

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)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург
2019г.

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Научный руководитель: **Мушникова Светлана Юрьевна**,
кандидат технических наук

Официальные оппоненты: **Березовская Вера Владимировна**,
доктор технических наук, доцент,
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина», профессор кафедры
«Металловедение»

Амежнов Андрей Владимирович,
кандидат технических наук,
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Центральный научно-исследовательский институт
черной металлургии им. И.П. Бардина», начальник
лаборатории коррозионной стойкости и надёжности
сталей и сплавов

Ведущее предприятие: Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»

Защита диссертации состоится **«25» декабря 2019 г. в 11 ч. 00 мин** на заседании диссертационного совета Д411.006.01 при Федеральном государственном унитарном предприятии «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» по адресу: 191015, г. Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, д. 49.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке НИЦ «Курчатовский институт – ЦНИИ КМ «Прометей» и на сайте <http://dissovet.crim-prometey.ru/ThesisDetails.aspx?id=33>

Автореферат разослан «___» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д411.006.01
доктор технических наук, профессор



Е.И. Хлусова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Питтинговая и щелевая коррозия (ПК, ЩК) относятся к наиболее опасным коррозионным повреждениям, которым подвергаются нержавеющие стали при эксплуатации в морской воде. В соответствии с правилами и руководствами Российского морского регистра судоходства и зарубежных классификационных обществ (NORSOK, DNV GL) выбор нержавеющих сталей осуществляется с учетом стойкости к локальной коррозии. При этом ранжирование сталей рекомендовано проводить на базе расчетных значений эквивалента питтингостойкости (Pitting Resistance Equivalent, PRE), учитывающего содержание хрома, молибдена и азота $PRE = \%Cr + 3,3 \cdot \%Mo + 16 \cdot \%N$. Чем выше значения индекса PRE нержавеющих сталей, тем в более жестких условиях эксплуатации их можно использовать. Применительно к сталям аустенитного класса введение в сталь ферритообразующих элементов хрома и молибдена, повышающих коррозионную стойкость, необходимо компенсировать легированием аустенитообразующими элементами (никелем, марганцем и азотом).

Никель и марганец не учитываются при расчете формулы индекса питтингостойкости. При этом известно, что они оказывают различное влияние на стабилизацию аустенитной структуры и растворимость азота. Стабилизирующее действие никеля против образования высокотемпературного δ -феррита и формирования мартенситной фазы при холодной пластической деформации существенно превосходит влияние марганца. Однако марганец, в отличие от никеля, увеличивает растворимость азота и позволяет получать высокоазотистые стали, повышая показатель PRE. В связи с этим существует неопределенность 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 ПК и ЩК 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.

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 производством металлопродукции из нержавеющих сталей традиционными металлургическими способами, включающими 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 (СЛС). При замене нержавеющих сталей, получаемых по традиционным технологиям, синтезированными материалами необходимо провести сопоставление их коррозионных свойств.

Адекватная оценка склонности сталей к ПК и ЩК применительно к морской среде возможна при наличии методик ускоренных лабораторных и длительных натурных 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, требуется создание методик коррозионных испытаний, основанных на применении новейшего высокоточного оборудования.

В связи с вышесказанным определена **цель работы**, заключающаяся в оценке факторов, влияющих на стойкость к питтинговой и щелевой коррозии нержавеющей аустенитных сталей и включающих содержание аустенитообразующих элементов, количество δ -феррита, деформационной структуры, пористости и состояние поверхности металла на основе разработки методик коррозионных испытаний, и проведении сравнительного анализа коррозионной стойкости материалов, полученных традиционным металлургическим способом и методом селективного лазерного сплавления.

Задачи работы:

1. 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 (сенсibilизации, 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 натурных 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.

2. 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.

3. Провести сравнительный анализ коррозионной стойкости материалов, полученных традиционным металлургическим способом и методом СЛС.

4. 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 нержавеющие аустенитные хромоникелевые стали (08X18H10T, 10X17H13M2T, AISI 304, AISI 321, AISI 316L), а также сталь хромомарганцевой композиции легирования со «сверхравновесным» содержанием азота (03X17AG7) и азотсодержащие хромоникельмарганцевые 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 немонотонной зависимости от степени холодной пластической деформации при комнатной температуре. Вплоть до степени холодной деформации 26 % сохраняется высокий уровень коррозионной стойкости предварительно аустенитизированного металла, при обжати 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 холоднотемпературнодеформированных 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:

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 стеновых коррозионных испытаний сталей и сварных соединений при полном погружении в природной 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.

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. В ФГУП «13 СРЗ ЧФ» МО РФ (г. Севастополь) освоена методика проведения длительных испытаний при полном погружении в природную морскую воду. Оформлены акты внедрения.

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.

На защиту выносятся следующие основные положения и результаты:

1. 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.

2. Методики определения стойкости к питтинговой и щелевой коррозии при ускоренных лабораторных и длительных натуральных испытаниях; последовательность проведения коррозионных испытаний, включающая расчет индекса питтингоустойчивости, оценку потенциала питтингообразования и скорости коррозии в растворе хлорного железа и природной морской воде, корреляция результатов натуральных и лабораторных испытаний.

3. 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи проведенных исследований, научная новизна и практическая значимость, описан личный вклад соискателя, а также приводятся основные положения, выносимые на защиту, достоверность и апробация полученных результатов.

В первой главе приведен аналитический обзор научных публикаций, посвященных исследованию пассивного состояния нержавеющей сталей и механизмов протекания питтинговой и щелевой коррозии. Рассмотрены параметры среды, а также химический состав, структура и металлургическое качество нержавеющей сталей, влияющие на их коррозионную стойкость. Проанализированы имеющиеся данные по структуре и коррозионной стойкости материалов, полученных по технологии селективного лазерного сплавления. Сформулирована постановка задачи диссертационной работы.

Во второй главе представлены описание химического состава и результаты исследования структуры нержавеющей аустенитных сталей, обладающих широким интервалом изменения индекса питтингостойкости PRE, в которых никель частично или полностью заменен марганцем и азотом, в т.ч. «сверхравновесным» содержанием последнего.

Объектом исследований являлись нержавеющие стали аустенитного класса, изготовленные в заводских условиях и находящиеся в аустенитизированном состоянии:

- азотсодержащие хромоникельмарганцевые стали, разработанные в ЦНИИ КМ «Прометей» (04X20H14Г6M2ACB (HC-5T, PRE=32); 04X20H6Г11M2AФБ, PRE=31) и ЦНИИчермет им. И.П. Бардина (08X18H6Г10AB (HHЗБ, PRE=26)).
- безазотистые хромоникелевые (08X18H10T, AISI 304, AISI 321; PRE=18-19) и

хромоникельмолибденовые (10X17H13M2T, AISI 316; PRE=24) стали.

Для более полного выявления влияния аустенитообразующих элементов никеля, марганца и азота на стойкость к питтинговой и щелевой коррозии в Научно-производственном экспериментальном комплексе (НПЭК) ЦНИИ КМ «Прометей» были изготовлены опытные плавки азотсодержащих сталей:

- 7 плавок с переменным содержанием Ni и Mn (на трех концентрационных уровнях 0%, 6-7% и 11-12%) и азота на уровне расчетной максимальной растворимости в сталях базового состава 0,04-0,05%С-20%Cr-1,3%Mo-0,4%(Nb+V), PRE = 24-32;
- 5 плавок с варьированием равновесной концентрации азота от 0,05 до 0,34% в стали типа 04X20H6Г11M2АФБ, PRE = 24-29;
- 1 плавка стали 03X17АГ7 со «сверхравновесным» содержанием азота 0,47% (PRE =26), выплавленной в вакуумно-компрессионной установке в НПЭК ЦНИИ КМ «Прометей» в два этапа: сначала под нормальным давлением, затем – под давлением азота до 10 атм.

С помощью оптической металлографии и магнитометрических измерений обнаружено, что структура экспериментальных сталей после закалки в зависимости от содержания никеля, марганца и азота изменяется от ферритной до аустенитной. При этом 9 составов имеют аустенитно-ферритную структуру (от 0,5 до 53% δ -феррита). Получение чистой аустенитной структуры стали типа 04X20H6Г11M2АФБ обеспечивается при содержании никеля не менее 7% и азота на уровне 0,43-0,45%. В безникелевой стали 03X17АГ7 формирование аустенитной структуры происходит за счет «сверхравновесного» содержания азота 0,47%.

Учитывая, что стали аустенитного класса часто поставляются в холоднодеформированном состоянии, исследована стабильность аустенитной структуры азотсодержащих сталей 04X20H6Г11M2АФБ и 03X17АГ7 и безазотистой стали 08X18H10Т при холодной пластической деформации. Показано, что прокатка при комнатной температуре заготовок сталей 04X20H6Г11M2АФБ и 08X18H10Т с суммарными степенями обжатия от 15 до 47% приводит к повышению плотности дислокаций и двойникованию без образования мартенсита деформации. Одноосное растяжение плоских образцов при отрицательных температурах стали 03X17АГ7 со «сверхравновесным» содержанием азота (при минус 60°C) и безазотистой стали 08X18H10Т (при минус 40°C) способствует формированию мартенсита деформации до 9,5% и 18,9%, соответственно.

Для получения сенсibilизированной структуры заготовки стали типа X20H6Г11M2АФБ с повышенным содержанием углерода (0,09%) подвергали провоцирующему нагреву при 700°C в течение 2 и 10 часов.

Влияние степени загрязненности металла по неметаллическим включениям (НВ) и параметров шероховатости поверхности после электрополировки (Ra и Rz) изучали на образцах стали 08X18H10Т различных плавок.

Вторая группа исследуемых материалов включала азотсодержащую хромоникельмарганцевую сталь 04X20H6Г11M2АФБ и безазотистые хромоникелевые стали AISI 321 и AISI 316L, полученные по технологии селективного лазерного сплавления (СЛС).

Для СЛС применялись готовые порошки сталей AISI 321 и AISI 316L компаний Höganäs и ООО «Полема». Порошок стали 04X20H6Г11М2АФБ изготовлен впервые в НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» из листовой заготовки на атомизаторе Hermiga 75/IV. Селективное лазерное сплавление осуществлялось на установке EOSintM270. Процессы распыления и СЛС производились в защитной атмосфере азота, что позволило сохранить содержание азота в стали 04X20H6Г11М2АФБ практически на марочном уровне (~0,44%). Синтез плоских образцов размером 50x30x2,5 мм проводился при различных режимах: мощности лазерного луча (от 150 до 190 Вт) и скорости его перемещения по поверхности (от 600 до 1013 мм/с). Образцы выращивались вдоль грани длиной 50 мм, с направлением по высоте - вдоль грани длиной 30 мм.

Методами оптической металлографии и рентгеноспектрального микроанализа в структуре синтезированных при СЛС сталей выявлены дефекты в виде пор, непроплавов, микротрещин и неметаллических включений. Обнаружено, что пористость увеличивается с повышением скорости перемещения луча лазера. Исследования шероховатости показали, что синтезированные образцы имеют развитую поверхность ($Ra \sim 4$ мкм и $Rz \sim 20$ мкм). Проведение шлифовки и полировки существенно снижает параметры шероховатости поверхности в 1,5-3 и 20-40 раз, соответственно.

Микроструктура сталей в исходном состоянии (СЛС) представляет собой треки прохождения луча лазера, состоящие из расплавленных микрованн с четко выраженными границами. Для перевода стали в аустенитизированное состояние СЛС-образцы применяли высокотемпературную закалку с охлаждением в воду. С целью получения сенсibilизированной структуры стали подвергали старению в опасной области температур.

Металлографические исследования нержавеющей сталей проводили с помощью оптического микроскопа AxioObserver (Zeiss). Анализ микроструктуры отдельных фаз осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии с применением микроскопа Tescan G2 30 S-TWIN с ускоряющим напряжением 200 кВ, а также методом дифракции обратно отраженных электронов (EBSD-анализ) на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 3D FEG. Количество δ -феррита и мартенсита деформации определяли на многофункциональном рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV и с использованием ферритометра магнитного МК-1Ф. Исследования распределения легирующих элементов по фазам выполняли с помощью микрорентгеноспектрального анализа на растровом электронном микроскопе Tescan Vega, оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCA X-Max-50. Измерение шероховатости образцов осуществляли на профилометре Hommel-Etamic E8000.

Для оценки стойкости нержавеющей сталей к питтинговой и щелевой коррозии разработаны методики ускоренных лабораторных (электрохимическим и химическим методом) и длительных натурных морских испытаний.

Разработка методики испытаний электрохимическим методом проводилась с учетом рекомендаций ГОСТ 9.912 и ASTM G61 применительно к современному приборному

оснащению – потенциостату-гальваностату Gamry G750. Предложена универсальная электрохимическая ячейка, не требующая изготовления специальных образцов и обеспечивающая возможность проведения испытаний на плоских образцах практически любых типоразмеров, на которых можно выделять «окно» площадью $\sim 1 \text{ см}^2$. Коррозионной средой служил 3,5% раствор NaCl, использующийся в качестве модели морской воды.

Для испытаний применялся потенциодинамический метод. Суть методики заключалась в анодной поляризации образца от внешнего источника тока (потенциостата) со скоростью развертки потенциала 0,167 мВ/с и одновременной записью плотности тока (i , мА/см^2). На прямом и обратном ходе поляризационной кривой при значении плотности тока $i=0,01 \text{ мА/см}^2$ определялись потенциалы питтингообразования ($E_{\text{ПО}}$) и репассивации ($E_{\text{РП}}$). Указанные потенциалы $E_{\text{ПО}}$ и $E_{\text{РП}}$ применяли для оценки стойкости к ПК вместо показателей, предложенных в ГОСТ 9.912 (базисов питтингостойкости $\Delta E_{\text{ПО}}=E_{\text{ПО}}-E_{\text{кор}}$ и $\Delta E_{\text{РП}}=E_{\text{РП}}-E_{\text{кор}}$). Выбор характеристик коррозионной стойкости сталей обусловлен тем, что при параллельных испытаниях наблюдался большой разброс значений потенциала коррозии $E_{\text{кор}}$, несмотря на предварительную 30-минутную выдержку образцов в испытательном растворе. Потенциалы $E_{\text{ПО}}$ и $E_{\text{РП}}$, полученные с помощью хлорсеребряного электрода сравнения (х.с.э.), пересчитывали относительно нормального водородного электрода (н.в.э.): $E_{\text{н.в.э.}} = E_{\text{х.с.э.}} + 201 \text{ мВ}$.

При опробовании методики на образцах нержавеющей сталей со значениями PRE от 18 до 37 было получено, что с увеличением PRE повышается потенциал $E_{\text{ПО}}$, что согласуется с литературными данными. Показано, что применение электрохимической методики не обеспечивает определения потенциала питтингообразования $E_{\text{ПО}}$ коррозионностойких сталей с величиной PRE более 30 вследствие окончания анодной поляризации образцов при комнатной температуре в области транспассивного растворения.

Разработка методики испытаний химическим методом на стойкость к ПК и ЩК проводилась в соответствии с зарубежными и отечественными стандартами (ASTM G48 и ГОСТ 9.912), согласно которым образцы выдерживаются в растворе хлорного железа ($10\% \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в течение заданного времени при постоянной температуре с последующим определением потери массы. Для оценки склонности сталей к ЩК при создании щелевого зазора на противоположных поверхностях образцов устанавливаются фторопластовые блоки.

По результатам испытаний экономнолегированных нержавеющей сталей мартенситно-ферритного (08X13, 06X12H3Д, 07X12HMФБ, PRE=13-17) и ферритного (AISI 430, 439, 441, PRE=17-18) классов, а также аустенитных (08X18H10T, 10X17H13M2T PRE=18-24; 254 SMO, 1.3964, PRE=35-43) и дуплекс-сталей (08X22H6T, 03X22H5AM3, PRE=22-37) были предложены рациональные температурно-временные параметры проведения экспериментов 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.

Для обеспечения указанных условий проведения испытаний при заданной постоянной температуре рекомендовано применение термостата с рабочим интервалом температур от +5

до +60°C. Показана целесообразность определения показателей глубины ПК и ЩК и плотности питтингов на поверхности образца, дополняющих гравиметрическую оценку в виде коррозионных потерь.

Разработка методики испытаний при полном погружении образцов в природную морскую воду основана на ГОСТ 9.906, ГОСТ 9.909 и ASTM G52. 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, предусматривающие наличие электроизоляции. Предложен порядок подготовки и установки образцов на испытания, осуществления периодических осмотров исследуемых материалов. Разработана методика регулярных измерений наиболее важных параметров природной морской воды (температуры, pH, электропроводности) в течение круглогодичных испытаний.

Разработана процедура оценки коррозионного состояния образцов, включающая удаление биообрастателей в теплом растворе щавелевой кислоты в течение 30 минут с последующей очисткой неметаллическими шпателями и щетками всех плоскостей образцов, и промывкой пластин в проточной воде, определение количества, геометрических размеров (длины, ширины или диаметра) и глубины коррозионных поражений (питтингов, разрушений в виде щелевой коррозии).

Разработанные в работе методики испытаний оформлены в виде нормативно-технической документации (НТД).

Третья глава содержит результаты экспериментальных исследований стойкости к питтинговой и щелевой коррозии нержавеющей сталей аустенитного класса, полученных традиционными металлургическими методами в заводских и лабораторных условиях.

Подтверждено положительное влияние хрома, молибдена и азота в широком интервале изменения PRE от 16 до 43 на снижение скорости ПК (рисунок 1 а) и ЩК. Однако для сталей с переменным содержанием аустенитообразующих элементов никеля, марганца и азота (выделенная область на рисунке 1 а) при увеличении величины PRE от 24 до 35 обнаружено постоянство скорости ПК (в интервале 20 – 30 г/м²·ч). Для определения отдельных вкладов Ni и Mn в обеспечение коррозионной стойкости экспериментальные данные были представлены в виде зависимостей скорости ПК с выделением концентрационных уровней Ni (рисунок 1 б, в).

Обнаружено, что легирование никелем 7% и более стали базового состава 04X20M2ФБ позволяет снизить скорость ПК в 1,5 – 2 раза (рисунок 1 б) и ЩК в 3 – 5 раз в растворе хлорного железа и повысить потенциалы питтингообразования и репассивации по сравнению с безникелевыми составами. Благоприятный эффект повышения питтингостойкости при

легировании марганцем (от 2 до 12%) можно связать с увеличением растворимости азота и возможностью большего его введения в сталь (рисунок 1 в).

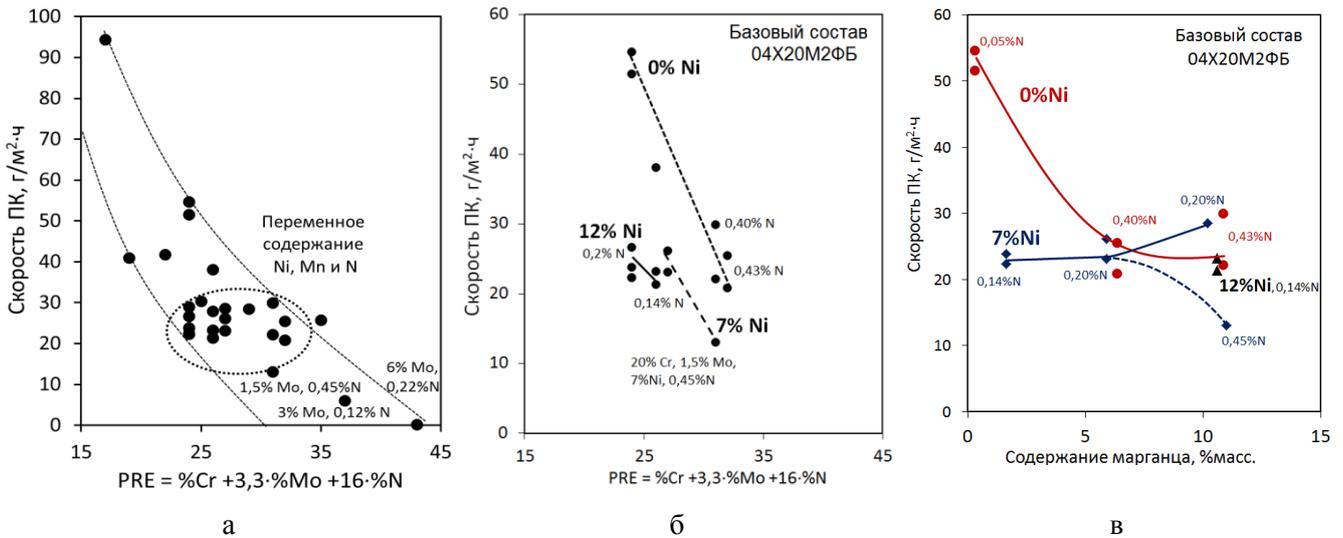


Рисунок 1 – Зависимости скорости ПК нержавеющей сталей (в 10% FeCl₃·6H₂O при 60°C, 24 часа) от величины PRE (а, б) и содержания марганца (в)

Для объяснения положительного влияния никеля и, с учетом того, что ряд плавков с переменным содержанием аустенитообразующих элементов обладал двухфазной структурой, значения скорости ПК были сопоставлены с количеством ферритной фазы (рисунок 2 а). Показано, что скорость ПК данных сталей повышается с увеличением количества ферритной фазы ($V_{ПК} = 0,11\%Ф + 1,28$ в 10% FeCl₃·6H₂O при 23°C, 72 часа) независимо от индекса PRE стали. При этом зарождение и развитие питтингов на поверхности сталей, содержащих от 15 до 42% δ-феррита, происходит в фазе с меньшим значением PRE (рисунок 2 б-г).

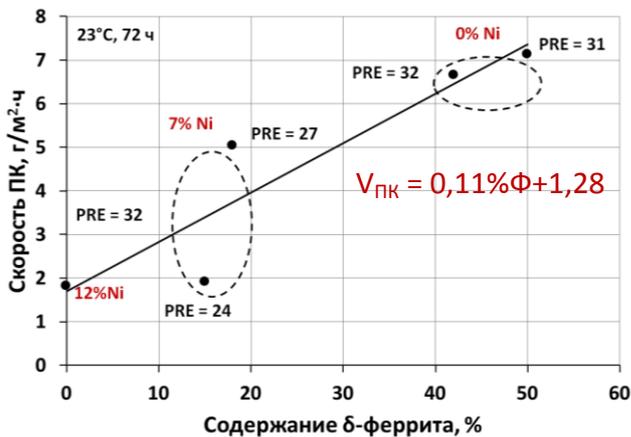
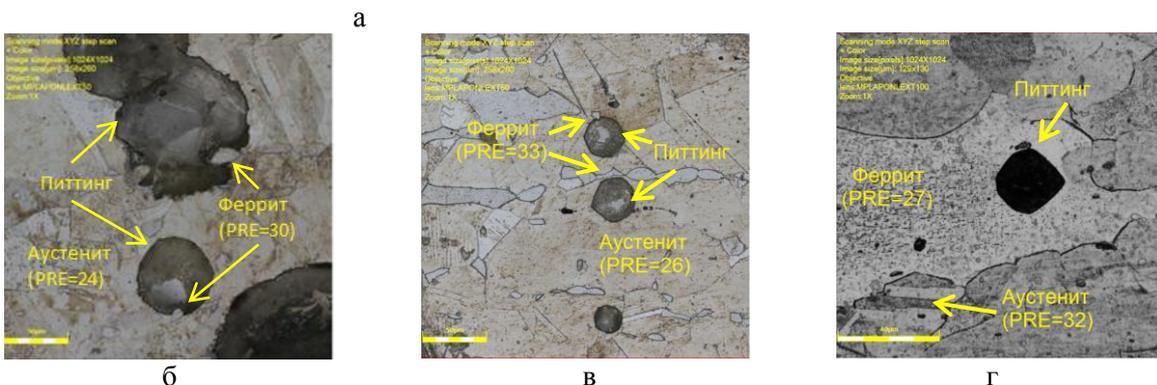


Рисунок 2 - Влияние δ-феррита в исследуемых сталях с переменным содержанием аустенитообразующих элементов на скорость ПК в 10% FeCl₃·6H₂O (а), иницирование питтингов на поверхности сталей, содержащих 15% (б), 18% (в) и 42% (г) δ-феррита



Коррозионные испытания металла различных плавок сталей 08X18H10T и 08X18H6Г10АБ по содержанию кислорода и серы, соответствующих требованиям НТД, показали снижение стойкости к ПК при образовании вторичных фаз, особенно при загрязненности границ аустенитных зерен карбонитридами, в меньшей степени – выделении их в теле зерна. Формирование карбидов и нитридов сопровождалось выведением из твердого раствора аустенита элементов, входящих в формулу расчета индекса питтингостойкости (хрома и азота).

Сенсибилизированная после провоцирующих нагревов (при 700 °С в течение 2 и 10 часов) сталь типа X20H6Г11M2АФБ с повышенным содержанием углерода (0,09% С) проявила склонность не только к межкристаллитной коррозии, но и сильную чувствительность к питтинговой (рисунок 3) и щелевой коррозии в хлоридных растворах.

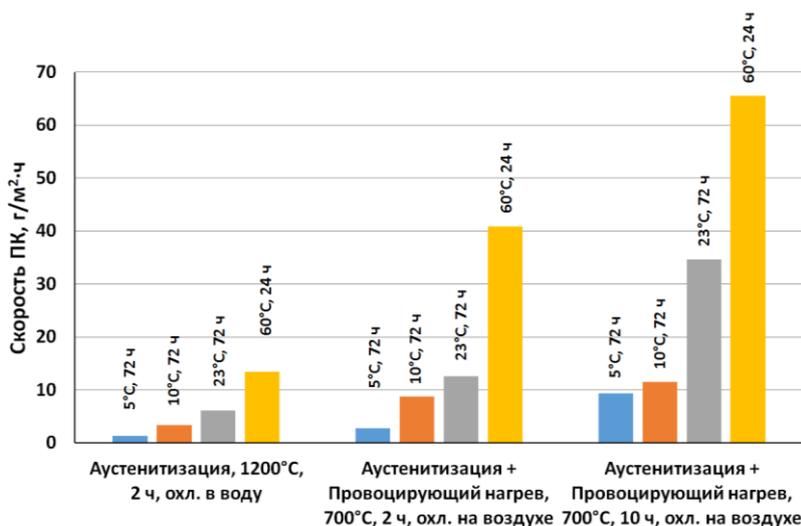


Рисунок 3 – Сравнительная оценка стойкости стали типа X20H6Г11M2АФБ с повышенным содержанием углерода (0,09%) после различных режимов термической обработки к ПК в 10% FeCl₃·6H₂O в течение 72 часов при 5, 10 и 23°С и в течение 24 часов при 60°С

Показано, что холодная пластическая деформация при комнатной температуре стали 04X20H6Г11M2АФБ вплоть до степени обжатия 27% не увеличивает скорость ПК (рисунок 4). При повышении степени деформации до 37% скорость ПК снижается в ~1,5 – 2 раза. Дальнейшее увеличение степени холодной деформации приводит к резкому возрастанию склонности к питтинговой коррозии. Минимум скорости ПК при 37% обжатия стали 04X20H6Г11M2АФБ можно объяснить разворотом зерен плотноупакованной плоскостью параллельно рабочей поверхности, обнаруженной при исследовании полюсных фигур (рисунок 5).

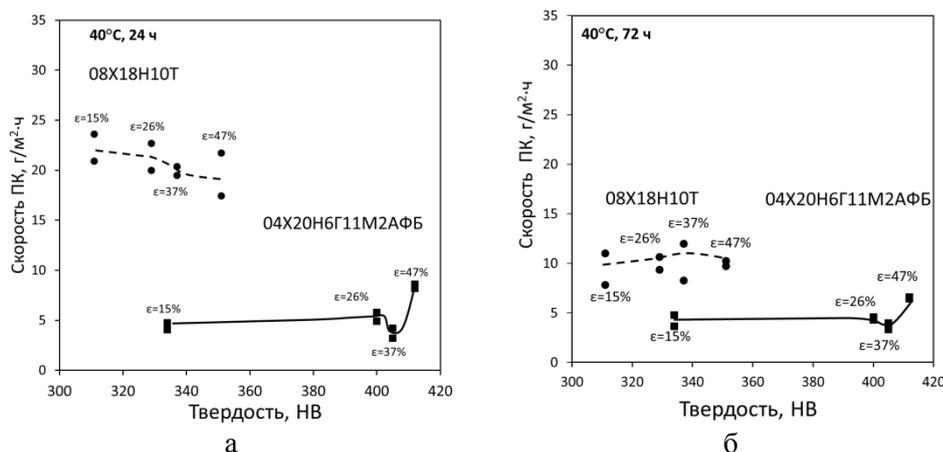


Рисунок 4 - Влияние твердости холоднокатаных аустенитных сталей 04X20H6Г11M2АФБ и 08X18H10T на скорость ПК в 10% FeCl₃·6H₂O

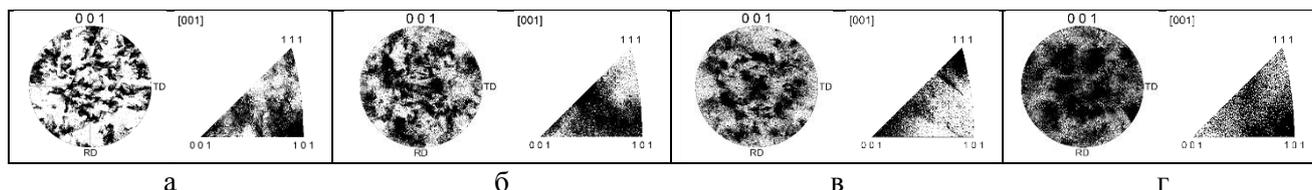


Рисунок 5 - Полносные фигуры стали 04X20H6Г11M2АФБ после холодной пластической деформации 15% (а), 26 % (б), 37% (в), 47% (г)

Установлено, что холодная пластическая деформация в области отрицательных температур аустенитных сталей 03X17АГ7 (при минус 60°C) и 08X18Н10Т (при минус 40°C) приводит к повышению стойкости к ПК (увеличению потенциала питтингообразования) при формировании мартенсита деформации в количестве 3,6% – в стали 03X17АГ7 и 16,7% – в стали 08X18Н10Т (рисунок 6). При более высоком содержании мартенситной фазы происходит снижение потенциала питтингообразования.

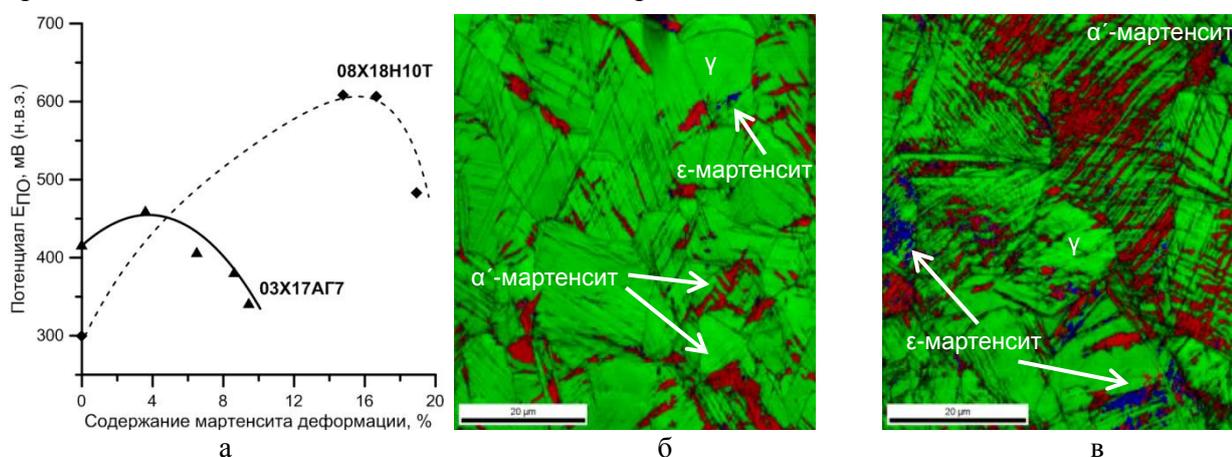


Рисунок 6 - Влияние содержания мартенсита деформации на потенциал питтингообразования $E_{ПК}$ в 3,5% NaCl (а) и EBSD-карты распределения фаз в сталях 03X17АГ7 (б) и 08X18Н10Т (в) после холодной пластической деформации при отрицательной температуре

При проведении электрополировки обнаружено уменьшение параметра шероховатости (R_z) стали 08X18Н10Т в холоднокатаном состоянии с 5,09 до 0,19 мкм, и той же стали после горячей прокатки с 39,79 до 15,52 мкм, что снижало скорость ПК в 3 раза и на 18%, соответственно.

В четвертой главе приведены результаты экспериментальных исследований нержавеющей аустенитных сталей AISI 321, AISI 316L и 04X20H6Г11M2АФБ, полученных методом селективного лазерного сплавления. Обнаружено, что особенностью структуры поверхностного слоя исследуемых синтезированных материалов является формирование «окантовки» шириной около 100 мкм (рисунок 7 а, б), возникающей при начальном и завершающем прохождении луча лазера по контуру образца. При экспозиции образцов в хлоридном растворе в наиболее дефектных местах поверхностного слоя («окантовки») происходило инициирование ПК, которая затем развивалась преимущественно в подповерхностном слое, под «окантовкой» (рисунок 7 а). Характер развивающейся локальной коррозии был подобен щелевому разъеданию. При этом металл «окантовки» сохранялся, практически не подвергаясь анодному растворению.

После протекания локальной коррозии в структуре металла на внешней стороне

«окантовки» (рисунок 7 б) и в подповерхностном слое, под «окантовкой» (рисунок 7 в, г) были выявлены два типа сферических частиц. Формирование частиц первого типа на поверхности образцов (рисунки 7 б, 8 а), согласно литературным данным, можно связать с разбрызгиванием при испарении жидкого металла с поверхности расплава. С помощью РСМА определено, что в металле брызг содержится меньшее количество молибдена, кремния и никеля (в AISI 316L) и титана (в AISI 321). 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 (рисунок 8 а). В коррозионной среде инициирование микропиттингов происходит при анодном растворении брызг, а образованные «ямки» в дальнейшем могут являться очагами ПК.

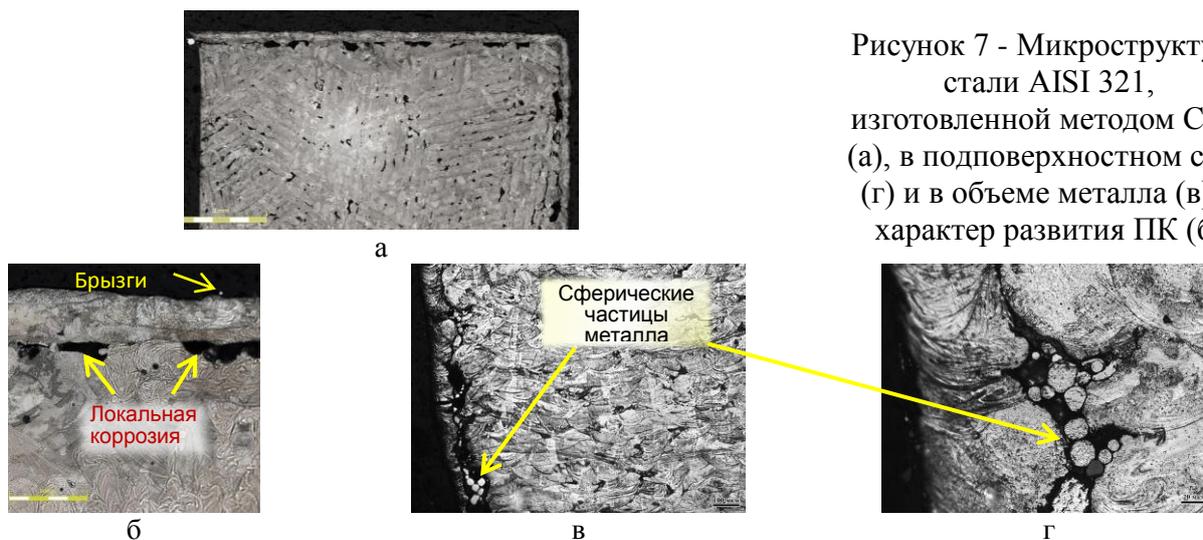
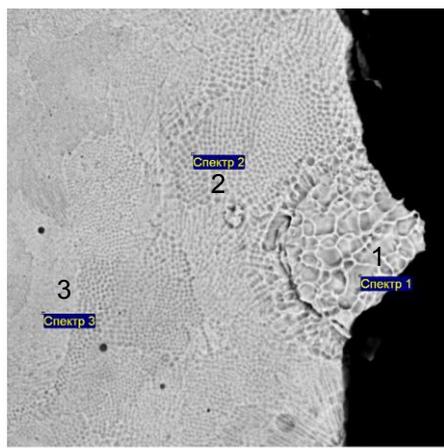


Рисунок 7 - Микроструктура стали AISI 321, изготовленной методом СЛС (а), в подповерхностном слое (г) и в объеме металла (в) и характер развития ПК (б)

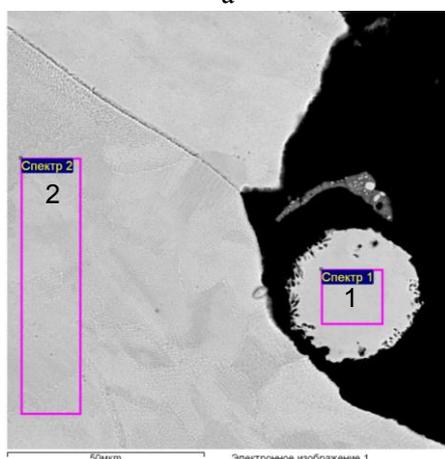
Относительно частиц второго типа в подповерхностном слое исследованиями РСМА показано, что содержание основных легирующих элементов, в т.ч. входящих в формулу PRE в них отличалось от окружающей матрицы (рисунок 8 б): металл частиц стали AISI 316L обогащен молибденом, а стали AISI 321 – титаном и никелем (при обеднении кремнием). Исходя из этого, можно предположить, что они образовались в результате сфероидизации жидкого металла, так как температурные коэффициенты поверхностного натяжения расплавленных молибдена, никеля и титана значительно превышают аналогичные характеристики других легирующих элементов исследуемых сталей, особенно кремния. Сферические частицы в подповерхностном слое являются несколько более коррозионностойкими, величина их индекса питтингостойкости на 0,7-1 превышает значение PRE основного металла (рисунок 8 б).

Таким образом, обнаруженная разница значений индекса питтингостойкости сферических частиц и основного металла позволяет предположить механизм локального разрушения, связанный с гальванической (контактной) коррозией химически неоднородного металла. Кроме того, из-за формирования плотной «окантовки» из переплавленного металла образуется щелевой зазор. Совместное действие двух механизмов (гальванического и щелевого) обеспечивает протекание интенсивной локальной коррозии СЛС-металла, скорость которой, как показано в работе, не зависит от индекса PRE и шероховатости поверхности стали (рисунок 9 а).



Спектр	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	PRE
Спектр 1	1.29	0.32	17.11	1.69	67.87	10.82	0.91	20.1
Спектр 2		0.76	17.34	1.60	65.28	12.49	2.54	25.7
Спектр 3		0.85	17.35	1.50	64.51	12.85	2.94	27.1

а



Спектр	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	PRE
Спектр 1	0.86	17.27	1.95	64.53	12.70	2.70	26.2
Спектр 2	0.73	17.19	1.63	65.18	12.83	2.44	25.2

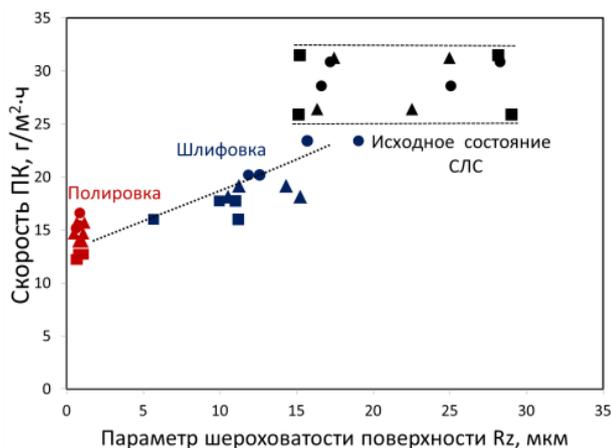
б

Рисунок 8 - Микрорентгеноспектральный анализ сферических частиц металла, обнаруженных на поверхности (а) и в подповерхностном слое (б) образцов СЛС-стали AISI 316L

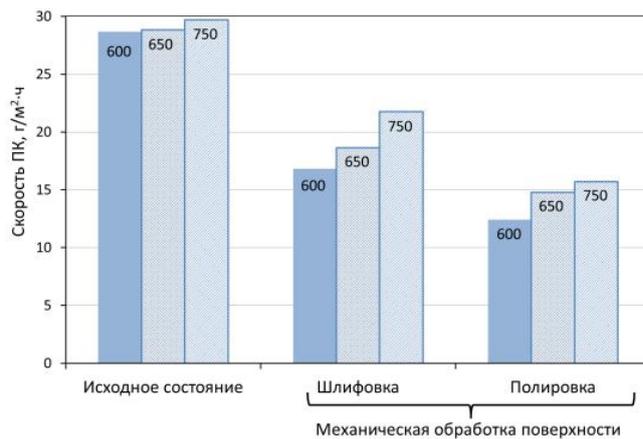
с исходным состоянием СЛС (рисунок 10). Кроме того, азотсодержащая сталь в аустенитизированном состоянии имеет меньшую скорость ПК ($14,8 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$) по сравнению со сталями AISI 321 ($24,4 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$) и AISI 316L ($25,9 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$). Для хромоникелевых сталей показано, что недостаточно высокая температура аустенитизации (1080°C) не улучшает коррозионную стойкость по сравнению с исходным состоянием СЛС из-за неполной гомогенизации синтезированных материалов. Высокотемпературная закалка от 1150°C приводит к снижению скорости ПК на 30-50% при испытаниях в $10\% \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 23°C в течение 24 часов и на 3 – 12% при 60°C в течение 5 часов по сравнению с исходным состоянием.

Обнаружено, что основными факторами, определяющими сопротивляемость ПК механически зачищенного металла, становятся показатели пористости и шероховатости поверхности. Повышение качества поверхности за счет снижения шероховатости шлифовкой и полировкой с $R_z=19,1 \text{ мкм}$ до $R_z=0,05 \text{ мкм}$ обеспечивает повышение коррозионной стойкости на 50 – 60% по сравнению с исходным состоянием поверхности (рисунок 9 а). Однако после механической обработки поверхности более заметно негативное влияние повышения скорости перемещения луча лазера на стойкость к ПК (рисунок 9 б). Это обусловлено тем, что при увеличении скорости сканирования луча лазера от 600 до 800 мм/с (при мощности 190 Вт) пористость возрастает с 2 до 4 % (рисунок 9 в). С ростом пористости повышается относительная скорость коррозии $V_{\text{отн}}^{\text{ПК}} = V_{\text{мехобраб}} / V_{\text{СЛС}}$ (отношение скорости ПК механически зачищенного образца стали к скорости ПК материала в исходном состоянии после СЛС). Полученное в работе уравнение связывает пористость П (%) и относительную скорость ПК: $V_{\text{отн}}^{\text{ПК}} = 0,067 \cdot \text{П} + 0,74$.

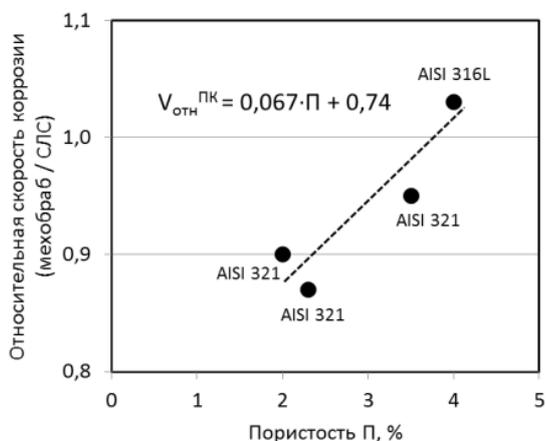
Установлено, что проведение высокотемпературной закалки стали 04X20H6Г11М2АФБ приводит к снижению скорости ПК примерно на 30% по сравнению



а



б



в

Рисунок 9 – Влияние параметра шероховатости Rz (а) и вида механической обработки поверхности стали AISI 321, скорости перемещения лазера (цифры на диаграмме, мм/с) при его мощности 190 Вт (б) на скорость ПК в 10% FeCl₃·6H₂O при 23°C, 24 часа; влияние пористости на относительную скорость ПК сталей AISI 321 и AISI 316L в 10% FeCl₃·6H₂O при 60°C, 5 часов

Стандартный провоцирующий нагрев при температуре 650°C увеличивает на 36% скорость ПК предварительно аустенитизированной стали AISI 321 с содержанием углерода 0,06%, стали без аустенитизации – на 17% по сравнению с исходным состоянием СЛС, в то время как низкоуглеродистая сталь AISI 316L (0,02%) нечувствительна к провоцирующему нагреву. В азотсодержащей стали скорость ПК после провоцирующих нагревов при 700 и 800°C увеличивается в 2 раза (рисунок 10) вследствие большого количества растворенного азота (0,44%), наличия до 0,05% углерода и значительной диффузионной подвижности указанных элементов внедрения в опасной области температур.

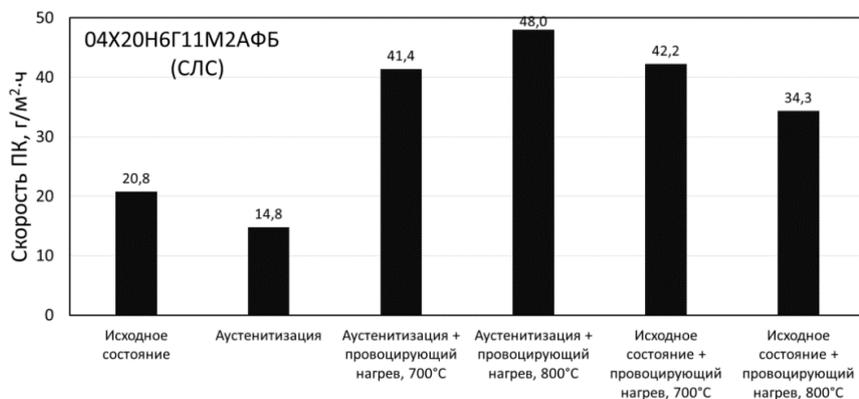


Рисунок 10 – Влияние режимов термической обработки на стойкость к ПК СЛС-стали 04X20H6Г11М2АФБ в 10% FeCl₃·6H₂O при 50°C, 24 часа (сталь получена при скорости лазера 800 мм/с, мощности луча 150 Вт)

В пятой главе обобщены экспериментальные данные по стойкости к ПК и ЦК нержавеющей сталей аустенитного класса.

При сопоставлении результатов коррозионных испытаний нержавеющей стали химическим (в 10% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 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, в то время как электрохимическим методом чувствительность к ПК выявляется у сталей с $\text{PRE} < 30$. Предложено использовать электрохимическую методику в качестве экспресс-метода для выбора температурно-временных условий испытаний химическим методом.

В результате обобщения данных, полученных при испытаниях азотсодержащей стали типа 04X20H6Г11M2АФБ в одинаковых условиях, выполнено ранжирование факторов структурно-фазового состава по степени их влияния на стойкость к ПК (рисунок 11). Установлено, что неблагоприятное влияние деформационной структуры, сформированной при холодной прокатке, начинает проявляться при повышении степени обжатия более 37%; наличие δ -феррита – при содержании его доли 7% и более. Наибольший отрицательный эффект оказывает сенсбилизация, вызывающая интенсивную ПК за счет выделения карбидов и нитридов хрома по границам зерен.

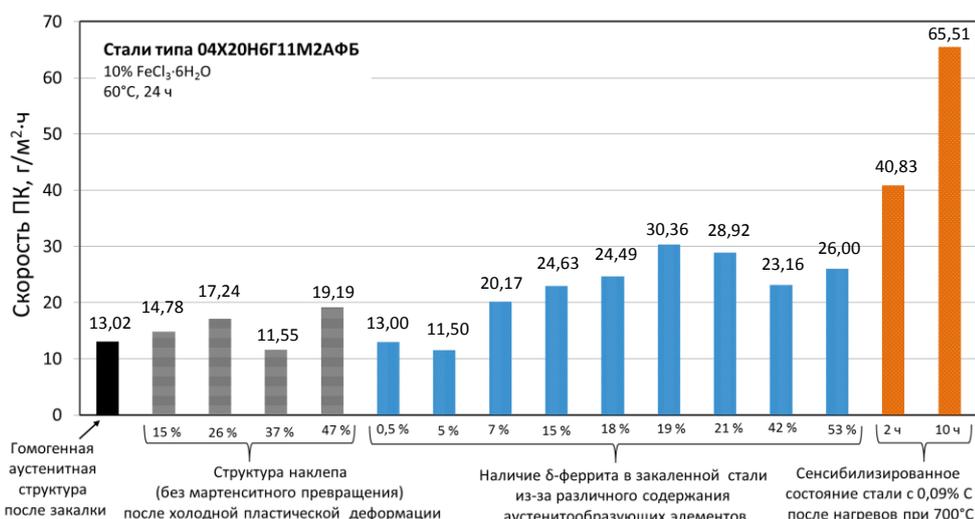


Рисунок 11 - Сопоставление структурного состояния сталей базового состава 04X20H6Г11M2АФБ, полученных традиционным металлургическим способом, со стойкостью к ПК

При сравнении коррозионной стойкости хромоникелевых аустенитных сталей типа X18H10T (08X18H10T и 12X18H10T) различных плавок, соответствующих требованиям 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 (рисунок 12).

По результатам, полученным при проведении коррозионных испытаний при полном погружении образцов нержавеющей стали (04X20H6Г11M2АФБ, 04X20H14Г6M2АСБ, 08X18H10T, 10X17H13M2T) в природную морскую воду Черного моря в г. Севастополь, продолжительностью 17 месяцев, показано, что глубина коррозионных поражений (в виде

питтингов и щелевой коррозии) возрастает со снижением индекса PRE сталей и увеличением времени экспозиции в морской воде (рисунок 13 а); сенсбилизация при провоцирующих нагревах стали типа X20H6Г11M2АФБ вызывает интенсификацию ПК в природной морской воде, глубина питтингов возрастает в 3-5 раз по сравнению с аустенитизированным состоянием (рисунок 13 б).

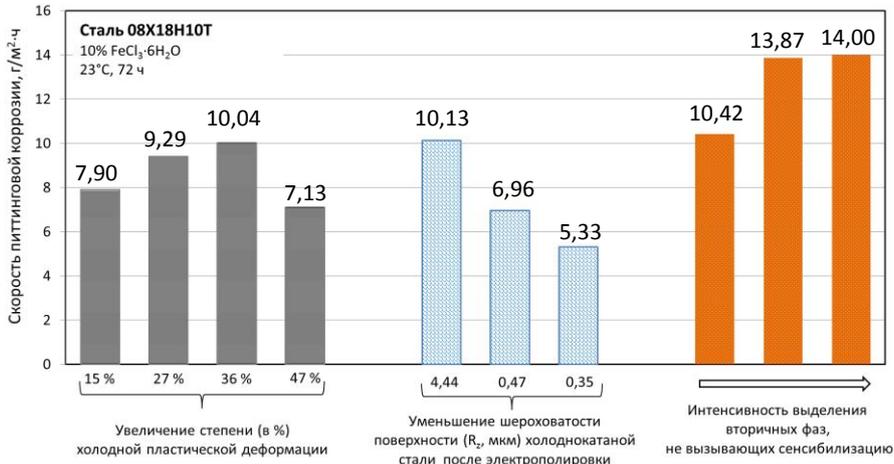


Рисунок 12 – Сопоставление стойкости к ПК стали 08X18N10T, полученной традиционным металлургическим способом, с учетом вариации степени холодной деформации, обработки поверхности и наличия вторичных фаз

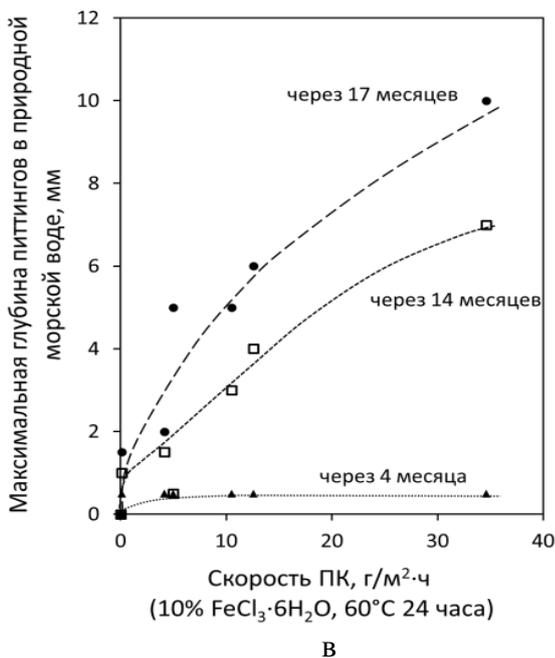
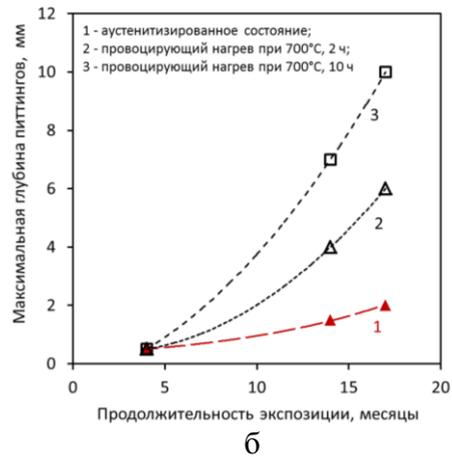
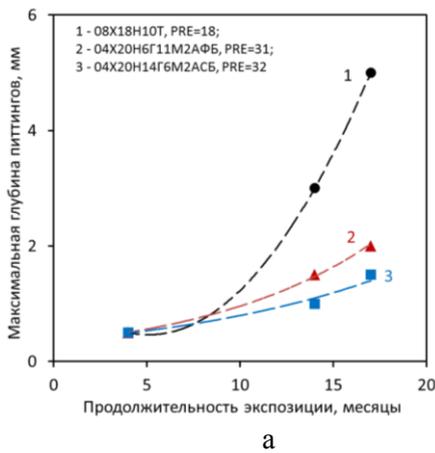


Рисунок 13 – Динамика развития ПК в природной морской воде Черного моря нержавеющей сталей с различной величиной показателя PRE (а) и стали типа X20H6Г11M2АФБ с повышенным содержанием углерода (0,09 %) после провоцирующих нагревов (б). Сопоставление глубины питтингов, образованных при экспозиции образцов исследуемых нержавеющей сталей в природной морской воде, и скорости ПК при ускоренных лабораторных испытаниях в 10% FeCl₃·6H₂O при 23°C, 72 часа (в)

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 стали аустенитного класса (рисунок 13 в). 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 не более 72 часов.

Показано, что из-за особенностей строения металла нержавеющей стали, синтезированных при селективном лазерном сплавлении, их сопротивляемость ПК уступает коррозионной стойкости тех же марок сталей, полученных традиционным металлургическим способом (рисунок 14). Рекомендованы: оптимизация технологических процессов СЛС, снижающая количество внутренних и поверхностных дефектов и, возможно, применение горячего изостатического прессования после построения изделий.

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 стали рекомендован порядок проведения коррозионных испытаний по разработанным методикам, сочетающий лабораторные исследования и длительную экспозицию в природной морской воде. При продолжительной эксплуатации нержавеющей стали в морской воде необходимо применение электрохимической противокоррозионной защиты.

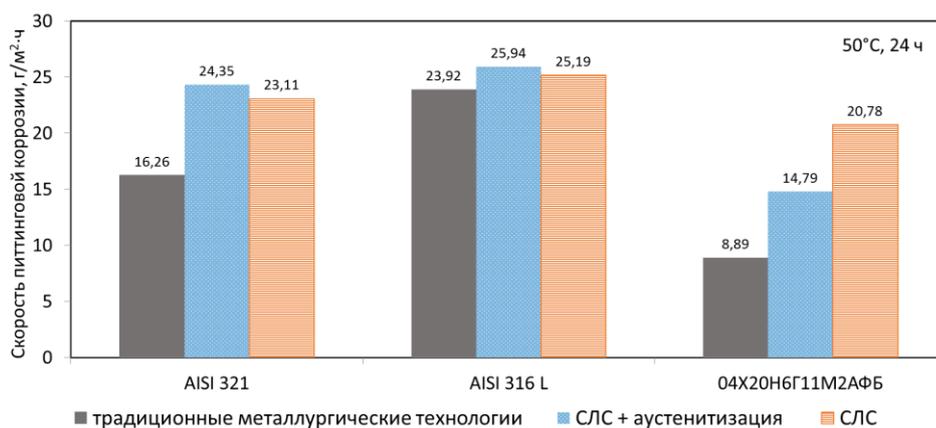


Рисунок 14 – Сопоставление стойкости к ПК нержавеющей аустенитных сталей, полученных традиционным металлургическим способом и методом селективного лазерного сплавления

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании исследования стойкости к питтинговой и щелевой коррозии нержавеющей хромоникелевых безазотистых и азотсодержащих хромомарганцевых и хромоникельмарганцевых 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 $\sim 40 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ 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 δ -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 $\sim 3,6 \%$ в азотсодержащей хромомарганцевой стали и $\sim 16,7 \%$ - 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 $R_z=4,38 \text{ мкм}$ до $R_z=0,24 \text{ мкм}$ 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 металлургическими 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 $\sim 1,5$ 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 ($\sim 0,08$ %) или азота ($\sim 0,45$ %).

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 натуральных 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. 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Сагарадзе В.В., Катаева Н.В., Мушникова С.Ю., Калинин Г.Ю., Харьков О.А., Костин С.К., **Парменова О.Н.** // Структура и свойства плакированной двухслойной стали для корпусов арктических судов // Вопросы материаловедения. – 2015. - №3 (83).- С. 14 - 25.

2. Кузьмин Ю.Л., Медяник Т.Е., Мушникова С.Ю., **Парменова О.Н.** 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 // Вопросы материаловедения. – 2015. - №3 (83).- С. 173 – 181.

3. Кузнецов П.А., Красиков А.В., Старицын М.В., Мушникова С.Ю., **Парменова О.Н.** Особенности локальной коррозии стали AISI 316L, изготовленной методом селективного лазерного плавления // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2018. - том 54. - №3.- С. 312-318.

Kuznetsov P.A., Krasikov A.V., Staritsyn M.V., Mushnikova S.Yu., **Parmenova O.N.** Features of local corrosion of AISI 316L steel manufactured by selective laser melting // Protection of metals and

physical chemistry of surfaces. – 2018. - vol. 54. - №3. - pp.484-489.

4. Sagaradze V.V., Katataeva N.V., Mushnikova S.Y., Kalinin G.Y., Kharkov O.A., Kostin S.K., **Парменова О.Н.** // Structure and properties of two-layer clad steel used in arctic vessel hull building // Inorganic materials: applied research. – 2016. – vol. 7. – №6. – pp. 815-823.

5. **Парменова О.Н.** Зависимость структуры, механических и коррозионных свойств хромомарганцевой стали со «сверхравновесным» содержанием азота от различных режимов термической обработки и пластической деформации // Сборник трудов IX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов: ИМЕТ РАН. - Москва. - 23–26 октября 2012. - С.76.

6. **Парменова О.Н.**, Мушникова С.Ю. Исследование стойкости нержавеющей сталей к локальным видам коррозии в морской воде // XII международная конференция молодых ученых и специалистов: ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». - г. СПб. - 17–19 июня 2013. - С. 36.

7. **Парменова О.Н.** Зависимость структуры, механических и коррозионных свойств хромомарганцевой стали со «сверхравновесным» содержанием азота от различных режимов термической обработки и пластической деформации // Труды конференции молодых ученых и специалистов ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». – 2013. – С. 28-32.

8. **Парменова О.Н.** Устойчивость структуры хромомарганцевой стали со «сверхравновесным» содержанием азота при термической обработке и пластической деформации // V Конференция молодых специалистов «Перспективы развития металлургических технологий»: ФГУП «ЦНИИчермет им. И. П. Бардина». – Москва. - 21 – 22 апреля 2014. - С.77-78.

9. **Парменова О.Н.** Влияние химического состава нержавеющей сталей на склонность к локальным видам коррозии в морской воде // VI Конференция молодых специалистов «Перспективы развития металлургических технологий»: ФГУП «ЦНИИчермет им. И. П. Бардина». – Москва.-25 –26 февраля 2015.- С.77-78.

10. **Парменова О.Н.** Влияние аустенитообразующих элементов на структуру и свойства азотсодержащих коррозионно-стойких сталей Cr-Ni-Mn композиций легирования // XIV конференция молодых ученых и специалистов: ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». – г. СПб. - 17–19 июня 2015. - С. 19.

11. **Парменова О.Н.**, Мушникова С.Ю. Влияние различных режимов термической обработки и пластической деформации на стабильность структуры хромомарганцевой стали со «сверхравновесным» содержанием азота // Материалы всероссийской научной конференции с международным участием: ФГБУН «Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН». - г. Улан-Удэ. - 29 июня – 5 июля 2015. - С. 222-223.

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

13. **Парменова О.Н.**, Мушникова С.Ю. Оценка стойкости к питтинговой коррозии в хлоридных растворах Cr-Ni-Mn-N сталей // Тезисы докладов VIII Всероссийской конференции (с международным участием) «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии»: ИГХТУ. – г. Плес. - 19 – 23 сентября 2016. с. 48.

14. Мушникова С.Ю., Костин С.К., **Парменова О.Н.**, Карпова А.Г. Особенности коррозионного разрушения азотсодержащих аустенитных сталей в агрессивных средах //

Сборник тезисов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 26 - 30 сентября 2016 г. – г. Екатеринбург – 2016. – С. 340.

15. 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*. – г. Мюнхен. - 26 - 29 июня 2017 г. pp. 1 – 9.

16. **Парменова О.Н.**, Мушникова С.Ю. Исследование влияния холодной деформации нержавеющей аустенитных сталей на стойкость к питтинговой коррозии // Сборник статей VIII Международной научно-технической конференции «Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке»: ИТМО. - г. Санкт-Петербург, 15 – 17 ноября 2017г. - С. 92-95.

17. **Парменова О.Н.** Влияние холодной деформации на коррозионную стойкость аустенитных сталей в морской воде // Тезисы докладов XIX-Уральской школы-семинара металлосведов-молдых ученых: УрФУ. - г. Екатеринбург. - 19 - 23 ноября 2018 г. – С.332-333.

18. **Parmenova O.**, Mushnikova S., 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.

19. **Парменова О.Н.**, Мушникова С.Ю., Ушанова Э.А., Маркова Ю.М., Михайлов М.С. Структура, механические и коррозионные свойства азотсодержащих аустенитных сталей после холодной пластической деформации // Тезисы докладов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. - г. СПб. - 9 - 13 сентября 2019 г.- с. 164.