

На правах рукописи



УДК 669.15'786-194.56:620.19

ГРНТИ 81.33.07

МУШНИКОВА СВЕТЛАНА ЮРЬЕВНА

**СОПРОТИВЛЕНИЕ КОРРОЗИОННОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ
И КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ В МОРСКИХ УСЛОВИЯХ
ВЫСОКОПРОЧНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ
АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ**

Специальность: 2.6.17. Материаловедение (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Санкт-Петербург
2021

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

Официальные оппоненты:

Леонтьев Леопольд Игоревич доктор технических наук, профессор,
академик РАН,
советник Президиума Российской Академии наук

Маршаков Андрей Игоревич доктор химических наук, профессор,
ФГБУН Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
главный научный сотрудник лаборатории
коррозии металлов в природных условиях

Родионова Ирина Гавриловна доктор технических наук, с.н.с.,
ФГУП «Центральный научно-
исследовательский институт черной
металлургии им. И.П. Бардина»,
заместитель директора Научного центра физико-
химических основ и технологий металлургии

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

Защита диссертации состоится «29» сентября 2021 г. в 11 ч. 00 мин на заседании диссертационного совета 75.1.018.01, созданного на базе Федерального государственного унитарного предприятия «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.crismprometey.ru/ThesisDetails.aspx?id=39>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 75.1.018.01
доктор технических наук, профессор



Е.И. Хлусова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Нержавеющие стали широко используются для изготовления оборудования, сосудов, аппаратов, трубопроводов в химической, нефтехимической, пищевой, фармацевтической, целлюлозно-бумажной промышленности и атомной энергетике. Многолетним опытом успешной эксплуатации подтверждена эффективность применения нержавеющей сталей в судостроении (изделий судового машиностроения, грузовых танков на танкерах-химовозах, корпусов глубоководной морской техники, плакирующего слоя ледового пояса атомного ледокола «50 лет Победы» и морской ледостойкой стационарной нефтедобывающей платформы «Приразломная»). С начала 2000-х годов существенно возросли объемы применения нержавеющей сталей при строительстве крупных объектов морской техники, мостов, морских пирсов и ветрогенераторов, приливных электростанций, несущих конструкций высотных зданий на береговой и намывной линии моря. При этом наряду с аустенитно-ферритными (дуплекс-сталями) большое распространение получили аустенитные Cr-Ni-Mo стали. Благодаря хорошей технологичности, сбалансированному сочетанию механических свойств с высокой коррозионной стойкостью и хладостойкостью, несущая способность конструкций из аустенитных нержавеющей сталей, эксплуатирующихся как в Арктике, так и в тропических морских условиях, не снижается в течение длительного срока эксплуатации.

Перспективы использования нержавеющей аустенитных сталей в качестве конструкционного материала обусловлены их способностью к многократному повышению прочностных характеристик до уровня высокопрочных низколегированных сталей за счет применения различных режимов термических и термомеханических обработок. Фундаментальные исследования в области механизмов упрочнения сталей аустенитного класса, проведенные Сагарадзе В.В., Уваровым А.И., Банных О.А., Блиновым В.М., Гольдштейном М.И., Богачевым И.Н., Приданцевым М.В., Бернштейном М.Л., Капуткиной Л.М., Коджаспировым Г.Е., Косициной И.И., Мальцевой Л.А. и др. учеными, показали, что основными способами повышения прочности являются: твердорастворное упрочнение (элементами, образующими твердые растворы внедрения и замещения); дислокационное упрочнение при холодной пластической деформации; дисперсионное твердение при выделении частиц карбидных, нитридных или интерметаллидных фаз из пересыщенного γ -твердого раствора (при изотермическом старении); зернограничное упрочнение; субструктурное упрочнение при высокотемпературной термомеханической обработке (ВТМО); совмещение деформационного и дисперсионного упрочнения при теплой прокатке. При этом показано, что наибольшими потенциальными возможностями обладают азотсодержащие стали благодаря уникальной способности азота не только участвовать, но и играть ведущую роль во всех перечисленных механизмах упрочнения. Теоретические основы создания нержавеющей сталей, легированных азотом, в конце 1980-х – начале 1990-х гг. за рубежом заложили известные ученые, такие как Шпайдель М.О., Штейн Г., Угловицер П.,

Фейчтингер Х., Фокт Я., Бернс Х., Гаврилюк В.Г., Рашев Ц.В., Кикучи М., Катада Я, Ханнинен Х., Акдут Н., Ризенхофф Р., Камачи Мудали. Одновременно в России были созданы научные школы и активно работающие в данном направлении коллективы под руководством и при участии: Банных О.А., Блинова В.М., Костиной М.В. (ИМЕТ им. А.А. Байкова, Москва); Свяжина А.Г., Капуткиной Л.М., Прокошкиной В.Г., Смартыгиной И.В., Капуткина Д.Е. (МИСиС, Москва); Шлямнева А.П., Филиппова Г.А., Науменко В.В., Фельдгандлер Э.Г., Савкиной Л.Я., Новичковой О.В. (ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина, Москва); Дуб В.С., Дуб А.В., Колпишона Э.Ю., Ригиной Л.Г., Назаратина В.В. (ЦНИИТМАШ, Москва); Сагарадзе В.В., Коршунова Л.Т., Уварова А.И., Макарова А.В., Косицыной И.И., Березовской В.В. (ИФМ УрО РАН, УрФУ, Екатеринбург); Казакова А.А., Коджаспирова Г.Е. (СПбПУ, Санкт-Петербург); Солнцева Ю.П. (СПбГУ-НИИТ, Санкт-Петербург); Вознесенской Н.М., Тоньшевой О.А. (ВИАМ, Москва) и др. В то же время в ЦНИИ КМ «Прометей» под руководством Горынина И.В. началось выполнение работ по созданию высокопрочных азотсодержащих сталей, предназначенных для эксплуатации в морских условиях.

Кроме того, одновременно с упрочняющей способностью азот обеспечивает широкий спектр противокоррозионных защитных механизмов, описанных в научных публикациях. На ранних стадиях коррозионного процесса азот участвует в образовании пассивирующих ионов (NO_3^-). После инициирования локальной коррозии на этапе роста и репассивации питтингов роль азота заключается в подщелачивании внутривиттингового раствора ионами NH_4^+ и формировании на поверхности металла отрицательно заряженного слоя N^{3-} , отталкивающего ионы активатора (Cl). Роль азота (наряду с хромом и молибденом) в формировании стойкости к локальной коррозии отражена в формуле показателя питтингостойкости или эквивалента сопротивления питтинговой коррозии PRE (pitting resistance equivalent) $\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3,3 \cdot \% \text{Mo} + 16 \cdot \% \text{N}$, на основе которой чаще всего и осуществляется выбор нержавеющей стали.

Аргументация перспективности применения высокопрочных азотсодержащих сталей для изготовления морских конструкций базируется на двух важных обстоятельствах. Во-первых, объекты морской техники отличаются сложным конструктивным исполнением и включают множество сварных и резьбовых крепежных соединений разнородных материалов. Для предотвращения контактной коррозии в морской воде анодного металла, входящего в состав таких соединений, эффективно применение электрохимической защиты или электроразъединений. При невозможности их установки контактируемые металлы должны обладать близкими потенциалами коррозии, обеспечиваемыми схожестью химических составов. Во-вторых, сборка конструкций, как правило, осуществляется из элементов разной масштабности, конфигурации и типа, обладающих различным соотношением уровня требуемых основных механических свойств (прочность – вязкость). Используемые для сборки изделия и детали изготавливаются из тонколистового и толстолистового проката, поковок и отливок, произведенных, в

свою очередь, по различным технологиям с применением наиболее рациональных (для каждого вида металлопродукции) способов упрочнения. Используя преимущества азота, заключающиеся в существенном повышении прочностных характеристик при разных упрочняющих обработках, имеется реальная перспектива строительства высоконагруженных морских конструкций полностью из нержавеющей азотсодержащей аустенитной стали практически одной композиции легирования, исключая возникновение контактной коррозии.

Однако для азотсодержащих сталей не установлены взаимосвязи способов упрочнения, соответствующих им структурных состояний и основных механических свойств со стойкостью к питтинговой (ПК) и межкристаллитной коррозии (МКК), коррозионному растрескиванию (КР) в морской воде. Так высокая сопротивляемость ПК характерна для нержавеющей сталей в состоянии после закалки на твердый раствор аустенита, имеющих предел текучести не выше 500 МПа. Вопросы питтингостойкости аустенитных сталей, обладающих пределом текучести $\sigma_{0,2} = 650 \div 1400$ МПа после различных упрочняющих обработок и содержащих более 0,25 % азота, остаются малоизученными. Вместе с тем, систематического исследования требуют и проблемы склонности к МКК и КР в силу наличия противоречивых данных о влиянии азота на указанные свойства. Также необходимо изучить коррозионные свойства сварных соединений азотсодержащих сталей, поскольку они считаются наиболее слабыми звеньями из-за высокой диффузионной активности азота и его различной растворимости в аустенитной матрице в температурном интервале сварочного цикла.

Кроме того, сдерживающей причиной широкого использования разрабатываемых в России высокопрочных нержавеющей сталей является отсутствие комплексного подхода к их аттестации в части определения коррозионных свойств в морских условиях. Разработанные 40-50 лет назад отечественные стандарты по коррозионным и коррозионно-механическим испытаниям морально устарели. Это вынуждает конструкторов и специалистов по надзору (в т.ч. Российский Морской Регистр судоходства) опираться на зарубежные стандарты и методики. При этом одновременно с нормативно-технической документацией при изготовлении объектов российской морской техники внедряются марки нержавеющей сталей зарубежных производителей. Поэтому наряду с разработкой новых азотсодержащих сталей и технологий их упрочнения, обеспечивающих высокую стойкость к ПК, МКК и КР, или даже с их опережением должна создаваться методологическая база коррозионных испытаний.

В связи с вышеизложенным, **целями работы** являются:

- разработка научных основ прогнозирования коррозионных свойств нержавеющей сталей аустенитного класса, легированных азотом, в зависимости от содержания азота, структурно-фазового состава металла и способа упрочнения;
- создание методического и нормативного обеспечения для определения комплекса характеристик коррозионной стойкости и коррозионно-механической прочности нержавеющей

сталей, перспективных для применения в составе высоконагруженных сварных конструкций в морских условиях.

Для достижения целей поставлены следующие **основные задачи**:

1. Исследовать коррозионные свойства азотсодержащих Cr-Mn-Ni-N-Mo-V-Nb нержавеющей сталей аустенитного класса, полученных с помощью различных способов упрочнения (после закалки на твердый раствор, старения, холодной и теплой прокатки, высокотемпературной термомеханической обработки, выполняемой по технологии закалки с прокатного нагрева).

2. Определить условия обеспечения стойкости азотсодержащих хромомарганцевоникелевых сталей к межкристаллитной коррозии, включающие разработку критерия стабилизации ниобием и ванадием и количественное ограничение содержания элементов внедрения (азота и углерода).

3. Установить закономерности влияния химического состава: содержания легирующих элементов, учтенных (N, Cr, Mo) и не учтенных (Mn и Ni) в формуле индекса питтингостойкости PRE, – на формирование структурно-фазового состава и стойкость к питтинговой коррозии.

4. Исследовать склонность к коррозионному растрескиванию при потенциале свободной коррозии и при катодной поляризации, в концентрированных хлоридных растворах при комнатной и повышенных до 90 °С температурах и в сероводородсодержащей среде.

5. Определить роль структурно-фазового состава (наличия ферритной и мартенситной фаз, карбидов и нитридов, структуры наклепа и др.) в формировании сопротивляемости питтинговой и межкристаллитной коррозии, коррозионному растрескиванию.

6. Установить корреляции коррозионных свойств нержавеющей Cr-Mn-Ni-N-Mo-V-Nb сталей аустенитного класса со структурой и комплексом основных механических характеристик (предел текучести – ударная вязкость).

7. Исследовать влияние неоднородности химического и структурно-фазового состава металла различных зон сварных соединений азотсодержащих сталей на коррозионную стойкость.

8. Разработать систему методик испытаний нержавеющей сталей и их сварных соединений на коррозионное растрескивание, питтинговую и щелевую коррозию на базе проведения ускоренных лабораторных и натуральных стендовых испытаний в морских условиях.

9. Разработать рекомендации к структурно-фазовому составу высокопрочных азотсодержащих сталей аустенитного класса для обеспечения высокой сопротивляемости коррозионным разрушениям при эксплуатации в морской воде, районе переменного смачивания и морских атмосферных условиях.

Объектами исследования являются нержавеющей азотсодержащие стали аустенитного класса базовой композиции Cr-Mn-Ni-N-Mo-V-Nb с различной концентрацией легирующих элементов, изготовленные по технологии открытой выплавки на основе азотированных шихтовых материалов, с использованием противодавления азота и с применением электрошлако-

вого переплава (ЭШП).

На защиту выносятся следующие положения:

1. Результаты исследований стойкости к питтинговой коррозии и коррозионному растрескиванию в водных растворах хлоридов нержавеющей азотсодержащих хромомарганцевоникелевых аустенитных сталей, полученных с помощью различных способов упрочнения (после закалки на твердый раствор, высокотемпературной термомеханической обработки, старения, холодной и теплой пластической деформации). Обоснование доминирующей роли азота в формировании коррозионных свойств сложнолегированных сталей аустенитного класса, содержащих 0,30 % N и более.

2. Закономерности совместного влияния элементов внедрения (углерода и азота) и элементов-стабилизаторов (ниобия и ванадия) на склонность к межкристаллитной коррозии при проволочных нагревах в широком диапазоне температур. Новые температурно-временные зависимости (С-образные кривые) склонности азотсодержащих хромомарганцевоникелевых сталей аустенитного класса к МКК.

3. Взаимосвязь характеристик коррозионной стойкости и сопротивляемости коррозионному растрескиванию со структурно-фазовым составом сталей (наличием δ-феррита, карбидов и нитридов, деформационной структуры). Обоснование ограничительных мер при изготовлении сталей (в т.ч. ограничения температурных режимов при старении и теплой прокатке не выше 600 °С для обеспечения стойкости к МКК и ПК) и при эксплуатации (в части ограничения уровня катодной поляризации при применении электрохимической защиты в морской воде для исключения КР из-за наводораживания).

4. Результаты сопоставления количественных параметров стойкости к питтинговой коррозии и коррозионному растрескиванию со значениями предела текучести и ударной вязкости азотсодержащих хромомарганцевоникелевых сталей при разных способах упрочнения. Система требований к структурно-фазовому составу, содержанию основных легирующих элементов, морфологии частиц вторичных фаз и ряду других факторов, дифференцированных по способу упрочнения стали и типу коррозионной повреждаемости (МКК, ПК и КР).

5. Обоснование снижения коррозионной стойкости сварных соединений азотсодержащей стали вследствие использования высокоуглеродистых сварочных материалов, структурной неоднородности металла зоны термического влияния, наличия разницы индекса питтингоустойчивости PRE основного металла и металла шва.

6. Рекомендации по предотвращению коррозионного растрескивания, межкристаллитной и питтинговой коррозии, дифференцированные по области эксплуатации азотсодержащих сталей в морских условиях (при полном погружении в морскую воду, в районе переменного смачивания, в морских атмосферных условиях).

7. Комплекс методик коррозионных и коррозионно-механических испытаний, обеспечива-

ющий всестороннюю и надежную оценку коррозионных свойств нержавеющей сталей в морской воде и объединяющий исследования в лабораторных и натуральных условиях.

Научная новизна определяется следующими результатами, полученными впервые:

1. Показано, что в хромомарганцевоникелевых азотсодержащих ($\geq 0,30\%N$) сталях, упрочненных при закалке, старении, холодной и теплой прокатке, высокотемпературной термомеханической обработке, ключевую роль в формировании сопротивляемости питтинговой коррозии и коррозионному растрескиванию играет азот, а именно: его концентрация по отношению к величине максимальной растворимости; распределение азота между твердым раствором и нитридами; химический состав и морфология частиц нитридной фазы.

Вклад других легирующих элементов (дополнительно к обеспечению пассивности металла при легировании хромом и молибденом) проявляется через их воздействие на азот и заключается в увеличении (Cr, Mn) или снижении (Ni) растворимости азота в стали; аустенито-(Ni, Mn) или ферритообразующем (Cr, Mo) эффектах, определяющих растворимость азота в γ и δ твердых растворах; способности связывания азота в нитриды (Cr, Nb, V).

Эти особенности отличают азотистые хромомарганцевоникелевые стали от нержавеющей хромоникелевых сталей в состоянии после закалки на твердый раствор и содержащих до $0,20\%N$, для которых коррозионная стойкость определяется значением индекса питтингостойкости $PRE = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N$.

2. Установлены закономерности влияния структурно-фазового состава нержавеющей сталей аустенитного класса, содержащих $\geq 0,30\%N$, на коррозионные свойства:

- доминирующим фактором является наличие нитридной фазы, ее химический состав и морфология: наиболее опасны нитриды хрома, образование которых на границах зерен может привести к сенсibilизации и, тем самым, к МКК, ПК и межкристаллитному КР в хлоридных растворах при комнатной температуре; интенсивное внутризеренное выделение Cr_2N вызывает обеднение аустенитной матрицы азотом и хромом и увеличение склонности к ПК; при связывании азота в нитриды ниобия и ванадия питтингостойкость снижается в меньшей степени;
- выделением большого количества нитридов Cr, Nb, V, являющихся потенциальными «ловушками» водорода, обусловлено коррозионное растрескивание, протекающее в условиях наводораживания, вызванного гидролизом солей в горячем концентрированном растворе $CaCl_2$ и в $3,5\% NaCl$ при наложении катодной поляризации $E \leq -1,0$ В (н.в.э.) (в области «перезащиты»);
- формирование δ -феррита не вызывает значительного снижения стойкости высокоазотистых сталей к ПК, несмотря на перераспределение легирующих элементов между γ и δ , т.к. азот остается в твердом растворе аустенита, а хром и молибден обогащают ферритную фа-

зу; при этом инициирование питтингов происходит в зернах фазы, имеющей меньшую величину PRE;

- наличие δ -феррита не приводит к КР в 3,5 % NaCl при комнатной температуре (без внешней поляризации в условиях свободной коррозии); однако при наложении катодной поляризации $E \leq -1,0$ В (н.в.э.) (в области «перезащиты») стали аустенитного класса, содержащие более 0,5 % δ -феррита аналогично дуплекс-сталям подвергаются транскристаллитному КР по механизму водородного охрупчивания с зарождением и ростом коррозионных трещин в ферритной фазе, более подверженной действию водорода из-за повышенной диффузии водорода в феррит, но меньшей растворимости в нем по сравнению с аустенином; склонность к КР возрастает по мере увеличения доли и размеров ферритных зерен и уменьшения аустенитной прослойки между ними; сонаправленность вытянутых цепочек зерен δ -феррита с направлением действия нормальных растягивающих напряжений создает условия для быстрого продвижения транскристаллитных трещин;
- при увеличении доли ферритной фазы от ($\leq 0,01$ %) до 21 % критическая температура КР, определяемая при испытании в горячем концентрированном растворе хлористого кальция, снижается от (> 90 °С) до 70 °С; при этом КР протекает преимущественно по механизму локального анодного растворения, трещины развиваются из питтингов, инициируемых в аустенитной матрице, менее коррозионностойкой из-за пониженного содержания Сг и Мо;
- распад δ -феррита с образованием карбонитридов хрома на стадии прокатки при пониженных температурах и при медленном охлаждении после горячей пластической деформации вызывает снижение стойкости к ПК (из-за обеднения твердого раствора азотом и хромом) и уменьшение сопротивляемости КР при катодной поляризации (сопровождающееся сменой механизма: вместо водородного охрупчивания ферритной фазы – водородное охрупчивание, вызванное продуктами распада δ -феррита).

3. По результатам обобщения исследований азотсодержащей (0,43-0,47 %N) низкоуглеродистой ($\leq 0,05$ %С) стали типа 04X20H6Г11М2АФБ, упрочненной различными способами, построены диаграммы « $\sigma_{0,2} - KCV^{+20}$ – сопротивляемость коррозионным разрушениям». Показано, что одновременное получение высоких значений механических характеристик ($\sigma_{0,2} = 660 - 975$ МПа; $KCV^{+20} > 100$ Дж/см²), минимальной скорости ПК, максимальной величины критической температуры КР, стойкости к сероводородному растрескиванию обеспечивается за счет применения технологии ВТМО при температуре конца прокатки $T_{КП} > 850$ °С, суммарной степени деформации $\varepsilon_{сумм} \geq 80$ % и закалке с прокатного нагрева. Стали с пониженными значениями ударной вязкости ($KCV^{+20} < 100$ Дж/см²) вне зависимости от уровня прочности проявляют большую склонность к ПК и КР (в 3,5% NaCl при катодной поляризации $E \leq -1,0$ В (н.в.э.); в горячих концентрированных растворах CaCl₂; в сероводородной среде).

4. Установлено, что по сравнению с традиционными нержавеющейими сталями типа

08X18H10T, 12X18H10T, 10X17H13M2T, устойчивыми к межкристаллитной коррозии при содержании углерода до 0,12 %, азотсодержащие стали (0,30÷0,50 %N) начинают проявлять склонность к МКК при концентрации углерода 0,06 % независимо от выполнения концентрационного соотношения с элементами-стабилизаторами (Nb, V). Это обусловлено тем, что при превышении содержания углерода более 0,06 % резко увеличивается количество карбидной фазы, определяемое по результатам термодинамического моделирования Cr-Mn-Ni-N-Mo-V-Nb стали с 0,47 %N и 0,02–0,07 %C.

Определена тенденция изменения природы хромсодержащих зернограничных частиц, вызывающих МКК сталей при повышении температуры провоцирующего нагрева: при 650÷700°C – это специальные карбиды $Me_{23}C_6$; при 750 °C – совместное выделение $Me_{23}C_6$ и нитрида хрома Cr_2N ; при 800÷900 °C – образование высокохромистой карбидной или нитридной фазы, а также интерметаллидной χ -фазы, обогащенной молибденом и хромом.

Сформулирован критерий стойкости к МКК, связывающий концентрации элементов-стабилизаторов ниобия и ванадия с содержанием углерода: $Nb + 0,4 \cdot V \geq 7 \cdot (C - 0,02)$; показана эффективность частичной замены ниобия ванадием с учетом пониженного в 2,5 раза стабилизирующего действия V; обосновано ограничение суммарного содержания (V+Nb) не более 0,40%, превышение которого снижает критическую температуру КР с 90 °C (для гомогенной стали, свободной от вторичных фаз) до 40÷50 °C (для стали с интенсивным выделением карбонитридов V,Nb(C,N)).

Показано, что для азотсодержащих сталей, не удовлетворяющих критерию $Nb + 0,4 \cdot V \geq 7 \cdot (C - 0,02)$ и проявивших склонность к МКК при испытании по ГОСТ 6032, до 8 раз возрастает скорость ПК в растворе хлорного железа (10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) и в 2 раза увеличивается максимальная глубина питтингов при экспозиции в Черном море по сравнению со сталью в не-сенсibilизированном состоянии. Катодная поляризация $E \leq -0,65$ В (н.в.э.) при использовании штатных протекторов не предотвращает КР сенсibilизированной азотсодержащей стали в морской воде, вызывая изменение анодного механизма КР на водородный, обусловленный присутствием карбонитридов.

Установлено, что термическое старение и теплая деформация низкоуглеродистой ($\leq 0,05\%C$) стали типа 04X20H6Г11M2АФБ при температуре ≤ 600 °C (ниже диапазона выделения нитридной фазы) не приводит к интенсификации коррозионных процессов.

5. Обоснованы условия обеспечения высокой коррозионной стойкости сварных соединений азотсодержащей стали типа 04X20H6Г11M2АФБ, включающие ограничение содержания углерода менее 0,06% в сварочных материалах; выполнение требования по величине индекса питтингостойкости металла шва $1,4 < PRE_{мет.шва} - PRE_{осн.мет.} < 4,5$ или применение облицовки сварных швов сварочными материалами с близкими значениями $PRE_{облиц.} \approx PRE_{осн.мет.}$; ограничение (менее 600 °C) температуры послесварочной термической обработки, используемой

для снижения уровня остаточных сварочных напряжений и уменьшения деформации сварных конструкций.

6. Разработанный комплекс методик коррозионных испытаний нержавеющей сталей и их сварных соединений объединяет лабораторные методы и натурные стендовые испытания и обеспечивает рациональный выбор высокопрочных нержавеющей сталей для применения в морских условиях, а также прогнозирование локальной коррозии при эксплуатации сварных конструкций. Установлены корреляционные связи показателей локальной коррозии в природной морской воде и в растворе хлорного железа, позволяющие осуществлять прогноз сопротивляемости коррозии нержавеющей сталей в Черном и Южно-Китайском морях по результатам ускоренных лабораторных испытаний с учетом степени обрастания и длительности морской экспозиции.

Достоверность результатов диссертационной работы обеспечивается комплексным подходом к решению поставленных задач, большим объемом выполненных экспериментов по разработанным методикам, использованием современного оборудования и методов исследования, корреляцией данных по коррозионной стойкости, полученных при ускоренных лабораторных испытаниях, с длительными стендовыми испытаниями в природной морской воде.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

Проведенные систематические исследования коррозионных свойств нержавеющей аустенитных сталей с варьированием концентраций азота и других легирующих элементов во взаимосвязи со структурой и механическими свойствами являются научной основой для разработки новых и оптимизации существующих марок сталей и режимов их термической и термомодеформационной обработки.

Результаты исследований использованы при разработке химических составов нержавеющей аустенитных сталей с различным содержанием азота, обеспечивающих рациональное сочетание высокой коррозионной стойкости с повышенными характеристиками прочности и ударной вязкости. По результатам диссертационной работы получено 7 патентов РФ.

На основе полученных данных сформулированы и внесены в Технические условия на новую азотсодержащую аустенитную сталь марки 04X20H6Г11M2АФБ требования к необходимому количеству легирующих элементов-стабилизаторов (ниобия и ванадия), ограничению углерода и температурным режимам провоцирующего нагрева (при испытании), направленные на предотвращение межкристаллитной коррозии стали и ее сварных соединений.

Результаты экспериментальных исследований реализованы в виде нормативных документов – методик коррозионных и коррозионно-механических испытаний:

- РД5.АЕИШ.3638-2013 «Определение стойкости нержавеющей сталей к питтинговой и щелевой коррозии химическим методом. Методика»;
- РД5.АЕИШ.3593-2012 «Определение стойкости к питтинговой коррозии коррозионно-

стойких сталей электрохимическим методом. Методика».

– РД5.АЕИШ.3640-2013 «Определение стойкости сталей и сплавов к контактной коррозии. Методика».

– РД5.АЕИШ.3635-2013 «Определение склонности сталей и сварных соединений к коррозионному растрескиванию методом консольного изгиба при ступенчатом нагружении. Методика»;

– РД5.АЕИШ.3637-2013 «Определение склонности сталей к коррозионному растрескиванию методом одноосного растяжения при медленном деформировании. Методика».

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

– РД5.АЕИШ.3646-2013 «Проведение стендовых натуральных коррозионных испытаний судовой арматуры и элементов трубопроводов в движущейся морской воде. Методика».

– РД5.АЕИШ.3639-2013 «Определение стойкости сварных соединений нержавеющей сталей к питтинговой и щелевой коррозии химическим методом. Методика».

Разработанные методики рекомендованы для использования при сдаточных и сертификационных испытаниях материалов конструкций морской техники. Методики опробованы и внедрены в практику проведения ускоренных лабораторных испытаний на питтинговую и щелевую коррозию нержавеющей сталей и их сварных соединений (акты внедрения ООО «ОМЗ-Спецсталь» и АО «Адмиралтейские Верфи»). Методики испытаний на коррозионное растрескивание включены в перечень применяемых методик ФГУП «Крыловский государственный научный центр» для проведения аттестационных испытаний (РД5.ИМЯН.218-2014 «Технология проведения аттестационных испытаний металлических корпусных материалов») (акт внедрения ФГУП «КГНЦ»). Методики длительных стендовых испытаний прошли проверку при экспозиции образцов нержавеющей сталей и сварных соединений в природной морской воде Черного моря и Южно-Китайского моря. Применение разработанных методик позволяет оптимизировать выбор нержавеющей сталей (в части химического состава и технологии производства), а также их сварных соединений для элементов морских конструкций на стадии эскизного проектирования (акт внедрения АО «ЦКБ МТ «Рубин»).

Личный вклад автора заключается в выборе направления исследований, постановке цели и задач, разработке методик коррозионных испытаний, в выявлении взаимосвязи «состав стали – структура – коррозионные и механические свойства», сопоставлении сопротивляемости различным видам коррозии и формулировке выводов отдельных разделов и работы в целом. Представленные результаты получены лично автором, под его непосредственным руководством или при его участии в планировании, проведении экспериментов, обработке, анализе, интерпретации и обобщении полученных данных, внедрении результатов работы.

Апробация работы. Основные положения работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях: XVI, XIX, XX Менделеевских съездах по общей и прикладной химии,

1998 г. (г. Санкт-Петербург), 2011 г. (г. Волгоград), 2016 г. (г. Екатеринбург); XII, XIII, XIV, XVI научно-технических международных конференциях «Проблемы ресурса и безопасной эксплуатации материалов», г. Санкт-Петербург, СПбГУНиПТ, 2006, 2007, 2008, 2011 гг.; второй международной конференции DFMN2007 «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», г. Москва, ИМЕТ РАН, 2007 г.; XIX Уральской школе металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов», посвященной 100-летию со дня рождения академика В.Д. Садовского, г. Екатеринбург, 2008 г.; 7-ой общероссийской конференции и выставке по морским интеллектуальным технологиям «Моринтех-2008», г. Санкт-Петербург, ЦТСС, 2008; 10-th International Conference «High Nitrogen Steel» (HNS), Moscow, MISIS, 2009; The European Corrosion Congress EUROCORR'2010, Moscow, 2010; международной конференции «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии», посвященной 110-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР, профессора Г.В. Акимова, г. Москва, ИФХЭ РАН, ВИАМ, 2011 г.; II международной конференции «Нанотехнологии и наноматериалы в металлургии» г. Москва, ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», 2011 г.; XII и XIII международных конференциях «Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов» (DCMCMC), г. Екатеринбург, ИФМ УрО РАН, 2011, 2014 гг.; 9-th European Symposium on Martensitic Transformations (ESOMAT 2012), St.-Petersburg, 2012; 9-й международной выставке и научной конференции «Гидроавиасалон-2012», г. Геленджик, ГЦКИ ВИАМ, 2012г.; всероссийской конференции «Проблемы оценки климатической стойкости материалов и сложных технических систем», г. Геленджик, ГЦКИ ВИАМ, 2013 г.; II всероссийской конференции по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат-2013», г. Москва, ФГУП ВИАМ, 2013 г.; 54-й международной конференции «Актуальные проблемы прочности», г. Екатеринбург, ИФМ УрО РАН, 2013 г.; всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум», г. Улан-Удэ, ФГБУН «Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН», 2015г.; V Международной конференции-школе по химической технологии ХТ'16, г. Волгоград, ВолГТУ, 2016 г.; VIII всероссийской (с международным участием) конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», г. Плес, Ивановский государственный химико-технологический университет, 2016 г.; X международной конференции «Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций», г. Екатеринбург, ИМАШ УрО РАН, 2016 г.; Научных чтениях им. чл.-корр. РАН И.А. Одинг «Механические свойства современных конструкционных материалов», г. Москва, ИМЕТ РАН, 2016 г.; III международной научно-технической конференции «Коррозия, старение и биостойкость материалов в морском климате» (в рамках выставки «Гидроавиасалон-2018»), г. Геленджик, ГЦКИ ВИАМ, 2018 г.; международной конференции «Коррозия в нефтегазовой отрасли», CORROSION OIL&GAS, 2019г., СПбПУ, г. Санкт-Петербург – всего на 37 конференциях.

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в 46 печатных работах, из них

32 статьи в журналах, рекомендованных перечнем ВАК, в т.ч. 18 публикаций издано на английском языке и индексируются в БД SCOPUS. (Author ID 6505711894), получено 7 патентов РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, основных выводов, списка используемой литературы из 570 наименований и 5 приложений. Основной текст, изложенный на 482 страницах, содержит 276 рисунков и 20 таблиц. Приложения на 50 страницах включают 8 таблиц, 11 рисунков и 4 акта внедрения результатов работы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Первая глава посвящена аналитическому обзору современного состояния исследований в области коррозии нержавеющей азотсодержащих сталей. Рассмотрены тенденции применения нержавеющей сталей в морских условиях. Показано, что зарубежные судостроительные классификационные общества и Российский морской регистр судоходства регламентируют выбор нержавеющей сталей для конструкций и оборудования в коррозионностойком исполнении на основе требований по сопротивляемости коррозионному растрескиванию (КР), питтинговой (ПК) и межкристаллитной (МКК) коррозии.

Применительно к параметру стойкости к ПК выбор осуществляется на основе расчета индекса питтингостойкости PRE, учитывающего содержание легирующих элементов: хрома, молибдена и азота – в хромоникелевых сталях, термически обработанных на твердый раствор (γ или $\gamma+\delta$); не определены ограничения использования характеристики PRE для азотсодержащих сталей с преимущественно хромомарганцевой композицией легирования, в т.ч. упрочняемых при ВТМО, старении или теплой прокатке, в ходе которых часть хрома и азота переходит из матрицы в состав упрочняющих частиц нитридов и карбидов. Для предотвращения межкристаллитной коррозии хромоникелевых сталей разработаны соотношения, устанавливающие необходимое количество элементов-стабилизаторов Ti и Nb для связывания углерода; вопрос обеспечения стойкости к МКК высокоазотистых хромомарганцевоникелевых сталей (выбор элементов-стабилизаторов, влияние содержания углерода и азота) остается открытым.

Требования по сопротивляемости КР охватывают три потенциально опасных варианта внешних условий, вызывающих инициирование и рост коррозионных трещин в металле нагруженных конструкций: хлоридное КР при повышении температуры, сульфидное КР при наличии сероводорода и КР, обусловленное диффузией водорода, выделяющегося при катодной поляризации в области «перезащиты». При этом из научных публикаций известно об отрицательном влиянии азота на сопротивление КР, связанном со снижением энергии дефектов упаковки (ЭДУ) аустенита, уменьшением склонности к поперечному скольжению дислокаций

и возрастанием доли планарного скольжения, способствующего заострению ступенек скольжения на гладкой поверхности образцов и ускорению электрохимических процессов в вершине трещины. Существуют риски, что при катодной поляризации высокая концентрация азота может препятствовать остановке трещины вследствие открытой Гаврилюком В.Г. общности физической природы влияния азота и водорода на увеличение подвижности дислокаций и способности перемещения их атмосфер вместе с движущимися дислокациями.

Исходя из отсутствия систематических знаний о роли азота в формировании коррозионных свойств в зависимости от способа упрочнения и структурного состояния сталей, сформулирована постановка целей и задач работы.

Во второй главе представлены результаты исследования структуры и механических свойств нержавеющей хромомарганцевоникелевых азотсодержащих сталей аустенитного класса, в дальнейшем используемых при изучении сопротивляемости коррозии. Эксперименты проводились на металле, упрочненном различными способами: высокотемпературной термомеханической обработкой (ВТМО); закалкой на твердый раствор аустенита (от 1100–1200 °С); старением при 350 и 700 °С в течение 1–20 ч; холодной пластической деформацией при комнатной температуре с суммарной степенью обжатия $\varepsilon_{\text{сумм}} = 14\text{--}47\%$; теплой прокаткой при 600–800 °С ($\varepsilon_{\text{сумм}} = 11\text{--}70\%$).

Объектами исследований являлись стали лабораторной выплавки с переменным содержанием легирующих элементов:

- азота (0–0,6 %) на базе композиций: 17Cr-5Ni-13Mn-1,5Mo; 21Cr-6Ni-12Mn-2Mo; 20Cr-14Ni-6Mn-2Mo; 20Cr-6Ni-11Mn-1,5Mo;
- марганца (3,1–18 %) и никеля (3,3–18,4 %) на основе композиций: 17Cr-5Ni-13Mn-1,5Mo; 21Cr-6Ni-12Mn-2Mo; 20Cr-6Ni-11Mn-1,5Mo и базового состава 20Cr-var Ni-var Mn-1,5Mo-var N (в котором концентрации Ni и Mn изменялись дискретно: 0 %, 6-7 % и ~11 %, а содержание азота – на уровне максимальной растворимости);
- хрома (16,1–25,9 %) и молибдена (0,03–3,62 %) на базе композиций: var Cr-5Ni-13Mn-1,5Mo-0,4N; 17Cr-5Ni-13Mn-var Mo-0,4N; var Cr-6Ni-13Mn-2Mo-0,4N; var Cr-14Ni-6Mn-2Mo-0,4N; 20Cr-14Ni-6Mn-var Mo-0,4N.

Также исследована сталь 04X20H6Г11M2АФБ опытно-промышленных партий (открытой выплавки и ЭШП), изготовленная в заводских условиях при варьировании термомеханических режимов ВТМО. Результаты обобщения значений основных механических характеристик (предела текучести $\sigma_{0,2}$ и ударной вязкости KCV^{+20}) Cr-Mn-Ni-N-Mo-V-Nb сталей, упрочненных различными способами, представлены на рисунке 1. В работе получены экспериментальные доказательства возможности применения различных механизмов упрочнения нержавеющей азотсодержащих сталей аустенитного класса (твердорастворного, дисперсионного, зернограничного, дислокационного и субструктурного), эффективность использования

каждого из которых, может быть повышена за счет варьирования температурных и деформационных режимов, а также содержания и соотношения легирующих элементов: увеличивающих растворимость азота (Cr, Mn, Mo, Nb, V); снижающих ЭДУ (N, Mn); нитридообразующих (Nb, V, Cr). Для исследуемых способов упрочнения Cr-Mn-Ni-N-Mo-V-Nb сталей продемонстрированы преимущества применения ЭШП для достижения высоких значений ударной вязкости, в 1,5÷2 раза превышающих аналогичные характеристики металла открытой выплавки при одинаковом уровне прочности.

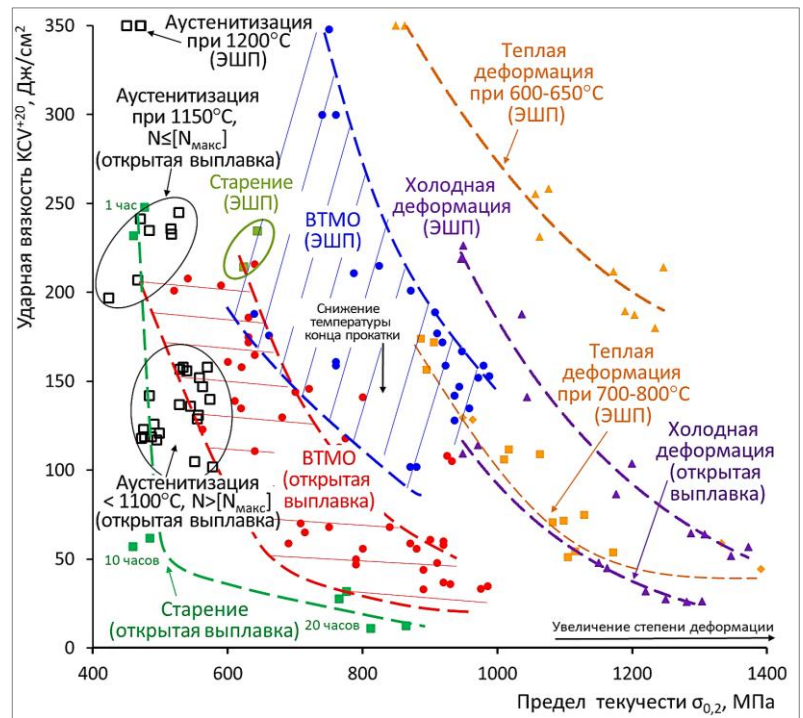


Рисунок 1 – Влияние технологии получения Cr-Mn-Ni-N-Mo-V-Nb сталей на соотношение значений предела текучести и ударной вязкости

При твердорастворном упрочнении после высокотемпературной закалки (аустенитизации) повышенные значения предела текучести $\sigma_{0,2}=380\text{--}600$ МПа (по сравнению с Cr-Ni сталями) и ударная вязкость $KCV^{+20}=200\text{--}250$ Дж/см² обеспечиваются при содержании азота на уровне максимальной растворимости в стали. Более высокие значения $KCV^{+20}\sim 350$ Дж/см² возможны для стали ЭШП после высокотемпературной закалки от 1200 °С. Пониженные значения ударной вязкости $KCV^{+20}=100\text{--}150$ Дж/см² обусловлены неполным растворением нитридной фазы при температуре аустенитизации ниже 1100 °С, а также большим количеством азота (превышающем максимальную растворимость $[N_{\text{макс}}]$); ниобия и ванадия (образующих труднорастворимые нитриды); никеля (уменьшающего растворимость азота в аустените).

Анализ количественных параметров структуры металла свидетельствует о реализации деформационного (дислокационного, субструктурного) и дисперсионного механизмов упрочнения азотсодержащей стали в процессе высокотемпературной термомеханической обработки (ВТМО), выполняемой по технологии закалки с прокатного нагрева (ЗПН), рисунок 2. Установлена корреляция между структурным состоянием, определяемым, в первую очередь, температурой конца прокатки $T_{КП}$ и суммарной степенью деформации $\varepsilon_{\text{сумм}}$, с уровнем прочности и ударной вязкостью. Наилучшее сочетание высокой прочности ($\sigma_{0,2} = 550\text{--}830$ МПа) и ударной вязкости ($KCV^{+20}_{\text{откр. выпл.}} = 140\text{--}200$ Дж/см² и $KCV^{+20}_{\text{ЭШП}} = 300\text{--}350$ Дж/см²) достигается при формировании фрагментированной структуры (в т.ч. содержащей небольшую долю рекристаллизованных зерен), образующейся при $T_{КП} = 900\text{--}1000$ °С и $\varepsilon_{\text{сумм}} = 80\text{--}95$ %.

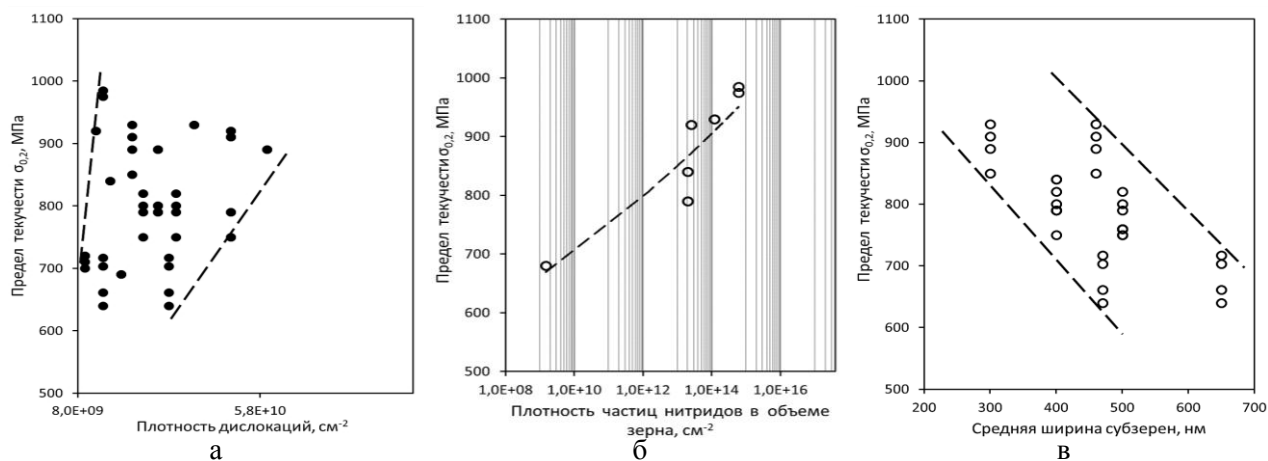


Рисунок 2 – Влияние параметров структуры азотсодержащей стали 04X20H6Г11M2АФБ, полученной при ВТМО: плотности дислокаций (а), плотности внутризеренных дисперсных частиц нитридов (б) и средней ширины субзерен (в) на величину предела текучести

Показано влияние морфологии и характера распределения нитридной фазы на величину ударной вязкости сталей ВТМО. Образование частиц нитридов размерами от 7 до 150 нм исключительно на субграницах и в теле зерна приводит к повышению $KCV^{+20} \geq 100$ Дж/см², рисунок 3 а-в. Получение низких значений $KCV^{+20} = 30-80$ Дж/см² обусловлено выделением по границам зерен нитридов размерами от 30 до 1200 нм, рисунок 3 г.

Для более полной реализации механизмов зернограницного и дисперсионного упрочнения сталь типа 04X20H6Г11M2АФБ была легирована повышенным количеством нитридообразующих элементов ниобия и ванадия ($V+Nb = 0,70-0,97$ %). Показано, что в металле после аустенитизации десятикратное увеличение суммарного содержания $V+Nb$ (от 0,10 до 0,97 %) способствует повышению предела текучести не более, чем на ~40 % (от 430 до 600 МПа). Старение при 350 °С обеспечивает упрочнение на уровне ~10 %, но при 700 °С приводит к двукратному росту $\sigma_{0,2}$ до 800÷860 МПа за счет интенсивного выделения в теле зерна упрочняющих частиц VN и сложных нитридов (V,Nb)N размером от 5 до 30 нм, рисунок 3 д. Однако возрастание прочности сопровождается падением ударной вязкости до ~30 Дж/см² из-за образования по границам зерен нитридов и карбидов $Me_{23}C_6$, рисунок 3 е.

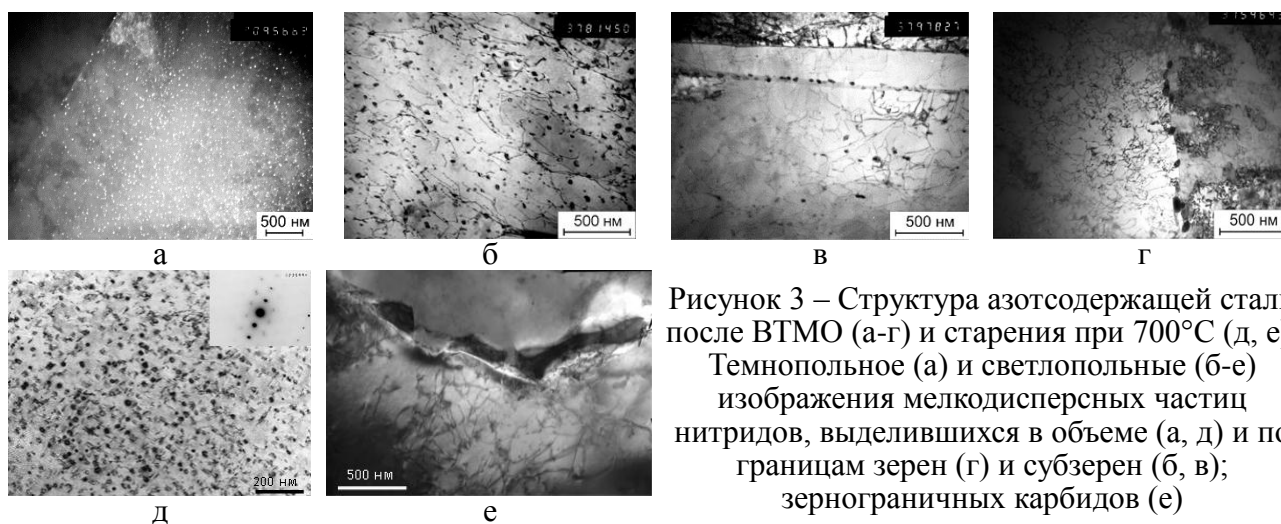


Рисунок 3 – Структура азотсодержащей стали после ВТМО (а-г) и старения при 700°С (д, е). Темнопольное (а) и светлопольные (б-е) изображения мелкодисперсных частиц нитридов, выделившихся в объеме (а, д) и по границам зерен (г) и субзерен (б, в); зернограницных карбидов (е)

При холодной пластической деформации прокаткой предварительно аустенитизированной стали типа 04X20H6Г11M2АФБ (открытой выплавки и ЭШП) увеличение плотности дислокаций от $\rho^{аустен} = 7 \times 10^9 \text{ см}^{-2}$ до $\rho^{47\%ХД} = 9 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и интенсивное формирование двойников деформации (без образования мартенситных фаз), рисунок 4, способствуют повышению предела текучести в 2,7–2,9 раза до 1330–1360 МПа при суммарной степени обжатия $\varepsilon_{сумм} = 46–47 \%$. Измерения микротвердости в поперечной плоскости холоднодеформированного проката свидетельствуют о практически равномерном упрочнении по всему сечению заготовок с исходной толщиной 30 мм, за исключением сильно наклепанных приповерхностных слоев глубиной 0,8–1,0 мм.

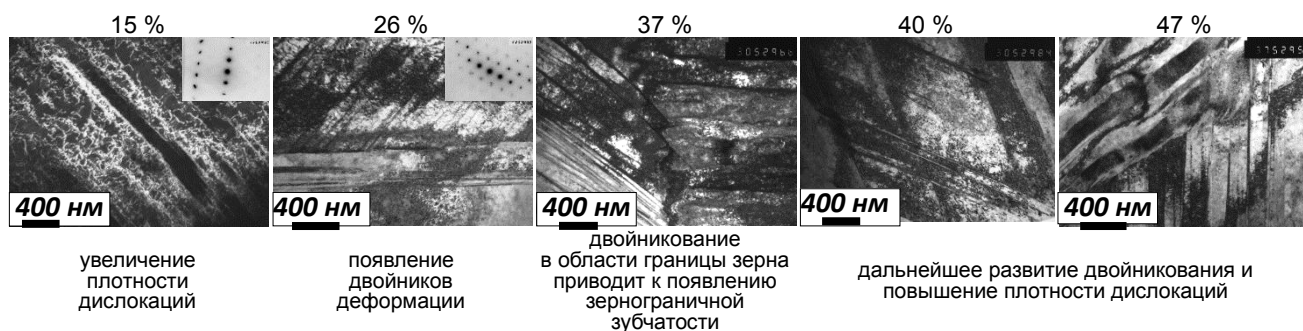


Рисунок 4 – Эволюция структуры азотсодержащей стали 04X20H6Г11M2АФБ при холодной пластической деформации прокаткой с разной суммарной степенью обжатия

Теплая пластическая деформация, выполнение которой требует меньших усилий и мощности стана по сравнению с холодной прокаткой, позволяет в большей степени использовать преимущества легирования азотом за счет образования дислокаций при пластической деформации, которые закрепляются дисперсными нитридными частицами, образующимися в результате распада пересыщенного твердого раствора в интервале температур $T_{ТД} = 600–800 \text{ }^\circ\text{C}$. Выявлено существенное влияние температуры деформации при степени обжатия $\varepsilon_{сумм} = 11–70 \%$ на ударную вязкость. В температурной области максимального нитридообразования ($T_{ТД} = 700–800 \text{ }^\circ\text{C}$) значения KCV^{+20} в 2,5÷3 раза ниже, чем при $T_{ТД} = 600–650 \text{ }^\circ\text{C}$, когда обеспечивается наилучшее сочетание высоких прочностных характеристик ($\sigma_{0,2}^{50\%ТД} = 1250 \text{ МПа}$) и ударной вязкости $KCV^{+20}_{50\%ТД} = 180 \text{ Дж/см}^2$, см. рисунок 1.

Выполнены экспериментальные исследования по влиянию содержания азота и других легирующих элементов (Cr, Mo, Mn, Ni) на формирование δ -феррита. Показано снижение характеристик пластичности и ударной вязкости двухфазных аустенитно-ферритных сталей в горячекатаном (с охлаждением на воздухе) и состаренном состоянии из-за наличия продуктов распада ферритной фазы, рисунок 5.

В третьей главе приведены результаты экспериментальных исследований стойкости к межкристаллитной коррозии (МКК) нержавеющей аустенитных Cr-Mn-Ni-N-Mo-Nb-V сталей, содержащих от 0,30 до 0,50 % азота и от 0,02 до 0,09 % углерода.

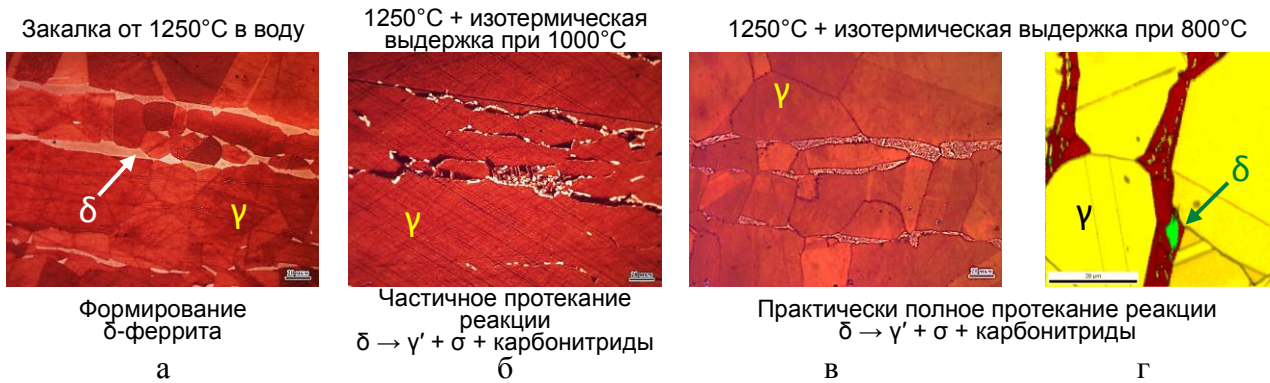


Рисунок 5 – Структура стали типа 04X20H6Г11М2АФБ, содержащей δ-феррит или продукты его распада (обогащенные хромом и молибденом карбидные и интерметаллидные фазы). Тепловое травление, цветное пленочное окрашивание (а-в) и EBSD (г)

Показано, что доминирующая роль в появлении склонности к МКК исследуемых сталей принадлежит углероду, несмотря на значительное превышение (от 5 до 25 крат) концентрации азота над концентрацией углерода. Критическое значение содержания углерода, способное вызвать МКК сталей при испытании по ГОСТ 6032 (после стандартного часового провоцирующего нагрева), составляет 0,06 %, рисунок 6. Резкое возрастание количества карбидов Me_{23}C_6 с увеличением содержания углерода от 0,06 к 0,07 % подтверждено при термодинамическом моделировании и исследовании структуры сталей после провоцирующих нагревов.

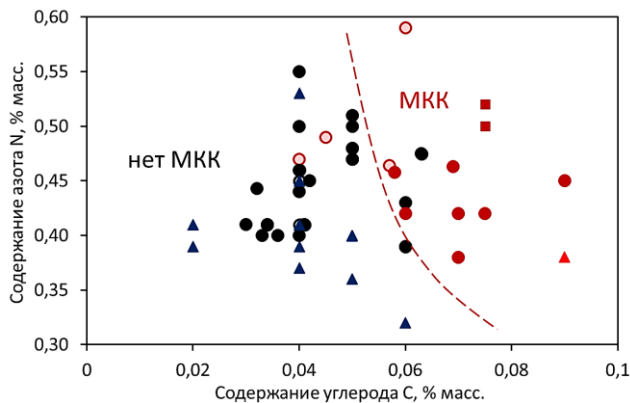


Рисунок 6 – Влияние элементов внедрения (углерода и азота) на стойкость к МКК сталей X20H6Г11М2АФБ (●, ●, ○), X20H14Г6М2АСБ (▲, ▲), X18H5Г12АБ1 и X18H5Г12АФ1 (■) (после провоцирующего нагрева при 700–800 °С в течение 1 ч)

●, ▲ – нет склонности к МКК;
 ●, ▲, ■ – склонны к МКК;
 ○ – непостоянная склонность к МКК

Установлено, что образование мелкодисперсных частиц Cr_2N на дислокациях, полигональных, зеренных границах и равномерное их распределение по аустенитному зерну, рисунок 7 а, в низкоуглеродистой (0,03 %С) азотсодержащей стали не вызывает появление склонности к МКК.

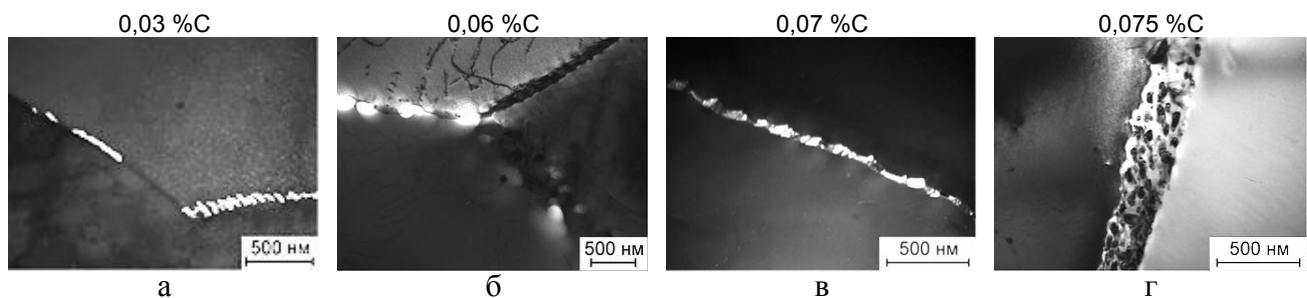


Рисунок 7 – Структура стали типа 04X20H6Г11М2АФБ с различным содержанием углерода после часового провоцирующего нагрева при 700 °С.

Темнопольные изображения частиц на границах аустенитных зерен: нитридов хрома Cr_2N (а), хромсодержащих карбидов Me_{23}C_6 (б, в, г)

В структуре металла с 0,06 %C, склонного к МКК, вблизи границ зерен обнаружены разрозненные цепочки и отдельные частицы хромсодержащей карбидной фазы $Me_{23}C_6$ размером 80–200 нм, рисунок 7 б. В стали с 0,07 %C размер зернограницных карбидов увеличен до 400–500 нм, они выстраиваются в непрерывные цепочки, рисунок 7 в. При дальнейшем повышении углерода до 0,075–0,09 % частицы $Me_{23}C_6$, выделяющиеся по границам зерен, достигают величины 700–1000 нм, рисунок 7 г.

Из температурно-временных С-образных кривых (кривых Роллансона), частично представленных на рисунке 8, следует, что увеличение концентрации углерода приводит к более быстрому инициированию и расширению температурной области МКК сталей, изготовленных по технологии ВТМО без или с последующей закалкой (аустенитизацией). Значения критической температуры $T_{крит}$ и минимальной продолжительности провоцирующих нагревов τ_{min} , вызывающих появление склонности к МКК, составляют:

при 0,03÷0,04 %C – $T_{крит} = 800\div 850$ °C, $\tau_{min} \geq 50$ ч; при 0,05 %C – $T_{крит} = 750\div 800$ °C, $\tau_{min} \geq 10$ ч; при 0,06 %C – $T_{крит} = 700\div 800$ °C, $\tau_{min} \geq 1$ ч; при 0,07÷0,09 %C – $T_{крит} = 650\div 900$ °C, $\tau_{min} \leq 1$ ч.

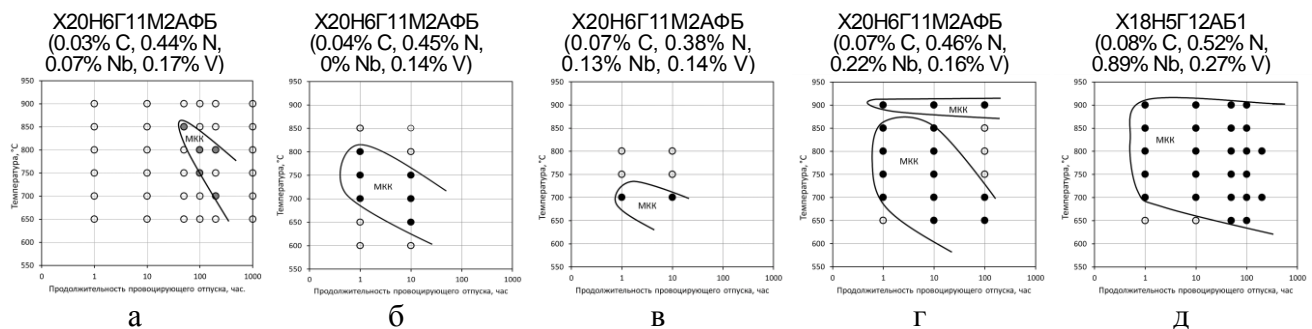


Рисунок 8 – Кривые Роллансона азотсодержащих Cr-Mn-Ni-N-Mo-V-Nb сталей с различным содержанием C, N, Nb, V после провоцирующих нагревов в течение 1 ч
○ – нет склонности к МКК; ● – склонны к МКК; ◐ – непостоянная склонность к МКК

Отрицательное влияние азота на сопротивляемость МКК проявляется в сталях с повышенным содержанием углерода (0,06 %C и более). После часового провоцирующего нагрева стали с 0,06 %C подвергаются МКК при содержании азота, превышающем 0,39 %, а стали с 0,07 %C – при всех исследованных концентрациях азота (0,38–0,52 %). Для металла с 0,07 %C рост концентрации азота от 0,38 до 0,46–0,52% приводит к расширению области критических температур межкристаллитной коррозии, смещая верхнюю границу МКК от 700 к 900 °C, рисунок 8 в, г. При этом в металле с 0,07 %C и 0,46 %N, склонном к МКК после провоцирующего нагрева продолжительностью 1–100 часов при 900 °C (обособленная область на рисунке 8 г), методами просвечивающей электронной микроскопии обнаружены частицы интерметаллидной χ -фазы, рисунок 9.

Таким образом, впервые показано, что проведение провоцирующих нагревов при 900 °C аустенитных азотсодержащих сталей, легированных ~20 %Cr и небольшим количеством молибдена (~1,5 %Mo), может инициировать МКК вследствие выделения частиц χ -фазы по гра-

ницам зерен. Склонность к МКК, связанная с формированием χ -фазы, была обнаружена ранее другими исследователями для высокохромистых молибденсодержащих дуплекс-сталей и аустенитных сталей с $5\div 6\%$ Mo.

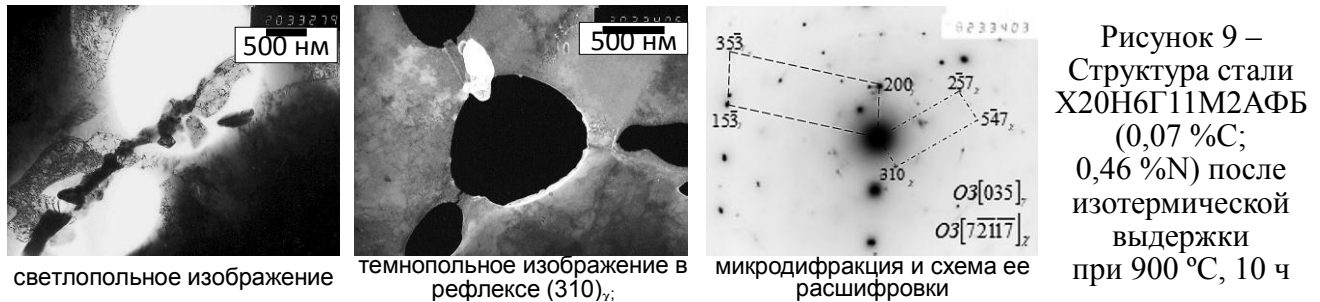


Рисунок 9 – Структура стали X20H6Г11М2АФБ (0,07 %С; 0,46 %N) после изотермической выдержки при 900 °С, 10 ч

В результате исследований структуры металла после различных режимов изотермической обработки установлена взаимосвязь температурного интервала провоцирующего нагрева с составом зернограничных частиц, вызывающих МКК: при $650\div 700$ °С – специальные карбиды $Me_{23}C_6$; при ~ 750 °С – совместное выделение $Me_{23}C_6$ и Cr_2N ; при ~ 800 °С – преимущественно Cr_2N ; при ~ 900 °С – χ -фаза. На основе обобщения экспериментальных данных построены схемы влияния углерода и азота на температурно-временные области МКК азотсодержащей стали, рисунок 10. Для азотсодержащих сталей рекомендовано проводить испытания на МКК после провоцирующих нагревов при 700 и 800 °С.

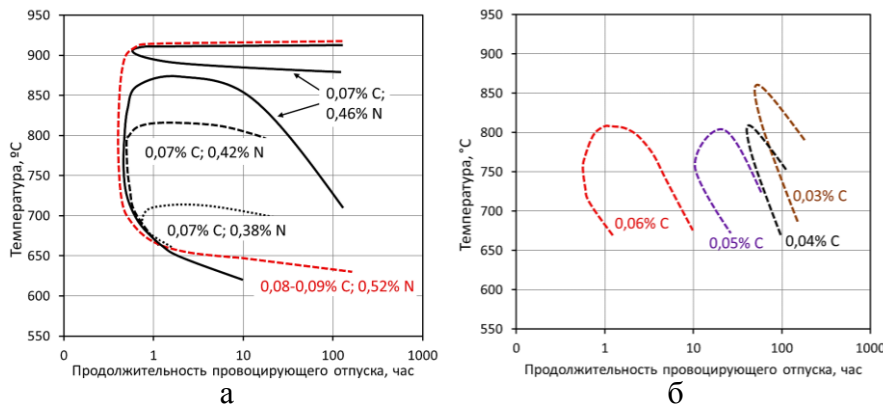


Рисунок 10 – Обобщенные схемы влияния углерода и азота на области МКК стали типа X20H6Г11М2АФБ, содержащей $Nb+V \geq 0,20\%$

В результате ранее проведенных исследований получена формула расчета, в которой ниобий и ванадий оказывают равнозначное стабилизирующее действие на МКК. Разработанный критерий $(Nb+V)/(C-0,02) \geq 8,2\div 8,3$ был включен в формулу изобретения при оформлении патента РФ №2392348 «Коррозионно-стойкая высокопрочная немагнитная сталь и способ её термомодеформационной обработки».

Для уточнения формулы исследован металл лабораторных плавок стали типа 04X20H6Г11М2АФБ с низкой концентрацией углерода ($0,04\div 0,05\%$ С) и переменным содержанием ванадия от 0,02 до 0,31 % и ниобия от 0 до 0,28 %, причем составы были подобраны таким образом, чтобы при варьировании V содержание Nb было постоянным и наоборот. Установлено, что V можно рассматривать в качестве дополнительного элемента-стабилизатора против МКК, частично заменяющего Nb, но его стабилизирующее действие в 2,5 раза ниже.

Для учета указанной разницы при совместном легировании определено соотношение $(Nb+0,4V)$. Разграничение областей стойкости и склонности к МКК, полученных в результате испытаний 70 промышленных и лабораторных плавок сталей типа X20H6Г11M2АФБ и X20H14Г6M2АСБ, в зависимости от условного концентрационного параметра $(Nb+0,4V)$ и содержания углерода $(C-0,02)$, связываемого в карбиды при провоцирующих нагревах, позволило получить критерий, обеспечивающий невосприимчивость к МКК и определяющий необходимое количество ниобия и ванадия в зависимости от содержания углерода в стали: $Nb + 0,4 \cdot V \geq 7 \cdot (C - 0,02)$ (рисунок 11). С целью исключения снижения ударной вязкости стали определена верхняя граница содержания элементов-стабилизаторов: не более 0,3 %Nb (в отсутствие V) или не более 0,74 %V (в отсутствие Nb).

Наиболее явный эффект влияния на МКК структуры азотсодержащей стали типа X20H6Г11M2АФБ, сформированной при ВТМО в результате различной температуры окончания прокатки $T_{КП}$, продемонстрирован на рисунке 12. Высокая концентрация углерода 0,09 %C и недостаточное количество ниобия и ванадия в исследуемой стали не обеспечивали выполнение критерия стойкости к МКК: $(Nb+0,4V)/(C-0,02) = 1,83 < 7$. Таким образом, впервые было установлено благоприятное влияние ВТМО на стойкость к МКК азотсодержащей аустенитной хромомарганцевоникелевой стали, обусловленное созданием субструктуры, снижающей влияние границ зерен, инициирующих МКК, и согласующееся с аналогичными данными М.Л. Бернштейна для нержавеющей хромоникелевой стали.

Показано, что холодная прокатка азотсодержащей стали 04X20H6Г11M2АФБ (0,05 %C; 0,43 %N; $(Nb+0,4V)/(C-0,02) = 8,6 > 7$) со степенью деформации 47 % не вызывает появления склонности к МКК после провоцирующих нагревов продолжительностью до 20 ч. Высокая стойкость к МКК холоднокатаных сталей обусловлена тем, что при провоцирующих нагревах

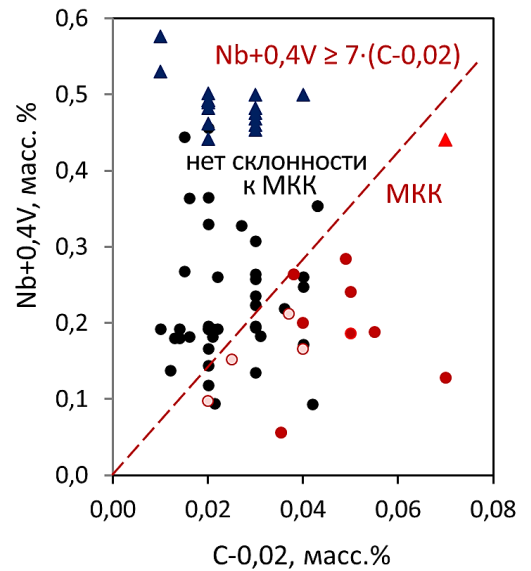


Рисунок 11 – Влияние углерода и параметра $(Nb+0,4V)$ на склонность сталей X20H6Г11M2АФБ (●, ●, ○) и X20H14Г6M2АСБ (▲, ▲) к МКК (после провоцирующего нагрева при 700–800°C в течение 1 ч):
●, ▲ – нет склонности к МКК;
●, ▲ – склонны к МКК;
○ – непостоянная склонность к МКК

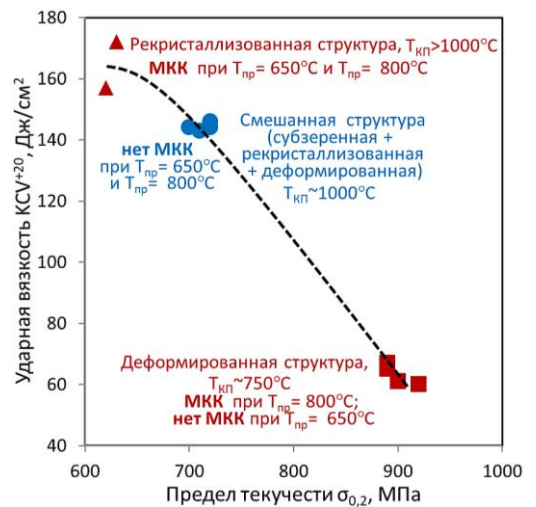


Рисунок 12 – Влияние температуры конца прокатки $T_{КП}$ и структуры стали типа X20H6Г11M2АФБ (0,09 %C), полученной по технологии ВТМО, на стойкость к МКК

происходят процессы частичного возврата и выделение карбидных и нитридных частиц преимущественно на дислокациях, не вызывая ослабления границ зерен.

Сталь 04X20H6Г11М2АФБ (0,05 %С; 0,49 %N) с параметром $(Nb+0.4V)/(C-0,02)=7,53$, т.е. с небольшим превышением разработанного критерия, не показала склонности к МКК в состоянии после ВТМО, аустенитизации и теплой деформации на 11,4 % при 600 °С. Однако при более высоких степенях и температурах теплой деформации (30–52 % при 600 °С и 13,6–55 % при 650–800 °С) появлялась чувствительность к МКК. Состаренные при 700 °С стали также подвергались МКК. При этом процессы сенсibilизации протекали непосредственно в ходе старения или теплой деформации. Применение более низкой температуры старения (350 °С в течение 12 ч) и высокого содержания элемента-стабилизатора (ванадия) обеспечивало стойкость к МКК. По результатам исследований рекомендовано операции старения, теплой деформации, правки и гибки азотсодержащих сталей и их сварных соединений проводить вне температурного диапазона склонности к МКК.

Четвертая глава посвящена исследованию стойкости азотсодержащих сталей к питтинговой коррозии (ПК). По результатам испытаний нержавеющей сталей с индексом питтингостойкости $13 \leq PRE \leq 43$ в растворе хлорного железа (10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) при температуре от 5 до 80 °С и выдержке 5–120 ч разработана методика ускоренных лабораторных испытаний на ПК и выбраны наиболее рациональные условия испытаний азотсодержащих аустенитных сталей: при 60 °С в течение 24 ч (область желтого цвета на рисунке 13 а).

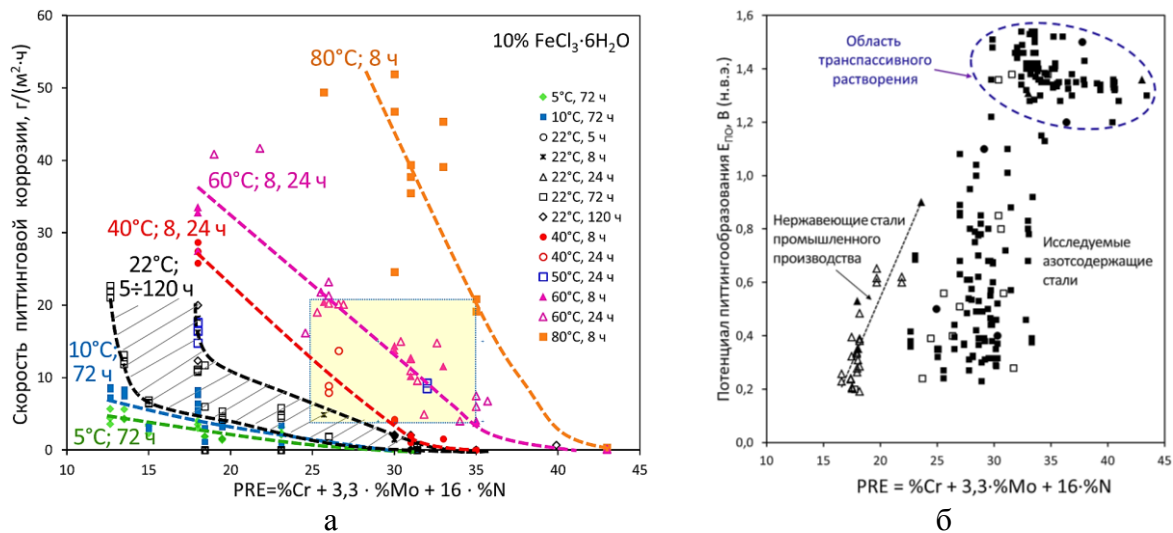


Рисунок 13 – Зависимости скорости ПК при испытании образцов химическим методом в 10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (а) и величины потенциала питтингообразования при анодной поляризации в 3,5 % NaCl (б) от индекса питтингостойкости PRE нержавеющей сталей

При анодной потенциодинамической поляризации образцов с варьированием электрохимических параметров (скорости развертки потенциала, тока переключения и т.д.) разработана методика, базирующаяся на определении потенциалов питтингообразования $E_{по}$ и репассивации $E_{рп}$ в 3,5 % NaCl. В первую очередь, методика предназначена для испытаний сталей, имеющих $PRE \leq 24$, рисунок 13 б. Использование электрохимического метода при комнатной тем-

пературе не позволяет ранжировать по питтингостойкости высоколегированные стали с показателем PRE от 30 до 43,5, т.к., не достигая потенциалов $E_{ПО}$, металл подвергается трансассивному растворению при $E \approx 1,2$ В (н.в.э.). Однако применительно к азотсодержащим сталям с величиной $PRE > 24$ методика эффективна при наличии неоднородной структуры. Также показано её преимущество для оценки сопротивляемости ПК миниатюрных образцов и металла отдельных зон сварного соединения благодаря креплению малогабаритной электрохимической ячейки непосредственно на поверхности образцов.

С применением разработанных методик исследована стойкость к ПК азотсодержащих сталей лабораторных плавок с варьированием концентраций легирующих элементов (описанных в главе 2). Образцы испытывались в состоянии после высокотемпературной закалки в воду.

С повышением концентрации азота в исследуемых сталях, несмотря на непрерывное увеличение индекса PRE, рисунок 14 а, графики показателей стойкости к ПК не являются монотонными зависимостями, рисунки 14 б, 15 а.

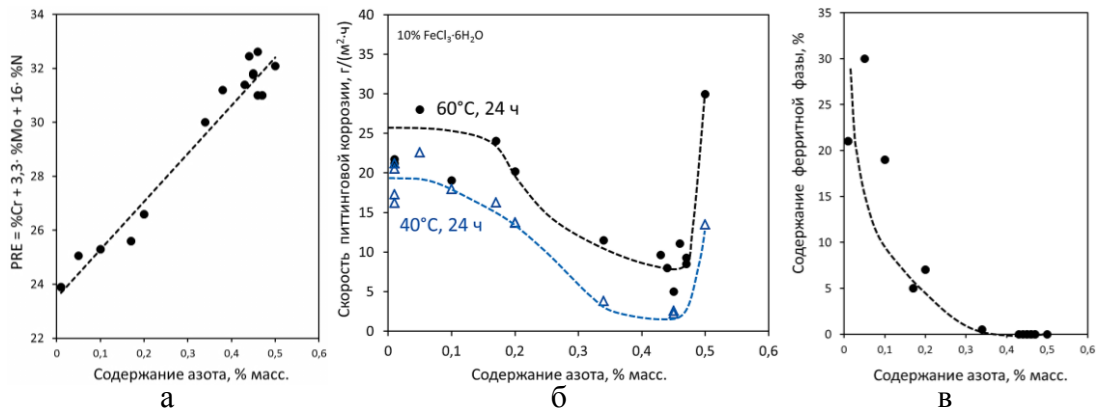


Рисунок 14 – Влияние содержания азота в стали 20Cr-6Ni-11Mn-1,5Mo на индекс PRE (а), скорость ПК в 10 % FeCl₃·6H₂O (б) и количество ферритной фазы (в)

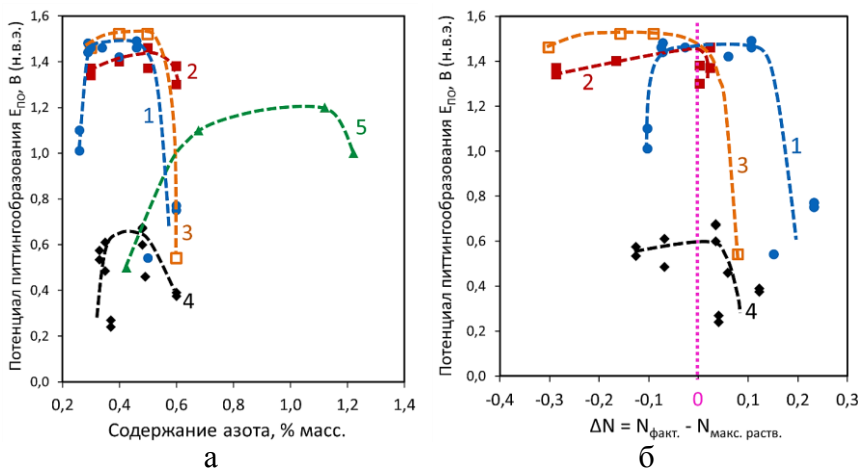


Рисунок 15 – Зависимости потенциалов $E_{ПО}$ в 3,5 % NaCl от содержания азота (а) и величины ΔN – отклонения фактической концентрации азота от значения максимальной растворимости (б) в сталях:

- 1 – 0,04C-20Cr-14Ni-6Mn-2Mo;
- 2 – 0,03C-21Cr-6Ni-14Mn-2Mo;
- 3 – 0,06C-21Cr-6Ni-14Mn-2Mo;
- 4 – 0,03C-17Cr-5Ni-13Mn-1,5Mo;
- 5 – 0,03C-18Cr со сверхравновесным содержанием азота

На начальном этапе при увеличении содержания азота снижается скорость ПК (рисунок 14 б) и повышаются значения потенциала питтингообразования, рисунок 15 а, вследствие обогащения аустенита азотом (роста PRE γ -твердого раствора) и уменьшения доли ферритной фазы, рисунок 14 в, и. При концентрации азота $N_{факт.} \sim N_{макс. раств.}$ (близкой к максимальной раство-

римости в стали) значения $E_{ПО}$ стабилизируются (в области транспассивного растворения), скорость коррозии минимальна. При фактической концентрации азота, превышающей значение максимальной растворимости $\Delta N = N_{факт} - N_{макс.рств.} = 0,02 \%$, потенциал $E_{ПО}$ в 3,5 % NaCl снижается на 100 мВ, в случае большей разницы $\Delta N = 0,08-0,23 \%$ наблюдается уменьшение $E_{ПО}$ на 700–900 мВ, рисунок 15 б. Тенденция ухудшения коррозионной стойкости обнаружена и при испытании в хлорном железе: скорость ПК стали с избыточным содержанием азота ($\Delta N = 0,02 \%$) возрастает в 3-5 раз, рисунок 14 б. Это обусловлено тем, что азот связывается в нитриды и не участвует в формировании стойкости к ПК. В отсутствие или при недостаточном количестве сильных нитридообразующих элементов Nb и V выделяются нитриды хрома – таким образом, происходит выведение Cr из твердого раствора и еще большее снижение сопротивляемости ПК.

Увеличение содержания хрома и молибдена в высокоазотистых сталях, также учитываемых в формуле расчета индекса PRE, способствует повышению стойкости к ПК (росту потенциалов $E_{ПО}$ и стабилизации их в области транспассивности), несмотря на формирование двухфазной аустенитно-ферритной структуры, рисунок 16.

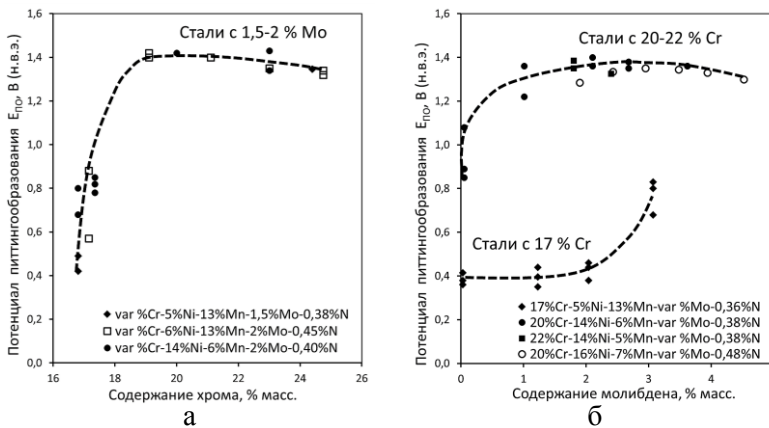


Рисунок 16 – Влияние содержания хрома (а) и молибдена (б) в азотсодержащих сталях на потенциал питтингообразования в 3,5 % NaCl

Положительный эффект при легировании никелем и марганцем, формально не участвующих в расчете индекса PRE, обусловлен созданием условий, обеспечивающих высокое содержание азота в аустените. Показано, что при идентичных значениях показателя PRE стали с чисто аустенитной структурой обладают более высокой коррозионной стойкостью, чем стали с δ -ферритом, рисунок 17.

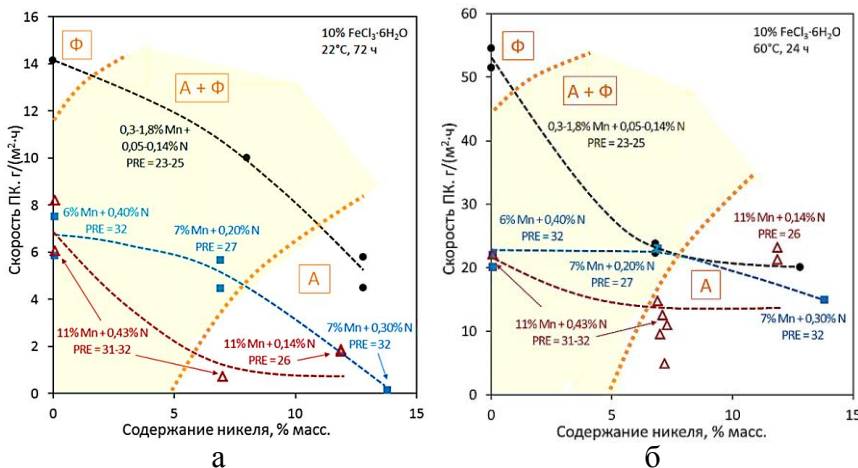


Рисунок 17 – Влияние никеля, марганца и азота на скорость ПК стали базовой композиции 19÷20Cr-var Ni-var Mn-1,5Mo-var N в 10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при комнатной температуре с выдержкой в течение 72 ч (а) и при 60 °C в течение 24 ч (б)

Учитывая преимущества каждого из элементов: более сильное аустенитообразующее действие Ni и способность Mn к увеличению растворимости азота в жидкой стали и твердом растворе, при разработке новых высокоазотистых ($\geq 0,30\% \text{N}$) сталей рекомендовано одновременное легирование марганцем и никелем. Высокая стойкость к ПК обеспечивается при содержании одного из элементов (Mn или Ni) – на уровне $6\div 7\%$, а второго – $\sim 11\%$, например, $7\% \text{Ni} + 11\div 12\% \text{Mn}$ или $11\div 12\% \text{Ni} + 6\div 7\% \text{Mn}$.

В результате изучения стойкости к ПК двухфазных сталей с переменным содержанием азота, никеля и марганца установлено, что формирование δ -феррита сопровождается перераспределением легирующих элементов между аустенитной и ферритной фазами, рисунок 18 б, при котором γ -фаза обедняется хромом и молибденом, а δ -феррит содержит меньше азота. Получаемая в итоге разница значений индекса PRE отдельных фаз ($\Delta \text{PRE} = \text{PRE}_{\delta} - \text{PRE}_{\gamma}$) приводит к ускоренному растворению зерен менее коррозионностойкой фазы. Показано, что скорость ПК определяется разностью ΔPRE (вне зависимости, какая фаза менее устойчива к ПК) и количеством ферритной фазы, рисунок 18 а, в. При небольшом количестве ($0,5\%$) δ -феррита и $\Delta \text{PRE} = 5$ скорость ПК увеличивается на 20% , при доле феррита $5\text{--}30\%$ и ΔPRE от 4 до 10 она возрастает в $2\text{--}3$ раза по сравнению с чисто аустенитной сталью. При этом питтинги сосредоточены в зернах фазы с пониженной коррозионной стойкостью (с меньшим значением PRE), рисунок 19, часто инициирование питтингов происходит вблизи межфазных границ.

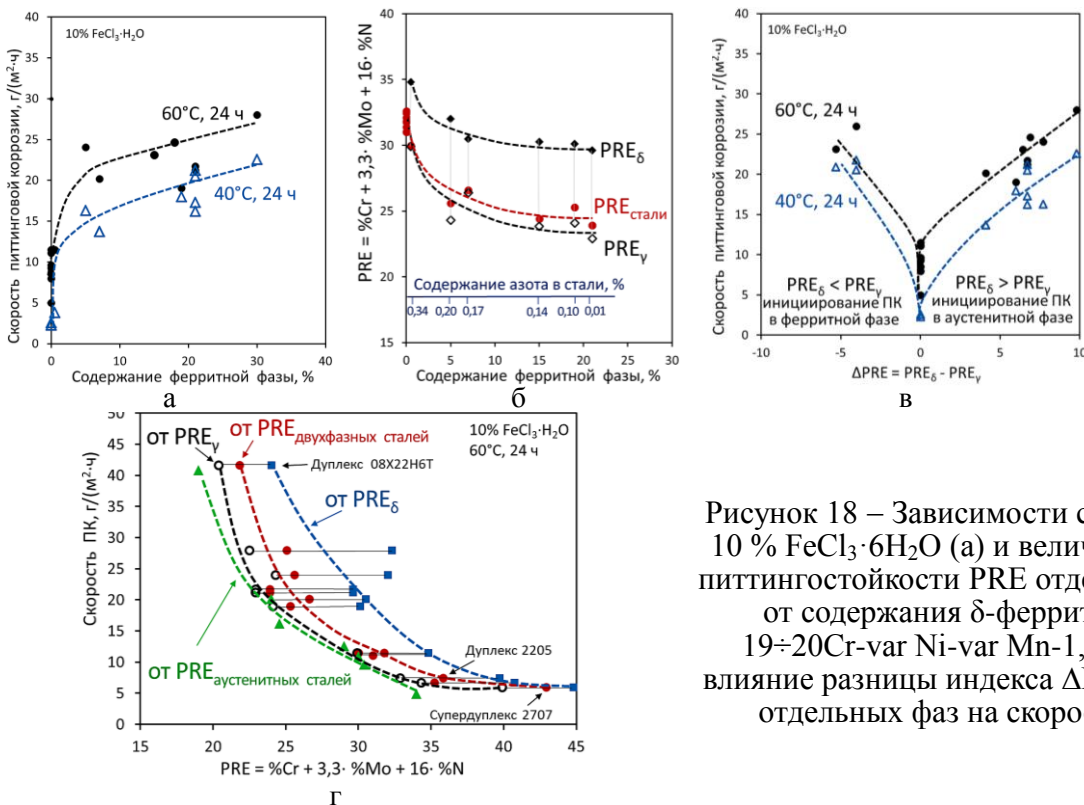


Рисунок 18 – Зависимости скорости ПК в 10 % FeCl₃·6H₂O (а) и величины индекса питтингостойкости PRE отдельных фаз (б) от содержания δ -феррита в стали 19 \div 20Cr-var Ni-var Mn-1,5Mo-var N; влияние разницы индекса ΔPRE (в) и PRE отдельных фаз на скорость ПК (г)

В общем случае с дополненными данными для известных дуплекс-сталей показано, рисунок 18 г, что коррозионная стойкость двухфазных сталей определяется значением PRE менее легированной фазы (чаще PRE_γ), а не всей стали в целом. При целенаправленном

создании дуплекс-сталей необходимо стремиться к обеспечению равенства индекса PRE обеих фаз, для чего необходимо повышать коррозионную стойкость аустенита путем легирования максимально возможным количеством азота (но не выше предельной растворимости в аустените).

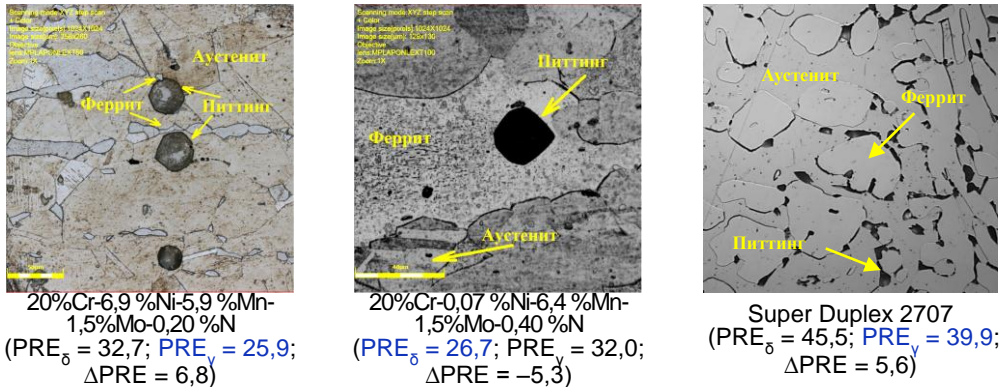


Рисунок 19 – Иницирование ПИТТИНГОВ на поверхности образцов двухфазных сталей

Отрицательное влияние формирования двухфазной структуры в азотсодержащих сталях проявляется в случае распада ферритной фазы на этапах прокатки при пониженных температурах, медленном охлаждении после горячей пластической деформации, рисунок 20, провоцирующих нагревах, старении и сварке. Чем выше исходное содержание δ -феррита, тем ниже питтингостойкость сталей с распавшейся ферритной фазой.

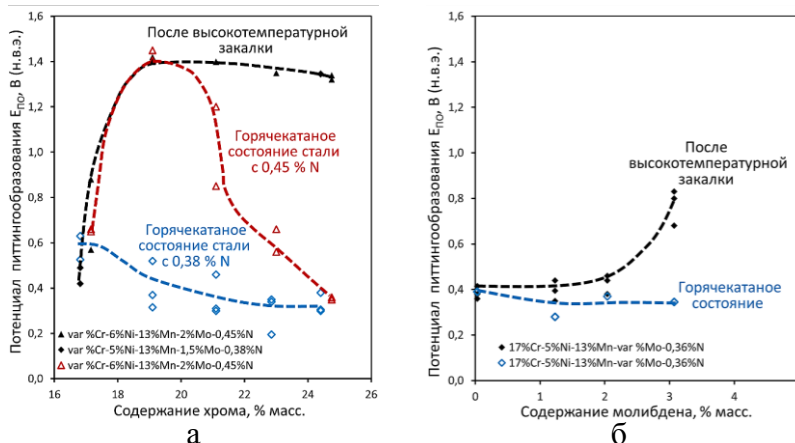


Рисунок 20 – Зависимость потенциала питтингообразования в 3,5 % NaCl от содержания хрома (а) и молибдена (б) в азотсодержащих сталях в аустенитизированном и горячекатаном состояниях

Для образцов азотсодержащей стали типа 04X20H6Г11M2АФБ, рисунок 21, упрочненных различными способами, установлено, что наиболее высокие значения предела текучести $\sigma_{0,2} = 750\text{--}1300$ МПа в сочетании с низкой скоростью ПК ($V_{ПК} \leq 12$ г/(м²·ч)) получены для металла ЭШП при применении: теплой деформации (при температуре 600–650 °С со степенью обжатия $\varepsilon_{сумм} = 11\text{--}52$ %); холодной прокатки (со степенью обжатия $\varepsilon_{сумм} \leq 40$ %); высокотемпературной термомеханической обработки (для листового проката толщиной 12–35 мм, с температурой конца прокатки $T_{КП} > 850$ °С и суммарной степенью обжатия $\varepsilon_{сумм} > 80$ %).

Сопротивляемость ПК высокопрочной стали 04X20H6Г11M2АФБ, полученной по технологии ВТМО, зависит от морфологии частиц карбидной и нитридной фаз, выделяющихся в ходе горячей деформации или при охлаждении после прокатки аналогично характеристике ударной вязкости. Минимальную скорость ПК, соответствующую скорости коррозии стали в

аустенитизированном состоянии, имеет сталь после ВТМО, в структуре которой при электронно-микроскопическом исследовании не обнаруживаются частицы карбонитридов. При наличии карбонитридов по субграницам зерен скорость ПК повышается в 1,7 раза, а по границам зерен – в 2,5 раза, рисунок 22 б.

Значения скорости ПК обратно пропорциональны величине ударной вязкости согласно эмпирически полученным зависимостям: $V_{ПК}^{откр.выпл.} = 28 - 0,16 \cdot KCV^{+20}$ и $V_{ПК}^{ЭШП} = 38 - 0,16 \cdot KCV^{+20}$, т.к. определяется теми же факторами, что и значения ударной вязкости, а именно морфологией частиц вторичных фаз, выделяющихся в процессе горячей деформации при снижении температуры ниже 950 °С

или при замедленном охлаждении после прокатки. При равном уровне прочности и одинаковом химическом составе сталь ЭШП более устойчива к ПК в сравнении со сталью открытой выплавки, рисунок 22 а.

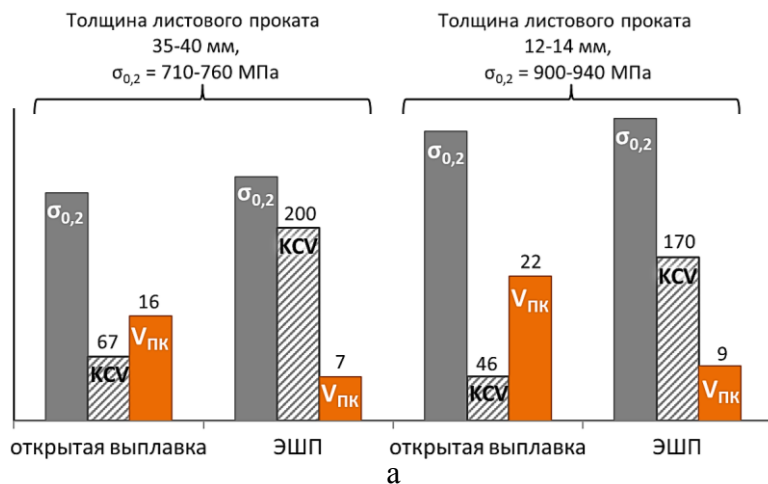


Рисунок 22 – Сопоставление скорости ПК в 10 % FeCl₃·6H₂O (60 °С, 24 ч) с механическими свойствами металла тонко- и толстолистового проката стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ, изготовленного с применением открытой выплавки и ЭШП с последующей ВТМО (а); сопоставление скорости ПК с величиной ударной вязкости и выделением вторичных фаз в стали, изготовленной по различным режимам ВТМО (б)

Наибольшую склонность к ПК ($V_{ПК} = 27,7-65,5$ г/(м²·ч)) имеют сенсibilизированные стали в состаренном при 700 °С состоянии и после теплой прокатки при 800 °С, рисунок 23 а. Вследствие общности температурных интервалов формирование упрочняющих внутризеренных частиц нитридов V и Nb в процессе старения и теплой прокатки сопровождается выделением зернограницных нитридов хрома, и в твердом растворе аустенита существенно снижа-

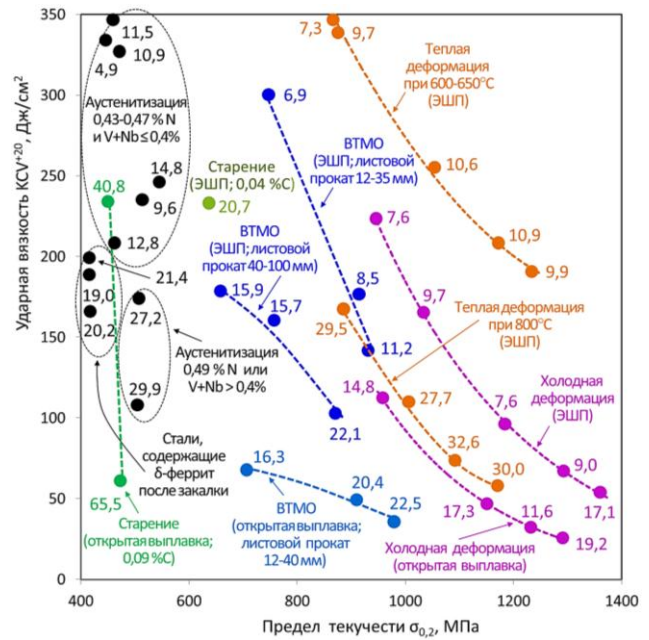
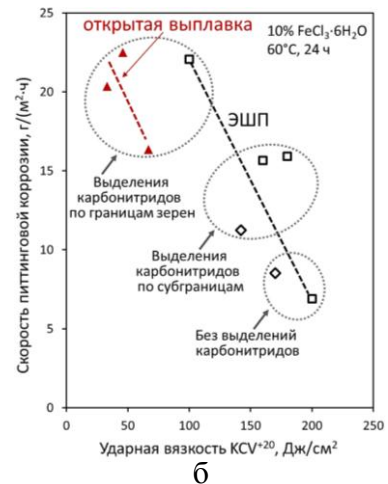


Рисунок 21 – Сопоставление скорости ПК в 10 % FeCl₃·6H₂O при 60 °С в течение 24 ч (в г/(м²·ч)) и механических свойств стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ, полученной при различных способах упрочнения



ются концентрации не только азота, но и хрома. Повышенное содержание углерода ($> 0,06 \%C$) способствует образованию частиц $Me_{23}C_6$ по границам зерен и формированию обедненных хромом приграничных областей, вдоль которых развивается локальная коррозия.

Для стали типа 04X20H6Г11М2АФБ после провоцирующих нагревов установлена взаимосвязь между склонностью к ПК и МКК. При нахождении критерия стойкости к МКК $(Nb+0,4V) / (C-0,02) \geq 7$ в интервале от 7 до 12 (в области устойчивости к МКК) скорость ПК стали, подвергнутой провоцирующему нагреву при температуре 700–800 °С в течение 1 ч, в 1,5 раза, а при 10-часовой выдержке – в 2,5 раза выше, чем в аустенитизированном состоянии, рисунок 23 б. В случае снижения показателя МКК менее 7 скорость ПК стали возрастает до 8 раз. При тепловом воздействии на азотсодержащую сталь с целью повышения стойкости к ПК по аналогии с МКК необходимо: ограничивать концентрации элементов внедрения (С и N), вводить элементы-стабилизаторы (Nb и V), исключить нагревы в области температур выделения карбидов и нитридов или сократить продолжительность этих нагревов.

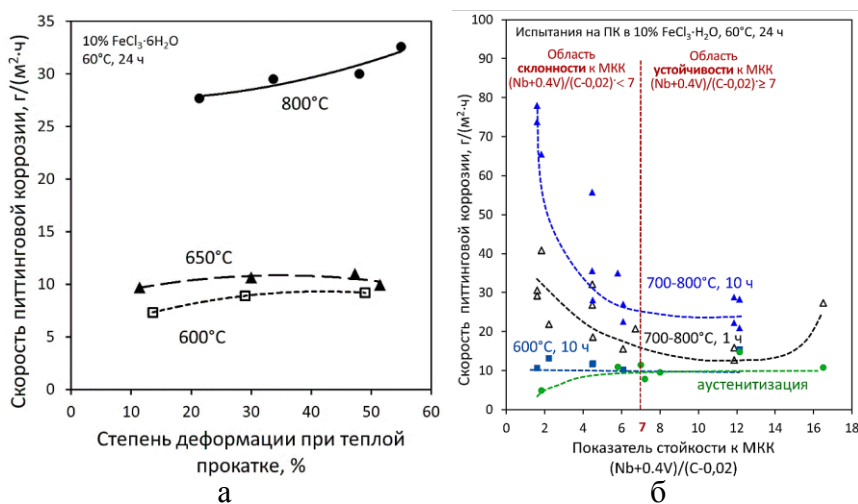


Рисунок 23 – Зависимости скорости ПК стали типа 04X20H6Г11М2АФБ в 10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ от режимов тепловой деформации (а) и провоцирующего нагрева (б)

В различных температурно-временных условиях коррозионных испытаний получена повторяющаяся немонотонная зависимость стойкости к ПК, рисунок 24, от степени холодной пластической деформации (прокатки при комнатной температуре) стали 04X20H6Г11М2АФБ, выплавленной открытым способом и с применением ЭШП ($\sigma_{0,2}=950-1370$ МПа). Установлено, что при малых степенях обжатия (14–27 %) скорость ПК повышается в 1,5–1,8 раза относительно аустенитизированного состояния. Увеличение деформации до 33–40 % обеспечивает реверсию скорости коррозии к исходной величине. При степени деформирования выше 40 % скорость ПК снова возрастает, но более значительно – в 1,8–2,5 раза.

Сравнительные исследования текстуры рабочей поверхности холоднокатаных образцов (преимущественных ориентировок кристаллографических плоскостей аустенитных зерен) методом EBSD, рисунок 25, позволили предположить, что получение минимальной скорости ПК является результатом разворота зерен с плотноупакованной плоскостью $\{111\}$ параллельно поверхности проката. По-видимому, текстура холоднодеформированного металла оказывает более

сильное влияние на защитные свойства пассивной пленки, чем деформационные дефекты, рисунок 4, в структуре предварительно аустенитизированной стали.

Рисунок 24 – Влияние степени холодной пластической деформации стали 04X20Н6Г11М2АФБ, открытой выплавки и ЭШП на скорость ПК в 10% FeCl₃·6H₂O

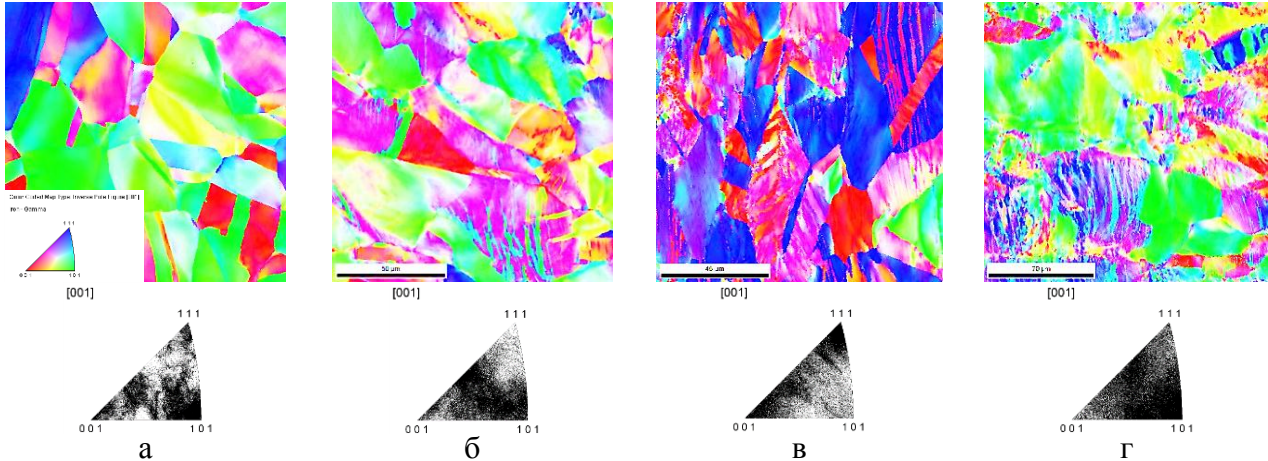
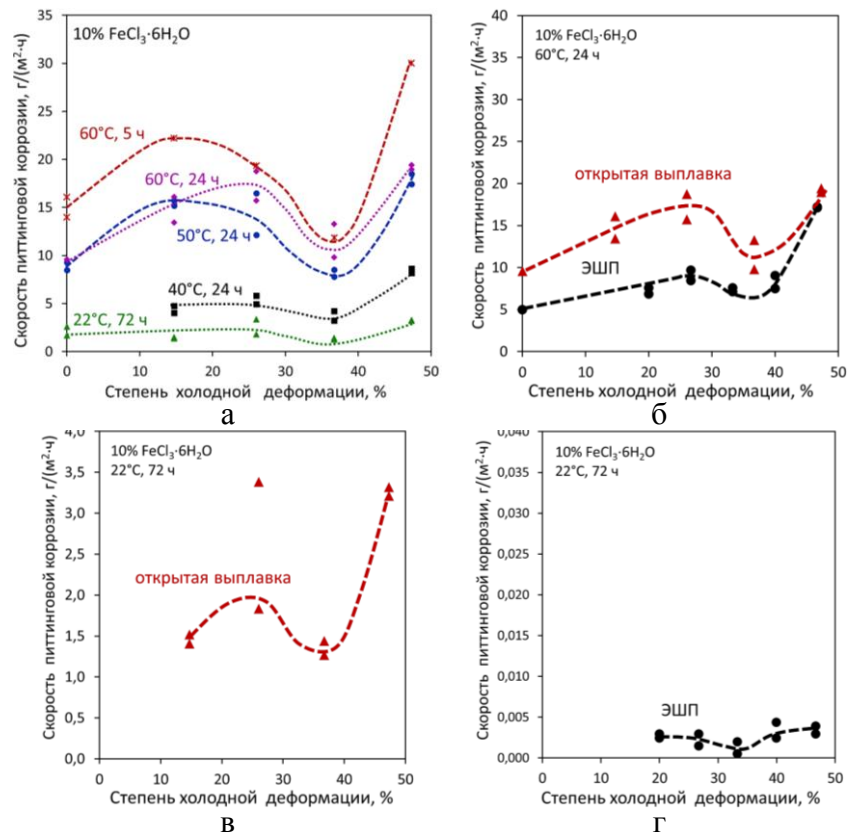


Рисунок 25 – Карты распределения разориентировок и полюсные фигуры стали 04X20Н6Г11М2АФБ после холодной деформации 14,7% (а), 26,0 % (б), 36,7% (в), 47,3% (г)

По результатам экспозиции образцов при полном погружении в Черном и Южно-Китайском морях разработана методика стендовых испытаний нержавеющей сталей в природной морской воде. Длительные испытания в Черном море стали типа 04X20Н6Г11М2АФБ с различным структурно-фазовым составом подтвердили закономерности, полученные при ускоренных лабораторных испытаниях, рисунок 26 а-г.

Установлено, что максимальная скорость локальной коррозии в природной морской воде Южно-Китайского моря наблюдается в первые месяцы при образовании на поверхности металла биопленки, состоящей из бактерий, микроводорослей и простейших организмов, рисунок

26 е. Более интенсивное (массой более 300 г/м^2) биообрастание макроорганизмами приводит к снижению скорости локальной коррозии в 3–4,5 раза благодаря формированию экранирующего барьера из обрастателей.

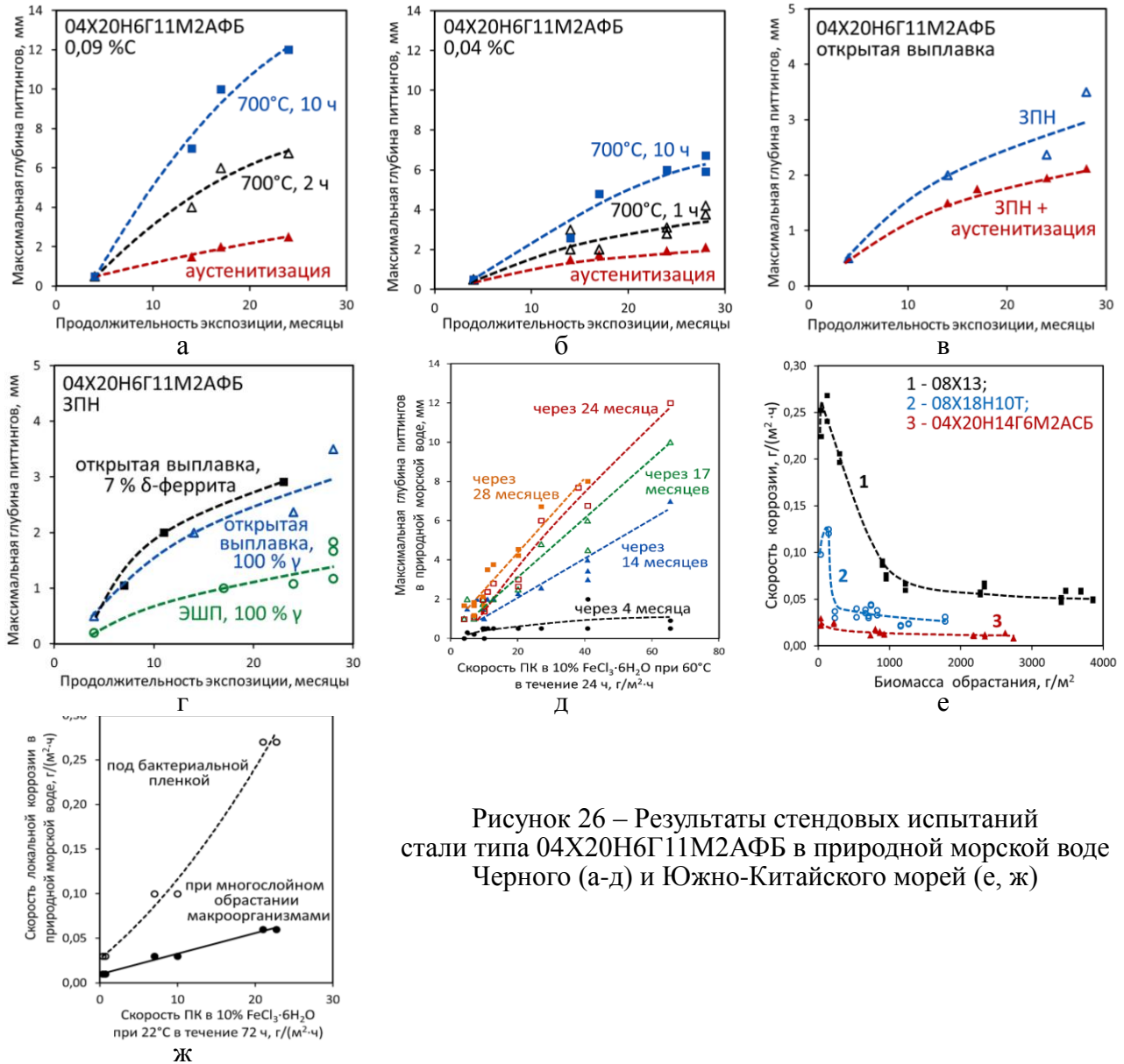


Рисунок 26 – Результаты стендовых испытаний стали типа 04X20H6Г11M2АФБ в природной морской воде Черного (а-д) и Южно-Китайского морей (е, ж)

В связи с этим методика натурных испытаний была скорректирована, в т.ч. с учетом работ Карпова В.А. (ИПЭЭ им. А.Н. Северцова РАН), и далее на экспозицию образцы размещались уже в сетке, препятствующей интенсивному обрастанию, рисунок 27. Построены зависимости, рисунок 26 д, ж, связывающие характеристики коррозионной стойкости в природной морской воде и в растворе хлорного железа и позволяющие прогнозировать стойкость нержавеющей сталей к коррозии в природной морской воде, используя результаты ускоренных лабораторных испытаний с учетом длительности морской экспозиции и степени обрастания.

Натурные испытания образцов судовой трубопроводной арматуры, изготовленных из литейных нержавеющей сталей, в движущейся природной морской воде со скоростью потока 2,5-3 м/с в течение 1200 часов на специально изготовленном трубном стенде продемонстриро-

вали более высокую стойкость к локальной коррозии азотсодержащей стали 07X20Г7Н7АДФЛ в сравнении со сталями 12X18Н9ТЛ и 08X18Н10Т.

после экспозиции в Южно-Китайском море		после экспозиции в Черном море	
испытания в сетке		испытания без сетки	
с обрастанием	после удаления биообрастателей	с обрастанием	после удаления биообрастателей
			
Скорость локальной коррозии 0,007 г/(м ² ·ч); Плотность коррозионных поражений – 74 шт/м ² ; Максимальная глубина питтингов – 0,30 мм		Скорость локальной коррозии 0,006 г/(м ² ·ч); Плотность коррозионных поражений – 80 шт/м ² ; Максимальная глубина питтингов – 0,04 мм	Скорость локальной коррозии 0,008 г/(м ² ·ч); Плотность коррозионных поражений – 34 шт/м ² ; Максимальная глубина питтингов – 0,50 мм

Рисунок 27 – Внешний вид образцов стали 04X20Н14Г6М2АСБ, испытанных в течение 11–12 месяцев в Южно-Китайском и Черном морях

Разработанные методики, опробованные при выполнении экспериментов, выпущены в виде нормативно-технической документации (Руководящих документов).

В пятой главе приведены экспериментальные результаты исследования стойкости к коррозионному растрескиванию (КР) Cr-Mn-Ni-N-Mo-V-Nb сталей. Для оценки сопротивляемости КР в качестве основных выбраны два метода испытаний: консольный изгиб при ступенчато возрастающей нагрузке малогабаритных (10×11×60 мм) балочных образцов типа Шарпи с предварительно выращенной трещиной, изначально предназначенный для испытаний высокопрочных сталей, и одноосное растяжение при медленном деформировании гладких цилиндрических образцов (SSRT – Slow Strain Rate Testing). При разработке соответствующих методик процедура испытаний предварительно была отработана на образцах немагнитных высокомарганцовистых сталей 45Г17ЮЗ, 08Г20С2Т, 25Г26МЗФ2 ($\sigma_{0,2} = 390\div 850$ МПа) с известной склонностью к коррозионному растрескиванию. Показано, что обе методики эффективно выявляют восприимчивость низкопрочных сталей аустенитного класса к КР в 3,5 % NaCl при потенциале свободной коррозии и при катодной поляризации. Разработанные методики выпущены в виде нормативно-технической документации (Руководящих документов):

С применением разработанных методик исследована сопротивляемость КР образцов 60-ти вариантов сталей типа 04X20Н6Г11М2АФБ с переменным содержанием легирующих элементов (0,01÷0,56% N, 0,03÷0,09 % C, 0,02÷1% V и 0,01÷1% Nb) лабораторной и заводской выплавки, изготовленных по разным технологиям с различными способами упрочнения. Из экспериментальных данных, полученных в 3,5% NaCl без внешней поляризации, следует, что по сравнению с высокомарганцовистыми (10÷26 % Mn) сталями аустенитного класса, проявляю-

щими сильную склонность к КР, все исследуемые азотсодержащие стали (кроме вариантов с сенсibilизированной структурой), также легированные значительным количеством марганца (6÷12 %), являются стойкими к КР, рисунок 28 а, за счет высокой коррозионной стойкости, связанной с наличием пассивной пленки, препятствующей преимущественному (селективно-му) растворению марганца.

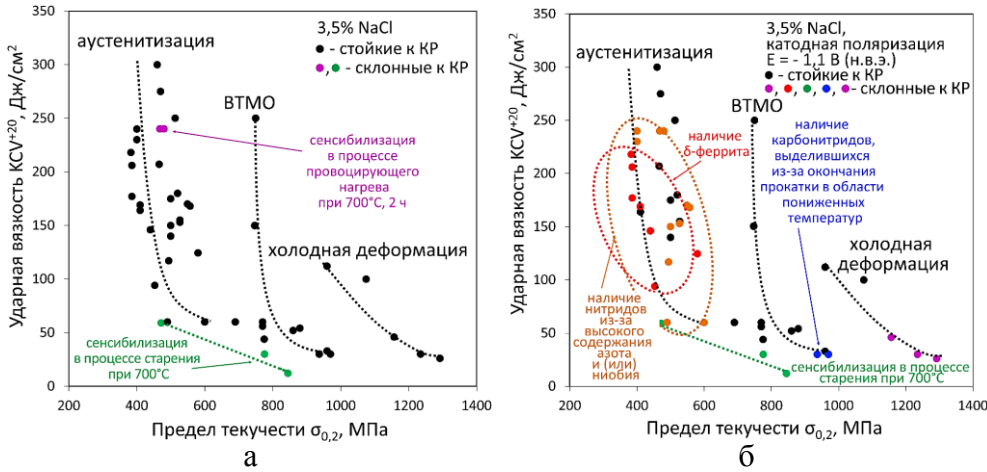


Рисунок 28 – Сопоставление механических свойств стали типа 04X20H6Г11М2АФБ, упрочненной различными способами, со склонностью к КР в 3,5 % NaCl без поляризации (а) и с катодной поляризацией $E=-1,1$ В (б)

При испытаниях в 3,5% NaCl с катодной поляризацией магниевым протектором в опасной области «перезащиты» ($E=-1,0 \div -1,1$ В по нормальному водородному электроду (н.в.э.)) хаотичный, на первый взгляд, разброс показателей стойкости к коррозионному растрескиванию вне зависимости от значений механических свойств, рисунок 28 б, упорядочивается при сопоставлении данных по КР (при консольном изгибе – отношения разрушающих напряжений в среде σ_{SCC} и на воздухе σ_C в виде показателя $\beta_\sigma = \sigma_{SCC} / \sigma_C$; при медленном растяжении – отношения характеристик пластичности $\beta_\psi = \psi_{среда} / \psi_{воздух}$ и $\beta_\delta = \delta_{среда} / \delta_{воздух}$) с особенностями химического, структурно-фазового состава азотсодержащих сталей и технологии их получения. В образцах сталей, в структуре которых имеется ферритная фаза, наблюдается транскристаллитное КР по водородному механизму. Трещины зарождаются и рас-

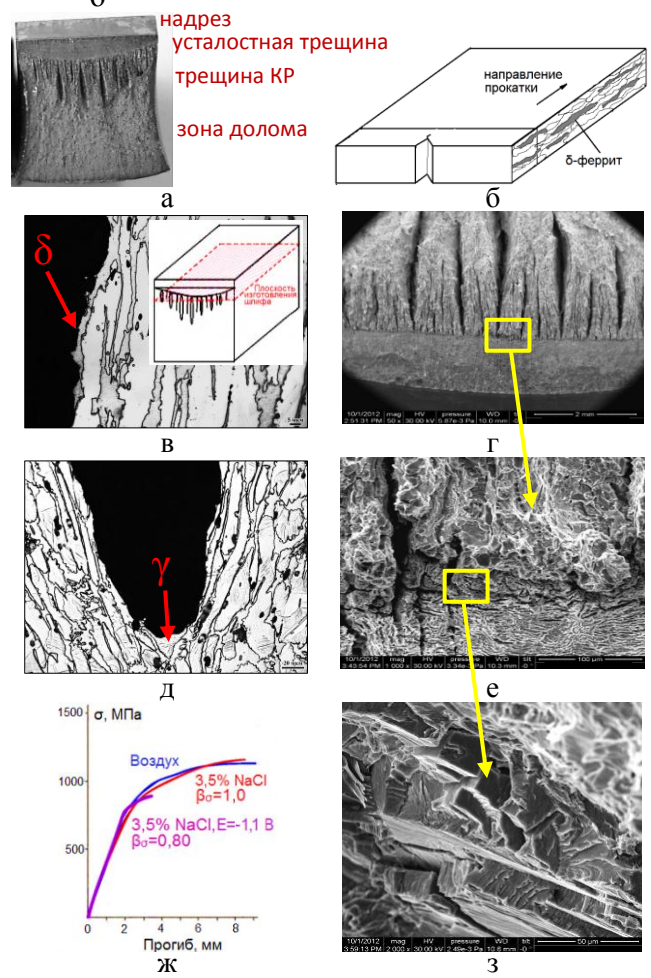


Рисунок 29 – Внешний вид (а), схема вырезки (б), структура изломов (г, е, з), микроструктура (в, д) и типичная диаграмма деформирования (ж) образцов стали типа 04X20H6Г11М2АФБ с δ-ферритом после испытаний на КР методом консольного изгиба в 3,5% NaCl с катодной поляризацией (надрез по толщине проката)

тут в ферритной фазе, рисунки 29 в, д; 30 е-з, более подверженной водородному охрупчиванию из-за повышенной диффузии водорода в феррит, но меньшей растворимости в нем по сравнению с аустенитом. Возрастание доли ферритных зерен от 0,5 до 30 %, увеличение их размеров до 30 мкм и уменьшение аустенитной прослойки между ними до 10 мкм способствуют снижению показателей склонности к КР до значений $\beta_{\sigma}^{21\%Ф} = 0,44$; $\beta_{\psi}^{30\%Ф} = 0,36$ и $\beta_{\delta}^{30\%Ф} = 0,42$, рисунок 31.

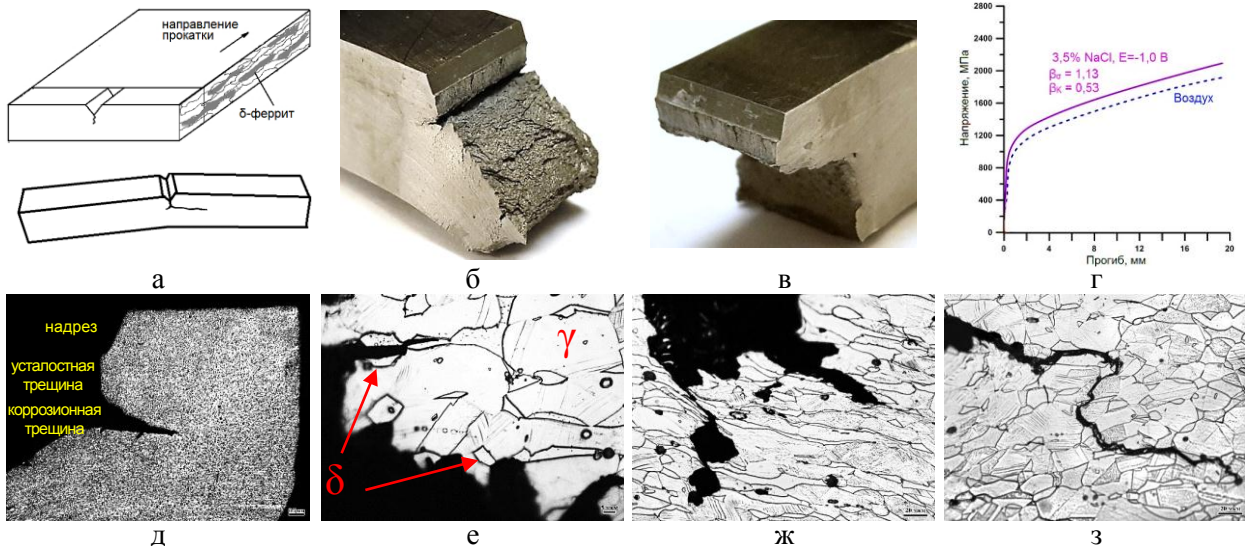


Рисунок 30 – Схема вырезки (а), внешний вид (б, в), типичная диаграмма деформирования (г) и микроструктура (д-з) образцов стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с δ -ферритом после испытаний на КР методом ступенчатого нагружения при консольном изгибе в 3,5% NaCl с катодной поляризацией $E = -1,0$ В (надрез с поверхности проката)

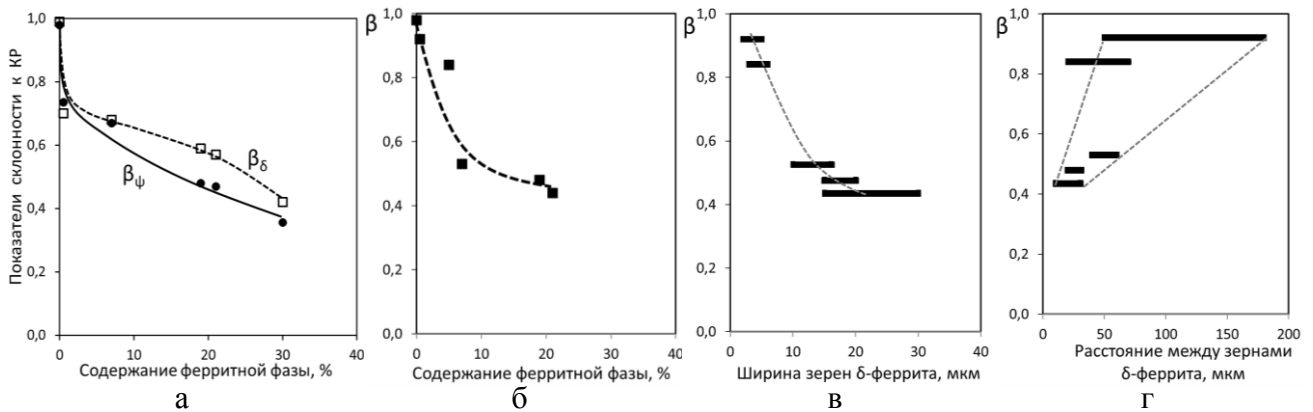


Рисунок 31 – Зависимость показателей склонности к КР β_{δ} и β_{ψ} при испытании методом медленного растяжения (а) и методом консольного изгиба образцов с надрезом с поверхности проката β_K (б-г) от содержания δ -феррита (а, б), ширины (в) и расстояния (г) между зернами ферритной фазы в стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ; 3,5% NaCl, $E = -1,0$ В

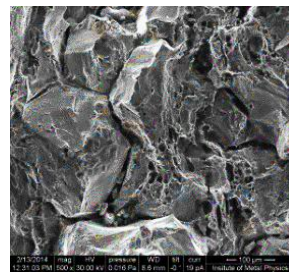
Установлено влияние взаимной ориентации вытянутых ферритных зерен и имеющегося дефекта (трещины) при испытании консольным изгибом. Наибольшая опасность хрупкого разрушения возникает при их однонаправленности, рисунок 29. В случае, когда трещина ориентирована перпендикулярно цепочкам δ -феррита, наиболее вероятен сценарий медленного развития транскристаллитных трещин аналогично трещинам расслоения, рисунок 30 а-в.

Из-за роста трещины в направлении длины образца кривые деформирования в 3,5 %

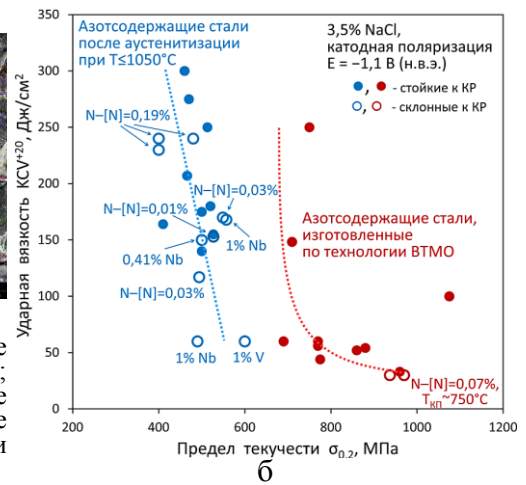
NaCl при катодной поляризации и на воздухе полностью совпадают, рисунок 30 г, а применение стандартной процедуры расчета разрушающих напряжений σ_{SCC} и показателя β_σ является некорректным, что затрудняет определение склонности к КР. Для оценки действительной трещиностойкости материала методом конечного элемента (МКЭ) в упругой постановке были рассчитаны критические значения коэффициента интенсивности напряжений (*КИИ*) для предельного случая разворота трещины в плоскость прокатки. Показано, что характер зависимости полученного таким образом показателя $\beta_K = K_{QSCC} / K_{QC}$ от количества δ -феррита идентичен графикам показателей пластичности β_δ и β_ψ при испытании методом растяжения с малой скоростью деформирования, рисунок 31 а, б.

Хрупкое межкристаллитное разрушение при значительной катодной поляризации, рисунки 28 б, 32, обнаружено при испытании сталей с высокой концентрацией азота, ниобия и ванадия и пределом текучести 380÷970 МПа, полученных по неоптимальным режимам ВТМО и аустенитизации (при пониженных температурах окончания прокатки и нагрева под закалку с последующим медленным охлаждением). Водородное охрупчивание металла, обладающего неомогенной структурой, обусловлено тем, что избыточные фазы (зернограничные и внутризеренные нитриды и карбонитриды) служат «ловушками» водорода и потенциальными концентраторами напряжений.

Рисунок 32 – Структура излома образца стали типа 04X20H6Г11M2АФБ (0,05 %N), испытанного при катодной поляризации (а); высокое и низкое сопротивление КР в 3,5% NaCl при $E = -1,1$ В (соответственно темные и светлые точки) в зависимости от значений механических свойств азотсодержащих сталей (б)



а
N – фактическое содержание азота;
[N] – максимальное равновесное содержание азота в стали



Исследования влияния степени холодной пластической деформации от 15 до 47 % предварительно аустенитизированной и не претерпевающей мартенситного превращения при холодной прокатке азотсодержащей стали 04X20H6Г11M2АФБ ($\sigma_{0.2} = 960 \div 1330$ МПа) показали, что по мере накопления дефектности аустенитной структуры (см. рисунок 4): увеличения плотности дислокаций и появления двойников деформации – сталь, холоднодеформированная со степенью обжатия $\varepsilon = 26\%$ и имеющая предел текучести $\sigma_{0.2} = 1150$ МПа, начинает проявлять склонность к водородному охрупчиванию при катодной поляризации $E = -1,0$ В. При этом транскристаллитное КР обнаруживается только при испытаниях методом консольного изгиба образцов с трещиной, наиболее наглядно при использовании надреза с поверхности проката с расчетом показателя β_K методом МКЭ в упругой постановке аналогично случаю ветвления трещины для двухфазной азотсодержащей стали, рисунок 33 а-в, к.

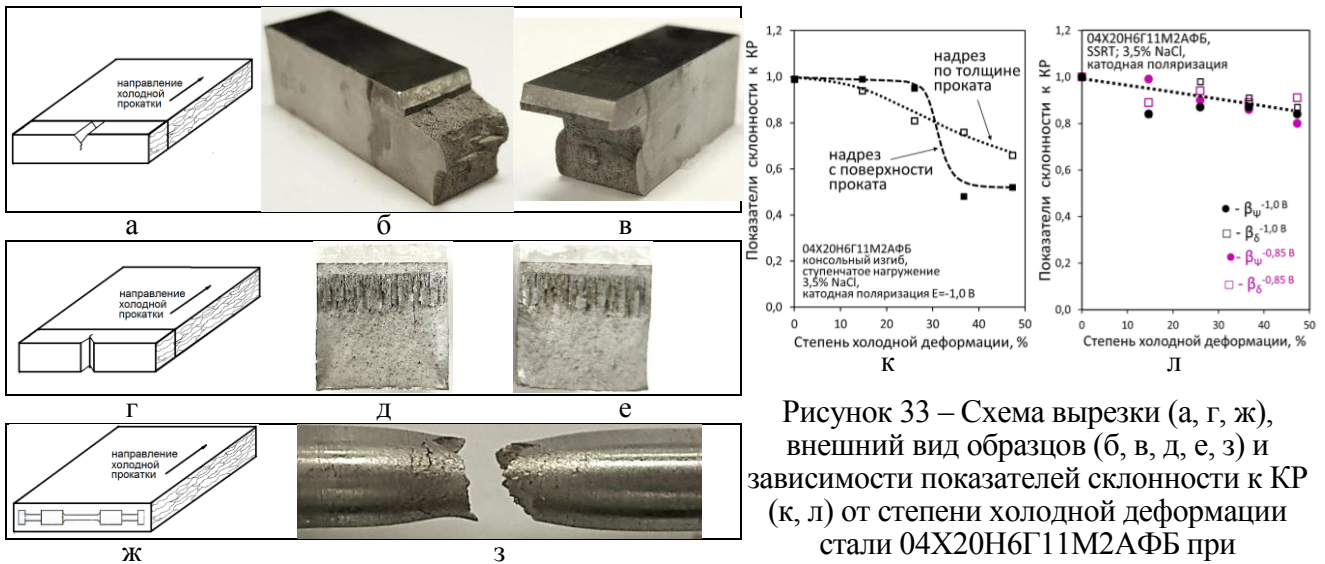


Рисунок 33 – Схема вырезки (а, г, ж), внешний вид образцов (б, в, д, е, з) и зависимости показателей склонности к КР (к, л) от степени холодной деформации стали 04X20H6Г11M2АФБ при испытании методом консольного изгиба (а-е, к) и медленного растяжения (ж, з, л) в 3,5% NaCl при $E = -1,0 \text{ В}$

В растворе хлористого натрия (3,5% NaCl, без поляризации) при комнатной температуре коррозионное растрескивание выявлено только для состаренных при 700 °С в течение 10-20 часов азотсодержащих сталей ($\sigma_{0,2} = 460 \div 480 \text{ МПа}$). Межкристаллитное КР, протекающее по анодному механизму ($\beta_{\psi} = 0,27-0,51$ и $\beta_{\delta} = 0,07-0,28$, рисунки 34, 35 г-е), обусловлено сенсibilизацией границ аустенитных зерен за счет выделения карбидов хрома (при повышенном содержании углерода, рисунок 34 а) и нитридов хрома (при высокой концентрации азота в низкоуглеродистой стали, рисунок 34 б).

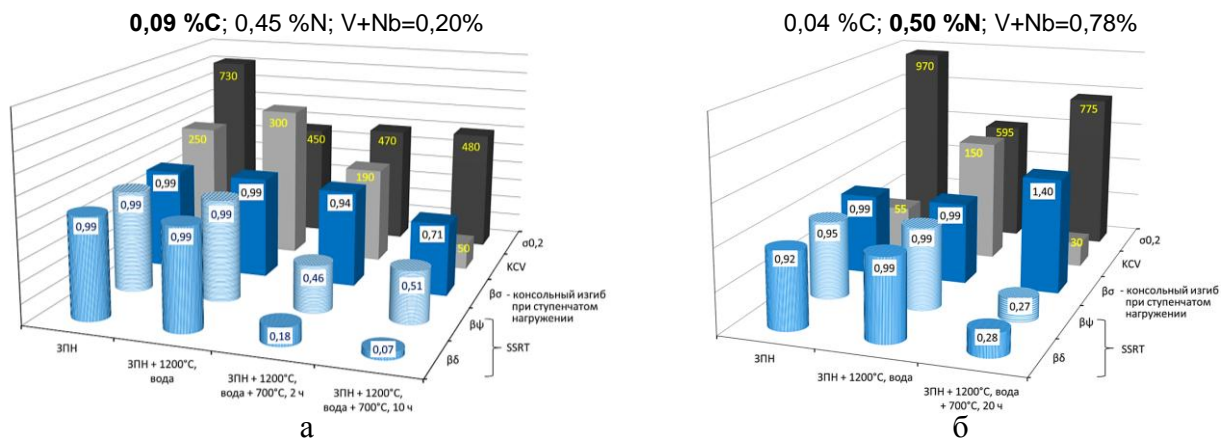


Рисунок 34 – Показатели сопротивляемости КР, полученные при испытании в 3,5% NaCl методом консольного изгиба (β_{σ}) и методом медленного растяжения (β_{ψ} , β_{δ}) и механические свойства в зависимости от технологии получения стали типа X20H6Г11M2АФБ с повышенным содержанием углерода 0,09 %C (а) и с высокой концентрацией азота 0,50 %N (б)

Применение стандартных для судостроения средств протекторной защиты ($E = -1,1 \div -0,65 \text{ В}$ по н.в.э.) от коррозии, в т.ч. от межкристаллитной, также приводит к коррозионному растрескиванию состаренных азотсодержащих сталей, рисунок 36 а, б, но механизм КР – водородный. Однако использование жертвенного анода из стали марки 45Г17Ю3, обеспечивающее потенциал контактной пары, равный $E = -0,50 \text{ В}$ (ниже потенциала выделения водорода $E = -0,59 \text{ В}$ по н.в.э.), позволяет предотвратить КР.

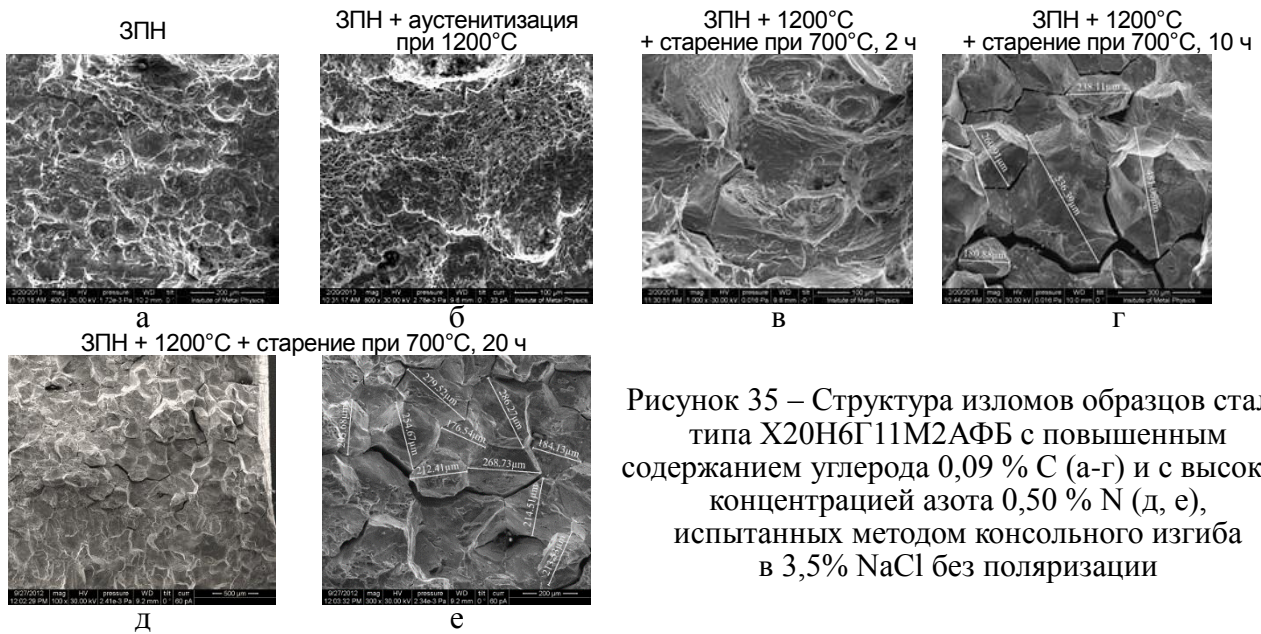
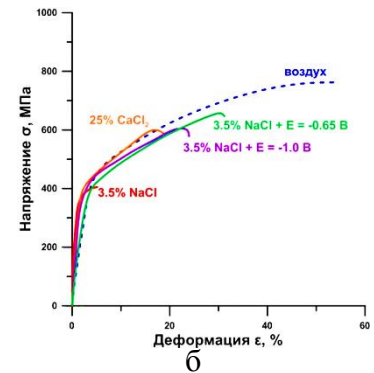


Рисунок 35 – Структура изломов образцов стали типа X20H6Г11M2АФБ с повышенным содержанием углерода 0,09 % С (а-г) и с высокой концентрацией азота 0,50 % N (д, е), испытанных методом консольного изгиба в 3,5% NaCl без поляризации

Рисунок 36 – Межкристаллитный рост трещин с поверхности цилиндрических образцов, испытанных методом SSRT в 3,5% NaCl при $E = -1,0$ В (а), и диаграммы деформирования при различных коррозионных условиях (б) стали типа X20H6Г11M2АФБ с повышенным содержанием углерода 0,09 %С после старения при 700°C, 10 ч



а

На примере азотсодержащей стали типа 04X20H6Г11M2АФБ с 19 % ферромагнитного δ -феррита показано, что часовой провоцирующий нагрев при 800 °С вызывает распад ферритной фазы с образованием вторичного аустенита и карбонитридов (см. рисунок 5), при этом снижается магнитная проницаемость, однако склонность к КР в 3,5% NaCl при катодной поляризации не устраняется, рисунок 37. При этом происходит смена механизма КР: взамен водородного охрупчивания ферритных зерен закаленной стали наблюдается водородное охрупчивание, вызванное карбонитридами – продуктами распада δ -феррита.

На основе метода SSRT, часто применяемого для оценки материалов атомной энергетики и предусматривающего использование кипящих концентрированных растворов хлоридов (исключающих репассивацию), и исходя из того, что нержавеющие хромоникелевые стали могут подвергаться хлоридному КР при температуре ~ 60 °С, была разработана новая методика

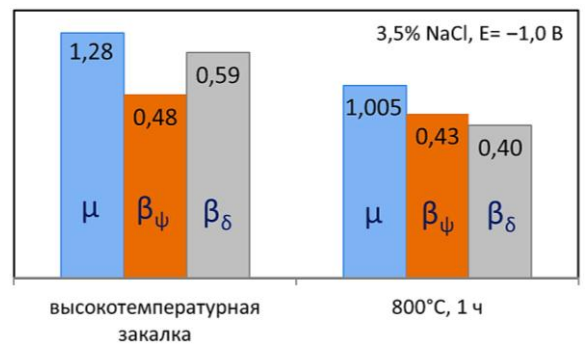


Рисунок 37 – Влияние часового провоцирующего нагрева при 800 °С на магнитную проницаемость (μ) и показатели склонности к КР (β_{ψ} и β_{δ}), полученные при испытании (SSRT, 3,5% NaCl, $E = -1,0$ В) стали типа 04X20H6Г11M2АФБ с 19 % δ -феррита в закаленном состоянии

последовательных испытаний на КР гладких цилиндрических образцов при различных температурах от 90 до 20 °С (т.е. в условиях возможной репассивации) в 25 % растворе хлорида кальция (CaCl_2), обладающего высокой растворимостью в интервале тестовых температур и способностью к гидролизу с образованием катионов водорода. Определяемая в результате испытаний минимальная температура, при которой наблюдалось коррозионное растрескивание, была принята за критическую температуру хлоридного КР $T_{\text{крит}}^{\text{КР}}$. В отличие от испытаний в 3,5% NaCl при комнатной температуре эксперименты в горячих концентрированных растворах хлористого кальция являлись более информативными и позволили ранжировать исследуемые азотсодержащие стали базового состава 04X20H6Г11M2АФБ, упрочненные различными способами и представляющие практически все варианты структурно-фазового состава, рисунок 38 а-г, а также сопоставить их с известными нержавеющими марками, рисунок 38 д.

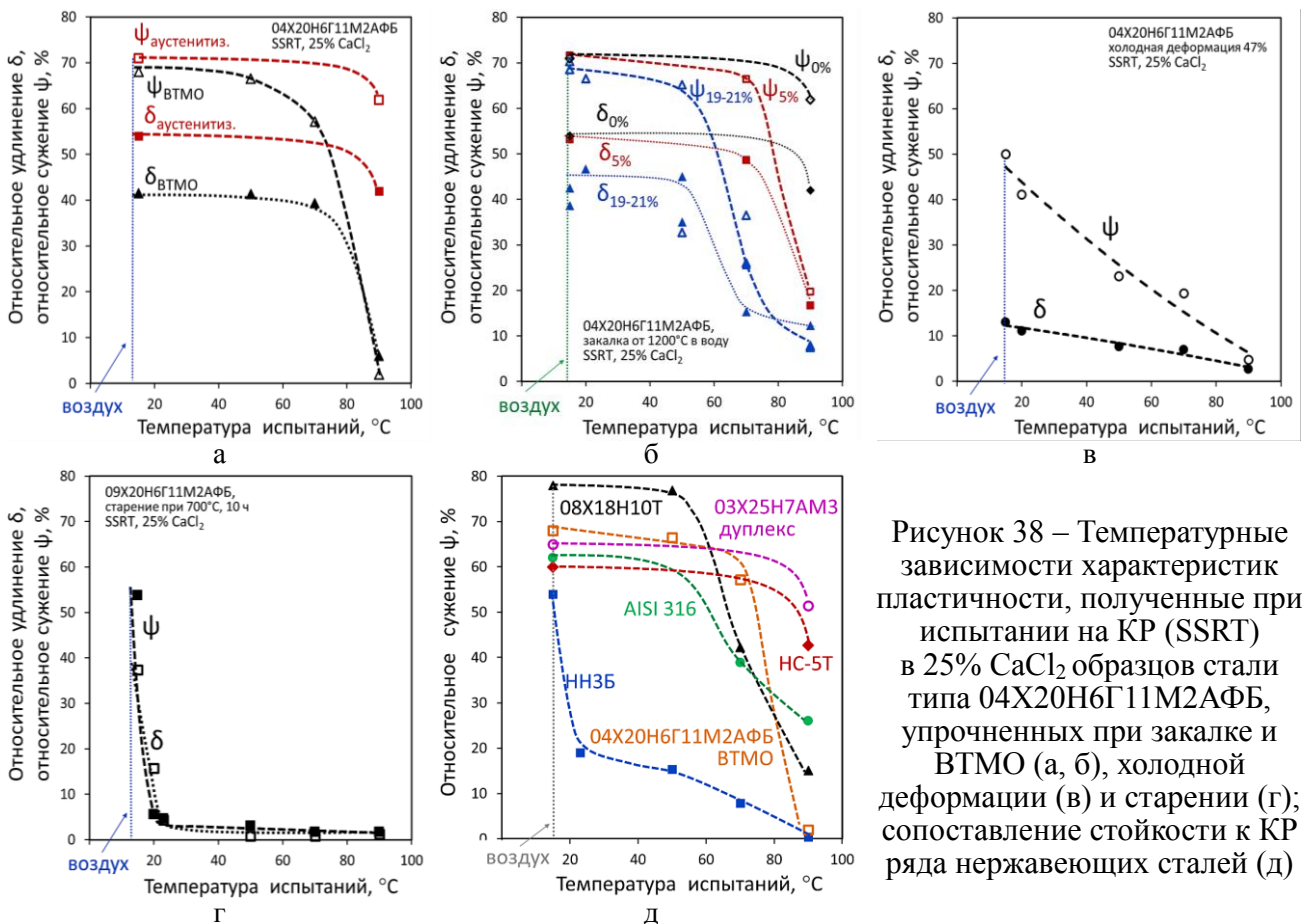


Рисунок 38 – Температурные зависимости характеристик пластичности, полученные при испытании на КР (SSRT) в 25% CaCl_2 образцов стали типа 04X20H6Г11M2АФБ, упрочненных при закалке и VTMO (а, б), холодной деформации (в) и старении (г); сопоставление стойкости к КР ряда нержавеющих сталей (д)

Показано, что максимальным значением критической температуры КР (выше 90 °С) обладает гомогенная азотсодержащая сталь в аустенитизированном состоянии (рисунок 38 а, б). При формировании 5 % δ -феррита критическая температура снижается до 90 °С, и до 70 °С – при образовании 20 % ферритной фазы или после VTMO, рисунок 38 а, б. В холоднокатаной стали нет резкого изменения пластичности, рисунок 38 в, но при 50 °С излом становится квазихрупким. В состаренном сенсibilизированном состоянии сталь склонна к КР уже при комнатной температуре, рисунок 38 г. Неблагоприятное действие карбидной и нитридной фаз на стойкость к КР из-за повышенного количества V и Nb проявляется при испытании стали после

ВТМО и провоцирующего нагрева, рисунок 39. Анализ характера разрушения на металлографических шлифах демонстрирует сонаправленность траектории коррозионных трещин с вытянутыми строчечными включениями карбонитридов.

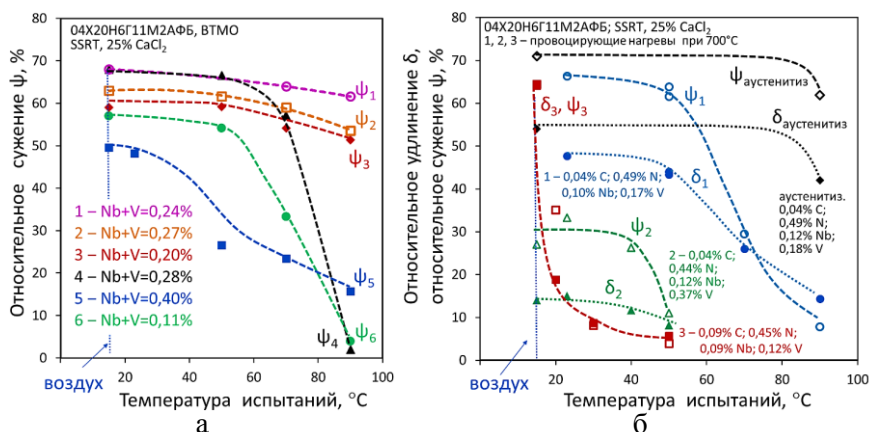


Рисунок 39 – Влияние содержания ванадия и ниобия в стали типа 04X20H6Г11M2АФБ после ВТМО (а) и провоцирующего нагрева при 700 °С в течение 1-2 часов (б) на характеристики пластичности, полученные в 25% CaCl₂ при испытании на КР (SSRT)

Показано что КР в горячих растворах 25 % CaCl₂ начинается с нарушения пассивности, и для азотсодержащих сталей с отличающимся структурно-фазовым составом реализуется по-разному: в сенсibilизированной стали локальное растворение активируется вдоль обедненных хромом границ зерен; в несенсibilизированной стали питтингообразование усиливается вследствие уменьшения концентрации N и Cr в γ -растворе при выделении нитридов и карбидов Cr, V и Nb (при ВТМО, провоцирующих нагревах); в стали с δ -ферритом питтинги возникают в аустените, характеризующемся более низким PRE по сравнению с ферритной фазой, рисунок 40 а-в, увеличение дефектности структуры холоднокатаной ($\epsilon=47\%$) стали приводит к ускорению инициирования питтингов. Линейная зависимость критической температуры КР от скорости ПК $T_{крит}^{KP} = 115 - 2,3 V_{ПК}$, рисунок 40 г, зарождение трещин из питтингов и рост по менее коррозионностойкой фазе служат подтверждением анодного механизма КР, рисунок 40 д-з.

Под действием растягивающих напряжений в вершине питтинга (в зоне сильно локализованной пластической деформации, усиленной наводораживанием металла ионами водорода, образующимися при гидролизе соли CaCl₂ и гидролизе продуктов коррозии) происходит водородное охрупчивание (ВО). В пользу механизма ВО свидетельствуют хрупкие транскристаллитные и межкристаллитные изломы со сколами и квазисколами. Наличие изломов, обладающих и вязкой, и хрупкой составляющими, указывает на возможность стадийно протекающих процессов с чередованием анодного растворения и водородного охрупчивания.

Из сопоставления механических свойств стали, упрочненной различными способами, с сопротивлением КР следует, что стойкость к КР азотсодержащих сталей не определяется уровнем прочности и является сильно выраженной структурно чувствительной характеристикой, рисунок 41 а, б, в отличие от низко- и среднелегированных сталей, имеющих четкую зависимость склонности КР от величины $\sigma_{0,2}$, рисунок 41 в. Существует принципиальная возможность получения высокопрочных ($\sigma_{0,2}=800\div 1100$ МПа) азотсодержащих сталей с гомогенной аустенитной структурой, обладающих высокой стойкостью к КР.

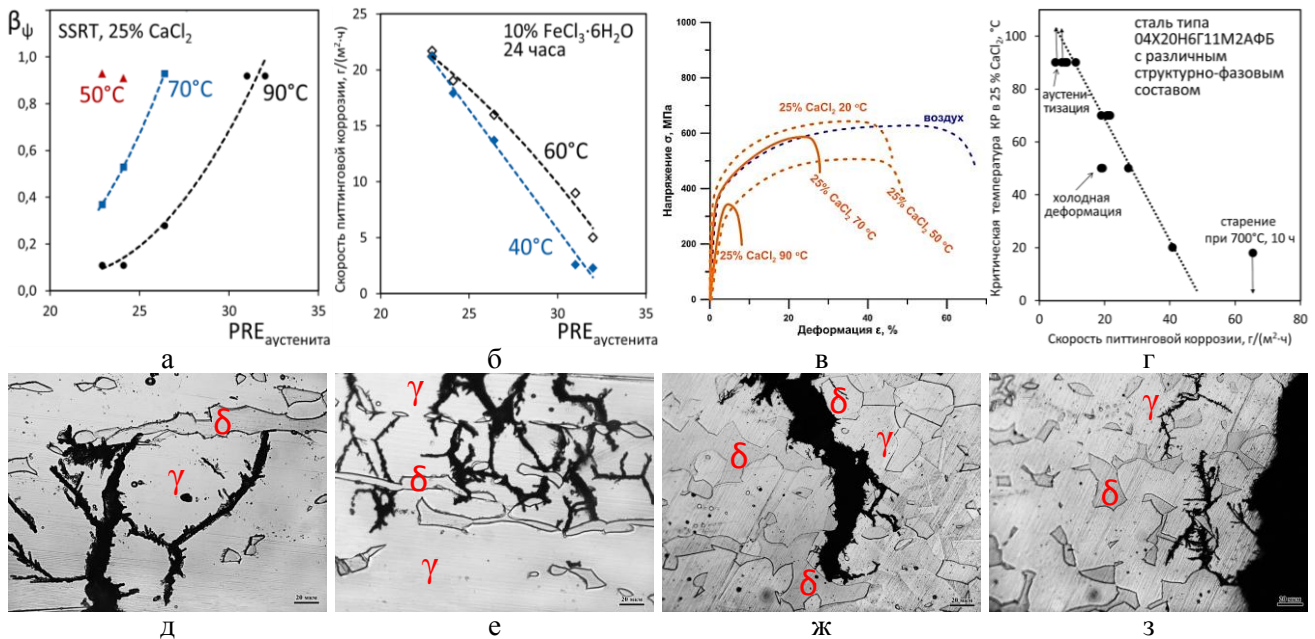


Рисунок 40 – Зависимости показателя сопротивляемости КР β_{ψ} в 25 % CaCl_2 и скорости ПК в 10% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ от индекса PRE менее коррозионнстойкой фазы (аустенита) (а, б); вид диаграмм SSRT стали с δ -ферритом, характерный для металлов, подвергающихся КР по анодному механизму (в); сопоставление значений критической температуры КР в 25% CaCl_2 со скоростью ПК в 10% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (при 60 °С, 24 ч) (в); рост трещины по менее коррозионнстойкой аустенитной фазе в стали с 5 % (д, е) и 21 % (ж, з) δ -феррита

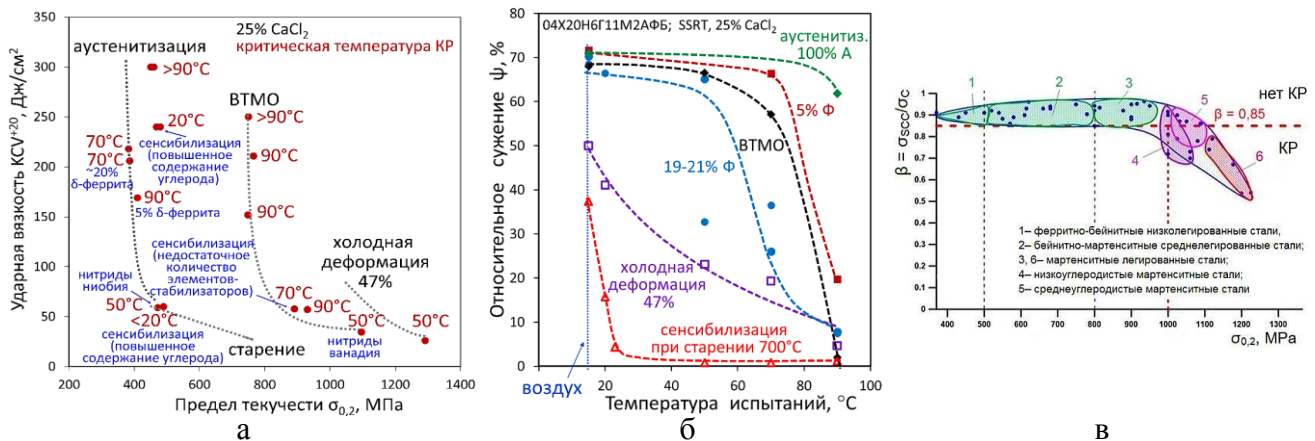


Рисунок 41 – Сопоставление механических свойств стали типа 04X20H6Г11М2АФБ, упрочненной различными способами, со склонностью к КР в 25% CaCl_2 (а, б), влияние величины $\sigma_{0,2}$ конструкционных сталей на показатель стойкости к КР в 3,5% NaCl (в)

При испытании по стандарту NACE TM 0177, метод А, определена высокая сопротивляемость сульфидному (сероводородному) растрескиванию (СКРН) гомогенной аустенитизированной стали 04X20H6Г11М2АФБ. Образцы стали с δ -ферритом, нитридами и карбидами (при повышенных концентрациях азота и углерода соответственно), а также металл, изготовленный по технологии ВТМО, выдержали базу испытаний 720 часов при $0,9\sigma_{0,2}$ без разрушения, однако на поверхности образцов наблюдались питтинги и трещины. Образцы холоднокатаной ($\epsilon=47\%$) и сенсibilизированной при 10-часовом старении стали продемонстрировали сильную склонность к СКРН при нагрузке $0,7\sigma_{0,2}$. Показано, что механизм СКРН двухстадийный, обусловленный локальным анодным растворением в подкисленном хлоридном растворе на первом этапе, и водо-

родным охрупчиванием – на втором; но в отличие от испытаний в хлоридах без сероводорода при СКРН водородный механизм – преобладающий; а по сравнению с КР при катодной поляризации – в СКРН присутствует стадия анодного растворения.

Шестая глава содержит результаты коррозионных испытаний сварных соединений азотсодержащей стали типа 04X20H6Г11М2АФБ, выполненных по технологии, разработанной специалистами НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»: механизированной сваркой в защитном газе проволокой марок ЭП-16/25 (Св-09Х16Н25М6АФС, PRE=38,3-39,4); Св-10Х20Н18М3АФС (PRE=32,4-35,2); Св-03Х20Н16Г7М3АФС (PRE = 33,8); автоматической сваркой под флюсом сплошной проволокой ЭП-868 (Св-10Х19Н23Г2М5ФАТ, PRE=35,1-37,6); ручной дуговой и аргонодуговой сваркой отечественными электродами ЭА-868/20 (10Х19Н23Г2М5ФАТ, PRE=37,1-37,9); ЭА-981/15 (09Х15Н25М6АФ, PRE=38,0); зарубежными электродами производства ESAB: 13 4 (PRE=16,0); 19 9 L (PRE=20,7); 19 12 3 L (PRE=25,7); 20 16 3 Mn N L (PRE=30,3); 22 9 3 N L (PRE=32,2); 25 9 4 N L (PRE=35,6).

Установлены наиболее уязвимые по отношению к локальной коррозии участки металла сварных соединений. При использовании сварочных материалов, менее легированных по сравнению с основным металлом ($PRE_{мет.шва} \leq PRE_{осн.мет.}$), ПК сосредоточена преимущественно в металле шва (МШ), рисунок 42 а, б. Однако применение высоколегированных сварочных материалов ($\Delta PRE = 4,1 \div 7,5$) также не исключает ПК в зоне шва при сенсбилизации границ дендритов литого металла, рисунок 42 и, если в нем повышена концентрация углерода (0,09-0,12 % С), или при образовании продуктов распада δ -феррита – в случае сварки аустенитно-ферритными материалами, рисунок 42 е.

Подверженность металла зоны сплавления (или линии ЛС) шириной от 20 до 300 мкм (в зависимости от технологии сварки и толщины листового проката) инициированию питтингов обусловлена особенностями кристаллизации расплавленной высокоазотистой стали (формированием δ -феррита или продуктов его распада (рисунок 42 е), а также пор выделяющегося азота). Дальнейшее интенсивное анодное растворение металла во внутренней полости питтингов протекает по механизму контактной коррозии, рисунок 42 з, и обеспечивается за счет создания гальванической пары «металл шва – основной металл» при разнице значений индекса $\Delta PRE = PRE_{мет.шва} - PRE_{осн.мет.} \geq 4,5$, рисунок 43.

Питтингообразование на участке распада аустенита в ЗТВ (рисунок 42 в) связано со снижением показателя PRE из-за обеднения твердого раствора Cr и N при выделении карбидов и нитридов. Наиболее существенные коррозионные поражения вызваны сенсбилизацией в процессе термического цикла при многопроходной сварке стали с высоким содержанием углерода.

Характер распределения питтингов и их интенсивность определяется степенью структурной неоднородности каждой из перечисленных зон.

на участке
распада аустенита в ЗТВ

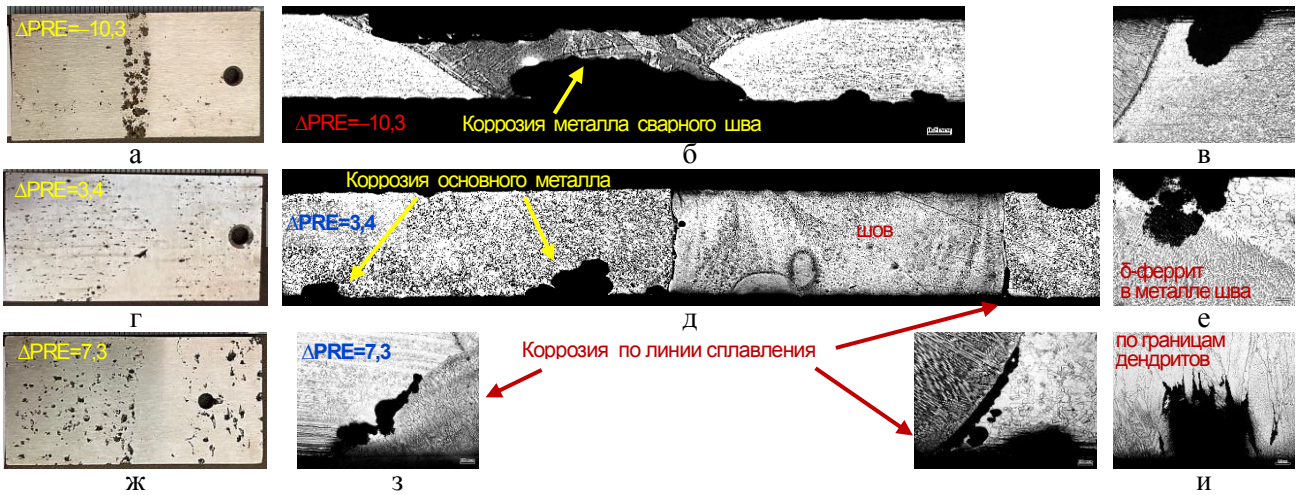


Рисунок 42 – Вид образцов сварных соединений стали 04X20H6Г11М2АФБ после испытаний в 10% FeCl₃·6H₂O при 60 °С, 24 ч (а, г, ж) и различных характер развития ПК (б, в, д, е, з, и)

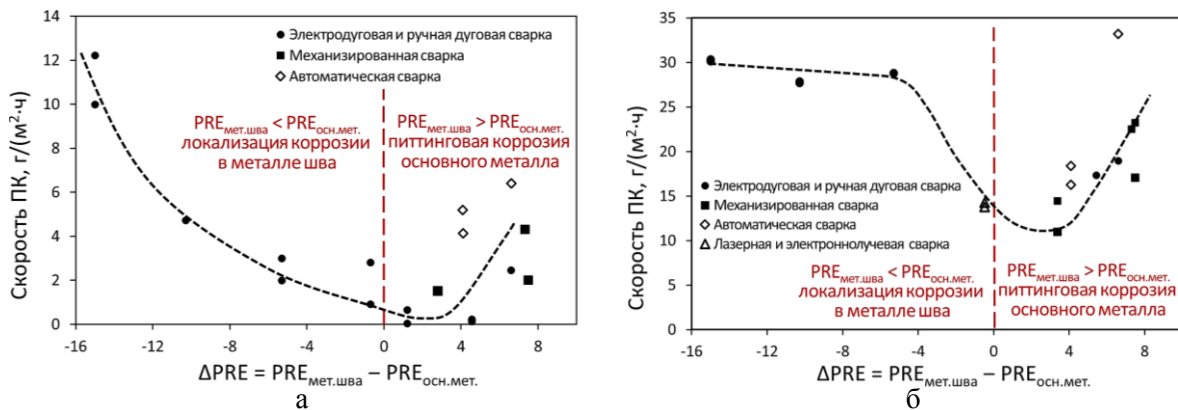


Рисунок 43 – Влияние разницы индекса питтингостойкости металла шва и основного металла ΔPRE на скорость ПК в 10% FeCl₃·6H₂O при 22 °С, 72 ч (а) и при 60 °С, 24 ч (б)

Установлено влияние послесварочной термической обработки сварных соединений на питтингостойкость. Высокотемпературный нагрев (~1150 °С) способствует гомогенизации МШ, ЛС, ЗТВ и тем самым – снижению скорости ПК на 10-35%, а в случае сварочного материала с повышенным содержанием углерода – на 55 %. Наиболее существенное повышение сопротивляемости ПК отмечено при аустенитизации металла сварных соединений, полученных при лазерной и электронно-лучевой сварке и имеющих структуру, характерную для псевдоперлитного распада твердого раствора. Изотермическая выдержка при 600 °С, предназначенная для снижения уровня остаточных сварочных напряжений и уменьшения деформации сварных конструкций, безопасна при использовании низкоуглеродистых сварочных материалов и интенсифицирует ПК в МШ и околшовной зоне – при сварке высокоуглеродистыми материалами.

На основе обобщения результатов работы разработаны рекомендации к структурно-фазовому составу азотсодержащих сталей аустенитного класса различного уровня прочности, обеспечивающие высокую стойкость к ПК, МКК и КР в морских условиях. Выбор нержавеющей стали для конкретных условий эксплуатации морских конструкций рекомендовано осуществлять исходя из регламентируемого уровня прочности, оптимальных структурных состояний и основных технологических параметров производства, а также соблюдения

ограничительных факторов коррозионной среды (температуры и концентрации хлоридного раствора) и уровня катодной поляризации. В отношении сварных соединений азотсодержащей стали для сварочных материалов вводятся более жесткие требования по ограничению содержания углерода, чем для аустенитных швов низколегированных судостроительных сталей. При продолжительной эксплуатации в морской воде необходимо применение электрохимической противокоррозионной защиты. Показана принципиальная возможность и эффективность применения азотсодержащей стали в качестве плакирующего слоя при изготовлении двухслойной стали. Сформулированы требования к проведению аттестационных испытаний нержавеющей стали в части оценки коррозионных свойств, включающие перечень необходимых экспериментов и соответствующие методики.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

На основе комплексных исследований стойкости к межкристаллитной и питтинговой коррозии, коррозионному растрескиванию в растворах хлоридов и сероводородной среде разработаны научные основы прогнозирования коррозионных свойств нержавеющей стали аустенитного класса, легированных азотом ($\geq 0,30\%N$), в зависимости от способа упрочнения (закалка на твердый раствор аустенита, старение, холодная и теплая прокатка, высокотемпературная термомеханическая обработка). Показано следующее:

1. Для нержавеющей азотсодержащих сложнолегированных Cr-Mn-Ni-N-Mo-Nb-V сталей аустенитного класса с твердорастворным упрочнением после закалки ($\sigma_{0,2} = 380\div 600$ МПа), определены условия обеспечения высокой сопротивляемости коррозионным разрушениям в морских условиях:

- установлено, что лучшим комплексом коррозионных характеристик (в отношении к ПК и КР) обладают стали с чисто аустенитной структурой, имеющие высокие значения индекса питтингостойкости $PRE = \%Cr + 3,3 \cdot \%Mo + 16 \cdot \%N$ и не содержащие вторичных фаз (карбидов, нитридов, карбонитридов и δ -феррита); показано, что критическая температура КР аустенитизированной 20%Cr-11%Mn-6%Ni-0,45%N-2%Mo-Nb-V стали в концентрированных растворах NaCl и CaCl₂ превышает 90 °С;
- обоснована необходимость ограничения содержания азота в стали не выше расчетного значения максимальной растворимости, исключая его связывание в нитриды хрома, ванадия и ниобия и снижение стойкости к ПК и КР;
- показано, что стойкость сталей к ПК значительно возрастает при легировании ферритообразующими элементами, входящими в формулу расчета индекса питтингостойкости PRE: хромом до 24,8 % (дополнительно увеличивающим растворимость азота в стали) и молибденом до 4,5%, несмотря на переход от однофазной аустенитной к двухфазной аустенитно-ферритной структуре;
- определено, что положительное влияние на сопротивляемость ПК никеля (до 14 %) и мар-

ганца (до 11 %), формально не учтенных в индексе питтингостойкости PRE, обусловлено преимуществами каждого из элементов: способностью марганца к увеличению растворимости азота в жидкой стали и твердом растворе и сильным аустенитообразующим действием никеля, приводящим к росту содержания N, Cr и Mo в γ -фазе;

- показано, что скорость ПК стали, легированной до 0,4 % азота и содержащей δ -феррит, определяется разностью парциальных значений индекса питтингостойкости $\Delta PRE = PRE_{\delta} - PRE_{\gamma}$ и количеством ферритной фазы: при $\Delta PRE = 5$ и незначительном количестве δ -феррита (0,5 %) повышение скорости ПК составляет до 20 %, при $\Delta PRE = 4 \div 10$ и доле феррита 5 \div 30 % скорость ПК возрастает в 2-3 раза по сравнению с чисто аустенитной сталью; более выраженные негативные последствия формирования двухфазной структуры в азотсодержащих сталях аустенитного класса обнаружены в случае распада δ -феррита; чем больше исходное количество ферритной фазы, тем ниже питтингостойкость горячекатаных сталей;
- установлено, что стали с ферритной фазой в большей степени, чем однофазные аустенитные, подвергаются КР при катодной поляризации в области «перезащиты» и в горячем растворе хлорида кальция; при этом механизмы КР существенно отличаются: водородное охрупчивание – при поляризации, и локальное анодное растворение – в CaCl_2 ;
- показано, что склонность к МКК вызвана сенсбилизацией границ зерен при преимущественном выделении карбидов хрома, несмотря на различие до 25 раз в содержании азота (0,30 \div 0,50 %) и углерода (0,02 \div 0,09 %); установлена минимальная концентрация углерода (0,06 %), способная вызвать МКК независимо от содержания элементов-стабилизаторов;
- построены температурно-временные С-образные области склонности к МКК сталей с высоким содержанием азота (0,30 \div 0,50 %); установлено, что с уменьшением концентрации углерода с 0,09 до 0,04 % критическое время до появления МКК увеличивается с 1-го до 50-ти часов, при этом температурный диапазон МКК сужается от первоначального интервала 650 \div 900 °С до более узкого 700 \div 800 °С; граничные температуры (700 и 800 °С) рекомендованы для проведения провоцирующих нагревов при испытании на МКК;
- разработана формула $Nb + 0,4 \cdot V \geq 7 \cdot (C - 0,02)$ для расчета минимального количества элементов-стабилизаторов ниобия и ванадия, необходимых для связывания углерода и предотвращения МКК, показывающая неравнозначное стабилизирующее действие карбидообразующих элементов.

2. Выявлены особенности коррозионных свойств нержавеющей азотсодержащей аустенитной стали типа 04X20H6Г11M2АФБ в зависимости от структуры, сформированной при различных режимах высокотемпературной термомеханической обработки ($\sigma_{0,2} = 520 \div 980$ МПа):

- установлено, что решающее значение в усилении склонности к КР в 3,5 % NaCl при катодной поляризации $E \leq -1,0$ В (н.в.э.) и в горячих хлоридных растворах, а также к ПК

принадлежит нитридной фазе; наиболее неблагоприятное воздействие оказывают нитриды на границах зерен, образующиеся в процессе горячей деформации металла в низкотемпературной области (≤ 850 °С) или при медленном охлаждении после прокатки (менее 100 град/мин); наличие и доля рекристаллизованных зерен, размер зерен и другие факторы оказывают менее заметное влияние;

- развито положение М.Л. Бернштейна о положительном влиянии ВТМО на повышение стойкости к МКК хромоникелевой стали X18H10T применительно к азотсодержащей хромомарганцевоникелевой стали; из сопоставления склонности к МКК со структурой стали после различных режимов ВТМО следует, что при создании субструктуры выделение хромсодержащих карбидов происходит преимущественно по границам субзёрен, а не на зёренных границах.

3. Обнаружена значительная интенсификация межкристаллитного КР и ПК азотсодержащей стали типа 04X20H6Г11M2АФБ, после старения в течение 10-20 часов при 700 °С ($\sigma_{0,2} = 480\div 860$ МПа) и теплой прокатки при 800 °С со степенью обжатия от 11 до 70 % ($\sigma_{0,2} = 850\div 1250$ МПа), обусловленная существенным снижением концентрации азота и хрома в твердом растворе аустенита из-за образования внутризеренных частиц нитридов VN и (V,Nb)N, зернограницных карбидов типа $Me_{23}C_6$ (при $> 0,06$ %С) и нитридов хрома CrN, Cr₂N, Cr₇N₃. Снижение температуры термической или термомодеформационной обработки до 350÷650°С и сокращение времени нахождения в интервале температур выделения карбидов и нитридов уменьшает склонность к коррозии.

4. Установлены закономерности изменения коррозионных свойств азотсодержащей стали 04X20H6Г11M2АФБ, упрочненной холодной пластической деформацией без мартенситного превращения ($\sigma_{0,2} = 960\div 1360$ МПа):

- показано, что холодная прокатка при малых степенях обжатия (14 - 27 %) предварительно аустенитизированной стали повышает скорость ПК в 1,5–1,8 раза, дальнейшее увеличение степени холодной деформации до 33 - 40 % способствует некоторому уменьшению скорости ПК до уровня, характерного для стали в недеформированном состоянии, а при 46–47% – наблюдается дальнейшее ускорение питтинговой коррозии до 1,8–2,5 раз;
- расхождение характера немоной зависимости скорости ПК от степени холодной деформации от постоянного нарастания дефектности структуры (плотности дислокаций и двойников деформации) и увеличения количества потенциально коррозионно-активных участков можно объяснить преимущественным влиянием текстуры из плотноупакованных плоскостей {111}, формирующейся параллельно поверхности проката и улучшающих пассивные свойства металла;
- обнаруженное отсутствие склонности холоднокатаной (на 47 %) стали к межкристаллитной коррозии (при провоцирующих нагревах продолжительностью до 10 часов) обуслов-

лено выделением карбидов и нитридов хрома на дислокациях, а не на межзеренных границах;

- показано, что холодная деформация до 47 % включительно не ухудшает стойкости к КР в 3,5 % NaCl при комнатной температуре (без внешней поляризации в условиях свободной коррозии); отрицательное влияние холодной прокатки (в отсутствие мартенситного превращения) на сопротивляемость КР выявлено при испытании с наводораживанием катодной поляризацией при потенциале $E = -1,0$ В (н.в.э.) – склонность к транскристаллитному КР появляется при степени деформации более 26 %;
- в горячем концентрированном растворе хлористого кальция – критическая температура КР снижается с 90 °С (характерной для закаленной стали) до 50 °С (для холоднодеформированной на 47 % стали); транскристаллитные трещины растут из очагов питтинговой коррозии.

5. Установлены механизмы и параметры сопротивляемости питтинговой коррозии и коррозионному растрескиванию, соответствующие различным соотношениям значений ударной вязкости и предела текучести на зависимостях $KCV^{+20} = f(\sigma_{0,2})$, построенных для разных способов упрочнения азотсодержащих хромомарганцевоникелевых сталей (закалка на твердый раствор, старение, холодная и теплая прокатка, высокотемпературная термомеханическая обработка). Полученные диаграммы « $\sigma_{0,2} - KCV^{+20}$ – коррозионные свойства» позволяют управлять характеристиками механических свойств металла (с возможным изменением механизма упрочнения) путем термической обработки и переката по температурно-деформационным режимам, обеспечивающим одновременное сохранение или даже улучшение стойкости к ПК и КР.

6. Показано, что в аустенитизированном состоянии сталь типа 04X20H6Г11M2АФБ, полученная как при выплавке открытым способом, так и с помощью ЭШП, обладает равнозначной стойкостью к ПК. Преимущества ЭШП проявляются при упрочнении холодной пластической деформацией и ВТМО: при одинаковом уровне прочности скорость ПК высокопрочных сталей ЭШП практически в 2 раза ниже аналогичной характеристики стали открытой выплавки.

7. Выполнено ранжирование азотсодержащей стали 04X20H6Г11M2АФБ в различном структурно-фазовом состоянии по сопротивляемости сероводородному коррозионному растрескиванию под напряжением (СКРН); снижение стойкости к СКРН наблюдается в следующей последовательности: сталь в состоянии после закалки (независимо от содержания δ -феррита) → после ВТМО (с однородной структурой) → после ВТМО (с избыточным выделением нитридов) → холоднокатаная сталь → сенсibilизированное состояние.

8. Установлено, что коррозионная стойкость сварных соединений азотсодержащей стали типа 04X20H6Г11M2АФБ зависит от ряда факторов:

- высокая концентрация углерода (0,09–0,12 %С) в сварочном шве в сочетании с большой толщиной свариваемого проката вызывает повышение склонности металла шва к ПК и МКК;

- сосредоточение ПК в зоне (по линии) сплавления обусловлено гальванической коррозией из-за большой разницы в легировании металла шва и основного металла ($\Delta PRE = PRE_{мет.шва} - PRE_{осн.мет.} \geq 4,5$) и вследствие частичного распада ферритной фазы при использовании аустенитно-ферритных материалов;
- ПК на участке распада аустенита в ЗТВ основного металла связано со снижением показателя PRE из-за обеднения твердого раствора Cr и N при выделении карбидов и нитридов.

9. Разработана методология коррозионных испытаний сталей и их сварных соединений, объединяющая лабораторные исследования и натурные стендовые испытания и обеспечивающая рациональный выбор высокопрочных нержавеющей сталей для применения в составе высоконагруженных сварных конструкций в морских условиях (по критериям коррозионной стойкости и сопротивляемости коррозионному растрескиванию) и прогнозирование появления локальной коррозии при эксплуатации сварных конструкций. Разработанный комплекс методик выпущен в виде нормативной документации (Руководящих документов).

10. Разработаны рекомендации к структурно-фазовому составу Cr-Mn-Ni-N-V-Nb сталей аустенитного класса для обеспечения высокой стойкости к коррозионному растрескиванию, межкристаллитной и питтинговой коррозии, дифференцированные по способу упрочнения стали и области эксплуатации в морских условиях:

- в максимально жестких условиях эксплуатации нержавеющей сталей - при полном погружении в морскую воду - необходимо обеспечить наиболее гомогенную структуру, без выделений вторичных фаз; для стали с величиной $PRE = 31-32$ требуется обязательное применение электрохимической защиты;
- показана целесообразность применения азотсодержащих сталей в качестве корпусного материала или плакирующего слоя биметалла в районе переменного смачивания морской водой (по ватерлинии), при этом требуется ограничение содержания углерода (не более 0,04–0,05 %) для исключения МКК из-за режима термической обработки (закалки от $\sim 900^\circ\text{C}$ и отпуска при $600-640^\circ\text{C}$) для обеспечения свойств основного металла (судо-строительной стали);
- предлагается при использовании азотсодержащих сталей в морских атмосферных условиях применения покрытий протекторного типа (на основе алюминия) при обязательном условии получения качественного сплошного слоя и регулярного мониторинга его целостности при эксплуатации.

По результатам работ показана реальная возможность фактически на базе одного состава азотсодержащей ($\geq 0,30\% \text{N}$) хромомарганцевоникелевой композиции легирования получать высокопрочные нержавеющей аустенитные стали, упрочненные с помощью различных способов термической и термомеханической обработки (закалкой, старением, холодной и теплой

прокаткой, ВТМО). При совместной эксплуатации таких материалов в морской воде (без электроразъединений) в составе высоконагруженных морских конструкций и изделий судового машиностроения идентичность величин индекса питтингостойкости $PRE=31-32$ и показателей стойкости к питтинговой коррозии и коррозионному растрескиванию, а также совпадение диапазона значений потенциала коррозии ($E_{корр} = +0,13 \div +0,35$ В по н.в.э.) исключают контактную (гальваническую) коррозию.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Мушникова, С.Ю. Оценка коррозионной стойкости азотсодержащей стали в условиях абразивного воздействия / О.А. Харьков, С.Ю. Мушникова, О.Н. Парменова // **Вопросы материаловедения**. - 2020. - №2 (102). - С. 156-163.

2. Мушникова, С.Ю. Новая двухслойная сталь 10ХНЗМД + 04Х20Н6Г11М2АФБ с равнопрочными основным и плакирующим слоями / Г.Ю. Калинин, С.Н. Петров, Э.А. Ушанова, О.А. Харьков, С.Ю. Мушникова, Г.Д. Мотовилина, Ю.М. Маркова // **Материаловедение**. - 2018. № 12. - С. 3-11.

Mushnikova, S.Y. New 10KHN3MD + 04KH20N6G11M2AFB two-layer steel with full-strength base and cladding layers / G.Y. Kalinin, S.N. Petrov, E.A. Ushanova, O.A. Khar'kov, S.Y. Mushnikova, G.D. Motovilina, Y.M. Markova // *Inorganic Materials: Applied Research*. - 2019. - Т. 10. - № 4. - P. 892-900.

3. Мушникова, С.Ю. Структура, свойства и сопротивление коррозионному растрескиванию азотсодержащей стали, упрочненной термомеханической обработкой / С.Ю. Мушникова, С.К. Костин, В.В. Сагарадзе, Н.В. Катаева // **Физика металлов и материаловедение**. - 2017. - Т. 118. - № 11. - С. 1223-1235.

Mushnikova, S.Y. Structure, properties, and resistance to stress-corrosion cracking of a nitrogen-containing austenitic steel strengthened by thermomechanical treatment / S.Y. Mushnikova, S.K. Kostin, V.V. Sagaradze, N.V. Kataeva // *The Physics of Metals and Metallography*. - 2017. - Т. 118. - № 11. - P. 1155-1166.

4. Мушникова, С.Ю. Исследование структуры и свойств материала различных зон сварного соединения аустенитной азотсодержащей стали при упругопластическом деформировании / Э.С. Горкунов, Е.А. Путилова, С.М. Задворкин, А.В. Макаров, Н.Л. Печеркина, Г.Ю. Калинин, С.Ю. Мушникова, О.В. Фомина // **Физика металлов и материаловедение**. - 2016. - Т. 117. - № 11. - С. 1196-1206.

Mushnikova, S.Y. Investigation of the Structure and Properties of the Material of Various Zones of the Welded Joint of the Austenitic Nitrogen-Containing Steel upon Elastoplastic Deformation / E.S. Gorkunov, E.A. Putilova, S.M. Zadvorkin, A.V. Makarov, N.L. Pecherkina, G.Y. Kalinin, S.Y. Mushnikova, O.V. Fomina // *The Physics of Metals and Metallography*. - 2016. - V. 117. - №. 11. - P. 1153-1163.

5. Мушникова, С.Ю. Проблемы обеспечения коррозионной стойкости маломагнитных судостроительных сталей / С.Ю. Мушникова, Г.Ю. Калинин, А.А. Харьков // **Вопросы материаловедения**. - 2015. - № 2(82). - С. 151-160.

Mushnikova, S.Y. Corrosion resistance problems of low-magnetic shipbuilding steels / S.Y. Mushnikova, G.Y. Kalinin, A.A. Kharkov // *Inorganic materials: Applied Research*. - 2016. - V.7. - № 6. - P. 892-898.

6. Мушникова, С.Ю. Структура и свойства плакированной двухслойной стали для корпусов арктических судов / 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.

Mushnikova, S.Y. Structure and properties of two-layer clad steel used in arctic vessel hull building / V.V. Sagaradze, N.V. Kataeva, S.Y. Mushnikova, G.Y. Kalinin, O.A. Kharkov, S.K. Kostin, O.N. Parmenova // *Inorganic materials: applied research*. - 2016. - V.7. - № 6. - P. 815-823.

7. Мушникова, С.Ю. Сравнительный анализ коррозионного растрескивания аустенитных сталей с разным содержанием азота в хлоридных и водородосодержащих средах / С.Ю. Мушникова, В.В. Са-

гарадзе, Ю.И. Филиппов, Н.В. Катаева, В.А. Завалишин, В.А. Мальшевский, Г.Ю. Калинин, С.К. Костин // **Физика металлов и металловедение**. - 2015. - Т. 116. - № 6. - С. 663-671.

Mushnikova, S.Y. Comparative analysis of corrosion cracking of austenitic steels with different contents of nitrogen in chloride- and hydrogen-containing media / S.Y. Mushnikova, V.A. Malyshevskii, G.Y. Kalinin, S.K. Kostin, V.V. Sagaradze, Y.I. Filippov, N.V. Kataeva, V.A. Zavalishin // *Physics of Metals and Metallography*. - 2015. - V. 116. - № 6. - P. 626-635.

8. Мушникова, С.Ю. Особенности поведения магнитных характеристик перспективных азотсодержащих сталей при упругопластической деформации / Э.С. Горкунов, Е.А. Путилова, С.М. Задворкин, А.В. Макаров, Н.Л. Печеркина, Г.Ю. Калинин, С.Ю. Мушникова, О.В. Фомина // **Физика металлов и металловедение**. - 2015. - Т. 116. - № 8. - С. 884-896.

Mushnikova, S.Y. Behavior of magnetic characteristics in promising nitrogen-containing steels upon elastoplastic deformation / E.S. Gorkunov, E.A. Putilova, S.M. Zadvorkin, A.V. Makarov, N.L. Pecherkina, G.Y. Kalinin, S.Y. Mushnikova, O.V. Fomina // *The Physics of Metals and Metallography*. - 2015. - Т. 116. - № 8. - P. 838-849.

9. Мушникова, С.Ю. 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.

10. Мушникова, С.Ю. Механические характеристики азотистой аустенитной стали 04X20H6Г11M2АФБ при статическом растяжении в интервале температур от -70 до +140°C / Р.А. Саврай, А.В. Макаров, Э.С. Горкунов, Н.Л. Печеркина, С.А. Роговая, А.Л. Осинцева, Г.Ю. Калинин, С.Ю. Мушникова // **Вектор науки Тольяттинского государственного университета**. - 2015. - № 4 (34). - С. 100-107.

11. Мушникова, С.Ю. Структурные изменения при разных способах плакирования корпусного материала азотистой нержавеющей сталью / В.В. Сагарадзе, Н.В. Катаева, С.Ю. Мушникова, О.А. Харьков, Г.Ю. Калинин, В.Д. Ямпольский // **Физика металлов и металловедение**. - 2014. - Т. 115. - № 2. - С. 215-224.

Mushnikova, S.Y. Structural Transformations in Hull Material Clad by Nitrogen Stainless Steel using Various Methods / V.V. Sagaradze, N.V. Kataeva, S.Y. Mushnikova, O.A. Khar'kov, G.Y. Kalinin, V.D. Yam-pol'skii // *The Physics of Metals and Metallography*. - 2014. - V. 115. - №. 2. - P. 202-210.

12. Мушникова, С.Ю. Акустически регистрируемое коррозионное растрескивание под напряжением азотистых аустенитных сталей / Ю.И. Филиппов, В.В. Сагарадзе, В.А. Завалишин, Н.Л. Печеркина, Н.В. Катаева, С.Ю. Мушникова, С.К. Костин, Г.Ю. Калинин // **Физика металлов и металловедение**. - 2014. - Т. 115. - № 6. - С. 624-637.

Mushnikova, S.Y. Acoustic detection of stress-corrosion cracking of nitrogen austenitic steels / Yu.I. Filippov, V.V. Sagaradze, V.A. Zavalishin, N.L. Pecherkina, N.V. Kataeva, S.Y. Mushnikova, S.K. Kostin, G.Yu. Kalinin // *Physics of Metals and Metallography*. - 2014. - V. 115. - №.6. - P. 586-599.

13. Мушникова, С.Ю. Высокопрочные аустенитные свариваемые стали для судостроения / В.А. Мальшевский, Г.Ю. Калинин, А.С. Тепличева, С.Ю. Мушникова, О.В. Фомина, А.А. Харьков // **Вопросы материаловедения**. - 2014. - № 2 (78). - С. 26-35.

Mushnikova, S.Y. High-strength austenitic welded steel for shipbuilding / G.Y. Kalinin, V.A. Malyshevsky, A.S. Teplicheva, O.V. Fomina, S.Y. Mushnikova, A.A. Khar'kov // *Inorganic Materials: Applied Research* - 2015. - Т. 6. - № 6. - P. 559-565.

14. Мушникова, С.Ю. Проработка технологических процессов создания двухслойной стали с защитным плакирующим слоем из стали 04X20H6Г11M2АФБ / Г.Ю. Калинин, С.Ю. Мушникова, О.А. Харьков, О.В. Фомина, А.А. Харьков, В.Д. Ямпольский, Т.В. Вихарева // **Тяжелое машиностроение**. -

2013. - №9. - С.2-6.

15.Мушникова, С.Ю. Исследование ударно-волнового поведения конструкционной азотсодержащей стали после термообработки по различным режимам / Ю.И. Мещеряков, А.К. Диваков, Н.И. Жигачева, Г.В. Коновалов, Г.Ю. Б.К. Барахтин, Калинин, С.Ю. Мушникова, О.В. Фомина // **Деформация и разрушение материалов.** - 2013. - № 4. - С. 27-32.

Mushnikova, S.Y. Shock-wave behavior of structural nitrogen-bearing steel after heat treatment under various conditions / Y.I. Meshcheryakov, A.K. Divakov, N.I. Zhigacheva, G.V. Konovalov, B.K. Barakhtin, G.Y. Kalinin, S.Y. Mushnikova, O.V. Fomina // *Russian Metallurgy (Metally)* - 2014. - Т. 2014. - № 10. - P. 826-831.

16.Мушникова, С.Ю. Структура и трибологические свойства азотсодержащих нержавеющей аустенитных сталей / Л.Г. Коршунов, В.В. Сагарадзе, Н.Л. Черненко, Н.Л. Печеркина, Г.Ю. Калинин, С.Ю. Мушникова, О.А. Харьков // **Вопросы материаловедения.** - 2012. - № 3 (71). - С. 136-145.

17.Мушникова, С.Ю. Физическое моделирование процессов термомодеформационной обработки высокопрочной азотсодержащей аустенитной стали и исследование их влияния на микроструктуру и свойства / Г.Ю. Калинин, С.Ю. Мушникова, О.В. Фомина, А.С. Тепленичева, О.Г. Зотов, С.Ф. Соколов // **Металлы.** - 2011. - №2. - С. 40-47.

Mushnikova, S.Y. Physical simulation of a high-strength nitrogen-bearing austenitic steel and its effect on the microstructure and properties of the steel / G.Yu. Kalinin, S.Y. Mushnikova, O.V. Fomina, A.S. Tepleniicheva, O.G. Zotov, S.F. Sokolov // *Russian Metallurgy (Metally)*. - 2011. - № 3. - P. 202-208.

18.Мушникова, С.Ю. Влияние термической обработки на трещиностойкость горячекатаной высокоазотистой коррозионно-стойкой аустенитной стали 04X20H6Г11M2АФБ / В.М. Блинов, Л.Р. Ботвина, М.Р. Тютин, Е.В. Блинов, С.Ю. Мушникова, Н.А. Жаркова // **Металлы.** - 2011. - № 5. - С. 54-59.

Mushnikova, S.Y. Effect of heat treatment on the fracture toughness of hot-rolled corrosion-resistant austenitic high-nitrogen 0.4Cr20Ni6Mn11Mo2N0.5 steel / V.M. Blinov, L.P. Botvina, M.P. Tyutin, E.V. Blinov, S.Y. Mushnikova, N.A. Zharkova // *Russian metallurgy (Metally)*. - 2011. - №9. - P. 831-836.

19.Мушникова, С.Ю. Изменение магнитных свойств азотсодержащей аустенитной стали 04X20H6Г11AM2БФ в результате низкотемпературной деформации / В.А. Завалишин, В.В. Сагарадзе, Н.В. Катаева, Г.Ю. Калинин, С.Ю. Мушникова // **Вопросы материаловедения.** - 2011. - № 3 (67). - С. 13–18.

20.Мушникова, С.Ю. 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 (57). - С. 5-12.

21.Мушникова, С.Ю. Механические свойства аустенитной коррозионно-стойкой стали с повышенным содержанием азота / В.Ф. Терентьев, Е.В. Блинов, С.Ю. Мушникова, Д.В. Просвирнин, О.А. Харьков, О.В. Фомина, В.М. Блинов // **Деформация и разрушение материалов.** - 2011. - №5. - С. 30-37.

22.Мушникова, С.Ю. О механизмах микро-макро энергообмена при ударном нагружении твердых тел / Ю.И. Мещеряков, А.К. Диваков, Н.И. Жигачева, И.П. Макаревич, С.Ю. Мушникова, Г.Ю. Калинин // **Письма в ЖТФ.** - 2010. – Т. 36. - № 11. - С. 54-60.

Mushnikova, S.Y. Mechanisms of micro-macro energy exchange and dynamic strength of solids / Y.I. Meshcheryakov, A.K. Divakov, N.I. Zhigacheva, I.P. Makarevich, S.Y. Mushnikova, G.Y. Kalinin / *Technical Physics Letters*. - 2010. - Т. 36. - № 6. - P. 514-516.

23.Мушникова, С.Ю. Стойкость к питтинговой коррозии хромоазотистых сталей со сверхравновесным содержанием азота / С.Ю. Мушникова, М.В. Костина, Ч.А. Андреев, Л.Ц. Жекова // **Металлы.** - 2009. - №1. - С.36-41.

Mushnikova, S.Yu. Pitting corrosion resistance of chromium-nitrogen steels with an overequilibrium nitrogen content / S.Yu. Mushnikova, M.V. Kostina, Ch.A. Andreev, L.Ts. Zhekova // *Russian Metallurgy (Metal-*

ly). - 2009. - №1. - P. 30-35.

24.Мушникова, С.Ю. Коррозионно-стойкие высокопрочные азотистые стали / И.В. Горынин, В.А. Малышевский, Г.Ю. Калинин, С.Ю. Мушникова, О.А. Банных, В.М. Блинов, М.В. Костина // **Вопросы материаловедения**. - 2009. - №3 (59). - С.7-16.

25.Мушникова, С.Ю. Коррозионная стойкость нержавеющей судостроительных сталей / С.Ю. Мушникова, А.А. Харьков, Г.Ю. Калинин // **Морские интеллектуальные технологии**. - 2009. - №2 (4). - С. 63-67.

26.Мушникова, С.Ю. Влияние упрочняющей обработки на структуру и механические свойства закаленной азотсодержащей аустенитной стали 04X20H6Г11AM2БФ / В.В. Сагарадзе, А.И. Уваров, Н.Л. Печеркина, Г.Ю. Калинин, С.Ю. Мушникова // **Металловедение и термическая обработка металлов**. - 2008. - № 10 (610). - С. 33-38.

Mushnikova, S.Yu. The Effect of strengthening treatment on the structure and mechanical properties of nitrogen-containing austenitic steel 04Kh20N6G11AM2BF / V.V. Sagaradze, A.I. Uvarov, N.L. Pecherkina, G.Yu. Kalinin, S.Yu. Mushnikova // *Metal Science and Heat Treatment*. - 2008. - V. 50. - № 9-10. - P. 489-494.

27.Мушникова, С.Ю. Исследования структуры и свойств высокопрочной коррозионно-стойкой азотистой стали 04X20H6Г11M2АФБ / Г.Ю. Калинин, С.Ю. Мушникова, Е.В. Нестерова, О.В. Фомина, А.А. Харьков // **Вопросы материаловедения**. - 2006. - №1(45). - С.45-53.

28.Мушникова, С.Ю. Создание перспективных принципиально новых коррозионно-стойких корпусных сталей, легированных азотом / И.В. Горынин, В.В. Рыбин, В.А. Малышевский, Г.Ю. Калинин, С.Ю. Мушникова, Н.В. Малахов, В.Д. Ямпольский // **Вопросы материаловедения**. - 2005. - №2(42). - С.40-54.

29.Мушникова, С.Ю. Исследование влияния азота на стойкость к питтинговой коррозии аустенитных сталей / С.Ю. Мушникова, Ю.Л. Легостаев, А.А. Харьков, С.Н. Петров, Г.Ю. Калинин // **Вопросы материаловедения**. - 2004. - №2(38). - С.126-135.

30.Мушникова, С.Ю. Влияние азота на коррозионные и коррозионно-механические свойства стали со структурой азотистого мартенсита / В.М. Блинов, Г.Ю. Калинин, М.В. Костина, С.Ю. Мушникова, В.И. Попов, А.А. Харьков // **Металлы**. - 2003. - №4. - С.84-92/

Mushnikova, S.Yu. Effect of nitrogen on corrosion-resistance and mechanical properties of steel with nitrogen martensite structure / V.M. Blinov, G.Yu. Kalinin, M.V. Kostina, S.Yu. Mushnikova, V.I. Popov, A.A. Khar'kov // *Russian Metallurgy (Metally)* - 2003. - №4. - P. 360-366.

31.Мушникова, С.Ю. Влияние термической обработки на структуру и свойства высокопрочной азотсодержащей стали типа 07X14H5АД / Г.Ю. Калинин, М.В. Костина, В.Б. Куницын, С.Ю. Мушникова, В.Д. Ямпольский // **Металлы**. - 2000. - № 5. - С. 63-66.

32.Мушникова, С.Ю. Новая коррозионно-стойкая азотсодержащая аустенитная сталь НС-5Т / Г.Ю. Калинин, Ю.Л. Легостаев, В.А. Малышевский, С.Ю. Мушникова, А.А. Харьков // **Вопросы материаловедения**. - 1996. - вып.3(6). - С.5-15.

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

34.Mushnikova, S. Prediction of steel resistance to stress corrosion cracking in seawater based on accelerated tests and structural studies / S. Mushnikova, O. Khar'kov // Сборник статей межд. конф. «Коррозия в нефтегазовой отрасли», CORROSION OIL&GAS, СПбПУ, г. Санкт-Петербург, E3S Web of Conferences. - 2019. - 121(7) - 04009 - P. 1-5.

35.Мушникова, С.Ю. Коррозионные испытания модельных образцов и габаритных сварных конструкций из судостроительных корпусных сталей в натурных морских условиях / А.С. Орыщенко,

Г.Ю. Калинин, О.В. Фомина, С.Ю. Мушникова // В сборнике: Коррозия, старение и биостойкость материалов в морском климате. Материалы III межд. научно-техн. конф. 2018. - С. 56-62.

36.Мушникова, С.Ю. Новые конструкционные материалы для корпусов арктических судов / В.В. Сагарадзе, Н.В. Катаева, С.Ю. Мушникова, Г.Ю. Калинин, В.А. Малышевский, О.А. Харьков // В сборнике: Научно-технические проблемы освоения Арктики. 2015. - С. 437-451.

37.Mushnikova, S.Yu. Study of stress corrosion cracking of austenitic steels in seawater / A.S. Oryshchenko, S.Yu. Mushnikova, A.A. Kharkov, G.Y. Kalinin // The European Corrosion Congress EUROCORR'2010, September 13-17, 2010. - Moscow, Russia. - V. 2. - P. 999-1010.

38.Mushnikova, S.Yu. Influence of alloying and temperature strain upon formation of structure, necessary mechanical and corrosion properties in austenitic nitrogen containing steels / V.V. Rybin, G.Y. Kalinin, S.Yu. Mushnikova // Proceedings of 10-th International Conference «High Nitrogen Steel» (HNS), July 6-8, 2009. - Moscow, Russia. - P. 106-111.

39.Mushnikova, S.Yu. Effect of the structure and phase composition on the pitting corrosion resistance of the Cr-N steels with overequilibrium nitrogen content / S.Yu. Mushnikova, M.V. Kostina, Ch.A. Andreev, L.Ts. Zhekova // Proceedings of 10-th International Conference «High Nitrogen Steel» (HNS), July 6-8, 2009. - Moscow, Russia. - P. 300-305.

40.Малышевский В.А., Калинин Г.Ю., Цуканов В.В., Мушникова С.Ю. и др. Аустенитная высокопрочная коррозионно-стойкая сталь и способ её выплавки // **Патент** на изобретение № RU 2456365. Бюл. № 20 от 20.07.2012г.

41.Горьнин И.В., Рыбин В.В., Малышевский В.А., Мушникова С.Ю. и др. Коррозионно-стойкая высокопрочная немагнитная сталь и способ ее термомеханической обработки // **Патент** на изобретение № RU 2392348. Бюл. № 17 от 20.06.2010 г.

42.Орыщенко А.С., Малышевский В.А., Калинин Г.Ю., Мушникова С.Ю. и др. Высокопрочная коррозионно-стойкая высокоазотистая немагнитная сталь // **Патент** на изобретение № RU 2425905. Бюл. № 22 от 10.08.2011г.

43.Блинов В.М., Банных И.О., Блинов Е.В., Мушникова С.Ю. и др. Высокопрочная немагнитная коррозионно-стойкая сталь // **Патент** на изобретение № RU 2421538. Бюл. № 17 от 20.06.2011г.

44.Сагарадзе В.В., Уваров А.И., Печеркина Н.Л., Мушникова С.Ю. и др. Способ получения толстолистового проката из аустенитной немагнитной стали // **Патент** на изобретение № RU 2366728. Бюл. № 25 от 10.09.2009г.

45.Сагарадзе В.В., Уваров А.И., Печеркина Н.Л., Мушникова С.Ю. и др. Способ упрочнения аустенитной немагнитной стали // **Патент** на изобретение № RU 2405840. Бюл. № 34 от 10.12.2010г.

46.Малышевский В.А., Хлусова Е.И., Калинин Г.Ю., Мушникова С.Ю. и др. Двухслойный стальной прокат // **Патент** на изобретение № RU 2487959. Бюл. № 10 от 20.07.2013г.

Подписано в печать «23» июня 2021 г. Формат 60x48 1/16.

Печать – офсетная. Усл. п. л. 1,4. Уч.-изд. л. 1.05.

Тираж 90 экз. Заказ № 2/52

Отпечатано в типографии НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей»

191015, Санкт-Петербург, улица Шпалерная, дом 49

Лицензия на полиграфическую деятельность

Лр № 020644 от 13 октября 1997 г.