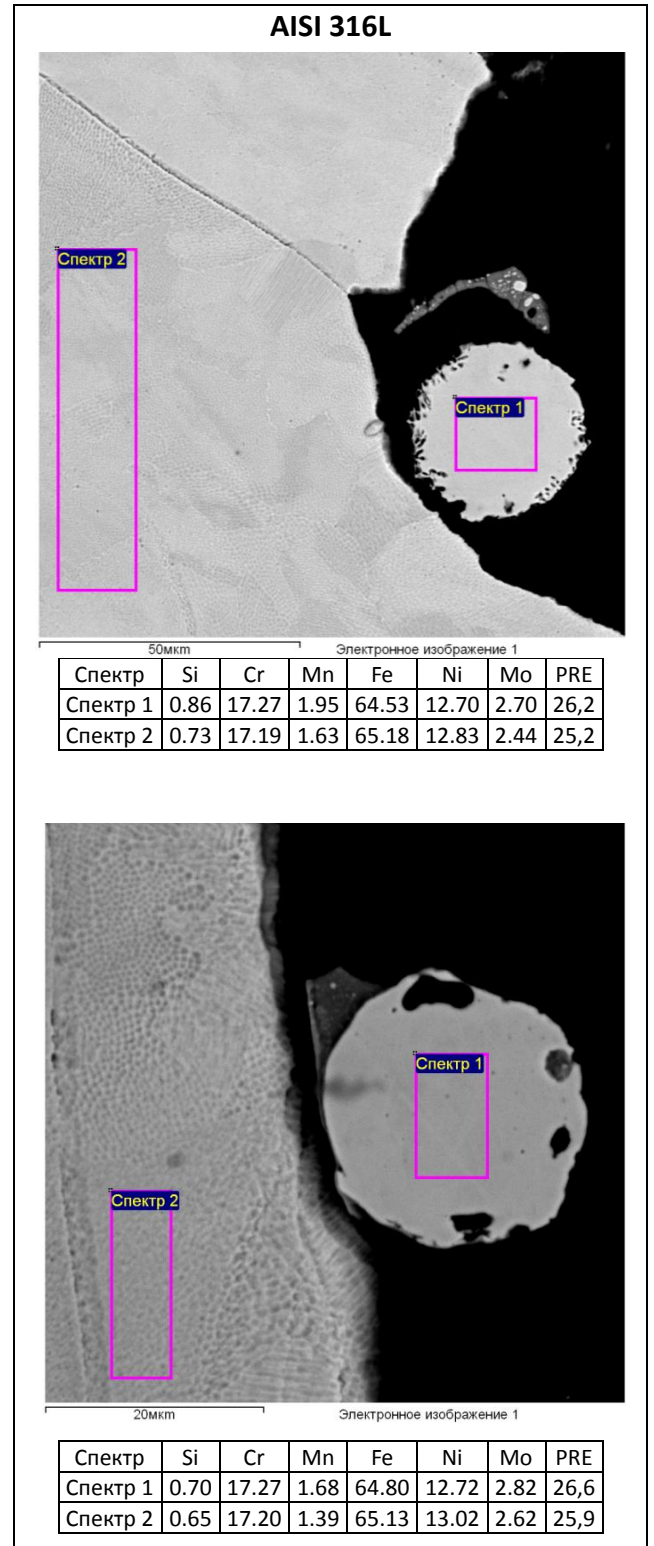
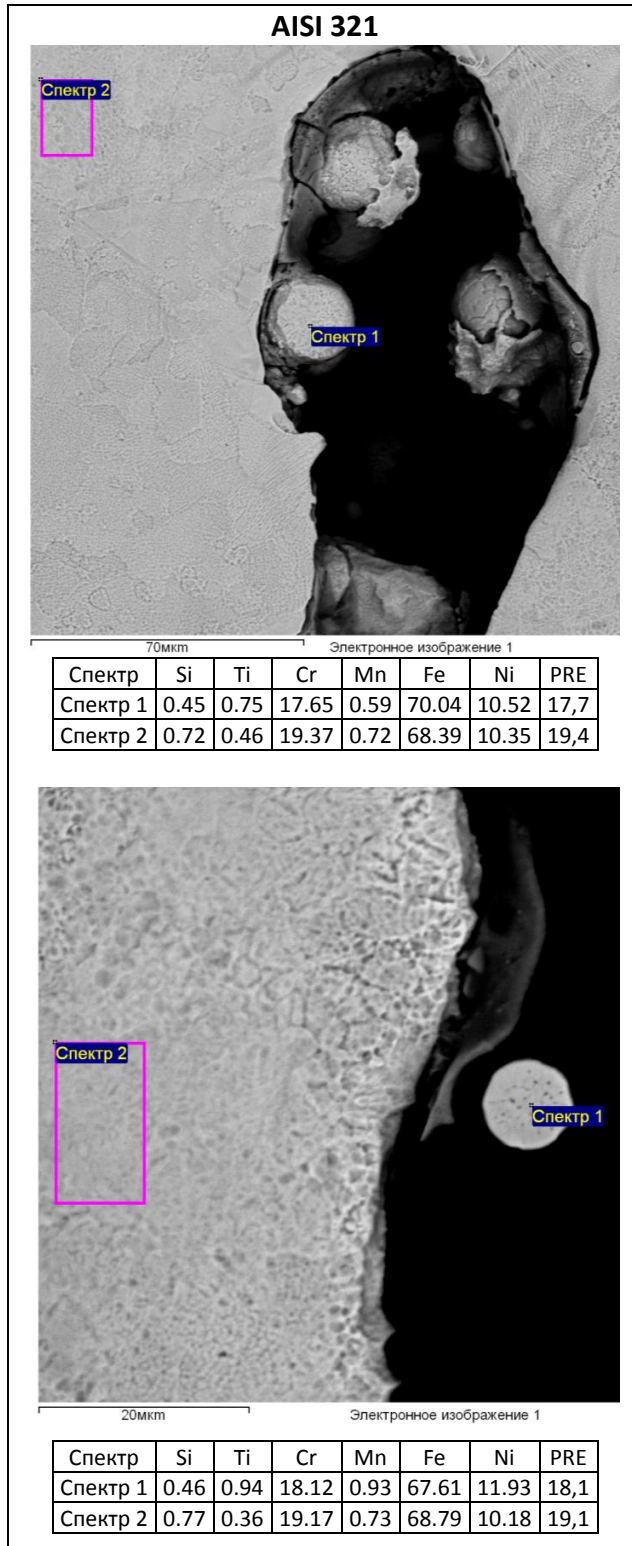


Рисунок 4.10 – Микрорентгенспектральный анализ сферических частиц металла, обнаруженных в приповерхностном слое образцов сталей AISI 321 и AISI 316L, полученных методом СЛС

Показано, что металл сферических частиц стали AISI 316L обогащен молибденом, а стали AISI 321 – титаном и никелем (при обеднении кремнием). Вероятно, это связано с тем, что температурные коэффициенты поверхностного натяжения расплавленных молибдена,

никеля и титана значительно превышают аналогичные характеристики других легирующих элементов исследуемых сталей, особенно кремния.

Таким образом, сферические частицы в стали AISI 316L действительно являются несколько более коррозионностойкими, величина их индекса питтингостойкости на 0,7-1 превышает значение PRE основного металла (рисунок 4.10). При развитии питтинговой коррозии и проникновении хлоридного раствора в область расположения сферических частиц они способны вызвать гальваническую (контактную) коррозию окружающего их металла. После удаления продуктов коррозии из питтингов эти частицы обнаруживаются методами оптической металлографии.

Другая картина наблюдается для стали AISI 321. Величина PRE сферических частиц, наоборот, ниже, чем у основного металла. Однако эти частицы остаются после анодного растворения окружающего металла (рисунок 4.5 д-ж). Данный эффект можно объяснить возможным благоприятным действием титана, концентрация которого возрастает в 1,6-2,6 раза (рисунок 4.10). Сосредотачиваясь на поверхности сферических частиц, титан также может способствовать гальванической коррозии матричного металла.

При проведении металлографических исследований внешней поверхности образцов нержавеющей сталей AISI 321, AISI 316L и 04X20H6Г11М2АФБ на ней также обнаружены сферические частицы металла (рисунки 4.5, 4.6, 4.7). Формирование таких частиц для стали AISI 316L исследователи связывают с разбрызгиванием за счет испарения жидкого металла с поверхности расплава [181]. Считается, что образование брызг происходит из-за недостаточно равномерного рассеяния энергии при СЛС вследствие невысокой отражательной способности и низкой температуропроводности нержавеющей стали в жидком состоянии. Известно [188], что при небольшой скорости сканирования лазером происходит практически полное проплавление мелкого порошка, насыпанного толстым слоем. Однако когда толщина слоя очень мала, небольшая скорость сканирования приводит к испарению мелкого порошка. Механизм образования брызг при СЛС обусловлен явлением испарения металла и возникающим давлением пара над поверхностью ванны расплава. Отходящий пар, оказывая давление на расплав, частично вытесняет его. При этом формируется узкое глубокое отверстие, заполненное паром, называемое также «замочной скважиной» (key-hole). Разрушение «замочной скважины» может приводить к образованию пузырей (остаточной пористости). Таким образом, разбрызгивание металла при СЛС может сопровождаться образованием пор.

Описанному механизму соответствуют результаты рентгеноспектрального анализа брызг на поверхности сталей AISI 321 и AISI 316L, изготовленных по технологии СЛС (рисунок 4.11). Показано, что в металле брызг содержится меньшее количество титана (в AISI 321), молибдена, кремния и никеля (в AISI 316L). Перечисленные металлы отличаются более высокой



температурой кипения (испарения) в отличие от марганца и хрома. Уменьшение концентрации молибдена (в AISI 316L) приводит к снижению коррозионной стойкости металла брызг. В коррозионной среде инициирование микропиттингов происходит при анодном растворении брызг, а образованные «ямки» в дальнейшем могут являться очагами питтинговой коррозии. (рисунок 4.6 в).

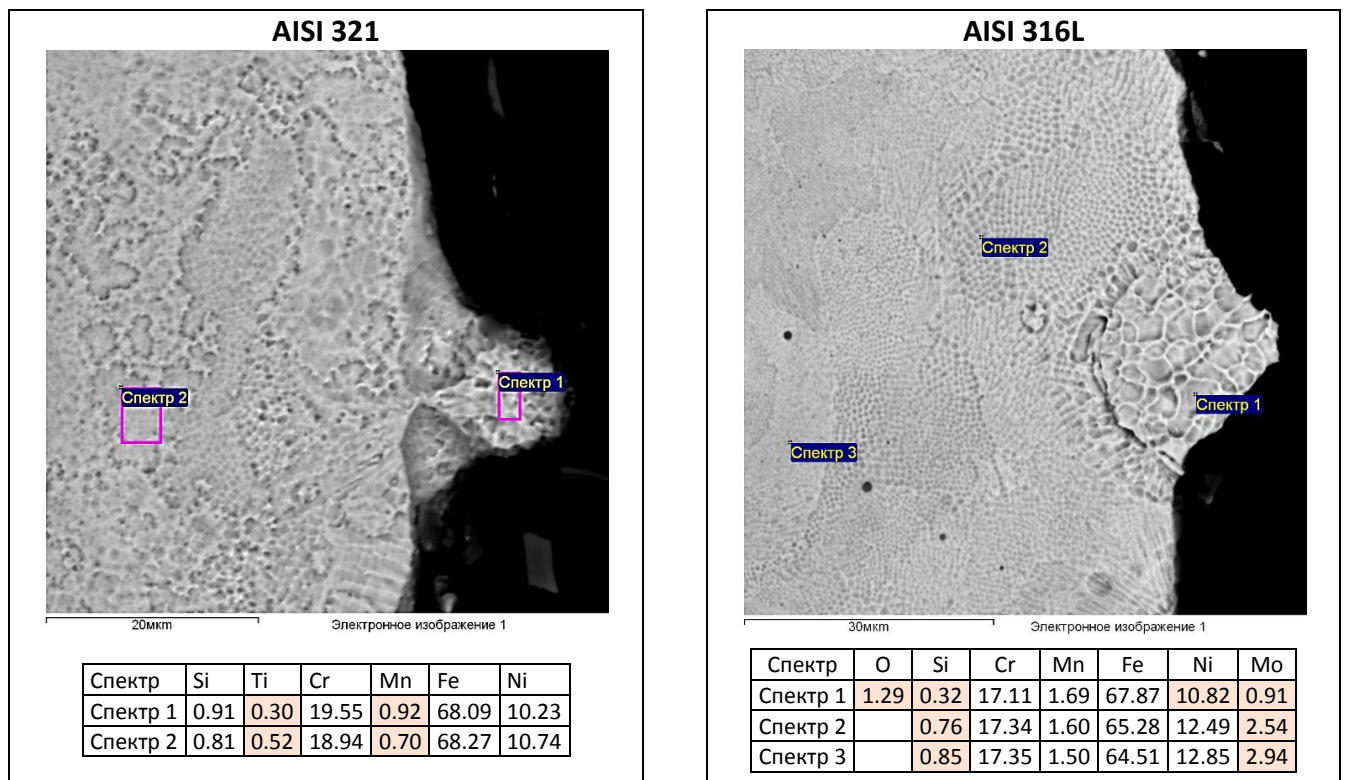


Рисунок 4.11 – Микрорентгеноспектральный анализ брызг металла на поверхности образцов сталей AISI 321 и AISI 316L, полученных методом СЛС

Из проведенных исследований следует, что приповерхностный слой (совместно с внутренней пористостью) оказывает значительное влияние на стойкость к питтинговой коррозии. Наличие сферических частиц металла под «окантовкой» и на поверхности в виде брызг способно привести к ускорению коррозионных процессов за счет гальванического эффекта. При этом, чем более легирована нержавеющая сталь (в т.ч. тугоплавкими элементами), тем больше различие уровня коррозионной стойкости отдельных микроучастков металла. Таким образом, положительное влияние химического состава в виде параметра PRE для материалов, полученных методом СЛС, может быть полностью нивелировано вследствие применения неоптимальных режимов построения образцов. Для устранения неблагоприятного влияния поверхностных эффектов на коррозионную стойкость предлагается проводить механическую обработку поверхности.

## 4.2 Влияние механической обработки поверхности на стойкость к питтинговой коррозии

Исследования влияния механической обработки поверхности синтезированных материалов на коррозионную стойкость проведены на образцах нержавеющей стали AISI 321, выращенных при различных режимах СЛС (мощности лазера и скорости сканирования лазерного луча) (см. п. 2.2). Сопоставлены результаты испытаний на питтинговую коррозию стали в исходном состоянии (СЛС) и образцов после двух режимов механической обработки: шлифовки с помощью абразивных кругов SiC 320 и 600 и полировки абразивной пастой. В результате такой обработки параметры шероховатости поверхности составляли:  $R_a^{исх}=2,5-6,4$  мкм,  $R_z^{исх}=15-29$  мкм,  $R_a^{шлиф}=0,7-3,1$  мкм,  $R_z^{шлиф}=5,7-19,1$  мкм и  $R_a^{полир}=0,05-0,13$  мкм,  $R_z^{полир}=0,05-1,17$  мкм (таблица 2.7).

Испытания на стойкость к питтинговой коррозии проведены химическим методом при выдержке в растворе 10%  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  при 23°C в течение 24 часов. Переход от повышенной температуры испытаний (50-60°C), применяемой для исследований в п. 4.1, к комнатной позволял снизить интенсивность питтингообразования. На рисунке 4.12 а видно, что в исходном состоянии стали, полученные при различных скоростях сплавления, имеют максимальные коррозионные поражения, практически не зависящие от скорости выращивания образцов. Применение механической обработки (шлифовки) приводит к снижению коррозионных потерь на 30 – 40% в зависимости от скорости перемещения луча лазера (за счет удаления «окантовки»), а использование полировки – на 50 – 60% по сравнению с исходным состоянием поверхности.

При сопоставлении величины скорости питтинговой коррозии с параметром шероховатости поверхности  $R_z$ , получаемым при различных режимах механической обработки, показано, что шероховатость поверхности исходного металла (СЛС) не оказывает влияния на коррозионную стойкость (рисунок 4.12 б). В предыдущем разделе 4.1 аналогичный результат был получен при испытании в течение 24 часов при 50°C и в течение 5 часов при 60°C. Однако уменьшение шероховатости поверхности при шлифовке и полировке с  $R_z=19,1$  мкм до  $R_z=0,05$  мкм позволяло в два раза снизить скорость коррозии с 23 до 12 г/м<sup>2</sup>·ч (рисунок 4.12 б).

При проведении сравнительных исследований двух хромоникелевых сталей AISI 321 и AISI 316L при повышенной температуре (60°C), но в течение короткого времени (5 часов), получены новые данные по сопротивляемости ПК в зависимости от вида обработки поверхности и режима СЛС (скорости сканирования) (рисунок 4.13).

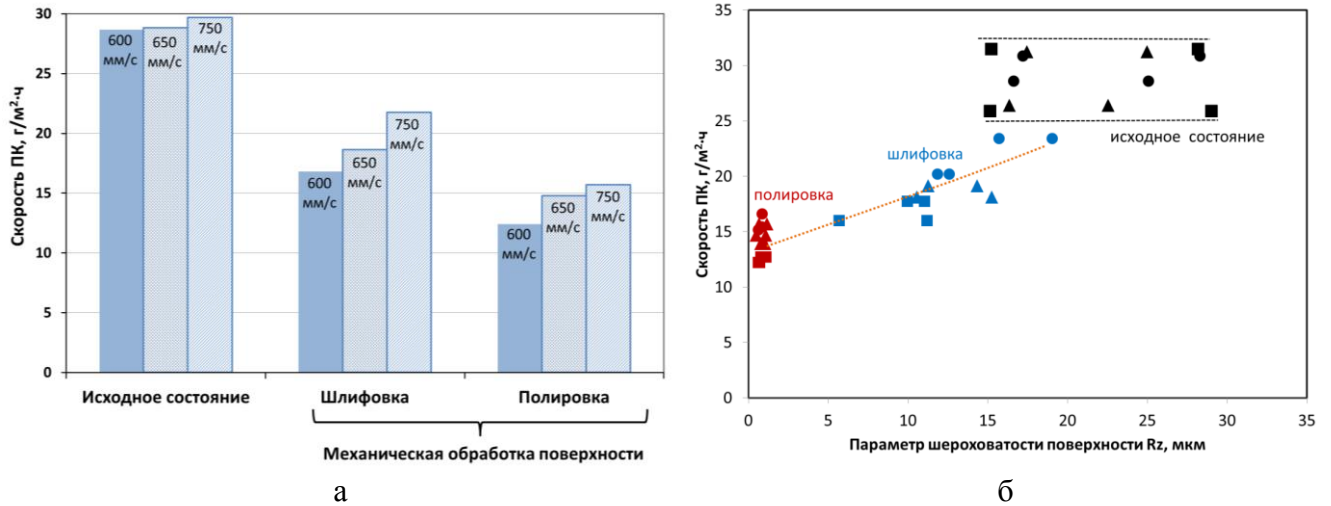


Рисунок 4.12– Влияние вида механической обработки поверхности стали AISI 321 и скорости перемещения лазера (цифры на диаграмме) при его мощности 190 Вт (а) и параметра шероховатости  $R_z$  (б) на скорость ПК в 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при 23°C в течение 24 часов.

Скорость сплавления: ■, ■, ■ – 600 мм/с; ▲, ▲, ▲ – 650 мм/с; ●, ●, ● – 750 мм/с

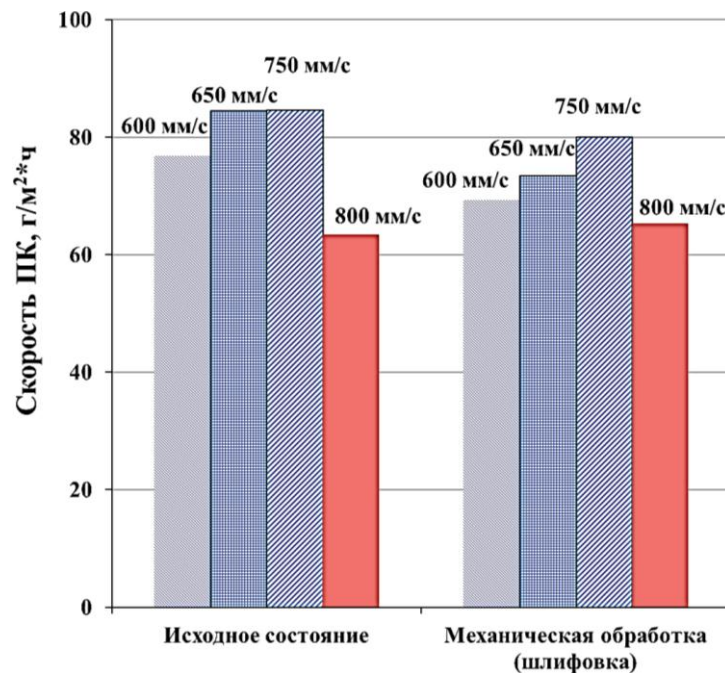


Рисунок 4.13– Влияние режима сплавления и механической обработки поверхности на скорость питтинговой коррозии в 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при 60°C в течение 5 часов сталей:

AISI 321 (600, 650, 750 мм/с – скорость сплавления, мощность 190 Вт)

и AISI 316L (800 мм/с – скорость сплавления, мощность 190 Вт)

Установлено, что для стали AISI 321 шлифовка снижает скорость коррозии на 5 - 13% (рисунок 4.13). После механической обработки поверхности становится более заметно влияние скорости перемещения луча лазера при сплавлении образцов на скорость ПК. Подобный результат получен и при оценке коррозионной стойкости при 23°C в течение 24 часов (рисунок 4.12 а).

Испытания образцов стали AISI 316L с различным состоянием поверхности показывают, что проведение механической обработки приводит не к снижению, а, наоборот, к повышению скорости коррозии на 3%, по сравнению с результатами испытаний образцов в исходном состоянии (рисунок 4.13). При этом стали AISI 321 и AISI 316L, полученные по технологии СЛС и испытанные в 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при  $60^\circ\text{C}$  в течение 5 часов, сохраняют тенденцию влияния химического состава (PRE) на стойкость к питтинговой коррозии.

С целью объяснения негативного влияния механической обработки стали AISI 316L и более отчетливой зависимости скорости коррозии от режима СЛС механически зачищенной стали AISI 321 выполнено металлографическое исследование прокорродировавшей поверхности (рисунок 4.14) и произведены замеры пористости (рисунок 4.15).

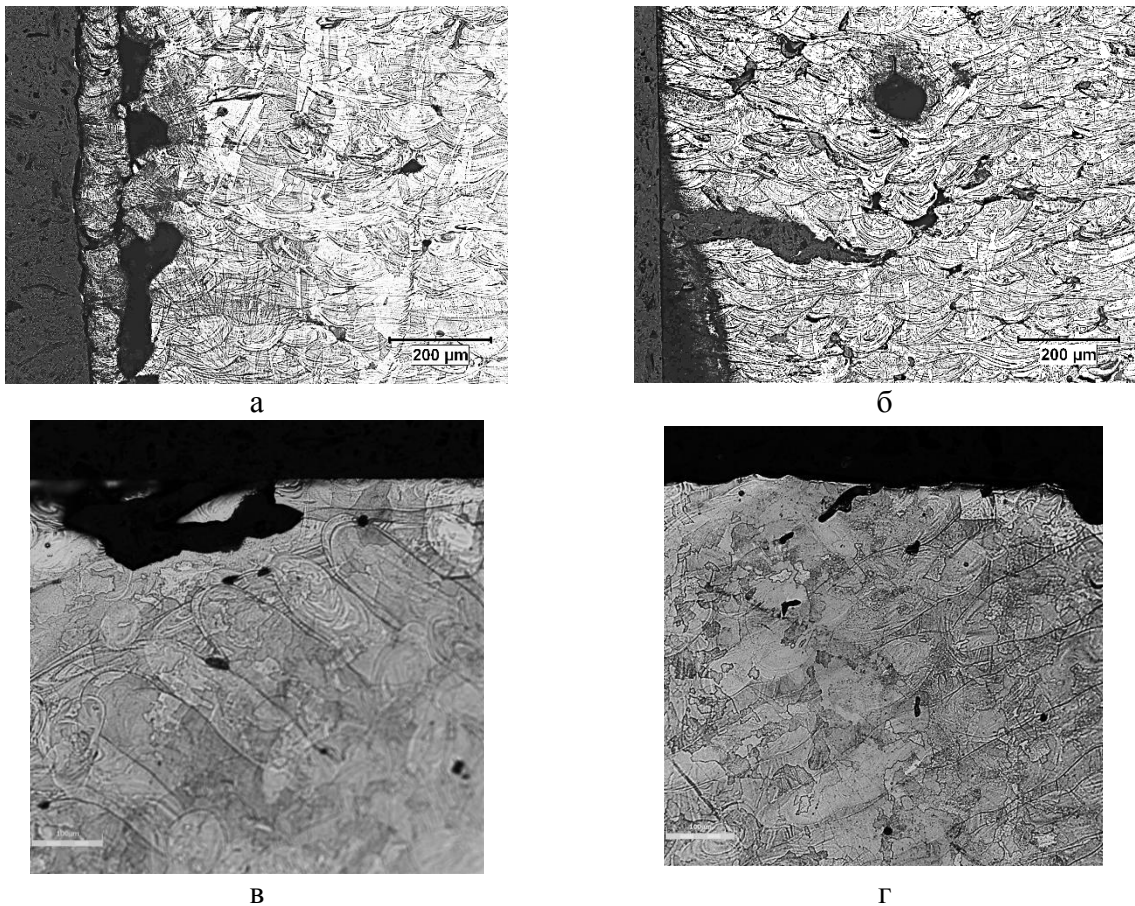


Рисунок 4.14– Характер коррозионных поражений (в 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при  $60^\circ\text{C}$  в течение 5 часов) стали AISI 321 (а, б) и 04X20H6Г11M2АФБ (в, г) в исходном состоянии (СЛС) (а, в) и после механической обработки (б, г)

Для оценки влияния пористости на коррозионные свойства сталей различного химического состава (AISI 321 и AISI 316L) предложена характеристика относительной скорости коррозии, которая определяется из соотношения скоростей коррозии образцов после механической обработки к исходному состоянию (СЛС). Представленные таким образом

результаты испытаний свидетельствуют об усилении коррозионных процессов с повышением пористости (рисунок 4.15).

При этом изменяется характер коррозионных поражений. Если локальная коррозия металла в исходном (СЛС) состоянии сосредотачивалась в приповерхностном слое под «окантовкой», то в механически обработанном образце отмечается развитие коррозии вглубь металла вдоль границ треков, в местах концентрирования пор (рисунок 4.14).

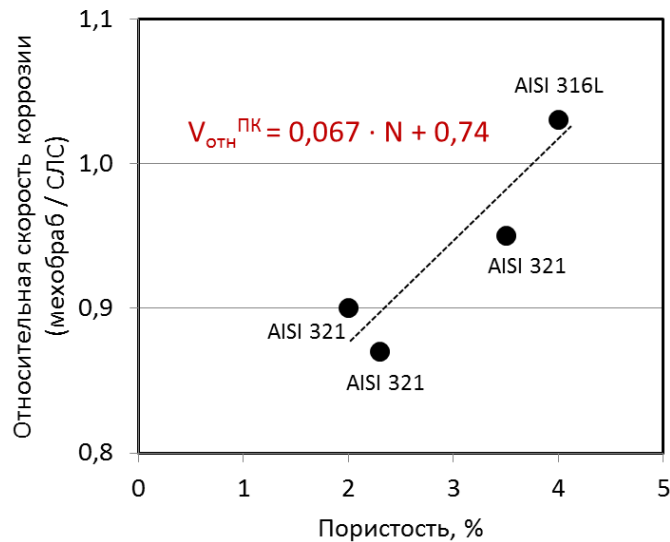


Рисунок 4.15– Влияние пористости на относительную скорость коррозии сталей AISI 321 и AISI 316L в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при 60°C в течение 5 часов

Таким образом, установлено, что образцы исследуемых сталей после механической обработки могут проявлять большую чувствительность к питтинговой коррозии в зависимости от режима изготовления (СЛС). Увеличение скорости перемещения луча лазера приводит к повышению пористости материала, и, следовательно, к росту скорости коррозии. Удаление внешнего плотного слоя и вскрытие внутренних пор во время шлифовки облегчает развитие питтинговой коррозии за счет возрастания числа предпочтительных мест инициирования коррозионных поражений, в результате чего питтинги развиваются вглубь металла.

### 4.3 Влияние режимов термической обработки на стойкость к питтинговой коррозии

Известно, что максимальный уровень коррозионной стойкости нержавеющей сталей аустенитного класса, изготавливаемых на базе традиционных металлургических технологий, обеспечивается при проведении термической обработки (аустенитизации). Нагрев до высоких температур способствует растворению вторичных фаз (карбидов и нитридов). При проведении

сварочных работ металл подвергается так называемому провоцирующему нагреву в области опасных температур, вызывая выделение карбонитридов по границам зерен и формирование зон, обедненных хромом (сенсбилизацию). Сенсбилизированные таким образом стали могут проявлять склонность к межкристаллитной коррозии и межкристаллитному коррозионному растрескиванию, также возможно и появление повышенной чувствительности к питтинговой коррозии.

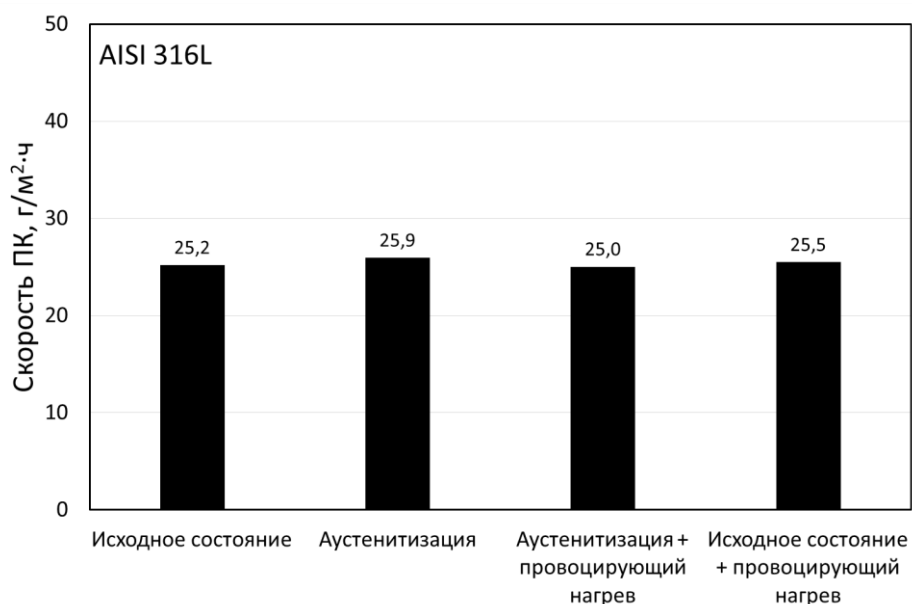
Для исследований влияния аустенитизации и провоцирующих нагревов изготовлены образцы трех сталей AISI 321 и AISI 316L и 04X20H6Г11М2АФБ (см. п. 2.2). Аустенитизация безазотистых сталей AISI 321 и AISI 316L проведена при температурах 1080°C и 1150°C с охлаждением в воду. Для азотсодержащей стали 04X20H6Г11М2АФБ потребовалась более высокая температура аустенитизации (1200°C) для растворения нитридной фазы. Также различались и температурные режимы провоцирующих нагревов. В соответствии с ГОСТ 6032 хромоникелевые стали подвергались одночасовой термической обработке при температуре 650°C с последующим охлаждением на воздухе. Провоцирующий нагрев азотсодержащей хромомарганцевоникелевой стали осуществлялся по двум режимам при 700 и 800°C в течение 1 часа. При этом необходимо было определить устойчивость к воздействию провоцирующих нагревов как стали в исходном (СЛС) состоянии, так и после аустенитизации. После проведения термической обработки с поверхности образцов механическим способом удалялась окалина. Результаты коррозионных испытаний химическим методом представлены на рисунках 4.16 и 4.17.

Несмотря на гомогенизацию при высокотемпературной обработке, коррозионная стойкость сталей AISI 321 и AISI 316L не улучшилась (рисунок 4.16). Проведение аустенитизации привело даже к повышению скорости коррозии на 5% по сравнению результатами испытаний образцов с исходной структурой. Причиной такого эффекта может являться не полностью удаленная с поверхности аустенитизированных образцов окалина. На рисунке 4.17 г видно, что после проведения термической обработки остаются следы окислы в порах, которые не были убраны механической зачисткой. При погружении таких образцов в коррозионный раствор остающаяся в порах окалина может служить катодом по отношению к прилегающей поверхности и приводить к усиленному растворению металла в соседних областях.

Отличие коррозионной стойкости сенсбилизированных после провоцирующих нагревов сталей AISI 321 и AISI 316L состояло в сохранении уровня скорости питтинговой коррозии низкоуглеродистой (0,02% С) стали AISI 316L, и ускорении коррозионных процессов предварительно аустенитизированной стали AISI 321 (с 0,06% С) на 36 %, и стали без аустенитизации – на 17% (рисунок 4.16).



а



б

Рисунок 4.16– Влияние режимов термической обработки на стойкость к ПК сталей AISI 321 (а) и AISI 316L (б) в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при температуре 50°C в течение 24 часов (все стали получены при скорости лазера 800 мм/с, мощности луча 150 Вт)

Сравнение микроструктуры стали AISI 321 (рисунок 4.17 а) показало полное растворение границ треков во время аустенитизации, но на границах и в теле зерен остались выделения частиц вторичных фаз. Микроструктура стали после провоцирующего нагрева, представленная на рисунке 4.17 б, в, демонстрировала сильную травимость границ зерен вследствие значительного количества зернограницных частиц, также имелись выделения и по телу зерна.

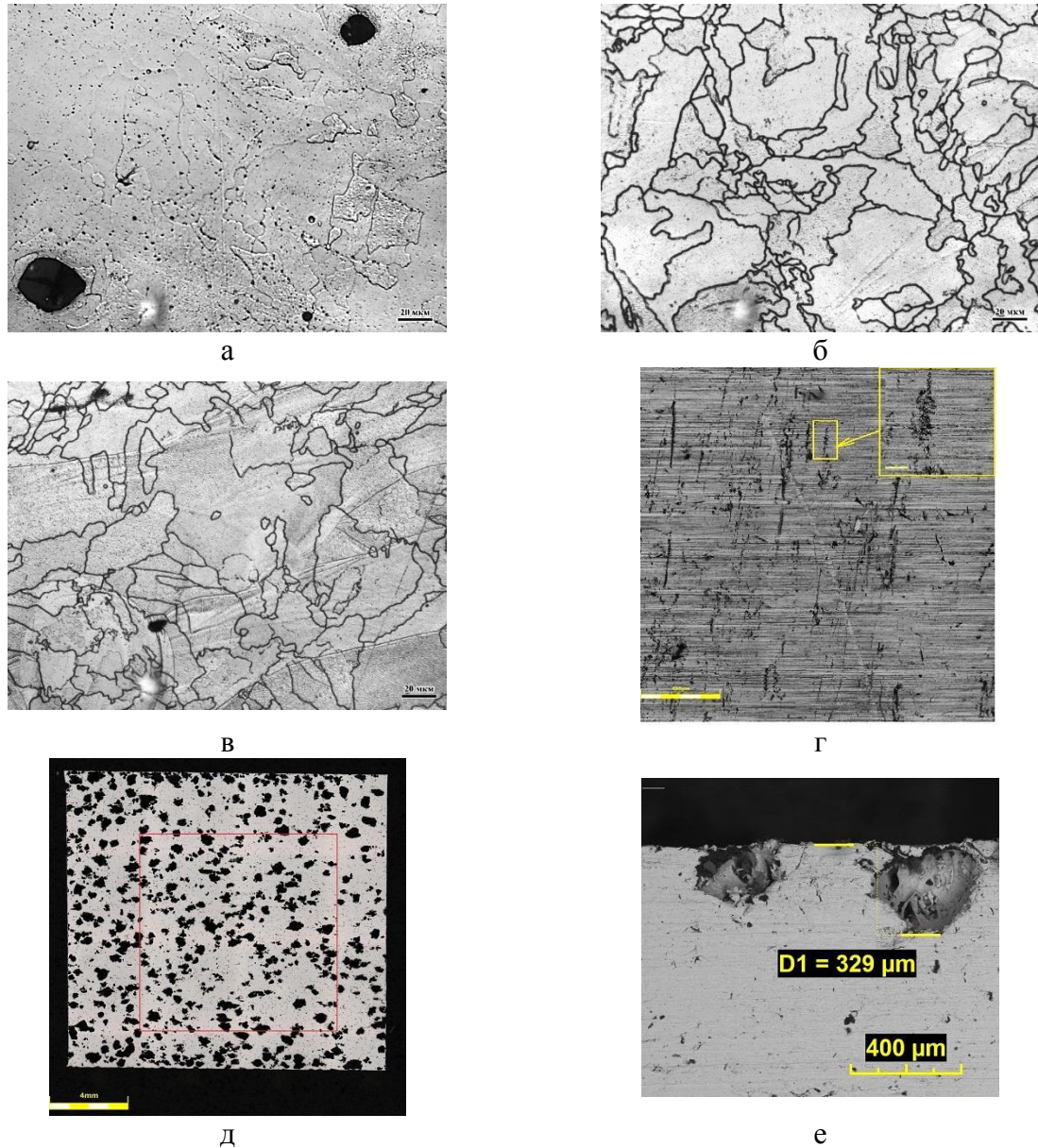


Рисунок 4.17– Микроструктура стали AISI 321 в различных состояниях: после аустенитизации (а); аустенитизация + провоцирующий нагрев при 650°C (б); исходное состояние + провоцирующий нагрев при 650°C (в); внешний вид поверхности аустенитизированного образца до испытаний (г); развитие ПК на поверхности (д) и вглубь металла (е) стали в аустенитизированном состоянии

Установлено, что азотсодержащая сталь в аустенитизированном состоянии имеет меньшую скорость коррозии по сравнению со сталями AISI 321 и AISI 316L. Кроме того, проведение высокотемпературной закалки приводит к снижению склонности к ПК примерно на 30% по сравнению с исходным состоянием (рисунки 4.18, 4.19).

Проведение провоцирующих нагревов предварительно аустенитизированной азотсодержащей стали 04X20H6Г11M2АФБ приводит к повышению склонности к ПК в 2,8-3,2 раза (рисунок 4.18), что может быть связано с увеличением количества выделяющихся карбидов



и нитридов. Провоцирующий нагрев стали, изначально находящейся в исходном состоянии (СЛС), также вызывает увеличение скорости питтинговой коррозии, но в несколько меньшей степени (в 1,6-2 раза). При этом более выраженный эффект наблюдается при провоцирующем нагреве до 700°C.

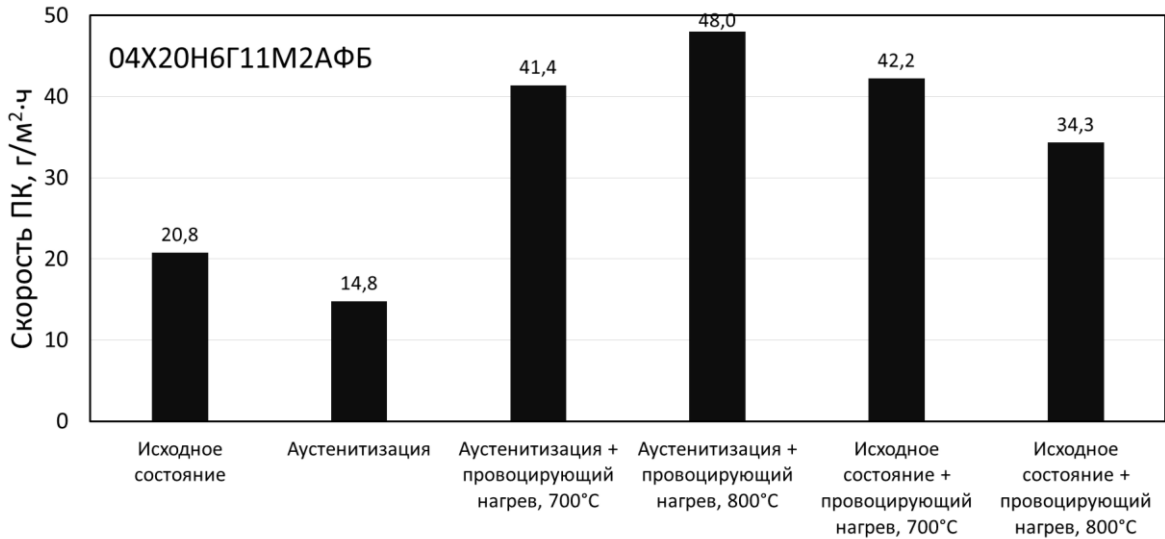


Рисунок 4.18 – Влияние режимов термической обработки на стойкость к ПК стали 04X20H6Г11M2АФБ в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при температуре 50°C в течение 24 часов (сталь получена при скорости лазера 800 мм/с, мощности луча 150 Вт)

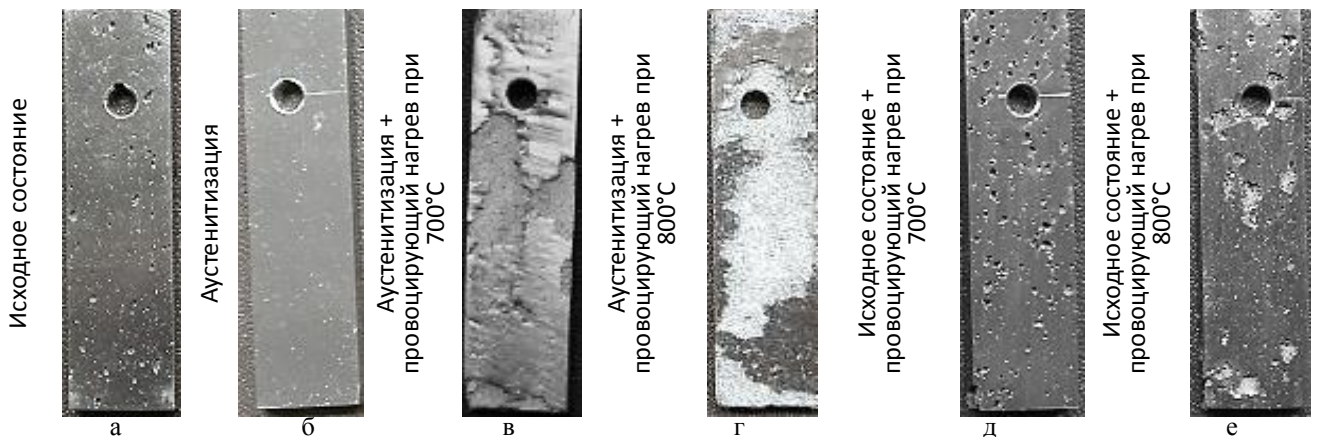


Рисунок 4.19– Внешний вид образцов стали 04X20H6Г11M2АФБ после испытаний в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при температуре 50°C в течение 24 часов

Обобщенные результаты коррозионных испытаний сталей AISI 321 и AISI 316L, изготовленных по различным режимам селективного лазерного сплавления, представлены на рисунке 4.20. Исходя из того, что абсолютные значения скорости ПК при испытании химическим методом в неодинаковых температурно-временных условиях (при 23, 50 и 60°C в течение 24 и 5 часов) различались, сравнительный анализ проведен по параметру относительной скорости питтинговой коррозии, представляющей отношение скоростей стали в аустенитизированном и исходном (СЛС) состояниях. Показано, что ухудшение коррозионной

стойкости термообработанного металла по сравнению с исходным (СЛС) состоянием происходит при пониженной температуре аустенитизации (1080°C), проведении процесса СЛС при высокой скорости сканирования луча лазера (800 мм/с) и небольшой мощности (150 Вт) (рисунок 4.20).

Установлено, что высокотемпературная аустенитизация при 1150°C обеспечивает рост стойкости к ПК металла, полученного методом СЛС даже при большой скорости сканирования (800 мм/с).

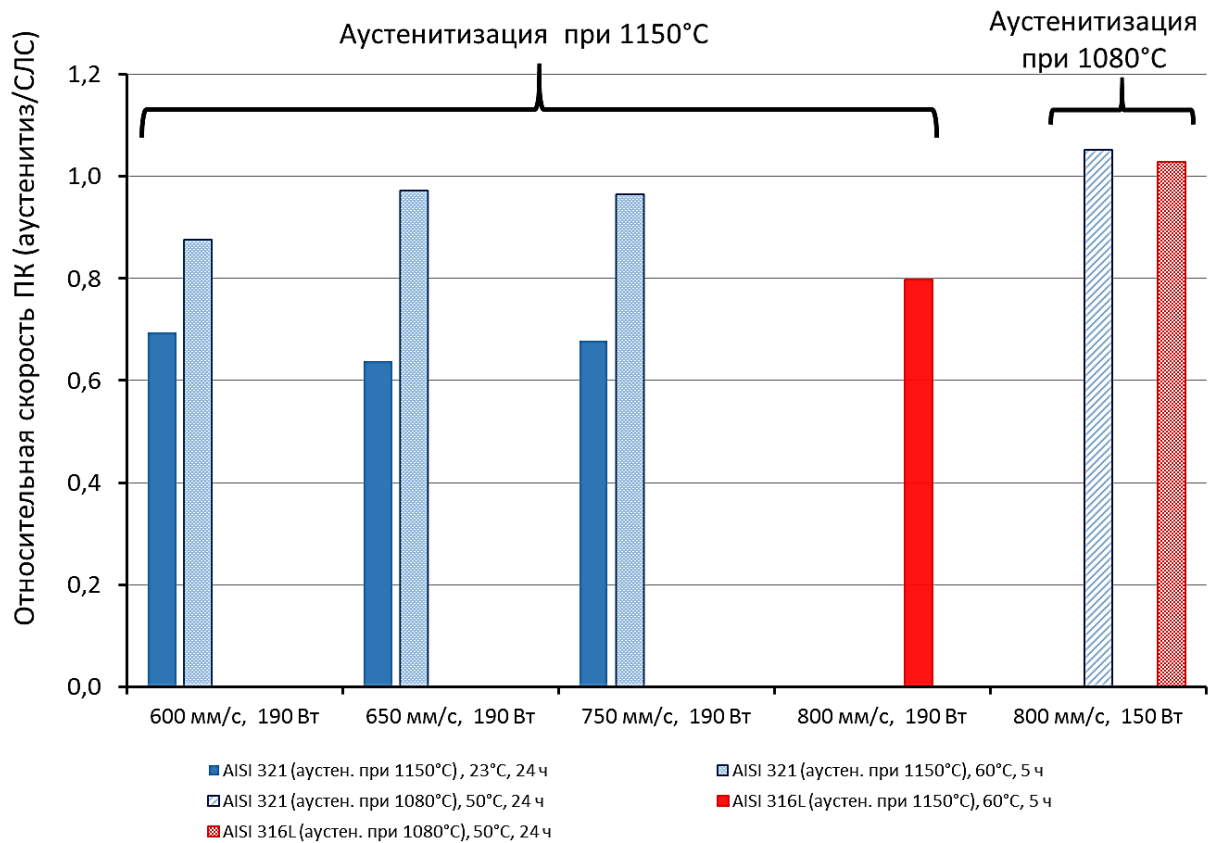


Рисунок 4.20 – Зависимость относительной скорости питтинговой коррозии (аустенитизированное состояние / исходное состояние СЛС) сталей AISI 321 и AISI 316L от режимов СЛС, температуры аустенитизации и условий коррозионных испытаний (температуры и продолжительности выдержки в растворе 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)

Результаты испытаний электрохимическим методом на стойкость к ПК образцов стали AISI 316L в исходном состоянии (СЛС) и после аустенитизации при 1150°C представлены на рисунке 4.21. Данные, полученные при анодной поляризации образцов в 3,5% NaCl, подтверждают положительное влияние высокотемпературной термической обработки, установленное при испытании химическим методом в хлорном железе.

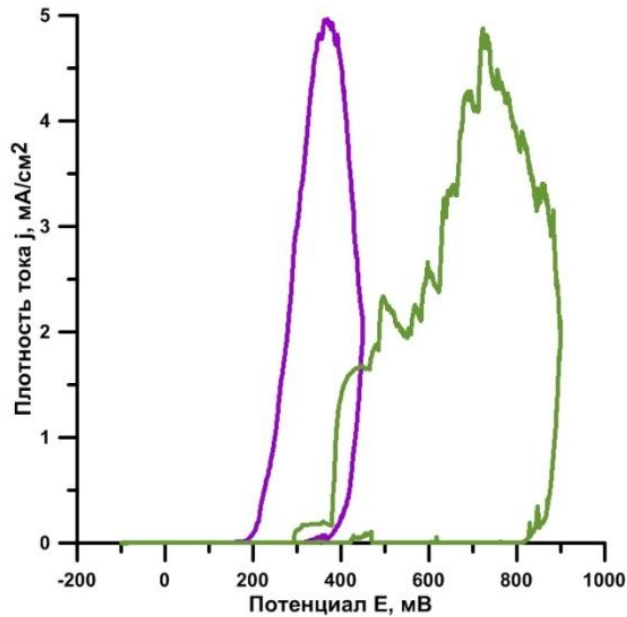


Рисунок 4.21 – Анодные потенциодинамические поляризационные кривые в 3,5% NaCl образцов стали AISI 316L в исходном состоянии СЛС (сиреневая линия) и после аустенитизации при 1150°C (зеленая линия)

Показано, что потенциал питтингообразования аустенитизированной стали AISI 316L  $E_{\text{ПО}} = 800$  мВ значительно превышает аналогичную характеристику ( $E_{\text{ПО}} \sim 380$  мВ) металла, выращенного при селективном лазерном сплавлении. Также различаются и значения потенциала репассивации.

#### 4.4 Исследование стойкости к щелевой коррозии нержавеющей аустенитных сталей, изготовленных методом селективного лазерного сплавления

Результаты коррозионных испытаний образцов стали AISI 316L в различных состояниях: полученных непосредственно после селективного лазерного сплавления, с последующей механической зачисткой поверхности и после термической обработки (аустенитизации), представлены на рисунках 4.22 и 4.23. Видно, что механическая обработка поверхности после построения образцов приводит к увеличению коррозионных потерь металла при протекании ЩК по аналогии с представленными выше зависимостями скорости ПК. Это обусловлено тем, что после удаления при механической обработке внешнего более плотного беспористого слоя наблюдается усиление склонности к ЩК, связанное с увеличением количества вскрывающихся внутренних пор, выходящих на поверхность.

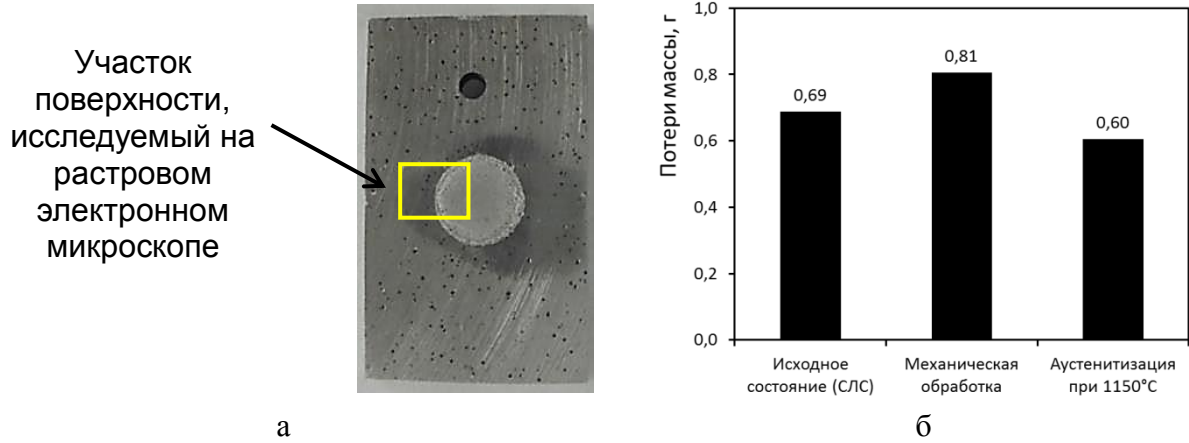


Рисунок 4.22– Внешний вид образца стали AISI 316L в аустенитизированном состоянии (а) и влияние обработки на потери массы (б) при испытании на ЦК в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (60°C, 5 часов)

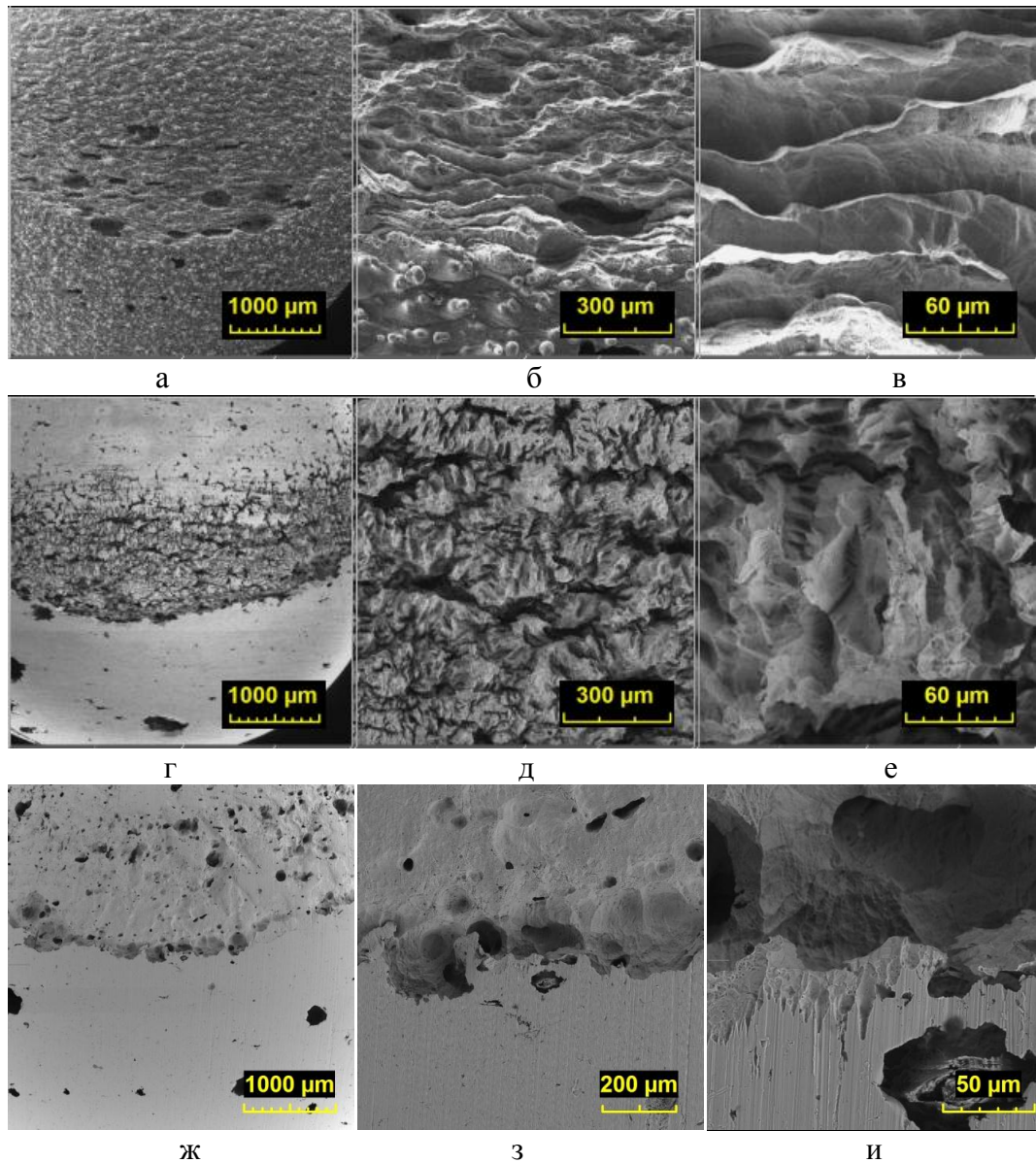


Рисунок 4.23 – РЭМ исследование щелевой коррозии на поверхности образцов AISI 316L в исходном состоянии, без механической обработки (а-в) и после механической обработки (г-е), после аустенитизации (ж-и)

Последующая термическая обработка (аустенитизация) приводит к уменьшению скорости ЩК. Данный факт говорит в целом о благоприятном влиянии высокотемпературной аустенитизации с последующим быстрым охлаждением в воде, позволяющей получать гомогенную аустенитную структуру без выделений карбидов и нитридов. Пример внешнего вида образцов после испытаний на щелевую коррозию показан на рисунке 4.22 а. Анализ характера коррозионных поражений свидетельствует о формировании многочисленных питтингов на всей поверхности образцов, исключая места установки фторопластовых шайб, под которыми протекает щелевая коррозия, наиболее интенсивная по радиусу фторопластовой шайбы.

Из анализа РЭМ-изображений поверхности образцов на границе размещения фторопластового блока (обеспечивающего создание щелевого зазора) (рисунок 4.23 а, г, ж) следует, что минимальное количество коррозионных поражений наблюдается в стали в исходном состоянии (СЛС), а максимальное – после механической обработки. Это вероятно обусловлено наличием плотного слоя «окантовки» из переплавленного металла на СЛС-металле и выходом на поверхность многочисленных пор при мехобработке, по аналогии с характером развития питтинговой коррозии.

Внутри щелевого зазора рельеф коррозионного разрушения для стали в различных состояниях отличается (рисунок 4.23 б-в, д-е, з-и). В СЛС-материале без и после механической обработки рельеф имеет периодическую структуру, совпадающую с размерами и ориентацией треков, по границам которых располагаются поры (рисунок 4.23 б-в, д-е). В стали после термической обработки размеры локальных коррозионных поражений практически сопоставимы с величиной аустенитных зерен (рисунок 4.23 з-и). Подобный характер развития коррозионных процессов обнаружен при исследовании питтинговой коррозии СЛС-металла после аустенитизации (рисунок 4.17 е).

#### **Выводы по главе 4**

Из анализа результатов испытаний на склонность к питтинговой и щелевой коррозии сталей AISI 321, AISI 316L и 04X20H6Г11M2АФБ аустенитного класса, полученных по технологии селективного лазерного сплавления следует:

1. Особенностью структуры поверхностного слоя исследуемых синтезированных материалов является формирование «окантовки» шириной около 100 мкм, возникающей при начальном и завершающем прохождении луча лазера по контуру образца, и наличия двух

типов сферических частиц металла на внешней стороне «окантовки» и в подповерхностном слое. Показано, что содержание основных химических элементов в металле частиц отличается от окружающей их матрицы. Обнаруженная разница значений индекса питтингостойкости нерасплавленных частиц и основного металла позволяет предположить механизм локального разрушения, связанный с гальванической (контактной) коррозией химически неоднородного металла.

2. Вследствие формирования плотной «окантовки» из переплавленного металла питтинговая коррозия сосредоточена в подповерхностном слое, в котором фактически образуется щелевой зазор. Создается электрохимический элемент дифференциальной аэрации, в результате затрудненности вывода продуктов коррозии происходит их гидролиз, способствующий подкислению раствора. Совместное действие двух механизмов (гальванического и щелевого) обеспечивает протекание интенсивной локальной коррозии, скорость которой практически не зависит от индекса питтингостойкости и шероховатости поверхности стали.

3. Обнаружено, что удаление поверхностного слоя при механической обработке не всегда приводит к повышению коррозионной стойкости. Основными факторами, определяющими сопротивляемость питтинговой коррозии механически зачищенного металла, становятся показатели пористости и шероховатости поверхности:

- повышение качества поверхности за счет снижения шероховатости шлифовкой и полировкой с  $R_z=19,1$  мкм до  $R_z=0,05$  мкм обеспечивает повышение коррозионной стойкости на 50 – 60% по сравнению с исходным состоянием поверхности;
- с ростом пористости повышается относительная скорость коррозии  $V_{\text{отн}}^{\text{ПК}} = V_{\text{мехобраб}} / V_{\text{СЛС}}$  (отношение скоростей ПК механически зачищенного образца стали к скорости ПК материала в исходном состоянии после СЛС); полученное в работе эмпирическое уравнение связывает пористость  $N$  (%) и относительную скорость коррозии:  $V_{\text{отн}}^{\text{ПК}} = 0,067 \cdot N + 0,74$ .

4. Установлена взаимосвязь пористости материала, скорости перемещения луча лазера и скорости питтинговой коррозии. Показано, что увеличение скорости сканирования луча лазера от 650 до 750 мм/с (при мощности 190 Вт) приводит к увеличению пористости в образце с 2,3 до 3,6 % и росту скорости ПК от 87 до 133 г/м<sup>2</sup>·ч при испытании в растворе хлорного железа при 60°C, в течение 5 часов.

5. Показано, что в металле с высокой пористостью, имеющем плотный слой «окантовки» после СЛС, плотность питтингов на единицу поверхности составляет 48 шт/см<sup>2</sup>, а глубина локальной подповерхностной коррозии 50 – 70 мкм. Устранение поверхностного слоя при механической обработке поверхности приводит к повышению плотности питтингов до 228

шт/см<sup>2</sup>, при этом развитие коррозии происходит вдоль треков на значительно большую глубину 300 – 400 мкм.

6. Установлено, что причинами снижения коррозионной стойкости нержавеющей хромоникелевых сталей после аустенитизации являются недостаточно высокая температура нагрева (1080°C), не обеспечивающая гомогенизацию синтезированных материалов, а также неполное удаление окалина из пор, вызывающей гальваническую коррозию. Высокотемпературная закалка от 1150°C и качественная механическая обработка поверхности приводят к снижению скорости ПК на 30 – 35% при испытаниях в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при 23°C в течение 24 часов и на 3 – 12% при 60°C в течение 5 часов в сравнении с исходным состоянием (СЛС).

7. Показано, что стандартный провоцирующий нагрев при температуре 650°C увеличивает скорость ПК стали AISI 321 с повышенным содержанием углерода, в то время как низкоуглеродистая сталь AISI 316L нечувствительна к провоцирующему нагреву. В азотсодержащей стали скорость ПК после провоцирующих нагревов при 700 и 800°C увеличивается в 2 раза вследствие большого количества растворенного азота (0,44%) и наличия до 0,05% углерода и значительной диффузионной подвижности указанных элементов внедрения в опасной области температур.

8. Из анализа экспериментальных данных, полученных при испытании СЛС-образцов химическим методом, следует, что для сталей AISI 321 (PRE=18) и AISI 316L (PRE=24), по аналогии со сталями, изготовленными традиционным металлургическим способом, наиболее информативными являются испытания при комнатной температуре в течение 24 часов, хорошо выявляющие влияние пористости, шероховатости поверхности, термической обработки. Испытания хромоникелевых сталей при повышенных температурах вызывает сильное растравливание металла. Более легированную нержавеющую сталь 04X20H6Г11M2АФБ (PRE=31) можно испытывать при температуре 50°C в течение до 24 часов.

## **ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ПО ВЫБОРУ НЕРЖАВЕЮЩИХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ В МОРСКОЙ ВОДЕ И ВНЕДРЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ**

В данной главе обобщены результаты испытаний по определению стойкости к питтинговой и щелевой коррозии нержавеющей сталей аустенитного класса, проведенные с применением разработанных методик, основанных на химическом и электрохимическом методах. Выполнено ранжирование факторов, характеризующих количество  $\delta$ -феррита, наличие деформационной структуры, сенсибилизации и состояние поверхности металла с уровнем коррозионной стойкости. Проведен сравнительный анализ коррозионной стойкости нержавеющей аустенитных сталей, изготовленных традиционным металлургическим способом и методом селективного лазерного сплавления. Данные, полученные при ускоренных испытаниях в лабораторных условиях в модельных растворах хлоридов, сопоставлены с результатами длительных испытаний с погружением в природную морскую воду. Разработаны рекомендации по выбору нержавеющей аустенитных сталей для эксплуатации в морской воде. Представлено внедрение разработанных методик коррозионных испытаний.

### **5.1 Обобщение результатов лабораторных коррозионных испытаний нержавеющей сталей, полученных традиционным металлургическим способом**

При выполнении работы ускоренные коррозионные испытания исследуемых нержавеющей сталей аустенитного класса осуществлялись с применением двух методов: химического (в 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при различной температуре и продолжительности выдержки) и электрохимического (при снятии анодных поляризационных кривых в 3,5%  $\text{NaCl}$ ). Исходя из вышесказанного, являлось целесообразным сравнение данных, полученных при использовании обеих методик (см. пп.2.3.2 и 2.3.3). Сопоставление результатов испытаний нержавеющей сталей аустенитного класса (описанных в п. 2.1, таблицы 2.1, 2.3) в виде зависимости скорости питтинговой коррозии (определенной химическим методом при 60°C, 24 часа и при 23°C, 72 часа) от потенциала питтингообразования (при использовании электрохимического метода) приведено на рисунке 5.1. Из полученных зависимостей следует (рисунок 5.1), что стали, обладающие более высоким потенциалом питтингообразования, имеют пониженную скорость ПК, что полностью соответствует теории, описывающей процессы локальной коррозии. Увеличение потенциала питтингообразования сопровождается уменьшением скорости коррозии.



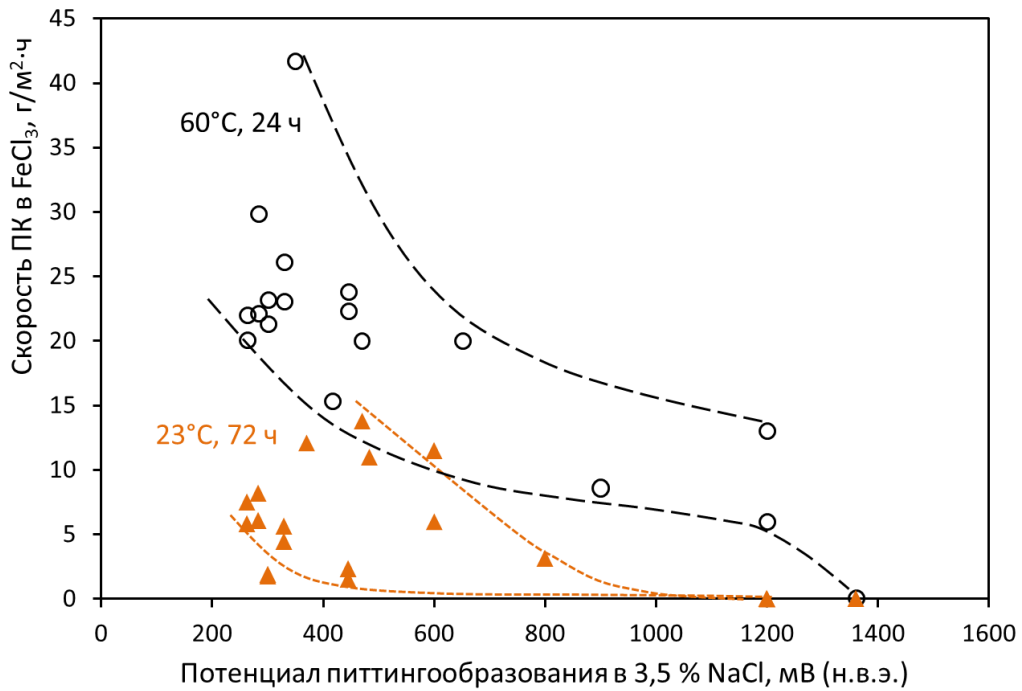


Рисунок 5.1 – Сопоставление результатов испытаний нержавеющей стали, полученных традиционным металлургическим способом, на ПК химическим методом с выдержкой в 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при 60°C, 24 часа (○) и при 23°C, 72 часа (▲) и электрохимическим методом с определением потенциала питтингообразования в 3,5%  $\text{NaCl}$

Значения скорости ПК при 60°C значительно превышают аналогичные показатели, полученные в ходе испытаний тех же сталей при температуре 23°C несмотря на большую продолжительность экспозиции образцов (72 часа) (рисунок 5.1). Следовательно, для менее коррозионностойких сталей (с величиной потенциала питтингообразования  $E_{\text{ПО}} \leq 800$  мВ по н.в.э.) испытания химическим методом следует выполнять при комнатной температуре. Более высокие температуры могут приводить к интенсивной коррозии поверхности образцов и «размыванию» результатов испытаний. Наоборот, для нержавеющей сталей с высокой коррозионной стойкостью, обладающих потенциалом питтингообразования  $E_{\text{ПО}} > 800$  мВ (по н.в.э.), эффективнее использовать раствор хлорного железа, нагретый до 60°C, при этом сокращать длительность испытаний до 24 часов и менее.

Методика проведения испытаний на ПК и ЦК в растворе хлорного железа при температурах плюс 5° С и плюс 10° С опробована в ООО «ТК «ОМЗ-Ижора» на широком спектре нержавеющей сталей, изготавливаемых ООО «ОМЗ-Спецсталь» в промышленных условиях. При этом установлено, что испытания экономнолегированных марок нержавеющей сталей, обладающих потенциалом  $E_{\text{ПО}} < 500$  мВ (н.в.э.), наиболее эффективно проводить при пониженных температурах с продолжительностью 72 часа.

Показано, что испытания по разработанной с участием автора методике позволяют

получать количественную характеристику стойкости к локальным видам коррозии нержавеющей стали, поставляемых в виде различной металлопродукции. Внедрение методики испытаний химическим методом, разработанной с участием автора и освоенной в ООО «ТК «ОМЗ-Ижора» оформлено актом внедрения (Приложение А).

С применением выбранных температурно-временных режимов испытаний химическим методом проведены исследования стойкости к питтинговой коррозии азотсодержащей хромомарганцевоникелевой стали типа 04X20H6Г11M2АФБ в различных состояниях – при 60°C в течение 24 часов и безазотистой хромоникелевой стали 08X18H10Т – при 23°C в течение 72 часов (рисунки 5.2, 5.3).

Из результатов сопоставления структурного состояния нержавеющей стали аустенитного класса базового состава 04X20H6Г11M2АФБ, полученных традиционным металлургическим способом, со стойкостью к ПК (рисунок 5.2) следует:

- минимальными значениями скорости ПК обладает сталь в аустенитизированном состоянии с гомогенной аустенитной структурой после высокотемпературной закалки;
- холодная пластическая деформация предварительно аустенитизированной стали со степенью обжатия ~ 37% или присутствие  $\delta$ -феррита до 5% включительно не ухудшают коррозионной стойкости;
- меньшие степени обжатия (15-26%) при холодной деформации или, наоборот, более высокие (до 47%) повышают скорость коррозии на 15-50%; увеличение скорости ПК на 50% наблюдается в стали с 7%  $\delta$ -феррита;
- двукратное повышение скорости ПК достигается в стали, содержащей 15-21 % ферритной фазы, сформированной вследствие переменного содержания аустенитообразующих элементов (никеля, марганца и азота); при её количестве 42-53% скорость коррозионных процессов несколько снижается, такое улучшение характерно для аустенитно-ферритных (дуплекс) сталей;
- наиболее неблагоприятное влияние на сопротивляемость ПК оказывает сенсibilизация, скорость коррозии возрастает в 3-5 раз в зависимости от продолжительности провоцирующего нагрева в опасной для азотсодержащей стали области температур (700°C).

Сравнение коррозионных свойств безазотистой хромоникелевой стали 08X18H10Т при 23°C в течение 72 часов (рисунок 5.3) свидетельствует о значительном повышении стойкости к питтинговой коррозии (до 2-х раз) образцов, подвергнутых электрополировке. В отношении холоднокатаных образцов минимальная скорость коррозии получена при степени обжатия 47%. Показано, что выделение вторичных фаз приводит к росту скорости ПК до 40%. Исследование влияния ферритной фазы и сенсibilизации для стали 08X18H10Т не проводилось.

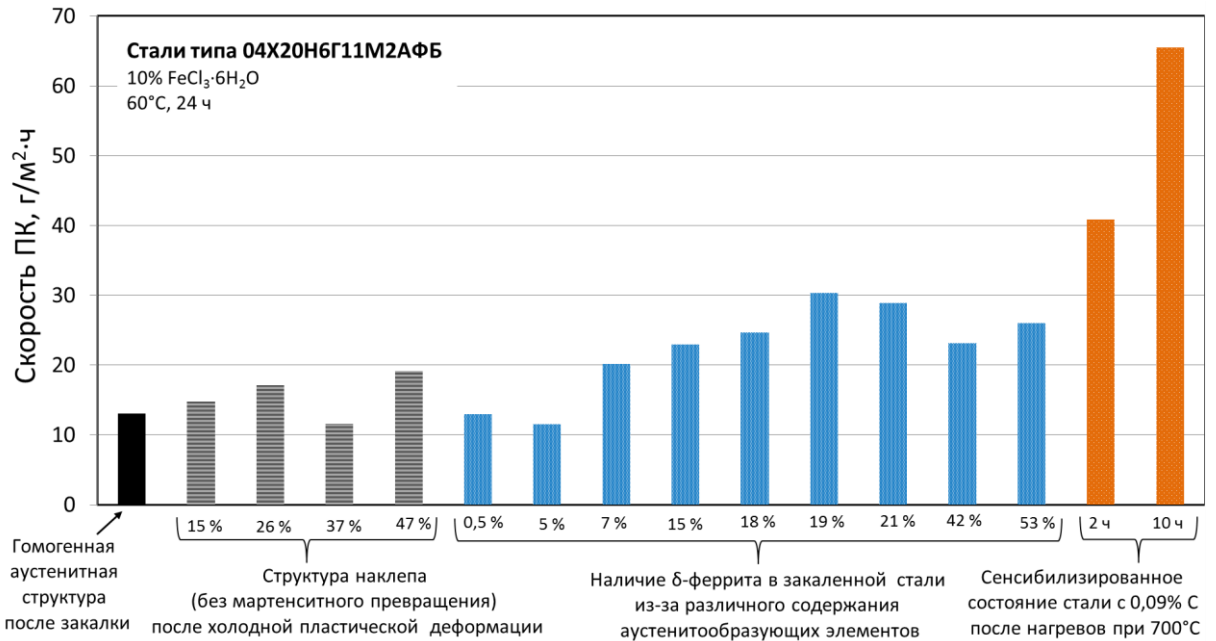


Рисунок 5.2 – Сопоставление структурного состояния нержавеющей стали аустенитного класса базового состава 04X20H6Г11M2АФБ, полученных традиционным металлургическим способом, со стойкостью к ПК (в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при 60°C, 24 часа)

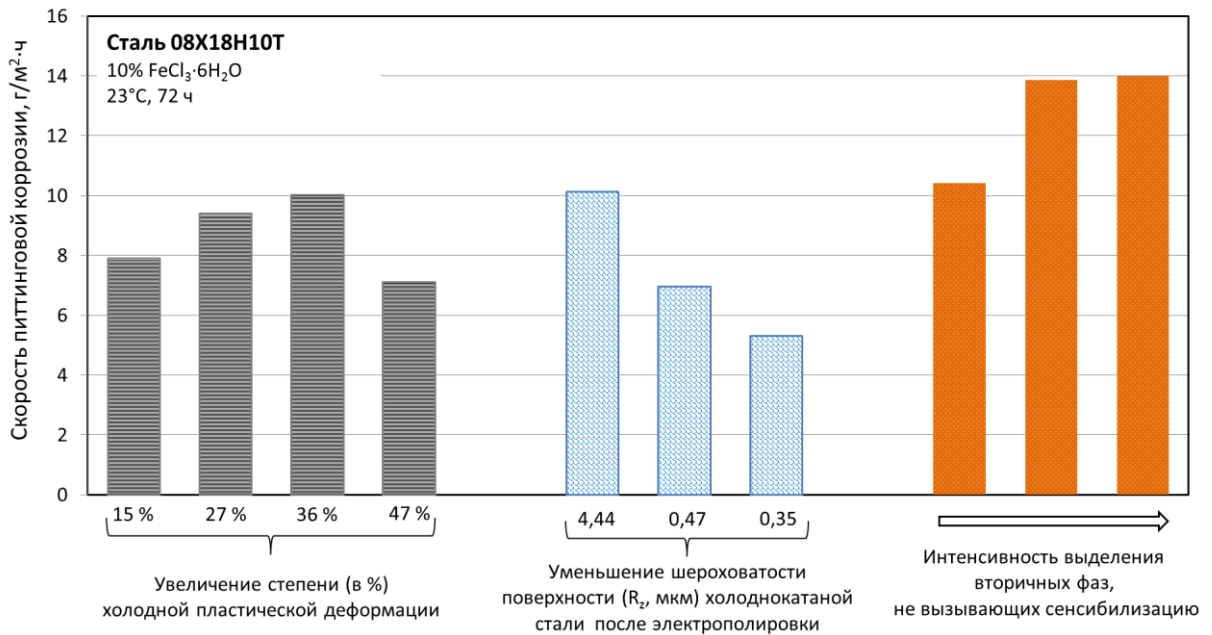


Рисунок 5.3 – Сопоставление стойкости к ПК (в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при 23°C, 72 часа) нержавеющей аустенитной стали 08X18H10Т, полученной традиционным металлургическим способом, с учетом вариации степени холодной деформации, обработки поверхности и наличия вторичных фаз

Таким образом, на основании сопоставления результатов испытаний нержавеющей стали аустенитного класса различных композиций легирования выполнено ранжирование факторов структурно-фазового состава и качества поверхности металла по степени их влияния на стойкость к питтинговой коррозии.

## 5.2 Сравнительный анализ результатов ускоренных лабораторных и длительных натуральных испытаний с погружением в природную морскую воду

К сталям, предназначенным для использования в судостроении, предъявляются весьма жесткие требования по коррозионной стойкости. При этом считается [191], что испытания нержавеющей стали в природной морской воде наиболее эффективно выявляют склонность к питтинговой и щелевой коррозии благодаря наличию биообрастателей, которые в местах прикрепления к поверхности металла создают элементы дифференциальной аэрации. Исходя из этого, проведение натуральных испытаний образцов сталей, изготовленных с применением традиционных металлургических технологий, осуществляли при полном погружении в природную морскую воду согласно разработанной методике, описанной в главе 2 (см. п. 2.3.4).

Для испытаний были изготовлены образцы размером 250x350 мм с толщиной, равной толщине листового проката. Объектами испытаний являлись нержавеющие стали аустенитного класса, коррозионная стойкость которых также изучалась и в лабораторных условиях:

- 04X20H6Г11M2АФБ (PRE~31);
- 04X20H14Г6M2АСБ (НС-5Т, PRE~32);
- 08X18H10Т (PRE~18);
- 10X17H13M2Т (PRE~23,5);

Все перечисленные марки стали испытывались в аустенитизированном (гомогенном) состоянии. Перед испытаниями поверхность образцов подвергалась пескоструйной обработке. Для оценки влияния сенсбилизации на экспозицию были выставлены образцы стали типа Х20Н6Г11М2АФБ с повышенным содержанием углерода (0,09 %) после провоцирующих нагревов при температуре 700°С в течение 2 и 10 часов. Поверхность данных образцов была механически обработана.

Испытания образцов нержавеющей стали с погружением в природную морскую воду проводили в соответствии с разработанной методикой (см. п. 2.3.4) в акватории ФГУП «13 Судоремонтный завод» Черноморского флота Министерства обороны Российской Федерации («13 СРЗ ЧФ» МО РФ), расположенном в г. Севастополе на берегу Черного моря. Образцы устанавливались в кассеты и погружались в морскую воду на глубину 4-6 м.

Наличие фактора биокоррозии отмечалось уже при первом осмотре образцов через 4 месяца после установки. На всей поверхности металла развивалась бактериальная слизистая пленка, а на отдельных участках – обрастание баянусами, моллюсками и другими морскими организмами, обитающими в данной акватории (рисунок 5.4). Под прикрепившимися морскими обрастателями обнаруживалось инициирование питтинговой и щелевой коррозии. По кромкам

образцов в местах крепления к стальным кассетам выявлена щелевая коррозия (рисунок 5.5). При количественном анализе питтингостойкости сталей появление ЩК по кромкам образцов не учитывалось. Длительность испытаний образцов составила 17 месяцев. В течение этого срока (через 4 и 14 месяца после установки) производился осмотр поверхности образцов с фотофиксацией коррозионных поражений (рисунок 5.6) и измерением их глубины.



Рисунок 5.4 – Обрастание поверхности образцов нержавеющей сталей морскими организмами при испытании образцов в Черном море

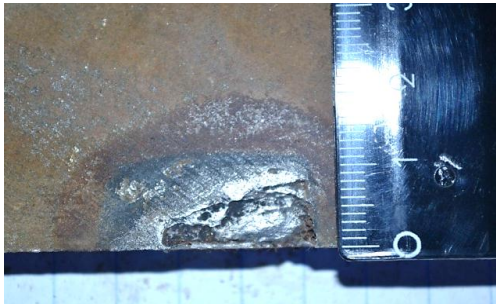


Рисунок 5.5 – Щелевая коррозия на кромках образцов нержавеющей сталей (в местах соединения образцов с кассетой)

По результатам обработки полученных данных построены зависимости максимальной глубины питтингов от продолжительности экспозиции образцов в морской воде (рисунок 5.7). Анализ графиков зависимостей показывает, что с уменьшением значения индекса питтингостойкости PRE (рисунок 5.7 а) и увеличением степени сенсibilизации при провоцирующем нагреве (рисунок 5.7 б) наблюдается рост максимальной глубины ПК.

С целью установления корреляции результатов натуральных и лабораторных испытаний значения максимальной глубины питтингов, образованных при экспозиции образцов исследуемых нержавеющей сталей в природной морской воде Черного моря, были сопоставлены с величиной скорости ПК тех же марок стали в 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при температуре 23°C и 60°C в течение 72 и 24 часов соответственно (рисунок 5.8).

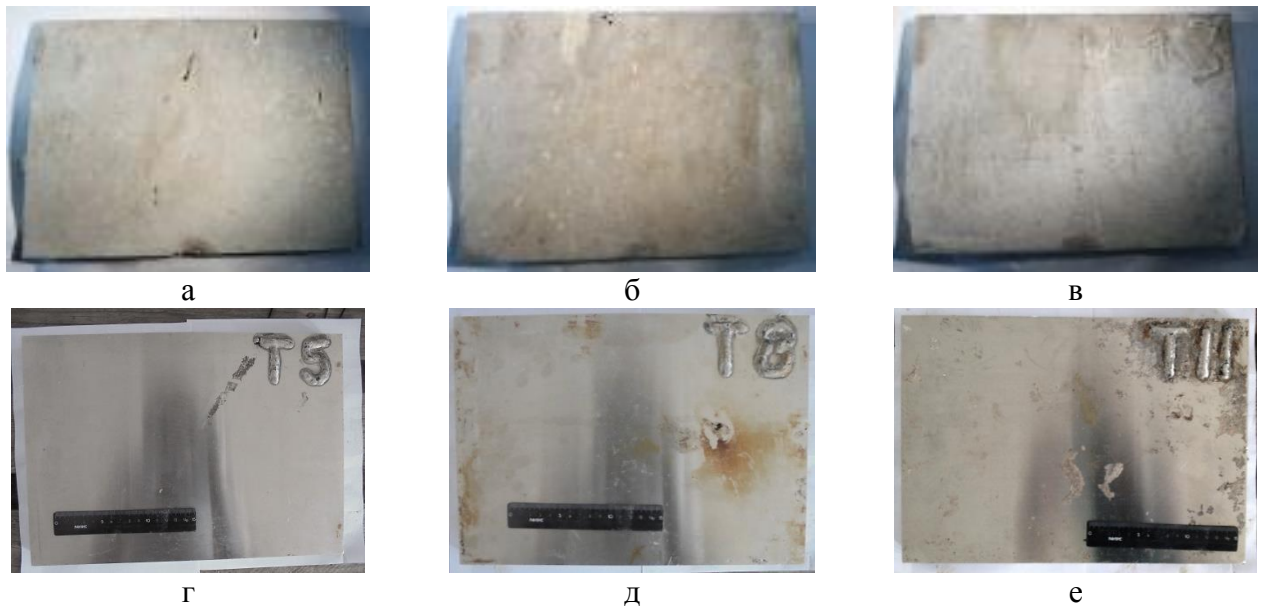


Рисунок 5.6– Внешний вид образцов сталей в аустенитизированном состоянии: 08X18H10T (а), 10X17H13M2T (б), 04X20H14Г6M2ACB (в), 04X20H6Г11M2AFB (г) и стали типа 09X20H6Г11M2AFB после провоцирующих нагревов при 700°C, 2 часа (д) и 700°C, 10 часов (е), испытанных в природной морской воде в течение 17 месяцев

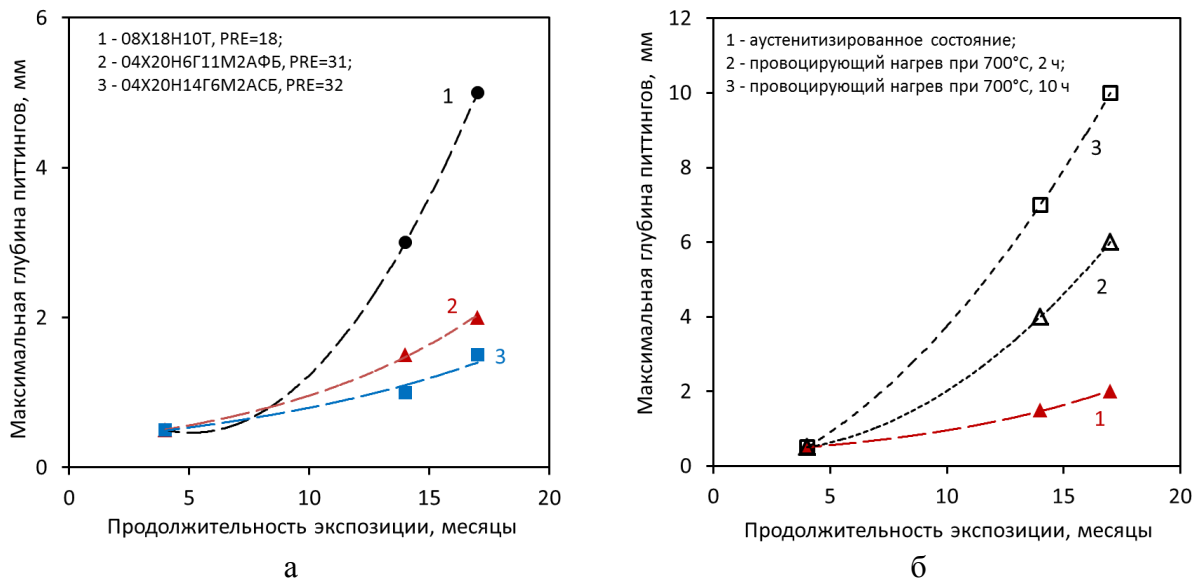


Рисунок 5.7 – Динамика развития ПК в природной морской воде Черного моря нержавеющей сталей с различной величиной показателя PRE (а) и стали типа X20H6Г11M2AFB с повышенным содержанием углерода (0,09 %) после провоцирующих нагревов (б)

При отработке методики натуральных испытаний на базе «13 Судоремонтного завода» Черноморского флота МО РФ показано, что 4 месяца экспозиции в природной морской воде недостаточны для выявления склонности к ПК и ранжирования нержавеющей сталей по показателю коррозионной стойкости. После четырехмесячной выдержки максимальная глубина питтингов не зависит от уровня PRE и структурного состояния сталей, в то время как длительность испытаний 1-1,5 года позволяет ранжировать стали по стойкости к локальной коррозии.

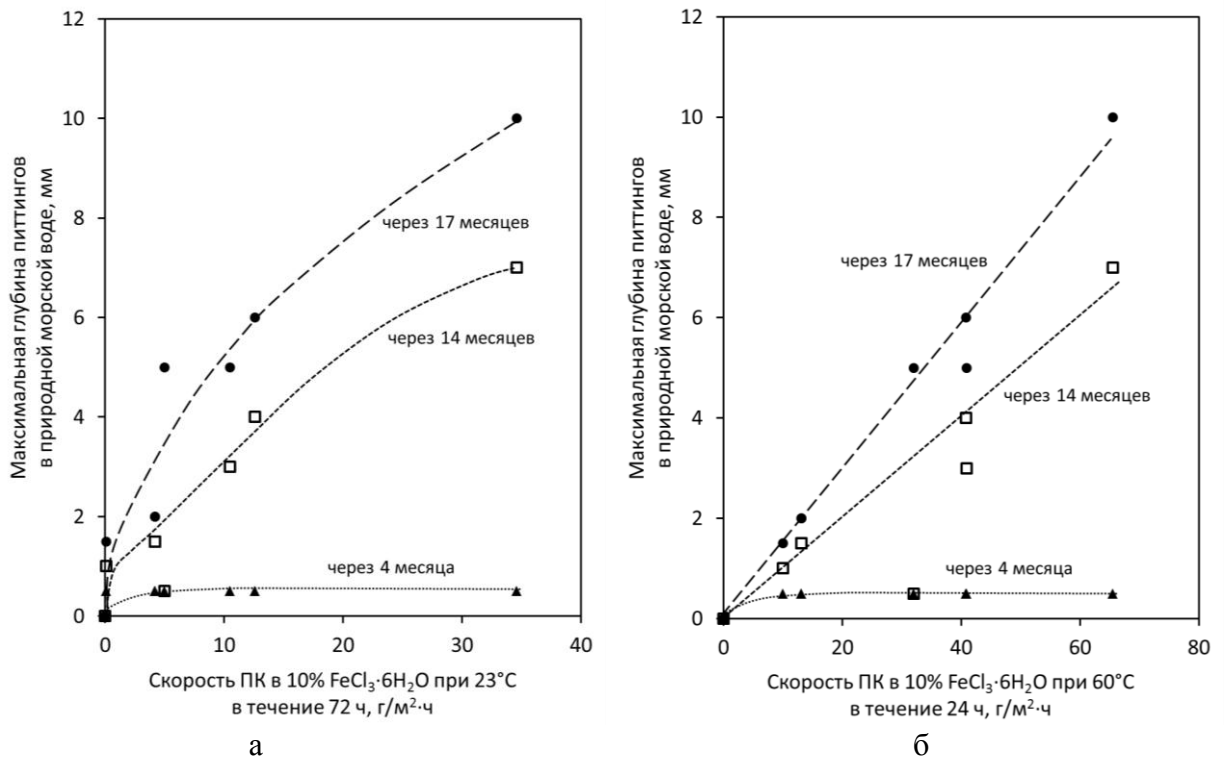


Рисунок 5.8 – Сопоставление глубины питтингов, образованных при экспозиции образцов исследуемых нержавеющей сталей в природной морской воде Черного моря, и скорости ПК при ускоренных лабораторных испытаниях в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при температуре 23°C в течение 72 часов (а) и 60°C в течение 24 часов (б)

Корреляционные зависимости, связывающие результаты лабораторных ускоренных испытаний с длительной экспозицией в природной морской воде (рисунок 5.8), позволяют давать предварительную оценку ожидаемой коррозионной повреждаемости исследуемых нержавеющей сталей в реальных условиях эксплуатации в морской воде по величине скорости коррозии в растворе хлорного железа, определяемой в течение 1-3 суток. Более продолжительные испытания в морской воде и расширение объектов исследования обеспечат более надежное прогнозирование стойкости к локальной коррозии.

В ходе опробования методики натуральных испытаний на «13 СРЗ ЧФ» МО России с участием автора разработаны порядок подготовки и установки образцов на испытания, проведение периодических осмотров исследуемых материалов с обнаружением и фиксацией коррозионных поражений, определением их размеров, освоена процедура изготовления специальных кассет для крепления образцов с электроизолирующими материалами, фундамента для установки кассет, отработан порядок погружения кассет с участием водолазов. В центральной заводской лаборатории освоена методика регулярных измерений наиболее важных параметров морской воды (температуры, pH, электропроводности) в течение круглогодичных испытаний. Внедрение методики натуральных испытаний, разработанной с участием автора и освоенной на базе «13 СРЗ ЧФ» МО России оформлено актом внедрения (Приложение Б).

### 5.3 Сравнительный анализ коррозионной стойкости нержавеющей аустенитных сталей, изготовленных традиционным металлургическим способом и методом селективного лазерного сплавления

Интенсивное развитие аддитивных технологий и достаточно близкая перспектива их внедрения в судостроительной промышленности предусматривает возможную замену металлических материалов, получаемых традиционными способами и используемых для эксплуатации в агрессивных средах, в т.ч. морской воде, на новые синтезируемые материалы. В связи с этим возникает задача осуществления сравнительной оценки коррозионных свойств, и в первую очередь это относится к нержавеющей сталям.

При проведении испытаний на питтинговую коррозию ориентировались на требования нормативных документов ГОСТ Р 54382 – 2011 «Подводные трубопроводные системы. Общие технические требования», СТО Газпром 2-3.7-050-2006, DNV-OS-F101 (Offshore Standard «Submarine pipeline systems») – выдержка в растворе хлорного железа при температуре 50°C в течение 24 часов. Результаты испытаний трех марок стали с различным содержанием никеля, марганца и азота, отличающихся величиной показателя PRE и полученных по разным технологиям, представлены на рисунке 5.9.

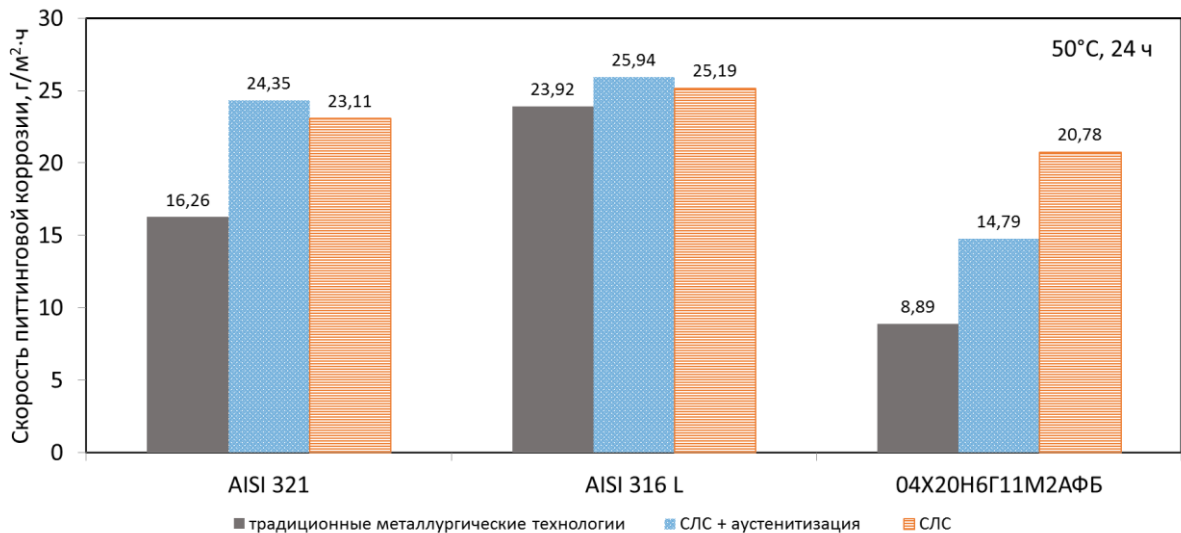


Рисунок 5.9 – Сопоставление стойкости к ПК (в 10% FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O при 50°C, 24 часа) нержавеющей аустенитных сталей 08X18H10T, полученных традиционным металлургическим способом и методом селективного лазерного сплавления

Из сравнительного анализа коррозионной стойкости материалов, полученных традиционным металлургическим способом и методом СЛС, следует, что скорость ПК синтезированного при СЛС хромоникелевого материала на 30% превышает аналогичную характеристику стали, изготовленной традиционным способом; для азотсодержащей стали эта



разница более значительна: 50% – для аустенитизированного состояния и 100 % - для исходного состояния после СЛС.

#### **5.4 Разработка рекомендаций по выбору нержавеющей аустенитных сталей для эксплуатации в морской воде**

Из обобщения всех данных, полученных при выполнении работы, следует, что нержавеющей азотсодержащие хромомарганцевоникелевые стали аустенитного класса являются перспективным материалом для эксплуатации в морских условиях. Для предотвращения развития питтинговой и щелевой коррозии при эксплуатации в морской воде выбор химического состава таких сталей необходимо проводить на основании формулы расчета индекса питтингостойкости PRE и с учетом разработанных рекомендаций:

- целесообразно легирование никелем на уровне 7%, при этом концентрация марганца должна обеспечивать максимальную растворимость азота не менее 0,45 %;
- требуется соблюдать ограничение количества  $\delta$ -феррита не более 5% и исключать образование мартенсита деформации более 3,6%;
- холодная пластическая деформация до 37% включительно не вызывает существенного снижения стойкости к локальной коррозии;
- сенсбилизация при провоцирующих нагревах приводит к значительному усилению питтинговой и щелевой коррозии;
- рекомендуется снижать количество вторичных карбонитридных фаз.

При продолжительной эксплуатации в морской воде необходимо применение электрохимической противокоррозионной защиты [192-194].

Для обеспечения коррозионной стойкости нержавеющей сталей, изготовленных методом селективного лазерного сплавления, на уровне сталей, получаемых традиционными металлургическими технологиями, требуется:

- оптимизация технологии СЛС с целью уменьшения пористости и (или) применение горячего изостатического прессования после построения изделий;
- ведение процесса СЛС таким образом, чтобы минимизировать сфероидизацию и образование брызг на поверхности металла (для синтезированных материалов, в которых не предусмотрена механическая обработка поверхности);
- проведение термической обработки (аустенитизации) при более высокой температуре, чем для обычных нержавеющей сталей для гомогенизации металла;

– применение низкоуглеродистых композиций легирования для исключения сенсбилизации.

Перед внедрением нержавеющей сталей для изготовления изделий судового машиностроения или морских конструкций рекомендуется проведение ускоренных лабораторных испытаний на питтинговую и щелевую коррозию по разработанной методике испытаний, базирующейся на химическом методе (см. п. 2.3.3).

При этом выбор температурно-временных режимов выдержки в растворе хлорного железа для сталей, находящихся в аустенитизированном состоянии, предложено осуществлять в зависимости от значения индекса питтингостойкости: для сталей, имеющих  $PRE=13-18$  – при температуре от 5 до 10°C в течение 72 часов, для сталей с  $PRE=19-30$  – при 23°C, 24 часа, для сталей с  $PRE=30-43$ , при 40-60°C, 5-24 часа. Материалы с деформационной структурой,  $\delta$ -ферритом или карбонитридными фазами предварительно испытываются по электрохимической методике (см. п. 2.3.2).

Для прогнозирования сопротивляемости ПК и ЩК нержавеющей сталей, разрабатываемых для изготовления ответственных изделий морской техники, рекомендовано проведение длительных (не менее 1 года) коррозионных испытаний при полном погружении образцов в природную морскую воду в соответствии с разработанной методикой проведения натуральных испытаний (см. п. 2.3.4).

## Выводы по главе 5

1. При сопоставлении результатов испытаний нержавеющей сталей на ПК химическим (в 10%  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) и электрохимическим (в 3,5%  $NaCl$ ) методами показано преимущество первого, позволяющего осуществлять оценку коррозионной стойкости материалов с более широким диапазоном значений индекса питтингостойкости  $PRE$  от 13 до 43. Применение электрохимического метода не обеспечивает определения потенциала питтингообразования  $E_{по}$  коррозионностойких сталей с величиной  $PRE$  более 30 вследствие окончания анодной поляризации образцов при комнатной температуре в области транспассивности.

2. Предложено использование электрохимической методики в качестве экспресс-метода для выбора температурно-временных условий испытаний химическим методом. При значении потенциала питтингообразования более 800 мВ (н.в.э.) рекомендована выдержка в растворе хлорного железа, нагретом до температуры 60°C, продолжительностью 24 часов. В случае  $500 \leq E_{по} \leq 800$  мВ (н.в.э.) адекватные результаты получаются при использовании режи-

ма испытаний 23 °С, 24 часа, при  $E_{\text{ПО}} < 500$  мВ (н.в.э.) более эффективна экспозиция образцов при 5-10°С в течение 72 часов.

3. В результате обобщения экспериментальных данных, полученных при коррозионных испытаниях азотсодержащей хромомарганцевоникелевой стали аустенитного класса типа 04X20H6Г11М2АФБ, выполнено ранжирование факторов структурно-фазового состава по степени их влияния на стойкость к питтинговой коррозии. Установлено, что неблагоприятное влияние деформационной структуры, сформированной при холодной прокатке, начинает проявляться при повышении степени обжатия более 37%; наличия  $\delta$ -феррита – при увеличении его доли 7% и более. Наибольший отрицательный эффект оказывает сенсбилизация, вызывающая интенсивную питтинговую коррозию за счет выделения карбидов и нитридов хрома по границам зерен.

4. При сравнении коррозионной стойкости хромоникелевых аустенитных сталей типа X18H10T (08X18H10T и 12X18H10T) различных плавок, соответствующих НТД, определена степень влияния ряда факторов: интенсивное выделение вторичных фаз по границам и в теле зерна, даже не вызывая сенсбилизацию, значительно усиливает питтингообразование; холодная пластическая деформация до 47% может несколько снизить или увеличить скорость ПК в зависимости от степени обжатия; уменьшение шероховатости поверхности при электрополировке способствует повышению сопротивляемости локальной коррозии.

5. По результатам, полученным при проведении коррозионных испытаний при полном погружении образцов нержавеющей сталей в природную морскую воду Черного моря (г. Севастополь), продолжительностью 17 месяцев, показано:

- глубина коррозионных поражений (в виде питтингов и щелевой коррозии) возрастает со снижением индекса питтингостойкости нержавеющей сталей и увеличением времени экспозиции в морской воде;
- сенсбилизация при провоцирующих нагревах стали вызывает интенсификацию питтинговой коррозии в природной морской воде, глубина питтингов возрастает в 3-5 раз по сравнению с аустенитизированным состоянием несмотря на снижение шероховатости поверхности при шлифовке.

6. На основании сравнительного анализа экспериментальных данных установлена корреляция результатов ускоренных лабораторных испытаний химическим методом и натуральных испытаний в природной морской воде одних и тех же марок нержавеющей сталей аустенитного класса. Полученная корреляционная зависимость позволяет прогнозировать глубину питтинговой коррозии через 17 месяцев погружения в морскую воду Черного моря по результатам ускоренных испытаний при выдержке образцов в растворе хлорного железа в течение 24-72 часов.

7. Показано, что из-за особенностей строения металла нержавеющей сталей, синтезированных при селективном лазерном сплавлении, их сопротивляемость ПК уступает коррозионной стойкости тех же марок сталей, полученных традиционным металлургическим способом. Рекомендованы: оптимизация технологических процессов СЛС, снижающая количество внутренних и поверхностных дефектов и, возможно, применение горячего изостатического прессования после построения изделий.

8. Разработаны рекомендации по выбору нержавеющей аустенитных сталей для эксплуатации в морской воде, согласно которым необходимо ориентироваться на значение индекса питтингостойкости с обязательным учетом содержания никеля и структурно-фазового состояния стали (наличия ферритной и мартенситной фаз, деформационной структуры, вторичных фаз и сенсбилизации), а также качества поверхности и особенностей строения материалов, изготовленных методом селективного лазерного сплавления. Для корректного выбора нержавеющей сталей рекомендован порядок проведения коррозионных испытаний по разработанным методикам, сочетающий лабораторные исследования и длительную экспозицию в природной морской воде. При продолжительной эксплуатации нержавеющей сталей в морской воде необходимо применение электрохимической противокоррозионной защиты.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании исследования стойкости к питтинговой и щелевой коррозии нержавеющей хромоникелевых безазотистых и азотсодержащих хромарганцевых и хромомарганцевоникелевых сталей аустенитного класса сделаны следующие выводы о сопротивляемости исследуемых материалов к локальной коррозии и применимости разработанных методик для выявления склонности к данным видам коррозионных поражений.

1. По результатам испытаний хромомарганцевых и хромоникелевых материалов, а также стали базовой композиции  $0,04-0,05\%C-20\%Cr-1,3\%Mo-0,4\%(Nb+V)$  с варьированием содержания аустенитообразующих элементов никеля и марганца (на трех концентрационных уровнях 0%, 6-7% и 11-12%) и азота – с ограничением по значению максимальной растворимости в каждом составе, показано:

- для достижения высокой стойкости к питтинговой и щелевой коррозии при частичной замене никеля марганцем рекомендовано сохранять концентрацию никеля на уровне 7% и легировать марганцем, обеспечивающим максимальную растворимость азота в стали не менее 0,45 %;
- при полной замене никеля марганцем даже с введением «сверхравновесного» содержания азота, повышающего индекс питтингостойкости PRE в 1,5 раза (с 18 до 26), скорость ПК практически не изменяется и составляет  $\sim 40$  г/м<sup>2</sup>·ч при испытании в растворе хлорного железа при 60°C в течение 24 часов;

2. Сравнительный анализ факторов структурно-фазового состава и металлургического качества металла, влияющих на коррозионную стойкость нержавеющей сталей, полученных традиционными металлургическими способами и отличающихся соотношением аустенитообразующих элементов, свидетельствует:

- наибольшую опасность представляет сенсбилизация, которая вызывает повышение скорости ПК и ЩК (при ускоренных испытаниях) в 2-4 раза в зависимости от содержания углерода и продолжительности провоцирующего нагрева;
- отрицательное влияние  $\delta$ -феррита обнаруживается при его содержании  $\sim 7\%$ , скорость ПК возрастает в 1,5 раза, и далее в 2 раза – с увеличением доли ферритной фазы до 20%;
- зависимость скорости коррозии стабильно аустенитной азотсодержащей стали от степени холодной пластической деформации имеет минимум при степени обжатия 37 %, обусловленный разворотом зерен аустенита плотноупакованной плоскостью параллельно поверхности проката;
- небольшое количество мартенсита деформации, образованного при растяжении образцов

при отрицательных температурах, не ухудшает коррозионную стойкость, даже несколько повышает потенциалы питтингообразования; при формировании ~3,6 % в азотсодержащей хромомарганцевой стали и ~16,7 % - хромоникелевой – происходит резкое возрастание склонности к ПК;

- в нержавеющей сталях промышленного производства, отвечающих требованиям НТД по загрязненности неметаллическими включениями, их влияние менее существенно по сравнению с вредным влиянием вторичных фаз (карбидов и нитридов);
- снижение шероховатости поверхности с  $R_z=4,38$  мкм до  $R_z=0,24$  мкм при использовании электрополировки позволяет снизить скорость ПК (при ускоренных испытаниях) в 3 раза.

3. При изучении коррозионной стойкости нержавеющей сталей, полученных методом селективного лазерного сплавления, показано:

- сопротивляемость синтезированных материалов ПК и ЩК определяется в первую очередь особенностями строения металла (наличием «окантовки» на поверхности образцов, сферических частиц не проплавленного металла, брызг и пор);
- повышение коррозионной стойкости при увеличении показателя PRE, характерное для нержавеющей сталей, изготавливаемых традиционными металлургическим методами, применительно к синтезированным сталям обнаруживается также после аустенитизации, но основной причиной возрастания сопротивляемости ПК является не гомогенизация металла, а устранение отрицательного влияния особенностей строения поверхностного слоя СЛС-образцов;
- положительный эффект механической обработки поверхности СЛС-образцов на коррозионную стойкость определяется параметром пористости: при количестве внутренних пор более 3,8% наблюдается повышение скорости коррозии по сравнению с исходным состоянием (СЛС);
- снижение шероховатости поверхности при шлифовке и полировке, обеспечивающее  $R_z=0,05$  мкм, способствует повышению стойкости к ПК в ~1,5 раза по сравнению с исходным состоянием поверхности СЛС-образцов;
- благоприятное влияние проведения аустенитизации достигается при повышении температуры нагрева: до 1150°C для хромоникелевых марок и 1200°C – для азотсодержащей хромомарганцевоникелевой стали. Отрицательный эффект провоцирующих нагревов проявляется для нержавеющей сталей с достаточно высоким содержанием элементов внедрения: углерода (~0,08 %) или азота (~0,45%).

4. Из сравнительного анализа коррозионной стойкости нержавеющей сталей, полученных традиционным металлургическим способом и методом СЛС, следует, что скорость ПК

синтезированного хромоникелевого материала на 30% превышает аналогичную характеристику стали, изготовленной традиционным способом, для азотсодержащей стали эта разница более значительна: на 50% - для аустенитизированного состояния и на 100 % - для исходного состояния после СЛС.

5. Разработаны рекомендации по выбору нержавеющей аустенитных сталей для эксплуатации в морской воде, включающие: применение стали с максимально возможной и экономически целесообразной (из-за стоимости хрома и молибдена) величиной индекса питтингостойкости PRE; необходимость легирования азотсодержащих хромомарганцевых сталей никелем ( $\geq 7\%$  Ni); ограничение содержания ферритной фазы ( $< 7\%$ ) и мартенсита деформации ( $< 3,6\%$ ); снижение количества вторичных карбонитридных фаз и исключение сенсбилизации; возможность использования холодной пластической деформации и электрополировки поверхности. Требуется применение электрохимической защиты при продолжительной эксплуатации нержавеющей сталей в морской воде.

6. Разработаны две методики ускоренных лабораторных испытаний на ПК и ЩК нержавеющей сталей, базирующиеся на химическом (с выдержкой в 10%  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и электрохимическом (с анодной поляризацией в 3,5% NaCl) методах. В зависимости от значения индекса питтингостойкости PRE нержавеющей сталей или значений потенциала питтингообразования  $E_{\text{ПО}}$  (полученного при использовании электрохимической методики в качестве экспресс-метода) рекомендованы определенные температурно-временные режимы выдержки в растворе хлорного железа:

- при температуре 5-10°C в течение 72 часов – для сталей, имеющих  $\text{PRE}=13-18$  или потенциал  $E_{\text{ПО}} < 500$  мВ (н.в.э.);
- при 23°C в течение 24 часов – для сталей, имеющих  $\text{PRE}=19-30$  или  $500 \leq E_{\text{ПО}} \leq 800$  мВ;
- при 40-60°C в течение 5-24 часов – для сталей, имеющих  $\text{PRE}=30-43$  или  $E_{\text{ПО}} > 800$  мВ.

7. Разработана методика натурных испытаний образцов в природной морской воде, учитывающая фактор биообрастания и температурный режим экспонирования образцов. Установлена корреляция между значениями глубины питтингов, полученными в лабораторных условиях при выдержке образцов в течение 1-3 суток в растворе хлорного железа и при 17-месячной экспозиции в природной морской воде Черного моря.

8. Разработанные с участием автора методики коррозионных испытаний выпущены в виде нормативно-технической документации (Руководящих документов) и освоены в ООО «ТК «ОМЗ-Ижора» и на базе «13 СРЗ ЧФ» МО России с оформлением актов внедрения (Приложения А, Б). Выполненные в работе исследования показали возможность применения методик ускоренных лабораторных испытаний для оценки стойкости к ПК и ЩК сталей, полученных по технологии селективного лазерного сплавления.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

- ПК – питтинговая коррозия
- ЩК – щелевая коррозия
- PRE (Pitting Resistance Equivalent) – индекс (эквивалент) питтингостойкости
- MARC (Measure of Alloying for Resistance to Corrosion) - критерий легирования, определяющий стойкость к коррозии
- PREN (Pitting Resistance Equivalent Number) - эквивалентное число питтингостойкости
- $E_{II}$  – потенциал пассивации
- $E_{III}$  – потенциал полной пассивации
- $E_{ПО}$  – потенциал питтингообразования
- $E_{рп}$  – потенциал репассивации
- $E_{кор}$  – потенциал коррозии
- э.д.с. – электродвижущая сила
- $E_b$  – расчетный потенциал питтингообразования
- CPT (critical pitting temperature) – КТП (критическая температура питтингообразования)
- SLM (selective laser melting) – СЛС (селективное лазерное сплавление)
- pH – показатель кислотности
- НВ – неметаллические включения



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенова И.В. Коррозия и защита от коррозии / Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. // М.: ФИЗМАЛИТ. – 2002. – 336с.
2. Мальцева Г.Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии. Пенза: ПГУ. – 2000. – 211 с.
3. ГОСТ 5632-2014 Легированные нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки.
4. Corrosion. ASM Handbook volume 13. – ASM International, 1992. – 3455 p.
5. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л.: Химия. – 1973. – С. 264.
6. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия. – 1969. – 448с.
7. Mitrovic-Scepanovic V. Nature of passive films on Fe-26Cr alloy / V. Mitrovic-Scepanovic, B. MacDougall, M.J. Graham // Corrosion Science. – 1984. – Vol. 24. – №5. – P. 479-490.
8. Улиг Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Улиг Г.Г., Реви Р.У. // Ленинград: Химия. – 1989. – 456с.
9. Nakiki N.E. Semiconducting Properties of Passive Films Formed on Stainless Steels. Influence of the Alloying Elements / N.E. Nakiki, M. Da C. Belo, A.M.P. Simões [et al.] // Electrochemical Society. – 1998. – Vol. 145. – № 11. – pp. 3821-3829.
10. Massoud T. Nanoscale morphology and atomic structure of passive films on stainless steel / T. Massoud, V. Maurice, L.H. Klein [et al.] // Electrochemical society. – 2013. – 160 (6). – pp. 232-238.
11. Maurice V. X-Ray photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy study of passive films formed on (100) Fe-18Cr-13Ni single-crystal surfaces / V. Maurice, W.P. Yang, P. Marcus // Electrochemical society. vol. 1998. – vol. 145. – №3. – pp. 909-920.
12. Nigshen S. Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels / S. Nigshen, U. Kamachi Mudali, V.K. Mittal [et al.] // Corrosion science. – 2006. – №49 (2007). – pp. 481-496.
13. Брюквин В.А. О некоторых особенностях механизма пассивации никеля при его поляризации постоянным током в растворах серной кислоты / В.А. Брюквин, Е.А. Срылева, А.М. Левин [и др.] // Металлы. – 2019. – №1. – С. 79-82.
14. Etsuo Hamada Direct imaging of native passive film on stainless steel by aberration corrected STEM / Etsuo Hamada, Katsumi Yamada, Masayasu Nagoshi [et al.] // Corrosion Science. – 2010. – №52 (2010). – pp. 3851-3854.
15. Kai Wang Chan Effect of secondary phase precipitation on the corrosion behavior of duplex stainless steels / Kai Wang Chan, Sie Chin Tjong / Materials. – 2014. – №7. – pp. 5268-5304.
16. Kocijan A. The electrochemical study of duplex stainless steel in chloride solutions / A. Kocijan, Č. Donik, M. Jenko // Materials and technology. – 2009. – vol. 43. – № 1.– pp. 39-42.
17. Maurice V. XPS and STM investigation of the passive film formed on Cr(110) single-crystal surfaces / V. Maurice, W.P. Yang, P. Marcus // Electrochemical society. – 1994. – vol. 141. – №11. –

pp. 3016-3027.

18. Manchet S. Le Role of alloying elements and ageing in the pitting corrosion resistance of duplex stainless steels / S. Le Manchet, V. Vignal, D. Ba [et al.] // NACE International. – 2015. – № 5746. – pp. 1 – 15
19. Kumagai M. Direct observation of the passive layer on high nitrogen stainless steel used as bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells / M. Kumagai, S.-T. Myung, H. Yashiro [et al.] // Journal of Power Sources. – 2012. – №210. – pp. 92-95.
20. Kkoch Nim Oh Observation of passive films on Fe-20Cr-xNi (x=0, 10, 20 wt.%) alloys using TEM and Cs-corrected STEM – EELS / Kkoch Nim Oh, Soo Hoon Ahn, Kwang Sup Eom [et al.] // Corrosion Science. 2014. – № 79. – pp.34-40.
21. HeonYoung Ha Effects of nitrogen on the passivity of Fe-20Cr alloy / HeonYoung Ha, HeeJin Jang, HyukSang Kwon [et al.] // Corrosion Science. – 2009. – № 51. – pp. 48-53.
22. Кудрявцев А.С. Влияние элементов внедрения на питтинговую и межкристаллитную коррозию аустенитной хромоникелевой стали / А.С. Кудрявцев, К.А. Охапкин, С.А. Суворов / Вопросы материаловедения. – 2017. – № 1 (89). – С. 177-186.
23. Пахомов В.С. Питтинговая коррозия стали 12Х18Н10Т в условиях теплопередачи / В.С. Пахомов, В.В. Макарец / Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2012. – №3. – С. 36-40.
24. In focus newsletter: Offshore Repairs. Issue №111 [Электронный ресурс] // Belzona. Режим доступа: <https://www.belzona.com/assets/data/literature/newsletters/in-focus/en/in-focus-offshore-repairs.pdf>
25. Таранцева К.Р. Проблемы коррозионной стойкости оборудования в химико-фармацевтической промышленности / К.Р. Таранцева / Коррозия: материалы, защита. 2007. – №3. – С.15-20.
26. Pitting corrosion – Mechanism & Prevention [Электронный ресурс] // Chemical & Process Technology. – 2007. Режим доступа: <http://webwormcpt.blogspot.ru/2007/08/pitting-corrosion-mechanism-prevention.html>
27. Н. Kaesche Corrosion of Metals. Physicochemical principles and current problems. Springer. – 2003. – p. 604.
28. Давыдов А.Д. Анализ скорости питтинговой коррозии / А.Д. Давыдов // Электрохимия. – 2008. – т. 44. – №7. – С. 900-905.
29. ГОСТ 5272-68 Коррозия металлов. Термины
30. Томашов Н.Д. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы/ Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова // М.: Metallurgy. – 1986. – С. 359.
31. Spaltkorrosion an Nichtrostendem Stahl [Электронный ресурс]. Режим доступа: [http://info.tuwien.ac.at/cta/korrosion/externe\\_auftraege/spaltkorrosion.html](http://info.tuwien.ac.at/cta/korrosion/externe_auftraege/spaltkorrosion.html)[http://info.tuwien.ac.at/cta/korrosion/externe\\_auftraege/spaltkorrosion.html](http://info.tuwien.ac.at/cta/korrosion/externe_auftraege/spaltkorrosion.html)

32. Masashi Nishimoto Simultaneous visualization of pH and Cl<sup>-</sup> distributions inside the crevice of stainless steel / Masashi Nishimoto, Junichiro Ogawa, Izumi Muto [et al.] // Corrosion Science. – 2016. – № 106. – pp. 298-302.
33. Качанов В.А. О склонности к точечно-язвенной и щелевой коррозии стали 12Х18Н10Т в растворах хлоридов / В.А. Качанов, Е.К. Гвоздикова, Т.А. Балак [и др.] // Коррозия: материалы, защита. – 2012. – №6. – С. 9-13.
34. Kaneko M. Effects of molybdenum on the pitting of ferritic- and austenitic-stainless steels in bromide and chloride solutions / M. Kaneko, H.S. Isaacs // Corrosion science. – 2002. – №44. pp. 1825-1834.
35. Сокол И.Я. Структура и коррозия металлов и сплавов: Атлас. Справ. изд./ И.Я. Сокол, Е.А. Ульянин, Фельдгандлер Э.Г. и др. – М.: Металлургия. – 1989. – С. 400.
36. Клинов И.Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы. – М.: Машиностроение. – 1967. – 468 с.
37. Кузьмин Ю.Л. Коррозия и электрохимическая защита морских судов. / Ю.Л. Кузьмин, А.С. Орыщенко // СПб.: АНО ЛА «Профессионал». – 2017. – 288 с.
38. Рыбалка К.В. Развитие питтинговой коррозии нержавеющей стали 403 в растворах хлорида натрия / К.В. Рыбалка, В.С. Шалдаев, Л.А. Бекетаева [и др.] // Электрохимия. – 2010. – т. 46. – №2. – С. 204-212.
39. Пахомов В.С. Влияние температуры и движения на локальную анодную активацию стали 12Х18Н10Т в щелях / В.С. Пахомов, Р. Виденбек // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2012. – №6. – С. 30-35.
40. Мушникова С.Ю. Исследование влияния азота на стойкость к питтинговой коррозии аустенитных сталей / С.Ю. Мушникова, Л. Легостаев, А.А. Харьков [и др.] // Вопросы материаловедения. – 2004. – №2 (38). – С. 126-135.
41. Speidel M.O. Nitrogen Containing Austenitic Stainless Steels / M.O. Speidel // Mat-wiss. u. Werkstofftech. – 2006. – vol.37. – №10. – pp. 875-880.
42. Гнеденков С.В. Коррозионная стойкость аустенитных сталей 05Х22АГ15Н8М2Ф и 12Х18Н10Т в хлоридсодержащих средах / С.В. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, В.С. Егоркин [и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2017. – т. 53. – №5. – С. 550-555.
43. Меркушкин Е.А. Взаимосвязь состава и структуры аустенитных азотсодержащих сталей с коррозионными и механическими свойствами: дис.канд.техн.наук: 05.16.01 / Меркушкин Евгений Анатольевич. – Екатеринбург. – 2016. – С.167.
44. Меркушкин Е.А. Взаимосвязь между потенциалом питтинговой коррозии и химическим составом аустенитных нержавеющей сталей, легированных азотом / Е.А. Меркушкин, В.В. Березовская // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2016. – т. 21. – №3. – С. 1160-1163.
45. Реформатская И.И. Влияние структурообразующих факторов на коррозионно-

- электрохимическое поведение железа и нержавеющей сталей / Реформатская И.И. // Журнал российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – 2008. – т. LI. – №5. – С. 16-24.
46. Kamachi Mudali U. High Nitrogen Steels and Stainless Steels: Manufacturing, Properties and Applications / Kamachi Mudali U., Baldev Raj // Alpha Science International. – 2004. 266р.
47. Харина И.Л. Сравнительные исследования условий возможного использования аустенитных нержавеющей сталей для конденсаторных труб теплообменников АЭС / И.Л. Харина, А.С. Зубченко, А.С. Гутарева [и др.] // Коррозия: материалы, защита. – 2014. – №3. – С.6-13.
48. Давиденко Н.Н. Нержавеющие стали для трубных систем конденсаторов турбин с охлаждающей пресной водой / Н.Н. Давиденко, В.А. Соломеев, А.С. Зубченко, И.Л. Харина [и др.] // Тяжелое машиностроение. – 2012. – № 6. – С. 7-13.
49. Yun Soo Lim The influences of microstructure and nitrogen alloying on pitting corrosion of type 316L and 20 wt.% Mn-substituted type 316L stainless steels / Yun Soo Lim, Joung Soo Kim, Se Jin Ahn [et al.] // Corrosion Science. – 2001. – №43. – pp. 53-68.
50. Глебов В.В. Коррозионно-механические свойства стали 05X22AG14H7M / В.В. Глебов, В.М. Блинов // Заготовительные производства в машиностроении. – 2017. – т. 15. – №11. – С. 520-522.
51. Кудрявцев А.С. Повышение служебных характеристик стали марки 08X16H11M3 за счет оптимизации системы легирования / А.С. Кудрявцев, К.А. Охапкин, Ю.М. Трапезников [и др.] // Вопросы материаловедения. – 2015. – №3 (83). – С. 38-46.
52. Hua-bing Li Pitting corrosion and crevice corrosion behaviors of high nitrogen austenitic stainless steels / Hua-bing Li, Zhou-hua Jiang, Yan Yang Cao [et al.] // Materials. – 2009. – vol. 16. - №5. – pp.517 – 524.
53. Lu Y.C. Surface Enrichment of Nitrogen during Passivation of a Highly Resistant Stainless Steel / Y.C. Lu, Bandy R., Clayton C.R. [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 1983. – vol. 130. – №8. – pp. 1774-1776.
54. Grabke H. J. The Role of Nitrogen in the Corrosion of Iron and Steels / H. J. Grabke // ISIJ International. – 1996. – vol. 36. – №7. – pp. 777-786.
55. Ganesh P. Studies on pitting corrosion and sensitization in laser rapid manufactured specimens of type 316L stainless steel / P. Ganesh, Raju Giri, R. Kaul [et al.] // Materials and Design. – 2012. – №39. – pp. 509-521.
56. Писаревский Л.А. Влияние N, Mo и Si на стойкость против локальной коррозии нестабилизированных Cr-Ni и Cr-Mn-Ni-аустенитных сталей / Л.А. Писаревский, Г.А. Филиппов, А.А. Липатов // Металлург. – 2016. – № 8. – С. 59-66.
57. Yadroitsev I. Factor analysis of selective laser melting process parameters and geometrical characteristics of synthesized single tracks / I. Yadroitsev, I. Yadroitsava, P. Bertrand [et al.] // Rapid prototyping journal. – 2012. – vol.18. – Iss. 3. – pp. 201-208.
58. Удод К.А. Исследование влияния химического состава и термической обработки на

- показатели коррозионной стойкости нержавеющей сталей мартенситного класса, легированных азотом / К.А. Удод, Родионова И.Г., Князев А.В. [и др.] // *Металлург.* – 2015. – №11. – С. 93-96.
59. Гук В.В. Влияние комплексного микролегирования на механические свойства и коррозионные характеристики низкоуглеродистых нержавеющей сталей / В.В. Гук, Е.А. Браницкая, Г.А. Филиппов // *Сталь.* – 2018. – №1. – С.49-52.
60. Gholami M. A statistical study on the effect of annealing temperature on pitting corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel / M. Gholami, M. Hoseinpoor, M.H. Moayed // *Corrosion Science.* – 2015. – №94. – pp. 156-164.
61. Kamachi Mudali U. Relationship between pitting and intergranular corrosion of nitrogen-bearing austenitic stainless steels / U. Kamachi Mudali, R.K. Dayal, J.D. Gnanamorthy [et al.] // *ISIJ International.* – 1996. – vol. 36. – №7. – pp. 799-806.
62. Sander G. On the corrosion and metastable pitting characteristics of 316L stainless steel produced by selective laser melting / G. Sander, S. Thomas, V. Cruz [et al.] // *Journal of the electrochemical society.* – 2017. - № 164(6). – pp. 250-257.
63. Szklarska-Smialowska Z. Pitting and crevice corrosion. NACE International. – 2005. – p. 590.
64. Ozgowicz W. Corrosion behavior of cold-deformed austenitic alloys / W. Ozgowicz, A. Kurc-Lisiecka, A.Grajcar. – 2012. – Режим доступа: <https://www.intechopen.com/books/environmental-and-industrial-corrosion-practical-and-theoretical-aspects/corrosion-behaviour-of-cold-deformed-austenitic-alloys>
65. Milad M. The effect of cold work on structure and properties of AISI 304 stainless steel / M. Milad, N.Zreiba, F. Elhalouani [et al.] // *Journal of materials processing technology.* – 2008. – vol. 203. – pp. 80-85.
66. Kumar B. R. Influence of cold-worked structure on electrochemical properties of austenitic stainless steels / B. R. Kumar, B. Mahato, R. Singh // *Metallurgical and materials transactions.* – 2007. – vol. 38A. – pp. 2085-2094.
67. Solomon N. Deformation induced martensite in AISI 316 stainless steel / N. Solomon, I. Solomon // *Revista de metalurgia.* – 2010. – vol. 46 (2). – pp. 121-128.
68. Капуткина Л.М. Легированная азотом высокопрочная коррозионностойкая криогенная сталь / Л.М. Капуткина, Свяжин А.Г., Смарикина И.В. [и др.] // *Металлург.* – 2016. – № 8. – С. 42- 48.
69. Gomes de Abreu H. F. Deformation induced martensite in an AISI 301LN stainless steel: characterization and influence on pitting corrosion resistance / H. F. Gomes de Abreu, S. Santana de Carvalho, P. de Lima Neto [et al.] // *Materials research.* – 2007. – vol. 10. – №4. – pp. 359-366.
70. Talonen J. Formation of shear bands and strain-induced martensite during plastic deformation of metastable austenitic stainless steels / J. Talonen, H. Hänninen // *Acta Materialia.* – 2007. – № 55. – pp. 6108-6118.
71. Нетесов В.М. Влияние микролегирования на мартенситное превращение и свойства

- реакторных сталей / В.М. Нетесов, П.А. Березняк, Л.С. Ожигов [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2003. – №6 (84) – С. 24-27.
72. Mirzadeh H. Correlation between processing parameters and strain-induced martensitic transformation in cold worked AISI 301 stainless steel / H. Mirzadeh, A. Najafzadeh // Materials characterization. – 2008. – №59. – pp. 1650-1654.
73. Kumar B. R. Effect of texture on corrosion behavior of AISI 304L stainless steel / B. R. Kumar, R. Singh, B. Mahato [et al.] // Materials characterization. – 2005. – №54. – pp. 141-147.
74. Яровчук А.В. Питтинговая коррозия холоднодеформированной нержавеющей стали 12Х18Н10Т / А.В. Яровчук, О.П. Максимкин, К.В. Цай [и др.] // Вестник НЯЦ РК. – 2014. – вып. 1. – С. 38-44.
75. Peguet L. Influence of cold working on the pitting corrosion resistance of stainless steels / L. Peguet, V. Malki, V. Baroux // Corrosion science. – 2007. – №49. – pp. 1933-1948.
76. Вологжанина С.А. Влияние пластической деформации на склонность к возникновению коррозионных дефектов в хромоникелевой стали криогенного назначения / С.А. Вологжанина, Б.С. Ермаков, Ю.П. Солнцев // Деформация и разрушение материалов. – 2005. – №11. – С. 47-49.
77. Фельдгандлер Э.Г. Азот в коррозионно-стойких сталях / Э.Г. Фельдгандлер, Л.Я. Савкина // Черная металлургия. – 1990. – вып. 11 (1099). – с. 24-34.
78. Капуткина Л.М. Стабильность структуры и свойств азотистых высокопрочных аустенитных сталей при циклических термических и механических нагрузках / Л.М. Капуткина, И.В. Смарикина, А.Г. Свяжин [и др.] // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2019. – №1. – С. 3-9.
79. Банных И.О. Основные принципы легирования и обработки высокоазотистых аустенитных коррозионностойких сталей / И.О. Банных, А.М. Глезер // Деформация и разрушение материалов. – 2018. – №6. – С. 2-6.
80. Свяжин А.Г. Стали, легированные азотом / А.Г. Свяжин, Л.М. Капуткина // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2005. – № 10. – С. 36-46.
81. Капуткина Л.М. Влияние легирования азотом на упрочнение и стабильность аустенита стали типа Х18Н10 / Л.М. Капуткина, Медведев М.Г., Прокошкина В.Г., Смарикина И.В., Свяжин А.Г. // Известия Высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2014. – т.57. – №7. – С. 43-50.
82. Березовская В.В. Исследование структуры, механических и коррозионных свойств новых высокоазотистых Cr-Mn-сталей с молибденом / В.В. Березовская, Р.А. Саврай, Е.А. Меркушкин [и др.] // Металлы. – 2012. – № 3. – с. 31-39.
83. Горынин И.В. Коррозионно-стойкие высокопрочные азотистые стали / И.В. Горынин, В.А. Малышевский, Г.Ю. Калинин [и др.] // Вопросы материаловедения. – 2009. – №3 (59). – с. 7-16.

84. Приданцев М.В. Высокопрочные аустенитные стали / М.В. Приданцев, Н.П. Талов, Ф.Л. Левин // М.: Металлургия, 1969. – С. 248.
85. Базалева К.О. Механизмы влияния азота на структуру и свойства сталей (обзор) / К.О. Базалева // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2005. – №10 (604). – С. 17-24.
86. Ананьин А.Н. Влияние хлоридсодержащей коррозионной среды на механические свойства аустенитных нержавеющих сталей с азотом / А.Н. Ананьин, В.В. Березовская // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2016. – т.21. – №3. – С. 862-864.
87. Науменко В.В. Механические и коррозионные свойства нержавеющей стали системы легирования Fe-Cr-Ni-N-Si / В.В. Науменко, А.П. Шлямнев, Г.А. Филиппов // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2010. – № 4. – с. 68-74.
88. Шлямнев А.П. Азотсодержащие нержавеющие стали – перспективный материал для производства сероводородостойких труб / А.П. Шлямнев, О.В. Новичкова, Л.А. Писаревский // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2010. – №1. – С. 57-59.
89. Рашев Ц. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением. София: изд-во Болгарской академии наук. – 1995. – С. 286.
90. Жекова Л. Исследование возможности создания высоко-азотистых сталей с использованием методов плавки во взвешенном состоянии под высоким давлением / Жекова Л., Рашев Ц. // Металлург. – 2007. - №2. – с. 37-41.
91. Свяжин А.Г. Критическая концентрация азота в высокоазотистых сталях, обеспечивающая получение плотного слитка / А.Г. Свяжин, В.Е. Баженов, Л.М. Капуткина [и др.] // Металлург. – 2014. - №11. – с. 41-46.
92. Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали: Учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : МИСИС, 1999. – 408 с.
93. Gavriljuk V. High Nitrogen Steels Structure, Properties, Manufacture and Applications / V. Gavriljuk, H. Berns // Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. – 1999. – p. 378.
94. Berns H. High Interstitial Stainless Austenitic Steels / H. Berns, V. Gavriljuk, S. Riedner // Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. – 2013. – p.111-126.
95. Банных О.А. Дисперсионно-твердеющие немагнитные ванадийсодержащие стали / О.А. Банных, В.М. Блинов // М.: Наука. – 1980. – С.192.
96. Березовская В.В. Влияние термической обработки на структуру и свойства высокоазотистой аустенитной коррозионно-стойкой стали 03X20AG11N7M2 / В.В. Березовская, О.А. Банных, М.В. Костина, Е.В. Блинов [и др.] // Металлы. – 2010. – №2. – С. 34-43.
97. Сагарадзе В.В. Структура и механические свойства толстолистовой азотсодержащей аустенитной стали 04X20N6Г11M2АФБ / В.В. Сагарадзе, А.И. Уваров, Н.Л. Печеркина [и др.] // ФММ. – 2006. – т. 102. – №2. – С. 250-256.
98. Сагарадзе В.В. Влияние скорости охлаждения в интервале 1100 – 800°C на механические

- свойства и структуру азотсодержащей аустенитной стали / В.В. Сагарадзе, Н.Л. Печеркина, В.А. Завалишин, Ю.И. Филиппов, С.Ю. Мушникова, Г.Ю. Калинин // Вопросы материаловедения. – 2011. – №3 (11). – С. 5-12.
99. Шлямнев А.П. Нержавеющие стали с азотом: структура, свойства, вопросы технологии производства / А.П. Шлямнев, В.А. Углов, Г.А. Филиппов [и др.] // Черная металлургия. – 2013. – №2 (1358). – С.42-58.
100. Науменко В.В. Азот в аустенитных нержавеющих сталях различных систем легирования / В.В. Науменко, А.П. Шлямнев, Г.А. Филиппов // Металлург. – 2011. – №6. – С.46-53.
101. Костина М.В. Легированные азотом хромистые коррозионно-стойкие стали нового поколения / М.В. Костина, О.А. Банных, В.М. Блинов [и др.] // Материаловедение. – 2001. – №47. – С. 35-44.
102. 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.
103. Назартин В.В. О применении новой высокоазотистой Cr-Ni-Mn-Mo-N-стали для изготовления литых заготовок / В.В. Назартин, А.Ф. Дегтярёв, И.Л. Харина [и др.] // Металлургия машиностроения. – 2017. – №4. – С. 21-26.
104. Костина М.В. Исследование влияния термической обработки на структуру, фазовый состав и механические свойства новой литейной высокоазотистой коррозионностойкой Cr-Mn-Ni-Mo-N стали / М.В. Костина, С.О. Мурадян, М.С. Ходыев [и др.] // Металлы. – 2011. – №9. – С. 33-48.
105. Калинин Г.Ю. Новая коррозионно-стойкая азотсодержащая аустенитная сталь НС-5Т / Г.Ю. Калинин, Легостаев Ю.Л., Малышевский В.А. [и др.] // Вопросы материаловедения. – 1996. – Вып.3 (6). – С. 5-15.
106. Калинин Г.Ю. Проработка технологических процессов создания двухслойной стали с защитным плакирующим слоем из стали 04X20H6Г11M2АФБ / Г.Ю. Калинин, С.Ю. Мушникова, О.А. Харьков [и др.] // Тяжелое машиностроение. – 2013. – №9. – С. 2-6.
107. Сагарадзе В.В. Структурные изменения при разных способах плакирования корпусного материала азотистой нержавеющей сталью/ В.В. Сагарадзе, Н.В.Катаева, С.Ю. Мушникова, О.А.Харьков [и др.] // ФММ. – 2014. - Т.115. – №2. – С. 215-224.
108. Сагарадзе В.В. Структура и свойства плакированной двухслойной стали для корпусов арктических ледоколов. / В.В. Сагарадзе, Н.В. Катаева, С.Ю. Мушникова, Г.Ю. Калинин, О.А. Харьков, С.К. Костин, О.Н. Парменова // Вопросы материаловедения. – 2015. – № 3(83). – С.14-25.
109. Sagaradze V.V. Structure and properties of two-layer clad steel used in arctic vessel hull building / V.V. Sagaradze, N.V. Katataeva, S.Y. Mushnikova, G.Y. Kalinin, O.A. Kharkov, S.K. Kostin, O.N. Parmenova // Inorganic materials: applied research. – 2016. – vol. 7. – №6. – pp. 815-823.
110. Калинин Г.Ю. Исследование структуры и свойств высокопрочной коррозионно-стойкой азотистой стали 04X20H6Г11M2АФБ / Г.Ю. Калинин, С.Ю. Мушникова, О.В. Фомина, А.А.



Харьков // Вопросы материаловедения. –2006. – №1 (45). – С. 45-54.

111. Суфияров В.Ш. Влияние режимов термической обработки на структуру и свойства сплава ВТ6, полученного селективным лазерным плавлением / В.Ш. Суфияров, Е.В. Борисов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2018. – №11. – С. 59-62.

112. Горынин И.В. Аддитивные технологии на базе композиционных порошковых наноматериалов / И.В. Горынин, А.С. Орыщенко, В.А. Малышевский, Б.В. Фармаковский, П.А. Кузнецов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2014. – №10(712). – С.4-8.

113. Tolosa I. Study of mechanical properties of AISI 316 stainless steel processed by “selective laser melting”, following different manufacturing strategies / I. Tolosa, F. Carciandia, F. Zubiri [et al.] // *Advanced manufacturing technology*. – 2010. – vol. 51. – pp. 639-647.

114. Попович В.А. Формирование заданных свойств функционально-градиентного сплава Inconel 718 с использованием аддитивных технологий / В.А. Попович, Е.В. Борисов, В.Ш. Суфияров, А.А. Попович // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2018. – №11. – С.14-22.

115. Niendorf T. Highly anisotropic steel processed by selective laser melting / T. Niendorf, S. Leuders, A. Riemer [et al.] // *Metallurgical and materials transaction B*. – 2013. – Vol.44B. – pp.794-796.

116. Khairallah S. A. Mesoscopic simulation model of selective laser melting of stainless steel powder / S. A. Khairallah, A. Anderson // *Journal of materials processing technology*. – 2014. –Vol. 214. – №11. – pp. 2627-2636.

117. Yadroitsev I. Surface morphology in selective laser melting of metal powders / I. Yadroitsev, I. Smurov // *Physics procedia*. – 2011. – №12. – pp. 264-270.

118. Badrossamay M. Further studies in selective laser melting of stainless and tool steel powders / M. Badrossamay, T.H.C. Childs // *Machine tools & manufacture* – 2007.– №47.– pp. 779-784.

119. Li R. Densification behavior of gas and water atomized 316L stainless steel powder during selective laser melting / R. Li, Y. Shi, Z.Wang [et al.] // *Applied surface science*. – 2010. – Vol. 256. – pp. 4350-4356.

120. Li R. Balling behavior of stainless steel and nickel powder during selective laser melting process / R. Li, J. Liu, Y.Shi [et al.] // *Advanced manufacturing technology*. – 2012. – vol. 59. – pp. 1025-1035.

121. Hao L. Selective laser melting of a stainless steel and hydroxyapatite composite for load-bearing implant development / L. Hao, S. Dadbakhsh, O. Seaman [et al.] // *Journal of materials processing technology*. 2009. – vol. 209. – pp. 5793-5801.

122. Sun Z. Selective laser melting of stainless steel 316L with low porosity and high build rates / Zhongji Sun, X. Tan, S. B.Tor [et al.] // *Materials & Design*. – 2016. – vol. 104. – pp. 197-204.

123. Yasa E. The investigation of the influence of laser re-melting on density, surface quality and microstructure of selective laser melting parts / E. Yasa, J. Deckers, J-P. Kruth // *Rapid prototyping journal*. – 2011. – vol. 17. – №5. – pp. 312-327.

124. Kai Guan Effects of processing parameters on tensile properties of selective laser melted 304 stainless steel / Kai Guan, Zemin Wang, Ming Gao [et al.] // *Materials and design*. – 2013. – № 50. – pp. 581-586.
125. Cherry J.A. Investigation into the effect of process parameters on microstructural and physical properties of 316L stainless steel parts by selective laser melting / J.A. Cherry, H.M. Davies, S. Mehmood [et al.] // *Advanced manufacturing technology*. – 2015. – vol. 76. – pp. 869-879.
126. Sun Y. Sliding wear characteristics and corrosion behavior of selective laser melted 316L stainless steel / Y. Sun, A. Moroz, K. Alrbaey // *Journal of materials engineering and performance*. – 2014. – vol. 23. – №.2. – pp. 518-526.
127. Li R. 316L stainless steel with gradient porosity fabricated by selective laser melting / R. Li, J. Liu, Y. Shi [et al.] // *Journal of materials engineering and performance*. – 2010. – vol. 19 (5). – pp. 666-671.
128. Yasa E. Microstructural investigation of selective laser melting 316L stainless steel parts exposed to laser re-melting / E. Yasa, J-P. Kruth // *Procedia Engineering*. – 2011. – № 19. – pp. 389-395.
129. Перлович Ю.А. Неоднородность кристаллографической текстуры и механических свойств пластин из аустенитной стали 316L, полученных методом селективного лазерного плавления порошка / Ю.А. Перлович, М.Г. Исаенкова, П.Л. Доброхотов [и др.] // *Металлы*. – 2019. – №1. – С. 48-54.
130. Costa I. Corrosion resistance of injection-molded 17-4PH steel in sodium chloride solution / I. Costa, C.V. Franco, C.T. Kunioshi [et al.] // *NACE International*. – 2006. – vol. 62. – №4. – pp. 357-365.
131. Mercelis P. Residual stresses in selective laser sintering and selective laser melting / P. Mercelis, J-P. Kruth / *Rapid prototyping journal*. – 2006. – vol. 12. – №5. – pp. 254-265.
132. Krishnan S. Effect of crystallographic orientation on the pitting corrosion resistance of laser surface surface melted AISI 304L austenitic stainless steel / S. Krishnan, J. Dumbre, S. Bhatt [et al.] // *International journal of mechanical, aerospace, industrial, mechatronic and manufacturing engineering*. – 2013. – vol. 7. – №4. – pp. 650-653.
133. Базалева К.О. Процессы рекристаллизации аустенитного сплава, полученного методом селективного лазерного плавления / К.О. Базалева, Е.В. Цветкова, Э.В. Балакирев // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана, Машиностроение*. – 2016. – №5. – С. 117-127.
134. Масайло Д.В. Влияние термической обработки на структуру и фазовый состав жаропрочного никелевого сплава, полученного газопорошковым прямым лазерным выращиванием / Д.В. Масайло, А.В. Орлов, С.Д. Игошин // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2018. – №11. – С.42-47.
135. Масайло Д.В. Исследование структурных особенностей градиентного материала из жаропрочного никелевого сплава, изготовленного методом газопорошкового прямого лазерного выращивания / Д.В. Масайло, А.А. Попович, В.Ш. Суфияров, А.В. Орлов, А.И. Шамшурин, *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2018. – №11. – С.53-58.

136. ASTM A 240 – 2017 Chromium and chromium-nickel stainless steel plate, sheet, and strip for pressure vessels and for general applications. – 19 p.
137. DIN EN 10088-1:2014 Nichtrostende Stähle – Teil1: Verzeichnis der nichtrostenden Stähle. – 49p.
138. ГОСТ 5582-75 Прокат тонколистовой коррозионно-стойкий, жаростойкий и жаропрочный. Технические условия
139. ГОСТ 7350-77 Сталь толстолистовая коррозионно-стойкая, жаростойкая и жаропрочная. Технические условия
140. DIN EN 10028-7-2016 Flacherzeugnisse aus Druckbehälterstählen – Teil 7: Nichtrostende Stähle. – 55 p.
141. DIN EN 10088-2-2014 Nichtrostende Stähle – Teil 2: Technische Lieferbedingungen für Blech und Band aus korrosionsbeständigen Stählen für allgemeine Verwendung. – 50 p.
142. DIN EN 10088-4-2010 Nichtrostende Stähle – Teil 4: Technische Lieferbedingungen für Blech und Band aus korrosionsbeständigen Stählen für das Bauwesen. – 46 p.
143. Патент 2425905 Российская Федерация МПК С22С 38/38. Высокопрочная коррозионно-стойкая высокоазотистая немагнитная сталь / Орыщенко А.С., Малышевский В.А., Калинин Г.Ю., Мушникова С.Ю., Харьков О.А., Гутман Е.Р., Банных О.А., Блинов В.М., Зверева Т.Н., Блинов Е.В., Банных И.О.; Заявитель и патентообладатель Российская Федерация, от имени которой выступает Минпромторг России. – №2009144484/02; заявл. 02.12.2009; опубл. 10.08.2011, Бюл. № 22. – 5 с.
144. ГОСТ 1778-70 Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений
145. Парменова О.Н. Зависимость структуры, механических и коррозионных свойств хромомарганцевой стали со «сверхравновесным» содержанием азота от различных режимов термической обработки и пластической деформации / ИМЕТ РАН. «Физико-химия и технология неорганических материалов»: сборник материалов IX Российской ежегод. конф. мол. научных сотрудников и аспирантов, 23-26 октября 2012г.– г. Москва. –2012. – С.76.
146. Парменова О.Н. Устойчивость структуры хромомарганцевой стали со «сверхравновесным» содержанием азота при термической обработке и пластической деформации / ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина». «Перспективы развития металлургических технологий»: сборник тезисов V конф. мол. специалистов, 21-22 апреля 2014г.– г. Москва. –2014. – С. 77-78.
147. Парменова О.Н. Зависимость структуры, механических и коррозионных свойств хромомарганцевой стали со «сверхравновесным» содержанием азота от различных режимов термической обработки и пластической деформации / Труды конф. молодых ученых и специалистов ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». – 2013. – С. 28-32.
148. Парменова О.Н., Мушникова С.Ю. Влияние различных режимов термической обработки и пластической деформации на стабильность структуры хромомарганцевой стали со

«сверхравновесным» содержанием азота / ФГБУН «Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН». Материалы всероссийск. научной конф. с международным участием, 29 июня – 5 июля 2015г. – г. Улан-Удэ. – 2015. – С. 222-223.

149. Костин С.К. Коррозионное растрескивание в морской воде высокопрочных сталей различного структурно-фазового состава: дис.канд.техн.наук: 05.16.09 / Костин Станислав Константинович. – СПб., 2018. – 223 с.

150. Парменова О.Н. Влияние аустенитообразующих элементов на структуру и свойства азотсодержащих сталей Cr-Ni-Mn композиций легирования / ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». Тезисы докладов XIV конф. мол. ученых и специалистов, 17-19 июня 2015г. – г. Санкт-Петербург. – 2015. – С. 19.

151. Мушникова С.Ю., Парменова О.Н., Костин С.К. Взаимосвязь химического состава и структурного состояния нержавеющей аустенитных сталей с коррозионной стойкостью и коррозионно-механической прочностью в морских условиях / СевГУ. Актуальные проблемы прочности: сборник тезисов LVII межд. конф., 24-27 мая, 2016г. – Севастополь, 2016. – с. 160.

152. Мушникова С.Ю., Парменова О.Н. Оценка стойкости к питтинговой коррозии в хлоридных растворах Cr-Ni-Mn-N сталей / ИГХТУ. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии»: тезисы докладов VIII Всероссийской конф. (с международным участием), 19-23 сентября 2016г. – г. Плес. – 2016. – С.19.

153. Мушникова С.Ю. Исследование влияния холодной деформации нержавеющей аустенитных сталей на стойкость к питтинговой коррозии / С.Ю. Мушникова, О.Н. Парменова // ИТМО. «Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке»: материалы VIII международной научно-технической конференции. – 2017. – С. 92-95.

154. Парменова О.Н. Влияние холодной деформации на коррозионную стойкость аустенитных сталей в морской воде / УрФУ. Уральская школа молодых металлургов: сборник материалов XIX Международной научно-технической Уральской школы-семинара металлургов-молодых ученых, 19-23 ноября 2018г. – г. Екатеринбург. – 2018. – С. 332-333.

155. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия. – 1976. – 270с.

156. Однобокова М.В. Влияние холодной прокатки и последующего отжига на микроструктуру и микротекстуру аустенитных коррозионностойких сталей / М.В. Однобокова, А.Н. Беляков // Деформация и разрушение материалов. – 2018. – №9. – С. 23-32.

157. ISO 4287:1997 Geometrical product specifications (GPS) – surface texture: profile method – terms, definitions and surface texture parameters

158. Кузнецов П.А. Особенности локальной коррозии стали AISI 316L, изготовленной методом селективного лазерного сплавления / П.А. Кузнецов, А.В. Красиков, М.В. Старицын, С.Ю. Мушникова, О.Н. Парменова // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2018. – т. 54. – №3. – С. 312-318.

Kuznetsov P.A. Features of local corrosion of AISI 316L steel manufactured by selective laser melting

/ P.A. Kuznetsov, A.V. Krasikov, M.V. Staritsyn, S.Yu. Mushnikova, O.N. Parmenova // Protection of metals and physical chemistry of surfaces. – 2018. - vol. 54. - №3. - pp.484-489.

159. ГОСТ 6032-2017 Стали и сплавы коррозионно-стойкие. Методы испытаний на стойкость против межкристаллитной коррозии
160. ГОСТ 9.912 – 89 Единая система защиты от коррозии и старения. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии.
161. ГОСТ.9.905-2007 Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования.
162. ASTM G5-2013 Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements
163. ASTM G48-2009 Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution.
164. ASTM G59-2014 Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.
165. ASTM G61-2018 Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys.
166. ASTM G78-2012 Standard Guide for Crevice Corrosion Testing of Iron-Base and Nickel-Base Stainless Alloys in Seawater and Other Chloride-Containing Aqueous Environments.
167. ASTM G100-2015 Standard Test Method for Conducting Cyclic Galvanostaircase Polarization
168. ASTM F746-2014 Standard Test Method for Pitting or Crevice Corrosion of Metallic Surgical Implant Materials.
169. Розенфельд И. Л. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов / И. Л. Розенфельд, К. А. Жигалова // М.: Металлургия. – 1966. – 347 с.
170. Фрейман Л.И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е. // Л.:Химия.–1972.-241 с.
171. Парменова О.Н., Мушников С.Ю. Исследование стойкости нержавеющей сталей к локальным видам коррозии в морской воде / ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». Тезисы докладов XII международной конф. молодых ученых и специалистов, 17 -19 июня 2013г. – г. Санкт-Петербург. – 2013. – С. 36.
172. Парменова О.Н. Влияние химического состава нержавеющей сталей на склонность к локальным видам коррозии в морской воде / ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина». «Перспективы развития металлургических технологий»: сборник тезисов VI конф. мол. специалистов, 25-26 февраля 2015г.– г. Москва. –2014. – С. 77-78.
173. ГОСТ9.906-83 Единая система защиты от коррозии и старения. Станции климатические испытательные. Общие требования.
174. ГОСТ 9.909-86 Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы испытаний на

климатических испытательных станциях.

175. ASTM G 52 – 2016 Standard Practice for Exposing and Evaluating Metals and Alloys in Surface Seawater
176. ГОСТ 1497-84 Металлы. Методы испытаний на растяжение. – М.: Стандартиформ, 2008. – 22 с.
177. Ramirez A.H. Cold rolling effect on the microstructure and pitting resistance of the NBR ISO 5832-1 austenitic stainless steel / A.H. Ramirez, C.H. Ramirez, I. Costa // *Electrochemical science*. – 2013. – № 8. – pp. 12801-12815.
178. Monrrabal G. Influence of the cold working induced martensite on the electrochemical behavior of AISI 304 stainless steel surface / G. Monrrabal, A. Bautista, S. Guzman [et al.] // *Journal of materials research and technology*. – 2019. – № 8 (1). – pp. 1335-1346.
179. Mushnikova S.Yu., Parmenova O.N., Kuznetsov P.A., Krasikov A.V., Staritsyn M.V. Study of resistance of stainless steels manufactured by selective laser melting to pitting and crevice corrosion / *Lasers in Manufacturing Conference*, 26-29.06.2017. – Munich. [Электронный ресурс]. Режим доступа: [www.wlt.de/lim/Proceedings2017/Data/PDF/Contribution173\\_final.pdf](http://www.wlt.de/lim/Proceedings2017/Data/PDF/Contribution173_final.pdf)
180. Parmenova O.N., Mushnikova S.Yu., Bobyr V., Samodelkin E. Development of new approaches to the study of pitting corrosion resistance of stainless steels obtained by selective laser melting / *E3S Web of Conferences: Corrosion in the Oil&Gas Industry 2019*. – vol.121. - №01011. – pp. 1-4.
181. Gunenthiram V. Experimental analysis of spatter generation and melt-pool behavior during the powder bed laser beam melting process / V. Gunenthiram, P. Peyre, M. Schneider [et al.] // *Journal of Materials Processing Technology*, Elsevier. – 2018. – V. 251. – pp. 376-386.
182. Мякинин А.А. Микроструктура и фазовый состав образцов из нержавеющей стали 316L, полученных методом селективного лазерного плавления / А.А. Мякинин, Р.Н. Кимосов, А. Тұрлыбекұлы [и др.] // *Материалы IV Межд. конф. «Аддитивные технологии: настоящее и будущее»*, Москва, ВИАМ, 2018. – С.441-448.
183. Kong D. Corrosion of metallic materials fabricated by selective laser melting / Decheng Kong, Chaofang Dong, Xiaoqing Ni [et al.] // *Materials Degradation*. – 2019. - V.3:24. – 14p.
184. Louvis E. Selective laser melting of aluminium components / E. Louvis, P. Fox, C.J. Sutcliffe // *Journal of Materials Processing Technology*. - 2011. - V.211 (2). – pp.275–284.
185. Довбыш, В.М. Аддитивные технологии и изделия из металла / В.М. Довбыш, П.В. Забеднов, М.А. Зленко // *Библиотека литейщика*. - 2014. - №9. - С.14-71.
186. Шишковский И.В. Основы аддитивных технологий высокого разрешения / И.В. Шишковский. - СПб.: Изд-во Питер, 2015. - 348 с.
187. Сухов Д.И. Влияние параметров селективного лазерного сплавления на образование пористости в синтезированном материале коррозионностойкой стали / Д.И. Сухов, П.Б. Мазалов, С.В. Неруш [и др.] // *Труды ВИАМ*. – 2017. - №8 (56). – С. 34-44.

188. Chen W. Effect of Powder Feedstock on Microstructure and Mechanical Properties of the 316L Stainless Steel Fabricated by Selective Laser Melting / Wei Chen, Guangfu Yin, Zai Feng [et al.] // *Metals - Open Access Metallurgy Journal*. - 2018. - V.8 (9), 729 - 12 p.
189. Сапрыкина Н.А. Механизм формирования расплавленного слоя при селективном лазерном плавлении / Н.А. Сапрыкина, А.А. Сапрыкин // *Инновационные технологии в машиностроении: сборник трудов IX Межд. научно-практ. конф., Юрга / ТПУ, ЮТИ*. - Томск: Изд-во ТПУ, 2018.- С.101-104.
190. Chen W. Effect of the Particle Size of 316L Stainless Steel on the Corrosion Characteristics of the Steel Fabricated by Selective Laser Melting / Wei Chen, Guangfu Yin, Zhongbing Huang [et al.] // *International Journal of Electrochem. Sci*. - 2018. - V.13. – pp. 10217-10232.
191. Карпов В.А. Комплексный подход к защите от морского обрастания и коррозии / В.А. Карпов, Ю.Л. Ковальчук, О.П. Полтаруха, И.Н. Ильин // М.: Т-во научных изданий КМК. – 2007. – 156с.
192. Богорад И.Я. Коррозия и защита морских судов / Богорад И.Я., Искра Е.В., Климова В.А., Кузьмин Ю.Л. – Л.: Судостроение, 1973. – 392 с.
193. Орыщенко А.С. Создание электрохимической катодной и протекторной защиты от коррозии кораблей, судов и морских сооружений / А.С. Орыщенко, Ю.Л. Кузьмин // *Вопросы материаловедения*. – 2014. – № 2 (78). – С. 163-183.
194. Кузьмин Ю.Л. Электрохимическая протекторная защита от питтинговой, язвенной и щелевой коррозии в морской воде судостроительных нержавеющей сталей и их сварных соединений, в том числе в условиях обрастания / Ю.Л. Кузьмин, Т.Е. Медяник, С.Ю. Мушникова, О.Н. Парменова // *Вопросы материаловедения*. – 2015. – № 3(83). – С. 173-181.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

	<b>Общество с ограниченной ответственностью "Территориальная компания "ОМЗ-Ижора"</b>	
	Ижорский завод д. б/н, Санкт-Петербург, Колпино, 196650 тел.: (812) 322 86 81, факс: (812) 322 82 89	
	tc-omz-iz@omzglobal.com	www.omz-izlab.ru
	ОКПО 15217582 / ОГРН 1037839005720	ИНН 7817044801 / КПП 781701001

УТВЕРЖДАЮ

 Генеральный директор,  
 Доктор техн. наук


Т.И. Титова

« 11 » 09 2019г.

## АКТ

внедрения результатов диссертационной работы О.Н. Парменовой на тему:  
**«Стойкость к питтинговой и щелевой коррозии нержавеющей сталей аустенитного  
 класса в морской воде»,**  
 представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук  
 по специальности 05.16.09 «Материаловедение (машиностроение)»

Настоящим актом подтверждаем, что при исследованиях стойкости нержавеющей сталей к локальным видам коррозии, выполненных О.Н. Парменовой в рамках диссертационной работы, была применена методика испытаний на стойкость к питтинговой и щелевой коррозии химическим методом на основе стандарта ASTM G 48, разработанная с участием автора.

Процедура выполнения коррозионных испытаний опробована в ООО «ТК «ОМЗ-Ижора» на широком спектре нержавеющей сталей, изготавливаемых ООО «ОМЗ-Спецсталь» в промышленных условиях. Установлено, что испытания при пониженных до плюс 5° С и плюс 10° С температурах эффективно выявляют склонность к питтинговой и щелевой коррозии экономнолегированных марок нержавеющей сталей (с 12 – 15% хрома), а при комнатной температуре – у более легированных сталей (с 18 – 20 % хрома).

Испытания по разработанной методике, основанной на стандарте ASTM G 48, позволяют получать количественную характеристику стойкости к локальным видам коррозии нержавеющей сталей, поставляемых в виде различной металлопродукции (в горячедеформированном состоянии и после термических обработок, в том числе после провоцирующих нагревов, вызывающих МКК), что эффективно для определения качества, в части оценки коррозионной стойкости, металлопродукции из нержавеющей стали, производимой в ООО «ОМЗ-Спецсталь» и на других металлургических предприятиях.

Директор Научно-исследовательского  
 центра, канд. тех. наук

Начальник лаборатории  
 металлографического контроля



С.А. Бочаров

М.Г. Швецова



## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

УТВЕРЖДАЮ  
 Директор ФГУП «13 СРЗ ЧФ»  
 Минобороны России  
 А.П. Юрьев  
 «    »    2019г.

## АКТ

внедрения результатов диссертационной работы О.Н. Парменовой на тему:  
**«СТОЙКОСТЬ К ПИТТИНГОВОЙ И ЩЕЛЕВОЙ КОРРОЗИИ  
 НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ АУСТЕНИТНОГО КЛАССА  
 В МОРСКОЙ ВОДЕ»**, представленной на соискание ученой степени кандидата  
 технических наук

При непосредственном участии Парменовой О.Н. в рамках выполнения договорных работ в 2011-2018 гг. была разработана методика проведения длительных коррозионных испытаний образцов нержавеющей сталей при полном погружении в природную морскую воду в акватории ФГУП «13 СРЗ» МО РФ.

Методика регламентирует порядок подготовки и установки образцов на испытания, проведение периодических осмотров исследуемых материалов с обнаружением и фиксацией коррозионных поражений, определением их размеров. На предприятии освоена процедура изготовления специальных кассет для крепления образцов с электроизолирующими материалами, фундамента для установки кассет. Отработан порядок погружения кассет с участием водолазов. В центральной заводской лаборатории освоена методика регулярных измерений наиболее важных параметров морской воды (температуры, рН, электропроводности) в течение круглогодичных испытаний.

Результаты диссертационной работы Парменовой О.Н., в части получения количественных данных по стойкости к питтинговой и щелевой коррозии традиционно применяемых и перспективных нержавеющей сталей в морской воде, имеют практическую ценность при выборе коррозионностойких материалов при строительстве и ремонте объектов морской техники, в т.ч. выполняемых на базе ФГУП «13 СРЗ».

Начальник ПО

Начальник ЦЗЛ



М.М. Полонец

Н.М. Слобожан