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

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)

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Санкт-Петербург
2021

# ОГЛАВЛЕНИЕ


Стр.

**ВВЕДЕНИЕ** 7

**ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ В МОРСКОЙ ВОДЕ НЕРЖАВЕЮЩИХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ АУСТЕНИТНОГО КЛАССА, УПРОЧНЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ**…… 21

1.1 Современные тенденции применения нержавеющих сталей в морских и прибрежных условиях…….. 21

1.2 Особенности коррозионных процессов нержавеющих сталей в морских и прибрежных условиях и требования нормативных документов, регламентирующих коррозионную стойкость и коррозионно-механическую прочность…… 26

1.2.1 Питтинговая и щелевая коррозия……. 26

1.2.2 Межкристаллитная и контактная коррозия, коррозионная стойкость сварных соединений……. 29

1.2.3 Коррозионное растрескивание…… 35

1.3 Легирование азотом, как перспективный способ одновременного повышения коррозионной стойкости и упрочнения нержавеющих сталей аустенитного класса 40

1.3.1 Роль азота в повышении коррозионной стойкости нержавеющих сталей…… 44

1.3.1.1 Влияние азота на пассивность, стойкость к питтинговой и щелевой коррозии 44

1.3.1.2 Совместное влияние азота и основных легирующих элементов аустенитных нержавеющих сталей на стойкость к питтинговой и щелевой коррозии…….. 48

1.3.2 Общая характеристика структурно-фазовых состояний азотсодержащих сталей аустенитного класса, формируемых при различных способах упрочнения, их влияние на коррозионные свойства……. 54

1.3.2.1 Участие азота в твердорастворном упрочнении, его влияние на сопротивляемость межкристаллитной коррозии и коррозионному растрескиванию…… 55

1.3.2.2 Дисперсионное упрочнение нитридами при старении, коррозионные свойства состаренных аустенитных сталей……. 64

1.3.2.3 Упрочнение аустенитных сталей при холодной и теплой пластической деформации, влияние на сопротивляемость коррозионным разрушениям……. 66

1.3.2.4 Влияние азота на упрочнение аустенитных сталей при ВТМО и стойкость к коррозии…….. 74

1.4 Особенности структуры и коррозионных свойств сварных соединений азотсодержащих аустенитных сталей…… 79

1.5 Постановка задачи работы……. 85

**ГЛАВА 2 ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕРЖАВЕЮЩИХ АУСТЕНИТНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ, УПРОЧНЕНННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ**…….. 91

2.1 Нержавеющие стали аустенитного класса с применением твердорастворного способа упрочнения и ВТМО…… 92

2.1.1 Влияние равновесного содержания азота на структуру и механические свойства…. 93

2.1.2 Влияние сверхравновесного содержания азота на структуру и механические свойства… 100

2.1.3 Влияние аустенитообразующих элементов никеля и марганца……. 101
2.1.4 Влияние ферритообразующих элементов хрома и молибдена……... 106
2.1.5 Структура и свойства азотсодержащих аустенитных сталей, полученных по технологии высокотемпературной термомеханической обработки……. 108
2.2 Стали с применением зернограничного и дисперсионного упрочнения……. 113
2.2.1 Влияние нитридо- и карбидообразующих элементов ванадия и ниобия в сталях, изготовленных с применением ВТМО и закалки……... 114
2.2.2 Влияние ванадия и ниобия в состаренных сталях……. 116
2.3 Упрочнение нержавеющей аустенитной стали при теплой деформации…… 121
2.4 Упрочнение нержавеющих аустенитных сталей при холодной деформации…….. 123
2.4.1 Влияние степени холодной деформации прокаткой…….. 123
2.4.2 Сравнительный анализ микроструктуры и механических свойств холоднодеформированных сталей: 04Х20Н6Г11М2АФБ и 08Х18Н10Т……. 126
2.4.3 Влияние исходной толщины заготовки при холодной деформации…… 128
2.4.4 Механические свойства аустенитных сталей при отрицательных температурах. Устойчивость к мартенситному превращению…….. 129
2.4.5 Формирование мартенсита деформации в стали с высокой концентрацией легирующих элементов, снижающих энергию упаковки……. 132
Выводы по главе 2…… 135
**ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ СКЛОННОСТИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ К МЕЖКРИСТАЛЛИТНОЙ КОРРОЗИИ**… 139
3.1 Влияние содержания элементов внедрения: углерода и азота…… 139
3.1.1 Результаты термодинамического моделирования образования фаз в аустенитной стали с различным содержанием углерода и азота…… 139
3.1.2 Экспериментальные исследования влияния углерода и азота на стойкость к межкристаллитной коррозии…….. 143
3.2 Влияние содержания карбидо- и нитридообразующих элементов…… 158
3.2.1 Исследование влияния хрома и молибдена……... 158
3.2.2 Исследование влияния ниобия и ванадия…….. 159
3.2.3 Определение соотношения содержания элементов-стабилизаторов МКК к концентрации углерода……. 161
3.3 Влияние способов упрочнения азотсодержащей стали на МКК……. 167
3.3.1 Влияние режимов ВТМО……. 167
3.3.2 Влияние старения…….. 171
3.3.3 Влияние холодной и теплой пластической деформации……... 172
Выводы по главе 3……. 174
**ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ К ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ**……. 177
4.1 Выбор и обоснование методов определения стойкости к питтинговой и щелевой коррозии…… 178
4.1.1 Анализ существующих методов испытаний на питтинговую и щелевую коррозию и требований к их проведению…… 178
4.1.2 Выбор условий проведения испытаний химическим и электрохимическим методами 185
4.1.3 Разработка методик стендовых испытаний в природной морской воде…… 202

4.2 Исследование влияния химического и структурно-фазового состава азотсодержащих сталей аустенитного класса, полученных с применением различных способов упрочнения, на стойкость к питтинговой коррозии…… 210
4.2.1 Склонность к ПК азотсодержащих сталей с твердорастворным способом упрочнения 210
4.2.1.1 Влияние элементов, учтенных в формуле индекса питтингостойкости PRE (N, Cr, Mo)…… 211
4.2.1.2 Влияние элементов, не учтенных в формуле индекса питтингостойкости PRE (Mn и Ni)…….. 219
4.2.1.3 Влияние ферритной фазы…… 222
4.2.2 Склонность к ПК азотсодержащих сталей, упрочненных высокотемпературной термомеханической обработкой……. 228
4.2.3 Влияние старения, провоцирующих нагревов и теплой пластической деформации азотсодержащих сталей на стойкость к ПК…… 230
4.2.4 Влияние холодной пластической деформации азотсодержащих сталей на стойкость к ПК 241
4.2.4.1 Исследование влияния степени холодной пластической деформации на стойкость к ПК стабильноаустенитной азотсодержащей стали…… 241
4.2.4.2 Влияние мартенсита деформации, образованного при отрицательной температуре……. 247
4.2.5 Стойкость азотсодержащих сталей к щелевой коррозии…… 249
4.3 Стойкость азотсодержащих сталей к локальным видам коррозии при испытании в природной морской воде……. 251
4.3.1 Анализ результатов испытаний образцов в Черном море……..... 252
4.3.2 Результаты испытаний образцов в Южно-Китайском море……. 258
4.3.3 Испытания нержавеющих сталей на трубном стенде…… 264
Выводы по главе 4……. 266
**ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ СОПРОТИВЛЯЕМОСТИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ КОРРОЗИОННОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ**… 273
5.1 Выбор и обоснование методов испытаний на коррозионное растрескивание…… 276
5.1.1 Анализ существующих методов испытаний на КР и требований к их проведению.. 277
5.1.1.1 Испытания на КР статически нагруженных гладких образцов…… 278
5.1.1.2 Испытания статически нагруженных образцов с усталостной трещиной с применением основных принципов линейной механики разрушения……. 280
5.1.1.3 Динамические испытания на КР с медленным деформированием образцов... 286
5.1.2 Разработка методики испытаний на КР образцов с трещиной при консольном изгибе со ступенчато возрастающей нагрузкой……. 291
5.1.3 Разработка методики испытаний на КР гладких цилиндрических образцов при одноосном растяжении с малой постоянной скоростью (SSRT)…….. 296
5.1.4 Испытания на КР методом трехточечного изгиба при медленном деформировании образцов с трещиной……. 300
5.1.5 Испытания на сульфидное (сероводородное) коррозионное растрескивание…… 302
5.1.6 Выбор и обоснование коррозионных сред, применяемых при испытании на КР….. 302
5.2 Исследование влияния структурно-фазового состава азотсодержащих сталей аустенитного класса на стойкость к коррозионному растрескиванию в растворах хлоридов при комнатной температуре…… 308
5.2.1 Коррозионное растрескивание азотсодержащих сталей, полученных с применени-

ем твердорастворного способа упрочнения и ВТМО…… 311
5.2.1.1 Исследование влияния δ-феррита на сопротивляемость КР при испытании методом консольного изгиба образцов с трещиной…… 313
5.2.1.2 Исследование влияния δ-феррита на сопротивляемость КР при испытании методом SSRT…… 325
5.2.1.3 Анализ влияния нитридной фазы на сопротивляемость КР…….. 329
5.2.2 Коррозионное растрескивание состаренных азотсодержащих сталей……. 330
5.2.2.1 Влияние сенсибилизации при выделении карбидов хрома…… 331
5.2.2.2 Влияние сенсибилизации при выделении нитридов хрома…… 339
5.2.2.3 Влияние продуктов распада δ-феррита…… 342
5.2.3 Коррозионное растрескивание сталей, упрочняемых при холодной деформации… 345
5.2.3.1 Испытания холоднокатаных сталей на КР методом SSRT…… 346
5.2.3.2 Испытания холоднокатаных сталей на КР методом консольного изгиба при ступенчатом нагружении……... 350
5.3 Коррозионное растрескивание азотсодержащих сталей в условиях питтингообразования……. 357
5.4 Исследование влияния структурно-фазового состава азотсодержащих сталей на стойкость к КР в хлоридных растворах при повышенных температурах……. 363
5.4.1 Испытания в растворах хлористого натрия……. 363
5.4.2 Испытания в растворах хлористого кальция…… 365
5.5 Исследование влияния структурно-фазового состава азотсодержащих сталей на стойкость к коррозионному растрескиванию в сероводородсодержащей среде……. 379
5.6 Сравнение стойкости к КР исследуемых азотсодержащих материалов с применяемыми в судостроении нержавеющими сталями…… 385
5.7 Сравнительный анализ коррозионных сред и схем нагружения образцов, используемых при испытании на КР азотсодержащих сталей…… 386
Выводы по главе 5…… 391
**ГЛАВА 6 ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ. РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ К ВЫСОКОПРОЧНЫМ АЗОТСОДЕРЖАЩИМ СТАЛЯМ АУСТЕНИТНОГО КЛАССА ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ВЫСОКОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ И СОПРОТИВЛЯЕМОСТИ КОРРОЗИОННОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ В МОРСКИХ УСЛОВИЯХ**…….. 398
6.1 Исследование коррозионных свойств сварных соединений азотсодержащих сталей 398
6.1.1 Стойкость сварных соединений к межкристаллитной коррозии…… 399
6.1.2 Стойкость сварных соединений к питтинговой коррозии…… 400
6.1.3 Коррозионная стойкость сварных соединений в природной морской воде……. 413
6.1.4 Исследование сопротивляемости сварных соединений коррозионному растрескиванию…… 418
6.2 Разработка рекомендаций к структурно-фазовому составу высокопрочных азотсодержащих сталей аустенитного класса для обеспечения высокой стойкости к ПК, МКК, КР в морских условиях…… 420
6.2.1 Рекомендации для применения азотсодержащих сталей при полном погружении в морскую воду. Влияние способа упрочнения сталей на потенциал коррозии…… 420
6.2.2 Рекомендации для применения азотсодержащих сталей в районе переменного сма-

чивания морской водой. Коррозионная стойкость плакирующего слоя биметалла из азотсодержащих сталей…… 424

6.2.3 Рекомендации для применения азотсодержащих сталей в морских атмосферных условиях…… 426

6.3 Разработка перечня необходимых коррозионных испытаний и соответствующих методик, обеспечивающих длительную эксплуатацию высокопрочных нержавеющих сталей аустенитного класса в морских условиях…… 429

Выводы по главе 6…… 430

**ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ**…… 435

**ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**…… 440

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**…… 441

**ПРИЛОЖЕНИЯ**…… 483

ПРИЛОЖЕНИЕ А Международные и национальные стандарты, руководства и правила выбора нержавеющих сталей для применения в конструкциях морской техники и шельфовых сооружений……... 484

ПРИЛОЖЕНИЕ Б Химические составы и механические свойства исследуемых сталей с переменным легированием…… 495

ПРИЛОЖЕНИЕ В Сравнение ускоренных методов испытаний нержавеющих сталей на стойкость к питтинговой и щелевой коррозии…… 508

ПРИЛОЖЕНИЕ Г Нормативные документы, содержащие требования к проведению испытаний сталей и сплавов на коррозионное растрескивание…… 514

ПРИЛОЖЕНИЕ Д Акты внедрения результатов работы…….. 526

# ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Нержавеющие аустенитные хромоникелевые стали в течение десятилетий 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 нержавеющих сталей для изготовления крупногабаритных объектов морской техники (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»). Из различных марок нержавеющих сталей серийно изготавливают изделия судового машиностроения: трубопроводы и трубопроводную арматуру (насосы, клапаны), теплообменники, гребные винты и валы, а также крыльевые и рулевые устройства, мачты, трапы, обтекатели гидроакустических станций, цистерны и контейнеры, камбузное оборудование, опреснительные и рефрижераторные установки, технологическое оборудование на судах-рыбоперерабатывающих плавучих заводах.

За последние 20 лет сфера применения нержавеющих сталей значительно расширилась за счет активного внедрения в индустрию строительства ответственных морских и прибрежных сооружений, расположенных в различных климатических районах, в том числе в субтропической и тропической зонах. Со стабильно нарастающим темпом по всему миру, особенно на территории динамично развивающихся стран Азии, на базе металлопродукции из нержавеющих сталей строятся мосты, морские пирсы, береговые ветрогенераторы, приливные электростанции, сооружаются несущие конструкции высотных зданий на береговой и намывной линии моря.

Такое широкомасштабное применение нержавеющих сталей в морских условиях, начиная с 2000-х гг., с одной стороны, связано с развитием нового подхода к разработке и внедрению перспективных материалов − концепции жизненного цикла изделия. В соответствии с данной концепцией дорогостоящие при первоначальном изготовлении нержавеющие стали способны заменить более дешевые низколегированные и легированные стали благодаря формированию сбалансированного сочетания комплекса основных физико-механических свойств (соотношения характеристик прочности − пластичности) с высокой коррозионной стойкостью. При этом экономия при эксплуатации достигается за счет отказа от нанесения и регулярного возобновления лакокрасочных покрытий, уменьшения веса конструкций, рассчитанных без планируемых потерь на коррозионный износ, возможности почти стопроцентной утилизации (переплава и повторного использования).

С другой стороны, перспективы использования нержавеющих аустенитных сталей в качестве конструкционного материала обусловлены их способностью к многократному повыше-

нию прочностных характеристик до уровня высокопрочных низколегированных конструкционных сталей за счет применения различных режимов термических и термодеформационных 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 таких материалов 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 среди высокопрочных аустенитных сталей наибольшими потенциальными возможностями обладают азотсодержащие стали благодаря уникальной способности азота не только участвовать, но и играть ведущую роль практически во всех механизмах упрочнения. Теоретические основы создания нержавеющих сталей, легированных азотом, в конце 1980-х − начале 1990-х гг. за рубежом заложили известные ученые, такие как Шпайдель М.О., Штейн Г., Угговицер 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., Смарыгиной 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-НиПТ, Санкт-Петербург); Вознесенской Н.М., Тонышевой 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.

Значительный научный интерес к нержавеющим азотсодержащим сталям аустенитного класса обусловлен тем, что легирование азотом способствует не только росту прочностных характеристик, но и увеличению стойкости против питтинговой и щелевой коррозии. Безусловно, такая особенность реализуемых в азотсодержащих сталях свойств, дает широкие возможности

их использования в качестве высоконагруженного конструкционного материала в коррозионно-активных средах, в т.ч. в морской воде.

Переходя к аргументации перспективности применения высокопрочных азотсодержащих сталей для изготовления морских конструкций, следует отметить два важных обстоятельства. Во-первых, объекты морской техники отличаются сложным конструктивным исполнением. Они состоят из сварных и резьбовых крепежных соединений разнородных материалов (сталей и сплавов различных марок). Для предотвращения контактной коррозии анодного металла, входящего в состав таких соединений, полностью погруженных в морскую воду, эффективно применение электрохимической противокоррозионной защиты или электроразъединений. При невозможности их установки контактируемые металлы должны обладать близкими значениями потенциалов коррозии. Применительно к нержавеющим сталям такой подход реализуется путем использования материалов со сходным химическим составом.

Во-вторых, сборка тяжелонагруженных конструкций объектов морской техники и морских сооружений 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.

В связи с этим, благодаря способности азота к существенному повышению прочностных характеристик при разных упрочняющих обработках, имеется реальная перспектива строительства высоконагруженных морских конструкций практически полностью из нержавеющей азотсодержащей аустенитной стали приблизительно одной композиции легирования. Преимущества такого подхода обусловлены еще и тем, что наличие единого базового состава стали исключит возникновение контактной коррозии. Однако еще остаются нерешенными вопросы выбора наиболее благоприятной композиции легирования азотсодержащей стали, обеспечивающей реализацию различных механизмов упрочнения с получением комплекса основных механических свойств и соответствующих структурных состояний в сочетании с высокой стойкостью к питтинговой (ПК), щелевой (ЩК), межкристаллитной коррозии (МКК) и коррозионному растрескиванию (КР) в морской воде.

Принципиальная роль азота в формировании коррозионной стойкости состоит в том, что он вносит существенный вклад в усиление защитных свойств пассивной пленки и, тем самым, в повышение сопротивляемости питтингообразованию. Однако указанное преимущество характерно для азотсодержащих сталей в состоянии после закалки на твердый раствор аустенита, имеющих предел текучести не выше 500 МПа. Вопросы питтингостойкости аустенитных сталей, обладающих значением $\sigma_{0,2}$ = 650÷1400 МПа после различных упрочняющих обработок и

содержащих более 0,25 % азота, остаются малоизученными. Вместе с тем, систематического исследования требуют и проблемы склонности к межкристаллитной коррозии и коррозионному растрескиванию под напряжением в силу наличия противоречивых данных о влиянии азота на указанные свойства. Также необходимо изучить коррозионные свойства сварных соединений азотсодержащих сталей, поскольку они считаются наиболее слабым звеном 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 азотсодержащих материалов является отсутствие комплексного подхода к аттестации высокопрочных нержавеющих сталей (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 (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 нержавеющих сталей зарубежных производителей. Поэтому наряду с разработкой новых азотсодержащих сталей и технологий их упрочнения, обеспечивающих высокую стойкость к питтинговой и межкристаллитной коррозии, коррозионному растрескиванию, или даже с их опережением должна создаваться методологическая база коррозионных испытаний.

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

- разработка научных основ прогнозирования коррозионных свойств нержавеющих 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 нержавеющих 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 нержавеющих 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 нержавеющих 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 нержавеющих сталей и их сварных соединений на коррозионное растрескивание, питтинговую и щелевую коррозию на базе проведения ускоренных лабораторных и натурных 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 нержавеющие 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 электрошлакового переплава (ЭШП).

**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.

**Научная новизна** определяется следующими результатами, полученными впервые:

1. Показано, что в хромомарганцевоникелевых азотсодержащих (≥ 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 отно-

шению 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 нержавеющих 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 нержавеющих сталей аустенитного класса, содержащих ≥ 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 сенсибилизации 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 фазу; 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 водоро-

да в феррит, но меньшей растворимости в нем по сравнению с аустенитом; 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 (≤ 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 Cr и Mo;
- 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 (≤ 0,05 %C) стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ, 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/см$^2$), 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/см$^2$) вне зависимости от уровня прочности проявляют бóльшую склонность к ПК и КР (в 3,5 % NaCl при катодной поляризации $E \leq -1,0$ В (н.в.э.); в горячих концентрированных растворах $CaCl_2$; в сероводородной среде).

4. Установлено, что по сравнению с традиционными нержавеющими сталями типа 08Х18Н10Т, 12Х18Н10Т, 10Х17Н13М2Т, 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, вы-

зывающих МКК сталей при повышении температуры провоцирующего нагрева: при 650÷700 ºС – это специальные карбиды $Me_{23}C_6$; при 750 ºС – совместное выделение $Me_{23}C_6$ и нитрида хрома $Cr_2N$; при 800÷900 ºС – 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 °С (для гомогенной стали, свободной от вторичных фаз) до 40÷50 °С (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 несенсибилизированном состоянии. Катодная поляризация $E \leq -0{,}65$ В (н.в.э.) при использовании штатных протекторов не предотвращает КР сенсибилизированной азотсодержащей стали в морской воде, вызывая изменение анодного механизма КР на водородный, обусловленный присутствием карбонитридов.

Установлено, что термическое старение и теплая деформация низкоуглеродистой (≤0,05%С) стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ при температуре ≤ 600 °С (ниже диапазона выделения нитридной фазы) не приводит к интенсификации коррозионных процессов.

5. Обоснованы условия обеспечения высокой коррозионной стойкости сварных соединений азотсодержащей стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ, 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 °С) температуры послесварочной термической обработки, используемой для снижения уровня остаточных сварочных напряжений и уменьшения деформации сварных конструкций.

6. Разработанный комплекс методик коррозионных испытаний нержавеющих сталей и их сварных соединений объединяет лабораторные методы и натурные стендовые испытания и обеспечивает рациональный выбор высокопрочных нержавеющих 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 сопротив-

ляемости коррозии нержавеющих сталей в Черном и Южно-Китайском морях по результатам ускоренных лабораторных испытаний с учетом степени обрастания и длительности морской экспозиции.

**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.

**Практическая значимость работы**

Проведенные систематические исследования коррозионных свойств нержавеющих 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 термодеформационной обработки.

Результаты исследований использованы при разработке химических составов нержавеющих 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 04Х20Н6Г11М2АФБ 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 нержавеющих сталей к питтинговой и щелевой коррозии химическим методом. Методика»;

− РД5.АЕИШ.3593-2012 «Определение стойкости к питтинговой коррозии коррозионностойких 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 натурных коррозионных испытаний судовой арматуры и элементов трубопроводов в движущейся морской воде. Методика».

− РД5.АЕИШ.3639-2013 «Определение стойкости сварных соединений нержавеющих 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 нержавеющих 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 нержавеющих сталей и сварных соединений в природной морской воде Черного моря и Южно-Китайского моря. Применение разработанных методик позволяет оптимизировать выбор нержавеющих 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»).

**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».

териалы 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, ВолгГТУ, 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. Одинга «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.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Результаты исследований стойкости к питтинговой коррозии и коррозионному растрескиванию в водных растворах хлоридов нержавеющих 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 прово-

цирующих 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 питтингостойкости 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, обеспечивающий всестороннюю и надежную оценку коррозионных свойств нержавеющих сталей в морской воде и объединяющий исследования в лабораторных и натурных условиях.

**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.

**Первая глава** посвящена аналитическому обзору современного состояния исследований в области коррозии нержавеющих аустенитных сталей. Рассмотрены тенденции применения нержавеющих сталей в морских и прибрежных условиях, а также требования нормативных документов, учитывающие особенности коррозионных процессов при указанной эксплуатации. Представлены данные о положительном влиянии легирования азотом на устойчивость пассив-

ного состояния нержавеющих сталей, обеспечивающую высокую стойкость к питтинговой и щелевой коррозии, а также об участии азота в различных механизмах упрочнения. Проанализирована противоречивая информация о сопротивляемости межкристаллитной коррозии и коррозионному растрескиванию азотсодержащих сталей. Показаны существующие проблемы, связанные с отсутствием систематических знаний о роли азота в формировании коррозионных свойств в зависимости от способа упрочнения и структурного состояния сталей. Сформулирована постановка целей и задач работы.

**Вторая глава** содержит данные о химическом, структурно-фазовом составе и механических свойствах нержавеющих Cr-Mn-Ni-N-Mo-V-Nb аустенитных сталей, изготовленных (по различным технологиям, с варьированием концентраций легирующих элементов) для изучения коррозионных свойств. Приведены результаты экспериментальных исследований влияния на структурно-фазовый состав содержания азота (равновесного, более 0,25 % и сверхравновесного), а также аустенитообразующих (никеля и марганца), ферритообразующих (хрома и молибдена), нитридообразующих (ванадия и ниобия) элементов.

**В третьей главе** представлены результаты исследований стойкости к межкристаллитной коррозии хромомарганцевоникелевых сталей в зависимости от содержания элементов внедрения (углерода и азота) и элементов-стабилизаторов (ниобия и ванадия) после провоцирующих нагревов, проведенных при различных температурно-временных параметрах. Изучена склонность к МКК стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ, упрочненной при ВТМО, старении, холодной и теплой деформации.

**Четвертая глава** посвящена исследованию стойкости нержавеющих азотсодержащих сталей к питтинговой коррозии на базе ускоренных испытаний в лабораторных условиях (химическим и электрохимическим методами) и при длительной экспозиции в природной морской воде. Установлены закономерности влияния концентраций основных легирующих элементов, учтенных (N, Cr, Mo) и не учтенных (Mn, Ni) в формуле расчета индекса питтингостойкости PRE. Выявлены зависимости стойкости к ПК от температурных и деформационных параметров упрочняющих обработок. Выполнен сравнительный анализ результатов лабораторных и стендовых натурных испытаний. Проведено сопоставление коррозионной стойкости со структурно-фазовым составом азотсодержащих сталей (структурой наклепа, наличием нитридов, δ-феррита, мартенсита деформации).

**В пятой главе** приведены экспериментальные результаты исследования склонности к коррозионному растрескиванию Cr-Mn-Ni-N-Mo-V-Nb сталей. Чувствительность к КР оценивалась методом консольного изгиба (балочных образцов типа Шарпи с предварительно выращенной трещиной) и при медленном растяжении (гладких цилиндрических образцов). В качестве коррозионной среды использованы растворы хлоридов (NaCl, $CaCl_2$, $FeCl_3$) различной концентрации. Определены закономерности влияния структурно-фазового состава стали типа

04Х20Н6Г11М2АФБ (после высокотемпературной закалки, старения, ВТМО и холодной прокатки) на характеристики сопротивляемости к КР в хлоридных растворах при комнатной и повышенных до 90ºС температурах, при наводораживании катодной поляризацией и насыщении сероводородом.

**Шестая глава** содержит результаты исследований влияния неоднородности химического и структурно-фазового состава металла различных зон сварных соединений азотсодержащих сталей на коррозионную стойкость и сопротивляемость коррозионному растрескиванию. Показана принципиальная возможность и эффективность применения аустенитной азотсодержащей стали в качестве плакирующего слоя при изготовлении толстолистового листового проката двухслойной стали. На основе обобщения и сопоставления результатов, полученных при коррозионных и механических испытаниях, разработаны рекомендации к структурно-фазовому составу азотсодержащих сталей аустенитного класса различного уровня прочности, обеспечивающие высокую стойкость к питтинговой, межкристаллитной коррозии и коррозионному растрескиванию в морских условиях. Сформулированы требования к проведению аттестационных испытаний нержавеющих сталей в части оценки коррозионных свойств, включающие перечень необходимых экспериментов и соответствующие методики.

**В Приложении** представлены перечни нормативных документов с указанием требований к коррозионной стойкости нержавеющих сталей для морского применения (Приложение А); химические составы и механические свойства исследуемых материалов (Приложение Б); краткое описание стандартных методик по определению стойкости к питтинговой и щелевой коррозии (Приложение В), коррозионному растрескиванию (Приложение Г); акты внедрения результатов работы (Приложение Д).

# ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ В МОРСКОЙ ВОДЕ НЕРЖАВЕЮЩИХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ АУСТЕНИТНОГО КЛАССА, УПРОЧНЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

## 1.1 Современные тенденции применения нержавеющих сталей в морских и прибрежных условиях

Ежегодные потери массы металлических изделий и конструкций по причине коррозии составляют до 12 % общей массы металлофонда Российской Федерации, что соответствует утрате до 30% ежегодно производимого металла. Из них 20% снова используется в металлургии (в качестве шихтового материала) и около 10% безвозвратно теряется [1]. В промышленно развитых странах потери от коррозии также велики и составляют от 2 до 4% валового национального продукта. При этом общая масса вышедших из строя металлических конструкций, изделий и оборудования составляют от 10 до 20% годового производства стали. Согласно специальным исследованиям NACE (американской ассоциации инженеров-коррозионистов – National Association of Corrosion Engineers), ежегодный ущерб от коррозии в США и затраты на борьбу с ней оцениваются в 276 млрд. долларов (или 3,1% валового национального продукта). Это примерно в 16 раз превышает ежегодные расходы, обусловленные стихийными бедствиями (торнадо, наводнениями, штормами, цунами, пожарами и т.д.) [2, 3]. Несмотря на то, что на потери от коррозии кораблей ВМФ США и гражданских судов приходится всего около двух процентов указанных затрат, общая сумма достаточно велика и составляет 5,2 млрд. долларов [4]. Для её снижения направлены значительные усилия, включающие выбор, разработку и совершенствование материалов, устойчивых к коррозии, и создание средств противокоррозионной защиты.

Одним из основных решений проблемы коррозии является использование коррозионностойких материалов, и, в первую очередь, нержавеющих сталей (stainless steels). Именно благодаря высокой сопротивляемости коррозии в агрессивных средах нержавеющие стали (НС) находят широкое применение в химической, нефтехимической, пищевой, фармацевтической, целлюлозно-бумажной промышленности, медицине и атомной энергетике.

Сочетание физико-механических, технологических и коррозионных свойств нержавеющих сталей в атмосферных условиях (отсутствие склонности к общей коррозии, высокая пластичность и

вязкость, прочность и твердость (в зависимости от структурного класса), технологичность при гибке, штамповке и сварке, способность к 100% вторичной переработке) [5, 6], с одной стороны, и прорывные металлургические технологии производства НС (внедрение техники внепечного рафинирования, вакуум-кислородного и аргонокислородного обезуглероживания, непрерывного литья и т.д.), способствующие получению низкоуглеродистого качественного металла, с другой стороны, позволили значительно расширить сферу применения НС. С конца 1990-х годов НС начали массово использоваться при строительстве зданий и сооружений. В настоящее время 12% всей нержавеющей стали используется в этой сфере, причем в Азии этот процент еще выше – около 33% [7]. И если в начальный период НС применялись исключительно для отделки, дизайна и архитектурных элементов, то в последние годы – в качестве конструкционного материала для изготовления несущих конструкций, в первую очередь, высотных зданий и ответственных инженерных сооружений.

Тенденция к росту применения нержавеющих сталей обусловлена достаточно высокой конкурентоспособностью НС по сравнению с конструкционными углеродистыми и низколегированными сталями, традиционно используемыми в строительной индустрии. Согласно оценкам специалистов [8] начальная высокая стоимость НС (из-за дорогостоящих легирующих элементов: хрома, молибдена, никеля и др.) компенсируется сокращением затрат на техническое обслуживание в течение всего жизненного цикла за счет отказа от нанесения лакокрасочных покрытий и их регулярного возобновления. Также существует возможность уменьшения веса конструкций, не требующих запаса толщины на коррозионный износ при протекании общей коррозии. К исключительным преимуществам конструкций из нержавеющих сталей относятся: долговечность (проектные сроки: в морских условиях – от 70 до 150 лет в зависимости от марки стали и климатической зоны, до 300 лет – в речной воде), пожаростойкость (благодаря сохранению прочностных характеристик при высоких до 500 ÷ 800 °С температурах), взрывостойкость и сейсмостойкость (вследствие повышенных характеристик вязкости и пластичности, а также значительной разницы между величинами временного сопротивления и предела текучести ($\sigma_B$ / $\sigma_{0,2}$ ~ 2), позволяющей осуществление большой равномерной пластической деформации) [9, 10]. Кроме того, в результате варьирования способов травления и механической обработки поверхности возможно получение целого спектра различных типов внешнего вида металлоконструкций: от матового до полированного зеркального, обладающих эстетической привлекательностью, свободных от продуктов коррозии и легко очищаемых при эксплуатации (в случае фасадов зданий – одновременно со стеклами). Сторонники концепции «Зеленая экономика» рассматривают НС как элемент, в котором эффективное использование ресурсов сочетается с экологической ответственностью [10, 11].

В последние годы отмечается активное использование нержавеющих сталей при строительстве сложных и ответственных инженерных сооружений (мостов, пирсов, причалов, молов, защитных ограждений от наводнений, подводных тоннелей, стадионов, аэропортов, вокзалов) [13, 14]. Из НС изготавливаются элементы наземных, надводных и подводных несущих конструкций. Чаще всего нержавеющие стали применяются в виде листового проката – для облицовки, а также в качестве арматурных стержней – для армирования бетона [14-16]. Эффективность использования арматуры из НС обеспечивается высокой стойкостью к локальной коррозии в щелочной среде бетона с сохранением устойчивого пассивного состояния в течение длительного срока. Так исходя из положительных результатов 20-летней эксплуатации ВМС США немагнитного железобетонного пирса Пойнт-Лома в Сан-Диего (Калифорния) [5], с арматурой из холоднокатаной стали марки ХМ-29 (0,08%C-18%Cr-3%Ni-13%Mn-(0,2÷0,4)%N) и марки AISI 304, построены аналогичные сооружения в Кингс-Бей в штате Джорджия и в Перл-Харбор на Гавайях.

Прокат нержавеющих сталей применялся при изготовлении конструкций приливных электростанций, береговых ветрогенераторов и разного рода хранилищ на береговой линии моря, построенных за последние 20-30 лет в разных частях света [10, 12, 13, 17].

Следует отметить, что большая часть перечисленных выше зданий и сооружений расположена на морском побережье или в зоне нескольких километров от береговой черты, где нержавеющие стали (за исключением арматурных стержней) подвергаются постоянному или периодическому вредному воздействию морских аэрозолей (распыленных в воздухе хлоридов). Осаждение морской соли и конденсация влаги на поверхности металла способствуют образованию достаточно концентрированных хлоридных электролитов, что неизбежно приводит к локальной коррозии, наиболее интенсивной в щелевых зазорах. Дополнительное отрицательное влияние оказывают климатические условия местонахождения конструкции из НС: вследствие повышения температуры и влажности при эксплуатации в тропической и субтропической зонах скорость коррозии возрастает. Ускорение коррозионных процессов происходит и при размещении объектов из НС в зоне брызг и прилива − из-за увеличения количества хлоридов на поверхности металла.

К объектам, эксплуатирующимся непосредственно в водах Мирового океана, можно отнести корабли и суда, стационарные и плавучие нефтедобывающие платформы, мобильные плавучие атомные и ветроэлектростанции. Наиболее масштабное применение листового проката нержавеющих сталей в судостроении отмечается при изготовлении грузовых танков для транспортировки жидких грузов (агрессивных химических веществ) на наливных грузовых судах (танкерах). Если в 20-м веке для обеспечения коррозионной стойкости грузовых отсеков использовались аустенитные

НС с электрохимической защитой, то с 2000-х годов морские химические танкеры стали крупнейшим потребителем более коррозионностойкой дуплексной нержавеющей стали [18].

Благодаря сохранению характеристик пластичности и вязкости основного металла и сварных соединений при криогенных температурах (до минус 163 °С) нержавеющие аустенитные стали типа AISI 304L используются для изготовления грузовых танков судов-газовозов, осуществляющих перевозку сжиженного природного газа (СПГ) от шельфовых месторождений до потребителя [19]. Хладостойкость в сочетании с коррозионной стойкостью аустенитных нержавеющих сталей обеспечивает их применение также для изготовления рефрижераторных установок и технологического оборудования на судах-рыбоперерабатывающих плавучих заводах [20]. Низкие температуры и регулярная очистка поверхности предотвращают интенсификацию коррозионных процессов и препятствуют проникновению продуктов коррозии в рыбный полуфабрикат. Использование листового проката НС для цистерн питьевой, дистиллированной и пресной воды обусловлено высокой устойчивостью нержавеющих сталей к локальной коррозии в растворах с очень малыми концентрациями солей, в первую очередь, хлоридов.

Примеры применения нержавеющих сталей для корпусного судостроения немногочисленны. Для повышения сопротивляемости интенсивному коррозионно-эрозионному износу в сложной ледовой обстановке арктических морей области корпуса вдоль ватерлинии (так называемый ледовый пояс) атомного ледокола «50 лет Победы» и стационарной нефтедобывающей платформы «Приразломная» изготовлены из двухслойных сталей: легированных судостроительных хладостойких сталей, плакированных нержавеющими сталями аустенитного класса 08Х19Н10Г2Б и AISI 316 соответственно [21, 22]. Коррозия подводной части ледового пояса, возможная при механических повреждениях пассивного слоя из-за трения льда, полностью предотвращается специальной системой катодной электрохимической защиты, разработанной коллективом сотрудников ЦНИИ КМ «Прометей» под руководством Ю.Л. Кузьмина [22-24].

Нержавеющие стали находят применение и при изготовлении глубоководной морской техники. Сообщается об успешном проведении гидроиспытаний новой системы спасения экипажей аварийных подводных лодок НАТО, созданной на базе аппарата с корпусом из дуплекс-стали марки SAF 2205 [25]. Из листового проката толщиной до 90 мм немагнитной НС аустенитного класса марки 1.3964 (21%Cr-16%Ni-5%Mn-3%Mo-(0,20-0,35%)N), производимого фирмой ThyssenKruppNirosta TKN в Крефельде, Германия, а также другими производителями под торговыми марками UR™ 64 и URANUS C1, Nitronic 50, в течение 30 лет изготавливаются корпуса глубоководной и надводной военно-морской техники [26-28]. И если кратковременное погружение объекта с корпусом из высоколегированной нержавеющей стали в морскую воду не приводит к

коррозионным поражениям, то длительное нахождение под водой, несомненно, вызовет появление локальной коррозии. Во втором случае, для подводных конструкций из НС требуется применять противокоррозионную защиту.

Более широко нержавеющие стали используются для изделий судового машиностроения, палубного оборудования и приборов. Это – трубопроводы и трубопроводная арматура (насосы, клапаны), гребные винты и валы, теплообменники, контейнеры, камбузное оборудование, опреснительные установки, крыльевые и рулевые устройства, мачты, трапы, обтекатели гидроакустических станций и др. [29-31]. Изделия, расположенные на палубе судна, подвергаются воздействию морской атмосферы, при правильном выборе марки НС и регулярном уходе (очистке) они устойчивы к коррозии. Наиболее жесткие условия создаются при эксплуатации гребных винтов, подводных крыльев, трубопроводов морской воды и проточной части насосов, регулирующей и запорной арматуры. При высокой скорости движения морской воды приток кислорода обеспечивает протекание процессов репассивации. В отсутствие движения воды и при образовании застойных зон возможна ускоренная локальная коррозия. Для борьбы с коррозией вало-винтовой группы разработаны специальные контактно-щеточные устройства для подключения её к установленной на судне системе катодной защиты [31-33]. В настоящее время в Крыловском ГНЦ ведутся работы по созданию более надежного способа, основанного на бесконтактных преобразователях тока с микропроцессорным управлением, с помощью которых будет осуществляться передача электрического тока от системы активной противокоррозионной защиты на гребной вал [34]. Для исключения коррозионных повреждений трубопроводной системы из нержавеющих сталей при остановке необходим полный спуск морской воды, промывка обессоленой водой и просушка.

Значительный опыт эксплуатации трубопроводов из НС накоплен на морских нефтедобывающих платформах [35]. С учетом специфики коррозионных сред, включающих как морскую воду, так и сероводородсодержащие пластовые воды, для строительства объектов нефтегазового комплекса на шельфе используются нержавеющие стали, стойкие не только к локальной коррозии, но и к коррозионному растрескиванию [36].

Представленный выше анализ однозначно показывает неуклонный рост объемов применения нержавеющих сталей при изготовлении объектов морской техники, плавучих и стационарных нефтегазодобывающих платформ, строительстве прибрежных зданий и инженерных сооружений. Учитывая, с одной стороны, длительный планируемый срок эксплуатации (50-150 лет) и, с другой стороны, сильную коррозионную активность морской воды и морской атмосферы, выбор нержавеющей стали на этапе проектирования конструкций относится к первоочередным задачам.

## 1.2 Особенности коррозионных процессов нержавеющих сталей в морских и прибрежных условиях и требования нормативных документов, регламентирующих коррозионную стойкость и коррозионно-механическую прочность

За последние годы зарубежными судостроительными классификационными обществами, международными и национальными органами по стандартизации разработан ряд рекомендаций и требований к выбору нержавеющих сталей для эксплуатации в морских условиях, в т.ч. в условиях шельфа – при добыче нефти и газа. Краткое описание нормативных документов представлено в Приложении А.

### 1.2.1 Питтинговая и щелевая коррозия

Благодаря способности нержавеющих сталей в обычных условиях эксплуатации образовывать на поверхности устойчивые соединения хрома с кислородом в виде оксидов и хемисорбированных слоев НС относятся к легкопассивирующимся металлическим материалам. Именно пассивность определяет высокую стойкость нержавеющих сталей к общей коррозии при эксплуатации в атмосферных условиях и природных водных средах [1, 37-49]. Согласно правилам, регламентированным зарубежными судостроительными классификационными обществами и национальными стандартами (Приложение А), при проектировании конструкций из НС не требуется введение дополнительного запаса толщины – так называемой добавки (или прибавки) на коррозионный износ.

Однако морская вода, являясь природным нейтральным электролитом (pH=7,2÷8,6), вызывает локальную коррозию нержавеющих сталей [1, 31, 40-44, 50], общими чертами которой являются: сосредоточение на сравнительно небольших по площади участках поверхности металла и практически незаметное развитие (без значительных количеств видимых продуктов коррозии – ржавчины). В отсутствие регулярного мониторинга коррозионного состояния конструкций из НС в критическом случае факт образования очагов коррозионных поражений может выявиться только в момент потери эксплуатационных свойств или выхода оборудования из строя.

При эксплуатации НС в морских условиях наиболее распространенной является питтинговая коррозия (ПК), инициируемая в отдельных точках на поверхности стали (при сохранении остальной поверхности в пассивном состоянии) и автокаталитически развивающаяся вглубь металла вплоть до сквозной перфорации [51].

Для протекания питтинговой коррозии в морской воде имеются в наличии все необходимые факторы: окислитель − растворенный в воде кислород (от 1 до 9 мл/л в зависимости от температуры, солености и глубины погружения), анионы-активаторы − хлориды (в концентрации 1,935% при средней солености морской воды 35 г/л) и нахождение НС в пассивном состоянии [32, 44]. Заметная питтинговая коррозия нержавеющей хромоникелевой стали типа Х18Н10Т проявляется уже через 1-2 месяца экспозиции в морской воде [50, 52]. Дополнительное легирование хромом, молибденом и азотом повышает питтингостойкость нержавеющих сталей. Взаимосвязь стойкости к ПК с содержанием указанных легирующих элементов в массовых процентах выражена в виде эмпирической формулы показателя питтингостойкости или эквивалента сопротивления питтинговой коррозии PRE (pitting resistance equivalent), полученной в результате проведения многочисленных экспериментов [40, 42-44, 53-55]:

$$PRE = \%Cr + 3{,}3 \cdot \%Mo + 16 \cdot \% N \qquad (1.1)$$

При этом, предложены формулы с различными значениями коэффициента перед азотом: 13 [56], 20 [57, 58], 26 [59], 30 [60]. Более низкие значения 13÷20 обычно используются исследователями для характеристики стойкости к ПК дуплекс-сталей, а более высокие 26÷30 − для оценки аустенитных марок стали [61, 62]. Следует учитывать, что показатель PRE характеризует коррозионную стойкость нержавеющих сталей после высокотемпературной закалки (способствующей растворению всех легирующих элементов в твердом растворе) и последующего ускоренного охлаждения (препятствующего выделению вторичных фаз) [58].

Из опыта использования конструкций из НС известно [40, 63], что стали, имеющие значения PRE≥40, могут эксплуатироваться при полном погружении в морскую воду без средств защиты, стали с меньшим показателем PRE годны к применению только в аэрированных зонах (по ватерлинии и выше) или с обязательным использованием электрохимической защиты.

Согласно требованиям ряда стандартов (Приложение А, пп. 2, 7, 10, 11, 23) для прогнозирования питтингостойкости нержавеющих сталей достаточно рассчитать показатель PRE (по формуле 1.1 или её вариантам) исходя из химического состава стали. Сопоставляя полученное значение с табличными данными нормативных документов или с критической величиной PRE=40, принимается решение об области допустимого использования стали.

В стандартах EN 1993-1-4:2006 и ISO 21457:2010 (Приложение А, пп. 1 и 8) для обеспечения стойкости НС к ПК сформулированы требования по необходимому количеству легирующих элементов (хрома и молибдена) в зависимости от концентрации хлоридов и температуры: для эксплуатации в необработанной морской воде разрешается применять только аустенитно-ферритные стали (дуплекс) с 25% Cr или супераустенитные стали с 6% Mo, в более разбавленных хлоридных

средах − аустенитные стали с 2÷3% Mo, а также дуплекс-стали с 22% Cr. Норвежские стандарты NORSOK и документ американского Фонда WRF (Приложение А, пп. 10, 11, 23) рекомендуют не просто указанные выше композиции легирования, а определенные марки сталей для изготовления конкретных изделий и узлов.

Кроме того, для дуплекс-сталей с 25% Cr и супераустенитных сталей с 6% Mo, а также их сварных соединений, предназначенных для использования в морской воде, в стандартах NORSOK standard M-630, DNV-OS-F101-2000 и DNV-RP-F112 (Приложение А, пп. 11, 13, 16) введены требования по проведению испытаний на ПК химическим методом в соответствии со стандартом ASTM G 48 в растворе 10 % $FeC1_3 \cdot 6 \cdot H_20$ при температуре 50 °С и времени экспозиции - 24 ч. Критериями стойкости к ПК являются: отсутствие питтингов при увеличении ×20 крат и потери массы не более 4,0 г/м$^2$.

Необходимость проведения испытаний на питтинговую коррозию при первоначальном освидетельствовании производства нержавеющей стали, вида полуфабрикатов и технологического процесса указана и в «Правилах…» Российского морского регистра судоходства (РМРС) (Приложение А, пп. 20, 21). Методика испытаний аналогичная описанной выше: ASTM G48 или ГОСТ 9.912 (химический метод) с выдержкой в течение 24 ч в растворе хлорного железа (10 % $FeC1_3 \cdot 6 \cdot H_20$), но при температуре 40 °С, предназначена только для испытаний сварных соединений дуплекс-сталей с 25 % Cr. Критерии стойкости к ПК (отсутствие питтингов и величина потери массы) те же.

В целом выполненный анализ показывает, что нержавеющие стали аустенитного класса типа 18-10 (08Х18Н10Т, 12Х18Н12Т и их зарубежные аналоги – AISI 304, AISI 304L, AISI 304LN, AISI 321), содержащие 18÷20 % хрома и до 0,2 % азота и имеющие значение PRE=18÷21,2 из-за явной склонности к питтинговой коррозии могут эксплуатироваться в легких и умеренно агрессивных морских атмосферных условиях (при невысоких температуре и влажности) и в водных средах с низкой концентрацией хлоридов (например, питьевой воде).

Благодаря повышенному значению эквивалента сопротивления ПК (PRE=23,5÷30) хромоникелевых молибденсодержащих (2÷3% Mo), так называемых «морских» сталей типа 10Х17Н13М2Т (зарубежные аналоги – AISI 316, AISI 316L, AISI 316LN) допускается их применение в условиях морской атмосферы (палубные конструкции) и в движущейся обработанной морской воде (в составе судовой трубопроводной арматуры с обязательным использованием электрохимических средств защиты).

Супераустенитные нержавеющие стали, содержащие 6 % молибдена и 0,15÷0,3 % азота, такие как Avesta 254 SMO, 654 SMO, AL-6X, AL-6XN, и дуплекс-стали (двухфазные аустенитно-ферритные 2505, 2507, Zeron 100, Uranus 2507Cu), имеющие значения PRE≥40, обладают очень высокой стойкостью к питтинговой коррозии. Данные марки сталей могут эксплуатироваться в морской воде даже без средств защиты [63], поэтому они разрешены для изготовления трубопроводов

морской воды при строительстве нефтедобывающих морских платформ.

Таким образом, требования судостроительных классификационных обществ, международных и национальных стандартов по параметру питтингостойкости в хлоридных растворах ориентированы, в основном, на выбор НС из зарубежных марок хромоникелевых сталей аустенитного и аустенитно-ферритного классов с содержанием азота не более 0,2 %, производимых крупнейшими металлургическими компаниями Outokumpu, ArcelorMittal, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, Baosteel Group, Hebei Steel Group, Shanxi TISCO Group, POSCO Group, Acerinox, APERAM Group. В то же время известно о широком применении в судостроении (при эксплуатации в морской воде) азотсодержащих (N>0,2%) хромомарганцевоникелевых сталей (марок 1.3964, UR™ 64, URANUS C1, Nitronic 50, YUS™170 и др.), обладающих значением PRE=(33÷38,5)<40.

Еще более опасным видом локальной коррозии, которую необходимо учитывать при изготовлении морских конструкций из НС, является щелевая коррозия (ЩК). Щелевая коррозия может развиваться в щелях, образованных двумя металлическими изделиями (в крепежных соединениях), металлом и неметаллом (под прокладками), в технологических зазорах, под отслоившимся лакокрасочным покрытием и под слоем биообрастателей. Электрохимический локальный самоподдерживающий процесс ЩК аналогичен питтинговой коррозии, но изначально обусловлен пониженной концентрацией кислорода в зазоре по сравнению с его концентрацией в объеме раствора. В результате образования элемента дифференциальной аэрации происходит локальное растворение металла в щели, а последующее замедленное отведение продуктов коррозии способствует подкислению внутрищелевого раствора за счет их гидролиза и дальнейшему развитию локальной коррозии [64]. Очевидно, схожесть коррозионных реакций при ПК и ЩК требует единого подхода для обеспечения высокой коррозионной стойкости сталей − путем увеличения содержания хрома, молибдена и азота. Действительно, для предварительной оценки сопротивляемости НС щелевой коррозии применяется показатель PRE, определяемый по формуле (1.1). Чувствительность к щелевой коррозии наравне с питтингостойкостью учитывается при выборе нержавеющих сталей для строительства ответственных конструкций в морских условиях (Приложение А, пп. 2, 3, 5, 9, 13, 21, 22).

### 1.2.2 Межкристаллитная и контактная коррозия, коррозионная стойкость сварных соединений

Нержавеющие стали практически всех структурных классов, и, в первую очередь, аустенитные хромоникелевые стали и их сварные соединения, могут подвергаться межкристаллитной кор-

розии (МКК), в процессе которой при достаточно высокой общей коррозионной стойкости происходит избирательное растворение границ зерен [39-46, 65-69]. В результате происходит нарушение связи между отдельными зернами металла и их последующее выкрашивание, вследствие которого металлические конструкции теряют свои эксплуатационные свойства. Причинами возникновения МКК конструкций из нержавеющих сталей в морской воде чаще всего является неправильно выполненная термическая обработка или проведение технологических операций (сварка, штамповка, гибка и др.) в опасном температурном интервале. При этом морская вода может рассматриваться как неокислительная или слабоокислительная (в щелевых зазорах) среда, а потенциал исследуемых сталей находится в пассивной области. Для объяснения МКК в таком случае применима наиболее распространенная гипотеза − теория обеднения приграничных зон хромом при образовании зернограничных карбидов, главным образом, богатых хромом специальных карбидов $Me_{23}C_6$, вследствие значительной зависимости растворимости углерода от температуры и различной скорости диффузии углерода и хрома в ходе провоцирующих нагревов или медленного охлаждения в интервале температур 450÷850 ºС [40, 44, 65-70].

Основными способами предотвращения МКК на стадии создания сталей являются: снижение содержания углерода и легирование элементами-стабилизаторами (титаном и ниобием). Установлено [44], что нержавеющие стали практически невосприимчивы к МКК при содержании в них 0,02 % углерода и менее. Высокая устойчивость против МКК стали с низким содержанием углерода объясняется не малым количеством карбидов, а малой склонностью к их образованию вследствие небольшого пересыщения твёрдого раствора аустенита в опасной области температур. В настоящее время металлургические компании − производители нержавеющих сталей, применяя современные процессы вакуум-кислородного и аргонокислородного обезуглероживания, могут получать НС с низким содержанием углерода (менее 0,04 %), что обеспечивает высокую сопротивляемость межкристаллитной коррозии, а при концентрации углерода 0,02 % и менее позволяет полностью отказаться от введения таких дорогостоящих стабилизирующих элементов, как титан и ниобий.

Положительный эффект легирования титаном и ниобием обусловлен бóльшим сродством этих элементов к углероду по сравнению с хромом и образованием труднорастворимых (высокотемпературных) карбидов. Снижая концентрацию свободного углерода в твердом растворе, они препятствуют образованию карбидов хрома. При этом, благоприятное воздействие стабилизаторов МКК (титана или ниобия) зависит не от фактического, а от эффективного их содержания, взаимосвязанного со стехиометрическими формулами карбидов (Ti/C~4 и Nb/C~7,7) и с минимальной растворимостью углерода в аустените при провоцирующем нагреве (0,02 % С). Для нержавеющих аустенитных сталей используются следующие формулы расчета необходимых количеств стабилизаторов МКК [1, 70, 71]:

$$Nb = (C\text{-}0{,}02\%) \cdot 8 \div 12 \quad (1.2)$$

$$Ti \geq (C\text{-}0{,}02\%) \cdot 5 \quad (1.3)$$

Известны случаи применения ванадия для стабилизации против МКК, вводимого отдельно или совместно с ниобием и также являющегося сильным карбидо- и нитридообразующим элементом [40].

Требование проверки стойкости к МКК по ГОСТ 6032-2017 «Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы испытаний на стойкость против межкристаллитной коррозии» содержится в технических условиях на поставку нержавеющих сталей и сварочных материалов с металлургических заводов-изготовителей. Кроме того, в «Правилах…» РМРС (Приложение А, пп. 20, 21) указывается на необходимость проведения испытаний на МКК не только исходных материалов, но и сварных соединений.

Контактная коррозия возникает при непосредственном контакте (например, в крепежных и сварных соединениях) нержавеющих сталей с низколегированными сталями. Первые вызывают ускорение общей коррозии последних, при этом значительной гальванической коррозии подвергаются области низколегированных сталей, расположенные вблизи контакта [31]. Это обусловлено резким различием потенциалов коррозии: потенциал коррозии нержавеющих сталей лежит в пределах $E_{кор}$ = 0 ÷ +0,20 В (н.в.э.), а низколегированные стали имеют значительно более отрицательный потенциал коррозии $E_{кор}$ = –0,40 ÷ –0,45 В. Известны случаи контактной коррозии при соединении различных марок нержавеющих сталей [72]. Общие требования к допустимости контактов разнородных в электрохимическом отношении металлов и сплавов содержит ГОСТ 9.005 «Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, металлические и неметаллические неорганические покрытия. Допустимые и недопустимые контакты с металлами и неметаллами». Стандарт распространяется на изделия, предназначенные для эксплуатации в различных атмосферных условиях, в морской и пресной воде при температурах, характеризующих природные условия, и устанавливает допустимые, ограниченно допустимые и недопустимые контакты металлов. Допустимые контакты могут применяться в изделиях без противокоррозионной защиты. Ограниченно допустимые контакты металлов в морской и пресной воде могут применяться для изделий при условии соблюдения требуемого соотношения площади анодных и катодных поверхностей в зоне влияния контакта и учета возможности применения комплексной протекторной защиты. Согласно ГОСТу к ограниченно допустимым контактам относятся соединения низколегированных сталей с нержавеющими марками 2Х13, Х17Н2, Х18Н10Т и Х18Н12М2Т, их можно применять в морской воде при отношении площади поверхностей $S_a{:}S_к \geq$ 1:8. Такое же соотношение площадей необходимо соблюдать при эксплуатации контактных пар, состоящих из сталей 2Х13 и Х17Н2 (PRE=13÷17) со сталями Х18Н10Т и Х18Н12М2Т (PRE=18÷24,5). При меньшем значении $S_a{:}S_к$ контакты указанных сталей относятся к недопустимым и могут применяться в изделиях толь-

ко при условии их полной электроизоляции или при использовании электрохимической защиты всего соединения.

Для предварительной оценки возможности применения контактных пар из материалов, не указанных в ГОСТе 9.005, в ASTM G 82 «Standard Guide for Development and Use of a Galvanic Series for Predicting Galvanic Corrosion Performance» приведены данные по потенциалам коррозии в морской воде для групп металлических материалов в виде так называемой гальванической серии. С целью более точного прогнозирования гальванической коррозии в разнородных соединениях стандарт ASTM G 71 «Standard Guide for Conducting and Evaluating Galvanic Corrosion Tests in Electrolytes» рекомендует проведение испытаний контактных пар с определением скорости коррозии, регистрации коррозионного тока и потенциала коррозии (без указания критериев допустимости).

К основным причинам, вызывающим контактную коррозию сварных соединений, можно отнести: различие химического и структурно-фазового состава металла сварного шва и основного металла и изменение структуры основного металла в зоне термического влияния (ЗТВ). При сварке конструкций из разнородных материалов возникает ещё более сложная ситуация: имеются два вида основного металла, металл шва и две зоны термовлияния. Исходя из того, что при контактной коррозии ускоренному анодному растворению подвергается металл с более отрицательным значением потенциала, требуется определение потенциалов коррозии каждой зоны сварного соединения и сопоставление полученных величин. В соответствии с ГОСТ 9.005 разность потенциалов между сварным швом и основным металлом не должна превышать 30-50 мВ, в обратном случае необходимо использовать противокоррозионную защиту. Причем при допускаемой разнице в 30-50 мВ, в качестве катодного материала (с более положительным потенциалом) целесообразно выбирать металл сварных швов из-за их малой площади по отношению к основному металлу.

Применительно к сварным судостроительным конструкциям требования ГОСТа 9.005 ориентированы, в основном, на соединения низко- и среднелегированных сталей, характеризующихся мало изменяющимся, стационарным потенциалом коррозии. Однако потенциал коррозии нержавеющих сталей в морской воде изменяется в значительно более широком интервале, составляющем ~100 мВ (от 150 до 250 мВ по н.в.э. для хромоникелевых сталей AISI 304, 321, 316, 317) вследствие образования и репассивации метастабильных питтингов [73, 74], что не позволяет определять допустимость применения сварных соединений разнородных соединений нержавеющих сталей в морской воде по параметру разницы в 30-50 мВ.

Существенной особенностью сварных соединений аустенитных нержавеющих сталей является сенсибилизация в околошовной зоне, вызывающая появление склонности к межкристаллитной и питтинговой коррозии, межкристаллитному коррозионному растрескиванию (МККР) [75-

78]. В соответствии с этим «Правилами…» РМРС (Приложение А, пп. 20, 21) предусмотрено обязательная оценка стойкости к МКК и дополнительные испытания на питтингостойкость и сероводородное коррозионное растрескивание.

Известно [77], что проведение послесварочной термической обработки сварных соединений нержавеющих сталей способствует не только снятию остаточных напряжений, провоцирующих коррозионное растрескивание, но и изменению коррозионной стойкости (устранению или, наоборот, увеличению степени сенсибилизации). Для сварных соединений хромоникелевых аустенитных сталей AISI 304 и 316 установлена взаимосвязь температурных режимов термической обработки с сенсибилизацией и степенью снижения остаточных напряжений в ЗТВ: при 300-400 °С последние снижаются на ~40 %, при 550-650 °С – на ~35 %, при 850-900 °С – на ~85 %, при 950-1050 °С – на ~95 %. Выделение зернограничных карбидов хрома возможно в диапазоне 550-900°С. При нагревах до более высоких температур сенсибилизация возможна только в случае медленного охлаждения. Ниже 400°С карбидообразования не наблюдается. Низкоуглеродистые (AISI 304L и 316L) или стабилизированные титаном стали не сенсибилизируются во всем интервале от 200 до 1050 °С [77]. Следует отметить, что применение пониженных температур термической обработки (до ~900°С) не обеспечивает в полном объеме гомогенизацию аустенитной структуры (растворения карбидных фаз, образовавшихся в ЗТВ в процессе сварки).

В соответствии с описанным выше, в атомной энергетике, химической и нефтеперерабатывающей промышленности (областях, где широко применяются нержавеющие стали) разработана нормативно-техническая документация, регламентирующая режимы послесварочной термической обработки сварных соединений нержавеющих сталей. Согласно НП-104-18 (Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сварка и наплавка оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок») сварные соединения аустенитных сталей, предназначенные для работы при температуре до 360 °С (независимо от толщины сваренных деталей), а при номинальной толщине сваренных деталей до 10 мм (при отсутствии ограничений по температуре эксплуатации), термической обработке не подлежат. Сварные изделия с толщиной более 10 мм, предназначенные для работы при температуре 450 °С и выше, подлежат аустенитизации при температуре 1000 °С. Согласно СТО 00220368-019-2017 ОАО ВНИИПТхимнефтеаппаратуры «Термическая обработка нефтехимической аппаратуры и элементов» режим термической обработки сварных соединений аустенитных НС также зависит от температуры дальнейшей эксплуатации: для температуры до 350 °С рекомендовано проведение аустенитизации при 1050-1100 °С (стали типа Х18Н10Т), при 1050-1150 °С (стали типа 10Х17Н13М3Т); для температуры выше 350 °С – стабилизирующий отпуск при 870-920 °С (стали типа Х18Н10Т). В отечественном судостроении в связи с ограниченностью приме-

нения нержавеющих сталей пока не разработаны специальные требования по послесварочной термической обработке, несмотря на высокую агрессивность морской воды (содержание хлоридов).

Ещё одним аспектом требований к сварным соединениям аустенитных нержавеющих сталей является ограничение содержания ферритной фазы в металле шва. С одной стороны, небольшое количество δ-феррита повышает устойчивость к образованию горячих трещин при сварке вследствие обеспечения протекания кристаллизации металла шва через первичный феррит, формирования двухфазной смеси аустенит-феррит, снижения смачиваемости жидкими пленками и усложнения развития трещин вдоль извилистых границ γ−δ [77-80]. Также известно благоприятное действие ферритной фазы на предотвращение склонности к МКК. В присутствии феррита происходит увеличение общей протяженности границ зерен при одновременном уменьшении количества выделившихся карбидов из единицы площади поверхности зерен [70]. Кроме того, в двухфазном металле карбиды образуются преимущественно по границам ферритных зерен, не вызывая обеднения по хрому в связи с высоким его содержанием в δ-феррите [70].

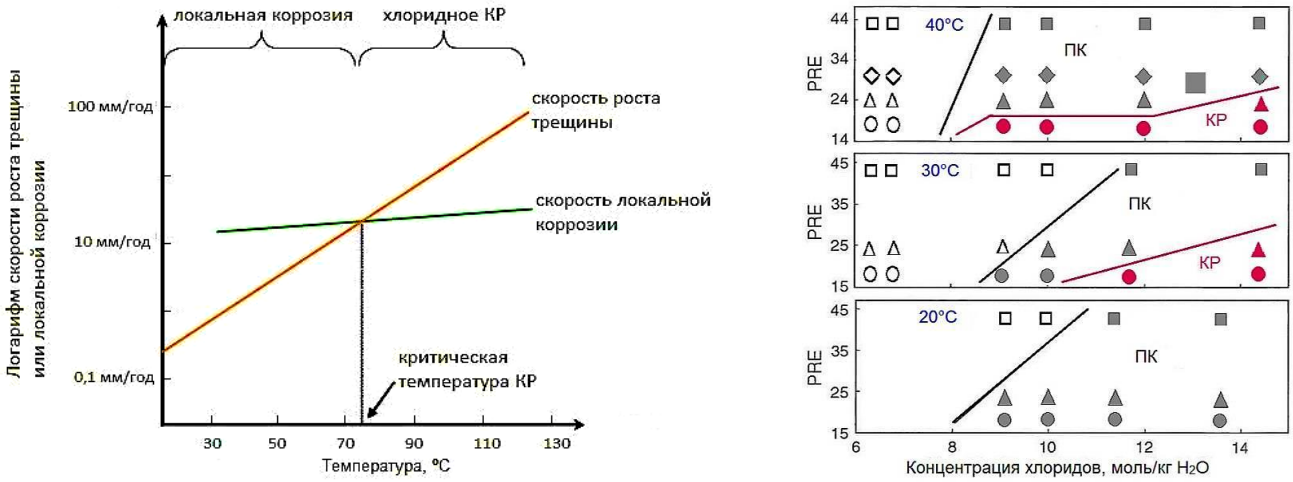
С другой стороны, наличие δ-феррита в аустенитной нержавеющей стали может приводить к снижению стойкости к питтинговой коррозии [81, 82] и коррозионному растрескиванию в растворах хлоридов [40]. Контроль ферритной фазы осуществляют магнитным и металлографическим методами с определением ферритного числа *FN* или объемной доли δ-феррита в соответствии с ISO 8249:2000, ASTM E562-08, ГОСТ Р 53686-2009, РМД 2730.300.08-2003 [83-86]. Значения *FN* (условной величины, характеризующей содержание ферритной фазы в хромоникелевых сталях аустенитного и аустенитно-ферритного классов) определяются магнитометрическими измерениями и совпадают с объемным содержанием δ-феррита при $FN \leq 8 \div 10$ [78]. Косвенным методом выявления δ-феррита является определение магнитной проницаемости μ, считается, что чисто аустенитные стали обладают значением $\mu \leq 1{,}01$ Гс/Э. Регламентация допускаемого количества ферритной фазы в определенных марках сварочных материалов содержится в ГОСТе 2246 «Проволока стальная сварочная. Технические условия»: 2÷6% - в проволоке Св-08Х16Н8М2 и Св-08Х18Н8Г2Б; 3÷8% - в проволоке Св-04Х19Н11М3. При сварке оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок согласно НП-105-18 «Правила контроля металла оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок при изготовлении и монтаже» ограничения по δ-ферриту находятся в зависимости от температуры эксплуатации: 2÷8% для температуры до 350 °С, и 2÷5% − свыше 350 °С. В судостроении «Правилами…» РМРС (Приложение А, п. 20) также устанавлено максимальное количество ферритной составляющей в облицовочном проходе/проходах − 2÷10%, исключением являются супераустенитные стали 20% Cr-18% Ni- 6% Mo-0.2% N и 22% Cr-25% Ni- 4% Mo, где δ-феррита должно быть номинально на нулевом уровне.

### 1.2.3 Коррозионное растрескивание

Коррозионное растрескивание КР (stress corrosion cracking – SCC) – это разрушение металла вследствие образования и медленного развития трещин (со скоростью порядка $10^{-8} \div 10^{-6}$ м/с) при одновременном воздействии растягивающих напряжений и агрессивной коррозионной среды. К середине 80-х годов 20-го века было показано и считалось общепринятым, что нержавеющие стали аустенитного и аустенитно-ферритного классов не подвергаются КР в морской воде и морской атмосфере при обычной температуре эксплуатации. Среды, в которых они могут проявлять склонность к коррозионному растрескиванию, более агрессивны с коррозионной точки зрения: горячие концентрированные хлоридные растворы или пар, содержащий хлориды [44, 48, 65]. На практике такие условия реализуются, главным образом, в атомной энергетике, химической промышленности, при эксплуатации опреснительных установок морской воды и геотермальных электростанций. Среди внешних факторов, значительно снижающих стойкость к КР трубопроводов, емкостей, сосудов, трубопроводной арматуры, были выделены: повышение уровня напряжений, температуры и концентрации хлоридов; уменьшение величины pH [87-91]. Поскольку указанные разрушения были обусловлены наличием сред, содержащих хлориды, коррозионное растрескивание стало называться хлоридным КР.

При изучении механизма хлоридного КР было показано, что инициирование коррозионных трещин происходит преимущественно на внутренних участках питтингов, а их рост представляет по существу последовательное протекание процессов электрохимического растворения металла в сильно локализованной области и его механического разрушения в зоне сильно локализованной пластической деформации (в вершине трещины) [44, 92-93].

В различных эксплуатационных условиях вследствие отличий зависимостей скорости коррозионных процессов от факторов внешней среды в результате конкуренции реакций анодного растворения (в форме питтинговой или щелевой коррозии) и коррозионного растрескивания может преобладать тот или другой тип коррозионного разрушения. Так, согласно исследованиям Шпайделя [94], скорость роста трещины сильно зависит от температуры и в меньшей степени от концентрации хлоридов и величины *pH* (рисунок 1.1). В то время, как зависимость скорости локальной коррозии (ПК и ЩК) от температуры выражена слабее [95]. На основании сопоставления температурных зависимостей КР и ЩК Цудзикава [96, 97] предложил подход к определению критической температуры коррозионного растрескивания, согласно которому КР происходит только при превышении некоторой пороговой (критической) температуры, когда трещина растет быстрее, чем развивается локальная коррозия (рисунок 1.1 а).




а б

Рисунок 1.1 – Схема, поясняющая концепцию «критической температуры КР» [97] (а), (в первоначальном варианте [96] на оси абсцисс в виде параметра температуры использовалась обратная величина 1/T(K));
влияние концентрации хлоридов на вид коррозионного разрушения (ПК или КР), выявленного после испытаний в течение 1680 часов при температурах 20, 30 и 40°C для ряда нержавеющих сталей с различной величиной PRE: AISI 304 (○), 316L (Δ), 904L (◊), S31254 (□) (б). Незакрашенные символы – нет коррозионных поражений, серые – питтинговая коррозия, красные – КР [95].

Таким образом, было обосновано применение критической температуры в качестве параметра оценки склонности нержавеющих сталей к хлоридному коррозионному растрескиванию. Именно на основе критических (пороговых) значений температуры КР, полученных экспериментальным путем, были сформулированы требования по сопротивляемости коррозионному растрескиванию нержавеющих сталей в морских условиях (Приложение А, пп. 8, 10, 22). С учетом того, что величина критической температуры КР зависит от химического состава стали [94, 95, 98-100], главным образом, от индекса PRE (рисунок 1.1 б), для широко применяемых нержавеющих сталей в нормативно-техническую документацию (НТД) введены различные требования по ограничению температуры эксплуатации: 50÷60 °C (для аустенитных сталей типа AISI 316, PRE=23,5÷28), 100÷120 °C (для аустенитных сталей с 6 % Mo, PRE≥40), 80÷100 °C (для дуплекс-сталей с 22 % Cr, PRE=25,5), 90÷110°C (для дуплекс-сталей с 25 % Cr, PRE≥28,5). Выявленные исследователями и описанные в литературе [66, 101-105] факты коррозионного растрескивания нержавеющих сталей при меньших значениях температуры объяснялись значительной сенсибилизацией структуры.

Вместе с тем, в связи с расширением применения нержавеющих сталей для строительства промышленных и бытовых объектов в последние десятилетия обнаружены случаи хлоридного коррозионного растрескивания не сенсибилизированных аустенитных хромоникелевых сталей типа AISI 304 и 316, при температурах значительно ниже 50÷60 °C. Коррозионные поражения по причине КР выявлены на наружной поверхности инженерных сооружений, расположенных на

морском побережье, в т.ч. в хранилищах отработанного ядерного топлива, а также на внутренних потолочных конструкциях крытых плавательных бассейнов и аквапарков, дезинфицируемых хлорсодержащими соединениями. Согласно публикациям [106-116], появление коррозионных трещин связывали с концентрированием хлоридного раствора на поверхности металла за счет циклически повторяемых процессов испарения и конденсации влаги, вызывающем на начальном этапе питтингообразование, а затем и коррозионное растрескивание. При этом, наибольшую склонность к КР имели стали с меньшим значением PRE, повышенным содержанием включений сульфида марганца, содержащие мартенсит деформации после холодной прокатки. В некоторых случаях КР объяснялось образованием солевых отложений, под которыми развились очаги локальной (щелевой или питтинговой) коррозии, являющиеся зародышами трещин [93]. Кроме того, предложена гипотеза водородного охрупчивания нержавеющей аустенитной стали при комнатной температуре вследствие подкисления внутрищелевого хлоридного раствора [117-119].

Ввиду высокой опасности коррозионного растрескивания конструкций из нержавеющих сталей, расположенных в береговой зоне океана, в NASA разработаны требования (Приложение А, п. 24), регламентирующие проведение коррозионно-механических испытаний образцов с постоянной нагрузкой 0,5; 0,75 и 0,9$\sigma_{0,2}$ методом переменного погружения в 3,5% NaCl (по ASTM G 44 «Standard Practice for Exposure of Metals and Alloys by Alternate Immersion in Neutral 3.5 % Sodium Chloride Solution») или при распылении 5% раствора соли (по ASTM B 117 «Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus») при комнатной температуре на базе 30 суток. В качестве альтернативных методов разрешается применение SSRT (slow strain rate testing) и медленного непрерывного или ступенчатого нагружения образцов с трещиной при изгибе. При выполнении программ NASA рекомендуется использовать стали с высокой стойкостью к КР (которые в течение 30 суток не разрушаются в указанных условиях при нагрузке 0,75$\sigma_{0,2}$), в крайнем случае – стали со средним уровнем сопротивляемости к КР (не разрушающиеся при 0,50$\sigma_{0,2}$); материалы с низкой устойчивостью к КР (разрушающиеся при 0,50$\sigma_{0,2}$), можно применять только в ненапряженном состоянии.

В остальных рассматриваемых нормативно-технических документах (Приложение А), содержащих требования к выбору нержавеющих сталей для морского применения в т.ч. по параметру стойкости к КР, конкретные методы испытаний и количественные критерии сопротивляемости хлоридному коррозионному растрескиванию не указаны. Однако в ряде стандартов ISO, DNV, «Правилах…» РМРС (Приложение А, пп. 6, 7, 8, 9, 13, 14, 20, 21), применительно к оборудованию морских нефтегазовых объектов отмечается необходимость оценки устойчивости к сульфидному коррозионному растрескиванию СКР (sulfide stress cracking, SSC) в соответствии со стандартом NACE TM0177 «Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Cor-

rosion Cracking in $H_2S$ Environments» и водородному растрескиванию (водородному охрупчиванию, ВО) (hydrogen-induced cracking, HIC) по NACE TM0284 «Standard Test Method - Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking». Это связано с наличием сероводорода в глубинах Черного моря, придонных зонах некоторых фьордов Норвегии, в северо-западной части Индийского океана, у Аравийского полуострова, в Балтийском море [31, 33]. В присутствии растворенного сероводорода происходит значительное возрастание чувствительности к КР за счет увеличения агрессивности коррозионной среды, вызванного подкислением хлоридного электролита, снижением содержания растворенного кислорода − пассиватора, непосредственным участием $H_2S$ в электрохимических реакциях растворения металла и выделения атомарного водорода [40, 120]. При этом, критериальная оценка стойкости к СКР, состоящая в обеспечении минимальной нагрузки не менее 0,72 $\sigma_{0,2}$ или 0,85 $\sigma_{0,2}$, выдерживаемой в течение 720 часов, приведена только для материалов подводных трубопроводных систем в стандарте DNV-OS-F101-2000 и «Правилах…» РМРС соответственно (Приложение А, пп. 13, 14).

Следующей причиной возможного проявления склонности нержавеющих сталей к КР в морской воде, требующей отдельного рассмотрения, является катодная поляризация в области «перезащиты» (over-protection). Известно, что для предотвращения коррозии металлических конструкций в морской воде используется электрохимическая защита [22-24, 31-34, 52, 121-123]. Для широко применяемых низко- и среднелегированных судостроительных сталей разработана серия отечественной НТД [124-129], включающая требования по защитному потенциалу, задаваемому при протекторной (гальваническими анодами-протекторами) или катодной защите (током от внешнего источника). Ввиду того, что для обеспечения надежной противокоррозионной защиты достаточно сдвинуть электродный потенциал защищаемой поверхности на 100÷200 мВ от стационарного значения в отрицательную (катодную) область, рекомендовано (Приложение А, пп. 25-27), [124-129] установление величины минимального (по абсолютному значению) защитного потенциала, равного минус 0,80 В по хлорсеребряному электроду сравнения (х.с.э.) в аэрируемой морской воде и минус 0,90 В – в анаэробной среде.

При эксплуатации судостроительных конструкций, находящихся под воздействием значительной катодной поляризации, было обнаружено, что вследствие интенсивно выделяющегося атомарного водорода возрастает вероятность коррозионного растрескивания высокопрочных среднелегированных сталей с бейнитной и мартенситной структурой (с $\sigma_{0,2}$>700 МПа), вызванного КР по механизму ВО (hydrogen induced stress cracking - HISC). Это обусловлено тем, что катодная поляризация сопровождается образованием атомарного водорода на поверхности металла. При этом выделение водорода возрастает экспоненциально с увеличением абсолютного значения отрицательного

потенциала. Атомы водорода могут либо объединяться, образуя молекулы водорода, либо поглощаться металлом. Наводораживание металла, находящегося в напряженном состоянии, вызывает инициирование и рост трещин. Поэтому для высокопрочных сталей введены ограничения уровня катодной поляризации до минус 1,10÷1,15 В (х.с.э.) (Приложение А, пп. 25-27).

Потенциальная опасность водородного охрупчивания при катодной «перезащите» существует и для нержавеющих сталей аустенитно-ферритного класса, несмотря на невысокие значения предела текучести ($\sigma_{0,2}$=400-550 МПа), и отражена практически во всей анализируемой НТД (Приложение А, пп. 6, 10-16, 19-21, 25-27) в части:

- необходимости проведения предварительных испытаний по определению склонности к КР при катодном наводораживании;
- конкретных требований по катодной поляризации дуплекс-сталей в интервале от минус 0,80 В до минус 1,05-1,15 В (в документах NORSOK M-503 и DNV-OS-F101, Приложение А, пп. 12, 13);
- рекомендаций по формированию определенной микроструктуры, способствующей предотвращению HISC: с равномерно распределенными зернами аустенита и δ-феррита (с расстоянием между зернами аустенита не более 30 мкм) и отсутствием анизотропии структуры, сформулированных в DNV-RP-F112 (Приложение А, п. 16) с учетом распространения трещины по ферритной фазе и торможения в аустените.

В отношении низкопрочных ($\sigma_{0,2}$=200-300 МПа) нержавеющих сталей аустенитного класса (в аустенитизированном состоянии) считается, что они устойчивы к HISC (Приложение А, п. 26). В «Правилах…» РМРС (Приложение А, п. 14) для аустенитных сталей указывается только минимальная величина поляризационного потенциала минус 0,55 В; в ISO 12473-2006 (Приложение А, п. 25) рекомендуется выбирать минимальное значение защитного потенциала в зависимости от индекса питтингостойкости PRE: при PRE≥40 оно составляет минус 0,3 В, а при PRE<40 – минус 0,6 В (х.с.э.).

Специальные рекомендации касаются нержавеющих сталей, упрочненных холодной пластической деформацией. В одних случаях (Приложение А, п. 10) не разрешается использование холоднодеформированных материалов в морской воде при катодной поляризации, в других – установлены ограничения по твердости (Приложение А, п. 11), пределу текучести ($\sigma_{0,2}$<500 МПа или $\sigma_{0,2}$<640 МПа) (Приложение А, пп. 19, 26), по приложенной нагрузке (≤0,8 $\sigma_{0,2}$) (Приложение А, п. 13).

Таким образом, из анализа требований зарубежных судостроительных классификационных обществ, международных и национальных стандартов следует, что для внедрения нержавеющих сталей и их сварных соединений для изготовления конструкций и оборудования, эксплуатирующихся в морских условиях, необходимо оценивать их стойкость к питтинговой, щелевой, межкристаллитной, контактной коррозии и коррозионному растрескиванию.

## 1.3 Легирование азотом, как наиболее перспективный способ одновременного повышения коррозионной стойкости и упрочнения нержавеющих сталей аустенитного класса

Длительное время скептическое отношение к нержавеющим аустенитным сталям как конструкционным материалам для изготовления изделий морской техники было обусловлено довольно низкими прочностными свойствами и склонностью к питтинговой и щелевой коррозии в морских условиях в сочетании с высокой стоимостью из-за дорогостоящего легирующего элемента − никеля. Однако возможность легирования нержавеющих аустенитных сталей азотом значительно расширило горизонты их применения, о чем свидетельствует история развития высокопрочных НС.

Первоначально азот рассматривался исключительно в качестве дешевого аустенитообразующего элемента, частично заменяющего никель, когда при изготовлении немагнитных нержавеющих Cr-Ni сталей аустенитного класса в конце 1930-х и 1940-х годов (во время II Мировой войны) возник острый дефицит последнего [130, 131]. Начиная с 1950-х гг. при проведении исследований было показано [132-135], что марганец в комбинации с хромом увеличивает растворимость азота в жидкой стали, а никель, наоборот, снижает. Это предопределило химические составы азотистых сталей, базирующиеся преимущественно на хромомарганцевых композициях легирования, включающих небольшое количество никеля или совсем его не содержащих. В итоге за рубежом был создан ряд аустенитных сталей серии AISI 200 ((16÷18)Cr-(4÷6)Ni-(5,5÷10)Mn-0,25N), ежегодный объем промышленного производства которых и в настоящее время составляет ~21 % от общего объема нержавеющих сталей [136]. При этом крупнейшими производителями сталей типа AISI 200 являются Китай и Индия (торговые марки Jindal Stainless: – J1, J4, JSLAUS, J204Cu), имеющие месторождения марганцевых руд [137]. Основное преимущество сталей типа AISI 200 заключается в низкой стоимости по сравнению с хромоникелевыми марками (серии AISI 300), что обеспечивает их широкое применение для массового производства изделий бытовой техники, оборудования для пищевой промышленности, обшивки железнодорожных вагонов, деталей и аксессуаров для автомобилей и т.д. [138].

Следующий этап развития аустенитных азотсодержащих сталей был обусловлен обнаруженными эффектами значительного упрочнения (без заметного снижения ударной вязкости) [134, 139-140] и повышения коррозионной стойкости (впервые установленного Улигом еще в 1942-м году [130]) при увеличении концентрации азота. Сочетание высокой прочности, коррозионной стойкости и низкой магнитной проницаемости ($\mu \leq 1{,}01$ Гс/Э) аустенитных сталей с увеличенным выше 0,25 % содержанием азота позволяло использовать их в качестве немагнитных конструкционных материалов в более агрессивных средах, таких как морская вода и сырая нефть. Так в 1960-е годы

были созданы азотсодержащие Cr-Mn-Ni стали (в США – серии Nitronic, в Германии – серии Amagnit), обладающие значениями предела текучести в 2÷3 раза превышающими аналогичную характеристику для стали Х18Н10Т [94, 141] и рассматриваемые как перспективные маломагнитные корпусные материалы для изготовления глубоководной морской техники [28].

Однако склонность сталей к межкристаллитной коррозии вследствие высокого содержания углерода (0,08÷0,15 %) препятствовала их использованию в сварных конструкциях. В связи с этим, сфера применения высокоуглеродистых азотсодержащих сталей аустенитного класса ограничилась изделиями, не подлежащими сварке: бандажными кольцами турбогенераторов и немагнитными бурильными трубами (НБТ) с резьбовым соединением (для бурения наклонно-направленных и горизонтальных скважин с управлением траекторией ствола скважины при помощи телеметрических систем) [94, 141, 142]. Основу химического состава бандажных колец составляла базовая композиция 18Cr-18Mn, а НБТ – 13Cr-18Mn [143-145]. Высокое содержание азота до 0,8% достигалось без использования технологии выплавки под давлением азота, исключительно за счет введения азотированных ферросплавов хрома и марганца [141, 142].

За рубежом в течение следующих десятилетий был разработан ряд коммерческих сталей для бандажных колец турбогенераторов (марки P530, P540, P550, P580, P650, P670, P750 и P900) с вариациями содержания хрома, марганца, азота и ванадия и значением PRE от 24,7 до 32,8 [94, 141, 142, 144-148]. К началу 1980-х годов они успешно заменили применяемую ранее и подвергающуюся коррозионному растрескиванию аустенитную высокомарганцевую сталь композиции 0,40C-5Cr-18Mn [94]. Требования к стали для бандажных колец были отражены в стандарте ASTM A289/A289M «Standard Specification for Alloy Steel Forgings for Nonmagnetic Retaining Rings for Generators», регламентирующем химический состав (0,10C-(17,5÷20)Cr-(17,5÷20)Mn-(0,45÷0,80)N-0,25V) и механические свойства ($\sigma_{0,2}$=930÷1345 МПа, $KV^{+20}$=47÷95 Дж). Однако в конце 1990-х – начале 2000-х годов были выявлены многочисленные случаи коррозионных повреждений бандажных колец, изготовленных из стали марки P900 (18Cr-18Mn-0,65N), упрочненной холодной деформацией до $\sigma_{0,2}\geq$1100 МПа [94, 148, 149]. Коррозионное растрескивание и питтинговая коррозия высокопрочной стали возникали при попадании влаги (конденсата) на поверхность металла при эксплуатации турбогенераторов. С целью повышения коррозионной стойкости в течение последнего десятилетия была разработана новая азотсодержащая сталь марки P2000 (17Cr-14Mn-3Mo-0,8N) с увеличенным значением эквивалента питтингостойкости (PRE=38) благодаря легированию молибденом и обладающая способностью упрочняться при холодной деформации до достижения $\sigma_{0,2}$=2000 МПа [148].

Те же тенденции совершенствования системы легирования, связанные с повышением корро-

зионной стойкости, характерны и для сталей немагнитных бурильных труб. Развитие указанных сталей осуществлялось в направлении снижения углерода (для материалов НБТ введено требование по обеспечению стойкости к МКК) и повышения содержания хрома и азота. Примерами современных материалов для немагнитных бурильных труб являются немецкие стали фирмы Шмолц+Бикенбах (Schmolz & Bickenbach AG) с пределом текучести 770÷900 МПа: Amagnit 501 (0,04C-(13÷15)Cr-(18,5÷22)Mn-(0,32÷0,40)N-(0,35÷0,50)Mo) с PRE=19÷23, Amagnit 509 (0,05C-(17÷19)Cr-(18÷20)Mn-(0,50÷0,60)N-(0,9÷1,2)Mo) с PRE=28÷33, Amagnit 601 (0,05C-(15,5÷17,5)Cr-(18÷20)Mn-(0,40÷0,50)N-(2÷2,8)Mo) с PRE=29,5÷35 [150-152]. Выбор конкретной марки осуществляется в зависимости от условий эксплуатации НБТ. Французская компания СМФ Интернасиональ (SMF International) изготавливает немагнитную сталь марки SMF 166 (типа 13Cr-18Mn-1,0Mo-0,25N) с PRE=19÷23 и $\sigma_{0,2}\geq$760 МПа [154]. Австрийская фирма Бёлер Эдельшталь (BÖHLER Edelstahl) производит немагнитные стали марок P560 и SBO-P580 [154]. Коммерческими сталями для НБТ являются также марки 15-15LC (0,04C-(16÷21)Cr-(15÷19)Mn-(0,20÷0,80)N-3Mo); 15-15HS (0,03C-(18÷21)Cr-(16÷19)Mn-0,5N-0,5Mo); 15-15HS Max (0,02C-(18÷21)Cr-(16÷19)Mn-0,8N-3Mo) с PRE=28 (Carpenter, США) [152]. Японская фирма Дайдо (Daido) производит стали NMS 100 (0,03C-13Cr-18Mn-0,3N-0,5Mo) с PRE=23 и NMS 140 (0,02C-18,75Cr-19,5Mn-0,62N-1Mo) с PRE=28 [152, 153].

Практически одновременно с зарубежными разработками в нашей стране проводились аналогичные исследования по влиянию азота на свойства сталей [156-160], по результатам которых в 1960-е годы в ЦНИИчермет были разработаны аустенитные азотсодержащие стали марок НН3Б (18Cr-5Ni-12Mn-0,5N-1,0Nb) и НН3Ф (18Cr-5Ni-12Mn-0,5N-1,0V) [132], и сейчас применяющиеся в кораблестроении для изготовления гребных валов и других, не свариваемых изделий судового машиностроения [29]. Работы по созданию высокопрочных немагнитных сталей, легированных азотом, выполнялись в ИМЕТ им. А.А. Байкова и ЦНИИ КМ «Прометей» [161-163]. При кооперации отечественных научно-исследовательских организаций, металлургических и машиностроительных заводов (ЦНИИТМАШ, Ижорского завода, Уралмашзавода, Электросилы, предприятий Екатеринбурга, Челябинска и Ижевска) была разработана технология изготовления бандажных колец из высокопрочной немагнитной стали марки 12Х18АГ18Ш, выпущены технические условия ТУ 24.00.4821-89 «Заготовки бандажных колец из немагнитной коррозионностойкой стали для турбогенераторов» и освоено их промышленное производство [164-174]. Несмотря на отмеченные достижения, производство бандажных колец на отечественных предприятиях в настоящее время осуществляется из импортных заготовок стали марки Р900.

Дальнейший прогресс в разработке азотсодержащих сталей связан со строительством морских буровых платформ для добычи углеводородов на шельфе Северного моря. Потребовались нержаве-

ющие свариваемые стали, более коррозионностойкие в морских условиях, чем AISI 304 и 316 (PRE=18÷24,6 и $\sigma_{0,2}$=200÷250 МПа). В 1970-х годах шведская фирма Авеста (Avesta) запатентовала и стала производить супераустенитную хромоникелевую азотсодержащую сталь марки 254 SMO, легированную 6 % молибдена (20Cr-18Ni-6Mo-0,7Cu-0,2N) с PRE=43 и $\sigma_{0,2}$=300 МПа [141, 175]. Позднее Allegheny Ludlum (США) представила свой аналог – сталь марки AL-6XN (20Cr-20Ni-6,3Mo-0,22N). Широкое внедрение в практику металлургического производства процесса аргонокислородного рафинирования AOD (Argon Oxygen Decarburisation) позволяло получать низкоуглеродистые материалы, а также вводить азот в нержавеющие стали различных структурных классов непосредственно из газовой фазы. Итогом многочисленных исследований [94, 176, 177] явились нержавеющие азотсодержащие дуплексные стали второго поколения типа 2205 (22Cr-5,5Ni-3Mo-0,2N) с PRE=25,2.

Следующий этап развития азотсодержащих сталей приходится на 1980-е и 1990-е годы. В США, Германии, Японии, Австрии, Швеции, Франции, Швейцарии, Болгарии и России проводятся исследования, посвященные термодинамическим аспектам при легировании азотом, изучению структуры и свойств азотсодержащих сталей, разработке металлургических процессов получения беспористых слитков (включая выплавку сталей со «сверхравновесным» содержанием азота) и технологий термодеформационной и термической обработки [178-213]. В это время в России и за рубежом создается широкий спектр нержавеющих азотсодержащих сталей различных структурных классов и систем легирования для разных областей применения: химической и нефтеперерабатывающей промышленности, криогенной техники, медицины и т.д. [94, 175, 182]. На регулярно проводимых международных конференциях «Высокоазотистые стали» (ВАС, или HNS – «High Nitrogen Steels») демонстрируются и анализируются наиболее значимые результаты [215-218].

Необходимо отметить, что не существует единого подхода к определению термина «высокоазотистые стали» (ВАС). Согласно одним исследователям [214] высокоазотистые стали содержат равновесную концентрацию азота (в расчете для жидкого металла); содержание азота выше равновесного уровня растворимости в расплавленном состоянии называется «сверхравновесным». В работах А.Г. Свяжина и Л.М. Капуткиной [186] для получения высокоазотистых сталей указывается на необходимость применения выплавки под давлением азота (т.е. аустенитные ВАС должны содержать от 0,8 до 1 % N). Шпайдель [215] считает высокоазотистыми стали, в которых азот при концентрации, превышающей некоторую пороговую величину, становится ключевым легирующим элементом, определяющим основные свойства материала. В нержавеющих сталях ферритного или мартенситного классов это происходит при превышении содержания азота 0,02 %, в аустенитных марках – более 0,40 % [207, 215].

В кратко описанной выше истории развития нержавеющих азотсодержащих сталей прослеживается определенная тенденция − усиление агрессивности применяемых эксплуатационных сред (от бытовых условий до морской воды). В 2000-х годах основные направления в области разработки новых аустенитных сталей заключаются в дополнительном введении азота (не более 0,20 %) в химический состав известных марок (типа Х18Н10 и Х17Н13М2Т), частичной замене углерода на азот (с учетом параметра C+N) или создании более сложных композиций легирования, позволяющих значительно увеличить содержание азота (более 0,20 %). Итогом первых двух случаев является только некоторое повышение коррозионной стойкости, в последнем варианте возможно существенное возрастание как уровня прочности, так и сопротивляемости коррозии [219-239]. Именно последнее направление, связанное с одновременным увеличением прочности и коррозионной стойкости при легировании азотом, несомненно, представляется наиболее перспективным при создании новых высокопрочных конструкционных материалов для морского применения. Для решения данной задачи необходимо сначала рассмотреть известные представления о природе упрочнения азотсодержащих сталей и роли азота в повышении коррозионной стойкости.

### 1.3.1 Роль азота в повышении коррозионной стойкости нержавеющих сталей

#### 1.3.1.1 Влияние азота на пассивность, стойкость к питтинговой и щелевой коррозии

Первое время влияние азота на коррозионную стойкость связывали с образованием нитридов и карбонитридов. Была выдвинута гипотеза о том [240], что при легировании стали азотом происходит образование карбонитридов типа $Me_2(C,N)$ вместо карбидов, таким образом, препятствуя зарождению питтингов, которые возникают преимущественно на частицах последних. Обнаруженное повышение концентрации Cr и Mo в пассивной пленке при анодной поляризации азотсодержащих сталей объясняли сегрегацией азота на границе металл-оксид и образованием плотного защитного слоя из относительно устойчивых оксинитридных фаз этих элементов [241]. Однако предложенные теории не поясняли повышение коррозионной стойкости гомогенных высокоазотистых сталей, в которых практически весь азот находился в твердом растворе. Более эффективным оказалось рассмотрение участия азота в процессах пассивации и нарушения пассивного состояния сталей.

Известно, что высокая коррозионная стойкость нержавеющих сталей обусловлена их способ-

ностью пассивироваться в обычных атмосферных условиях. На поверхности металла формируется пассивная пленка толщиной от 1 до 10 нм, обогащенная хромом (~60 % при содержании в стали Cr>12 %). В растворе электролита внешний слой пассивной пленки состоит в основном из гидроксидов, тогда как внутренний − из оксидов [242]. Инициирование коррозионных повреждений нержавеющих сталей в агрессивных условиях (питтинговой, щелевой, межкристаллитной коррозии, коррозионного растрескивания) начинается с локального разрушения пассивной пленки. Исходя из этого, для объяснения наблюдаемого положительного влияния азота на стойкость к питтинговой и щелевой коррозии (повышение критической температуры или потенциалов питтингообразования) была изучена пассивная пленка сталей с различным содержанием азота на базе применения современных методов исследования (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, оже-электронной спектроскопии, вторично-ионной масс-спектрометрии, атомно-силовой микроскопии и др.) [198-203, 209, 242-262]. По результатам исследований предложен ряд гипотез влияния азота на формирование пассивной пленки и обеспечение сопротивляемости питтингообразованию.

Теория образования иона аммония

О возможности перехода азота с поверхности азотсодержащих нержавеющих сталей в раствор электролита с образованием иона аммония в соответствии с реакциями:

$$N + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NH_4^+ \quad (1.4)$$

$$N + 4H_2O + 3e^- \rightarrow NH_4^+ + 4OH^- \quad (1.5)$$

впервые было сообщено Осазавой и Окато [258]. Аналогично объемнолегированным азотсодержащим сталям образование $NH_4^+/NH_3$ было обнаружено также вблизи поверхности азотированных нержавеющих сталей, но процесс растворения осуществлялся по другой реакции с участием нитрида хрома [259]:

$$2CrN + 3H_2O \rightarrow Cr_2O_3 + 2NH_3 \quad (1.6)$$

Последующие многочисленные исследования подтвердили образование $NH_4^+$ в различных средах и продемонстрировали, что скорость генерации $NH_4^+$ возрастает по мере увеличения содержания азота в нержавеющих сталях [59, 200, 241, 246, 247]. Положительный эффект образования катионов аммония $NH_4^+$ в повышении коррозионной стойкости объяснялся расходованием протонов водорода и некоторым подщелачиванием внутрипиттингового или внутрищелевого раствора, в свою очередь, способствующим торможению роста питтинга и репассивации. Однако данная теория не могла объяснить наблюдаемое увеличение инкубационного периода до появления питтинговой или щелевой коррозии при повышении содержания азота в стали.

Теория обогащения поверхности азотом

Следующая теория основана на обогащении пассивной пленки азотом и, таким образом,

улучшении её защитных свойств [202, 209, 251, 260, 261]. В ходе исследований с помощью Оже-спектроскопии состава пассивных плёнок на супераустенитных сталях [260] и азотсодержащих сталях типа 304N [202], образованных при различных анодных потенциалах в деаэрированном растворе 0,5М $H_2SO_4$, было обнаружено присутствие азота во внутренней части пассивной плёнки, ближе к границе раздела «пассивная плёнка – металл». Первоначально при сопоставлении результатов спектрального анализа аустенитных сталей, объемнолегированных азотом, и сталей с поверхностным азотированием, фаза, обогащенная азотом, была идентифицирована как нитрид сложного состава (содержащая Cr, Mo и др.).

Исследуя коррозионную стойкость сплавов Fe-N, не содержащих сильных нитридообразующих элементов, Грабке также выявил обогащение азотом поверхности раздела оксид/металл внутри питтинга [203]. Им сделан вывод о том, что азот находится на поверхности металла под пассивной плёнкой в отрицательно заряженном состоянии $N^{\delta-}$ (преимущественно $N^{3-}$). Причем концентрирование азота на внутренней стороне пассивной пленки не связано с формированием устойчивых поверхностных нитридов Cr и Mo.

Теория получила дальнейшее развитие [202]. Согласно этой гипотезе, наличие $N^{\delta-}$ (отрицательно заряженного слоя) может тормозить инициирование питтингов, замедляя проникновение ионов-активаторов питтинговой коррозии $Cl^-$ через пассивную плёнку (рисунок 1.2 а), предотвращая их адсорбцию и вызывая десорбцию с поверхности металла (рисунок 1.2 б).

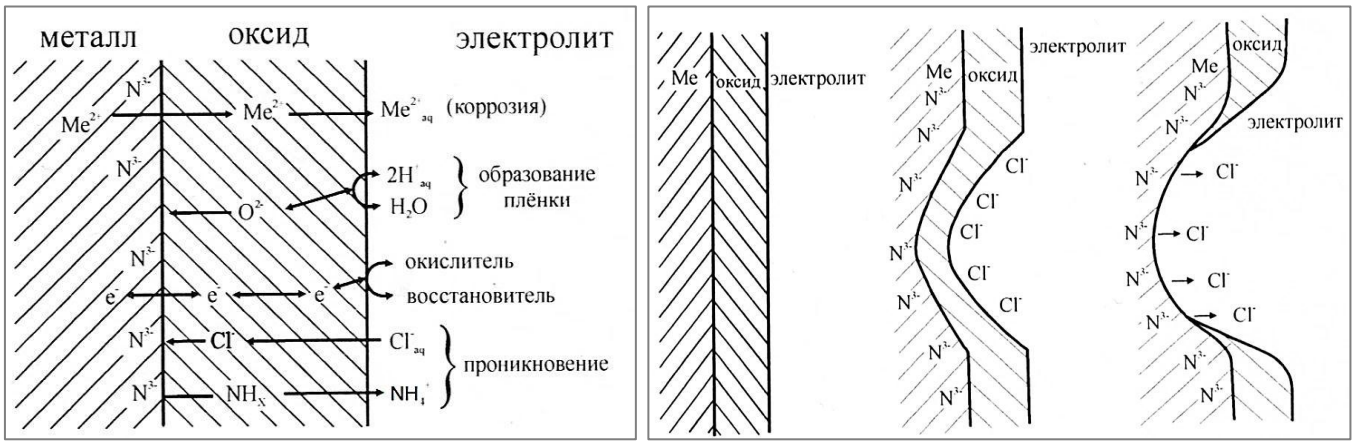



Рисунок 1.2 – Схема, поясняющая влияние азота в отрицательно заряженном состоянии $N^{\delta-}$ на сопротивляемость инициированию питтинга по механизму проникновения через пассивную пленку (а) и по адсорбционному механизму (б) [203]

Теория образования ингибирующих нитрат-ионов

Данная гипотеза базируется на возможности образования еще одного вида азотсодержащих ионов − нитрит $NO_2^-$ и нитрат-ионов $NO_3^-$, ингибирующее действие которых хорошо известно и

широко применяется на практике. Мисава и Танабе [199, 200] обнаружили образование нитрат-ионов в пассивной плёнке в начальный период инициирования питтингов, используя современные методы анализа состава раствора внутри питтингов и одновременного исследования поверхностных пленок на металле. Они применяли анодную поляризацию образцов стали с содержанием азота от 0,0015 % до 0,556 % в растворе NaCl при комнатной температуре. При этом, на стадии, предшествующей ПК, ионы $NH_4^+$ не выявлялись.

Наибольший вклад в развитие теории образования ингибирующих нитрат-ионов внес Камачи Мудали, изучавший пассивность и коррозионную стойкость азотсодержащих сталей более двух десятилетий. Согласно его работам [242-244] процесс образования ионов-ингибиторов протекает в несколько стадий. Причем исходной реакцией является катодное восстановление иона аммония (1.3) в момент инициирования питтинга. Она протекает на поверхности металла внутри питтинга (где металл находится в активном состоянии) и осуществляется с более высокой скоростью, чем реакция восстановления кислорода до гидроксильного иона на наружной поверхности металла (вне питтинга). Образующиеся ионы $NH_4^+$ могут участвовать в любой из следующих реакций с получением нитрит $NO_2^-$ и нитрат-ионов $NO_3^-$:

$$NH_4^+ + H_20 \rightarrow NH_4OH + H^+ \quad (1.7)$$

$$NH_4OH + H_20 \rightarrow NO_2^- + 7H^+ + 6e \quad (1.8)$$

$$NO_2^- + H_20 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + 2e \quad (1.9)$$

$$NH_4^+ + 2H_2O \rightarrow NO_2^- + 8H^+ + 6e \quad (1.10)$$

$$NH_4^+ + 3H_2O \rightarrow NO_3^- + 10H^+ + 8e \quad (1.11)$$

Образование нитратов подтверждено использованием высокочувствительной техники: Рамановской спектроскопии (комбинационного рассеяния) [249] и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [246, 247].

Механизм ингибирующего действия нитрата заключается в нейтрализации кислоты и образовании аммония во внутрипиттинговом пространстве:

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow 3H_2O + NH_4^+ \quad (1.12)$$

Анализируя научные публикации, описывающие исследования влияния азота на пассивность, можно сформулировать обобщенную гипотезу о роли азота в формировании коррозионной стойкости, заключающуюся в следующем:

- слой, обогащенный азотом, является основным защитным барьером, препятствующим внедрению хлорид-ионов в пассивную пленку и повышающим устойчивость к локальным коррозионным повреждениям; интенсивный спектр азота в отрицательно заряженном состоянии $N^{\delta-}$ характерен для сталей, достаточно высоко легированных азотом;

- азот в отрицательно заряженном состоянии $N^{\delta-}$ может проникать через пассивную плёнку как $NH_3$ и растворяться в виде катионов $NH_4^+$, а также образовывать нитрат и нитрит-ионы, вызывая торможение развития питтинга и способствуя репассивации [59];
- в сталях, незначительно легированных азотом, в большей степени выражен спектр $NH_3$, что свидетельствует об ограниченном защитном эффекте − только за счет повышения pH.

Таким образом, повышение содержания азота в стали обеспечивает участие широкого спектра противокоррозионных защитных механизмов, что подтверждают результаты многочисленных исследований стойкости к питтинговой и щелевой коррозии.

### 1.3.1.2 Совместное влияние азота и основных легирующих элементов аустенитных нержавеющих сталей на стойкость к питтинговой и щелевой коррозии

При рассмотрении вопросов коррозионной стойкости азотсодержащих сталей необходимо учитывать совместное влияние азота и других легирующих элементов по следующим причинам:

- азот может взаимодействовать с другими элементами при формировании пассивной пленки и в процессе коррозии;
- растворимость азота в стали зависит от содержания легирующих элементов (замещения);
- азот склонен к нитридообразованию, таким образом, легирование нитридообразующими элементами способствует выводу азота из твердого раствора аустенита.

В отношении участия в пассивации и сопротивляемости питтинговой и щелевой коррозии наиболее известен синергетический эффект при легировании азотом и молибденом.

Установлено, что в растворе электролита молибден растворяется с образованием отрицательно заряженных молибдат-ионов $MoO_4^{2-}$, которые адсорбируются на поверхности и изменяют перенос ионов через пассивный слой [242, 263, 264]. $MoO_4^{2-}$ препятствуют проникновению ионов $Cl^-$ и $OH^-$ к поверхности металла и способствуют мигрирации катионов $Cr^{3+}$ через пассивную пленку, приводя к значительному усилению барьерного слоя, состоящего из $Cr_2O_3$ и $CrO_3$. По результатам исследований разработана биполярная модель пассивной плёнки (рисунок 1.3) [263, 264].

При совместном легировании стали азотом и молибденом, как показано в работах [63, 251, 252, 260, 265-269], стойкость к ПК и ЩК значительно растет. Клейтон и Олеферд [260] на основе биполярной модели пассивной плёнки объясняют синергизм N и Mo следующим образом: повышение pH внутри питтинга за счёт образования ионов аммония вызывает увеличение числа

оксианионов, в первую очередь, молибдатов $MoO_4^{2-}$. Согласно Олссону [250] синергетическое взаимодействие ещё более сложное: не только азот, повышая pH, увеличивает количество $MoO_4^{2-}$, но также и молибдат-ионы способствуют интенсивному образованию ионов аммония, так как слой отрицательно заряженных $MoO_4^{2-}$ в пассивной пленке является барьером для хлоридов, но проницаем для протонов водорода $H^+$, которые стимулируют образование $NH_4^+$ по реакции (1.4) [264].

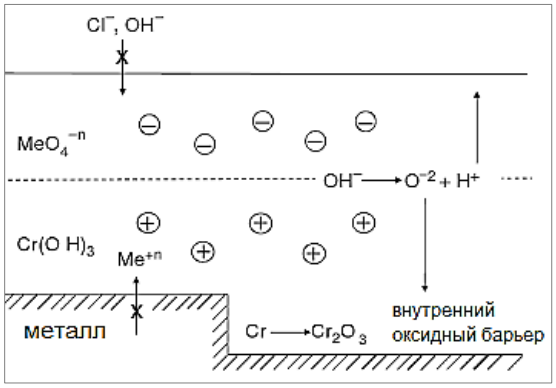



Рисунок 1.3 − Биполярная модель пассивной пленки на нержавеющей стали в растворе хлоридов: наружный слой из $MeO_4^{n-}$ ионов обладает селективной проницаемостью для положительно заряженных ионов, внутренний слой из катионов металла ($Cr^{3+}$) проницаем для анионов [263, 264]

Более новая теория повышения коррозионной стойкости при одновременном легировании азотом и молибденом, описанная в работе [270], кроме перечисленных эффектов дополнена возможностью образования нитрат и нитрит-ионов, которые совместно с молибдат-ионами участвуют в формировании верхнего слоя биполярной пассивной пленки, усиливая отталкивание хлорид-ионов. Кроме того, обнаружено взаимодействие ингибирующих ионов с металлом, которое существенно увеличивает защитные свойства:

$$2Cr + NO_3^- + 4H^+ + 2e \rightarrow Cr_2O_3 + NH_4^+ \quad (1.13)$$

$$Mo + 4NO_2^- \rightarrow MoO_4^{2-} + 4NO + 2e^- \quad (1.14)$$

Хром, являясь основным легирующим элементом, определяющим коррозионную стойкость нержавеющих сталей, обеспечивает пассивное состояние металла при его содержании свыше 10,5 масс. % в твёрдом растворе железа (или 12,5 атомн. % по правилу Таммана) [44, 47]. Стали с указанным минимальным количеством хрома считаются нержавеющими, что отражено в ГОСТе 5632-2014 «Легированные нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки». Подтверждение взаимодействия хрома и азота в процессах обеспечения устойчивости к коррозии следует из реакции (1.13) и из обнаруженной при исследовании слоя оксида хрома (в пассивной пленке высокоазотистой стали) структуры ближнего порядка [CrN] [257].

Однако значительное возрастание коррозионной стойкости аустенитных сталей при совместном легировании азотом и хромом осуществимо за счет одновременного увеличения содержания обоих элементов благодаря их взаимному влиянию, а именно за счет следующего:

- растворимость азота, как в жидком металле, так и в твёрдом растворе растет при повышении содержания хрома [132, 224];
- аустенитообразующий элемент – азот, компенсирует ферритообразующее действие хрома (рисунок 1.4) [216].

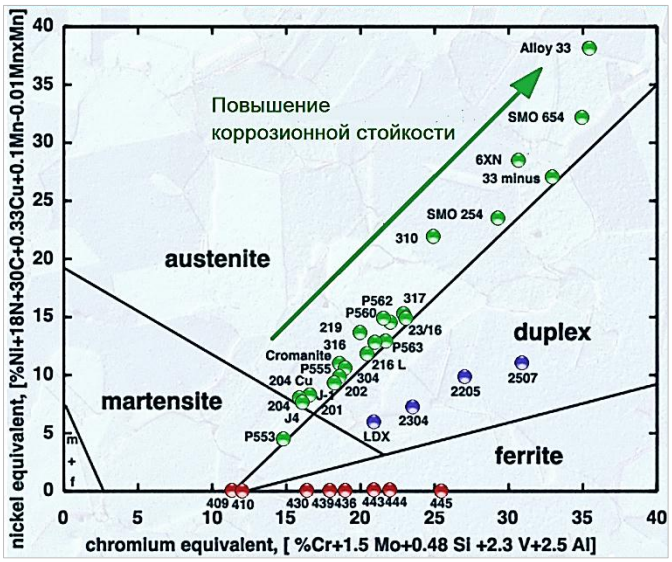


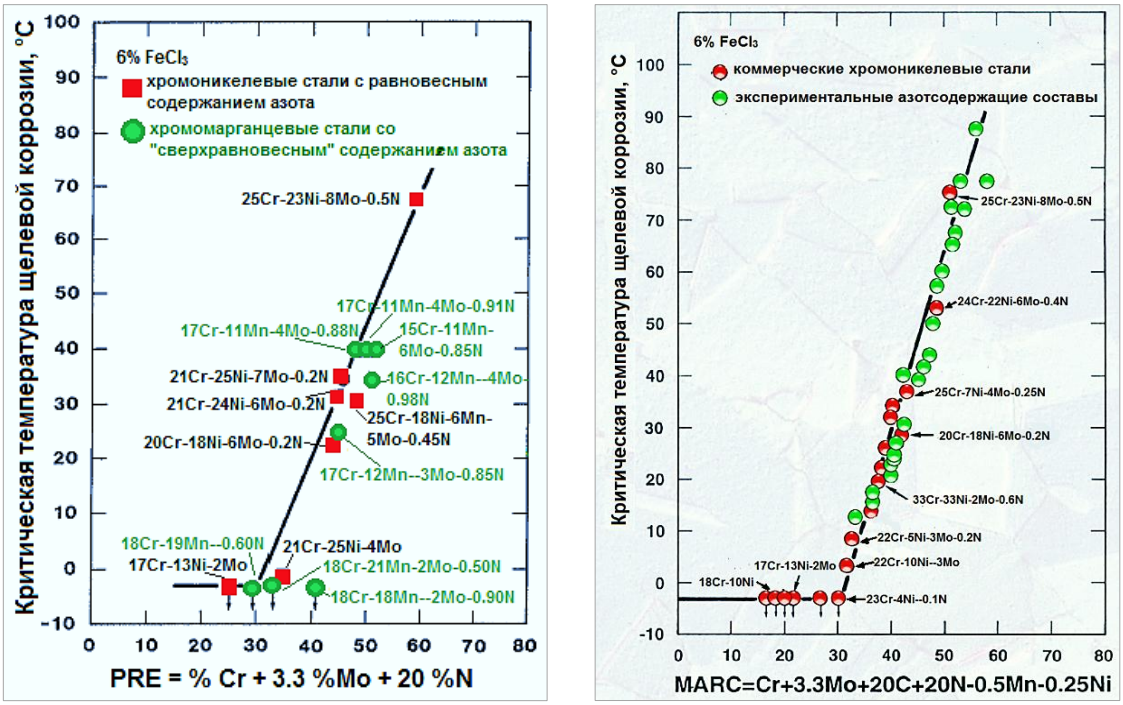

Рисунок 1.4 − Диаграмма Шеффлера, модифицированная Шпайделем, демонстрирующая создание нержавеющих сталей в направлении повышения коррозионной стойкости при увеличении ферритообразующих (Cr, Mo) и аустенитообразующих элементов (N, Ni, Mn) [216]

При обобщении результатов многочисленных исследований коррозионной стойкости нержавеющих сталей были получены корреляционные зависимости критических температур питтингообразования и щелевой коррозии от суммарного содержания хрома, молибдена и азота (с эмпирическими коэффициентами). Наиболее известными среди них являются формула эквивалента питтингостойкости PRE= %Cr + 3,3·%Mo + $x$·% N (где $x$·=13÷30) (1.1) [148] и формула Шпайделя MARC (Measure of Alloying for Resistance to Corrosion) [271]:

$$MARC = \%Cr + 3{,}3\cdot\%Mo + 20\cdot\%C + 20\cdot\%N - 0{,}5\cdot\%Mn - 0{,}25\cdot\%Ni \qquad (1.15)$$

Из анализа публикаций следует, что эквивалент PRE используется для оценки стойкости к питтинговой и щелевой коррозии преимущественно хромоникелевых аустенитных (9÷23 % Ni) и аустенитно-ферритных сталей (5÷7 % Ni), легированных 2÷8 % молибдена (рисунок 1.5), причем содержание никеля в нем не учитывается. Хромомарганцевые стали со «сверхравновесным» содержанием азота также подчиняются прямо пропорциональной зависимости критической температуры ЩК от характеристики PRE, хотя заметен некоторый разброс значений (рисунок 1.5 а). Меньшая степень рассеивания данных получена Шпайделем [271] при построении зависимости от эквивалента MARC (1.15), учитывающего концентрации углерода, никеля и марганца (рисунок 1.5 б). При этом благоприятное влияние углерода на коррозионную стойкость объяснено его сильным аустенитообразующим действием, способствующим стабилизации γ-структуры особенно в условиях отсутствия

никеля [272]. Отрицательный коэффициент перед содержанием никеля обусловлен его негативным воздействием на растворимость азота в аустените. В то же время не обсуждается вредное влияние марганца, потому что с позиций устойчивости аустенитной структуры и растворимости азота, перед его содержанием должен стоять знак «плюс».




а б

Рисунок 1.5 − Корреляционные зависимости критической температуры щелевой коррозии (определенной при испытании методом ASTM G48) нержавеющих аустенитных и дуплекс-сталей от эквивалентов коррозионной стойкости PRE (а) [58] и MARC (б) [271]

Противоположного мнения о влиянии никеля и марганца на коррозионную стойкость азотсодержащих аустенитных сталей придерживаются другие исследователи. Обнаружено [242, 251, 260], что при локальной коррозии металла на активных участках (в питтинге или щелевом зазоре) поверхность стали за счёт избирательного растворения железа обогащается не только молибденом и хромом, но и никелем. Более того, Ni и Mo, уменьшая ток пассивации и снижая скорость анодного растворения, усиливают пассивацию стали. Показано [251], что процессы репассивации также контролируются слоем, обогащенным никелем.

Неблагоприятное влияние марганца на стойкость к ПК и ЩК обычно связывается с образованием сульфидов MnS в сталях [260, 273]. В промышленных аустенитных сталях, раскисленных алюминием, с точки зрения коррозионной стойкости опасны сульфиды, расположенные вблизи хрупких оксидов алюминия [40], в сталях без алюминия − сульфиды вблизи пластичных силикатов [260]. Установлено [274], что в азотсодержащих сталях некоторое количество MnS образуется око-

ло карбонитридов ниобия, которые выпадают в процессе кристаллизации слитка. Вблизи карбидов образование сульфидов не обнаружено. Фрейманом Л.И. и Реформатской И.И. установлены [275-277] критические значения произведения концентраций серы [S] и марганца [Mn], ниже которого не происходит выделений MnS в безмарганцовистых сталях: хромоникелевых − $П_{кр}$ = [S] × [Mn] ≤ $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ (%)$^2$; хромистых − $П_{кр}$ = [S] × [Mn] ≤ $5 \cdot 10^{-3}$ (%)$^2$.

Резкое ухудшение питтингостойкости вследствие образования сульфидов наблюдается при достаточно низком содержании марганца 0,4-0,6 % (рисунок 1.6), при превышении которых происходит дальнейшее не столь сильное понижение стойкости уже за счёт роли марганца как легирующего элемента, входящего в твёрдый раствор [40]. Аналогичные результаты получены в работе [278].

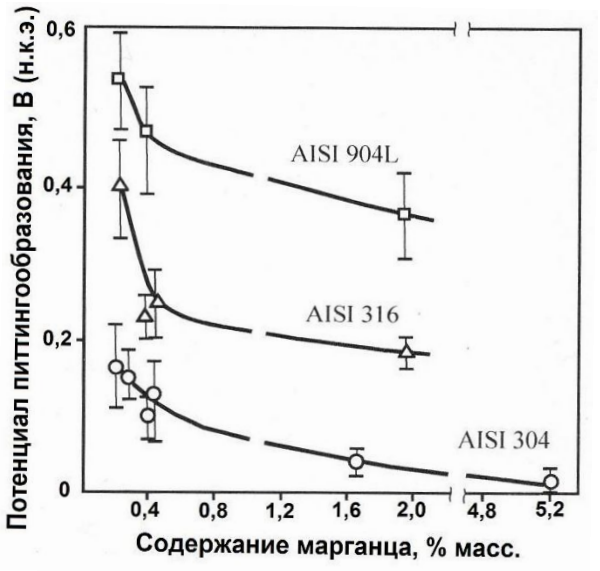
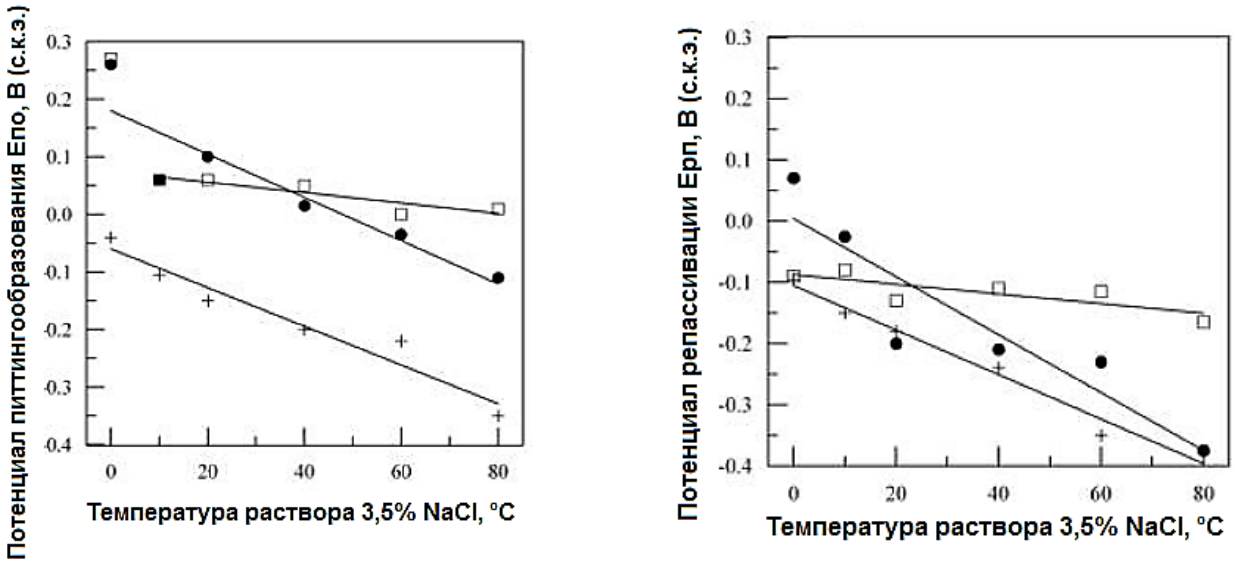



Рисунок 1.6 − Влияние содержания марганца на потенциал питтингообразования трех марок нержавеющих аустенитных сталей [40]

Электрохимический потенциал марганца составляет $E_{Mn}$ = − 0.53 В (н.в.э.), что отрицательнее потенциала железа $E_{Fe}$ = − 0.40 В. Поэтому при введении марганца в низколегированные стали ускоряются коррозионные процессы растворения металла [279], но в нержавеющих сталях негативное влияние марганца должно сдерживаться наличием пассивной плёнки. Однако и для нержавеющих сталей отмечается неблагоприятное воздействие марганца на коррозионные свойства. Так при исследовании состава пассивных плёнок в аэрированном 1 М растворе HCl обнаружено уменьшение содержания хрома в плёнке марганцовистой стали по сравнению со сталью типа 304, что авторы [280] связывают со снижением коррозионной стойкости Mn-содержащей стали. В работе [279] наблюдали селективное растворение марганца (и железа), причём на поверхности стали при погружении в раствор NaCl образовывалась пассивная плёнка, содержащая марганец ($Fe_3O_4$+$(FeCr)_2O_3$+$(Mn,Fe)_2O_3$). Селективное растворение марганца в 1 М растворе HCl по утверждению авторов статьи [281] приводит не только к облегчению инициирования локальной коррозии, но и к коррозионному растрескиванию по механизму аналогичному КР α-латуни в аммиачных растворах.

Создание азотсодержащих стабильно аустенитных сталей осуществляется, главным образом, на основе следующих композиций легирования: Cr-Ni, Cr-Mn и Cr-Ni-Mn [58, 94, 132, 135, 141, 145, 148, 164, 207, 225, 227, 282, 283]. В хромоникелевой системе для обеспечения высокой

концентрации азота (более 0,25 % N) требуется применение специальных способов выплавки с противодавлением азота [172, 178, 186, 224, 227]. В хромомарганцевые и хромомарганцевоникелевые стали можно ввести до 0,4 % N и выше при открытой выплавке с использованием азотированной шихты [182, 184, 218]. Следовательно, при одинаковом уровне хрома (и молибдена) эквивалент питтингостойкости PRE Cr-Mn-N сталей будет значительно превышать аналогичную характеристику Cr-Ni-N сталей. Поэтому достаточно часто разработчики и производители азотсодержащих сталей позиционируют Cr-Mn-N стали как полноценные и более дешевые заменители коррозионностойких хромоникелевых сталей [58, 218, 284, 285]. С другой стороны, как описано выше, определено положительное влияние никеля и отрицательное − марганца на обеспечение пассивности сталей [242, 251, 260, 280]. Кроме того, из практики известна пониженная коррозионная стойкость Cr-Mn-N сталей по сравнению с хромоникелевыми [282, 286-289], в наибольшей степени проявляющаяся при температурах выше комнатной (рисунок 1.7) [286].




а б

Рисунок 1.7 − Потенциалы питтингообразования $E_{ПО}$ (а) и репассивации $E_{РП}$ (б) нержавеющих аустенитных сталей с различным содержанием Mn+N при разных температурах хлоридного раствора: 18Cr-9Ni, PRE=18 (□); 17Cr-12Mn-0,6N, PRE=26,6 (●); 14Cr-15Mn-0,2N, PRE=17,2 (+) [286]

Таким образом, вопросы влияния никеля и марганца на коррозионную стойкость азотсодержащих сталей противоречивы и требуют проведения дополнительных исследований.

Считается [40], что влияние химического состава нержавеющих аустенитных сталей на коррозионную стойкость значительно превосходит влияние структурного фактора. Это справедливо для большого спектра сталей, поставляемых после высокотемпературной закалки (аустенитизации или гомогенизации), когда практически все элементы находятся в твердом растворе. Однако для аустенитных азотсодержащих сталей, подвергаемых дополнительному упрочнению, изменяющему

структурно-фазовый состав, а также в случае расположения химического состава стали в области, граничащей с областями образования феррита на диаграмме Шеффлера, рассмотрение структурного фактора на коррозионную стойкость (ПК, ЩК, МКК) и, особенно, на сопротивляемость коррозионному растрескиванию приобретает большое значение.

### 1.3.2 Общая характеристика структурно-фазовых состояний азотсодержащих сталей аустенитного класса, формируемых при различных способах упрочнения, их влияние на коррозионные свойства

Как отмечалось выше, большинство широко применяемых сталей аустенитного класса характеризуется довольно низкими значениями предела текучести порядка 200-300 МПа. Согласно работам Сагарадзе В.В., Уварова А.И., Банных О.А., Блинова В.М., Костиной М.В., Гольдштейна М.И., Богачева И.Н., Приданцева М.В., Бернштейна М.Л., Капуткиной Л.М., Коджаспирова Г.Е., Косициной И.И., Мальцевой Л.А. и др. [132, 161, 162, 222-226, 230-231, 290-297], основными способами повышения прочности аустенитных сталей являются:

- твердорастворное упрочнение (элементами, образующими твердые растворы внедрения и замещения);
- дислокационное упрочнение при 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 термомеханической обработке (ТМО);
- совмещение деформационного и дисперсионного упрочнения при «теплой» прокатке;
- упрочнение ударными волнами;
- фазовый наклеп при последовательном проведении прямого и обратного мартенситных $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$ - превращений;
- фазовый наклеп при $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \gamma$ - превращении или получение в структуре стали значительных количеств парамагнитного ε-мартенсита.

Многочисленными исследованиями установлено активное участие легирующего элемента – азота, во всех механизмах упрочнения сталей аустенитного класса.

### 1.3.2.1 Участие азота в твердорастворном упрочнении, его влияние на сопротивляемость межкристаллитной коррозии и коррозионному растрескиванию

Применительно к твердорастворному упрочнению Гаврилюком В.Г. [133-134, 193-195, 298-300] показано, что азот подобно углероду образует в железе твердый раствор внедрения, обладая при этом более сильной упрочняющей способностью. Это обусловлено различным влиянием азота и углерода на электронную структуру и ближний атомный порядок твердого раствора аустенита. Азот, являясь донором электронов, увеличивает концентрацию свободных электронов, т.е. усиливает металлический характер межатомной связи в то время, как углерод поставляет свои электроны в ковалентную составляющую межатомного взаимодействия, и концентрация электронов проводимости изменяется мало. Экспериментально установлено [134, 194, 299], что рост концентрации свободных электронов при повышении содержания азота происходит до некоторого концентрационного предела (~0,5−0,6 % масс. N), при превышении которого она снижается. При этом следствием усиления азотом металлической компоненты межатомной связи являются высокие значения ударной вязкости и вязкости разрушения азотсодержащих аустенитных сталей, а причины ухудшения вязкости в высокоазотистых сталях, наличие вязко-хрупкого перехода, не характерного для сталей с ГЦК-структурой, и разрушение сколом (или псевдосколом) связаны с уменьшением концентрации электронов проводимости. Кроме того, азот способствует ближнему атомному упорядочению в распределении легирующих элементов, в то время как растворение углерода сопровождается их кластеризацией. Меньший размер атомов и ионов азота и более равномерное (симметричное) распределение в решетке аустенита способствуют большей его растворимости в сравнении с углеродом [224, 227].

Таким образом, твердорастворное упрочнение азотистого аустенита эффективнее углеродистого. С увеличением количества азота в аустенитной стали повышается её прочность. Действительно, эти выводы подтверждаются результатами исследований: для азотсодержащих сталей различных композиций легирования, термообработанных на твердый раствор аустенита, получены полуэмпирические формулы линейной зависимости предела текучести $\sigma_{0,2}$ (МПа) от концентрации азота %N (масс. %) (или её квадратного корня) и размера зерна d (мм): $\sigma_{0,2}=150+370\cdot\%N$ [219]; $\sigma_{0,2}=145\cdot(1+15\cdot\%N)^{0,5}+(8+38\cdot\%N)\cdot d^{-0,5}$ [58]; $\sigma_{0,2}=127+307\cdot(\%N)^{0,5}+(7+78\cdot\%N)\cdot d^{-0,5}$ [60]; $\sigma_{0,2}=145\cdot(1+18\cdot\%N)^{0,5}+24\cdot\%N\cdot d^{-0,5}$ [301].

На практике возрастание уровня прочности обеспечивается при увеличении равновесной концентрации азота путем подбора оптимальной композиции легирования, включающей элементы,

благоприятно влияющие на повышение растворимости азота в жидкой стали и в твердом растворе аустенита, и (или) при использовании специальных способов объемного насыщения азотом, позволяющих получать стали со «сверхравновесным» содержанием азота. К элементам, увеличивающим растворимость азота в расплаве, относятся хром, марганец, молибден, ванадий и ниобий. Никель и углерод, наоборот, снижают содержание азота в стали [132]. Способы введения значительных количеств азота включают: насыщение азотом расплавов при выплавке под давлением азота и твердофазное насыщение азотом (азотирование компактного материала или порошков в атмосфере азотосодержащих газов; горячее прессование в газостатах под давлением порошка сплава) [60, 133, 137, 148, 172, 178, 186, 224, 227, 302-310].

Из анализа информации, представленной в п.1.3.1, и описанной выше в п.1.3.2.1, следует, что с увеличением содержания азота в аустенитных нержавеющих сталей наряду с возрастанием степени твердорастворного упрочнения наблюдается одновременное повышение стойкости к питтинговой и щелевой коррозии.

Согласно исследованиям Гаврилюка В.Г. [134] следствием способности азота к упорядочению легирующих элементов в ГЦК-решетке, в отличие от углерода, склонного к кластеризации, является повышенная термодинамическая стабильность азотсодержащих сталей по сравнению с углеродистыми аустенитными марками, чувствительными к выделению карбидов из твёрдого раствора. Видимо, это определяет достаточно высокую стойкость азотсодержащих сталей к межкристаллитной коррозии (МКК). Обнаружено, что добавление азота не более 0,15÷0,16 масс.% в хромоникелевые аустенитные стали снижает кинетику сенсибилизации и повышает стойкость к МКК [211, 242, 311, 312]. При этом положительное влияние азота связывают с:

1. торможением выделения избыточных фаз (хромсодержащих карбидов $Me_{23}C_6$ и σ-фазы) по границам зерен [242, 313-316, 326];
2. повышением эффективного содержания хрома ($Cr^{eff}$) [46, 242, 313-316];
3. меньшим обеднением по хрому приграничных областей при образовании нитридов $Cr_2N$ в сталях с азотом, по сравнению с карбидами $Cr_{23}C_6$ в нержавеющих сталях с углеродом [317-319].

Относительно второго положения, подход, основанный на оценке времени до начала сенсибилизации путем определения эффективного содержания хрома ($Cr^{eff}$), зависящего от концентраций углерода и никеля в Cr- Ni стали, был предложен Чигалом [67, 320]. Позднее в эмпирическую формулу расчета $Cr^{eff}$ были включены и другие легирующие элементы, в том числе азот [46, 3215]:

$$Cr^{eff}=Cr+1{,}45Mo-0{,}19Ni-\mathbf{100C}+0{,}13Mn-0{,}22Si-0{,}51Al-0{,}20Co+0{,}01Cu+0{,}61Ti+0{,}34V-0{,}22W+\mathbf{9{,}2N} \quad (1.16)$$

Значение $Cr^{eff}$ указывает на уровень активности хрома на границе раздела карбида и матрицы [321]. Более высокое значение $Cr^{eff}$ приводит к менее серьезному истощению Cr на границах

зерен, что означает более длительный инкубационный период возникновения сенсибилизации [322]. Согласно формуле (1.16), азот повышает, а углерод снижает $Cr^{eff}$.

Применительно к третьему пункту, меньшее обеднение по хрому, возникающее вблизи образованных нитридов по сравнению с карбидами, обусловлено различным количеством хрома, связываемого в нитриды $Cr_2N$ (Cr:N = 2:1) и карбиды $M_{23}C_6$ (например, $Cr_{16}Fe_5Mo_2C_6$, где отношение Cr:C ~ 3:1) (рисунок 1.8) [317, 318].

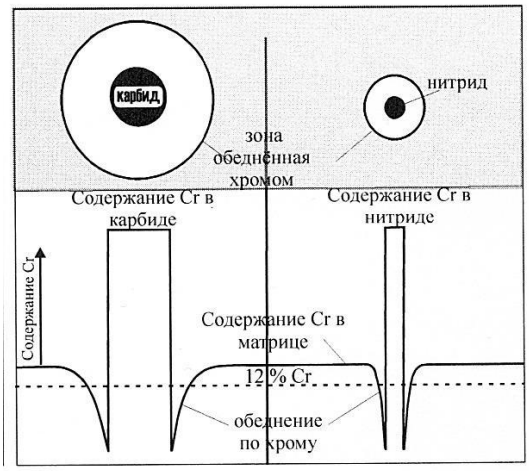



Рисунок 1.8 − Влияние размеров карбида и нитрида на величину обедненной хромом зоны [318]

Однако при превышении содержания азота в хромоникелевых сталях более 0,20÷0,25 масс. % (фактически выше предельной растворимости азота) отмечается снижение сопротивляемости МКК (рисунок 1.9) даже в особо низкоуглеродистых сталях [40, 242, 311, 312, 323]. Обнаружено, что в этом случае сенсибилизация границ зерен вызывается выделением нитрида хрома [179, 188, 324-326]. Вследствие того, что образование нитридов хрома происходит при более высокотемпературных нагревах, чем при выделении карбидов, область чувствительности к МКК смещается к более высоким температурам провоцирующего отпуска (рисунок 1.10) [326].

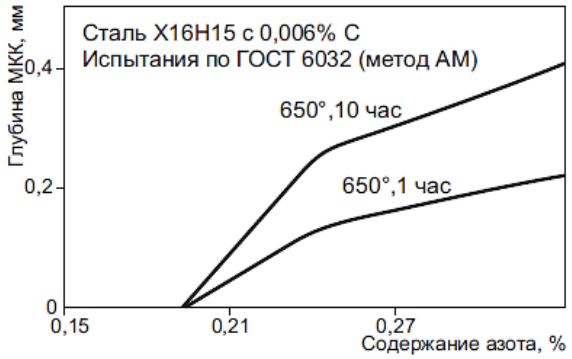



Рисунок 1.9 − Влияние азота на глубину проникновения МКК [40]

В целом, известные данные по влиянию азота на коррозионную стойкость в слабоокислительных средах хорошо согласуются с представлением о МКК, базирующемся на механизме обеднения границ зерен хромом [40]. В сильноокислительных средах (65%-ной азотной кислоте $HNO_3$) МКК азотсодержащих сталей протекает как по механизму обеднения границ зерен, так и вследствие растворения нестойкой фазы – нитрида хрома [40, 188, 326].

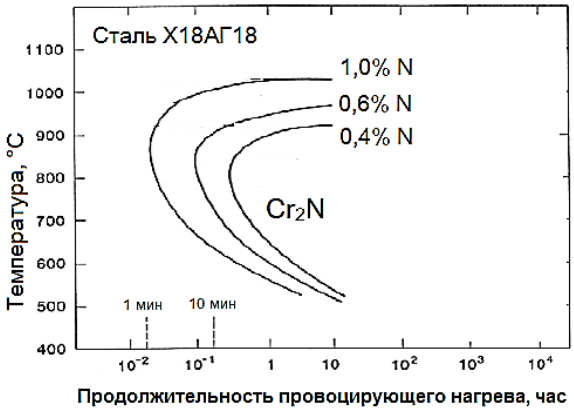



Рисунок 1.10 − Влияние азота в хромомарганцевой стали на температурно-временные интервалы выделения $Cr_2N$ [148, 326]

Описанные выше структурные аспекты стойкости против МКК изучены, главным образом, для азотсодержащих хромоникелевых сталей. Несмотря на отсутствие снижения растворимости углерода и азота в аустените в опасной области температур при легировании марганцем (в отличие от никеля), показано, что увеличение содержания азота до 1,0 % масс. в хромомарганцевых и хромомарганцевоникелевых сталях приводит к расширению температурного интервала (от 500 до 1070°С) выделения нитридной фазы (рисунок 1.10) и усиливает склонность к МКК [148, 179, 328]. При значительной пересыщенности азотом твердого раствора аустенита в процессе нагрева в указанной области температур наблюдается также образование колоний азотистого псевдоперлита [179], снижающего общую коррозионную стойкость.

На практике определение стойкости против межкристаллитной коррозии (для слабоокислительных сред, таких как морская вода и растворы хлоридов) проводится по ГОСТ 6032 «Стали и сплавы коррозионно-стойкие. Методы испытаний на стойкость против межкристаллитной коррозии» (методы АМУ, АМ и А) и ГОСТ 9.914 «Единая система защиты от коррозии и старения. Стали коррозионностойкие аустенитные. Электрохимические методы определения стойкости против межкристаллитной коррозии». Стандарт ГОСТ 9.914, включающий экспрессный метод потенциодинамической реактивации (ПДР), разработан для выявления склонности к МКК исключительно для широко применяемых сталей марок 08Х18Н10Т и 12Х18Н10Т. Результаты опробования указанного метода для других материлов пока не позволяют расширить его применение [327]. Стандарт ГОСТ 6032 регламентирует порядок испытаний на МКК только трех марок азотсодержащих сталей аустенитного класса (10Х14АГ15, 12Х17Г9АН4, 07Х21Г7АН5), рекомендуя методы АМ и А с продолжительностью кипячения в течение 15 часов, не оговаривая температуру провоцирующего нагрева. В отношении других марок азотсодержащих сталей требуется проведение исследований по выбору методов испытаний и температурного режима предварительного отпуска.

Рассматривая вопросы предотвращения склонности к МКК при легировании элементами-стабилизаторами, следует отметить особенность азотсодержащих сталей, заключающуюся в исключении применения титана из-за его более высокого сродства к азоту, чем к углероду. При кристаллизации стали практически весь титан связывается в труднорастворимые нитриды и не участвует в образовании карбидов [40, 188]. Кроме того, существует опасность окисления титана при сварке, если он содержится в металле шва [68, 70]. При использовании ниобия в качестве элемента-стабилизатора необходимо учитывать, что часть его будет расходоваться на взаимодействие с азотом и образование нитридов [68, 70, 188]. В связи с этим формула расчета требуемого количества Nb (1.2) откорректирована рядом авторов следующим образом:

$$\% Nb = \% C \cdot 8 + \% N \cdot 6{,}6 \qquad (1.17)$$ [68]

$$\% Nb = 0{,}093 + (\% C - 0{,}013) \cdot 7{,}7 + (\% N - 0{,}022) \cdot 6{,}6 \qquad (1.18)$$ [70]

Анализ литературных источников, посвященных влиянию азота на сопротивляемость коррозионному растрескиванию нержавеющих аустенитных сталей в хлоридных средах, свидетельствует о существовании достаточно противоречивых мнений. В ранних исследованиях 1970-1994 гг. [40, 42, 65, 66, 318, 329-335] описано ускоренное разрушение нагруженных образцов несенсибилизированных сталей, легированных азотом, в горячих концентрированных растворах NaCl и $MgCl_2$, на основании которого сделан вывод о влиянии азота как вредной примеси. Отрицательное воздействие азота связывали со снижением энергии дефектов упаковки (ЭДУ) аустенита, вызывающим уменьшение склонности к поперечному скольжению дислокаций и возрастанию доли планарного скольжения. Учитывая, что планарный характер скольжения способствует заострению ступенек скольжения на гладкой поверхности образцов и ускорению электрохимических процессов в вершинах трещин [41, 336], понижение значений ЭДУ при легировании азотом считали основной причиной транскристаллитного КР азотсодержащих сталей [331, 333].

С середины 1990-х годов уже бóльшая часть научных публикаций содержала данные о положительном влиянии азота на стойкость к КР аустенитных и дуплексных нержавеющих сталей [203, 242, 253, 337-346]. Рассматривая питтинги в качестве участков, где происходит инициирование трещин транскристаллитного хлоридного коррозионного растрескивания, улучшение коррозионно-механической прочности азотсодержащих сталей обосновывали повышением стойкости к питтинговой коррозии (сопротивляемости питтингообразованию и способности к быстрой репассивации). Причем наиболее существенное возрастание стойкости к КР наблюдали при одновременном увеличении содержания азота, молибдена и хрома (элементов, входящих в формулу расчета PRE) [242, 337]. Было показано, что при легировании азотом снижается скорость роста трещины (рисунок 1.11) [337], критический потенциал КР в анодной об-

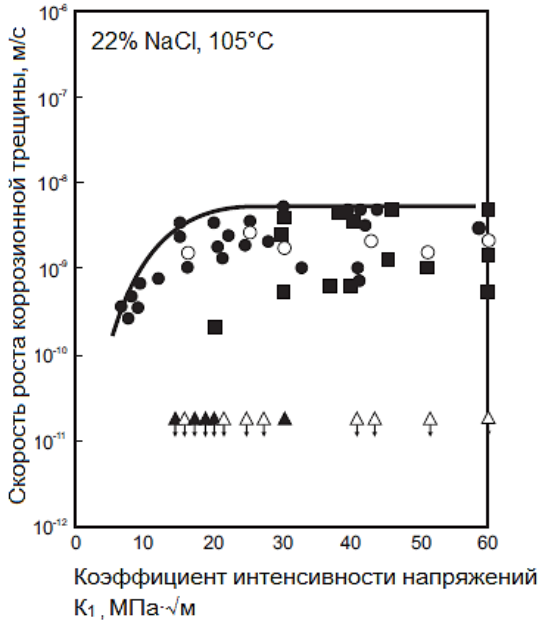
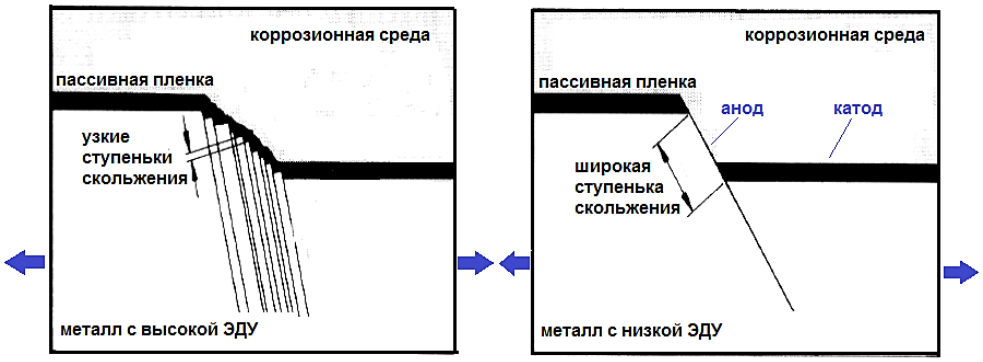



Рисунок 1.11 − Влияние коэффициента интенсивности напряжений $K_1$ на скорость роста коррозионной трещины в аустенитных сталях
в аустенитизированном состоянии:
AISI 304, PRE=18, $\sigma_{0,2}$=270 МПа (■);
AISI 316, PRE=23, $\sigma_{0,2}$=250 МПа (○);
X23A(0,75), PRE=35, $\sigma_{0,2}$=700 МПа (▲);
после холодной деформации:
AISI 316, PRE=23, $\sigma_{0,2}$=850 МПа (○);
X23A(0,75), PRE=35, $\sigma_{0,2}$=1400 МПа (Δ) [337]

ласти становится более положительным (диапазон пассивности расширяется) [203, 338], повышаются пороговые напряжения и увеличивается время до разрушения [182].

Таким образом, принимая во внимание возможность реализации различных механизмов инициирования трещин при КР, базирующихся на растворении плоскостей скольжения (характерных для материалов с низкой ЭДУ, рисунок 1.12 б) или на разрушении пассивной пленки при питтингообразовании (присущем нержавеющим сталям в хлоридных средах), действие азота может быть совершенно противоположным. Поэтому в ряде работ [148, 242, 346, 347] при рассмотрении механизма хлоридного коррозионного растрескивания азотсодержащих сталей указывается на совместное разнонаправленное влияние азота как на пассивность, так и на ЭДУ. В зависимости от содержания азота и композиции легирования стали может доминировать влияние первого или второго фактора. Например, если при пластической деформации стали образуется широкая ступенька скольжения, и не происходит быстрой репассивации хотя бы части её поверхности, то наблюдается инициирование трещины КР [348]. Отмечается [148], что при концентрации азота более 0,3 % влияние фактора репассивации сильнее, чем влияние ЭДУ.




а б

Рисунок 1.12 – Влияние высокой (а) и низкой (б) ЭДУ нержавеющих сталей на возможность растворения плоскостей скольжения и развития КР [349]

При наводораживании хлоридных растворов катодной поляризацией нержавеющие стали могут подвергаться водородному охрупчиванию (ВО). Считается, что стали аустенитного класса достаточно стойки к данному виду разрушения, однако образование ферромагнитных фаз: мартенсита деформации и высокотемпературного δ-феррита – может приводить к появлению водородной хрупкости. В этом отношении азот, способствуя стабилизации аустенита [222-225, 283], оказывает благоприятное влияние на повышение сопротивляемости ВО, обнаруженное авторами работ [194, 340-343, 350-352]. К положительным эффектам относят также рост растворимости водорода в стали с увеличением содержания азота, захват водорода азотом и сильное взаимодействие между ними [342, 343].

Изучение многочисленных случаев коррозионно-механического разрушения в морской воде изделий из дуплексных нержавеющих сталей, содержащих 40-60% ферритной фазы и защищаемых

от ПК и ЩК катодной поляризацией, показали, что КР протекает по механизму водородного охрупчивания (hydrogen induced stress cracking, HISC) [353-355]. Зародыши микротрещин в виде пустот и пор, заполненных водородом, возникают на границах ферритных зерен или межфазных границах α/γ, но сами трещины растут транскристаллитно по ферритной фазе, в то время как аустенит остается вязким, и трещины, зародившиеся в феррите, тормозятся в аустенитной матрице или огибают её [353, 356]. Последнее объясняют [46, 353, 354] различной проницаемостью водорода в аустените и феррите и его растворимостью в данных фазах. Коэффициент диффузии водорода в сталь ферритного класса (29Cr-4Ni-2Mo) составляет $D_H^{феррит} = 1{,}1 \cdot 10^{-11}$ м$^2$/с, что значительно превышает аналогичную характеристику для аустенитной стали (18Cr-8Ni) $D_H^{аустенит} = 3{,}1 \cdot 10^{-16}$ м$^2$/с. В то же время соотношение значений растворимости водорода в них прямо противоположное: $[H]_{феррит} = 0{,}74$ ppm и $[H]_{аустенит} = 70{,}1$ ppm. Согласно Кивисакку [353] ферритная фаза быстрее насыщается водородом, что приводит к её упрочнению, превышающему упрочнение аустенита. Далее вследствие различий механических свойств γ и α-фаз при воздействии внешней растягивающей нагрузки даже ниже предела текучести двухфазной стали происходит микропластическая деформация более прочного наводороженного феррита, в нем образуются дислокации. В свою очередь, адсорбция атомов водорода снижая критическое напряжение сдвига дислокаций, увеличивает их подвижность, вызывает их скольжение по кристаллографическим плоскостям {100} и <110> и приводит к развитию трещины [298, 357]. Кроме того, возникновение микропор в упругопластической зоне перед вершиной трещины также способствует её росту [356]. При этом, характерная особенность перемещения атмосфер водорода вместе с движущимися дислокациями препятствует остановке трещины. Описанный процесс ВО согласуется с механизмом водородно-стимулированной локализованной пластичности (HELP − hydrogen enhanced localized plasticity), предложенным Бирнбаумом, Робертсоном и Софронисом [358, 359]. На дислокационный характер разрушения указывает и ускорение процессов водородного охрупчивания при непрерывном медленном растяжении или при холодной ползучести образцов, находящихся под действием постоянной нагрузки [339, 353, 360].

Существенное влияние на ВО оказывает микроструктура двухфазных сталей. Отмечается, что измельчение зерна обеих фаз γ и α и их равномерное распределение повышают сопротивляемость росту трещин [353, 361]. Необходимость обеспечения такого структурного состояния отражена в требованиях нормативной документации (DNV-RP-F112 (Приложение А, п. 16)). Кроме того, в НТД (Приложение А, пп. 6, 10-16, 19-21, 25-27) сформулированы и требования по ограничению уровня применяемой катодной поляризации дуплекс-сталей.

В отношении аустенитных сталей, содержащих некоторое количество δ-феррита, исследований по влиянию ферритной фазы на стойкость к HISC недостаточно, хотя следует ожидать, что

наличие анизотропии структуры (вытянутости зерен δ-феррита) может приводить к существенному росту трещин. В азотсодержащих сталях дополнительный отрицательный эффект также может оказать присутствие высокой концентрации азота. КР может произойти вследствие открытой Гаврилюком В.Г. [298, 300] общности физической природы влияния азота и водорода на увеличение подвижности дислокаций за счет усиления металлического характера межатомной связи. Однако воздействие больших концентраций азота в сталях, в т.ч. содержащих δ-феррит, на коррозионно-механическую прочность при катодной поляризации до сих пор не изучено.

В отсутствие катодного наводораживания, при потенциале свободной коррозии, современные азотсодержащие аустенитно-ферритные дуплекс-стали обладают повышенной сопротивляемостью коррозионному растрескиванию в хлоридных растворах в сравнении с аустенитными сталями с аналогичным содержанием хрома и молибдена [48, 98, 242, 273, 353, 356, 362]. В основном, это связано с равномерностью распределения двух фаз (аустенита и феррита) в микроструктуре стали: трещины, зарождающиеся и растущие в одной фазе, блокируются на границах зерен другой фазы [353, 363]. Значительное отклонение от практически одинакового содержания обеих фаз и равномерного распределения аустенитных и ферритных зерен в объеме металла приводит к увеличению склонности к хлоридному КР [353, 361, 363]. Повышенная чувствительность дуплекс-сталей к КР наблюдается и при возрастании температуры и концентрации хлоридного раствора (рисунок 1.1 б).

Обнаружено, что в случае хлоридного КР аустенитно-ферритных сталей рост трещины чаще всего происходит транскристаллитно по ферритной фазе или межфазным границам [98, 100, 339, 364-367]. Для описания механизма КР аустенитно-ферритных сталей Ньюман [339] предложил теорию, основанную на электрохимическом подходе, согласно которой двухфазный металл в подкисленном растворе вершины трещины находится в активном состоянии, при этом устанавливается единое значение потенциала коррозии, которое положительнее потенциала ферритной фазы и отрицательнее аустенитной [339]. Это объясняется неравномерным распределением легирующих элементов в отдельных фазах, причем разница значений потенциалов двух фаз составляет от 10 до 90 мВ [98, 368]. Таким образом, происходит анодная поляризация феррита, вызывающая его селективное растворение, зарождение и рост трещин [98, 339, 368, 369]. В то время, как аустенит катодно защищен ферритом и достаточно медленно подвергается растрескиванию или совсем тормозит продвижение трещин. Следовательно, при наличии равномерно распределенных зерен феррита и аустенита последние эффективно блокируют рост трещин.

В дополнение к электрохимическому эффекту вклад в обеспечение сопротивляемости коррозионному растрескиванию двухфазных сталей вносит неоднородность микропластической деформации отдельных фаз. Исходя из того, что КР наблюдается при превышении предела текуче-

сти, при относительно малых напряжениях дуплекс-сталей пластической деформации подвергается только аустенит, но он катодно защищен ферритом и не растрескивается. И только при повышенном уровне приложенных напряжений происходит пластическая деформация и двойникование ферритной фазы, которые и приводят к КР [98, 370]. Кроме того, после закалки на твердый раствор дуплекс-сталей благодаря более высокому коэффициенту термического расширения аустенитных нержавеющих сталей по сравнению с ферритными материалами обнаружено наличие разнонаправленных остаточных напряжений: растягивающих − для аустенитных зерен и сжимающих − для ферритных [98, 371]. Показано, что для стали 2304 величина сжимающих напряжений в феррите составляет более 100 МПа, вследствие чего даже при пластической деформации на 1,5 % растягивающее напряжение в феррите не достигает 500 МПа и не вызывает трещинообразования [372]. Таким образом, благодаря такому интегральному влиянию нескольких факторов дуплексные нержавеющие стали обладают высокой стойкостью к хлоридному КР.

Описанный выше механизм КР дуплекс-сталей был подтвержден результатами многочисленных испытаний в кипящих концентрированных растворах хлоридов магния и кальция, в которых практически невозможна репассивация из-за отсутствия кислорода в электролите, и металл в вершине трещины постоянно находится в активном состоянии. В то же время при изучении процессов коррозионного растрескивания двухфазных сталей в растворах хлоридов пониженной концентрации, особенно при температуре испытаний менее 100 °С, продемонстрирована возможность протекания процессов как питтингообразования, так и репассивации [339]. Так авторами работы [373] установлено, что в нейтральном 26 % NaCl при 90 °С дуплекс-сталь марки 2205 невосприимчива к КР при значении потенциала, находящегося в пассивной области. Однако после сдвига потенциала выше потенциала питтингообразования наблюдается КР, связанное с первоначальным образованием питтингов в ферритной фазе и её дальнейшим растворением в процессе роста трещины. Таким образом, опасность появления склонности к КР в нагретой морской воде прежде всего следует рассмотривать с позиций сопротивляемости питтинговой коррозии как двухфазной стали в целом, так и отдельных фаз. Причем в зависимости от композиции легирования дуплекс-стали и температурных режимов закалки на твердый раствор, когда химический состав отдельных фаз будет отличаться, возможны различные соотношения степени питтингостойкости аустенита и феррита и, тем самым, разные маршруты продвижения трещины. Подтверждением этого являются известные из публикаций [365, 374, 375] случаи преимущественного роста коррозионных трещин по γ-фазе и межфазным границам с торможением в ферритной фазе. И, наоборот, обнаружена чувствительность к питтингообразованию и коррозионному растрескиванию зерен феррита и устойчивость к коррозионным повреждениям аустенитной фазы [376].

Кроме приведенных выше механизмов хлоридного коррозионного растрескивания аустенитно-ферритных сталей, связанных с активным растворением в вершине трещины и с питтингообразованием, имеется теория, объясняющая КР дуплекс-сталей водородным охрупчиванием ферритной фазы [377]. При этом в качестве источника водорода рассматриваются электрохимические реакции, протекающие в вершине трещины и ускоряющиеся при анодной поляризации.

Таким образом, полностью гомогенная структура, формирующаяся в сталях с равновесным содержанием азота при термической обработке на твердый раствор аустенита, обеспечивает высокую стойкость к питтинговой и щелевой коррозии, но характеризуется значением предела текучести, обычно не превышающим 500 МПа и недостаточным для изготовления высоконагруженных конструкций. В научной литературе отмечается неоднозначное влияние высоких концентраций азота на сопротивляемость межкристаллитной коррозии (при N > 0,20÷0,25 %) и хлоридному коррозионному растрескиванию (при N > 0,30 %). Кроме того, из публикаций следует, что аустенитно-ферритные дуплекс-стали в хлоридных растворах при наложении катодной поляризации и без неё могут подвергаться КР, на основе исследований предложены механизмы КР. В то же время КР аустенитных сталей, содержащих некоторое количество ферритной фазы, практически не изучено.

### 1.3.2.2 Дисперсионное упрочнение нитридами при старении, коррозионные свойства состаренных аустенитных сталей

Одним из эффективных способов упрочнения аустенитных сталей является дисперсионное твердение (старение), которое реализуется за счет выделения дисперсных частиц (интерметаллидов, карбидов, нитридов и карбонитридов) из пересыщенного твердого раствора во время изотермической выдержки. Данный тип упрочнения обусловлен торможением перемещения скользящих дислокаций выделившимися наночастицами [290].

Для получения заметного эффекта упрочнения азотсодержащих низкоуглеродистых сталей их легируют сильным нитридообразующим элементом − ванадием. Хорошее сочетание прочности ($\sigma_{0,2} \geq$ 800 МПа) и пластичности ($\delta$ ~ 20 %) достигается при условии полного связывания ванадия в нитрид VN, т.е при соотношении в ат. % N/V ≥ 1 [162]. Менее выраженное упрочняющее действие оказывает выделение из аустенитной фазы нитридов ниобия и хрома [132, 378]. В работах Приданцева М.В., Левина Ф.Л., Банных О.А., Блинова В.М., Сагарадзе В.В., Косицыной И.И. [132, 162, 290, 379] приведены оптимальные температурные интервалы нагрева хромомарганцевых азотсо-

держащих сталей под закалку (1150÷1200 °С) и последующего старения (650÷700 °С в течение 5÷10 часов), обеспечивающие получение лучшего комплекса механических свойств.

Отмечено [162], что формирование частиц нитрида ванадия в структуре азотсодержащих аустенитных сталей дает значительно больший прирост прочности, чем при выделении карбида ванадия в высокоуглеродистых сталях (при равной степени снижения пластичности). Преимущества нитридного упрочнения при старении по сравнению с карбидным связывают, главным образом, с формированием мелких частиц нитридов, имеющих в 2-3 раза меньшие размеры, и более равномерным распределением дисперсных частиц в матрице аустенита, сохраняющим границы зерен свободными от выделений [162, 380, 381].

Относительно стареющих высокоуглеродистых безазотистых аустенитных сталей хорошо известна их повышенная склонность к коррозионному растрескиванию в хлоридных средах, в ряде случаев − катастрофическая [132, 170, 290, 294]. Согласно комплексным исследованиям, проведенным Сагарадзе В.В. и его коллегами электронно-микроскопическим и нейтронографическим методами [290], причиной КР является возникновение микронапряжений (микроискажений) вокруг выделяющихся при старении частично когерентных и некогерентных частиц карбидов VC. Экспериментально установленная величина остаточных одноосных микронапряжений в стали, упрочненной при старении до значения предела текучести $\sigma_{0,2}$=800 МПа, составляет 200 МПа. Для состаренной стали (на пике упрочнения) рассчитано максимальное значение уровня микронапряжений при плосконапряженном состоянии, достигающее 714 МПа. Именно в таком высоко упрочненном состоянии наблюдается наиболее быстрое коррозионно-механическое разрушение в агрессивной среде. При этом показано, что увеличение стойкости к КР слабо состаренной стали, содержащей только предвыделения (кластеры), обусловлено понижением микронапряжений. А уменьшение чувствительности к КР у стали, перестаренной при повышении температуры или длительности термического старения и характеризующейся присутствием укрупненных карбидов, объясняется релаксацией микронапряжений [290, 382]. Кроме того, обнаружено, что значительную роль в формировании сопротивляемости КР играет характер распада аустенита при старении с выделением карбидной фазы. Очень опасен прерывистый (ячеистый) распад, начинающийся на границах аустенитных зерен и вызывающий межкристаллитное коррозионное растрескивание. Непрерывный распад аустенита с матричным (внутризеренным) выделением дисперсных частиц карбида более благоприятен для обеспечения стойкости к КР [290].

Следующей важной причиной ограниченного применения высокоуглеродистых нержавеющих дисперсионно-твердеющих аустенитных сталей в коррозионно-активных средах является сильная склонность к межкристаллитной коррозии. Поскольку при термическом старении наряду с

выделением VC образуются частицы карбида $Cr_{23}C_6$ (преимущественно на границах зерен), вызывающие их сенсибилизацию [67, 68].

Переходя к рассмотрению коррозионных свойств состаренных низкоуглеродистых азотсодержащих сталей, легированных ванадием, следует ожидать повышения коррозионной стойкости благодаря выделению наноразмерных частиц нитридов VN по непрерывному механизму с более гомогенным распределением (внутри зерна) и меньшему обеднению границ зерен хромом при образовании $Cr_2N$. В подтверждение этому результаты исследований авторов публикаций [170, 290, 379, 382] наглядно демонстрируют возрастание стойкости к КР при переходе от карбидного к нитридному упрочнению аустенитных сталей. Однако с увеличением концентрации азота до 0,19 % и до 0,45÷0,50% в хромоникелевой и хромомарганцевой сталях соответственно обнаружено усиление склонности к ячеистому распаду при старении и, тем самым, к ускоренному коррозионному растрескиванию [132, 170, 383-385]. Также показано, что повышенное содержание углерода и наличие δ-феррита может спровоцировать коррозионное растрескивание азотсодержащей стали из-за выделения зернограничных частиц карбидов $Cr_{23}C_6$ и σ-фазы при распаде аустенитной и ферритной фаз [132].

Уже из этого краткого анализа следует, что термическое старение считается достаточно простым и хорошо изученным способом упрочнения как высокоуглеродистых, так и высокоазотистых сталей, однако сопротивляемость КР и МКК подробно исследована только для первых. Для определения, оказывает ли нитридное упрочнение подобно углеродному такое же негативное влияние на стойкость к различным видам коррозии, требуется проведение комплекса исследований азотсодержащих состаренных сталей с переменным содержанием углерода и азота, а также нитридообразующего элемента – ванадия. Кроме того, в связи с высокой концентрацией азота в исследуемых сталях необходимо рассмотреть, имеется ли взаимосвязь коррозионных характерик с известными механизмами распада аустенита (непрерывным и ячеистым).

### 1.3.2.3 Упрочнение аустенитных сталей при холодной и теплой пластической деформации, влияние на сопротивляемость коррозионным разрушениям

Холодная пластическая деформация (или холодная деформация, ХД) − широко применяемый способ получения тонколистового проката, проволоки, ленты, прутка и др. Достоинствами ХД аустенитных сталей являются не только относительно простые методы формообразования металлоизделий (холодная прокатка, волочение, прессование, штамповка), но, главным образом, воз-

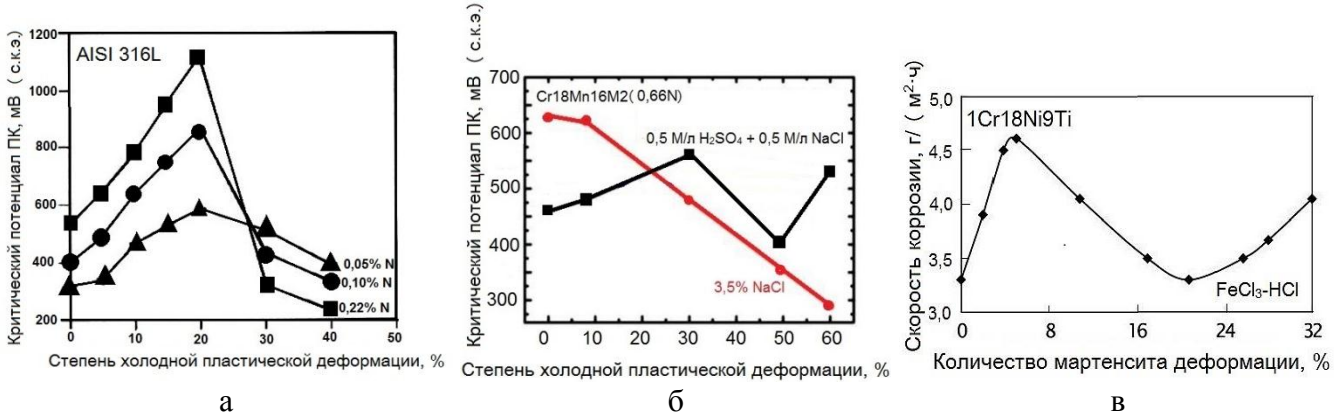
можность значительного упрочнения металла [132, 282, 283, 290, 386]. ХД проводят при температурах $T_{хд}$, практически исключающих протекание диффузионных процессов и существенно отличающихся от температуры плавления $T_{пл}$ ($T_{хд} < 0{,}35\ T_{пл}$ [387] или $T_{хд} = (0{,}2 \div 0{,}25)\ T_{пл}$ [388]). Традиционно холодную деформацию осуществляют при комнатной температуре, хотя известны случаи применения отрицательных температур вплоть до криогенных [389]. При температурах $T_{гд}$, выше $0{,}55T_{пл}$ [387] или более $(0{,}5 \div 0{,}6)\ T_{пл}$ [388], в условиях возможного протекания процессов рекристаллизации, металл подвергают горячей пластической деформации. В промежуточном температурном интервале между $T_{хд}$ и $T_{гд}$ выполняется теплая пластическая деформация [387, 388, 390].

Эффект повышения прочности аустенитных сталей при холодной пластической деформации достигается, в первую очередь, за счет генерации и накопления дислокаций, т.е. благодаря дислокационному упрочнению (наклепу). Согласно исследованиям Сагарадзе В.В. и Уварова В.В. [290] при увеличении степени ХД наблюдается не только рост плотности отдельных дислокаций, но и эволюция дислокационной структуры: от образования скоплений и клубков к формированию ячеистой (в виде чередующихся областей с высокой и низкой плотностью дислокаций) и фрагментированной структуре с выраженными субграницами. Тип формирующейся дислокационной структуры и уровень упрочнения при одинаковой степени ХД зависит от величины энергии дефектов упаковки (ЭДУ) аустенита, которая, в свою очередь, определяется композицией легирования. Вследствие более низкой ЭДУ железомарганцевый аустенит при пластической деформации упрочняется сильнее, чем железоникелевый [290, 391, 392]. Дополнительными механизмами упрочнения при ХД стабильно аустенитных сталей с низкой ЭДУ являются деформационное двойникование и образование дефектов упаковки в γ-твердом растворе. Резкий рост прочности при ХД метастабильных аустенитных сталей связывают с образованием мартенсита деформации (α′-мартенсита в композиции Fe-Cr-Ni и ε-мартенсита в системе Fe-Cr-Mn) [290, 386, 392, 393]. В результате совместного действия перечисленных механизмов временное сопротивление и твёрдость холоднодеформированных аустенитных сталей повышается в 1,5÷3 раза, а предел текучести от 3 до 7 раз [391].

Исходя из того, что азот способствует снижению ЭДУ аустенитной матрицы, эффект упрочнения азотсодержащих сталей при холодной пластической деформации значительно превышает упрочнение традиционных хромоникелевых композиций. При этом с увеличением содержания азота в стали (включая «сверхравновесную» концентрацию) наблюдается непрерывный прирост прочностных характеристик [394, 395]. Экспериментами показано, что это обусловлено созданием тонкой двойниковой субструктуры и планарных дислокационных ансамблей [196, 396]. К положительным свойствам относится также тот факт, что азот, являясь аустенитообразующим элементом, снижает температуру начала мартенситного превращения при пластической деформации $M_{д30}$ [230, 397].

Первоначально было установлено понижение коррозионной стойкости холоднодеформированных сталей вследствие увеличения плотности активных участков, т.к. анодное растворение металла наблюдалось преимущественно в местах выхода дислокаций на его поверхность и на межфазных границах аустенит-мартенсит [40, 398, 399]. В результате более поздних исследований были получены данные об отсутствии влияния или даже о положительном воздействии холодной деформации и образующегося мартенсита деформации на потенциал питтингообразования, время до появления первых питтингов и их плотность [46, 400-402].

Проводя потенциодинамические исследования холоднодеформированной стали AISI 316L, легированной 0,05÷0,22 % азота, К. Мудали [402] построил немонотонную зависимость потенциала ПК от степени ХД (рисунок 1.13 а). С увеличением степени ХД от 0 до 20 % сопротивляемость питтинговой коррозии возрастала, причем наиболее значительно в сталях с повышенным содержанием азота. Максимум коррозионной стойкости наблюдался при 20 % ХД, при более высокой степени ХД (30÷40 %) происходило снижение питтингостойкости, особенно резкое в стали с 0,22 % N. Явно выраженную чувствительность к ПК холоднодеформированной на 30÷40 % хромоникельмолибденовой стали с максимально высокой равновесной концентрацией азота автор связал с измельчением деформационных субструктур и ростом плотности дислокаций внутри них. Появление многочисленных участков, потенциально опасных для инициирования питтингов, и сдвиг кластеров Cr-N с созданием обедненной хромом зоны в соседней матрице приводил к образованию микрогальванических пар, и, таким образом, к интенсификации ПК. В ходе электронно-микроскопических исследований прокорродировавшей поверхности сильно деформированных (40%) образцов сталей было показано, что питтинги располагаются вдоль полос деформации, при этом с увеличением содержания азота наблюдается уменьшение размеров питтингов и увеличение их плотности [402].




а б в

Рисунок 1.13 – Влияние степени холодной пластической деформации (а, б) и количества образующейся мартенситной фазы (в) на показатели стойкости нержавеющих сталей аустенитного класса к питтинговой коррозии (критический потенциал и скорость ПК) [402, 404, 400]

Известна [404] более сложная зависимость с пиком питтингостойкости при 30 % и минимумом при 50 % ХД, обнаруженная при изучении поведения высокоазотистой (0,66 % N) хромомарганцевой стали в растворе хлористого натрия, подкисленном серной кислотой (рисунок 1.13 б). В то же время показано, что в нейтральном хлоридном растворе превышение степени ХД более 10 % приводило к снижению защитных свойств дефектной оксидной пленки и неуклонному уменьшению величины потенциала питтинговой коррозии (рисунок 1.13 б) [404].

Ряд исследователей [405-408] предложили теории, объясняющие положительное влияние ХД аустенитных сталей на стойкость к ПК. В первую очередь, они связаны с формированием специфического поверхностного слоя на нержавеющей стали. Обнаружено [46, 405,406], что пассивная пленка холоднокатаной стали AISI 304 является более толстой и в большей степени обогащена хромом (отличается более высоким соотношением содержания Cr / Fe по сравнению с оксидной пленкой на той же стали, но обработанной на твердый раствор аустенита). Очевидно, такая пассивная пленка обладает более высокими защитными свойствами против питтингообразования. В качестве причины образования богатой хромом пленки авторами статьи [408] предложен механизм формирования остаточных напряжений сжатия. При этом положительное действие сжимающего остаточного напряжения (противоположное остаточному напряжению растяжения) связывают с уменьшением межатомного расстояния и увеличению количества атомов Cr в поверхностном слое металла [409].

Следующей причиной благоприятного воздействия на питтингостойкость может быть то, что ХД вызывает поворот зёрен и их кристаллографических плоскостей с образованием так называемой «текстуры» [391]. Вследствие ротации при определенной степени пластической деформации плотноупакованные плоскости, обладающие более низкими значениями поверхностной энергии и, таким образом, лучшими электрохимическими свойствами по отношению к остальным кристаллографическим плоскостям [37], ориентируются параллельно поверхности холодной прокатки [407]. В целом это обеспечивает повышение коррозионной стойкости. Данный постулат подтвержден экспериментами, выявившими более отрицательное значение потенциала питтингообразования холоднокатаного металла в поперечном сечении по сравнению с продольным [40]. Сопоставление характера эволюции структуры ГЦК-металлов с графиками потенциала ПК (рисунок 1.13 а, б) позволяет предложить гипотезу, объясняющую немонотонность изменения коррозионной стойкости и наличие экстремумов при 20 и 50 % ХД. Очевидна их связь со степенью реализации ротационного механизма деформации, т.к. известно [410, 411], что текстуры прокатки ГЦК-металлов оформляются при 20 % степени деформации. После деформации 10 ÷ 20% начинается фрагментация зерен (процесс разделения деформируемых кристаллов на разориентированные микрообъемы). Вероятно, после больших степеней деформации (≥ 50 %) уже фрагменты вытягиваются в направ-

лении деформации и разворачиваются друг относительно друга, создавая текстуру.

Нет однозначного мнения о влиянии мартенситной фазы на ПК. При исследовании холодной деформации хромоникелевой безазотистой стали при температуре, ниже комнатной, авторами статьи [400] получена немонотонная зависимость скорости питтинговой коррозии от количества мартенсита деформации (рисунок 1.13 в). Максимальные потери массы образцов при испытании в подкисленном растворе $FeCl_3$ наблюдались для холоднодеформированной стали, содержащей 4,6 % α'-мартенсита. Далее с увеличением количества ферромагнитной фазы от 4,6 до 20,5 % коррозионная стойкость возрастала (скорость ПК снижалась). Однако при превышении содержания мартенсита деформации более 20,5 % опять происходил рост коррозионных потерь. Благоприятное влияние мартенсита деформации, на потенциал питтингообразования аустенитной стали (в растворе $NaCl + H_2SO_4$) описано в работе [412], однако отмечено его негативное воздействие на характеристику репассивации. Возможные причины полученных результатов, объясняющие положительную роль мартенсита в обеспечении питтингостойкости, в научных публикациях не представлены.

Влияние ХД на склонность к межкристаллитной коррозии также неоднозначно, зависит от температуры провоцирующего нагрева и степени холодной пластической деформации (имеет максимум при ~ 20 % ХД) [40, 67, 242, 282, 413]. При малых степенях ХД (5÷20 %) в нержавеющих хромоникелевых сталях аустенитного класса при провоцирующем нагреве карбиды образуются на границах зерен, но скорость их образования выше, чем в недеформированном металле, и, значит, восприимчивость к МКК проявляется при меньших выдержках и более низких температурах (~ 350÷500º С). В области высоких температур провоцирующего отпуска ускоряется процесс диффузии и связанное с этим выравнивание концентрации хрома, что приводит к быстрому устранению склонности к МКК.

С увеличением степени ХД (выше 20 %) выделение карбидов происходит на большей поверхности холоднодеформированной дефектной структуры: не только по границам зерен, но и на линиях скольжения и двойниках, способствуя уменьшению общего эффекта локального зернограничного обеднения хромом и снижению чувствительности к МКК. В доказательство описанного механизма повышение стойкости к МКК подтверждено при исследовании холоднокатаных труб из стали 12Х18Н10Т (после обжатий на 30÷70 %) [40]. Однако известны и прямо противоположные результаты, полученные авторами статьи [414] при изучении МКК стали AISI 304 после ХД. Показано, что сильно деформированные (до 80 %) образцы стали в бóльшей степени подвержены сенсибилизации, чем исходный недеформированный металл.

Сопротивляемость МКК холоднодеформированных азотсодержащих сталей практически не изучалась. Хотя из опубликованных Симмонсом [324] данных о кинетике образования нитрида хрома в азотсодержащей стали следует, что использование ХД со степенью обжатия 20 % сдвигает

С-образную кривую зернограничного выделения частиц $Cr_2N$ в сторону более коротких выдержек и пониженных температур (рисунок 1.14) аналогично изменению области карбидообразования в холоднокатаных хромоникелевых сталях.

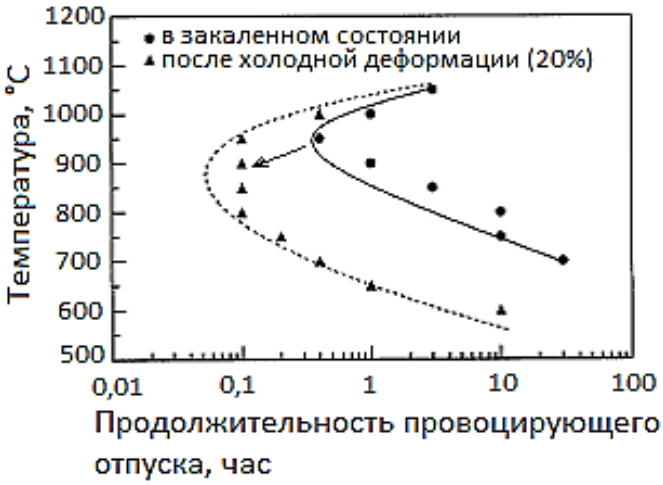



Рисунок 1.14 – Влияние холодной пластической деформации на кинетику выделения зернограничных частиц $Cr_2N$ в азотсодержащей аустенитной стали [324]

Рассматривая стойкость к хлоридному коррозионному растрескиванию нержавеющих сталей, упрочненных холодной деформацией, следует учитывать следующие факторы: повышение значений предела текучести практически до уровня высокопрочных сталей, возможность образования мартенситных фаз и формирование дислокационной структуры. Из анализа публикаций следует, что систематических исследований по влиянию уровня прочности нержавеющих аустенитных сталей на сопротивляемость КР не проводилось. В то же время особое внимание уделялось изучению стабильности аустенита при пластической деформации против образования мартенситных фаз: ε (эпсилон) и α′ (альфа) [290, 415], т.к. именно формирование мартенсита деформации считается основной причиной хлоридного КР аустенитных сталей [40, 41, 44, 66, 92, 93, 289, 345, 398, 415, 416]. Кеше Г. [66] связывал ускоренное хрупкое разрушение метастабильных аустенитных сталей с локальным водородным охрупчиванием пластинок мартенсита в вершине трещины, либо с более быстрым анодным растворением мартенсита, чем аустенита, несмотря на один и тот же химический состав. Герасимов В.В. [398] не рекомендовал применение хромоникелевой стали Х18Н10Т, содержащей более 5% мартенсита деформации, из-за высокой склонности к КР.

С другой стороны, известно много случаев хлоридного коррозионного растрескивания аустенитных нержавеющих сталей, не претерпевающих мартенситного превращения даже при значительной холодной деформации [97, 415, 417-418]. Считается, что в подобных ситуациях ускоренное коррозионно-механическое разрушение обусловлено формированием высокой плотности дислокаций. Исходя из модели механизма КР, связанного с образованием коррозионных туннелей, при нарушении пассивного состояния за счет появления ступени скольжения (преимущественно в местах скопления дислокаций) образуются тонкие сетки коррозионных туннелей растворения ме-

талла, чаще в виде плоских канавок. Эти туннели растут по диаметру и длине вдоль скоплений дислокаций, сливаются и образуют коррозионную трещину − концентратор напряжений. В условиях приложенного растягивающего напряжения происходит рост трещины. Трещина, таким образом, медленно распространяется путем чередующегося растворения (роста туннелей) и механического (хрупкого или вязкого) разрушения. Для описанного механизма КР характерен транскристаллитный излом [44, 66, 398]. Именно транскристаллитное КР, наблюдаемое в высокотемпературной среде хлористого магния на образцах сталей 316 и 304, холоднокатаных без образования мартенсита деформации, описано авторами публикаций [415, 418]. Однако в присутствии мартенситной фазы характер растрескивания этих же сталей изменялся на межкристаллитный, при этом снижалась температура КР. Переход от одного механизма к другому связывали с выделением мартенсита по границам зерен, возможностью расщепления по границе раздела $\gamma$ / $\alpha'$, перестройкой кристаллической решетки стали, в результате которой на границе раздела фаз возникало скопление дислокаций, которые становились зародышами микротрещин [66, 415].

С позиций дислокационного механизма КР распространение трещины происходит путем быстрого растворения активных ступеней скольжения. В связи с этим можно предположить, что ускоренное транскристаллитное разрушение холоднодеформированных нержавеющих сталей объясняется образованием плоских скоплений дислокаций вдоль плоскостей скольжения и, тем самым, широких ступеней скольжения [44, 66, 348].

Показано [97, 398, 415], что аналогично стойкости к межкристаллитной коррозии сопротивляемость КР в кипящем растворе хлорида магния нержавеющих хромоникелевых аустенитных сталей после значительных степеней пластической деформации (20 ÷ 35 %) оказывается выше, чем у слабодеформированных. Особенно указывается на риск возникновения КР сталей, подвергшихся 5 ÷ 10 % предварительной холодной пластической деформацией [97, 419]. Коррозионное растрескивание крепежа, упрочненного при ХД с невысокой степенью наклепа, считается одной из причин катастрофического разрушения кровли ряда европейских бассейнов [97, 115]. В целом, сравнивая сопротивляемость КР нержавеющих аустенитных сталей, упрочненных при ХД и старении, одни исследователи [97] отдают предпочтение первой группе материалов, другие [417] считают, что дисперсионно-твердеющие композиции более устойчивы к КР.

Применительно к высокоазотистым аустенитным сталям, упрочненным ХД, имеются противоречивые данные об их стойкости к хлоридному КР. С одной стороны, давно известно о коррозионном растрескивании немагнитных бандажных колец из холоднодеформированной стали типа 18Cr-18Mn-0,65N [94, 148, 149]. С другой стороны, сообщается [420] о благотворном влиянии азота в обеспечении высокой сопротивляемости КР листового проката из азотсодержащей стали 29Cr-15Ni-

6Mn-2Mo-0,85N, полученного при ХД со степенями обжатия от 28 до 50 %.

Следующей проблемой коррозионно-механического разрушения холоднодеформированных аустенитных сталей является возможность появления склонности к водородному охрупчиванию при катодной поляризации. Описаны [345] результаты исследования, выполненные в ЦНИИчермет им. И.П. Бардина, по влиянию степени холодной деформации (от 20 до 80 %) азотсодержащей стали типа 12Х18Н13АМ3 со структурой стабильного аустенита и стали близкого состава, но с неустойчивым аустенитом из-за пониженной концентрации никеля. Показано, что в условиях электролитического наводороживания (в растворе серной кислоты с добавлением тиомочевины) предел длительной прочности стабильно аустенитной стали монотонно возрастает с увеличением степени ХД. В то время, как аналогичная зависимость для стали, претерпевающей мартенситное превращение, имеет максимум при 60 % ХД. Начиная с указанной степени ХД количество образующегося мартенсита деформации (5 ÷ 10 %) вызывает резкое снижение коррозионно-механической прочности.

Анализ научных публикаций, посвященных исследованиям процесса теплой пластической деформации (ТД) нержавеющих аустенитных сталей, демонстрирует положительные и отрицательные стороны его влияния на структуру, механические и коррозионные свойства. В практическом плане ТД можно применять для упрочнения изделий бóльших толщин, чем при ХД, в т.ч. для изготовления высокопрочных немагнитных бандажных колец и бурильных труб [170, 421, 422]. Кроме того, пластическое деформирование при ТД осуществляется при температурах, исключающих образование мартенсита деформации [413]. В литературе приводятся примеры теплой деформации азотсодержащих хромоникелевых и хромомарганцевых сталей в температурном интервале 200 ÷ 900 °С с суммарной степенью обжатия от 30 до 85 % [170, 290, 390, 421-425]. В отличие от ХД, для теплой пластической деформации характерны как процессы упрочнения, так и разупрочнения. Разупрочнение обусловлено протекающим термическим возвратом − неполным, т.к. число вновь образующихся дислокаций больше, чем число аннигилирующих, и частично − рекристаллизацией при высокой температуре 800 ÷ 900 °С и (или) значительной степени деформации (например, при интенсивной пластической деформации) [423]. Упрочнение обеспечивается в первую очередь за счет формирования сложной дислокационной структуры, несмотря на несколько пониженную плотность дислокаций (на один – два порядка ниже, чем после ХД) [388]. Дополнительный эффект повышения прочностных свойств обусловлен процессами, подобными деформационному и дисперсионному старению [290, 424]. В результате направленной диффузии атомов внедрения (азота и углерода) к дислокациям, образующимся в ходе теплой деформации, на дислокациях происходит формирование скоплений (атмосфер) и выделение частиц нитридов и карбидов. Благодаря высокой дислокационной и дисперсионной упрочняющей способности азота значение предела текучести азотсодержащей аусте-

нитной стали, достигаемое при теплой прокатке, может составлять ~ 1600 МПа [423].

Информации об изменении коррозионной стойкости (ПК и МКК) азотсодержащих сталей после применения теплой деформации в научной литературе практически нет, но известно о значительном ухудшении их сопротивляемости хлоридному коррозионному растрескиванию по сравнению со сталями в закаленном состоянии [170, 421]. Также обнаружено различие в характере разрушения образцов при КР: при ХД − преимущественно транскристаллитный, а после ТД − межкристаллитный, обусловленный образованием непрерывных цепочек нитридов по границам аустенитных зерен [421]. Согласно обзорной статье [413] следует ожидать, что небольшая теплая деформация подобно ХД будет снижать сопротивляемость КР, но из-за перечисленных выше различий в структуре стали, формирующейся при ТД и ХД, минимумы стойкости к КР будут наблюдаться при более высокой степени пластической деформации (~ 10 ÷ 20 % ТД) против 10 % ХД.

Из изложенного выше следует, что применение холодной и теплой пластической деформации позволяет достигать высоких значений прочностных характеристик азотсодержащих аустенитных сталей благодаря уникальной способности азота участвовать в целом ряде механизмов упрочнения. Однако немонотонный характер изменения коррозионных свойств безазотистых и малоазотистых нержавеющих сталей при увеличении степени холодной деформации на начальном этапе (повышение питтингостойкости с максимумом при 20÷30 % и, наоборот, снижение стойкости к межкристаллитной коррозии и коррозионному растрескиванию с минимумом при 20 % и 5 ÷ 10 % соответственно) и при значительной деформации выше 20÷30 % (низкая стойкость к ПК и восстановление сопротивляемости МКК и КР практически до уровня закаленных сталей) требует углубленных исследований высокоазотистых материалов. В связи с отрицательным воздействием мартенсита деформации на сопротивляемость КР необходимо выявить, при каких условиях в исследуемых азотсодержащих сталях образуется мартенситная фаза. Кроме того, практически не изучено влияние теплой деформации, в первую очередь, на стойкость к МКК, несмотря на широкое использование её на практике при выполнении операций теплой правки.

#### 1.3.2.4 Влияние азота на упрочнение аустенитных сталей при ВТМО и стойкость к коррозии

В создание и развитие процессов высокотемпературной термомеханической обработки (ВТМО) сталей аустенитного класса существенный вклад внесли ведущие отечественные ученые-

металловеды: Садовский В.Д., Соколков Е.Н., Сагарадзе В.В., Бернштейн М.Л., Капуткина Л.М., Добаткин С.В., Коджаспиров Г.Е., Банных О.А., Блинов В.М., Костина М.В. [290-293, 422, 424, 427-435]. Согласно современным представлениям [292-293, 422, 424, 430-436] ВТМО аустенитных нержавеющих сталей заключается в нагреве и выдержке металла при температуре гомогенизации, горячей пластической деформации в температурном интервале выше (0,5÷0,6) $T_{пл}$, но ниже температуры статической рекристаллизации, и ускоренном охлаждении без протекания полиморфных превращений. Преимущество ВТМО обусловлено тем, что в одной технологической операции совмещены процессы, как пластической деформации, так и термической обработки [426]. Это позволяет выполнять ВТМО на существующем оборудовании, применяемом для горячего пластического формообразования (прокатки, ковки, раскатки и т.д.), модернизированном в части установки завершающего ускоренного охлаждения. Следовательно, с технологической точки зрения ВТМО можно рассматривать как наиболее экономичный и перспективный способ упрочнения.

Отличие ВТМО от обычной горячей прокатки аустенитных сталей состоит в реализации особого структурного состояния, формирующегося в процессе высокотемпературной пластической деформации и сохраняющегося благодаря быстрому охлаждению металла [427]. При этом в стали образуются структуры горячего наклепа, динамического (или статического) возврата, динамической (или статической) полигонизации и динамической (или статической) рекристаллизации [427-441]. Одной из характерных особенностей структуры термомеханически упрочненных сталей является появление полос скольжения внутри зерна, свидетельствующее о развитии внутризеренной деформации, и зубчатого строения границ зерен, обусловленного скоплением дислокаций в приграничном объеме, либо с развитием полигонизационных процессов, либо с деформацией по границам зерен [290, 422, 427]. Кроме того, в процессе ВТМО возможно протекание диффузионных превращений и выделение вторичных фаз (карбидной, нитридной и интерметаллидной). Количественное соотношение отдельных составляющих изменяется в зависимости от температуры, скорости, степени деформации, наличия и продолжительности междеформационных пауз, скорости охлаждения после горячей деформации. Варьируя режимы ВТМО, можно изменять вклады упрочняющих и разупрочняющих факторов и, таким образом, получать металл с различным сочетанием характеристик прочности и пластичности [210, 227, 393, 410].

Принимая во внимание существенный вклад деформационного упрочнения в общую величину прироста прочности аустенитных сталей при ВТМО можно предположить, что композиции с низкой энергией дефектов упаковки (высоколегированные марганцем и азотом) наиболее перспективны для проведения термомеханической обработки. Действительно эффект упрочнения хромоникелевых безазотистых сталей при ВТМО недостаточен, и данный способ ограниченно применяется для тра-

диционных аустенитных материалов. В то же время путем термомеханической обработки высокомарганцевых сталей аустенитного класса (типа 08Г20М3Ф2) в 1980-х – начале 1990-х гг. проводилось промышленное изготовление крупных поковок немагнитных бандажных колец [442, 443]. А с середины 1990-х гг. в связи с развитием металловедения азотсодержащих сталей началось изучение и опробование ВТМО применительно к данному классу материалов [210, 393, 424, 425, 430-436, 438-441]. Исследования, выполненные учеными МИСИС под руководством Капуткиной Л.М. и Свяжина А.Г., показали, что достигаемый уровень прочности азотистых аустенитных сталей после ВТМО значительно выше, чем у аналогичных безазотистых при тех же значениях вязкости и пластичности [227]. Прочность ВТМО-сталей линейно возрастает с увеличением содержания азота, причем наблюдаемый прирост больше, чем при повышении концентрации азота в стали с рекристаллизованной структурой аустенита [436]. Несмотря на то, что прочностные свойства азотсодержащих хромомарганцевых аустенитных сталей после ВТМО обычно уступают холоднодеформированному металлу ($\sigma_{0,2}^{ВТМО} \geq 800$ МПа, $\sigma_{0,2}^{ХД} \geq 1000$ МПа), в первых практически отсутствует анизотропия структуры и неравномерность свойств по толщине проката [436]. Таким образом, ВТМО можно применять для изготовления толстолистового проката и габаритных поковок.

При исследовании ВТМО азотсодержащих аустенитных сталей Коджаспировым Г.Е. установлена корреляционная связь значений механических свойств с параметрами термодеформационной обработки в виде регрессионных уравнений [433, 441]. Показано, что наибольшее влияние на механические характеристики оказывает температура деформации (от 800 до 1000 ºС), меньшее – степень обжатия (в интервале 20 ÷ 50 %), и практически не влияет продолжительность последеформационной паузы (до 60 с). При этом из анализа научных публикаций следует, что упрочняющий эффект в азотсодержащих сталях наблюдается во всем температурном диапазоне ВТМО, но механизмы и степень упрочнения отличаются ввиду различий формирующейся структуры.

Наиболее высокие прочностные характеристики достигаются при проведении пластической деформации при пониженных температурах ВТМО, когда происходит образование развитой дислокационной структуры без прохождения процессов рекристаллизации. Согласно исследованиям [436] особенностью высокоазотистых сталей (≥0,35 % N) является формирование в температурном интервале 850 ÷ 950 ºС планарной дислокационной структуры характерной для безазотистых аустенитных нержавеющих сталей, холоднодеформированных при низких температурах. Причем показано, что плотность дислокаций при одной и той же степени деформации ВТМО увеличивается с повышением концентрации азота. После горячей деформации аустенитных сталей с содержанием азота не менее 0,4 % при температурах 1000 ÷ 1050 ºС наблюдается образование ячеистой или субзеренной структуры [434, 445]. А в стали с 0,84 % азота высокая плотность дислокаций об-

наружена даже при ВТМО в диапазоне от 1050 до 1100 °С [444]. Из известных данных [230, 444], в т.ч. из перечисленных примеров следует, что с увеличением содержания азота в стали происходит торможение процессов динамической рекристаллизации (повышение температуры её начала) и интенсификация дислокационного упрочнения.

Однако в большинстве случаев при изготовлении стали следует обеспечивать не только высокие прочностные свойства, но и хорошую пластичность и вязкость. Для выполнения указанных требований авторы работ [438-440] рекомендуют проведение многопроходной горячей прокатки азотсодержащей стали (~0,45 % N) в три этапа с постепенно снижающейся температурой деформации. В соответствии с разработанной оптимальной схемой ВТМО на начальном этапе с целью обеспечения протекания динамической рекристаллизации необходимо накопление деформации 40 ÷ 45 % в интервале температур 1150 ÷ 1100 °С. Далее следует дробная деформация (по 15 ÷ 18 % за проход) в температурном диапазоне 1100 ÷ 1050 °С – для прохождения преимущественно метадинамической рекристаллизации. Завершающей стадией является горячий наклеп мелкозернистой структуры, сформировавшейся ранее, с постепенным уменьшением интенсивности обжатий от 10 ÷ 15% до 8 ÷ 4% за проход при температуре 1020 ÷ 850 ºС в зависимости от требуемых механических свойств. В результате предложенной последовательности ВТМО обеспечивается достижение предела текучести 500 ÷ 900 МПа [438-440].

Кроме того, независимо от типа формирующейся структуры азотсодержащих сталей (дислокационной планарной, субзеренной или рекристаллизованной) при проведении заключительных этапов ВТМО в температурном интервале ниже 1000 ºС создается дополнительное упрочнение, обусловленное выделением дисперсных карбидов, нитридов, карбонитридов и интерметаллидов по механизмам непрерывного и прерывистого распада пересыщенного азотом твердого раствора аустенита. Вторичные фазы образуются по телу зерна и границам аустенитных зерен, субзерен, на плоскостях скольжения. Прерывистый распад сопровождается появлением тонкопластинчатых колоний, напоминающих перлитные, состоящих из чередующихся прямых и параллельных пластинок нитрида хрома $Cr_2N$ и аустенита, возникающих на границах и веерообразно растущих внутрь зерен. Склонность к прерывистому распаду аустенита растет с увеличением концентрации азота в стали.

Для непрерывного механизма характерно выделение упрочняющих частиц по всему объему зерна [290, 442]. Высокая дисперсность нитридов в сравнении с карбидами и их равномерное распределение в аустенитной матрице позволяют получать одновременно высокие характеристики прочности, пластичности и вязкости [230]. Значительный эффект дисперсионного упрочнения при ВТМО достигается при легировании азотсодержащих сталей ниобием и ванадием [433, 436, 444]. Согласно проведенным исследованиям [433] в хромоникелевой стали 06Х20Н12АФ, легированной

азотом и большим количеством ванадия (0,135 % N, 1,31 % V) и изготовленной способом ВТМО в температурном интервале 800 ÷ 1000 ºС, получено трехкратное повышение предела текучести (до 800 МПа) за счет образования развитой дислокационной структуры и дисперсионного упрочнения нитридами ванадия. При легировании ниобием (до 0,1 %) показано, что выделение дисперсных частиц карбонитрида Nb способствует главным образом зернограничному упрочнению, сдерживая рост зерна при высокотемпературном нагреве перед деформированием и подавляя протекание процессов статической рекристаллизации после горячей деформации перед ускоренным охлаждением [433, 436, 444]. Таким образом, одновременное введение ниобия и ванадия в азотсодержащую сталь обеспечивает как измельчение зерна, так и эффект старения непосредственно в процессе ВТМО [444]. Однако необходимо ограничивать содержание данных нитридообразующих из-за возможного снижения пластичности и вязкости.

Из анализа научных публикаций следует, что коррозионные свойства азотсодержащих сталей, изготовленных по технологии высокотемпературной термомеханической обработки, к настоящему времени практически не изучены. Так согласно результатам исследований сталей 09Х19Н6Г10АМ2 (с 0,35 % N) и 04Х18Н8 без азота и с 0,18% N, полученных по схеме ВТМО (закалкой с прокатного нагрева − ЗПН) и испытанных в серной кислоте (0,5М $H_2SO_4$) с продувкой сероводородом, более высокую стойкость к общей коррозии продемонстрировала азотсодержащая хромомарганцевоникелевая сталь 09Х19Н6Г10АМ2 [232]. И, наоборот, в 3 % NaCl эта же сталь подвергалась сплошной общей коррозии, вызванной интенсивной депассивацией всей поверхности. В то время, как хромоникелевые стали проявили склонность только к локальной (питтинговой) коррозии. На основании проведенных экспериментов еще нельзя сделать однозначные выводы о влиянии ВТМО на коррозионную стойкость азотсодержащих сталей. Можно предположить, что наблюдаемое расхождение характеристик сопротивляемости коррозии в различных средах связано с избирательным воздействием агрессивных ионов на структурные составляющие сталей ВТМО.

В отношении стойкости к межкристаллитной коррозии и коррозионному растрескиванию установлено благоприятное влияние ВТМО при условии формирования субзеренной структуры и зубчатых границ зёрен. На примере высокоуглеродистой безазотистой хромоникелевой аустенитной стали показано, что при провоцирующих нагревах ВТМО-стали процесс выделения карбидов на границах зерен затормаживается, получая развитие в полосах деформации и на субграницах [429]. Возрастание сопротивляемости коррозионному растрескиванию при использовании технологии ВТМО выявлено Сагарадзе В.В. и Гойхенбергом Ю.Н. при исследовании аустенитных высокомарганцовистых сталей типа 08Г20М3Ф2, 50Х4Г18 и 07Х19Г19А0,7 [290, 442, 443, 445]. Благоприятный эффект ВТМО обусловлен усложнением траектории развития трещин, их ростом по

волнистым и зубчатым границам зёрен и «ветвлением» по границам субзёрен.

В целом выполненный анализ научной литературы показывает, что термомеханическая обработка, широко используемая для получения высокопрочных среднелегированных сталей перспективна и для изготовления толстолистового проката из нержавеющих Cr-Mn-Ni аустенитных сталей, легированных азотом. Применение ВТМО обеспечивает существенное интегральное упрочнение азотсодержащих сталей, включающее твердорастворное, дислокационное, дисперсионное и зернограничное. В зависимости от химического состава, в первую очередь содержания элементов, снижающих ЭДУ (в т.ч. азота) и нитридообразующих элементов (ниобия и ванадия), а также термодеформационных режимов ВТМО (температуры, степени деформации и скорости охлаждения после прокатки) структурное состояние и фазовый состав сталей могут значительно различаться. Основными вариантами структуры, характерными для термомеханически упрочняемых азотсодержащих сталей, являются: деформированное вытянутое зерно аустенита с высокой плотностью дислокаций, субзеренное строение и полностью рекристаллизованная зеренная структура. К дополнительным, но не второстепенным факторам относятся количество и морфология выделившихся вторичных фаз (карбидов, нитридов, карбонитридов). Однако не решена проблема одновременного обеспечения лучшего комплекса механических свойств (главным образом соотношения «предел текучести – пластичность или ударная вязкость») и высокой сопротивляемости воздействию коррозионной среды (стойкости к ПК, МКК и КР).

## 1.4 Особенности структуры и коррозионных свойств сварных соединений азотсодержащих аустенитных сталей

Современные металлические конструкции представляют собой целый комплекс сварных соединений, изготовленных с применением широкого спектра сварочных материалов и различных технологий сварки и наплавки. Процесс сварки часто рассматривается как термодеформационный цикл, протекающий в большом интервале температур, скоростей и величин упругой и упругопластической деформации [70, 77, 446, 447]. В зависимости от температурно-временных условий сварки в металле шва формируется литая структура различного строения и фазового состава, при этом исходное структурное состояние в околошовной зоне основного металла существенно изменяется. С одной стороны, очевидно, что сварные соединения из нержавеющей стали подвергаются всем классическим видам коррозии, к которым склонен основной металл. С другой стороны, в ре-

зультате характерных изменений, связанных с возникновением гетерогенности, обусловленной различием химического состава металла шва и основного металла, возможностью появления остаточных сварочных напряжений и распадом твердого раствора аустенита в зоне термического влияния (ЗТВ), характеристики коррозионной стойкости и коррозионно-механической прочности сварных соединений (по сравнению с основным металлом) значительно снижаются [70, 75, 447-450]. Исходя из этого, при проектировании сварных конструкций из нержавеющих сталей необходимо учитывать потенциальную возможность усиления межкристаллитной, питтинговой и щелевой коррозии, коррозионного растрескивания и водородного охрупчивания, а также опасность появления контактной (гальванической) коррозии.

Межкристаллитная коррозия металла шва и зоны термического влияния относится к наиболее известным и часто встречающимся повреждениям сварных соединений аустенитных нержавеющих сталей. Под действием термического воздействия, циклически повторяющегося при многопроходной сварке и охватывающего область «опасных» температур зернограничного выделения карбида хрома, вследствие разной скорости диффузии Cr и C вдоль границ аустенитных зерен происходит формирование областей, обедненных хромом и, тем самым, обладающих пониженной коррозионной стойкостью. Основные способы повышения стойкости к МКК сварных соединений заключаются: в уменьшении содержания углерода в основном металле и металле шва и обеспечении создания аустенитно-ферритной структуры (с 3 ÷ 8% δ-феррита) за счет дополнительного легирования хромом, молибденом или ванадием [70, 447-449]. Последнее обусловлено тем, что в двухфазных сталях с измельченной структурой возрастает общая протяженность границ зерен, а общее количество карбидов сохраняется. Кроме того, карбиды выделяются в первую очередь по границам и внутри ферритных зерен, где концентрация хрома выше, и меньше степень его обеднения. Однако содержание феррита выше 10 % опасно с позиции развития процессов хрупкого разрушения при эксплуатации в области отрицательных или, наоборот, высоких температур. В случае избытка ферритной фазы охрупчивание при низких температурах объясняется повышением температуры вязко-хрупкого перехода, а при высокотемпературных нагревах – выделением частиц хрупкой σ-фазы на границе раздела аустенит-феррит [447, 449]. Технологическим методом предупреждения МКК считается уменьшение времени пребывания металла шва и околошовной зоны в интервале опасных температур, что достигается уменьшением погонной энергии [448].

Такие традиционные способы предотвращения МКК (широко применяемые для основного металла), как проведение высокотемпературной термической обработки, способствующей растворению карбидов хрома, и введение стабилизирующих элементов, обладающих большим сродством к углероду, чем хром, применительно к металлу сварного шва имеют существенные ограничения. В

первом случае крупногабаритные сварные конструкции практически невозможно термообработать целиком, а местный нагрев может вызвать коробление и появление трещин вследствие концентрации термических напряжений [447]. Во втором случае титан (широко применяемый элемент-стабилизатор), введенный в присадочный материал сварного шва, склонен к окислению (выгоранию) в процессе сварки, а ниобий способствует образованию горячих трещин. В связи с этим для обеспечения стойкости к МКК более приемлем вариант легирования ванадием, оказывающим двойное действие: связывание избытка углерода в карбиды ванадия и формирование двухфазной аустенитно-ферритной структуры [70, 451]. В статье [451] показано, что введение от 0 до 2,85% V в хромоникелевые стали сдвигает кривые Роллансона к более длительным выдержкам и пониженным температурам, способствуя увеличению сопротивления металла шва к МКК. Однако Медовар Б.И. и Лангер Н.А. отмечают отрицательное влияние высокого содержания ванадия (более 2 %) в хромоникелевом шве на стойкость к общей коррозии в окислительных кислотах [452]. Таким образом, имеются как перспективы, так и ограничения использования ванадия как элемента-стабилизатора МКК.

Участками инициирования питтинговой и щелевой коррозии сварных соединений в агрессивных средах являются, главным образом, дефекты сварки. Согласно подробному обзору случаев коррозионного разрушения оборудования, предназначенного для обессоливания морской воды в Саудовской Аравии [453], к опасным дефектам, снижающим коррозионную стойкость, относятся щелевые зазоры под шлаковыми включениями, в местах горячих трещин, непроваров, подрезов, пор, отслоений, а также прожоги и брызги расплавленного металла (рисунок 1.15).

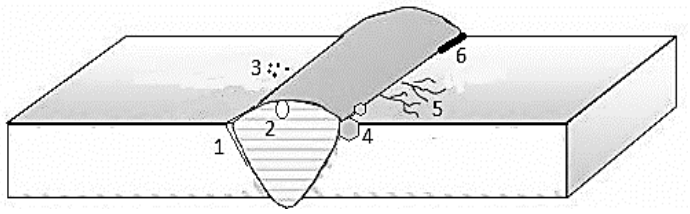



Рисунок 1.15 – Дефекты сварного соединения нержавеющей стали, являющиеся очагами локальной коррозии (ПК, ЩК) [453]:
1 – непровары; 2 – поры; 3 – брызги;
4 – кратеры; 5 – горячие трещины;
6 - подрезы

Среди перечисленных дефектов сварки для высокоазотистых сталей наиболее актуален контроль пористости. Повышенное порообразование обусловлено снижением растворимости азота в жидком металле по сравнению с твердым раствором аустенита. В дальнейшем при механической зачистке сварных швов в случае выхода поры на поверхность возникает микрополость, а при эксплуатации в агрессивной среде она заполняется раствором электролита. В условиях образования застойной зоны, слабой аэрации и концентрирования электролита внутри поры развивается питтинговая или щелевая коррозия [453]. Склонность к порообразованию возрастает с увеличением концентра-

ции азота в стали, поэтому применяемые в промышленности присадочные материалы для сварки (электроды, проволоки), содержат не более 0,35 % N [454].

Коррозионная стойкость беспористого аустенитного сварного шва может быть снижена в результате потери азота из сварочной ванны расплавленного металла (рисунок 1.16) [450, 455]. Данный эффект наиболее сильно выражен при сварке азотсодержащих сталей в среде инертного газа (например, при аргонодуговой сварке вольфрамовым электродом или лазерной сварке), и в значительно меньшей степени – при использовании покрытых электродов. Указывается [456], что потеря азота из сварочной ванны при лазерной сварке в среде аргона азотсодержащей стали 21%Cr-6%Ni-9%Mn колеблется от 10 до 45%, но уменьшается с увеличением скорости перемещения лазерного луча. Эффективным способом удержания азота в металле сварного шва является введение небольшого количества N в защитный газ. В работе [450] отмечается, что при добавлении азота в защитный газ уровень коррозионной стойкости сварного соединения азотсодержащих сталей приближается к характеристикам стойкости исходного материала. Однако по мере увеличения количества азота в составе газовой смеси его трудно удерживать в металле сварного шва, поскольку абсолютное содержание азота в материале увеличивается, начинает превышать предел растворимости и вызывает порообразование [450, 457, 458]. Экспериментально определен верхний предел содержания азота (5 % N) в защитном газе при выполнении аргонодуговой сварки, позволяющий избежать эрозии вольфрамового электрода и нестабильности дуги [450]. При плазменной сварке допускаются несколько более высокие уровни содержания азота. Следовательно, максимальное содержание азота и пористость зависят не только от состава защитного газа, но и от технологии сварки, в т.ч. от количества подводимой теплоты [459]. Анализ научных публикаций показывает, что в беспористых сварных швах содержание азота всегда ниже его концентрации в основном металле. Так при исследовании сварных соединений стали 18%Cr-0,6%N-12%Mn установлено, что отношение содержания N в металле сварного шва, полученного при лазерной сварке в среде чистого аргона, находилось в диапазоне 70 ÷ 78 % от содержания N в основном металле, в то же время при добавлении азота в защитный газ его концентрация в шве повышалась до 77 ÷ 88 % [460].

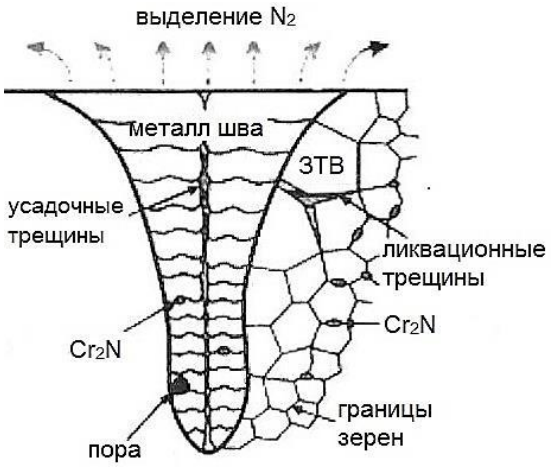



Рисунок 1.16 – Схема сварного шва высокоазотистой аустенитной стали [455]

Следующей особенностью азотсодержащих сталей и присадочных материалов на их основе является выделение нитрида хрома (рисунок 1.16) в металле шва и зоне термического влияния. Частицы $Cr_2N$ формируются в процессе многократно повторяющегося термического цикла сварки и приводят к снижению коррозионной стойкости [461, 462]. Высокое содержание азота в металле и длительное нахождение при сварке в опасном интервале температур способствуют нитридообразованию [450].

Уменьшение сопротивляемости сварных соединений питтинговой коррозии может быть не связано с азотом, а происходить благодаря способности молибдена (и в меньшей степени хрома) сегрегировать при кристаллизации металла сварного шва. В статье [450] утверждается, что первоначально образующиеся дендриты обеднены молибденом (и хромом) по сравнению с междендритными областями, которые кристаллизуются последними. Обладая меньшей концентрацией Mo и Cr, т.е. элементами, входящими в формулу PRE, дендриты определяют пониженную стойкость к ПК металла шва в целом. Таким образом, несмотря на полное совпадение химических составов металла сварного шва и основного металла, из-за сегрегаций первый уступает последнему по коррозионной стойкости. Для ряда нержавеющих сталей экспериментально установлены более высокие значения (на ~20 °C) критической температуры ПК основного металла, чем у металла шва [450, 453] (рисунок 1.17).

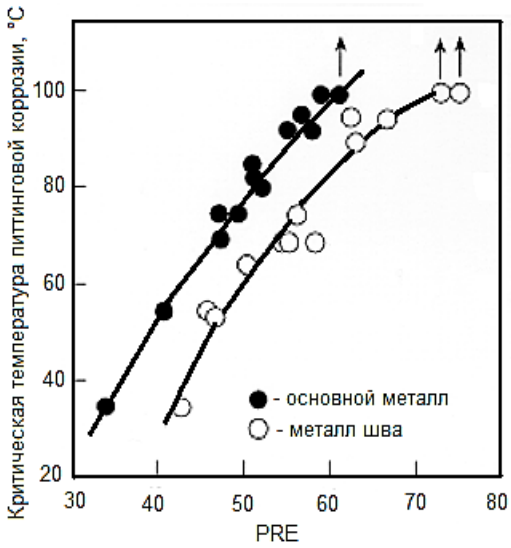



Рисунок 1.17 – Влияние химического состава (PRE) основного металла и металла сварного шва нержавеющих сталей на критическую температуру ПК [450]

Как правило, сварка высокоазотистых сталей осуществляется сварочными материалами на базе Fe-Ni аустенита. С целью компенсации сегрегаций в металле шва в сварочный материал вводится более высокое содержание основных легирующих элементов (Cr и Mo), чем в основной металл [450, 454, 457]. Кроме того, металл швов легируют небольшим количеством азота и ванадия.

Для сварки аустенитных нержавеющих Cr-Mn-Ni сталей, легированных азотом (до 0,55 %), специалистами НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» [463-466] опробованы применяемые в отечественном судостроении сварочные материалы и разработаны новые, в т.ч:

- проволока для механизированной сварки в защитном газе ($Ar + CO_2 + N_2$):
  - ПП-16/25 (Св-09Х16Н25М6АФС), содержащая 0,10÷0,20 % N;
  - ЭП-647 (Св-10Х19Н11М4Ф), содержащая не более 0,07 % N;
  - Св-10Х20Н18М3АФС, содержащая 0,10÷0,20 % N;

- проволока для автоматической сварки под флюсом 48А2:
  - ЭП-868 (Св-10Х19Н23Г2М5ФАТ), содержащая 0,20÷0,35 % N;
- покрытые электроды для ручной дуговой сварки:
  - ЭА-868/20 (10Х19Н23Г2М5ФАТ), содержащие 0,20÷0,35 % N;
  - ЭА-981/15 (09Х16Н25М6АФ), содержащие 0,10÷0,20 % N.

Перечисленные сварочные материалы в зависимости от степени легирования никелем относятся к аустенитному (16÷27 % Ni) или к аустенитно-ферритному (10÷11,5 % Ni) классам. В дополнение к никелю содержащиеся в них элементы: хром от 15 до 20 %; молибден от 3,8 до 7 %; азот до 0,35 % и ванадий до 1,3 % − обеспечивают формирование необходимого комплекса физико-механических, технологических и коррозионных свойств.

Очевидно, что пути повышения сопротивляемости ПК сварных швов нержавеющих сталей за счет увеличенного легирования молибденом и хромом аналогичны способам улучшения коррозионной стойкости сварных соединений низколегированных сталей. При этом с целью предотвращения контактной коррозии степень легированности металла шва относительно основного металла низколегированных сталей лимитируется разностью значений стационарного электродного потенциала (30-50 мВ) согласно ГОСТ 9.005 «ЕСЗКС. Металлы, сплавы, металлические и неметаллические неорганические покрытия. Допустимые и недопустимые контакты с металлами и неметаллами». Поскольку сварные соединения нержавеющих сталей обладают пассивностью, электродные потенциалы не дают полного представления об их коррозионной стойкости, и оценка, основанная на разнице потенциалов коррозии, для них не показательна [467].

Общая характеристика коррозионной стойкости сварных конструкций усложняется также тем обстоятельством, что на практике часто соединяются сваркой несколько марок нержавеющих сталей [78]. В результате в комбинируемой конструкции получается сочетание целого ряда разнородных по химическому и структурно-фазовому составу зон (металла шва, свариваемых сталей и их зон термического влияния), и таким образом образуется поверхность, неоднородная в электрохимическом отношении. Применительно к сварным соединениям высокоазотистых сталей проблема усугубляется активным участием азота во всех процессах термического цикла сварки (диффузии, потере азота из сварочной ванны, порообразовании, выделении нитридов).

При рассмотрении сопротивляемости коррозионному растрескиванию сварных соединений азотсодержащих сталей необходимо учитывать особенности теплофизических свойств нержавеющих сталей аустенитного класса, которые обладают пониженным коэффициентом теплопроводности и в то же время повышенным коэффициентом теплового расширения. При сварке это приводит к неравномерному нагреву, значительным термическим напряжениям, которые вызывают большие деформации. При этом происходит коробление изделий. Для снятия напряжений в безазотистых

аустенитных сталях рекомендована послесварочная термическая обработка, проводимая в диапазоне температур от 550 до 650 °С (ниже температурного интервала выделения карбидов хрома и интерметаллидных фаз). Поскольку замедление диффузии азота происходит при более низких температурах (менее 400 °С) в сравнении с углеродом [222, 301], режимы послесварочной обработки, разработанные для традиционных хромоникелевых сталей, для азотсодержащих сталей могут быть недопустимы. Из научных публикаций следует [448-450, 453], что коррозионное растрескивание сварных соединений азотсодержащих сталей может быть вызвано сохранением растягивающих остаточных напряжений после сварки и (или) сенсибилизацией границ зерен при выделении частиц нитрида хрома.

Фактически, на современном этапе развития высокопрочных азотсодержащих (≥ 0,4 % N) аустенитных сталей проблемы, связанные со сваркой, могут стать лимитирующим звеном применения их в морских условиях. И если в области металлургических процессов сварки выполнены многочисленные исследования, в первую очередь, направленные на борьбу с порообразованием и на удержание азота в кристаллизующемся металле шва, то детального изучения коррозионных свойств сварных соединений азотсодержащих сталей практически не проводилось. И это несмотря на то, что в специфических условиях термического цикла сварки в металле шва и околошовной зоны происходят неблагоприятные изменения химического состава (удаление азота, сегрегация молибдена и хрома) и структуры (выделение нитридов хрома), появление остаточных напряжений, вызывающие межкристаллитную и питтинговую коррозию, коррозионное растрескивание. Для исключения контактной коррозии не определены граничные условия допускаемой разницы химического состава применяемых пар «основной металл (азотсодержащая хромомарганцевоникелевая аустенитная сталь) - металл сварного шва на хромоникелевой основе, легированный молибденом». Недостаточно проработан вопрос необходимого количества ванадия, требующегося для предотвращения межкристаллитной коррозии.

## 1.5 Постановка задачи работы

Из аналитического обзора литературных источников следует, что масштабы применения нержавеющих сталей при строительстве объектов морской техники, нефтегазодобывающих платформ, прибрежных зданий и инженерных сооружений в 2000-х годах существенно возросли. При этом наряду с аустенитно-ферритными (дуплекс-сталями) большое распространение получили аустенитные хромоникелевые стали, легированные молибденом. Хорошая технологичность, высо-

кие характеристики пластичности и вязкости таких сталей позволяют производить широкий спектр металлопродукции (тонколистовой и толстолистовой прокат, трубы, поковки, кольца, штамповки и т.д.). Благодаря высокой сопротивляемости коррозионному растрескиванию и хладостойкости, отсутствию склонности к общей коррозии несущая способность конструкций из аустенитных нержавеющих сталей, эксплуатирующихся как в Арктике, так и в тропических морских условиях, не снижается в течение длительного срока эксплуатации.

К сдерживающим факторам более широкого распространения традиционных аустенитных нержавеющих сталей относятся низкие значения прочностных свойств ($\sigma_{0,2}$=200÷300 МПа), недостаточные для изготовления высоконагруженных конструкций. Исходя из результатов исследований, выполненных отечественными и зарубежными учеными-металловедами, радикальным решением данной проблемы является легирование аустенитных сталей азотом. Установлено, что при введении азота значительно возрастает прочность стали за счет реализации одного или сочетания нескольких механизмов упрочнения (твердорастворного, дисперсионного, дислокационного, субструктурного). При этом показано, что наибольшая эффективность упрочнения азотом достигается при повышении его концентрации более 0,20 % (т.е. выше, чем в сталях AISI 304N, 316N). В свою очередь для обеспечения равновесной концентрации азота на уровне 0,25÷0,55 % (получаемой при открытой выплавке металла без противодавления N) требуется значительная корректировка химического состава аустенитных нержавеющих сталей: дополнительное легирование марганцем и увеличение содержания хрома (для большей растворимости азота в стали); снижение концентрации никеля (уменьшающего растворимость N), введение ванадия (с целью обеспечения дисперсионного упрочнения нитридами VN), замена титана ниобием (титан, обладая более высоким сродством к азоту, чем к углероду, связывается в нитриды непосредственно при кристаллизации стали и не стабилизирует ее в дальнейшем против межкристаллитной коррозии).

Кроме того, установлено, что обладая сильной упрочняющей способностью, азот одновременно обеспечивает и значительное повышение коррозионной стойкости. Из обобщения механизмов влияния азота на сопротивляемость питтинговой коррозии, описанных в научной литературе, следует, что на ранних стадиях азот участвует в образовании пассивирующих ионов ($NO_3^-$). После инициирования локальной коррозии на стадии роста и репассивации питтингов роль азота заключается в подщелачивании внутрипиттингового раствора ионами $NH_4^+$ и формировании на поверхности металла отрицательно заряженного слоя $N^{3-}$, отталкивающего ионы активатора ($Cl^-$). В зависимости от степени легирования стали, pH, температуры и концентрации хлоридного раствора может преобладать тот или иной защитный механизм. В целом двойной положительный эффект легирования азотом открывает широкие возможности создания высокопрочных коррозионностойких сталей.

При этом переход от Cr-Ni композиции легирования к Cr-Mn-N–основе рассматривается как чрезвычайно перспективный. Отмечены следующие преимущества совместного легирования марганцем и азотом: их низкая стоимость и аустенитообразующее действие позволяют полностью или частично заменить дорогостоящий никель, а пониженные значения энергии дефектов упаковки (ЭДУ) обеспечивают значительное упрочнение при холодной и теплой пластической деформации. С учетом перечисленных достоинств Cr-Mn-N композиций разработаны азотсодержащие стали AISI 200-й серии ((16÷18)%Cr-(4÷6)%Ni-(5,5÷10)%Mn-0,25%N), объем промышленного производства которых в настоящее время превышает 20 % от общего объема нержавеющих сталей. Однако, несмотря на повышенное значение показателя питтингостойкости $PRE_{AISI\ 200}$ = 20÷22 (где PRE = %Cr + 3,3·%Mo + 16·%N) по сравнению с $PRE_{AISI\ 300}$ = 18÷21, стали 200-й серии в большей степени, чем хромоникелевые (AISI 300), склонны к питтинговой коррозии. В связи с этим стали серии AISI 200 успешно заменяют хромоникелевые марки AISI 300-серии при изготовлении изделий, непостоянно контактирующих с агрессивной средой, или для которых предусмотрена процедура регулярной очистки от загрязнений, например, для бытовой техники, оборудования для пищевой промышленности, обшивки железнодорожных вагонов, деталей и аксессуаров для автомобилей и т.д.

Вторым направлением развития хромомарганцевых материалов, содержащих еще большее количество равновесного азота (0,60÷0,80 % N), является разработка сталей типа 18%Cr-18%Mn, предназначенных для изготовления немагнитных бандажных колец турбогенераторов, и типа 13%Cr-18%Mn – для немагнитных бурильных труб (для бурения наклонно-направленных и горизонтальных скважин с управлением траекторией ствола скважины при помощи телеметрических систем). Указанные стали упрочняются при холодной пластической деформации, достигая величины предела текучести от 930 до 2000 МПа (18%Cr-18%Mn) и от 760 до 900 МПа (13%Cr-18%Mn). Тем не менее, даже такое высокое содержание азота (0,60÷0,80 % N) не обеспечивает надежную защиту от питтинговой коррозии и коррозионного растрескивания, которые возникают при попадании влаги (конденсата) на поверхность металла.

Другие марки нержавеющих сталей аустенитного класса, содержащие не менее 0,25 % N, еще не нашли такого широкого применения, аналогичного описанным выше, или в отношении них не проведены систематические исследования стойкости к различным видам коррозии и коррозионному растрескиванию. В то же время с целью разработки новых конкурентоспособных азотсодержащих сталей, в которых будут максимально полностью реализованы возможности легирования азотом, необходимо установить основные факторы, определяющие комплекс коррозионных свойств в зависимости от структурно-фазового состава, формирующегося при разных механизмах упрочнения.

Анализ требований зарубежных судостроительных классификационных обществ, международных и национальных стандартов, регламентирующих коррозионную стойкость и коррозионно-

механическую прочность конструкций и оборудования из нержавеющих сталей в морских условиях, а также изучение научных результатов исследователей, работающих, как в области коррозии, так и занимающихся разработкой высокоазотистых сталей, позволили заключить следующее:

- допускаемые для морского применения нержавеющие стали и их сварные соединения должны обладать высокой стойкостью к питтинговой, щелевой, межкристаллитной, контактной коррозии и коррозионному растрескиванию;
- выбор материалов по параметру стойкости к питтинговой коррозии осуществляется преимущественно на основе расчета индекса питтингостойкости PRE, учитывающего содержание легирующих элементов хрома, молибдена и азота в хромоникелевых сталях, термически обработанных на твердый раствор (γ или γ+δ); не определены ограничения использования характеристики PRE для азотсодержащих сталей с преимущественно хромомарганцевой композицией легирования, в т.ч. упрочняемых термомеханической обработкой или старением, в ходе которых часть хрома и азота переходит из матрицы в состав упрочняющих частиц нитрида хрома;
- для предотвращения межкристаллитной коррозии хромоникелевых аустенитных сталей известны соотношения, определяющие необходимое количество элементов-стабилизаторов титана и ниобия для связывания углерода; вопрос обеспечения стойкости к МКК высокоазотистых хромомарганцевоникелевых сталей (выбор элементов-стабилизаторов, зависимость концентраций углерода и азота от их количества) остается открытым;
- разработаны критерии, направленные на исключение контактной коррозии при соединении электрохимически разнородных материалов, в т.ч. при сварке, и базирующиеся на разнице потенциалов коррозии низко- и среднелегированных сталей (не более 30-50 мВ) и отношении контактирующих площадей безазотистых хромистых и хромоникелевых сталей (2Х13, Х17Н2, Х18Н10Т и Х18Н12М2Т); в то же время отсутствуют подходы к допустимости применения разнородных нержавеющих сталей других композиций легирования, в первую очередь, азотсодержащих;
- требования по сопротивляемости коррозионному растрескиванию 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»;
- основными критериями стойкости к хлоридному КР являются пороговые температуры эксплуатации, регламентированные только для широко применяемых аустенитных нержавеющих сталей типа AISI 316 и с 6 % Mo, а также дуплекс-сталей 22% Cr и 25% Cr; необходимость подробного исследования коррозионно-механических свойств Cr-Mn-Ni-N сталей при повышенных

температурах обусловлена низкими значениями ЭДУ, способствующими появлению склонности к КР за счет растворения плоскостей скольжения;

- для предупреждения водородного растрескивания при катодной поляризации дуплекс-сталей введен контроль микроструктуры (равномерность распределения аустенитных и ферритных зерен) и ограничение максимального значения отрицательного защитного потенциала; применительно к аустенитным сталям, содержащим некоторое количество δ-феррита, требования по допустимой величине ферритной фазы разработаны только к металлу сварных швов (безотносительно к КР);
- практически все требования по коррозионным свойствам разработаны для нержавеющих сталей в аустенитизированном низкопрочном состоянии, частично учтена сопротивляемость КР холоднодеформированных материалов, но совсем не регламентируются коррозионные свойства высокопрочных аустенитных сталей, получаемых по технологии термомеханической обработки, при старении и теплой деформации;
- в связи с тем, что мартенсит деформации способствует коррозионному растрескиванию аустенитных сталей, а его образование возможно при эксплуатации морских конструкций в Арктике, требуется определить условия, при которых он образуется в азотсодержащих сталях, и как влияет на стойкость к питтинговой коррозии;
- рекомендации по выбору нержавеющих сталей для морского применения и способам их коррозионных испытаний зачастую имеют коньюнктурный характер, т.к. их разработка и корректировка проводится преимущественно на базе исследовательских лабораторий крупнейших металлургических компаний-производителей нержавеющих сталей, в первую очередь, европейских и американских, продвигающих конкретные марки выпускаемых ими материалов;
- из-за отсутствия методологической и испытательной базы по определению характеристик коррозионной стойкости и сопротивляемости коррозионному растрескиванию ограничивается активное применение нержавеющих сталей в строительстве отечественных морских объектов.

Таким образом, существует острая необходимость создания системы знаний о взаимосвязи химического состава и структурного состояния нержавеющих азотсодержащих аустенитных сталей, а также основных характеристик механических свойств, получаемых при различных способах упрочнения, с параметрами коррозионной стойкости и коррозионно-механической прочности в морских условиях, регламентируемыми нормативными документами в области строительства объектов морской техники и морских сооружений.

В связи с вышеизложенным, целями работы являются:

- разработка научных основ прогнозирования коррозионных свойств нержавеющих 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 нержавеющих 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 нержавеющих 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 нержавеющих 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 нержавеющих сталей и их сварных соединений на коррозионное растрескивание, питтинговую и щелевую коррозию на базе проведения ускоренных лабораторных и натурных 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.

# ГЛАВА 2 ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕРЖАВЕЮЩИХ АУСТЕНИТНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ, УПРОЧНЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

Большинство широко применяемых нержавеющих сталей аустенитного класса характеризуется довольно низкими значениями предела текучести порядка 200-300 МПа. Основными способами повышения их прочности являются твердорастворное, дислокационное, дисперсионное, зернограничное и комплексное упрочнение при высокотемпературной термомеханической обработке (ВТМО) и теплой прокатке [132, 161, 162, 222-226, 230, 231, 290-297].

Во второй главе представлены результаты исследования структуры и механических свойств нержавеющих азотсодержащих сталей аустенитного класса, которые в дальнейшем были использованы при изучении сопротивляемости коррозии. Эксперименты проводились на металле, упрочненном перечисленными выше способами. Выбор химических составов осуществлялся на основе проведенного анализа научных публикаций (гл. 1), показавшего эффективность легирования N и Mn – для получения высокопрочного состояния, Cr, Mo и N – для повышения стойкости к питтинговой и щелевой коррозии, Nb и V – для предотвращения межкристаллитной коррозии и обеспечения дисперсионного упрочнения, Ni, N и Mn – для стабилизации структуры аустенита. Составы с лучшим комплексом свойств (прочность – ударная вязкость – стабильность аустенитной структуры – коррозионные свойства) были изготовлены в виде опытно-промышленных партий листового проката стали (открытой выплавки и электрошлакового переплава). Нержавеющие хромоникелевые безазотистые стали для сравнительных исследований выбирались из ассортимента марок, выпускаемых в промышленном масштабе.

Определение содержания легирующих элементов осуществлялось методом рентгеноспектрального анализа на микроанализаторе «Camebax micro», оснащенном энергодисперсионным спектрометром «INCA Energy 350», с применением анализаторов серы и углерода (CS-230, LECO), азота и кислорода (ТС-500, LECO). Механические свойства при статическом растяжении определяли по ГОСТ 1497 и ГОСТ 11150 на универсальной машине Zwick/Roell Z250, ударную вязкость – на образцах с острым надрезом (тип II) по ГОСТ 9454 на маятниковом копре Metro-Com-300. Температуры испытаний составляли от минус 196ºС до 25ºС. Для изучения механизмов разрушения образцов в ходе механических и коррозионно-механических испытаний проводились фрактографические исследования на электронном растровом микроскопе «SEM 535». Микроструктуру сталей изучали металлографическим методом с помощью светового микроскопа Axio Observer A1m (Carl Zeiss). Для фазового анализа сталей применялся рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV. Исследования межзёренных границ, определение фазового состава, оценка распределения легирующих элементов между фазами выполнялись с применением метода анализа

дифракционных картин обратно рассеянных электронов (Electron backscatter diffraction – EBSD) на растровом электронном микроскопе Quanta 200 3D FEG. Магнитные характеристики материалов определялись с помощью ферритометра МФ-51НЦ и магнетоскопа 1.069 (FOERSTER).

Электронно-микроскопические исследования структуры сталей проводились в рамках совместных работ в ИФМ им. М.Н. Михеева УрО РАН на трансмиссионном электронном микроскопе JEM-200 CX при ускоряющем напряжении 160 кВ с использованием темнопольной методики и микродифракции для идентификации фаз. Изломы изучали на растровом электронном микроскопе Quanta 200 с системой PEGASUS, которая позволяет получать изображение и делать анализ химического состава интересующего микроучастка. Автор признателен В.В. Сагарадзе, А.В. Макарову, Н.В. Катаевой, Л.Г. Коршунову, А.И. Уварову, Н.Л. Печеркиной, В.А. Завалишину, Ю.И. Филиппову за проведенные исследования.

## 2.1 Нержавеющие стали аустенитного класса с применением твердорастворного способа упрочнения и ВТМО

При рассмотрении влияния твердорастворного механизма упрочнения аустенитных сталей на коррозионные свойства учитывались известные данные [58, 133, 134, 162] о том, что:

- элементы внедрения (в первую очередь, азот) в наибольшей степени упрочняют аустенит по сравнению с элементами замещения благодаря сегрегационному упрочнению за счет образования сегрегаций вокруг дислокаций;

- степень упрочнения γ-твердого раствора связана с содержанием легирующих элементов, по-разному влияющих на энергию дефектов упаковки. Аустенитообразующие элементы азот и марганец снижают энергию дефектов упаковки, в то время как никель и углерод её повышают.

В связи с этим испытывались следующие серии сталей аустенитного класса:

- с переменным равновесным содержанием азота от 0 до 0,6% на базе композиций 17%Cr-5%Ni-13%Mn-1,5%Mo; 21%Cr-6%Ni-12%Mn-2%Mo; 20%Cr-14%Ni-6%Mn-2%Mo; 20%Cr-6%Ni-11%Mn-1,5%Mo (см. Приложение Б, таблица 1);

- с переменным сверхравновесным содержанием азота от 0,40 до 1,22% на базе композиций 15%Cr, 18%Cr и 21%Cr (см. Приложение Б, таблица 2);

- с переменным содержанием марганца и никеля на базе композиций 17%Cr-5%Ni-13%Mn-1,5%Mo; 21%Cr-6%Ni-12%Mn-2%Mo; 20%Cr-6%Ni-11%Mn-1,5%Mo (см. Приложение Б, таблица 3);

Также исследовалось влияние ферритообразующих элементов (16,1÷25,9% хрома и 0,03÷3,62% молибдена) на базе композиций 17%Cr-5%Ni-13%Mn-1,5%Mo; 21%Cr-6%Ni-

12%Mn-2%Mo; 20%Cr-14%Ni-6%Mn-2%Mo (см. Приложение Б, таблица 4).

Азотсодержащие хромомарганцевоникелевые стали с переменным содержанием легирующих элементов выплавлялись в условиях Научно-производственного экспериментального комплекса (НПЭК) ЦНИИ КМ «Прометей». Выплавка производилась с использованием азотированных ферросплавов (хрома и марганца) в открытых индукционных печах (40÷250кг). Слитки после гомогенизации подвергали горячей деформации: ковке на молоте и прокатке на стане «600».

Аустенитные стали со сверхравновесным содержанием азота были изготовлены в республике Болгария при выплавке в среде под давлением азота и далее подвергались ковке и термической обработке в ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН (г.Москва).

Объектом исследования являлся также металл опытно-промышленных партий, изготовленных в заводских условиях ООО «ОМЗ-Спецсталь» (Санкт-Петербург, Колпино), АО «Металлургический завод «Электросталь» (Москва, Электросталь), АО «Красный Октябрь» (Волгоград).

Обеспечение твердорастворного упрочнения достигалось при термической обработке (аустенитизации – высокотемпературной закалке) в интервале температур 1100÷1250°С с выдержкой от 4-12 мин/мм и последующим охлаждением в воду благодаря растворению избыточных фаз и переходу всех легирующих элементов в твердый раствор аустенита. Для получения более высокопрочного состояния сталей применялась горячая прокатка и высокотемпературная термомеханическая обработка (ВТМО) – горячая пластическая деформация с ускоренным охлаждением в воде (закалка с прокатного нагрева, ЗПН), в результате которой происходило формирование структуры, типичной для ВТМО без полиморфного превращения [291].

### 2.1.1 Влияние равновесного содержания азота на структуру и механические свойства

Химический состав сталей, изготовленных в лабораторных условиях НПЭК с варьированием равновесного содержания азота, представлен в Приложении Б, таблица 1, где также приведены результаты предварительной оценки структурно-фазового состава согласно диаграмме Шеффлера, модифицированной Шпайделем и Угговицером для Cr-Ni-Mn-N сталей [58], с использованием следующих условий обеспечения образования однофазной аустенитной структуры:
а) отношения никелевого эквивалента к хромовому вблизи линии, разделяющей области γ и γ+δ:

$$\frac{Ni_{экв}}{Cr_{экв}} = \frac{Ni + 0{,}1Mn - 0{,}01Mn2 + 18N + 30C}{Cr + 1{,}5Mo + 0{,}48Si + 2{,}3V + 1{,}75Nb} \geq 0.66 \qquad (2.1)$$

б) разности эквивалентов для попадания в аустенитную область высокомарганцовистых сталей с величиной $Ni_{экв}$<17:

$$Cr_{экв} - Ni_{экв} \leq 8 \qquad (2.2)$$

Для последующего использования при исследовании питтинговой коррозии рассчитаны

индексы питтингостойкости PRE (pitting resistance equivalent) по известной эмпирической формуле [40, 42-44, 53-55]:

$$PRE = \%Cr + 3{,}3 \cdot \%Mo + 16 \cdot \%N \qquad (2.3)$$

Значения равновесного содержания азота [N] в сталях исследуемых композиций легирования рассчитаны по формуле, полученной О.А. Банных, В.М. Блиновым, М.В. Костиной [468]:

$$\lg[N] = -560/T - 1{,}06 - (2600/T - 0{,}39)\{-0{,}048([Cr]+0{,}5[Mn]-2{,}45[C]-0{,}9[Si]-0{,}23[Ni]+0{,}27[Mo] +2{,}04[V]-0{,}12[Cu]-0{,}15[S]-[P]+0{,}41[W]) + 1/2\times 3{,}5\times 10^{-4}([Cr]+0{,}5[Mn]-2{,}45[C]-0{,}9[Si]-0{,}23[Ni]+ 0{,}27[Mo] +2{,}04[V]-0{,}12[Cu]-0{,}15[S]-[P]+0{,}41[W])^2\} + (700/T - 0{,}37) \qquad (2.4)$$

где T=1873К (температура разливки или кристаллизации).

Для исследуемых базовых составов значения растворимости азота составили:

17%Cr-5%Ni-13%Mn-1,5%Mo – [N] = 0,43%; 20%Cr-14%Ni-6%Mn-2%Mo – [N] = 0,35%;

21%Cr-6%Ni-12%Mn-2%Mo – [N] = 0,58%; 20%Cr-6%Ni-11%Mn-1,5%Mo – [N] = 0,52%.

Экспериментально установлено, что фактическое содержание N в металле части лабораторных плавок, превышающее расчетные значения растворимости, не приводило к появлению пористости слитков, т.к. азот при кристаллизации связывался в нитриды и карбонитриды Nb, V и Cr.

Из анализа металлографических, рентгеноструктурных, магнитометрических и EBSD исследований, представленных на рисунках 2.1 ÷ 2.6, следует, что с ростом содержания азота от 0 до 0,6 % в структуре исследуемых сталей хромомарганцевоникелевых композиций легирования происходит переход от двухфазной аустенитно-ферритной к однофазной аустенитной структуре и дальнейшая стабилизация γ-фазы (возрастание отношения $Ni_{экв}/Cr_{экв}$; увеличение количества аустенита и уменьшение ферритной фазы, снижение значений магнитной проницаемости) (см. таблицу 1 в Приложении Б; рисунок 2.6). Показано, что зависимость влияния азота на параметр решетки аустенита имеет параболический характер (рисунок 2.1): на начальном этапе повышение количества растворенного азота в аустенитной матрице увеличивает параметры решетки аустенита $a_{0(311)}$ и $a_{0(222)}$, обеспечивая твердорастворное упрочнение, но при концентрации N > [N] наблюдается уменьшение $a_{0(311)}$ и $a_{0(222)}$, вероятно связанное с началом выделения нитридов.

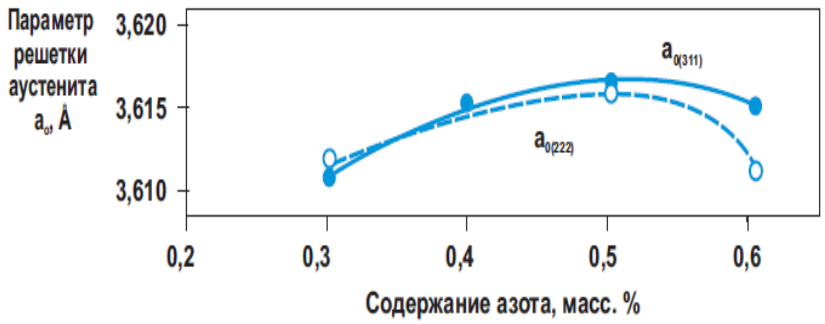



Рисунок 2.1 – Влияние азота на параметры решетки аустенита стали композиции 21%Cr-6%Ni-12%Mn-2%Mo

Подтверждением образования нитридов при содержании азота, равном расчетным значениям его растворимости в сталях [N] и выше, являются выявленные в структуре сталей с помощью электронной микроскопии выделения вторичных фаз:

- после аустенитизации – мелкодисперсных, размером 5-10 нм, изоморфных аустенитной матрице (рисунок 2.3 а);
- после горячей деформации – в виде крупных зернограничных (рисунок 2.3 б) или грубых строчечных включений (рисунок 2.3 в).

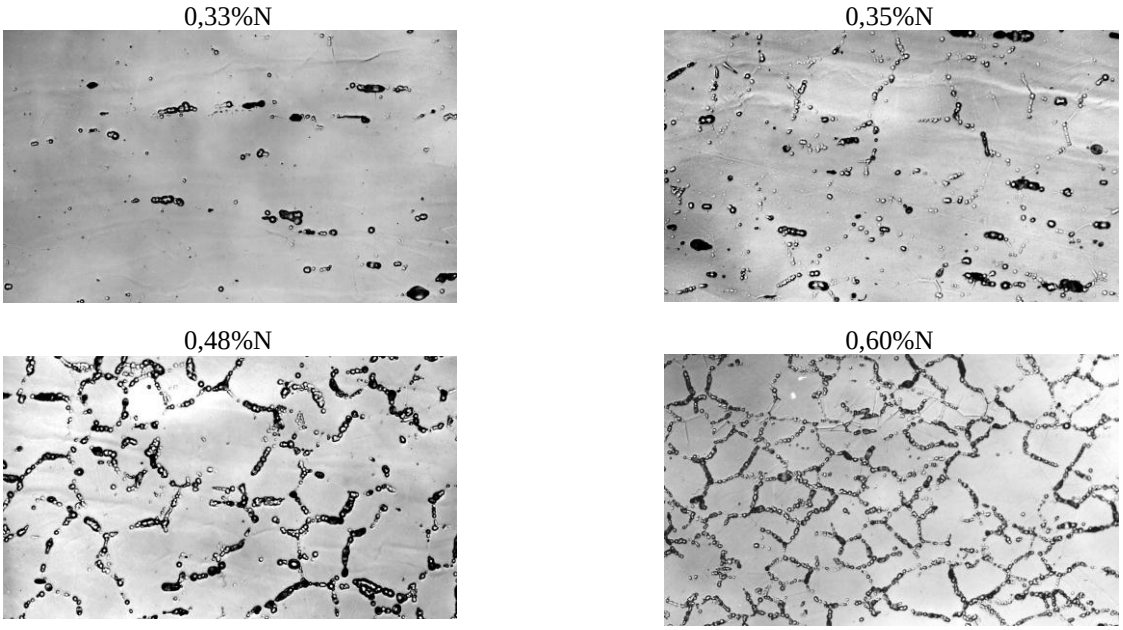
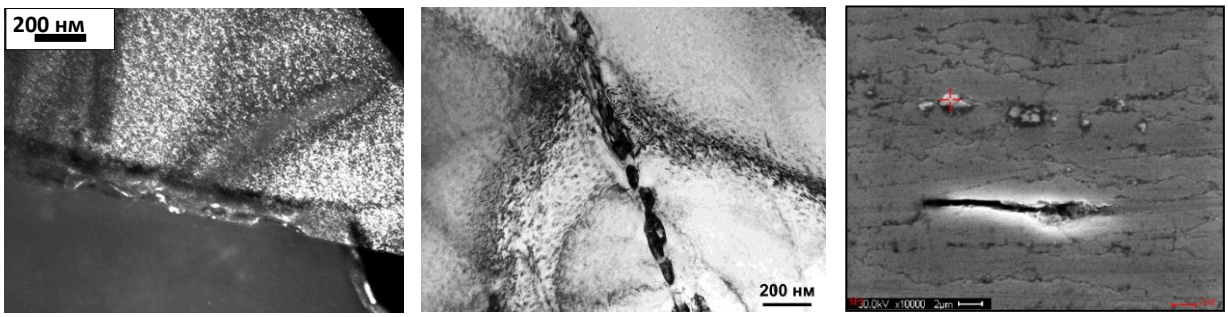



Рисунок 2.2 – Влияние азота на микроструктуру стали 17%Cr-5%Ni-13%Mn-1,5%Mo с переменным содержанием азота (горячекатаное состояние). При содержании азота, превышающем [N] = 0,43 %, наблюдаются зернограничные выделения нитридных фаз




а б в

Рисунок 2.3 – Морфология нитридных фаз в аустенитных азотсодержащих сталях: а - мелкодисперсные частицы $Cr_2N$ и VN размером 5–10 нм, внутри аустенитных зерен; б - цепочки зернограничных выделений нитридов (V,Nb)N и $Cr_2N$ размером 50-400 нм; в - строчечные ниобийсодержащие карбонитриды

На графиках (см. рисунок 1 в Приложении Б; рисунок 2.7) отмечается различие влияния увеличения содержания азота на механические свойства в однофазной аустенитной и двухфазной аустенитно-ферритной областях, вызванное изменением структурно-фазового состава сталей:

– в аустенитной области - некоторое снижение пластических свойств (рисунок 1 д-з, Приложение Б) и повышение прочностных характеристик (рисунок 1 а-г, Приложение Б) ста-

лей, причем до достижения максимальной растворимости азота – с преобладанием механизма твёрдорастворного и зернограничного упрочнения, после насыщения азотом твёрдого раствора доминирует механизм дисперсионного упрочнения нитридами;

– в аустенитной области – снижение ударной вязкости, наиболее выраженное для горячекатаных сталей при превышении азотом значений максимальной растворимости [N] вследствие образования нитридов по границам зёрен (см. рисунок 1 и-м, Приложение Б; рисунок 2.2);

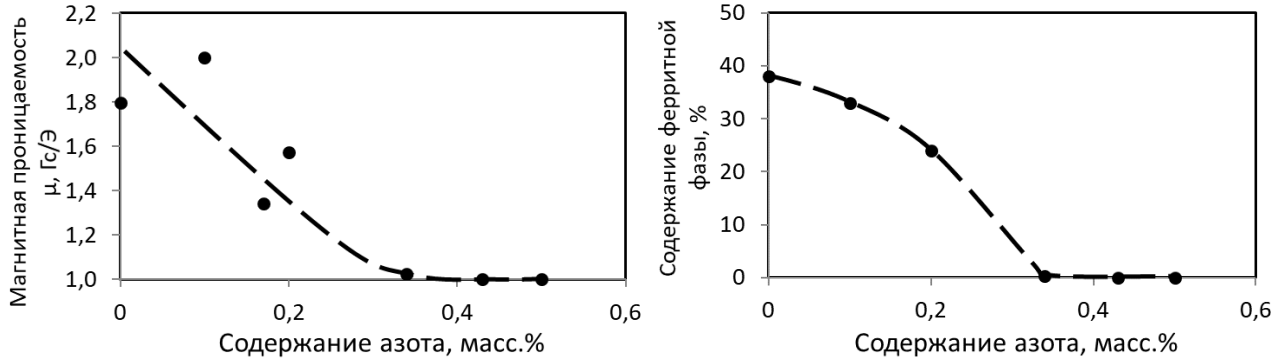
– в аустенитно-ферритной области – характер изменения механических свойств сталей после высокотемпературной закалки (см. рисунок 1 г, з, м, Приложение Б) отличается от свойств после горячей деформации, в т.ч. ЗПН (см. рисунок 1 в, ж, л, Приложение Б) из-за полного или частичного диффузионного распада ферритной фазы при медленном охлаждении (рисунки 2.5, 2.6) согласно уравнению [132]:

$$\delta \rightarrow \gamma' + \sigma + \text{карбонитриды} \qquad (2.5)$$

где $\gamma'$ - вторичный аустенит, отличный по химическому составу от матричного.

– в аустенитно-ферритной области – достаточно высокие значения предела текучести (см.рисунок 1 в, г, Приложение Б) и ударной вязкости при комнатной температуре (см. рисунок 1 м, Приложение 2) сталей с содержанием ферритной фазы 24÷38% связаны с измельчением аустенитного зерна благодаря наличию второй фазы (см. рисунок 2, Приложение Б); известно [296, 469], что двухфазные аустенитно-ферритные стали обладают лучшим комплексом свойств при количественном соотношении фаз, близком 50 % : 50 %;

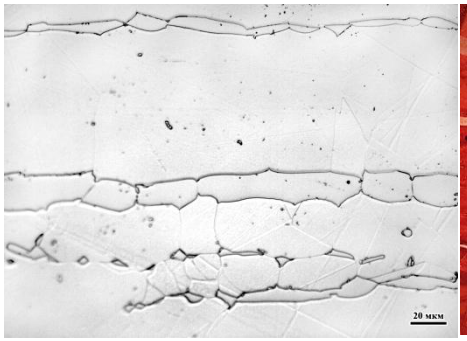
– в аустенитно-ферритной области – пластичность и ударная вязкость горячекатаных сталей ухудшаются с уменьшением количества азота вследствие распада ферритной фазы с образованием карбонитридов и σ-фазы (см. рисунок 1 ж, л, Приложение Б; рисунки 2.5, 2.6).



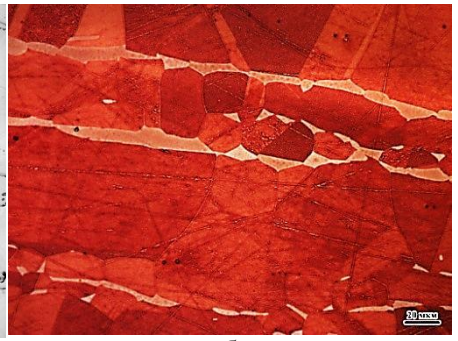

а б

Рисунок 2.4 – Влияние содержания азота на магнитную проницаемость μ (а) и количество ферритной фазы (б) в стали композиции 20%Cr-6%Ni-11%Mn-1,5%Mo (ЗПН)

**Закалка от 1250°С в воду**
Формирование δ-феррита
при высокотемпературном нагреве



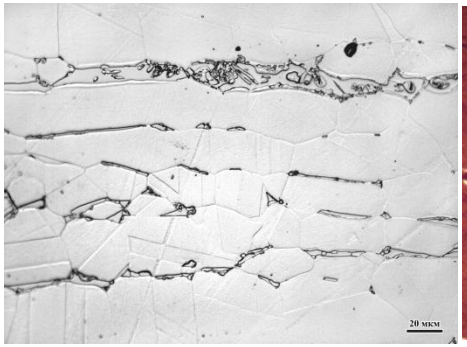

а



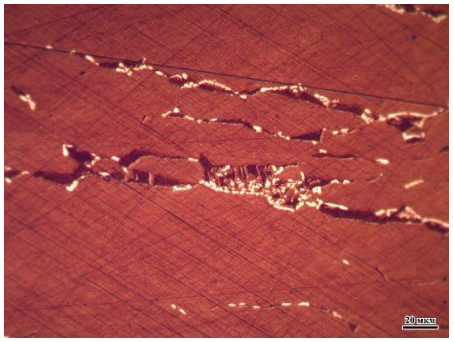

б

Магнитная проницаемость
μ=1,44 Гс/Э
Фазовый состав:
γ = 80-82%
δ = 18-20%

**Закалка от 1250°С в воду + изотермическая выдержка при 1000°С**
Частичное протекание реакции диффузионного распада пересыщенного твердого раствора δ-феррита:
$\delta \rightarrow \gamma' + \sigma +$ *карбонитриды,*
где $\gamma'$ - вторичный аустенит, отличный по химическому составу от матричного



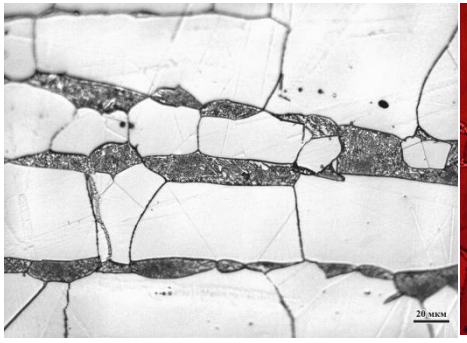

в




г

Магнитная проницаемость
μ=1,07 Гс/Э
Фазовый состав:
γ = 92%
δ = 8%

**Закалка от 1250°С в воду + изотермическая выдержка при 800°С**
Практически полное протекание реакции диффузионного распада пересыщенного твердого раствора δ-феррита:
$\delta \rightarrow \gamma' + \sigma +$ *карбонитриды*




д




е

Магнитная проницаемость
μ=1,006 Гс/Э
Фазовый состав:
γ = 100%
нескольких очень слабых уширенных дифракционных максимумов, которые входят в состав дифракционного спектра σ-фазы

Рисунок 2.5 – Микроструктура (электрохимическое травление (а, в, д) и тепловое травление - цветное пленочное окрашивание (б, г, е) стали 20%Cr-6%Ni-11%Mn-1,5%Mo с пониженным содержанием азота, содержащей δ-феррит или продукты его распада.
δ – феррит, более обогащенный хромом, окрашен в белый цвет, аустенит – в красные оттенки (из-за различной ориентации зерен к поверхности шлифа цвет отличается). Согласно [132] бурые выделения продуктов распада могут быть аустенитом, нитридами хрома,
белые – карбидами хрома или σ-фазой

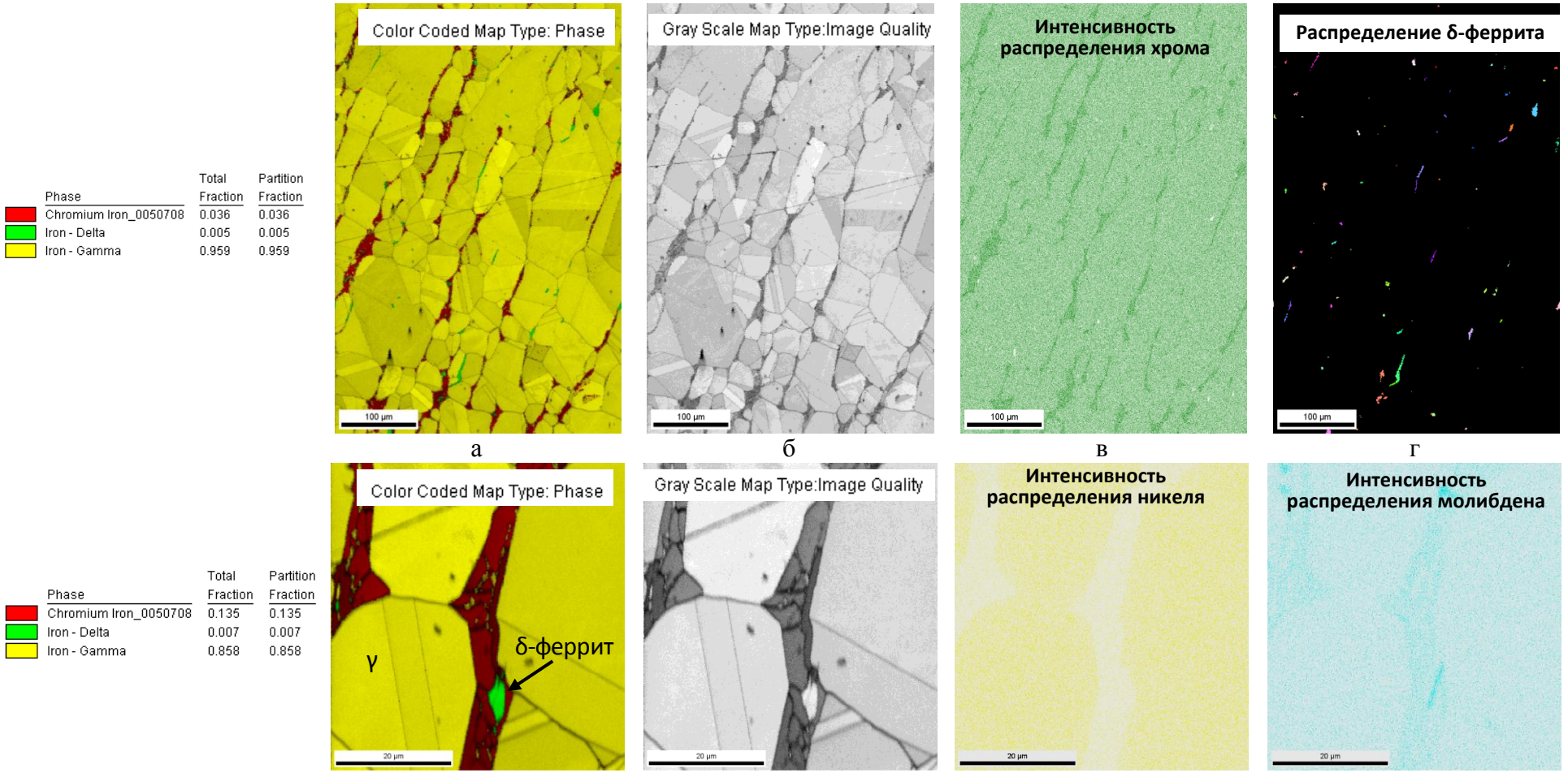



Рисунок 2.6 – Результаты исследования методом EBSD стали 20%Cr-6%Ni-11%Mn-1,5%Mo с пониженным содержанием азота (0,17%) после нагрева дилатометрических образцов до 1320°С с выдержкой 15 мин. и последующим медленным охлаждением со скоростью 0,2°С/сек. Иллюстрация практически полного распада δ-феррита с образованием обогащенных хромом и молибденом карбидных и интерметаллидных фаз

Результаты исследования влияния температуры нагрева под закалку в интервале 1100÷1250ºС на механические свойства стали композиции 20%Cr-6%Ni-11%Mn-1,5%Mo показали положительное воздействие легирования азотом на повышение предела текучести (рисунок 2.7 а, б). Из анализа микроструктуры (см. рисунок 2, Приложение Б) и значений отношения $Ni_{экв}/Cr_{экв}$ (см. таблицу 1, Приложение Б) следует, что при содержании 0,43÷0,50 % N, т.е. в сталях с устойчивой аустенитной структурой, достигаются наибольшие эффекты твердорастворного упрочнения (при $T_з$ = 1200÷1250 ºС), твердорастворного и дисперсионного упрочнения за счет нерастворившихся упрочняющих частиц нитрида ванадия при $T_з$ < 1200 ºС и дополнительного субструктурного упрочнения при ВТМО (ЗПН). Влияние зернограничного упрочнения более заметно в высокоазотистой стали с 0,50 % N при $T_з$ < 1200 ºС благодаря большому количеству нитридов (см. рисунок 2, Приложение Б) и в двухфазных сталях с 0,17÷0,34 % N из-за увеличения объема δ-феррита, сдерживающего рост аустенитных зерен (рисунок 2.7 в, г). Судя по приросту прочности низкоазотистых аустенито-ферритных сталей вклад зернограничного упрочнения менее значителен для исследуемых материалов.

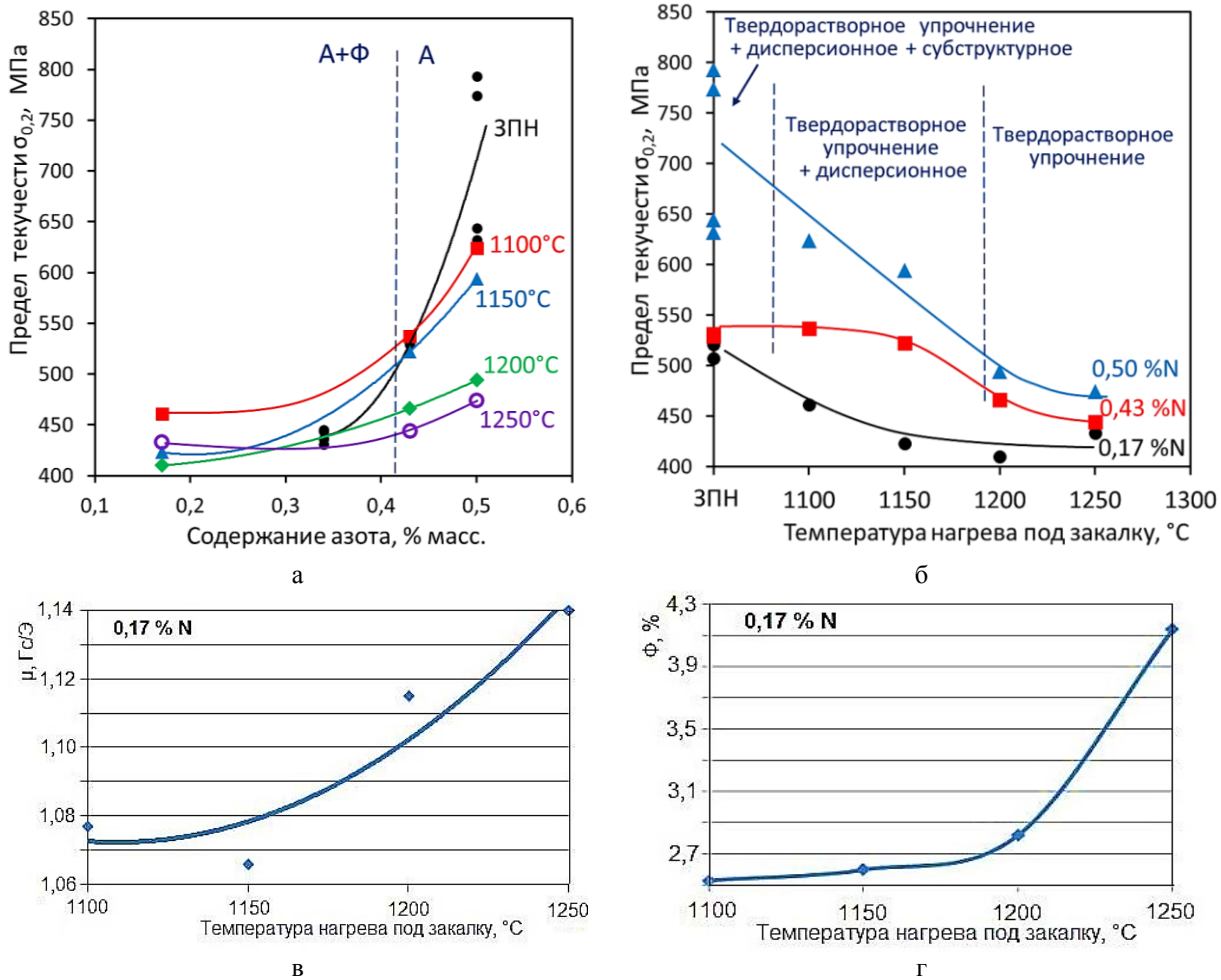



Рисунок 2.7 – Влияние содержания азота (а) и температуры термической обработки (б) на предел текучести стали композиции 20%Cr-6%Ni-11%Mn-1,5%Mo.
в, г – влияние температуры закалки на магнитную проницаемость (μ) и содержание ферритной фазы (Ф) в стали 20%Cr-6%Ni-11%Mn-1,5%Mo-0,17%N

Магнитометрическими и металлографическими исследованиями установлено, что в стали композиции 20%Cr-6%Ni-11%Mn-1,5%Mo с содержанием азота 0,43÷0,50 % при нагреве до 1250ºС не происходит образования δ-феррита, только рост аустенитного зерна за счет собирательной рекристаллизации, и, таким образом, указанная температура (~1250 °С) рекомендуется для нагревов перед горячей деформацией (ковкой и прокаткой) в заводских условиях для гомогенизации стали.

Экспериментальным путем показано, что с увеличением содержания азота в аустенитных сталях уровень прочности повышается, причем наибольшая эффективность упрочнения обеспечивается при высокотемпературной термомеханической обработке (ЗПН) [470, 471].

### 2.1.2 Влияние сверхравновесного содержания азота на структуру и механические свойства

Химический состав плавок с переменным сверхравновесным содержанием азота от 0,40 до 1,22 % на базе композиций 15 %Cr, 18 %Cr и 21 %Cr представлен в Приложении Б, таблица 2. Фактически шесть плавок, изготовленных в Болгарии совместно с ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, позволили оценить не только влияние азота, но и хрома (рисунок 2.8).

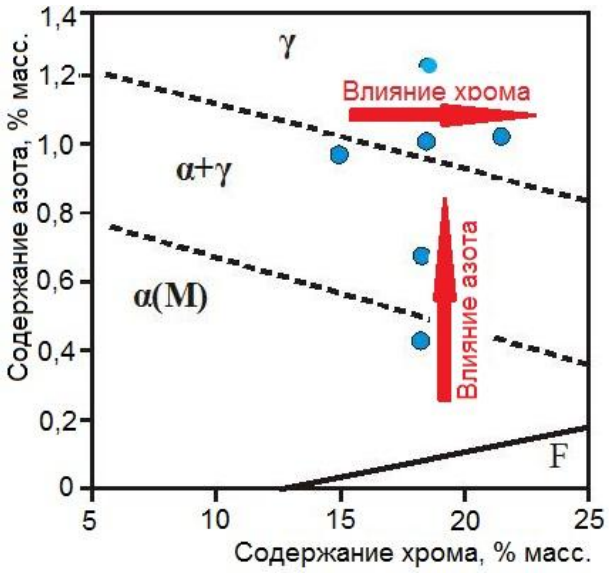



Рисунок 2.8 – Предварительная оценка фазового состава исследуемых сталей со «сверхравновесным» содержанием азота на диаграмме Fe-Cr-N, полученной М.В. Костиной [301]

Коррозионные испытания образцов сталей проводили после закалки от 1200°С; закалки от 1200 °С и старения при 400 и 600 °С в течение 1 час.

В работах [181, 301] показано, что в закаленных от 1200 ºС Cr-N сталях с увеличением содержания азота от 0,42 до 1,22 % структура изменяется от мартенситной к аустенитной (рисунок 2.8). Нагрев высокоазотистого аустенита всех изученных составов сталей до 600 ºС приводит к распаду пересыщенного азотом γ-твердого раствора, который начинается с формирова-

ния смешанных кластеров из атомов хрома и азота. Кластеры постепенно растут и преобразуются в нитриды:

$$\gamma \rightarrow \gamma' + CrN \qquad (2.6)$$

Обедненный азотом и хромом аустенит γ′ подвергается прерывистому распаду и формированию феррито-нитридной структуры по реакции [301]:

$$\gamma' \rightarrow \alpha(Ф) + CrN + Cr_2N \qquad (2.7)$$

Нагрев до температуры 400ºС хоть и обеспечивает диффузию атомов азота в стали, но еще не приводит к формированию нитридов, преимущественно только кластеров.

Влияние содержания сверхравновесного азота на механические свойства стали композиции 18Cr-N представлено на рисунке 3, Приложение Б).

Исходя из значений параметров решетки (см. таблицу 2, Приложение Б) повышение $\sigma_B$ (рисунок 3а, Приложение Б) с ростом концентрации азота в стали 18Cr-N после высокотемпературной закалки обусловлено, главным образом, твердорастворным упрочнением аустенита и мартенсита, а одновременное увеличение пластичности (см. рисунок 3б, Приложение 2) связано с возрастанием доли аустенитной составляющей. Отпуск при 400ºС не приводит к разупрочнению, но механизм твердорастворного упрочнения частично заменяется на дисперсионный, отпущенные при 600 ºС стали 18Cr-N еще в большей степени относятся к дисперсионно упрочненным, имеющим максимум оптимальных механических свойств при содержании азота ~1,1%.

### 2.1.3 Влияние аустенитообразующих элементов никеля и марганца

Необходимость исследования коррозионных свойств азотсодержащих аустенитных сталей с вариациями никеля и марганца объяснялась их различием в отношении влияния на структуру и свойства, указанные в таблице 2.1.

Для исследования особенностей влияния никеля и марганца применялись следующие варианты их варьирования:

- в базовых композициях 17%Cr-13%Mn-1,5%Mo-0,4%N и 20%Cr-6%Mn-2%Mo-0,4%N при постоянном содержании марганца изменяли концентрацию никеля 3,3 - 10,3% и 9,8 - 18,4% соответственно;
- в композициях 17%Cr-5%Ni-1,5%Mo-0,4%N, 21%Cr-6%Ni-2%Mo-0,5%N; 20%Cr-14%Ni-2%Mo-0,4%N при постоянном содержании никеля изменяли концентрацию марганца в интервалах 8,4 - 18%, 5,4 - 17,1% и 3,1-12,7%;
- в композиции 20%Cr-var%Ni- var%Mn-1,5%Mo-var%N содержание никеля и марганца из-

менялось дискретно: 0%, 6-7% и ~11%, т.е. для каждого концентрационного уровня никеля были изготовлены плавки с тремя значениями содержания марганца, и наоборот; предварительно для каждого состава были рассчитаны значения равновесной концентрации азота, которые были реализованы при выплавке;

— совместное влияние марганца и сверхравновесного азота в стали 03Х17АГ7 изучалось в сравнении с традиционной хромоникелевой сталью типа Х18Н10Т.

Таблица 2.1 – Сравнение влияния никеля и марганца на структуру и свойства аустенитных сталей

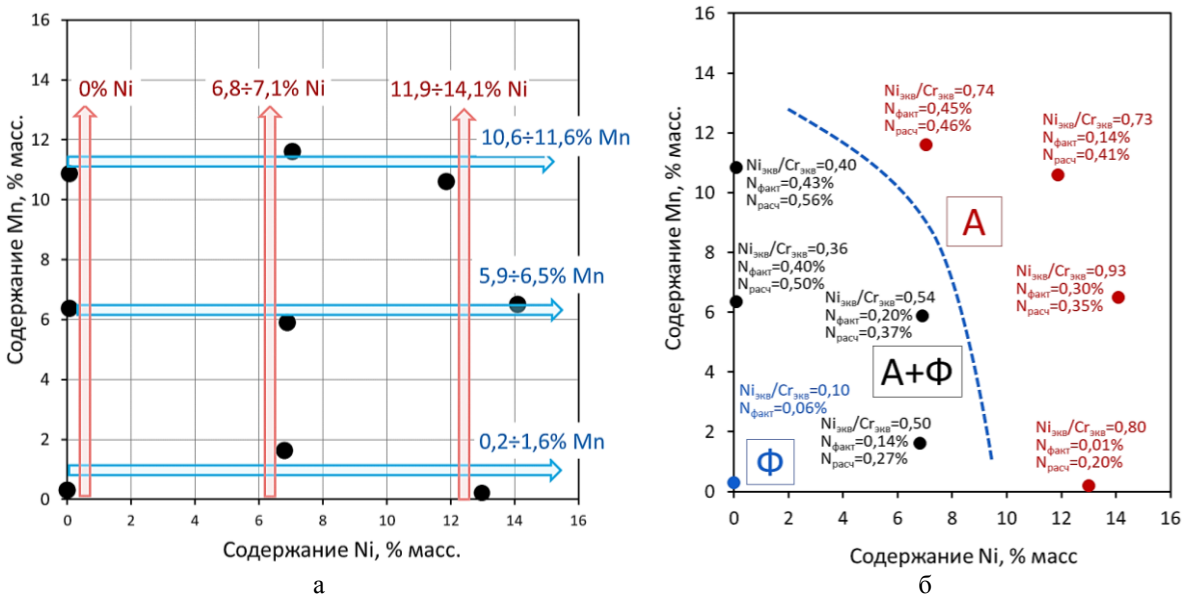
| Эффекты | Никель | Марганец |
|---|---|---|
| Влияние на энергию дефектов упаковки аустенита | ↑ | ↓ |
| Аустенитообразующее действие | Ni > Mn в 5-10 раз | |
| Влияние на растворимость азота (для получения высокоазотистых сталей) | ↓ | ↑ |
| Влияние на растворимость углерода в интервале температур, способных вызывать межкристаллитную коррозию | ↓<br>Ni значительно сильнее Mn снижает растворимость C | ↓ |
| Способность к образованию мартенситных фаз | Стабилизирует аустенит по отношению к образованию мартенсита охлаждения и деформации | Возможность образования ε-мартенсита в высокомарганцевых сталях |
| Способность к образованию интерметаллидных фаз | Участвует в образовании упрочняющих интерметаллидных фаз | Расширяет область существования σ-фазы и ускоряет её выделение |
| Влияние на стойкость к питтинговой коррозии | содержание Ni и Mn не учитывается при оценке питтингостойкости по известной формуле $PRE = \%Cr + 3{,}3 \cdot \% Mo + 16 \cdot \%N$ [40, 42-44, 53-55] | |

Химические составы изготовленных в НПЭК «ЦНИИ КМ «Прометей» лабораторных плавок с переменным Ni и Mn и сталей Х17Н13М2Т и Х18Н10Т представлены в таблице 3, Приложение Б. Показано, что при изменении содержания никеля и марганца, не выводящем сталь из области существования устойчивого аустенита, механические свойства при растяжении сохраняются на постоянном уровне (см. рисунок 4 а, б, Приложение Б).

Снижение ударной вязкости при увеличении никеля (см. рисунок 5 в, г, Приложение Б) обусловлено уменьшением растворимости азота в стали и образованием избыточных нитридных фаз (при $N_{факт}$>[N]). График влияния марганца на ударную вязкость имеет параболический характер, где восходящая ветвь объясняется возрастанием растворимости азота в γ-фазе (см. рисунок 5 в, г, Приложение Б), а нисходящая – возможным увеличением количества дефектов упаковки при Mn > 10%. Неблагоприятное влияние марганца при содержании более 10 % отра-

жено в формуле расчета $Ni_{экв}$=%Ni+30%C+18%N+0,1%Mn-0,01(%Mn)$^2$ для модифицированной диаграммы Шеффлера: при 10%Mn, его аустенитизирующее действие равно нулю, и при дальнейшем увеличении содержания марганца $Ni_{экв}$ снижается.

Влияние более существенного изменения концентраций Ni и Mn, вызывающего эволюцию структурно-фазового состава хромистой стали от 100%-го феррита до стабильного аустенита, выявлено с помощью лабораторных плавок, изготовленных по схеме, изображенной на рисунке 2.9 а. Расчет соотношения $Ni_{экв}/Cr_{экв}$ для каждого состава (см.таблицу 3, Приложение Б) позволил разграничить области структурного состояния исследуемых сталей (рисунок 2.9 б).




а б

Рисунок 2.9 – Схема варьирования содержания никеля и марганца (а) в экспериментальных составах с базовой композицией 20%Cr-var%Ni-var%Mn-1,5%Mo-var%N и предварительная оценка структурного состояния сталей по соотношению $Ni_{экв}/Cr_{экв}$ (б)

Сопоставление значений прочностных и пластических характеристик (см. рисунок 5, Приложение Б) с результатами исследования структурно-фазового состава (см. рисунок 6, Приложение Б) свидетельствует о том, что:

- наименьшими значениями предела текучести как после ЗПН ($\sigma_{0,2}$=240÷400 МПа), так и в закаленном состоянии ($\sigma_{0,2}$=200÷360 МПа) обладают безмарганцевые стали с чисто ферритной (0%Ni, 0%Mn) и полностью аустенитной (12%Ni, 0%Mn) структурой (см. рисунок 5, Приложение Б);
- в высоконикелевых стабильно аустенитных сталях (11÷14% Ni) при добавлении 6% Mn (и 0,4%N) предел текучести возрастает в 2 раза ($\sigma_{0,2}^{ЗПН}$=500 МПа, $\sigma_{0,2}^{ТО}$=420 МПа) и при дальнейшем увеличении марганца до 11% практически не изменяется (см. рисунок 5, Приложение Б);
- легирование безникелевых сталей марганцем и азотом обеспечивает переход от ферритной структуры к аустенито-ферритной с соотношением фаз 42%Ф : 58%А (при 6%Mn+0,4%N) и 35%Ф : 65%А (при 11%Mn + 0,43%N). Чередование аустенитной и ферритной фаз в виде вытянутых строчечных (после ЗПН, (см. рисунок 6 в, е, Приложение Б) или равноосных зерен (в

закаленном состоянии (см. рисунок 6 м, п, Приложение Б) способствует измельчению зеренной структуры двухфазной стали и одновременному повышению прочности и пластичности (см. рисунок 5, Приложение Б);

- в хромистых сталях, содержащих 6÷7%Ni с 15% δ-феррита, легирование марганцем и азотом стабилизирует аустенит, повышает предел текучести, но несколько снижает пластические свойства;
- все исследуемые стали (в особенности содержащие 6-11% марганца) после горячей деформации (в данном случае ЗПН) по сравнению с закаленным состоянием (см. рисунок 5 а, б, Приложение Б) обладают более высоким уровнем прочностных свойств благодаря дисперсионному упрочнению при образовании карбонитридов ванадия и ниобия (см. рисунок 6 а-и, Приложение Б) и деформационному упрочнению аустенита;
- высокие значения ударной вязкости и вязкий ямочный характер разрушения были получены только для никельсодержащих закаленных сталей с содержанием аустенита не менее 85% (см. рисунок 5 в, г и рисунок 6 г-е, Приложение Б). Для безникелевых ферритной и двухфазных сталей характерно хрупкое и квазихрупкое разрушение соответственно.

Экспериментами подтверждены известные данные [135] о значительном упрочнении аустенитных нержавеющих сталей при совместном легировании марганцем и азотом и разупрочняющем действии никеля (рисунок 2.10) за счет эффектов, указанных в таблице 2.1.

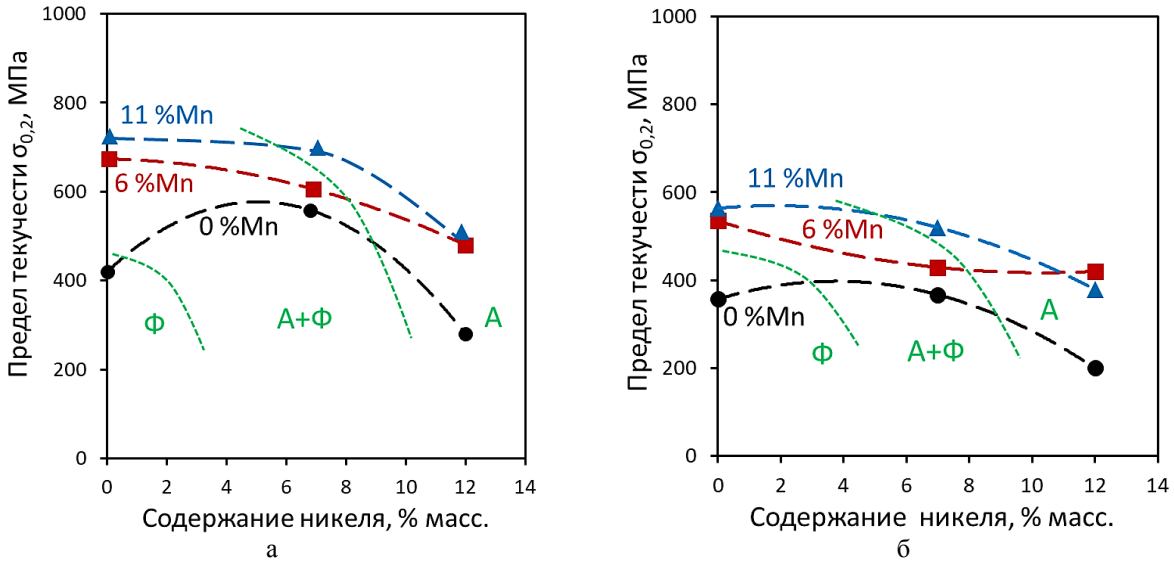



Рисунок 2.10 – Влияние содержания никеля и марганца на предел текучести стали композиции 20%Cr-var%Ni-var%Mn-1,5%Mo-var%N после ЗПН (а) и высокотемпературной закалки (б)

Несмотря на достаточно эффективное упрочнение аустенитных сталей марганцем, в работе показано его отрицательное влияние при содержании выше 12%, обусловленное:

– снижением ударной вязкости, обнаруженное в аустенитной стали 20%Cr-14%Ni-var%Mn-2%Mo-0,4%N (см. рисунок 4 в, Приложение Б);

– образованием ε-мартенсита (~2%), выявленного рентгеноструктурным методом в двухфазной γ+δ стали 21%Cr-6%Ni-**14,2%Mn**-2%Mo-0,5%N;

– образованием σ-фазы, усиливающимся при наличии в стали δ-феррита (рисунок 2.6, 2.11).




а б в

Рисунок 2.11 – σ-фаза, обнаруженная с помощью рентгеноструктурного метода, оптической металлографии (а) и электронной микроскопии (б, в) в горячекатаных азотсодержащих сталях с пониженной (5 ÷ 6 %) концентрацией никеля и повышенной - марганца 14,2 % (а) и ~12 % (б, в)

По результатам комплексных исследований влияния содержания азота и аустенитообразующих элементов (никеля и марганца) установлено [472-480], что для одновременного обеспечения устойчивой аустенитной структуры нержавеющих сталей с 18-20% хрома и ~1,5% молибдена и повышенного уровня прочностных характеристик, а именно:

- $\sigma_{0,2}$=650÷750МПа – рекомендуется применять преимущественно хромомарганцевую композицию легирования 20%Cr-**7%Ni-11%Mn**-1,5%Mo с высоким содержанием азота 0,45%N (сталь 04Х20Н6Г11М2АФБ) с изготовлением металла по технологии ВТМО (ЗПН);
- $\sigma_{0,2}$=400÷450МПа – целесообразно применять преимущественно хромоникелевую композицию 20%Cr-**12%Ni-6%Mn**-1,5%Mo легирования с пониженной концентрацией азота 0,30%N (сталь 04Х20Н14Г6М2АСБ) в закаленном состоянии.

Итогом выполненных работ явилось получение патента РФ № 2456365 [481] на химический состав и способ выплавки высокопрочной стали 04Х20Н6Г11М2АФБ.

Сравнительный анализ хромоникелевой и азотсодержащей хромомарганцевой сталей

Для сопоставления свойств и структуры хромоникелевой и хромомарганцевой азотсодержащей стали применялись следующие композиции аустенитного класса:

- известная сталь типа Х18Н10Т;
- безникелевая сталь 03Х17АГ7 со сверхравновесным содержанием азота, выплавленная на вакуумно-компрессионной установке в НПЭК ЦНИИ КМ «Прометей» в два этапа: сначала под нормальным давлением, затем – под давлением азота до 10 атм.

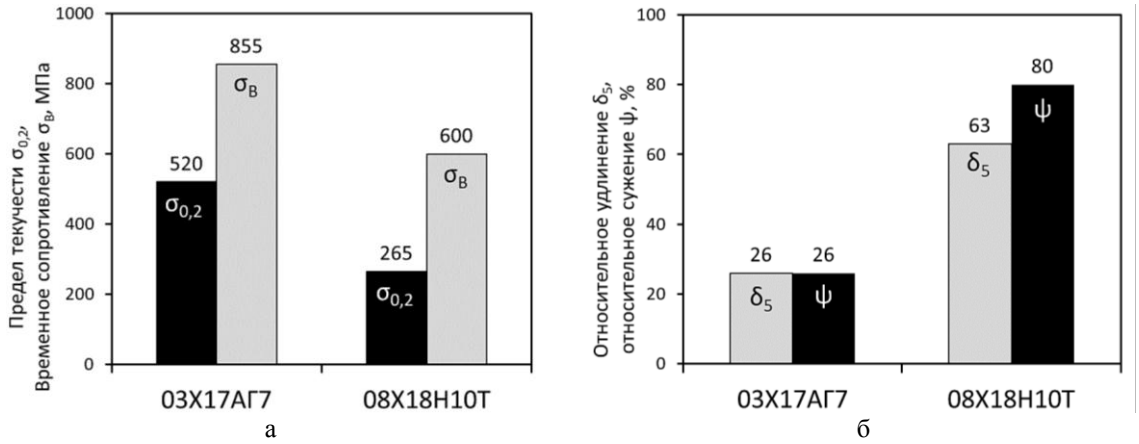



Рисунок 2.12 – Сопоставление прочностных (а) и пластических (б) свойств закаленных образцов хромоникелевой стали 08Х18Н10Т и хромомарганцевой стали 03Х17АГ7 со сверхравновесным содержанием азота

При расчетной максимальной растворимости азота, равной 0,36%, фактическое его содержание в стали 03Х17АГ7 составило 0,47 %, т.е. на 30 % больше (см. таблицу 3, Приложение Б). Высокое сверхравновесное содержание азота в Cr-Mn-N стали обеспечило трехкратное превышение прочностных характеристик по сравнению с Cr-Ni сталью в горячекатаном состоянии ($\sigma_{0,2}^{03Х17АГ7}$=880 МПа и $\sigma_{0,2}^{X18H10T}$=240÷280 МПа), и двукратное - после закалки в воду от температуры нагрева 1000÷1200 °С ($\sigma_{0,2}^{03X17АГ7}$=520÷590 МПа и $\sigma_{0,2}^{X18H10T}$=200÷265 МПа) (рисунок 2.12) [482].

### 2.1.4 Влияние ферритообразующих элементов хрома и молибдена

Рассмотрение влияния ферритообразующих элементов Cr и Mo и выбор их наиболее благоприятных концентраций были продиктованы тем, что они оказывают как положительное, так и отрицательное влияние на структуру и свойства азотсодержащих нержавеющих сталей:

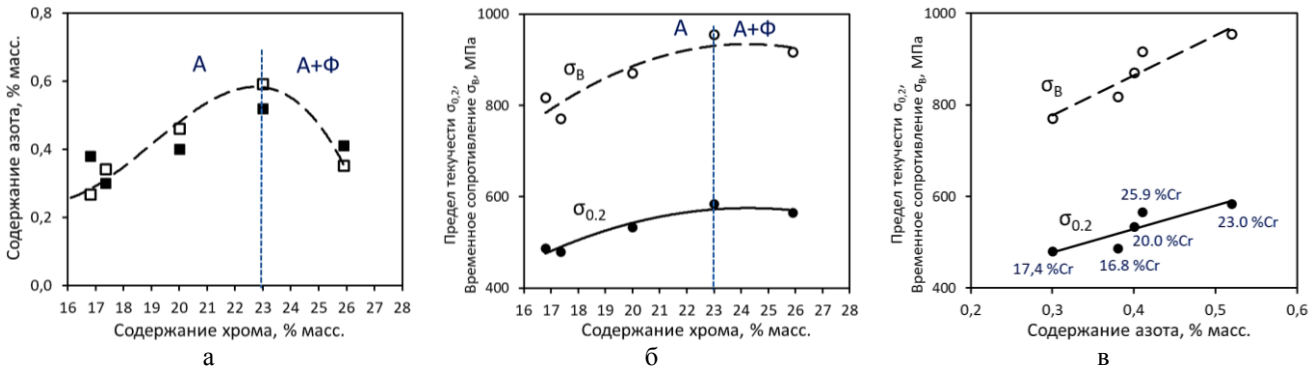
- значительно повышают коррозионную стойкость;
- повышают растворимость азота в жидком металле при его кристаллизации и в твердом растворе аустенита;
- обеспечивают твердорастворное упрочнение, как элементы замещения, из-за различий атомных диаметров по сравнению с железом;
- образуют самостоятельные, либо входят в состав металлической части карбидов и нитридов других металлов;
- способствуют формированию δ-феррита при высокотемпературной термической обработке и σ-фазы при провоцирующих нагревах.

Для исследований изготовлены лабораторные плавки на базе композиций var%Cr-5%Ni-13%Mn-1,5%Mo-0,4%N; 17%Cr-5%Ni-13%Mn-var%Mo-0,4%N; var%Cr-6%Ni-13%Mn-2%Mo-

0,4%N; var%Cr-14%Ni-6%Mn-2%Mo-0,4%N; 20%Cr-14%Ni-6%Mn-var%Mo-0,4%N с варьированием содержания хрома от 16,1% до 25,9% и молибдена от 0,03% до 3,62%. Химические составы исследуемых составов представлены в Приложении Б, таблица 4.

Сопоставление механических свойств со структурно-фазовым составом (по соотношению $Ni_{экв}$ и $Cr_{экв}$ (см.таблицу 4, Приложение Б) и микроструктуры) свидетельствует о следующем:

- с увеличением содержания хрома повышаются прочностные свойства сталей (см. рисунок 8 а, б, Приложение Б), и снижаются пластичность и ударная вязкость (см. рисунок 8 в-е, Приложение Б);
- переход от аустенитной структуры к аустенитно-ферритной для преимущественно хромомарганцевой композиции 5÷6%Ni-13%Mn-1,5÷2%Mo-0,4%N наблюдается при содержании Cr>19%, а для преимущественно хромоникелевой стали 14%Ni-6%Mn-2%Mo-0,4%N – при Cr>23%;
- дополнительное упрочнение сталей при увеличении содержания хрома связано с повышением растворимости азота в аустените, а некоторое разупрочнение – с ее снижением в аустенитно-ферритной области (рисунок 2.13);
- упрочнение аустенитно-ферритной стали (после аустенитизации) с увеличением содержания хрома обусловлено измельчением зерна благодаря росту количества ферритной фазы (см. рисунки 7 и 8 а, Приложение Б);
- повышение прочности аустенитно-ферритной стали в горячекатаном состоянии с увеличением содержания хрома объясняется упрочняющим действием выделяющейся из δ-феррита карбонитридной и σ-фазы (см. рисунки 7 и 8 б, Приложение Б).




а б в

Рисунок 2.13 – Сопоставление содержания хрома и азота в экспериментальных плавках композиции var%Cr-14%Ni-6%Mn-2%Mo, показывающее положительное влияние Cr на увеличение растворимости N в аустените и снижение - в аустенитно-ферритной области (а), графики зависимости влияния Cr (б) и N (в) на прочностные характеристики
■ – фактическое содержание азота; □ – расчетное содержание азота

Влияние молибдена аналогично действию хрома: Mo способствует образованию δ-феррита при высокотемпературных нагревах (см. рисунок 9, Приложение Б) и выделению σ-фазы при провоцирующих термических обработках, отрицательно влияющих на пластичность и ударную вязкость (см. рисунок 10, Приложение Б).

### 2.1.5 Структура и свойства азотсодержащих аустенитных сталей, полученных по технологии высокотемпературной термомеханической обработки

Эффективным способом формирования высокопрочного состояния в азотсодержащих аустенитных сталях при сохранении хорошего уровня характеристик пластичности и ударной вязкости является высокотемпературная термомеханическая обработка (ВТМО), а именно закалка с прокатного нагрева (ЗПН) [429-432, 433]. ВТМО позволяет реализовать различные механизмы упрочнения: субструктурное, твердорастворное, деформационное, дисперсионное [480]. Известно, что субструктурное упрочнение при термомеханической обработке металлических материалов определяется эволюцией дислокационной структуры, которая является следствием конкурирующих и последовательно подготавливаемых процессов наклепа, динамического возврата и динамической рекристаллизации [483]. С ростом степени деформации, плотность равномерно распределенных дислокаций увеличивается до тех пор, пока средние силы междислокационного взаимодействия не приблизятся к величине сил, действующих со стороны внешних напряжений. По достижении этого критического события в дислокационном ансамбле возникают коллективные эффекты, приводящие, в конечном итоге, к потере ориентационной устойчивости и разбиению зерен единой исходной ориентации на разориентированные микробласти – фрагменты, микронного и субмикронного размера. Ротационные моды пластичности усиливаются с увеличением степени деформации до тех пор, пока структура не достигнет следующего критического состояния, и не начнет развиваться динамическая рекристаллизация. Кинетика протекания структурной эволюции управляется термомеханическими технологическими параметрами, обеспечивающими получение к концу обработки структурного состояния (нередко неоднородной структуры, состоящей из нескольких структурных составляющих) с требуемым комплексом физико-механических свойств и эксплуатационных характеристик.

Всесторонние исследования влияния режимов горячей прокатки и последующих скоростей охлаждения при высокотемпературной термомеханической обработке азотсодержащих аустенитных сталей выполнены на металле базовой композиции 20%Cr-6%Ni-11%Mn-1,5%Mo-0,45%N-(Nb+V). В результате проведенных в НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», ИФМ УрО РАН и ИМЕТ им. А.А.Байкова экспериментальных исследований структуры и свойств аустенитной азотсодержащей стали предложены наиболее благоприятные температурно-деформационные параметры ВТМО, обеспечивающие наилучшее сочетание характеристик прочности и пластичности [438-440, 474-480, 485-487, 489]. В итоге на основе совместных работ с участием автора получены патенты РФ №2392348 «Коррозионно-стойкая высокопрочная немагнитная сталь и способ её термодеформационной обработки» [488] и

№2405840 «Способ упрочнения аустенитной немагнитной стали» (базирующийся на технологии ВТМО с применением последеформационной паузы) [484]. Кроме того, разработаны Технические условия ТУ 5.961-11837-2004 «Прокат листовой горячекатаный из коррозионностойкой азотсодержащей аустенитной стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ».

Для проведения коррозионных испытаний применен металл опытно-промышленной партии листового проката стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ (в толщинах от 5 до 100 мм). Выплавка стали производилась в электродуговых печах ООО «ОМЗ-Спецсталь» (Колпино) и АО «Металлургический завод «Электросталь». В ряде случаев на базе АО «Красный Октябрь» (Волгоград) и АО «Металлургический завод «Электросталь» выполнен электрошлаковый переплав (ЭШП). Полученные кузнечные и листовые слитки ковались на слябы (брамы) и подкаты соответственно, которые после механической зачистки прокатывались на листы с суммарной степенью обжатия 50÷95% в листопрокатном цехе №3 АО «Северсталь» (Колпино) и АО «Красный Октябрь» (Волгоград) с применением ВТМО.

Сущность высокотемпературной термомеханической обработки (ВТМО) стали опытно-промышленной партии заключалась в медленном нагреве слябов или подкатов до температуры 1240±20ºС с выдержкой в течение нескольких часов, обеспечивающей образование гомогенного твердого раствора аустенита, и их деформировании (прокаткой на листы) с последующим быстрым охлаждением в воде (в душирующем устройстве или закалочном баке) (рисунок 2.14). Изготовление тонких листов осуществлялось в два этапа с использованием подкатов. Для постоянного нахождения металла при прокатке в высокотемпературной области в ряде случаев применялся промежуточный подогрев.

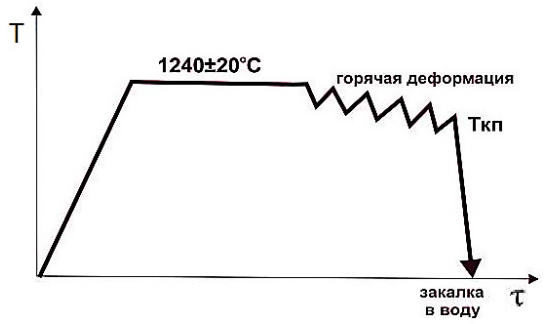



Рисунок 2.14 – Принципиальная технологическая схема ВТМО стали 20%Cr-6%Ni-11%Mn-1,5%Mo-0,45%N

На основании анализа результатов механических испытаний образцов стали заводского изготовления и исследований тонкой структуры, выполненных в ИФМ УрО РАН, определены структурные состояния, обеспечивающие высокопрочное состояние металла, а также температурно-деформационные режимы ВТМО, при которых происходит их формирование [489]. Обобщенные данные в виде графиков обратно пропорциональной зависимости ударной вязкости от предела текучести, наиболее структурно-чувствительных механических характеристик азотсодержащей стали, представлены на рисунке 2.15. Получены экспериментальные доказа-

тельства преимущества применения ЭШП для изготовления высокопрочных азотсодержащих аустенитных сталей: графики зависимости $\sigma_{0,2}$ – *KCV* для сталей электрошлакового переплава сдвинуты в сторону высоких значений ударной вязкости и уровня прочности по сравнению со сталями открытой выплавки. Так, ударная вязкость стали ЭШП с пределом текучести ~800 МПа в 1,5÷2 раза превышает *KCV* стали открытой выплавки (100 и 150÷200 Дж/см$^2$ соответственно).

Сопоставление механических свойств листового проката со значениями температуры конца прокатки $T_{КП}$, одним из основных параметров ВТМО, позволяет выделить области с различным соотношением характеристик $\sigma_{0,2}$ и *KCV* (рисунок 2.15). Наиболее оптимальное сочетание значений предела текучести и ударной вязкости для стали открытой выплавки достигается при окончании горячей деформации в температурном интервале 900 – 1000 °С: $\sigma_{0,2}$=520÷800 МПа и $KCV^{+20} \geq 100$ Дж/см$^2$; для металла ЭШП – при 850 °С < $T_{КП} \leq 1000$ °С: $\sigma_{0,2}$=640÷980 МПа и $KCV^{+2} \geq 150$ Дж/см$^2$.

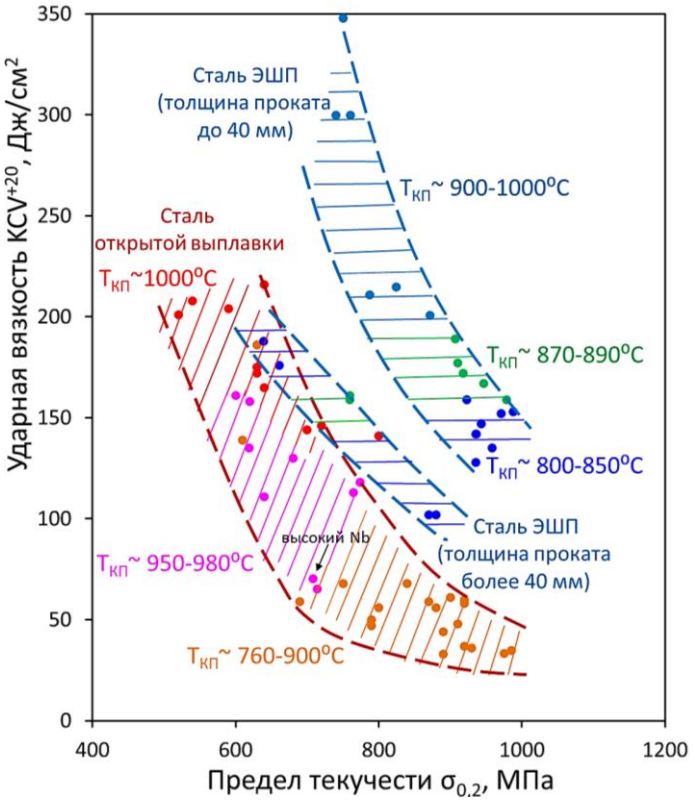



Рисунок 2.15 – Значения предела текучести и ударной вязкости листового проката опытно-промышленной партии стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ, изготовленного с применением ВТМО с различной температурой конца прокатки $T_{КП}$

Показано [489], что после прокатки с суммарной степенью деформации 50÷60%, заканчивающейся при низких температурах (750 ÷ 860 ºС), металл имеет сильно деформированное аустенитное зерно, вытянутое вдоль плоскости прокатки с неупорядоченной дислокационной структурой, состоящей из сплетений и скоплений дислокаций. В деформированных зернах сплетения дислокаций образуют стенки ячеек. На границах зерен наблюдаются карбиды $Me_{23}C_6$ и большое количество частиц нитридной фазы размерами 100 ÷ 750 нм (рисунок 2.16 з, и). В объеме ячеек на дислокациях присутствуют более дисперсные частицы VN и $Cr_2N$ размером 10 ÷ 50 нм ($\rho = 7 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$) (рисунок 2.16 а, б).

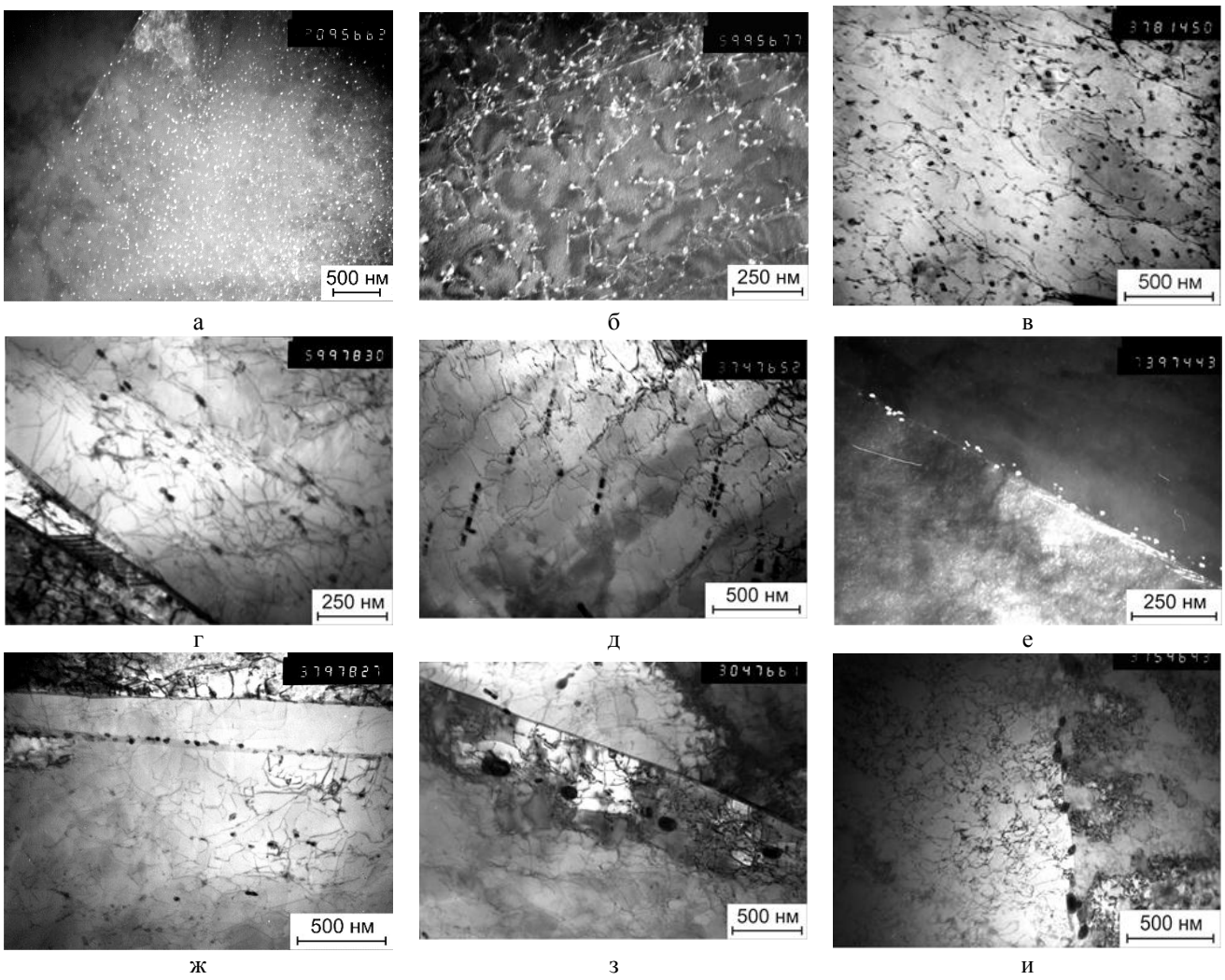



Рисунок 2.16 – Дисперсные нитриды, выделившиеся в объеме зерен и субзерен на дислокациях (а-г); цепочки нитридов расположенные вдоль направления, не совпадающего с направлением субграниц (д); нитриды вблизи границы и на границе субзерна (е, ж) и зерна (з, и) в стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ

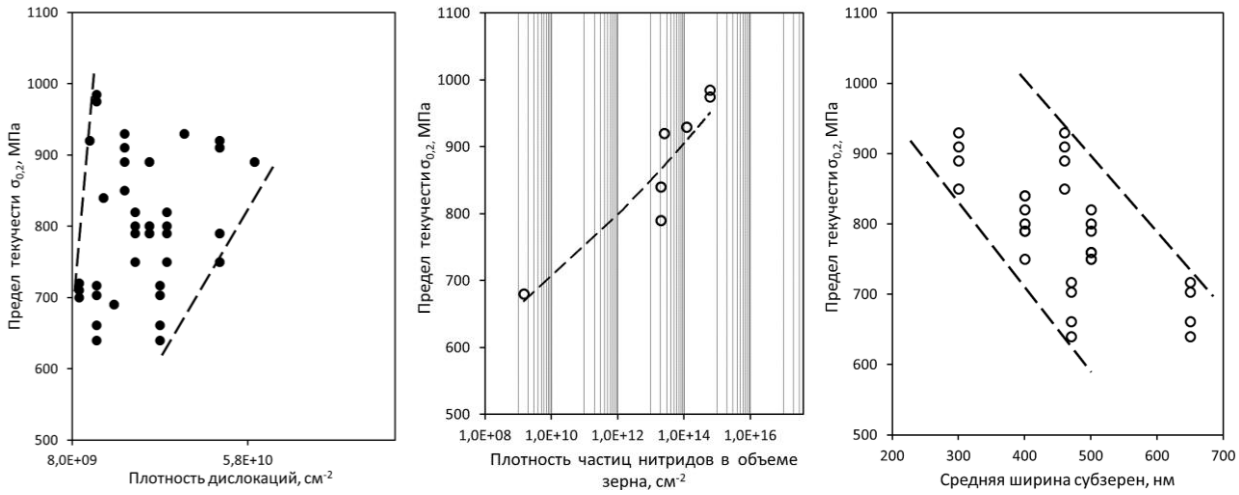
Увеличение степени деформации до 80÷95% и повышение температурного интервала прокатки, о чем свидетельствует рост $T_{КП}$ до 850 ÷ 890 ºС, приводит к постепенному переходу от ячеистой к полосовой дислокационной структуре. Такая структура характеризуется высокой плотностью равномерно распределенных дислокаций ($\rho$ = 1÷7х$10^{10}$ см$^{-2}$) и дисперсных частиц нитридов VN и $Cr_2N$. Зеренные границы также не свободны от выделений [489].

Дальнейшее увеличение температуры конца прокатки $T_{КП} \geq$ 900ºС при степени обжатия $\varepsilon$=80÷95% вызывает структурные изменения, заключающиеся в эволюции полосовых мезоструктур деформации к более равноосной и совершенной субзеренной (фрагментированной) структуре [489]. В некоторых случаях границы зерен получают зубчатое строение, характерное для ВТМО [428, 429]. Плотность дислокаций, равномерно распределенных во внутреннем объеме субзерен, составляет порядка ~$10^{10}$ см$^{-2}$, присутствуют зернограничные выделения нитридов.

Горячая деформация с окончанием прокатки при $T_{КП}$ ~ 900 ÷ 1000 ºС способствует развитию процессов динамической полигонизации и динамической рекристаллизации с образовани-

ем практически равноосных зерен, которые подвергаются наклепу при последующих обжатиях. Таким образом, формируется смешанная структура, включающая рекристаллизованную и субзеренную (фрагментированную) составляющие. Плотность дислокаций в рекристаллизованных зернах снижается до $\rho = 5 \div 30 \times 10^8$ см$^{-2}$, в то время как в субзернах остается на уровне ~$10^{10}$ см$^{-2}$. Помимо равномерно распределенных дислокаций в теле зерен встречаются двойники отжига. После быстрого охлаждения металла в воде структура отличается низкой плотностью внутризеренных и зернограничных выделений нитридов.

Анализ количественных параметров структуры металла (плотности дислокаций и упрочняющих нитридных частиц в теле аустенитного зерна, средней ширины субзерен) свидетельствует о реализации деформационного (дислокационного, субструктурного) и дисперсионного механизмов упрочнения азотсодержащей стали в процессе ВТМО (рисунок 2.17).




а б в

Рисунок 2.17 – Влияние параметров структуры: плотности дислокаций (а), плотности дисперсных частиц нитридов в теле зерна (б) и средней ширины субзерен (в) на предел текучести листового проката стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ

Влияние температуры конца прокатки на ударную вязкость азотсодержащей стали (рисунок 2.18 б) наиболее явно коррелирует с морфологией частиц нитридных фаз, сформировавшихся в структуре сталей при горячей деформации и обнаруженных электронной микроскопией. Низкие значения $KCV^{+20}$ = 30 ÷ 80 Дж/см$^2$ обусловлены зернограничными выделениями нитридов размерами от 30 до 1200 нм преимущественно при $T_{КП}$ = 750 ÷ 900 ºС. Повышение ударной вязкости до $KCV^{+20}$=100÷200 Дж/см$^2$ характерно как для смешанной структуры (рекристаллизованная + фрагментированная) с чистыми от выделений вторичных фаз границами зерен и субграницами, так и для фрагментированной (субзеренной) с выделениями частиц нитридов ванадия и хрома размерами от 7 до 150 нм на субграницах. Для стали открытой выплавки $KCV^{+20}\geq$100Дж/см$^2$ обеспечивается при окончании прокатки при температуре не ниже 900 ºС, для ЭШП – при $T_{КП}\geq$ 850ºС.

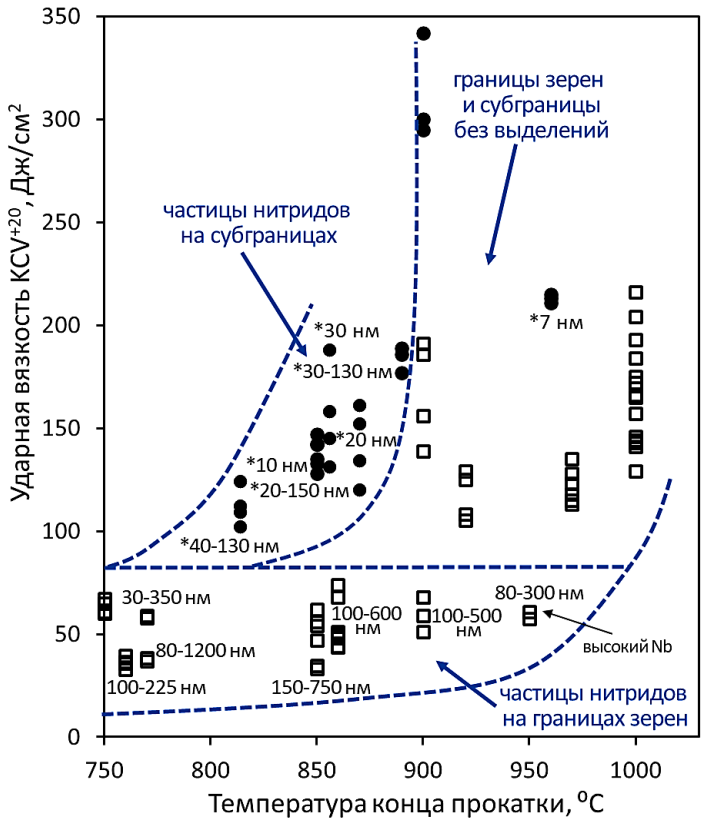



Рисунок 2.18 – Влияние температуры конца прокатки $T_{КП}$ при ВТМО на ударную вязкость листового проката опытно-промышленной партии стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ

□ – стали открытой выплавки;

● - ЭШП

указаны размеры частиц нитридных фаз на границах зерен и субграницах (*)

Таким образом, выявлены основные элементы структуры металла, определяющие уровень прочности и ударной вязкости азотсодержащей аустенитной стали открытой выплавки и ЭШП, изготовленной по технологии высокотемпературной термомеханической обработки.

## 2.2 Стали с применением зернограничного и дисперсионного упрочнения

В аустенитных сталях с высоким содержанием азота вклад механизма упрочнения дисперсионным твердением с выделением из пересыщенного γ-твердого раствора избыточных фаз (нитридов, карбидов и интерметаллидов) может быть существенным [162, 290, 294, 442]. Традиционно для обеспечения дисперсионного твердения азотсодержащих сталей в них вводятся такие сильные нитридообразующие элементы, как ванадий или ниобий, эффективно участвующие и в зернограничном механизме упрочнения, а также являющиеся элементами-стабилизаторами, предотвращающими межкристаллитную коррозию. Реализация механизма дисперсионного упрочнения возможна при ВТМО, когда происходит выделение внутризеренных частиц нитридов непосредственно в процессе горячей прокатки или послеформационной паузы, и при старении предварительно гомогенизированного металла. Ограничение роста аустенитного зерна необходимо при проведении операций закалки и нагревов перед горячей деформацией.

### 2.2.1 Влияние нитридо- и карбидообразующих элементов ванадия и ниобия в сталях, изготовленных с применением ВТМО и закалки

Благоприятное влияние ниобия и ванадия заключается в том, что они увеличивают растворимость азота в стали, способствуют упрочнению за счет торможения роста зерна при высокотемпературных нагревах (ниобий) и дисперсионного твердения (нитридами ванадия). С другой стороны, необходимо ограничивать содержание этих ферритообразующих элементов из-за возможности образования δ-феррита и большого количества крупных зернограничных карбонитридов, способных значительно снизить ударную вязкость стали.

Для проведения исследований в научно-экспериментальном опытном производстве ЦНИИ КМ «Прометей» в индукционной печи было проведено 8 плавок (по 40 кг) стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с переменным содержанием ванадия от 0,02 до 0,31 % и ниобия от 0,01 до 0,28 %, составы были подобраны таким образом, чтобы при варьировании одного элемента, например ванадия, содержание другого было постоянным. Для исключения влияния остальных легирующих элементов их содержание поддерживалось на одном уровне: 0,04÷0,05 % C; 19÷20% Cr; 6,8÷7,2% Ni; 10,9÷11,8% Mn; 0,45÷0,50% N; 1,4÷1,6% Mo. Нагретые до температуры 1150-1200 ºС слитки подвергались горячей деформации при ковке и прокатке (охлаждение пластин толщиной 14 мм после горячей прокатки осуществлялось в воде – закалка с прокатного нагрева, ЗПН), затем проводилась аустенитизация – закалка от 1150 ºС в воду (для перевода всех легирующих элементов в твердый раствор аустенита).

Вторая партия плавок (4 шт.) с повышенным содержанием ванадия от 0,22 до 0,76 % при концентрации ниобия 0,12÷0,17 % и остальных легирующих элементов, соответствующих химическому составу стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, была изготовлена в ИМЕТ РАН (г. Москва). Слитки выплавляли в индукционной печи с последующим ЭШП. Слитки массой 50 кг ковали при 1200 ºС на заготовки с последующей прокаткой при 1100ºС на прутки размерами 12х12 мм и с высокотемпературной закалкой (аустенитизацией).

Изготовленные таким образом 12 составов стали 04Х20Н6Г11М2АФБ можно было рассматривать как четыре варианта, состоящие из двух серий с постоянным содержанием ванадия (0,10-0,14% и 0,20%) и переменным ниобием и двух серий с постоянным содержанием ниобия (0,09-0,10% и 0,12-0,14%) и переменным ванадием (рисунок 2.19). Зависимости значений механических свойств при растяжении и ударной вязкости от содержания ниобия и ванадия в стали марки 04Х20Н6Г112АФБ представлены на рисунке 11, Приложение Б. При увеличении содержания V и Nb прочностные характеристики стали ($\sigma_{0,2}$ и $\sigma_B$) повышаются, наиболее значительно после закалки с прокатного нагрева (ЗПН), при этом пластические свойства ($\delta_5$, $\psi$) – снижаются.

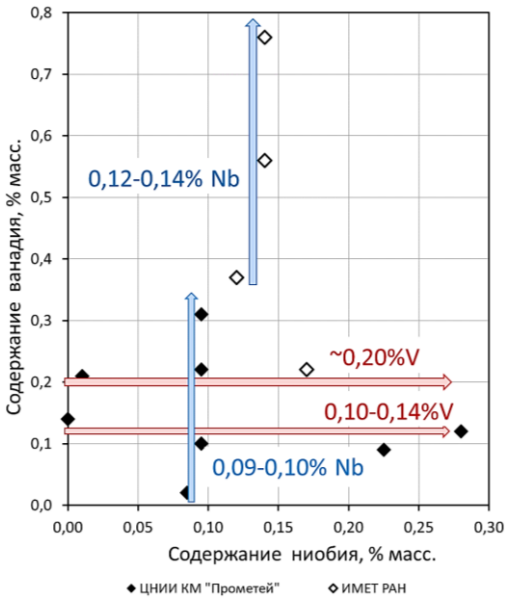


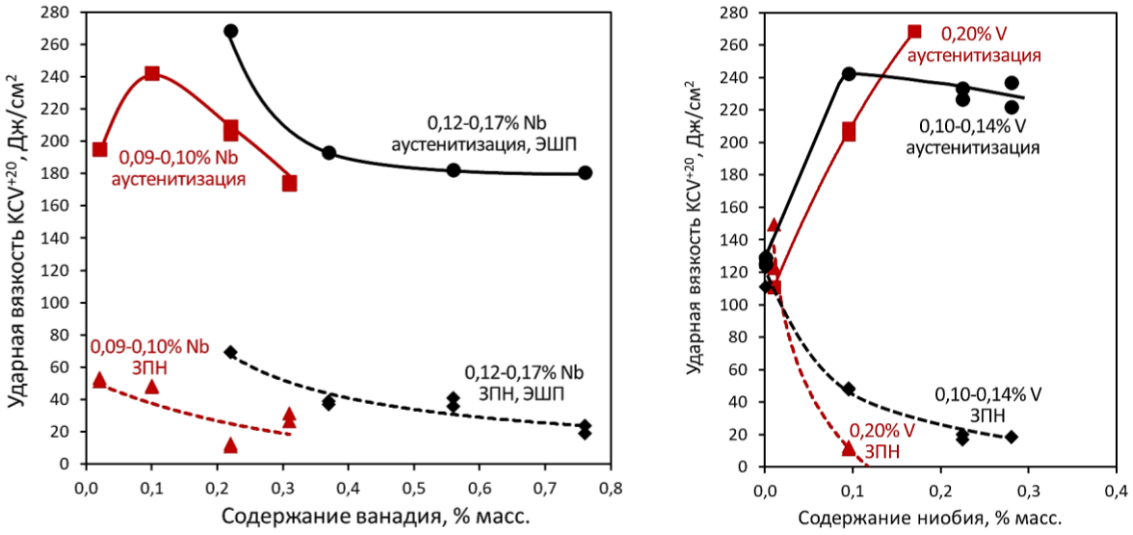

Рисунок 2.19 – Схема эксперимента по влиянию содержания ниобия и ванадия на стойкость к МКК, структуру и механические свойства (базовый состав - аустенитная азотсодержащая сталь 04Х20Н6Г11М2АФБ)

Металл листовых заготовок при увеличении содержания ванадия от 0,02 до 0,31 % (при постоянном ниобии на уровне 0,09-0,10 %) показал более выраженную тенденцию к упрочнению (см. рисунок 11 а, Приложение Б), чем металл прутков (см. рисунок 11 б, Приложение Б), несмотря на то, что содержание как ванадия (от 0,36 до 0,76 %), так и ниобия (0,12-0,14 %) в последних было выше. Возможным объяснением экспериментальных данных является тот факт, что образцы вырезались поперек направления проката в первом случае и вдоль – во втором, кроме того, металл листовых заготовок был получен выплавкой в индукционной печи, металл прутков - в результате электрошлакового переплава (ЭШП), т.е. отличался большей чистотой (по примесям и неметаллическим включениям).

Легирование ниобием при содержании ванадия 0,10-0,14 % (см. рисунок 11 д, Приложение Б) и, особенно, при 0,20 % V (см. рисунок 11 е, Приложение Б) упрочняет сталь еще в большей степени, предел текучести после ЗПН достигает ~1270 МПа, но сильно снижаются пластические свойства (см. рисунок 11 ж, з, Приложение Б).

Показано, что в стали после аустенитизации приращение прочностных характеристик и снижение пластических происходит при легировании как ванадием, так и ниобием в количестве более 0,1 % (см. рисунок 11, Приложение Б). В стали после ЗПН упрочнение начинается сразу при добавлении V и Nb.

Зависимости значений ударной вязкости при комнатной температуре стали 04Х20Н6Г11М2АФБ после аустенитизации имеют максимум (или незавершенный максимум) при значениях концентраций каждого из элементов (V и Nb) в интервале 0,1-0,2 % (рисунок 2.20). Ударная вязкость стали после ЗПН непрерывно снижается до значений 10-20 Дж/см$^2$ с ростом концентрации ванадия, и, особенно, ниобия. Сталь ЭШП обладает более высокими значениями KCV по сравнению с металлом, выплавленным в индукционной печи, несмотря на повышенное содержание ванадия (до 0,76 %) (рисунок 2.20 а).




а б

Рисунок 2.20 – Влияние ванадия при 0,09-0,17 % Nb (а) и ниобия при 0,10-0,14 % и 0,20 % V (б) на ударную вязкость стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ

Установлено, что структура всех сталей, независимо от содержания ферритообразующих элементов ванадия и ниобия, как после ЗПН, так и после аустенитизации – гомогенная аустенитная, без δ-феррита. В сталях после аустенитизации с увеличением содержания ниобия от 0,01 до 0,28 % уменьшился средний размер зерен от 124 мкм до 27 мкм. При этом, начиная с 0,225 % Nb, повысилось количество выделений карбонитридных фаз, в т.ч. зернограничных. Аналогичная ситуация наблюдалась и при легировании ванадием. Отличие стали после ЗПН состояло в том, что выделения карбонитридов имелись уже при минимальном содержании ванадия и ниобия. Совместное влияние ниобия и ванадия, которые образуют карбонитриды, проявлялось в задержке рекристаллизации прокатанного аустенитного зерна, что способствовало сохранению структуры ВТМО в условиях ускоренного охлаждения с прокатного нагрева.

По результатам работы показано, что для сохранения упрочнения от ВТМО и предотвращения статической рекристаллизации при ускоренном охлаждении с прокатного нагрева, минимальное легирование стали 04Х20Н6Г11М2АФБ составляет 0,08 % Nb + 0,02 % V. В этих условиях преимущественно по границам зерен формируются ванадий-ниобиевые карбонитриды, сдерживающие рост аустенитного зерна. Легирование только одним ванадием (до 0,14 %) не исключает развитие рекристаллизации в указанных условиях прокатки.

### 2.2.2 Влияние ванадия и ниобия в состаренных сталях

Исследование возможности применения процессов старения для получения азотсодержащих аустенитных сталей с высоким уровнем прочности, коррозионной стойкости и сопро-

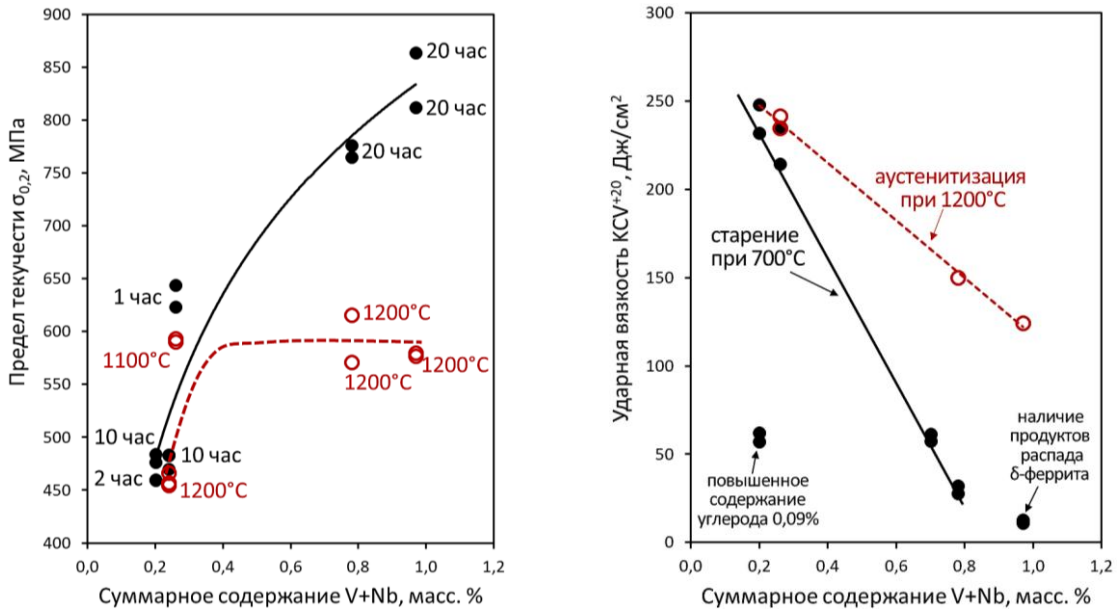
тивляемости к коррозионному растрескиванию проводилось на металле заводских и лабораторных плавок стали 04Х20Н6Г11М2АФБ с различным соотношением элементов внедрения (C, N) и нитридообразующих элементов V и Nb (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Температурно-временные режимы старения и содержание C, N, V и Nb в исследуемых азотсодержащих сталях

| Марка стали | Номер плавки | Особенности исследуемого металла | Содержание легирующих элементов, масс. % | | | | V+Nb | (V+Nb)/(C+N) | Аустенитизация | | Старение | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **C** | **N** | **V** | **Nb** | | | Температура нагрева под закалку, °С | Продолжительность выдержки, час | Температура, °С | Продолжительность выдержки, час |
| **04Х20Н6Г11М2АФБ** | 126 | Пластины лабораторной плавки | 0,04 | 0,50 | 0,54 | 0,24 | 0,78 | 1,44 | 1200 | 0,5 | 700 | 20 |
| | 181 | Пластины лабораторной плавки с повышенным содержанием ферритообразующих элементов | 0,04 | 0,41 | 0,70 | 0,27 | 0,97 | 2,16 | 1200 | 0,5 | 700 | 20 |
| | 191180 | Листовой прокат заводского производства (открытой выплавки) с высоким содержанием углерода | 0,09 | 0,45 | 0,12 | 0,08 | 0,20 | 0,37 | 1200 | 2 | 700 | 2<br>10 |
| | 42055 | Листовой прокат заводского производства (ЭШП) | 0,05 | 0,49 | 0,18 | 0,08 | 0,20 | 0,48 | 1200 | 1 | 700 | 1 |
| | 17403 | Листовой прокат заводского производства (ЭШП) | 0,04 | 0,44 | 0,16 | 0,08 | 0,24 | 0,50 | 1200 | 1,5 | 700 | 10 |
| | 3 | Поковки (ИМЕТ РАН) | 0,04 | 0,48 | 0,56 | 0,14 | 0,70 | 1,36 | 1100 | | 700 | 1 |
| **07Х20Г7Н7АДФЛ** | 415-1 | Литье | 0,04 | 0,35 | 1,28 | 0 | 1,28 | 3,28 | 1050 | 6 | - | - |
| | 415-2 | Литье | 0,06 | 0,35 | 1,28 | 0 | 1,28 | 3,12 | 1050 | 6 | 350 | 12 |
| | 274-1 | Литье с повышенным содержанием хрома 22,8% Cr | 0,08 | 0,44 | 1,61 | 0 | 1,61 | 3,10 | 1050 | 10 | - | - |

Заготовки из деформированного металла подвергались высокотемпературной закалке и последующему отпуску (старению) при температуре 700 °С, как наиболее эффективной для упрочнения азотсодержащих аустенитных сталей нитридами ванадия согласно исследованиям ИМЕТ РАН [162]. В результате аустенитизации при 1100÷1200 °С с последующей закалкой в воду получена гомогенная рекристаллизованная аустенитная структура, не содержащая других фаз, за исключением плавки № 181, в которой обнаружено до 8÷10 % δ-феррита.

Определение механических свойств закаленной стали показало, что практически десятикратное увеличение содержания V+Nb (от 0,10 до 0,97 %) обеспечивает повышение предела текучести не более, чем на ~40 % (от 430 до 600 МПа) (рисунок 2.21 *красные линии*).




а б

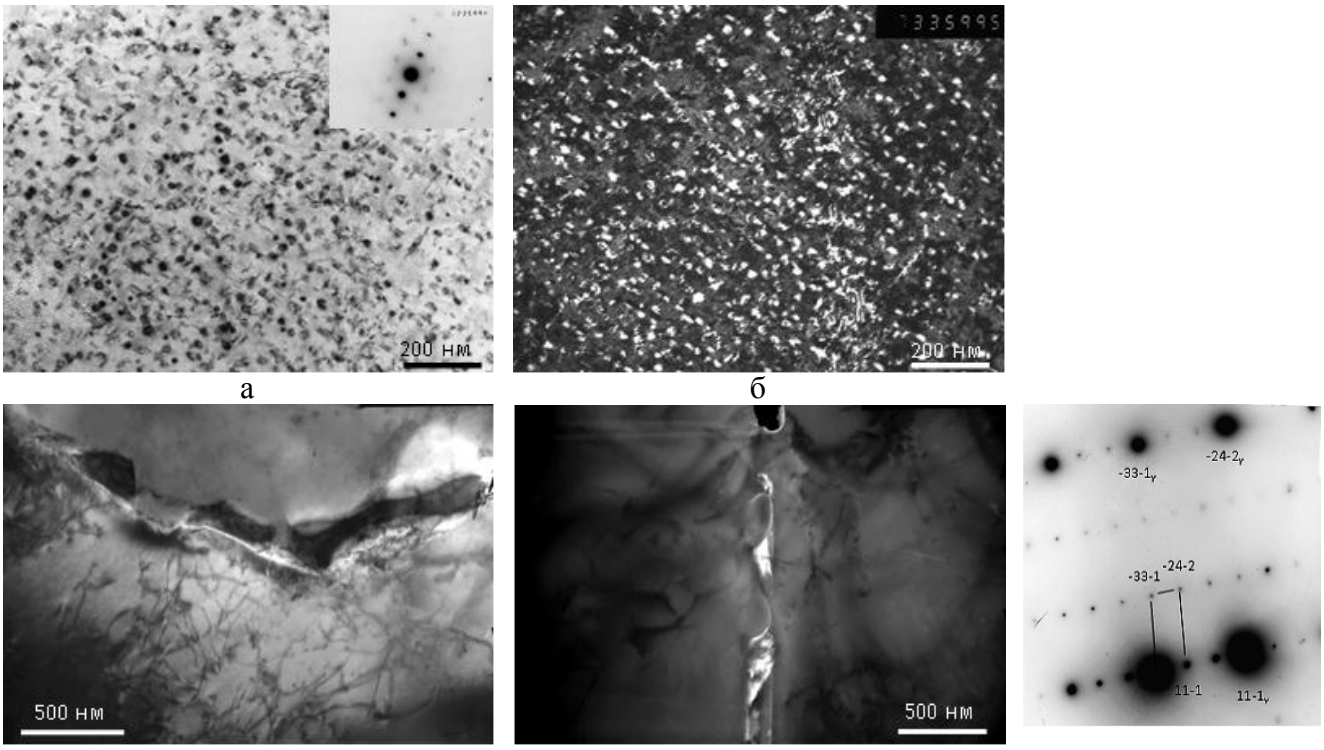
Рисунок 2.21 – Влияние суммарного содержания ванадия и ниобия на предел текучести (а) и ударную вязкость (б) стали 04Х20Н6Г11М2АФБ после аустенитизации при 1200 °С и старения при 700 °С (1, 2, 10 и 20 часов)

Старение при 700 °С в течение 1÷10 часов мало изменяет прочностные свойства слабостареющих сталей с суммарным содержанием V+Nb=0,20÷0,24 %, прирост предела текучести составляет 5÷8% (рисунок 2.21 а). Дальнейшее увеличение концентрации V+Nb до 0,70÷0,97 % и продолжительности старения до 20 часов приводит к значительному повышению $\sigma_{0,2}$ до 800÷860 МПа за счет выделения в теле зерна упрочняющих частиц VN и сложных нитридов (V,Nb)N размером от 5 до 30 нм (рисунок 2.22 а, б; таблица 2.3). Однако рост уровня прочности сопровождается снижением значений ударной вязкости до ~30 Дж/см$^2$ (рисунок 2.21 б). Это объясняется наличием более крупных выделений нитридов или карбонитридов по границам зерен, которые видны в световом и электронном микроскопах (рисунок 2.22 в, г).

Отличительной особенностью состаренной стали с повышенным до 0,09 % содержанием углерода (плавка 191181) является присутствие крупных, вытянутых вдоль границ зерен частиц толщиной до 200 нм, которые расшифровываются по электронограмме (рисунок 2.22 д) как фаза внедрения типа $Me_{23}C_6$ ($Cr_{23}C_6$). Она обычно содержит в своем составе не только углерод, но и азот, как это выявляется при ионной томографии атомного разрешения. Отмечено, что количество приграничных карбонитридов хрома после 10-часового старения больше, чем после 2-часовой выдержки. Кроме того, при старении двухфазной стали плавки 181, происходит распад δ-феррита (рисунок 2.5 д, е), оказывающий дополнительное отрицательное влияние на ударную вязкость ($KCV^{+20}$=11 Дж/см$^2$).

Из анализа изломов высокоуглеродистой азотсодержащей стали (0,09 % С) следует, что закалка, приводит к формированию вязкого чашечного излома (рисунок 2.23 а) с высокими

гребнями отрыва. Внутри чашек располагаются включения оксидов алюминия, сульфидов марганца, карбидов и нитридов хрома. Структура изломов этой же стали, состаренной при 700 °С, совершенно другая: старение в течение 2 часов вызывает образование смешанного излома с наличием как хрупких сколов по границам и телу зерен, так и с присутствием вязкой чашечной составляющей (рисунок 2.23 б). Старение в течение 10 часов приводит преимущественно к межзеренному хрупкому излому, хотя в структуре встречаются отдельные пластически деформированные чашечные области вязкого разрушения (рисунок 2.23 в).

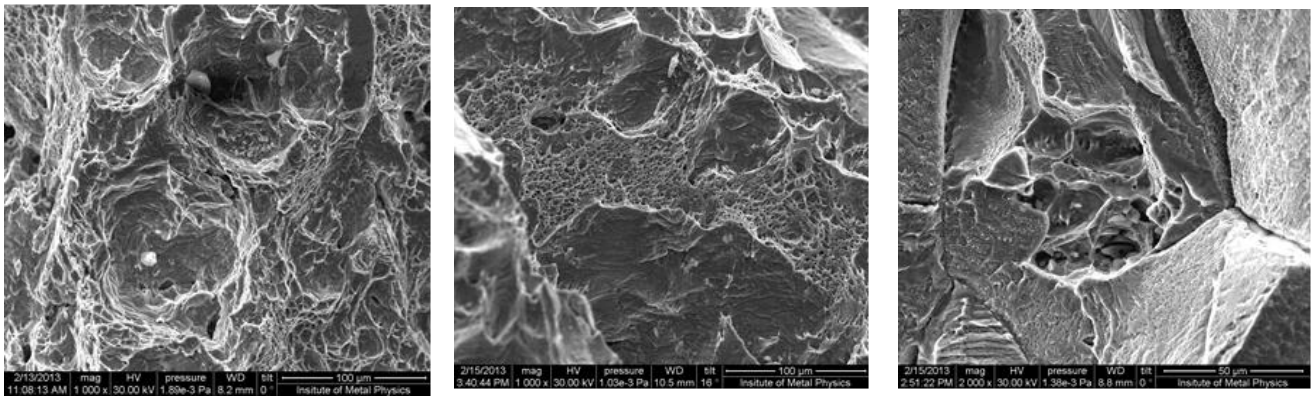



а б в г д

Рисунок 2.22 – Структура состаренной при 700 °С азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ
а, б – светлопольное и темнопольное изображение мелкодисперсных внутризеренных нитридов (плавка 126; 20 часов); в, г - светлопольное и темнопольное (в рефлексе $(111)_\gamma + (200)_{VN,CrN}$) изображение зернограничных выделений (плавка 191181; 0,09 % С; в – 2 часа; г – 10 часов);
д - микродифракция от фазы типа $Me_{23}C_6$ на границе зерна.
Ось зоны частицы и матричной γ-фазы [123]

Таблица 2.3 – Результаты идентификации дисперсных фаз, образующихся в стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (плавка 126; V+Nb=0,78%) после различных термических обработок

| Режим термической обработки | Тип выделений | Объемная концентрация дисперсных фаз, $см^{-3}$ | Характерные размеры, нм | Фаза | Тип и параметры кристаллической решетки, нм | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Закалка от 1200ºС в воду | Внутризеренные | $3\times10^{12}$ | 150….250 | (Nb,V)N | ГЦК | a=0,425 |
| Закалка от 1200ºС в воду + старение 700ºС, 20 часов | Внутризеренные | $2\times10^{16}$ | 5…30 (15) | VN | ГЦК | a=0,413 |
| | | | 150…250 | (Nb,V)N | ГЦК | a=0,425 |
| | Зернограничные | Сплошные цепочки | 200…1000 | ε-CrN | гексагональная | a=0,275, c=0,442 |
| | | | 200…1000 | $Cr_2N$ | гексагональная | a=0,4805, c=0,4479 |
| | | | 40…200 | $Cr_7N_3$ | гексагональная | a=1,398, c=0,4506 |

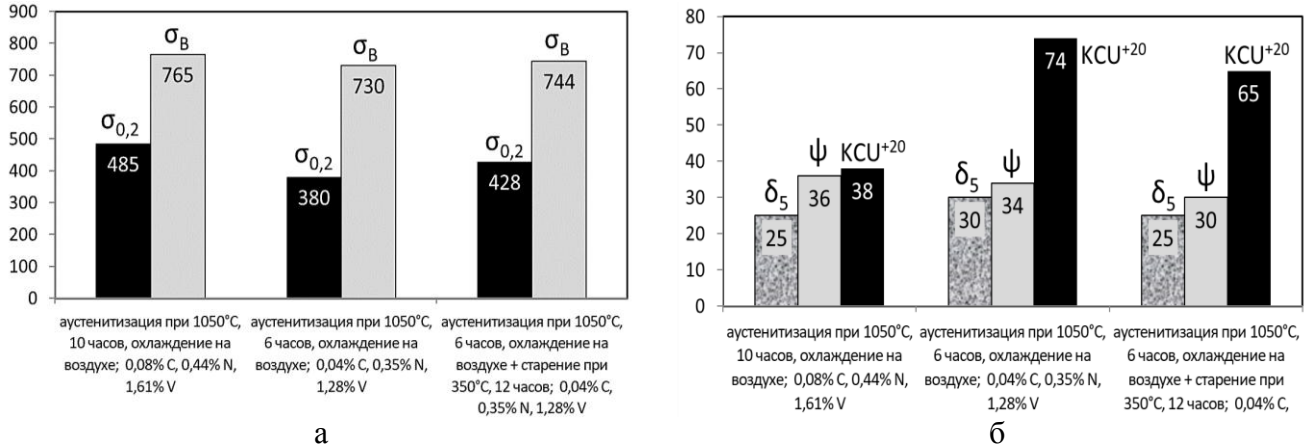


а б в

Рисунок 2.23 – Структура изломов азотсодержащей стали Х20Н6Г11М2АФБ (0,09% С)
а - закалка от 1200°С; б - закалка и старение при 700 °С, 2 часа;
в - закалка и старение при 700 °С, 10 часов

По результатам экспериментов показано, что приграничное образование нитридов хрома при старении низкоуглеродистой высокоазотистой аустенитной стали при температуре 700 °С может снизить ударную вязкость в несколько раз при неизменных прочностных характеристиках. Наличие в исходной структуре ферритной фазы и высокое содержание углерода способствуют дополнительному понижению *KCV*.

Для исследования влияния старения на свойства литейной аустенитной азотсодержащей стали марки 07Х20Г7Н7АДФЛ (0,04÷0,08 % С; 0,35÷0,44 % N; 1,28÷1,61 % V) в НПЭК ЦНИИ КМ «Прометей» изготовили отливки диаметром 90÷100 мм, которые подвергались термической обработке: аустенитизации при температуре 1050 ºС в течение 6 часов или 10 часов (для стали с 22,8 % Cr) с последующим старением при температуре 350 ºС продолжительностью 12 часов (рисунок 2.24).




а б

Рисунок 2.24 – Прочностные (а), пластические (б) свойства и ударная вязкость (б) литейной аустенитной азотсодержащей стали марки 07Х20Г7Н7АДФЛ (плавки 415-1, 415-2, 274-1) после различных режимов термической обработки

Как видно из рисунка 2.24, после изотермической выдержки при 350 ºС предел текучести литейной стали увеличивается на ~50 МПа (с 380 до 428 МПа) при сохранении удовлетво-

рительных значений пластичности ($\delta_5$=25÷30%, $\psi$=30÷34%) и ударной вязкости ($KCU^{+20}$=65÷74 Дж/см$^2$). Пониженные значения пластических свойств литейной стали с повышенным содержанием ферритообразующих элементов 22,8 % Cr и 1,61 % V обусловлены частичным распадом ферритной фазы при медленном охлаждении металла на воздухе после аустенитизации.

На основании экспериментов с литейной азотсодержащей сталью установлено:

- длительное старение при температуре 350 ºС практически не изменяет пластические свойства и ударную вязкость, обеспечивая упрочнение на уровне ~10 %;
- для нестабильной аустенитной стали, легированной большим количеством ферритообразующих элементов, с целью предотвращения распада δ-феррита необходимо ускоренное охлаждение после аустенитизации; последующее низкотемпературное старение при 350 ºС не вызывает превращений ферритной фазы.

## 2.3 Упрочнение нержавеющей аустенитной стали при теплой деформации

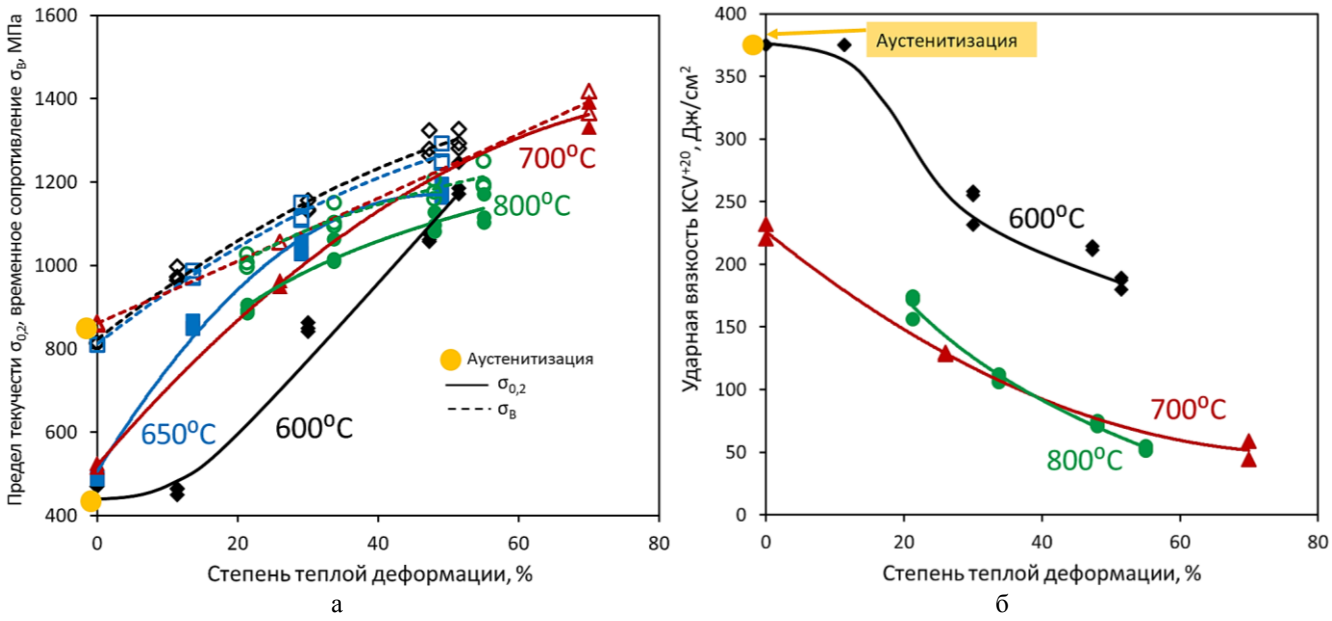
Упрочнение аустенитных сталей при теплой прокатке возможно путем использования преимуществ легирования азотом: за счет торможения «свежих» дислокаций, введенных при деформации, атомами внедрения N и мелкодисперсными частицами нитридных фаз, выделяющимися при температурах 0,5÷0,6 $T_{пл}$. Сочетание деформационного и дисперсионного упрочнения при теплой прокатке аналогично динамическому деформационному старению – при пластической деформации закаленной стали с последующим старением, обеспечивающему повышение прочностных свойств за счет увеличения плотности дислокаций и объемной доли выделений, а также изменения характера распределения последних.

Оценка влияния упрочнения при теплой деформации осуществлялась на стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ (0,05%C; 0,49%N; 0,19%V; 0,15%Nb). Заготовки, вырезанные из листового проката заводского производства (ЭШП), изготовленного по технологии ВТМО, нагревали до 1200 °С, изотермически выдерживали в течение 2 часов и ускоренно охлаждали в воде. Термообработанные, механически зачищенные заготовки нагревали до заданной температуры (600, 650, 700 и 800 °С) и после выдержки в течение 1 часа деформировали при этой температуре на 11÷70 % за несколько проходов с последующим охлаждением в воде.

Выполненные эксперименты показывают, что нагрев металла до 1200 °С приводит к образованию рекристаллизованных зерен с низкой плотностью дислокаций и растворению нитридных частиц, выделившихся в процессе ВТМО внутри и по границам зерен. Полученная

структура стали определяет низкие значения прочностных характеристик ($\sigma_{0,2}$~470 МПа; $\sigma_B$~820 МПа), и высокие - пластических свойств и ударной вязкости ($KCV^{+20}$~370 Дж/см$^2$).

Пластическая деформация при 600÷800 °С вызывает появление дислокаций в рекристаллизованной матрице, которые закрепляются дисперсными нитридными частицами, образующимися в результате распада пересыщенного твердого раствора непосредственно в ходе деформации. Указанные процессы обеспечивают упрочнение стали, возрастающее с увеличением степени теплой деформации (рисунок 2.25 а). Трехкратное повышение прочностных свойств при деформации на 70 % сопровождается снижением значений относительного удлинения в 3,3 раза и менее заметным уменьшением относительного сужения – в 1,2 раза. Наиболее выраженное отрицательное влияние теплой деформации обнаруживается при определении ударной вязкости сталей: резкое падение в 7,4 раза при температуре прокатки 700÷800 ºС (с $KCV_{аусm}$~370 Дж/см$^2$ до $KCV_{70\%}$~50 Дж/см$^2$) и более плавное изменение при 600 ºС (с $KCV_{аусm}$~370 Дж/см$^2$ до $KCV_{51\%}$~180 Дж/см$^2$) (рисунок 2.25 б).




а б

Рисунок 2.25– Влияние степени и температуры теплой деформации на прочностные свойства (а) и ударную вязкость (б) стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ

Таким образом, для обеспечения сочетания хорошего уровня прочности и пластичности рекомендуется проводить теплую прокатку (аналогично и процессы старения по п. 2.2.2) при температуре ниже 700 ºС.

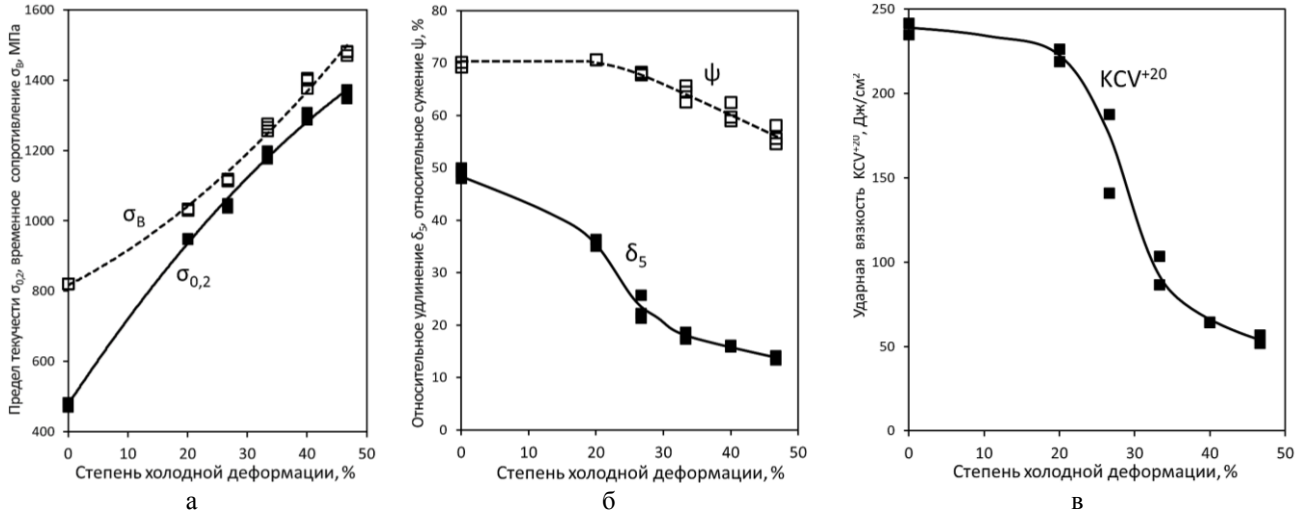
По результатам исследований разработана технология теплой деформации при 600 ºС, на которую получен патент РФ № 2366728 «Способ получения толстолистового проката из аустенитной немагнитной стали» [492].

## 2.4 Упрочнение нержавеющих аустенитных сталей при холодной деформации

Упрочнение аустенитных хромоникелевых сталей при холодной пластической деформации достаточно хорошо изучено и широко применяется на практике [283, 290]. При легировании сталей элементами, снижающими энергию дефектов упаковки – азотом и марганцем, возможно достижение ещё большего эффекта повышения уровня прочности [392]. Учитывая известные данные о возможности мартенситных превращений при пластической деформации (образование α′-мартенсита деформации в Cr-Ni и ε-мартенсита в Cr-Mn композициях легирования) и негативное влияние указанных фаз на сопротивляемость коррозионному растрескиванию [170, 290], важное значение имело определение температурно-деформационных условий формирования мартенситных фаз в сложнолегированных Cr-Ni-Mn-N азотсодержащих сталях.

### 2.4.1 Влияние степени холодной деформации прокаткой

При проведении экспериментов заготовки размерами 15х100х100 мм, вырезанные из листового проката стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ (ЭШП; 0,49 % N) и аустенитизированные при температуре 1200 °С, с выдержкой 2 часа и охлаждением в воде, подвергались холодной деформации прокаткой при комнатной температуре на стане «600» в НПЭК ЦНИИ КМ «Прометей». На прокатанных пластинах дефектов не наблюдалось. Определение механических свойств показало существенное упрочнение на фоне снижения пластичности (рисунок 2.26).




а б в

Рисунок 2.26 – Влияние степени холодной деформации на прочностные (а) и пластические (б) свойства и ударную вязкость (в) стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (исходная толщина 15 мм)

Исследованиями методом оптической металлографии показано, что с ростом степени деформации от 20 до 47 % происходит изменение формы рекристаллизованных зерен – из равноосных они все более становятся вытянутыми вдоль направления прокатки. Изучение эволюции субструктуры стали в процессе холодной пластической деформации с помощью электронной микроскопии позволило установить следующее: при малых степенях деформации на 20 и 27 % заметно существенное увеличение плотности дислокаций до $6x10^{10}÷9x10^{10}$ см$^{-2}$ по сравнению с $\rho=7x10^{9}$см$^{-2}$ в исходной рекристаллизованной структуре (рисунки 2.27, 2.28).

При степени деформации 27 % начинают появляться двойники деформации. При обжатии 33 % количество двойников увеличивается, часть из них искривляется. Двойникование в области границы зерна приводит к появлению зернограничной зубчатости. Плотность дислокаций повышена в объеме двойников и в междвойниковом пространстве (до $9x10^{10}÷10^{11}$ см$^{-2}$). Холодная деформация на 40÷47 % приводит к дальнейшему развитию двойникования и повышению плотности дислокаций. Мартенситных ε и α фаз в холоднодеформированных образцах не обнаружено.

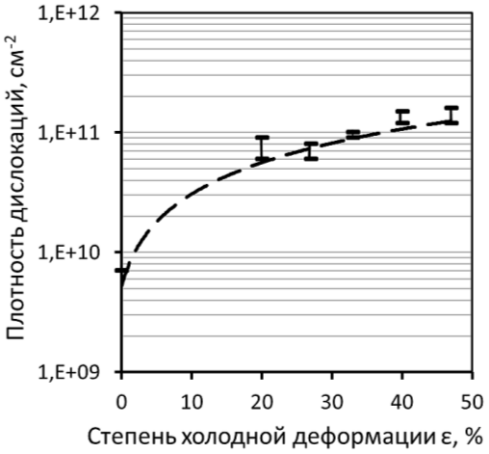



Рисунок 2.27 – Влияние степени холодной деформации прокаткой на плотность дислокаций в структуре стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ

Увеличение плотности дислокаций при холодной деформации на 20 % способствует двухкратному повышению предела текучести (от $\sigma_{0,2}^{рекрист}$=470 МПа до $\sigma_{0,2}^{20\%хд}$=950 МПа), снижению относительного удлинения образцов на 30 % (от $\delta_5^{рекрист}$=50 % до $\delta_5^{20\%хд}$=35 %) и сохранению значений относительного сужения и ударной вязкости практически на постоянном уровне (рисунок 2.26). Изменение дислокационного механизма упрочнения (от накопления дислокаций к двойникованию) при степени обжатия при прокатке $\varepsilon\geq27\%$ обусловливает практически линейную зависимость роста прочностных характеристик и резкое снижение ударной вязкости и относительного удлинения (рисунок 2.26).

Экспериментально установлена высокая упрочняемость аустенитной азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ в результате холодной деформации на 47 % без образования мартенситных фаз. Предел текучести холоднокатаной стали возрастает в 2,9 раза от $\sigma_{0,2}^{рекрист}$=470 МПа до $\sigma_{0,2}^{47\%хд}$=1360 МПа, величина отношения предела текучести к временному сопротивлению увеличивается от $(\sigma_{0,2}/\sigma_B)_{рекрист}$=0,58 до $(\sigma_{0,2}/\sigma_B)_{47\%хд}$=0,92, относительное удлинение образцов снижается в 3,6 раза (от $\delta_5^{рекрист}$=50% до $\delta_5^{47\%хд}$=14%) и ударная вязкость уменьшается в 4,4 раза (от $KCV^{+20}{}_{рекрист}$=238 Дж/см$^2$ до $KCV^{+20}{}_{47\%хд}$=54 Дж/см$^2$). Уменьшение значений относительного сужения незначительно с 70 до 56 %.

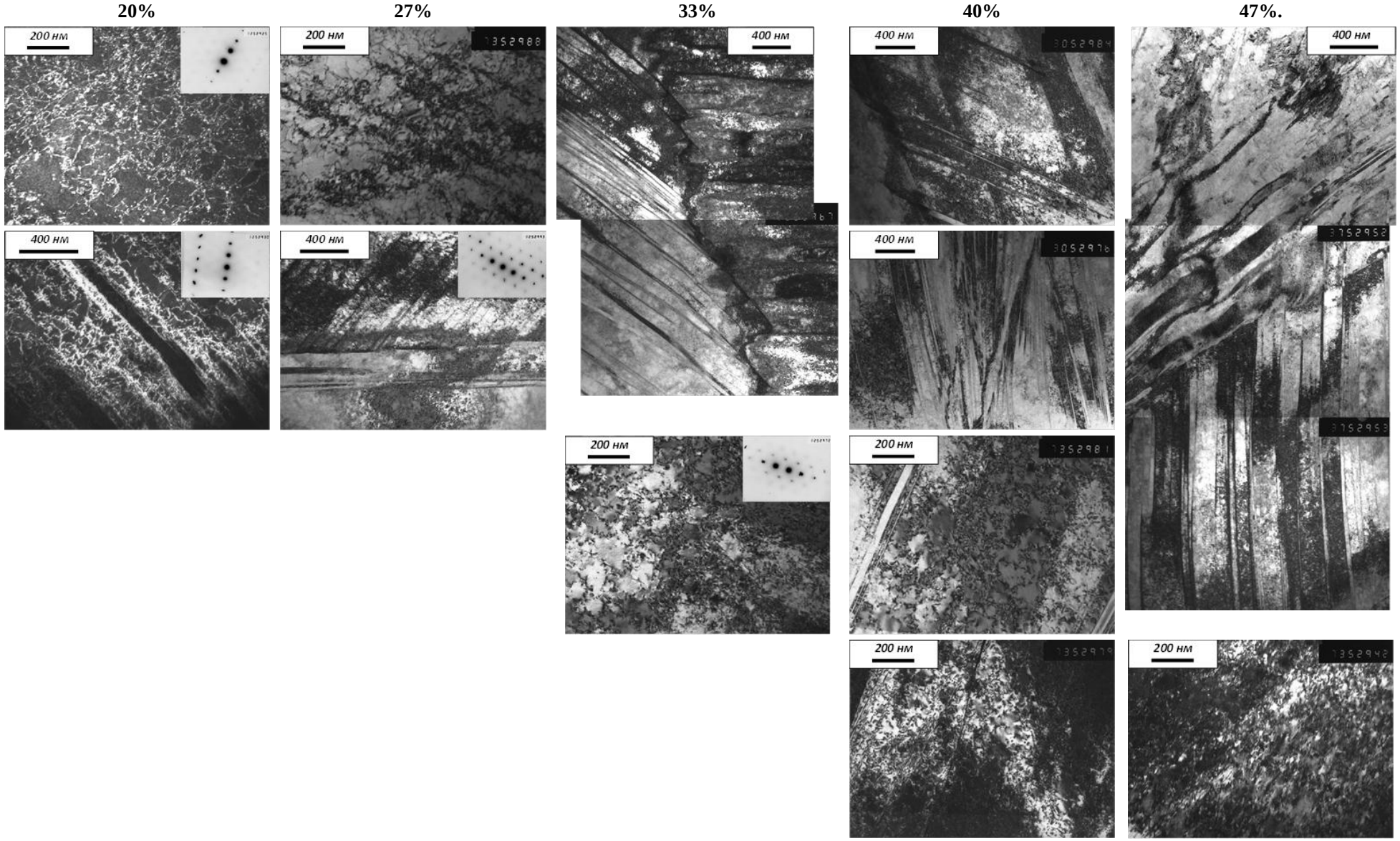



Рисунок 2.28 – Влияние степени холодной деформации прокаткой на структуру стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ (исходная толщина 15 мм)

### 2.4.2 Сравнительный анализ микроструктуры и механических свойств холоднодеформированных сталей: 04Х20Н6Г11М2АФБ и 08Х18Н10Т

Особенности эволюции микроструктуры, механических и магнитных свойств азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ в процессе холодной деформации рассматривались в сравнении с традиционной нержавеющей сталью аустенитного класса 08Х18Н10Т. Для проведения исследований заготовки сталей 04Х20Н6Г11М2АФБ и 08Х18Н10Т, вырезанные из толстолистового проката заводского изготовления (открытой выплавки), подвергали высокотемпературной закалке в воду от температур нагрева 1120÷1150 °С и 1080÷1100 °С соответственно. Из термообработанных заготовок изготавливали пластины с габаритными размерами после механической обработки – 30х250х400 мм, которые деформировали многократной прокаткой при комнатной температуре с суммарными степенями обжатия от 14,7 до 46÷47 %.

На металлографических шлифах исследованных сталей с ростом степени холодной деформации наблюдали увеличение вытянутости предварительно рекристаллизованных аустенитных зерен, т.е. уменьшения отношения поперечного размера зерен к продольному размеру вдоль направления прокатки и отсутствие мартенсита деформации. Измерения микротвердости *HV* (с нагрузкой 200 МПа) в поперечной плоскости холоднодеформированого проката (рисунок 2.29) свидетельствовали о практически равномерном упрочнении по всему сечению заготовок обеих аустенитных сталей, независимо от степени деформации, за исключением сильно наклепанных приповерхностных слоев толщиной 0,8÷1 мм.

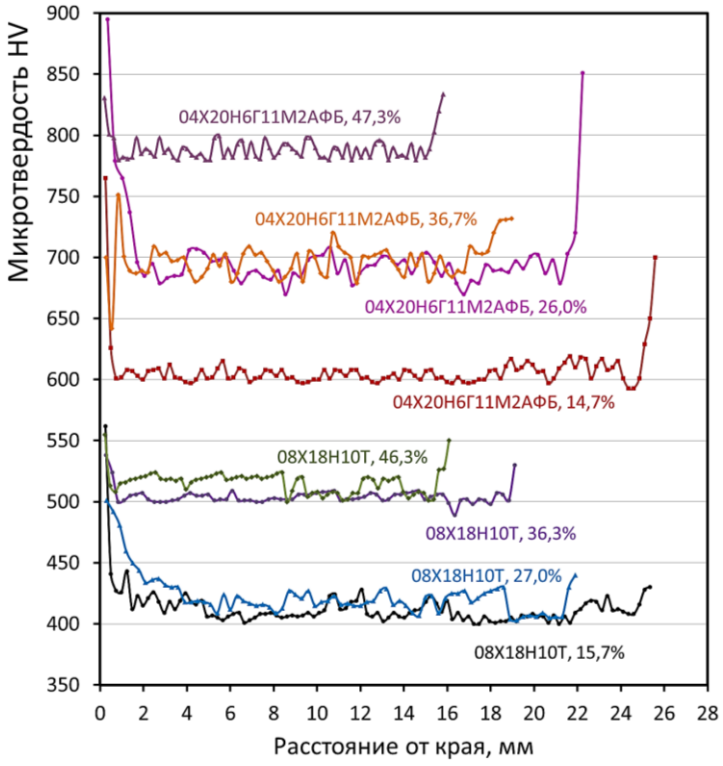
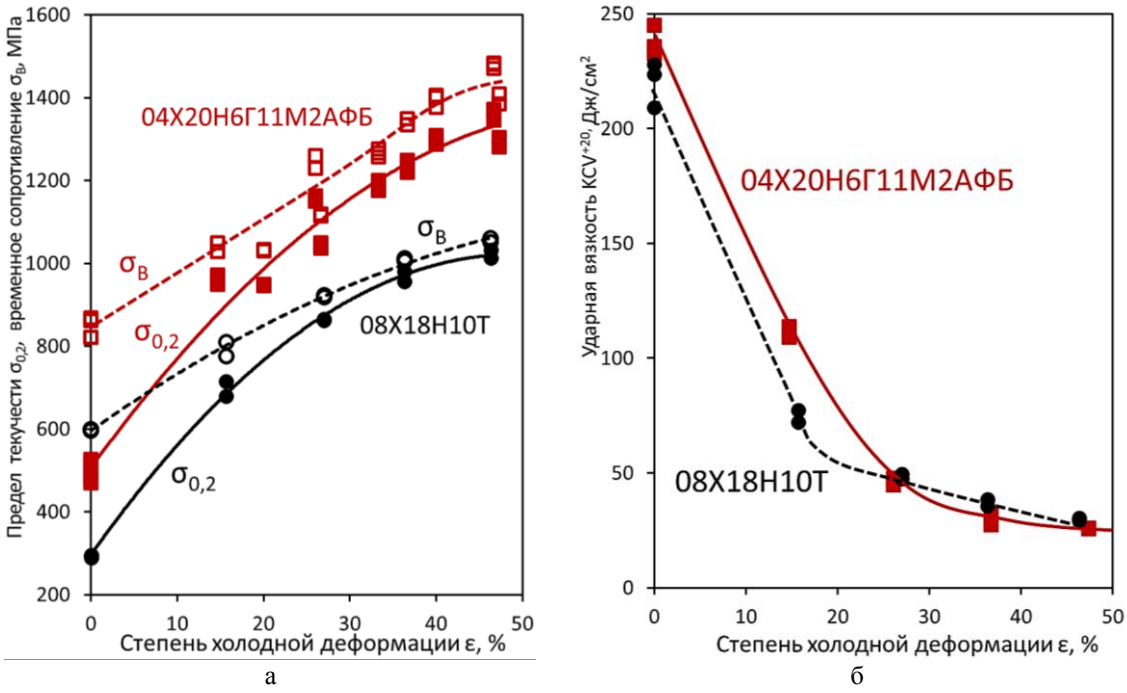



Рисунок 2.29 – Влияние степени холодной деформации на распределение микротвердости по толщине проката сталей 04Х20Н6Г11М2АФБ и 08Х18Н10Т

Глубина приповерхностных слоев с существенным, визуально обнаруживаемым изменением микроструктуры (увеличением травимости), составляла ~100 мкм. С увеличением степени холодной деформации микротвердость исследуемых сталей возрастала, обеспечивая превышение значений *HV* для Cr-Mn-Ni-N по сравнению с безазотистой Cr - Ni примерно в 1,5 раза при всех рассматриваемых обжатиях (рисунок 2.29).

На рисунке 2.30 представлены результаты определения механических свойств при растяжении образцов, вырезанных из центральной части (по толщине) холоднодеформированных пластин сталей 08Х18Н10Т и 04Х20Н6Г11М2АФБ.




а б

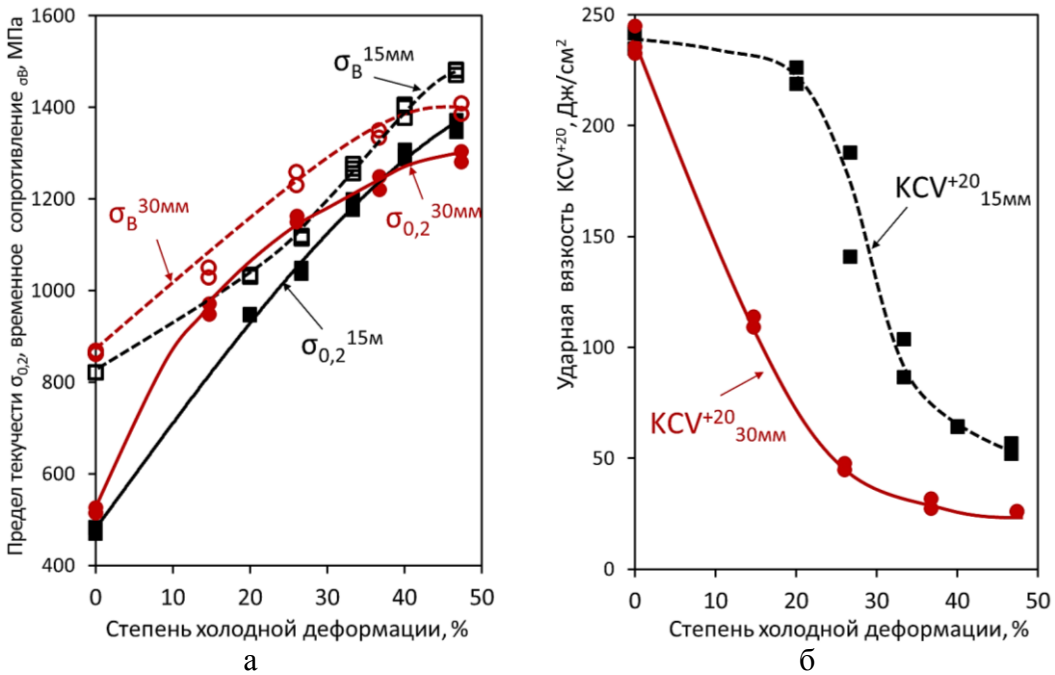
Рисунок 2.30 – Влияние степени холодной деформации на прочностные свойства (а) и ударную вязкость (в) сталей 08Х18Н10Т и 04Х20Н6Г11М2АФБ (исходная толщина 30 мм)

По мере увеличения степени деформации возрастают прочностные характеристики: от $\varepsilon$=0% до $\varepsilon$=16÷20% – зависимость практически прямо пропорциональная, от $\varepsilon$=20% до $\varepsilon$=47% – прирост значений $\sigma_{0,2}$ и $\sigma_B$ снижается, наиболее явно в хромоникелевой стали 08Х18Н10Т (рисунок 2.30 а). В результате деформации на 46% предел текучести стали 04Х20Н6Г11М2АФБ увеличивается в 2,7 раза от $\sigma_{0,2}^{рекрист}$=490 МПа до $\sigma_{0,2}^{46\%хд}$=1330 МПа, значение отношения предела текучести к временному сопротивлению увеличивается от $(\sigma_{0,2}/\sigma_В)_{рекрист}$=0,58 до $(\sigma_{0,2}/\sigma_B)_{46\%хд}$=0,93. Темп упрочнения стали 08Х18Н10Т более интенсивный - в 3,6 раза, но абсолютные значения достигаемого предела текучести ниже на 300 МПа: от $\sigma_{0,2}^{рекрист}$=290 МПа до $\sigma_{0,2}^{47\%хд}$=1030 МПа, и с более значительным увеличением значения $(\sigma_{0,2}/\sigma_B)_{46\%хд}$=0,98 от $(\sigma_{0,2}/\sigma_B)_{рекрист}$=0,28, т.е предел текучести растёт быстрее временного сопротивления.

С увеличением степени холодной деформации значения ударной вязкости для двух сталей снижаются с 210÷240 до 30 Дж/см$^2$ (рисунок 2.30 б).

### 2.4.3 Влияние исходной толщины заготовки при холодной деформации

Применение холодной прокатки ограничено небольшими толщинами деформируемых стальных заготовок. В п. 2.4.2 показана возможность равномерного упрочнения толстолистового проката (30 мм) азотсодержащей аустенитной стали 04Х20Н6Г11М2АФБ. В данном разделе приводится сопоставление механических свойств и структуры стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, подвергнутой холодной прокатке с различной толщиной исходных заготовок: 15 и 30 мм (пп. 2.4.1 и 2.4.2). Образцы для механических испытаний вырезались из середины заготовки по толщине. Из графиков, представленных на рисунке 2.31, видно, что при всех степенях холодной деформации тонколистовой металл (15мм) обладает более высокими пластическими свойствами и ударной вязкостью, но несколько пониженными прочностными характеристиками, чем сталь, прокатанная с толщины 30 мм.




а б

Рисунок 2.31 – Влияние исходной толщины пластины (15 и 30 мм) и степени холодной деформации на прочностные свойства (а) и ударную вязкость (б) стали 04Х20Н6Г11М2АФБ при 23 ºС

В данном эксперименте достижение увеличенных значений пластических свойств и ударной вязкости холоднокатаного тонколистового проката (15 мм) обусловлено более высоким качеством металла (15 мм – ЭШП, 30 мм – открытой выплавки) и повышенной температурой нагрева под предварительную закалку $T_{15мм}$=1200 °С исходных заготовок, обеспечивающей более полное растворение карбонитридных фаз, по сравнению с толстолистовым прокатом 30 мм ($T_{30мм}$=1120÷1150 °С).

### 2.4.4 Механические свойства аустенитных сталей при отрицательных температурах. Устойчивость к мартенситному превращению

Известно [290], что при снижении температуры пластической деформации ниже комнатной достигается существенно большее упрочнение аустенитных сталей, что позволяет использовать этот эффект при низкотемпературной и криогенной деформационной обработке [389]. Однако, понижение температуры ниже критических точек $M_н$ и $M_д$ способствует формированию мартенситной фазы, и может ограничить применение аустенитных сталей в качестве хладостойких и криогенностойких.

Для предварительной оценки устойчивости структуры исследуемых сталей 04Х20Н6Г11М2АФБ и 08Х18Н10Т к мартенситному превращению при охлаждении и холодной пластической деформации (со степенью 30%) были рассчитаны значения критических температур $M_н$ и $M_д^{30}$ с использованием ряда известных, но несколько отличающихся формул [493-495]:

$M_н = 502 - 810\ \%C - 1230\ \%N - 13\ \%Mn - 30\ \%Ni - 12\ \%Cr - 54\ \%Cu - 46\ \%Mo$ (2.8)

$M_д^{30} = 497 - 462\ (\%C+\%N) - 9{,}2\ \%Si - 8{,}1\ \%Mn - 13{,}7\ \%Cr - 20\ \%Ni - 18{,}5\ \%Mo$ (2.9)

$M_д^{30} = 608 - 515\ \%C - 821\ \%N - 7{,}8\ \%Si - 12\ \%Mn - 13\ \%Cr - 34\ \%Ni - 6{,}5\ \%Mo$ (2.10)

$M_д^{30} = 551 - 462\ (\%C+\%N) - 9{,}2\ \%Si - 8{,}1\ \%Mn - 13{,}7\ \%Cr - 29\ \%Ni - 29\ \%Cu - 18{,}5\ \%Mo$ (2.11)

Результаты расчетной оценки показали, что в процессе холодной пластической деформации азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ мартенсит не должен образовываться вплоть до значения температуры $M_д^{30}$= –262ºС (2.9) (или $M_д^{30}$< –273ºС (2.10, 2.11)). При охлаждении без деформации обеспечивается еще большая стабильность аустенитной структуры по отношению к мартенситному превращению ($M_н$<<–273ºС (2.8)). Для хромоникелевой стали значения критических температур значительно выше и при расчете по указанным формулам составляют: $M_д^{30}$=14,2ºС (2.9), $M_д^{30}$= –6,5ºС (2.10), $M_д^{30}$= –18,6ºС (2.11) и $M_н$= –76,9ºС (2.8).

Испытанию на одноосносное растяжение при температуре минус 60 ºС (возможной температуре эксплуатации конструкций в районах Крайнего Севера) подвергались цилиндрические образцы, изготовленные из предварительно холоднокатаных сталей 04Х20Н6Г11М2АФБ и 08Х18Н10Т (п. 2.4.2). Также для создания экстремальных условий, более благоприятных для протекания мартенситного превращения, скорость деформирования составляла 1 мм/мин – ниже применяемой для стандартных механических испытаний.

Экспериментальные данные, представленные на рисунке 2.32 а, однозначно показали существенно большее упрочнение азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ при отрицательной температуре деформации для всех исследуемых степеней обжатия при предварительной холодной прокатке. Максимальные значения прочностных характеристик при температуре минус 60ºС составили $\sigma_{0,2}^{47\%хд}$=1484 МПа и $\sigma_B^{47\%хд}$=1600 МПа с сохранением величины отношения $(\sigma_{0,2}/\sigma_B)$~0,93 холоднодеформированного проката.

При деформировании холоднокатаной хромоникелевой стали равенство значений предела текучести при температуре 20 ºС и минус 60 ºС для всех степеней обжатия, значительные различия величин $\sigma_{0,2}$ и $\sigma_B$ (уменьшающиеся со степенью холодной деформации: $(\sigma_{0,2}/\sigma_B)^{16\%хд}$=0,61; $(\sigma_{0,2}/\sigma_B)^{46\%хд}$=0,91) (рисунок 2.32 г) и немонотонный характер диаграмм растяжения (рисунок 2.32 з) свидельствовали об интенсивном протекании процессов мартенситного превращения.

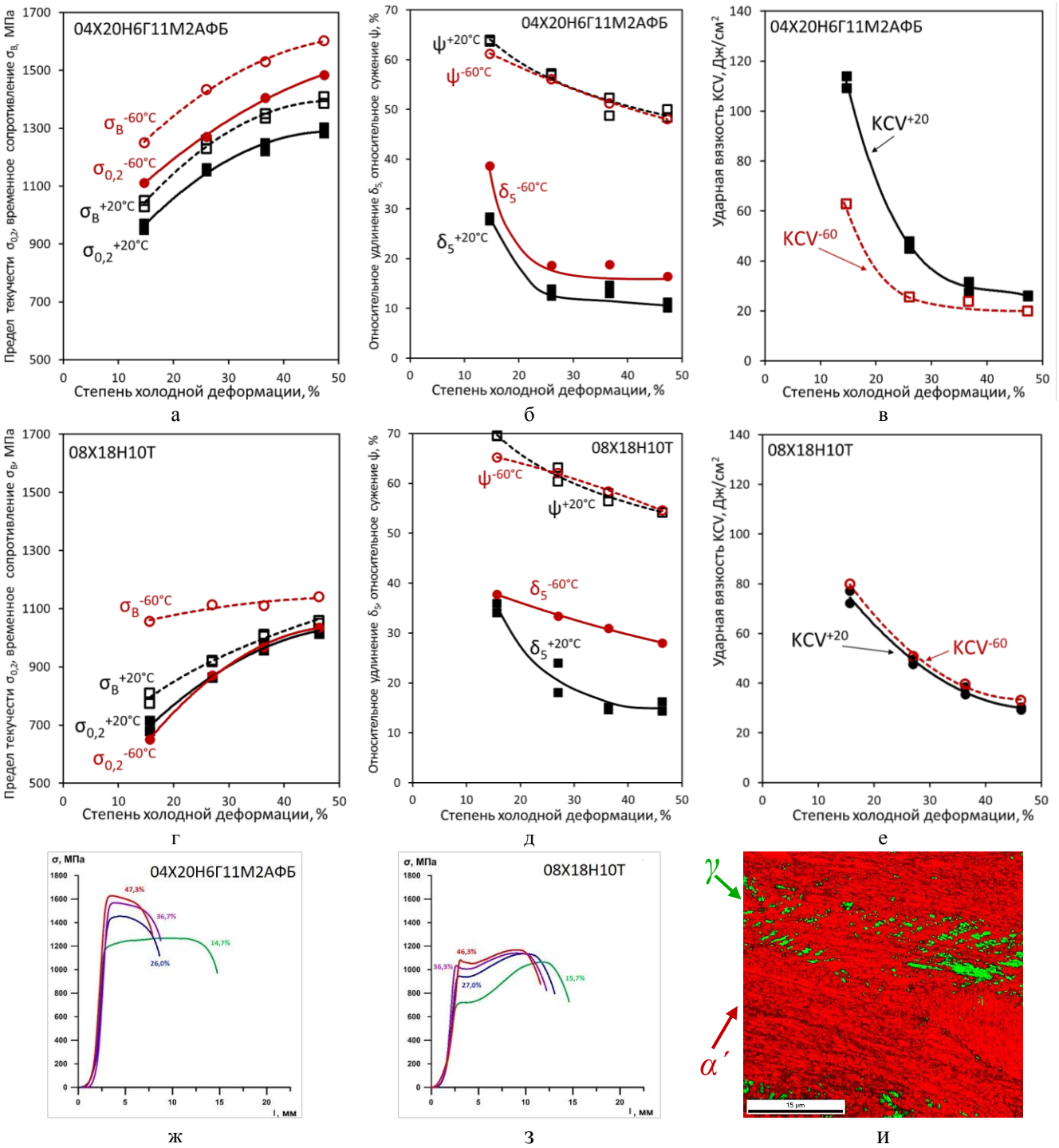



Рисунок 2.32 – Влияние степени холодной деформации образцов сталей 04Х20Н6Г11М2АФБ (а, б, в, ж) и 08Х18Н10Т (г, д, е, з) (исходная толщина 30 мм) на прочностные (а, г), пластические (б, д) свойства и ударную вязкость (в, е) при испытаниях при 20 ºС и минус 60 ºС, характер диаграмм растяжения при минус 60 ºС (ж, з). Результаты исследований методом EBSD рабочей части образца холоднокатаной ($\varepsilon$=36,3%) стали 08Х18Н10Т, испытанного при минус 60 ºС (и)

Действительно, при исследовании структуры методом EBSD и магнитометрическими измерениями наиболее деформированной (при минус 60 °С) рабочей части образцов холоднокатаной стали 08Х18Н10Т было выявлено до 93% мартенсита деформации (рисунок 2.32 и). В то время как в образцах стали 04Х20Н6Г11М2АФБ мартенситная фаза отсутствовала, но обнаруживалось образование дефектов упаковки и интенсивное двойникование аустенитной матрицы [496].

Следовательно, основным механизмом упрочнения при низкотемпературной деформации стабильно аустенитной азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ является двойникование, так называемый ПНД-эффект (пластичность, наведенная двойникованием) или TWIP-эффект (twinning induced plasticity). В то время, как упрочнение хромоникелевой стали 08Х18Н10Т при отрицательных температурах обеспечивается за счет ПНП-эффекта (пластичности, наведенной превращением) или TRIP-эффекта (transformation induced plasticity).

Показано отсутствие влияния температуры испытаний (–60 ºС и +20 ºС) на значения ударной вязкости холоднокатаной аустенитной хромоникелевой стали (рисунок 2.32 е) и почти двукратное снижение величины *KCV* при отрицательной температуре (−60 °С) по сравнению с комнатной − для азотсодержащей преимущественно хромомарганцевой стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, предварительно холоднодеформированной со степенью обжатия $\varepsilon$=14,7% (рисунок 2.32 в).

Подтверждение механизма интенсивного двойникования стали 04Х20Н6Г11М2АФБ получено при проведении совместных работ с сотрудниками ИМАШ и ИФМ УрО РАН, (г.Екатеринбург) [496, 497] по определению механических свойств при различных температурах испытаний. Рисунок 2.33 свидетельствует о том, что при понижении температуры испытания до минус 70 °С интенсивность двойникования аустенита существенно возрастает, могут возникать даже две системы двойников, а внутри многочисленных параллельных полос отмечается значительно более высокая плотность дислокаций, чем в исходном состоянии ВТМО. Измерение магнитных характеристик образцов азотсодержащих сталей 04Х20Н6Г11М2АФБ и 04Х20Н14Г6М2АСБ при помощи магнитноизмерительного комплекса Remagraph C500 при испытаниях на растяжение, сжатие и кручение и рентгеноструктурный анализ поверхностей излома образцов не выявил α'-мартенсита деформации [498]. Таким образом показано, что азотсодержащие стали являются неферромагнитными в условиях действия нормальных и сдвиговых напряжений, а также их комбинации, вплоть до разрушения. Исследованные стали могут быть использованы для изготовления деталей и эле-

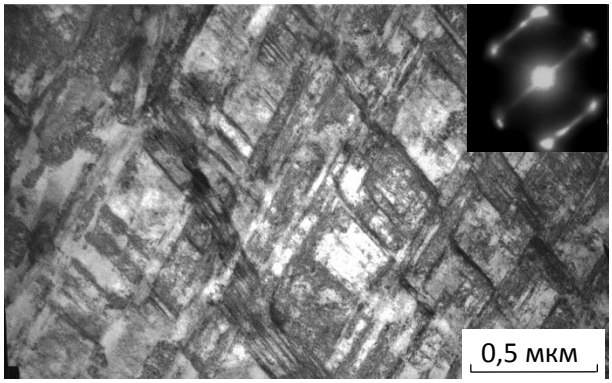



Рисунок 2.33 – Электронно-микроскопическое изображение структуры стали 04Х20Н6Г11М2АФБ после испытаний на растяжение при минус 70 ºС

ментов конструкций, требующих низкой намагниченности и высокой стабильности магнитных характеристик при силовом воздействии.

Высокая стабильность аустенитной структуры азотсодержащих сталей 04Х20Н6Г11М2АФБ и 04Х20Н14Г6М2АСБ по сравнению с хромоникелевой сталью продемонстрирована испытаниями в условиях интенсивной пластической деформации при абразивном и адгезионном изнашивании при комнатной температуре [499]. Исследования структуры поверхностных слоев азотсодержащих сталей, деформированных трением, не выявили мартенсита деформации (α′, ε). Отсутствие мартенситных фаз подтверждено также рентгенографическими и магнитометрическими данными. В то же время хромоникелевая сталь претерпевала мартенситное γ→α' превращение. По данным рентгеновского фазового анализа в деформированном слое толщиной 5 мкм возникало большое количество (до 90 %) α'-мартенсита.

Также показано, что холодная деформация в ручьевых валках на 58 % при минус 75 ºС и на 97 % при комнатной температуре предварительно закаленной стали 04Х20Н6Г11М2АФБ не вызывает образования ферромагнитного мартенсита и не изменяет ее парамагнитных свойств [500]. Только деформация на 8÷28,5 % при криогенных температурах (минус 196 ºС) приводит к образованию тонких пластин ε-мартенсита, в пределах которых формируется очень небольшое количество (~0,20%) ферромагнитного α′-мартенсита, обнаруживаемого при магнитометрических измерениях.

На основании комплекса экспериментальных работ по пластической деформации при отрицательных температурах показано, что азотсодержащая аустенитная сталь хромомарганцевоникелевой композиции легирования 04Х20Н6Г11М2АФБ является деформационно-стабильной (устойчивой к мартенситному превращению). Результаты исследований свидетельствуют об эффективности использования низкотемпературных условий пластической деформации для достижения высокого уровня прочности азотсодержащей стали.

### 2.4.5 Формирование мартенсита деформации в стали с высокой концентрацией легирующих элементов, снижающих энергию упаковки

С целью получения мартенсита деформации для дальнейшего исследования его влияния на стойкость аустенитных нержавеющих сталей к питтинговой коррозии выполнены сравнительные испытания цилиндрических образцов металла Cr-Mn-N и Cr-Ni композиций на одноосное растяжение при низкотемпературной деформации в широком интервале температур (20 ÷ −120 °С). Объектами исследования служили образцы аустенитизированной стали 03Х17АГ7 со

«сверхравновесной» концентрацией азота, содержащей легирующие элементы (Mn и N) с низкой энергией упаковки (п. 2.1.2). Для сравнения аналогичные эксперименты проводили на хромоникелевой стали типа 08Х18Н10Т, легированной никелем – элементом с высокой энергией упаковки. Показано, что сдвиг температуры механических испытаний (на растяжение) в отрицательную область приводит к линейному росту предела текучести стали 03Х17АГ7 при практически постоянном значении временного сопротивления, и, наоборот, увеличению $\sigma_B$ при неизменном $\sigma_{0,2}$ – для хромоникелевой стали 08Х18Н10Т (рисунок 2.34 а, б). Отмечается низкий уровень пластичности ($\delta_5 \leq 10\%$) азотсодержащей хромомарганцевой стали при температуре ниже 0°С (рисунок 2.34 в).

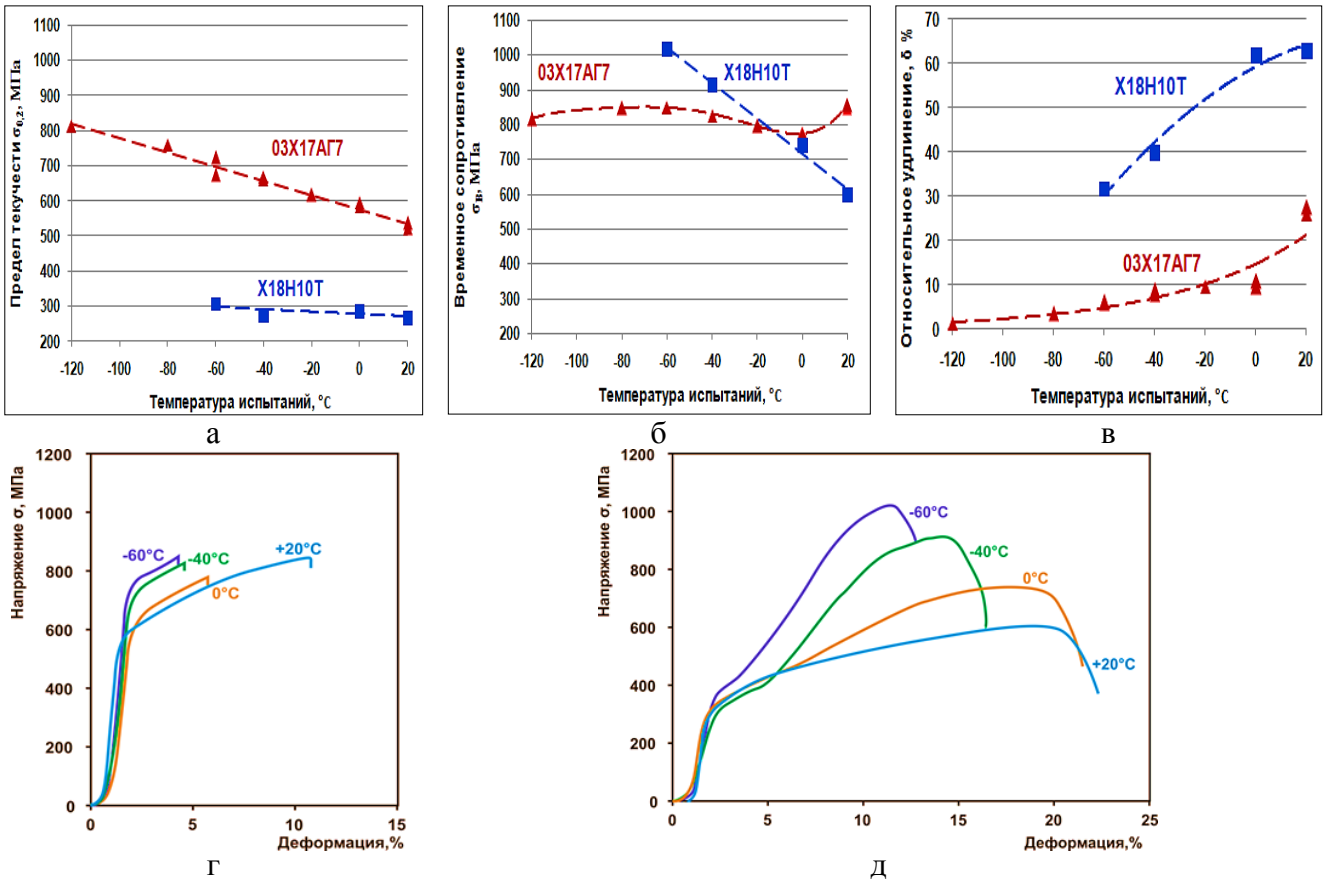



Рисунок 2.34 – Влияние температуры испытаний при растяжении (υ=1мм/мин) цилиндрических образцов на прочностные (а, б), пластические (в) свойства и характер диаграмм растяжения образцов хромомарганцевой стали 03Х17АГ7 со сверхравновесным содержанием азота (г) и 08Х18Н10Т (д) при отрицательных температурах

Ступенчатый характер диаграмм растяжения образцов стали Х18Н10Т (рисунок 2.34 д) при отрицательных температурах, начиная с 0 °С, и магнитометрические измерения свидетельствовали об известном для данной стали мартенситном превращении (α′) в ходе холодной пластической деформации, увеличивающим $\sigma_B$. Для стали 03Х17АГ7 обнаружено различие характера упрочнения при различных температурах (рисунки 2.35, 2.36): при $T_{исп} \geq 20$°С – за счет образования деформационных дефектов; при $T_{исп} \leq 0$°С – вследствие формирования мартенсита

деформации, содержание которого увеличивается при снижении температуры растяжения ниже 0°С и степени деформации на уровне ~10 % (рисунок 2.37).

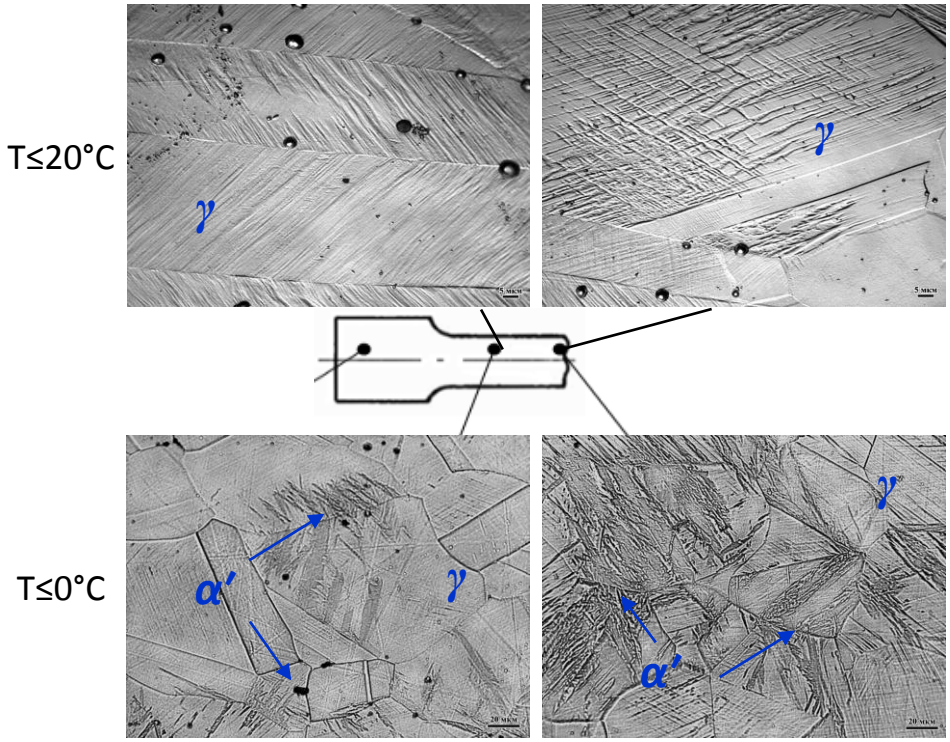
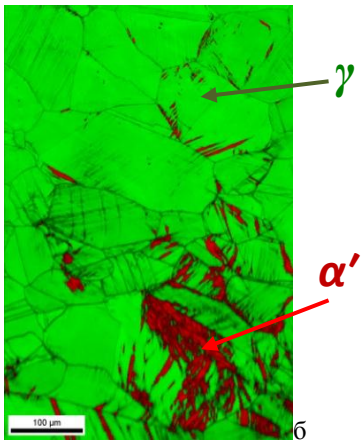
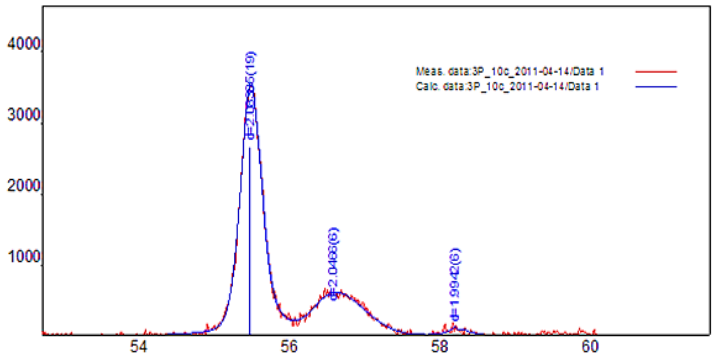


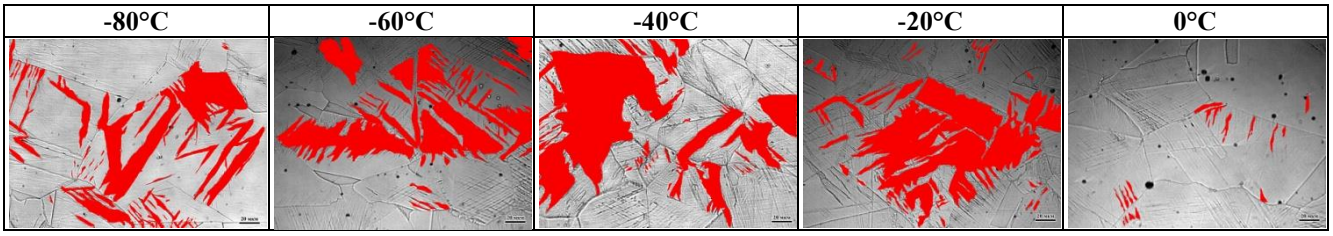

Рисунок 2.35 – Влияние температуры пластической деформации на микроструктуру стали 03Х17АГ7: деформационные дефекты при $T \leq 20$ °С и мартенсит деформации при $T \leq 0$ °С




а




б




в

Рисунок 2.36 – Выявление мартенсита деформации (α′) в стали 03Х17АГ7 методами:
а – EBSD, $T_{исп}$= –40 °С; б - рентгеноструктурным анализом, $T_{исп}$= –40 °С;
в – оптической металлографией с помощью компьютерной программы Clemex Pro

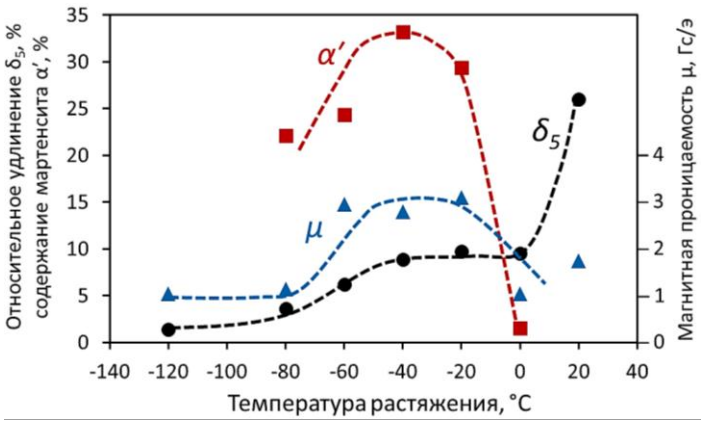



Рисунок 2.37 – Влияние температуры деформации и относительного удлинения $\delta_5$ образцов стали 03Х17АГ7 на магнитную проницаемость $\mu$ и количество мартенсита $\alpha'$ в рабочей части образца вблизи излома

Таким образом, показано, что для формирования мартенсита деформации в азотсодержащей стали 03Х17АГ7 целесообразно проведение замедленной пластической деформации со скоростью 1мм/мин при температуре минус 40 °С.

## Выводы по главе 2

1. Изучены структура, механические свойства при растяжении и ударная вязкость в широком интервале эксплуатационных температур аустенитных нержавеющих сталей, содержащих не менее 17% хрома (для обеспечения коррозионной стойкости в морских условиях) и легированных различным количеством азота, никеля, марганца, молибдена, ниобия и ванадия.
2. Получены экспериментальные доказательства возможности применения различных механизмов упрочнения нержавеющих хромомарганцевоникелевых 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 (рисунок 2.38), а также содержания и соотношения легирующих элементов:
   - увеличивающих растворимость азота (Cr, Mn, Mo, Nb, V);
   - снижающих энергию дефектов упаковки (N, Mn);
   - нитридообразующих (Nb, V, Cr).
3. Для исследуемых способов упрочнения Cr-Mn-Ni-N сталей показаны преимущества применения электрошлакового переплава для достижения высоких значений ударной вязкости, в 1,5÷2 раза превышающих аналогичные характеристики металла открытой выплавки при одинаковом уровне прочности (рисунок 2.38).

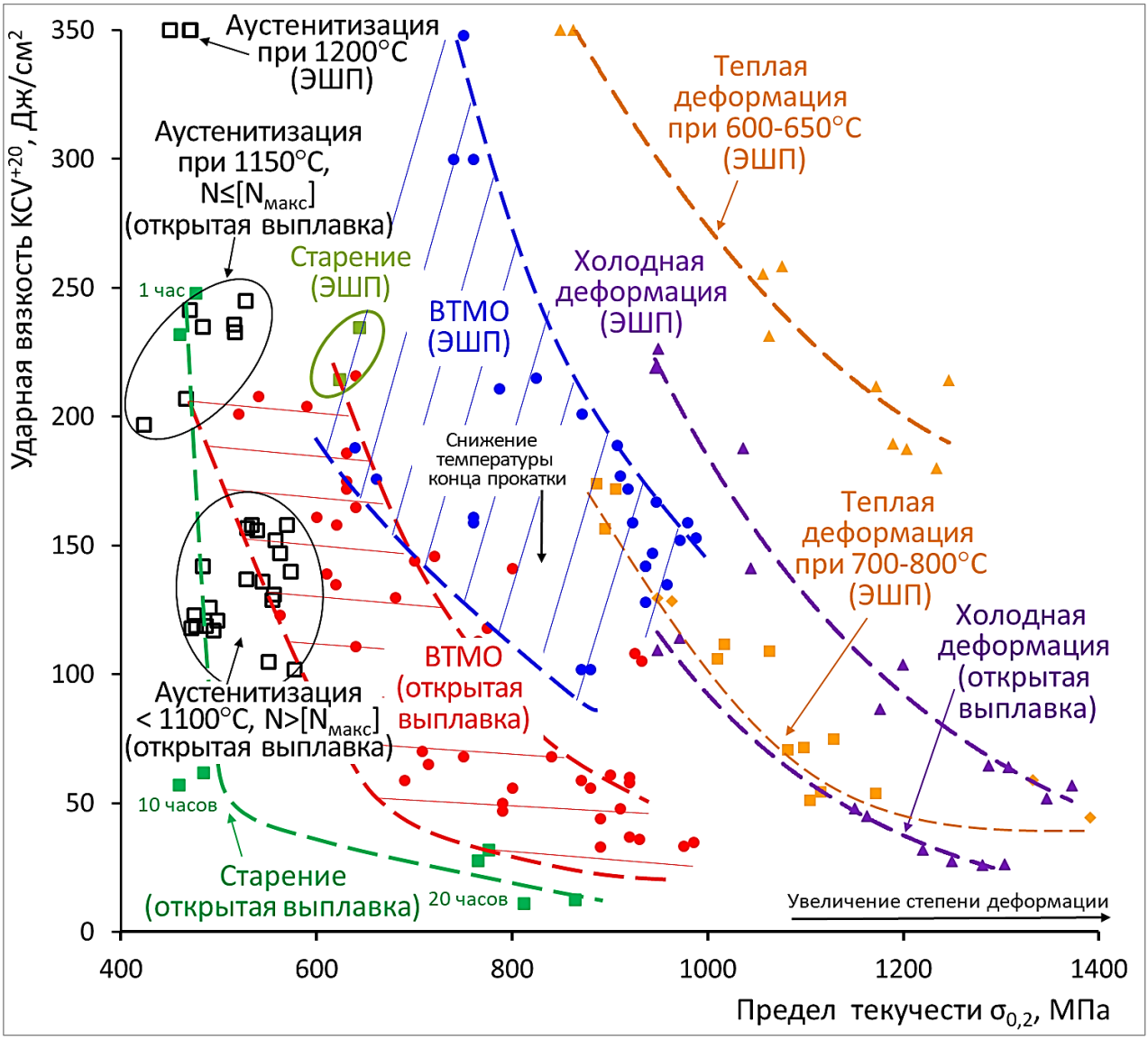



Рисунок 2.38 – Влияние технологии получения хромомарганцевоникелевых азотсодержащих сталей на соотношение значений предела текучести и ударной вязкости

4. В результате проведенных исследований показано, что при твердорастворном упрочнении хромомарганцевоникелевых азотсодержащих сталей после аустенитизации (закалки в воду) получение повышенных значений предела текучести $\sigma_{0,2}$=380÷600 МПа и ударной вязкости $KCV^{+20}$=200÷250 Дж/см$^2$, достигается при содержании азота на уровне максимальной растворимости, и, в то же время, обеспечивающем формирование гомогенной аустенитной структуры для конкретного химического состава.

Обеспечение более высоких значений $KCV^{+20}$~350 Дж/см$^2$ возможно при высокотемпературной закалке стали ЭШП от 1200 °С.

Получение пониженных значений ударной вязкости $KCV^{+20}$=100÷150 Дж/см$^2$ объясняется неполным растворением нитридной фазы при температуре аустенитизации ниже 1100 °С, а также большим количеством:

– азота, превышающем максимальную растворимость;

– ниобия и ванадия, образующими труднорастворимые нитриды;

– никеля, уменьшающем растворимость азота в аустените.

5. Экспериментально установлена корреляция между структурным состоянием, определяемым, в первую очередь, температурой конца прокатки $T_{КП}$ и суммарной степенью деформации $\varepsilon_{сумм}$, и соотношением уровня прочности и ударной вязкости, показывающая принципиальную возможность управления механическими свойствами аустенитных Cr-Mn-Ni-N сталей при изготовлении их путем высокотемпературной термомеханической обработки (по технологии закалка с прокатного нагрева).

Наилучшее сочетание высокого уровня прочности и ударной вязкости ($\sigma_{0,2}^{откр.вып.}$=520÷ 800 МПа и $KCV^{+20}_{откр.выпл}$>100 Дж/см$^2$; $\sigma_{0,2}^{ЭШП}$=640÷980 МПа и $KCV^{+20}_{ЭШП}$>150 Дж/см$^2$) достигается при формировании смешанной структуры, включающей рекристаллизованную и субзеренную (фрагментированную) составляющие, при $T_{КП}^{откр.вып}$ =900÷1000ºС, 850°С<$T_{КП}^{ЭШП}$≤1000°С и $\varepsilon_{сумм}$= 80÷95 %.

Показана доминирующая роль морфологии и характера распределения нитридной фазы в формировании уровня ударной вязкости сталей ВТМО. Получение низких значений $KCV^{+20}$=30÷80 Дж/см$^2$ обусловлено выделениями нитридов размерами от 30 до 1200 нм по границам зерен. Выделение частиц нитридов размерами от 7 до 150 нм исключительно на субграницах приводит к повышению $KCV^{+20}$≥100 Дж/см$^2$. Рекомендуемые значения температуры конца прокатки, обеспечивающие высокие значения ударной вязкости, составляют для стали открытой выплавки не ниже 900 ºС, для ЭШП – $T_{КП}$ > 850ºС.

6. Исследованы особенности изменения дислокационной структуры аустенитной Cr-Mn-Ni-N стали в процессе холодной деформации прокаткой (вплоть до $\varepsilon$=47%). Показаны преимущества холоднокатаной Cr-Mn-Ni-N стали перед традиционной Cr-Ni сталью, заключающиеся в получении более высоких значений предела текучести ($\sigma_{0,2}^{Cr\text{-}Mn\text{-}Ni\text{-}N}$=1330÷1360 МПа и $\sigma_{0,2}^{Cr\text{-}Ni}$=1030 МПа) при практически одинаковом уровне пластичности и вязкости.

7. Экспериментальным путем установлено, что двукратное повышение предела текучести состаренных Cr-Mn-Ni-N-V-Nb сталей (V+Nb=0,70÷0,97%) в результате дисперсионного упрочнения при температуре 700°С сопровождается падением ударной вязкости до ~30 Дж/см$^2$ вследствие интенсивного выделения нитридов VN и (V, Nb)N не только в теле аустенитного зерна, но и вдоль границ зерен. При повышенном содержании углерода (0,09% С) зернограничные фазы представлены крупными частицами специальных карбидов $Me_{23}C_6$ ($Cr_{23}C_6$).

8. Показано, что теплая 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 де-

формации, которые закрепляются дисперсными нитридными частицами, образующимися в результате распада пересыщенного твердого раствора в интервале температур 600÷800 °С.

Выявлено существенное влияние температуры деформации на ударную вязкость, при $T_{ТД}$=700÷800 °С, в области максимального нитридообразования (на С-образной кривой) значения $KCV^{+20}$ в 1,7÷2,5 раза ниже, чем при $T_{ТД}$=600÷650 °С.

9. Особое внимание уделено рассмотрению влияния содержания азота и других легирующих элементов на возможность образования δ-феррита в аустенитных Cr-Mn-Ni-N сталях. Показано падение 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.

10. Установлено, что для реализации оптимального комплекса механических свойств ($\sigma_{0,2}$, $\delta_5$, $\psi$, $KCV$) аустенитных Cr-Mn-Ni-N сталей при отрицательных температурах необходимым условием является создание практически бездефектной аустенитной структуры, в том числе:

- отсутствие ферритной фазы;
- отсутствие карбонитридных выделений;
- содержание азота, не превышающее равновесную концентрацию для исключения выделений нитридов;
- содержание никеля не менее 6÷7 %.

Выявлены механизмы упрочнения аустенитных азотсодержащих сталей при низкотемпературной пластической деформации растяжением, обусловленных:

- образованием мартенсита деформации (TRIP-эффект) в хромомарганцевой стали 03Х17А(0,47)Г7 со сверхравновесным содержанием азота и в хромоникелевых сталях 08Х18Н10Т и 04Х20Н7М2А(0,14)ФБ при температуре $T_{исп} \leq 0$°С и степени деформации 5 ÷ 10%;
- интенсивным двойникованием (TWIP-эффект) стабильно аустенитных хромомарганцевоникелевых сталей с равновесным содержанием азота 04Х20Н6Г11М2АФБ и 04Х20Н14Г6М2АСБ; образование тонких пластин ε-мартенсита, в пределах которых формируется небольшое количество (~0,20%) ферромагнитного α-мартенсита, обнаружено при деформации на 8 ÷ 25,8% в ручьевых валках при криогенных температурах (минус 196 ºС).

# ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СКЛОННОСТИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ К МЕЖКРИСТАЛЛИТНОЙ КОРРОЗИИ

Межкристаллитная коррозия (МКК) относится к наиболее опасным видам коррозионного разрушения нержавеющих сталей аустенитного класса и особенно их сварных соединений. Основными способами предотвращения этого вида коррозии являются: снижение содержания углерода в стали, оптимизация концентрации азота и легирование элементами-стабилизаторами. Из анализа научных публикаций следует, что наиболее изучены вопросы МКК применяемых в атомной энергетике хромоникелевых сталей типа Х18Н10 (AISI 321, AISI 304) и Х17Н13М2 (AISI 316) с содержанием азота не более 0,2 %, для которых разработаны требования по необходимому содержанию стабилизирующих элементов в зависимости от температурного режима эксплуатации систем и оборудования, а также режимы термической обработки сварных швов для исключения МКК [67-71]. Факторы влияния и пути предотвращения МКК сложнолегированных азотсодержащих (>0,2%N) сталей, упрочняемых в результате ВТМО, старения, холодной и теплой деформации, а также их сварных соединений исследованы в меньшей степени.

В данной главе представлены результаты экспериментальных исследований влияния систем легирования 20%Cr-11%Mn-6%Ni и 20%Cr-6%Mn-14%Ni, технологии получения листового проката, элементов внедрения (C и N), карбидо- и нитридообразующих элементов (Cr, Mo, Nb и V) на стойкость к МКК. Определены наиболее опасные температурные интервалы термической обработки или медленного охлаждения, приводящие к развитию МКК, выявлены избыточные хромсодержащие фазы, ответственные за обеднение границ хромом.

## 3.1 Влияние содержания элементов внедрения: углерода и азота

### 3.1.1 Результаты термодинамического моделирования образования фаз в аустенитной стали с различным содержанием углерода и азота

С целью прогнозирования выделения карбонитридных фаз и предварительной оценки склонности азотсодержащих сталей аустенитного класса к МКК при переменном содержании уг-

лерода и азота в Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого Казаковым А.А., Зотовым О.Г. и др. проведены физико-химические расчеты на базе коммерческих пакетов для термодинамического моделирования FactSage [501] и Thermo-Calc [487], позволяющих рассчитывать диаграммы состояния исследуемых систем в термодинамически равновесных условиях. Моделирование выполняли для азотсодержащей хромомарганцевоникелевой стали марки типа Х20Н6Г11М2АФБ с базовым составом: 20% Cr, 7% Ni, 11% Mn, 0,47% N, 1,5% Mo, 0,15% V, 0,10% Nb, 0,3% Si, 0,005% S, 0,015% P и переменным содержанием углерода 0,02÷0,07% C и азота 040% и 0,47% N (при 0,04%C) (FactSage) и 0÷0,12% C (Thermo-Calc).

Термодинамическое моделирование на базе FactSage позволило определить состав, количество и последовательность образования различных фаз из жидкого и затвердевающего расплава. Как видно из рисунка 3.1, кристаллизация стали выбранного состава независимо от содержания углерода и азота в термодинамически равновесных условиях идет с образованием δ-феррита. При температуре ниже ~1280 ºС δ-феррит распадается. При медленном охлаждении слитка образуются карбонитриды ниобия и ванадия (Nb,V)(C,N) (~ 1280 ºС), (Cr,V,Nb)N - z-фаза (~1120 ºС), специальные карбиды $(Cr,Mo,Fe)_{23}C_6$ (~900-800 ºС), σ-фаза (~760 ºС), т.е. с понижением температуры сначала происходит образование ниобий- и ванадийсодержащих избыточных фаз, затем хром- и молибденсодержащих; при высоких температурах это, в основном, нитридные соединения, при относительно низких температурах – карбидные и интерметаллидные фазы.

Согласно результатам термодинамического моделирования (рисунок 3.1) с повышением содержания углерода от 0,02 до 0,07 %:

- температурный интервал образования δ-феррита незначительно сужается с 1380-1250 ºС до 1370-1280 ºС, и снижается максимальное количество δ-феррита с 21 до 17 масс %;
- интервал выделения карбонитридов ниобия и ванадия (Nb,V)(C,N) (1280-1080 ºС), а также максимальное их количество (0,15-0,16 % масс.) фактически не изменяются;
- максимальное количество специальных карбидов $(Cr, Mo, Fe)_{23}C_6$ увеличивается более, чем в 5 раз с 0,38 до 2,00 % масс. (рисунок 3.1 е), и расширяется температурный интервал их выделения с началом от 800 ºС (при 0,02 %С) до 900 ºС (при 0,07 %С);
- независимо от содержания углерода в стали в термодинамически равновесных условиях при температуре ~760 ºС начинается выделение σ-фазы, количество которой может достигать ~24% масс., а при ~1120 ºС образуются карбонитриды (Cr,V,Nb)(C,N) в количестве до 0,4 % масс.

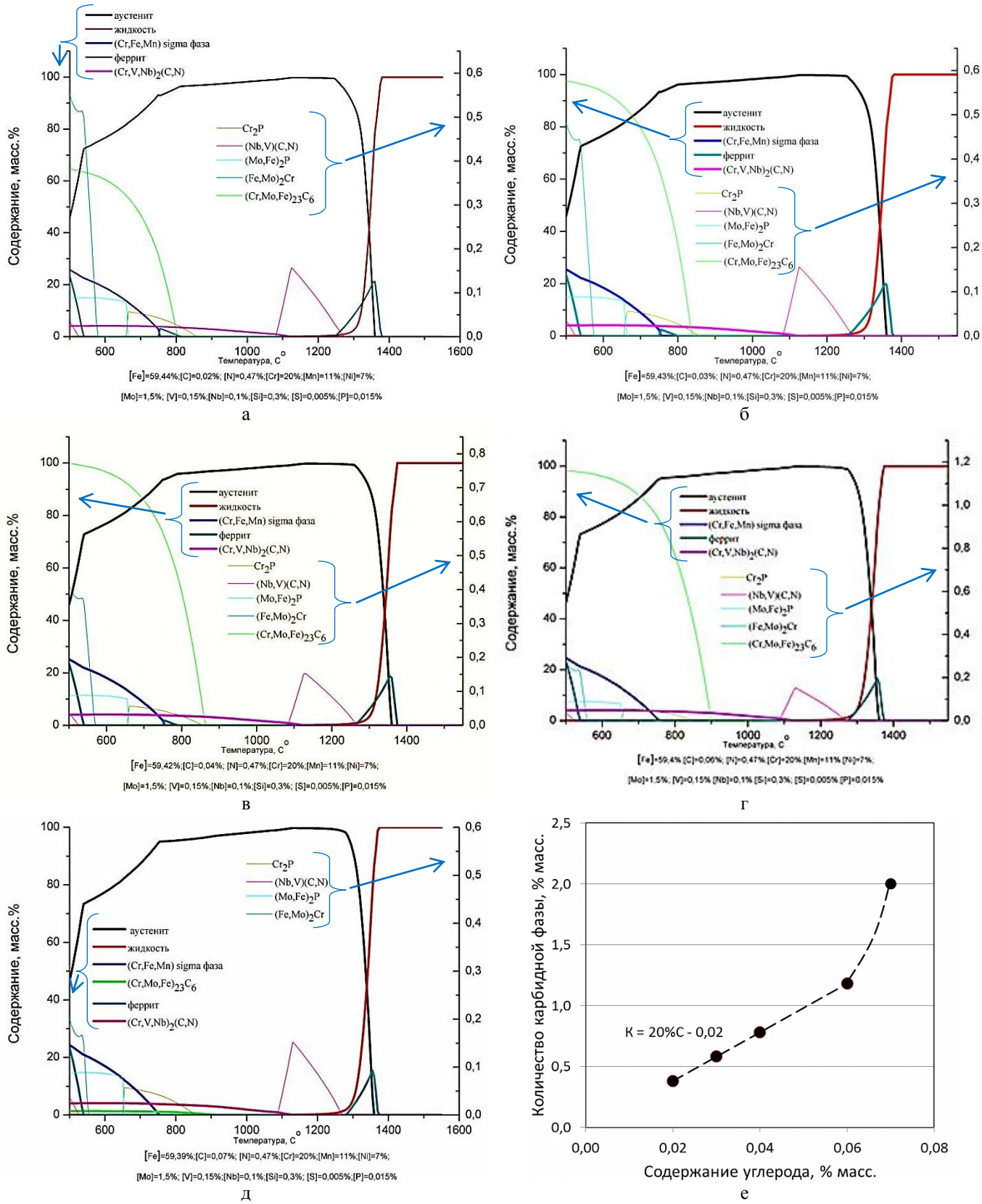



Рисунок 3.1 – Результаты термодинамического моделирования в системе: 20% Cr, 7% Ni, 11% Mn, 0,47% N, 1,5% Mo, 0,15% V, 0,10% Nb, 0,3% Si, 0,005% S, 0,015% P и переменным содержанием углерода 0,02% (а); 0,03% (б); 0,04% (в); 0,06% (г); 0,07% (д). Влияние содержания углерода на количество карбидной фазы (е)

Аналогичные результаты, в т.ч. последовательность образования различных фаз при кристаллизации и расширение температурной области образования хромсодержащего специального карбида $M_{23}C_6$, были получены с использованием программы Thermo-Calc для этой же марки стали (рисунок 3.2).

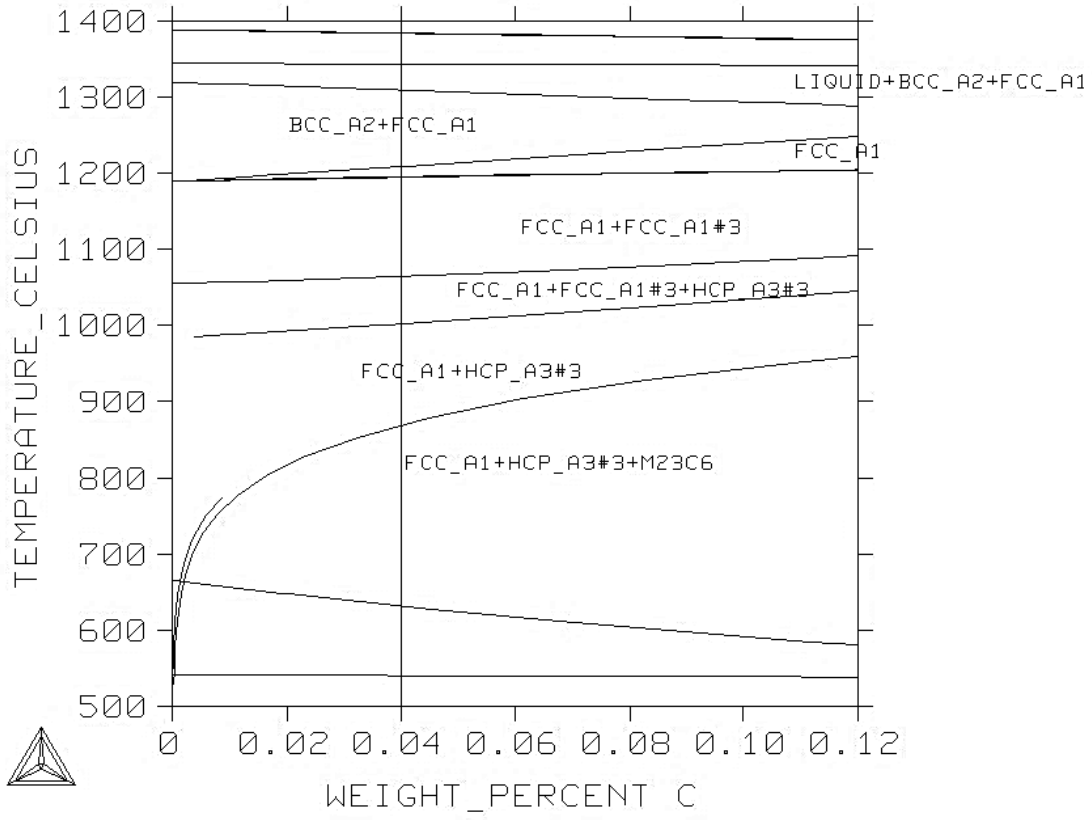
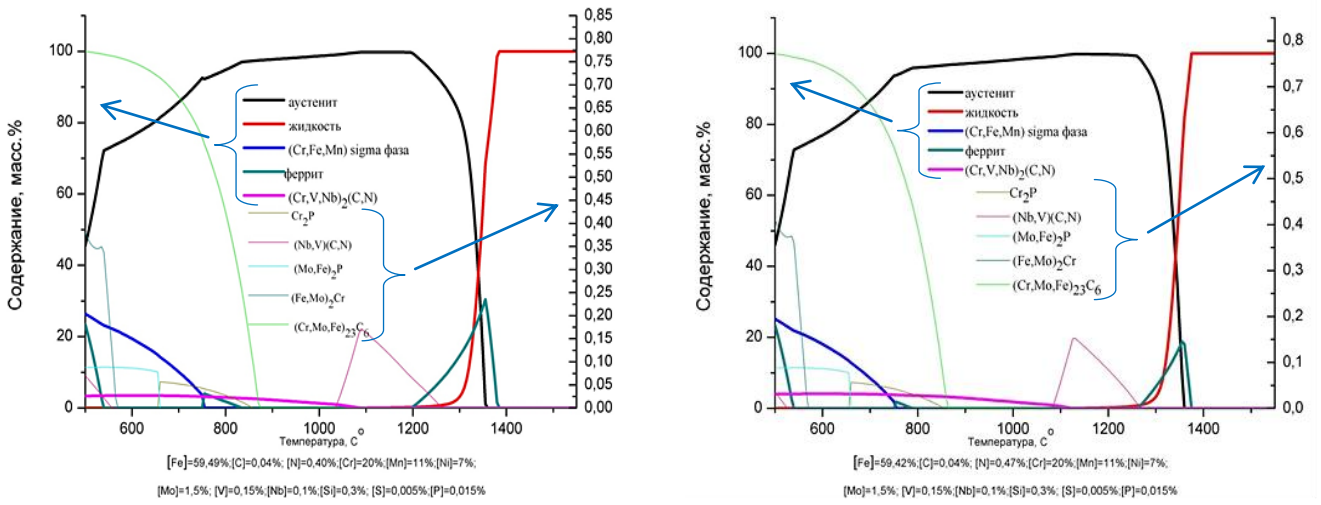



Рисунок 3.2 – Равновесная фазовая диаграмма стали типа Х20Н6Г11М2АФБ (Thermo-Calc)
FCC_A1 – аустенит, BCC_A2 – δ-феррит, FCC_A1#3 – нитриды Nb,
HCP_A3#3 – фаза, содержащая нитриды Cr и V, $M_{23}C_6$ – карбиды Cr

На рисунке 3.3 представлены результаты термодинамического моделирования тех же базовых составов (С=0,04 %) с двумя уровнями азота 0,40 до 0,47 %, из которого следует, что с ростом содержания азота в стали:

- температурный интервал образования δ-феррита сужается от 1200÷1380 ºС до 1270÷1370 ºС;
- максимальное количество δ-феррита снижается с 32 до 19 %;
- температурная область выделения карбонитридов ниобия и ванадия (Nb,V)(C,N) сдвигается к более высоким температурам от 1030÷1260 ºС до 1090÷1270 ºС;
- количество и температурный интервал выделения специальных карбидов $(Cr,Mo,Fe)_{23}C_6$ не изменяются.




а б

Рисунок 3.3 – Результаты термодинамического моделирования в системе 20% Cr, 7% Ni, 11% Mn, 0,04% C, 1,5% Mo, 0,15% V, 0,10% Nb, 0,3% Si, 0,005% S, 0,015% P и переменным содержанием азота 0,40 % (а); 0,47 % (б).

Таким образом, при термодинамическом моделировании показано, что при повышении содержания углерода в стали 04Х20Н6Г11М2АФБ в 3,5 раза (от 0,02 %С до 0,07 %С) происходит увеличение более, чем в 5 раз количества специальных карбидов $(Cr,Mo,Fe)_{23}C_6$, вызывающих появление склонности к МКК. При этом возрастание концентрации азота от 0,40 до 0,47 % не приводит к увеличению карбидообразования.

### 3.1.2 Экспериментальные исследования влияния углерода и азота на стойкость к межкристаллитной коррозии

Для определения критических значений содержания углерода и азота (приводящих к МКК) в азотсодержащих хромомарганцевоникелевых сталях проведены экспериментальные исследования на базе промышленных и лабораторных плавок с варьированием химического состава, в первую очередь, углерода. Испытания на МКК проводились согласно ГОСТ 6032 «Стали и сплавы коррозионно-стойкие. Методы испытаний на стойкость к межкристаллитной коррозии», по методу А, рекомендуемому для моделирования слабоокислительной коррозионной среды (в т.ч. морской воды). Вследствие повышенного содержания марганца и пониженного – никеля в исследуемых сталях (по сравнению с традиционной сталью типа Х18Н10Т) образцы при испытаниях на МКК кипятились в растворе серной кислоты и сернокислой меди (с добавлением медной стружки) в течение 15 часов.

На рисунке 3.4 представлены обобщенные результаты испытаний на межкристаллитную коррозию (после провоцирующего нагрева при температуре 700÷800 ºС в течение 1 часа) четырех марок азотсодержащих сталей с различным соотношением никеля и марганца и содержащих не менее 0,12 % ванадия и 0,07 % ниобия. Исследован металл промышленных и лабораторных плавок в состоянии поставки, после ЗПН – сталь Х20Н6Г11М2АФБ, в аустенитизированном состоянии после термической обработки – Х20Н14Г6М2АСБ, НН3Б (08Х18Н5Г12АБ1), НН3Ф (08Х18Н5Г12АФ1). Показано (рисунок 3.4), что несмотря на тот факт, что углерода (0,02÷0,09 %) в хромомарганцевоникелевых сталях в 5÷25 раз меньше азота (0,30÷0,60 %), именно содержание углерода определяет наличие или отсутствие склонности к МКК, которая может проявляться при критическом значении содержания углерода, равном 0,06 % масс. в присутствии более 0,40 % азота.

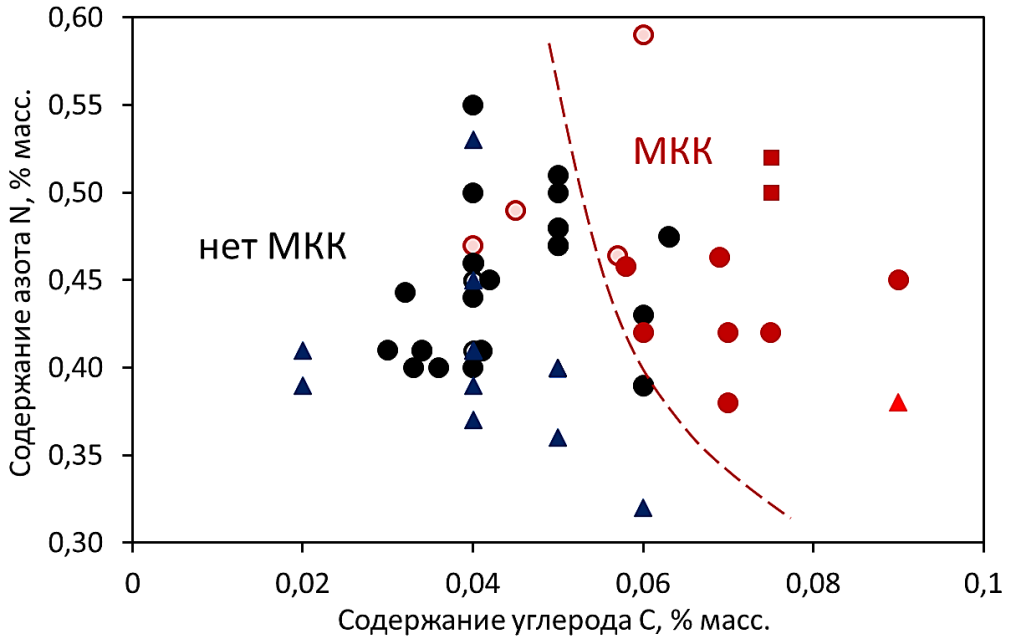



Рисунок 3.4 – Влияние элементов внедрения (углерода и азота) на стойкость хромомарганцевоникелевых сталей Х20Н6Г11М2АФБ (●,●,○), Х20Н14Г6М2АСБ (▲, ▲), НН3Б и НН3Ф (■) к МКК, (после провоцирующего нагрева при 700÷800°С в течение 1 часа)

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

Для более детального исследования влияния элементов внедрения С и N на появление МКК проведены испытания серии образцов азотсодержащих аустенитных сталей с различным содержанием углерода и азота после провоцирующих нагревов в широком температурном интервале от 600 до 900 ºС, вызывающем выделение карбидных и нитридных фаз, в течение 1, 10, 30, 50, 100, 200 часов. Полученные результаты представлены на рисунках 3.5 и 3.6 в виде С-образных кривых или кривых Роллансона.

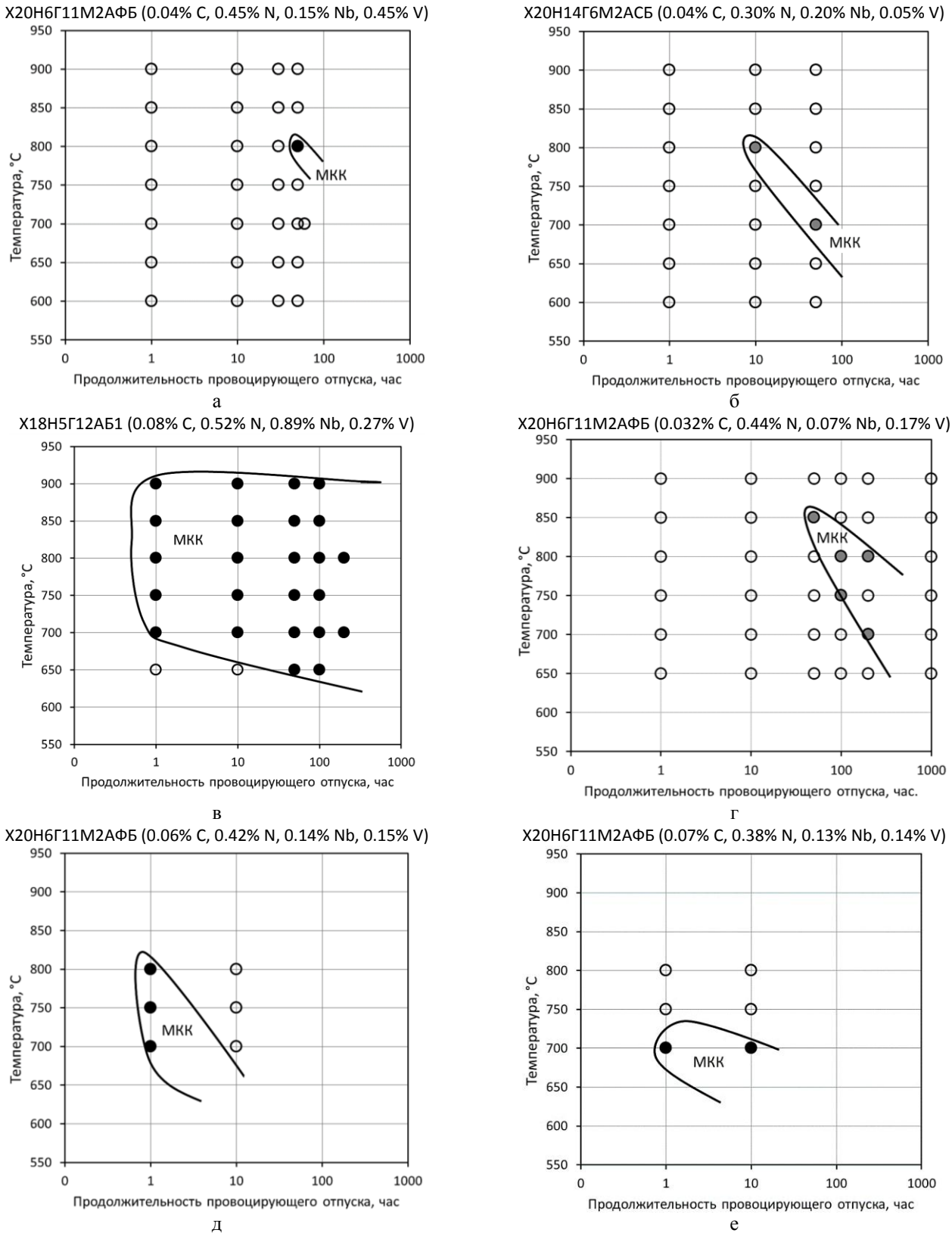



Рисунок 3.5 – Кривые Роллансона азотсодержащих сталей Х20Н6Г11М2АФБ (а, г, д, е), Х20Н14Г6М2АСБ (б) и Х18Н5Г12АБ1 (в).

○ – нет склонности к МКК; ● – склонны к МКК; ● – непостоянная склонность к МКК

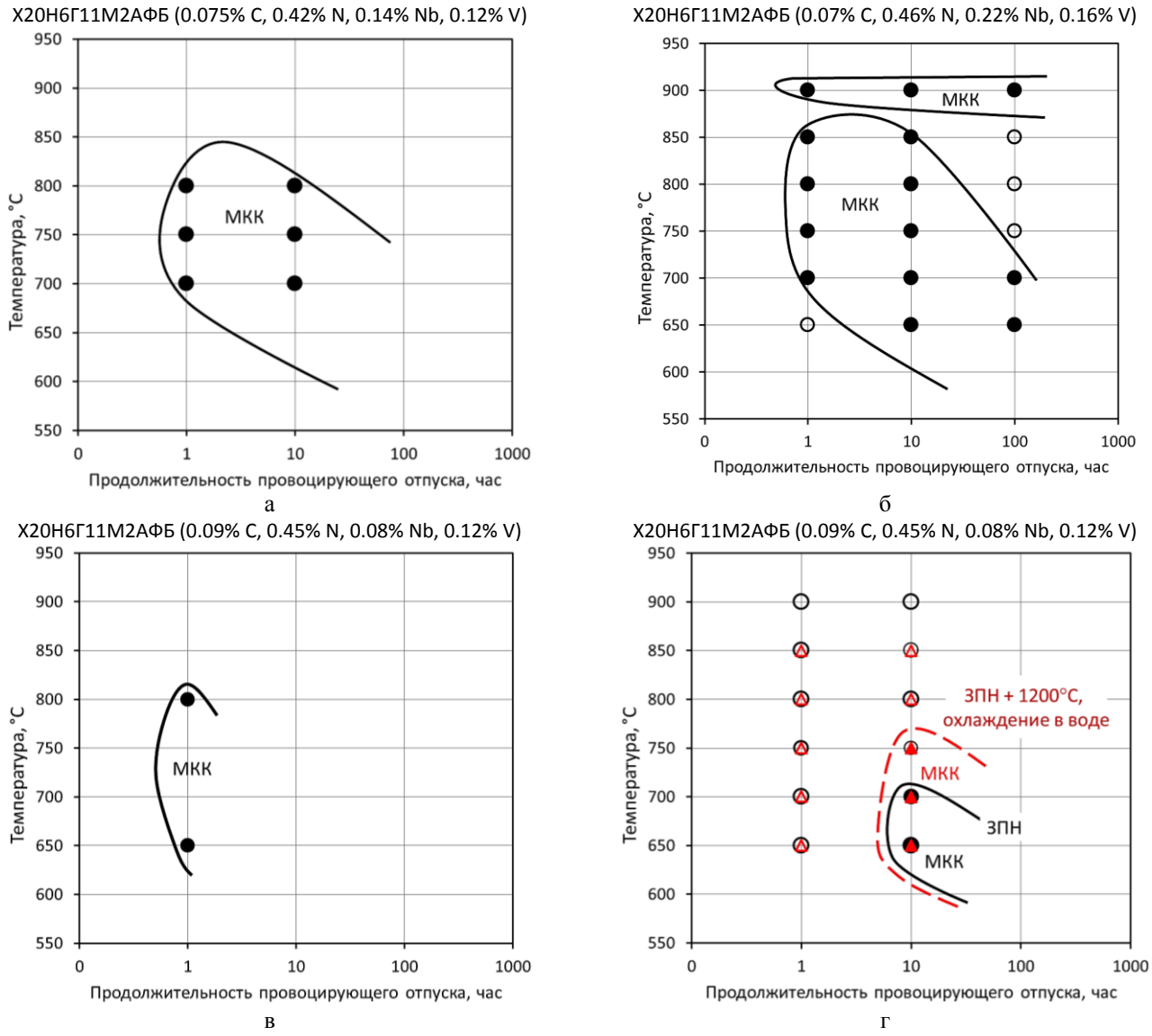
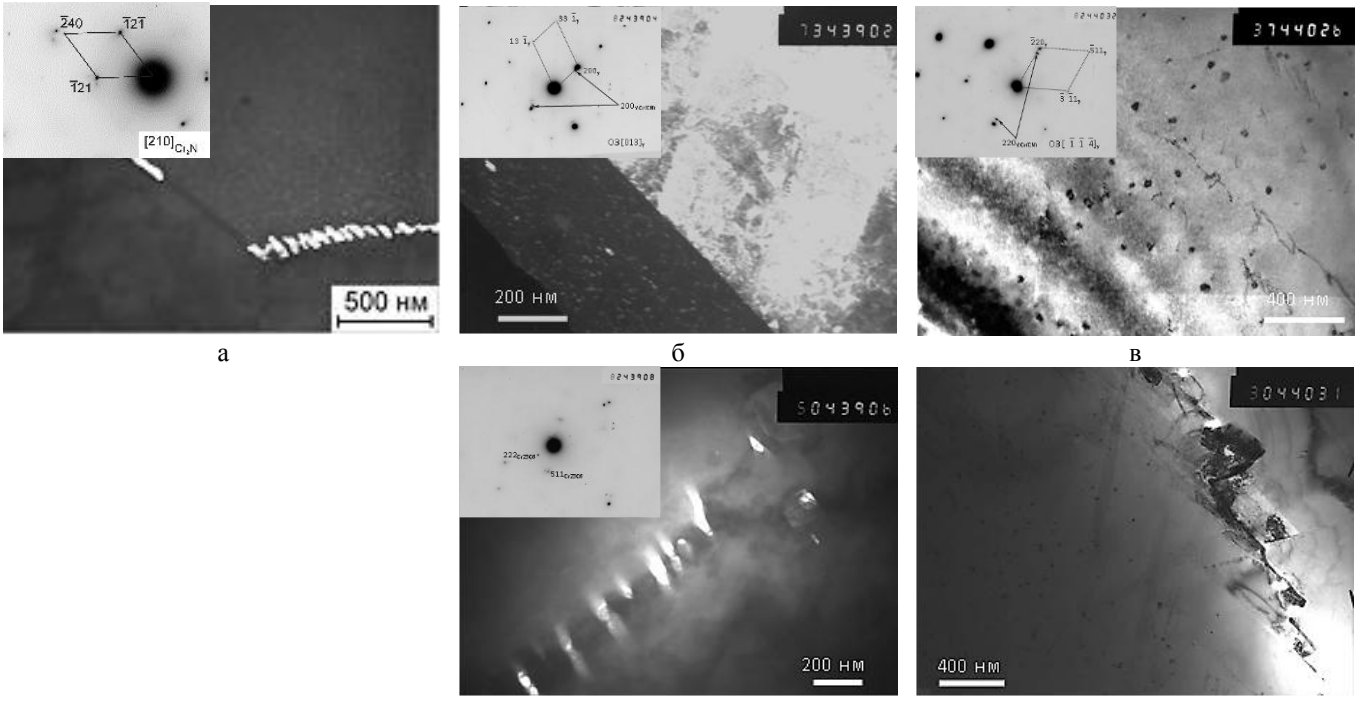



Рисунок 3.6 – Кривые Роллансона стали Х20Н6Г11М2АФБ с повышенным содержанием углерода
○ – нет склонности к МКК; ● – склонны к МКК; ● – непостоянная склонность к МКК

Установлено, что для низкоуглеродистых азотсодержащих (0,03÷0,05% C; 0,30÷0,50% N) стабилизированных ниобием аустенитных сталей минимальная продолжительность нагрева в области критических температур $\tau_{min}$, при которой появляется склонность к МКК, составляет 50 часов для стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ (рисунок 3.5 а, г), и 10 часов для стали 04Х20Н14Г6М2АСБ (рисунок 3.5 б). Бóльшая склонность к МКК стали системы легирования 20%Cr-6%Mn-14%Ni по сравнению с композицией 20%Cr-11%Mn-6%Ni объясняется высоким содержанием никеля, снижающим растворимость углерода и азота в аустените при провоцирующем МКК нагреве. В общем случае разрабатываемые для применения в морских условиях низкоуглеродистые азотсодержащие стали (≤0,04% C; 0,30÷0,50% N) можно считать устойчивыми к МКК, т.к. проведение сварочных и других технологических работ не требует длительных нагревов более 10 часов.

Критическое значение температуры $T_{кр}$, выдержка при которой спровоцировала появление склонности к МКК низкоуглеродистых аустенитных азотсодержащих сталей, составляет 800 ºС (рисунок 3.5 а, б), что подтверждает известные данные [326] о сдвиге области МКК, характерной для хромоникелевых сталей типа Х18Н10, от 650ºС в сторону более высоких температур.

Для выявления структурных составляющих, вызывающих межкристаллитную коррозию, выполнены исследования тонкой структуры стали Х20Н6Г11М2АФБ с переменным углеродом. На электронограммах стали с низким содержанием 0,032 %С и 0,44 %N (кривая Роллансона – рисунок 3.5 г), отпущенной при 700 °С в течение 1 и 10 часов, высвечиваются дисперсные частицы типа V,Cr(C,N) размером менее 10 нм, выделившиеся на дислокациях, полигональных, зеренных границах, и равномерно распределенные по аустенитному зерну (рисунок 3.7 а, б), в отдельных местах фольги выявляются приграничные частицы типа $Me_{23}C_6$ размером до ~40 нм (рисунок 3.7 г). Отмеченная структура не вызывает склонности стали Х20Н6Г11М2АФБ к МКК. Повышение времени провоцирующего отпуска при 700 °С до 200 часов, сохраняя мелкие внутризеренные частицы V,Cr(C,N) размером до ~10 нм (рисунок 3.7 в), увеличивает размеры приграничных частиц $Me_{23}C_6$ до 100÷200 нм (рисунок 3.7 д), что приводит к не сильно выраженной межкристаллитной коррозии.




а б в г д

Рисунок 3.7 – Структура стали Х20Н6Г11М2АФБ с содержанием углерода 0,032% после провоцирующего отпуска при 700 °С: 1 час (а), 10 часов (б, г), 200 часов (в, д):
а, б, г - темнопольные изображения в рефлексах (-121) $(13\ \bar{1})_\gamma$ и (222);
в, д - светлопольные изображения;
а, б, в – нитриды хрома $Cr_2N$; г, д – хромсодержащие карбиды $Me_{23}C_6$

В структуре стали Х20Н6Г11М2АФБ с повышенным содержанием углерода 0,06 %С и 0,42 %N (кривая Роллансона – рисунок 3.5 д) уже после часового провоцирующего отпуска при 700 °С имеются зернограничные частицы карбида хрома $Me_{23}C_6$ размером ~80 нм (рисунок 3.8 а), ответственные за возникновение МКК. Более продолжительные выдержки (10 часов) при 700 °С и 800 °С приводят к образованию практически непрерывных зернограничных цепочек частиц $Me_{23}C_6$ и, вероятно, $Cr_2N$, и к ещё большему их укрупнению до 80÷250 нм (рисунок 3.8 б, в, г). Однако сталь с 0,06%С после десятичасового отпуска в интервале температур 700÷800 ºС не склонна к МКК. Такое поведение обычно обусловлено выравниванием концентрации хрома вблизи границ зерен.

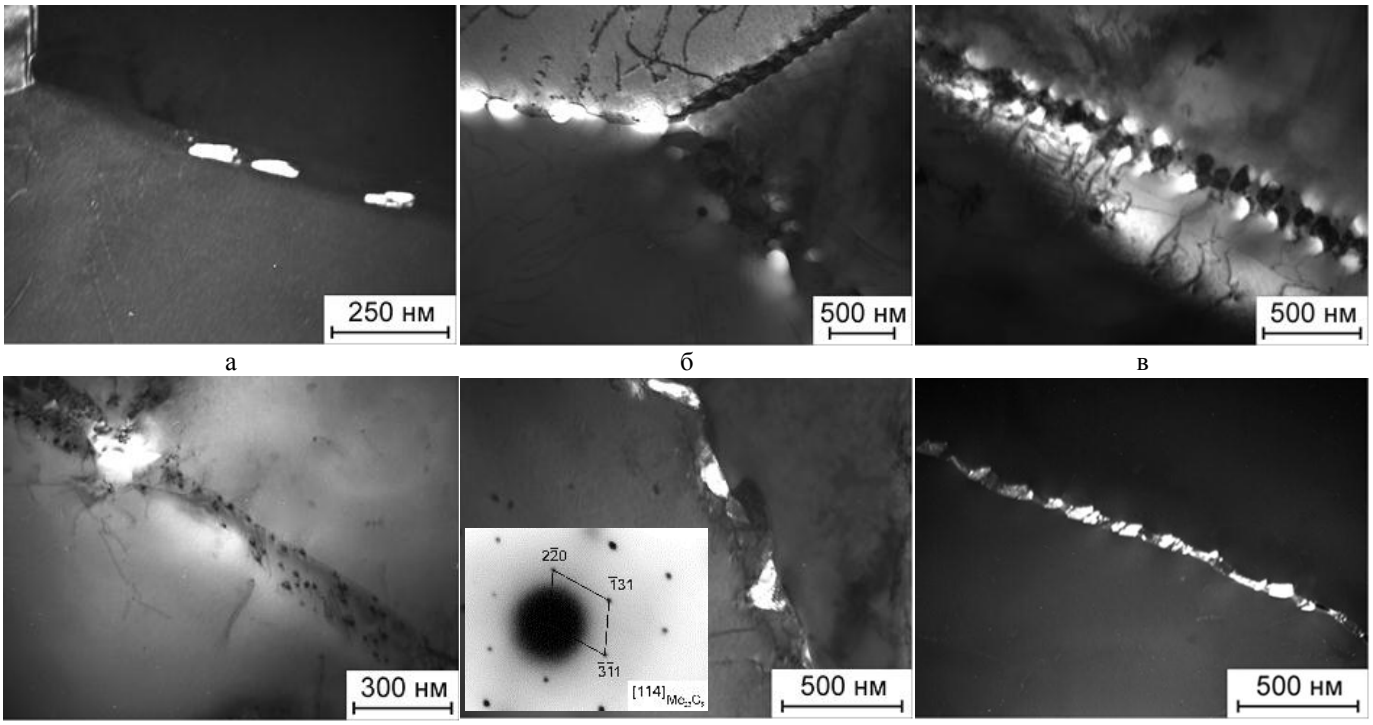
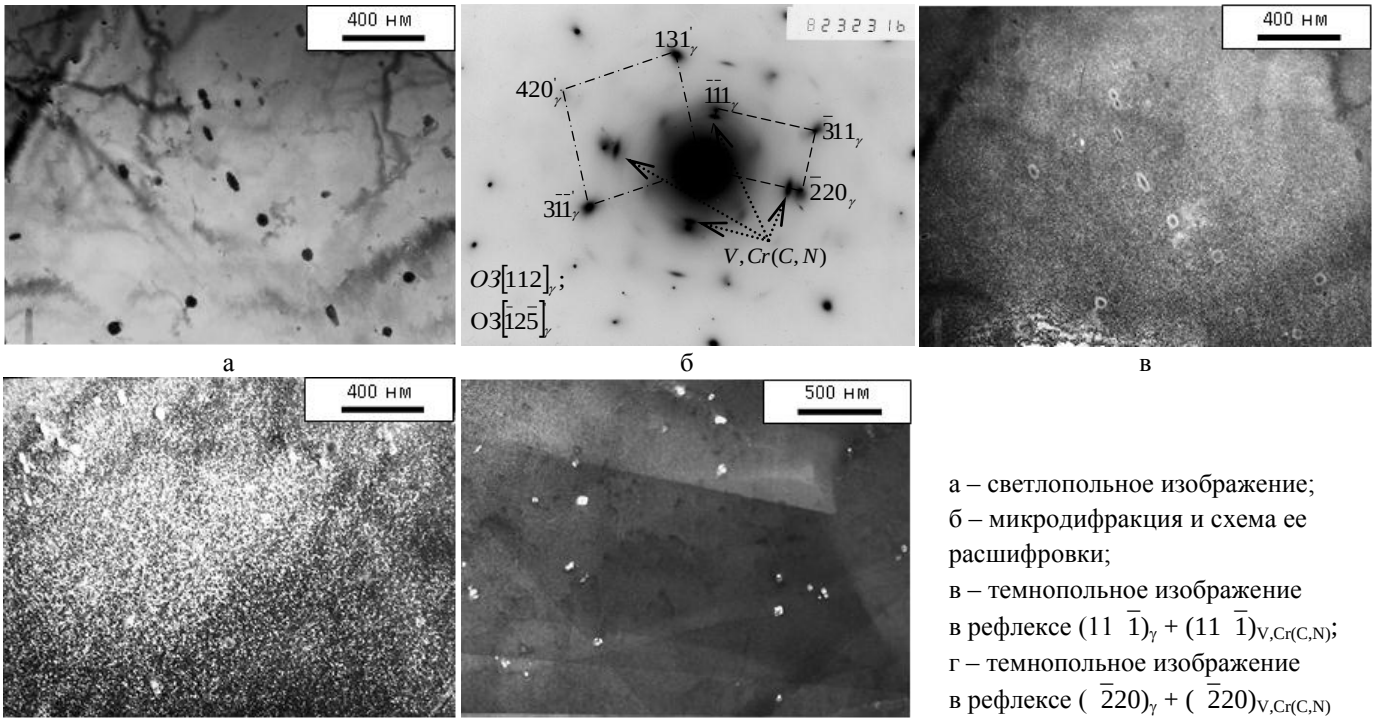



Рисунок 3.8 – Структура стали Х20Н6Г11М2АФБ с содержанием углерода 0,06% и 0,42% азота (а-г) и 0,07% С и 0,38% N (д, е), светлопольное (г) и темнопольное (ост.) изображение карбидов хрома $Me_{23}C_6$ на границе зерна после провоцирующего отпуска при 700ºС, 1 час (а, д), при 700ºС, 10 часов (б, е) и при 800ºС, 10 часов (в, г)

Вид кривых Роллансона при дальнейшем увеличении содержания углерода до 0,07 % в значительной степени зависит от концентрации азота в стали (рисунки 3.5 е, 3.6 б). В случае пониженного содержания азота (0,38 %N) склонность к МКК проявляется только после нагревов при 700 ºС продолжительностью 1 и 10 часов (рисунок 3.5 е) за счет существенного возрастания количества приграничных карбидов $Me_{23}C_6$, и увеличения их размеров до 400÷500 нм (рисунок 3.8 д, е) по сравнению со сталью с 0,06 %С и 0,42 %N.

Диапазон чувствительности к МКК более высокоазотистой (0,46 %N) стали с 0,07 %C намного шире предыдущего варианта с 0,38 %N. В зону МКК попадают температуры от 650 до 900 ºС, она фактически состоит из двух С-образных областей: при 650÷850 ºС и при 900 ºС (рисунок 3.6 б).

Структура и электронограмма образца стали Х20Н6Г11М2АФБ (0,07 %С; 0,46 %N) после провоцирующего нагрева при 650 ºС в течение 10 часов представлена на рисунке 3.9 а-д. Наблюдаются дисперсные выделения карбонитридов типа V,Cr(C,N). Рефлексы от когерентных аустенитной матрице карбонитридов ванадия (карбидов, нитридов ванадия или нитридов хрома) видны на электронограмме (рисунок 3.9 б). Так как нитрид ванадия, карбид ванадия и нитрид хрома имеют близкие межплоскостные расстояния (2,382, 2,400 и 2,395 Å для плоскости (111)), то различить их с помощью электронной микроскопии затруднительно. Размер частиц составляет ~ 6÷8 нм. Дисперсные частицы равномерно располагаются по всему телу зерна (рисунок 3.9 г). Изредка встречаются более крупные, но редко расположенные частицы фазы, которая может быть нитридом $Cr_2N$ или карбонитридом Nb(C,N). Размер этих частиц составляет 30÷70 нм.




а б в

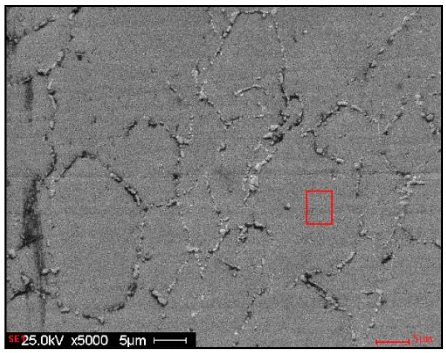
г д

а – светлопольное изображение;
б – микродифракция и схема ее расшифровки;
в – темнопольное изображение в рефлексе $(11\ \bar{1})_\gamma + (11\ \bar{1})_{V,Cr(C,N)}$;
г – темнопольное изображение в рефлексе $(\bar{2}20)_\gamma + (\bar{2}20)_{V,Cr(C,N)}$

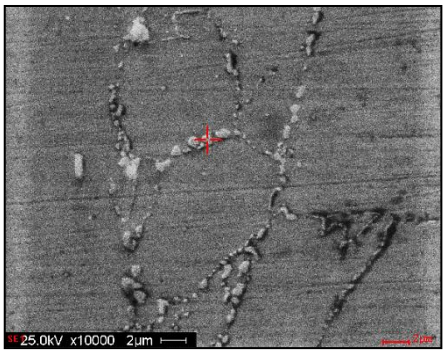
Рисунок 3.9 – Структура стали Х20Н6Г11М2АФБ после провоцирующего отпуска при 650ºС, 10 ч

Повышение температуры провоцирующего нагрева стали с 0,07 %С и 0,46 %N до 800 ºС приводит к приграничному выделению частиц (рисунок 3.10 а, б, в), обогащенных хромом, молибденом и ниобием. На рисунке 3.10 г представлены данные микроанализа матрицы образца, а на ри-

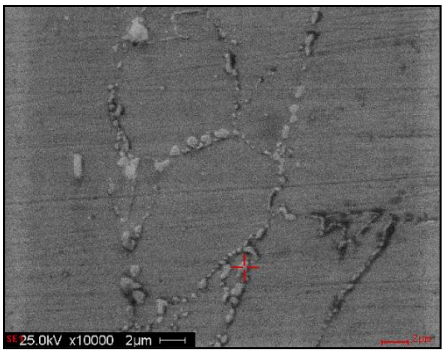
сунке 3.10 д, е показан состав приграничных частиц размером 0,5÷1 мкм, которые выделились в процессе изотермической выдержки при 800 ºС. Частицы обогащены по хрому на 6-9 % и по молибдену на 1,5 % по сравнению с матрицей. Следует отметить, что данные по химическому анализу частиц занижены, так как аналитический микрозонд может захватить не только частицу, но и часть менее легированной матрицы.




а




б




в

| Element | Wt% | At% |
|---|---|---|
| CK | 00.00 | 00.00 |
| NK | 00.00 | 00.00 |
| OK | 00.27 | 00.93 |
| NbL | 00.75 | 00.45 |
| MoL | 01.18 | 00.68 |
| VK | 00.63 | 00.69 |
| CrK | 19.26 | 20.46 |
| MnK | 10.98 | 11.03 |
| FeK | 58.45 | 57.79 |
| NiK | 08.48 | 07.97 |
| Matrix | Correction | ZAF |

г

| Element | Wt% | At% |
|---|---|---|
| CK | 00.00 | 00.00 |
| NK | 00.00 | 00.00 |
| OK | 00.57 | 01.96 |
| NbL | 01.27 | 00.75 |
| MoL | 02.53 | 01.45 |
| VK | 00.94 | 01.02 |
| CrK | 26.25 | 27.73 |
| MnK | 10.65 | 10.65 |
| FeK | 49.96 | 49.13 |
| NiK | 07.83 | 07.32 |
| Matrix | Correction | ZAF |

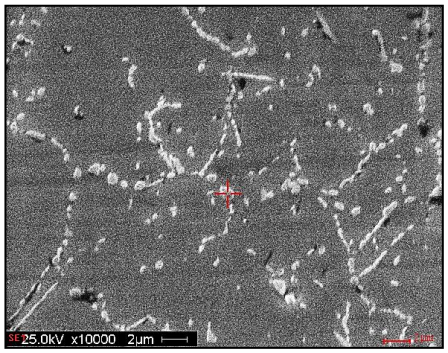
д

| Element | Wt% | At% |
|---|---|---|
| CK | 00.00 | 00.00 |
| NK | 00.00 | 00.00 |
| OK | 00.52 | 01.77 |
| NbL | 01.02 | 00.60 |
| MoL | 02.42 | 01.38 |
| VK | 00.48 | 00.52 |
| CrK | 28.85 | 30.40 |
| MnK | 10.86 | 10.84 |
| FeK | 49.34 | 48.41 |
| NiK | 06.52 | 06.08 |
| Matrix | Correction | ZAF |

е

Рисунок 3.10 – Структура стали Х20Н6Г11М2АФБ после изотермической выдержки при 800 ºС, 10 ч (а, б, в) и химический состав матрицы аустенита (г) и приграничных частиц (д, е)

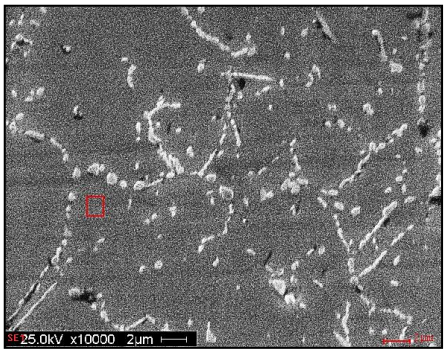
На рисунках 3.11 и 3.12 представлены распределение и микроанализ частиц, выделившихся в стали Х20Н6Г11М2АФБ (0,07 %С; 0,46 %N) после изотермической выдержки при 900 ºС в течение 10 и 100 часов соответственно. Все границы декорированы частицами. Происходит выделение цепочек и отдельных частиц, размер которых близок к размеру частиц, выделившихся при 800 ºС. Однако размер отдельных выделений достигает 2,5 мкм. Микроанализ показал, что эти частицы обогащены по молибдену, ниобию, хрому и азоту (следовательно, окружающая частицы матрица может быть обеднена этими элементами). Можно полагать, что по границам зерен и субзерен в процессе изотермических выдержек происходит выделение частиц высокохромистой карбидной фазы типа $Me_{23}C_6$, карбонитридов ниобия и нитрида $Cr_2N$, а также χ-фазы, обогащенной молибденом и хромом.




а

| Element | Wt% | At% |
|---|---|---|
| CK | 00.00 | 00.00 |
| NK | 00.00 | 00.00 |
| OK | 00.44 | 01.50 |
| NbL | 01.23 | 00.72 |
| MoL | 01.73 | 00.98 |
| VK | 01.60 | 01.72 |
| CrK | 33.58 | 35.24 |
| MnK | 08.78 | 08.72 |
| FeK | 45.98 | 44.93 |
| NiK | 06.66 | 06.19 |
| Matrix | Correction | ZAF |

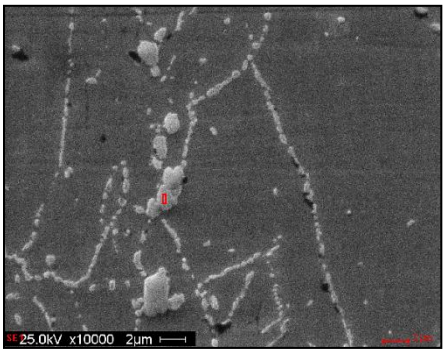
г




б

| Elment | Wt% | At% |
|---|---|---|
| CK | 0.00 | 00.00 |
| NK | 00.00 | 00.00 |
| OK | 00.22 | 00.78 |
| NbL | 00.78 | 00.46 |
| MoL | 01.90 | 01.10 |
| VK | 00.99 | 01.08 |
| CrK | 18.29 | 19.51 |
| MnK | 11.06 | 11.16 |
| FeK | 59.05 | 58.64 |
| NiK | 07.70 | 07.28 |
| Matrix | Correction | ZAF |

д

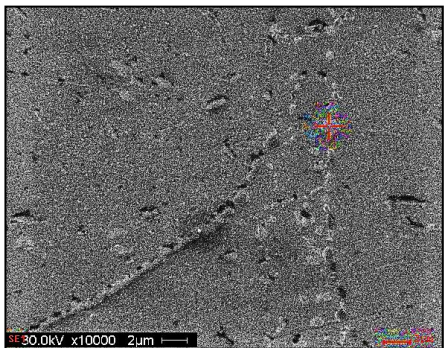



в

| Element | Wt% | At% |
|---|---|---|
| CK | 00.00 | 00.00 |
| NK | 00.51 | 02.12 |
| OK | 00.62 | 02.29 |
| NbL | 21.12 | 13.37 |
| MoL | 03.42 | 02.10 |
| VK | 01.61 | 01.86 |
| CrK | 23.37 | 26.43 |
| MnK | 07.75 | 08.30 |
| FeK | 36.47 | 38.40 |
| NiK | 05.13 | 05.14 |
| Matrix | Correction | ZAF |

е

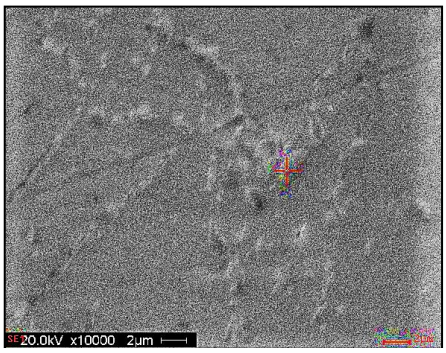
Рисунок 3.11 – Структура стали Х20Н6Г11М2АФБ после изотермической выдержки при 900 ºС, 10 ч (а, б, в) и химический состав матрицы аустенита (д) и приграничных частиц (г, е)




а

| Element | Wt% | At% |
|---|---|---|
| CK | 00.00 | 00.00 |
| NK | 00.00 | 00.00 |
| OK | 00.49 | 01.70 |
| NbL | 00.88 | 00.52 |
| MoL | 02.26 | 01.29 |
| VK | 00.82 | 00.89 |
| CrK | 21.51 | 22.77 |
| MnK | 11.26 | 11.28 |
| FeK | 55.84 | 55.04 |
| NiK | 06.93 | 06.50 |
| Matrix | Correction | ZAF |

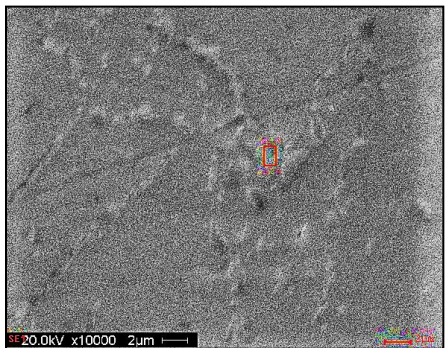
г




б

| Element | Wt% | At% |
|---|---|---|
| CK | 00.00 | 00.00 |
| NK | 00.32 | 01.23 |
| OK | 00.38 | 01.30 |
| NbL | 01.48 | 00.87 |
| MoL | 01.44 | 00.82 |
| VK | 00.93 | 01.00 |
| CrK | 26.95 | 28.21 |
| MnK | 10.01 | 09.92 |
| FeK | 51.43 | 50.12 |
| NiK | 07.05 | 06.54 |
| Matrix | Correction | ZAF |

д




в

| Element | Wt% | At% |
|---|---|---|
| CK | 00.00 | 00.00 |
| NK | 00.00 | 00.00 |
| OK | 00.38 | 01.30 |
| NbL | 01.40 | 00.84 |
| MoL | 02.07 | 01.19 |
| VK | 01.19 | 01.29 |
| CrK | 22.07 | 23.47 |
| MnK | 09.92 | 09.98 |
| FeK | 54.55 | 54.00 |
| NiK | 08.43 | 07.93 |
| Matrix | Correction | ZAF |

е

Рисунок 3.12 – Структура стали Х20Н6Г11М2АФБ после изотермической выдержки при 900 ºС, 100 ч (а, б, в) и химический состав приграничных частиц (г, д, е)

Из научных публикаций известно, что выделение χ-фазы характерно для нержавеющих аустенитных сталей с содержанием молибдена 5-6% (рисунок 3.13 а, б) и высокохромистых молибденсодержащих дуплекс и супердуплекс-сталей (рисунок 3.13 в) [502]. Отмечается, что формирование частиц χ-фазы происходит в высокотемпературной области (900-950°С). При этом выведение хрома и молибдена из аустенита способно вызвать появление склонности к МКК.




а б в

Рисунок 3.13 – Диаграммы выделений при изотермических выдержках в аустенитной стали 0,05%C-17%Cr-13%Ni-**5%Mo** с 0,039%N (а) и 0,145%N (б); и дуплекс-сталях 2507, 2205, 2304 (в) [502]

Сложность выявления указанной интерметаллидной фазы связана с тем, что при электрополировке окружающие частицу менее коррозионностойкие области (вероятно обедненные по хрому) быстрее всего растравливаются, и частицы практически полностью выпадают в электролит. Поэтому оценить размер, морфологию и фазовый состав частиц достаточно трудно. Исходя из этого, при изучении образцов в электронном микроскопе основное внимание было уделено приграничным частицам, а именно тем остаткам фаз, которые сохранились после полировки.

После провоцирующего нагрева стали Х20Н6Г11М2АФБ (0,07 %С; 0,46 %N) при 900 ºС в течение 10 часов по границам зерен происходит выделение карбидов типа $Me_{23}C_6$ (возможно легированного азотом и другими элементами) в виде цепочек частиц (рисунок 3.14 а, е). По границам зерен или субзерен встречаются остатки от более крупных выделений, которые имеют неправильную округлую форму. Вероятно, это частицы χ-фазы. Анализ микродифракций от остатков такой частицы, которая не выпала при электрополировке, подтверждает существование χ-фазы (рисунок 3.14 в, г) с параметром 8.92 å и с ОЦК решеткой. На рисунке 3.14 г отмечена сетка рефлексов от χ-фазы с осью зоны [7 2 -17].

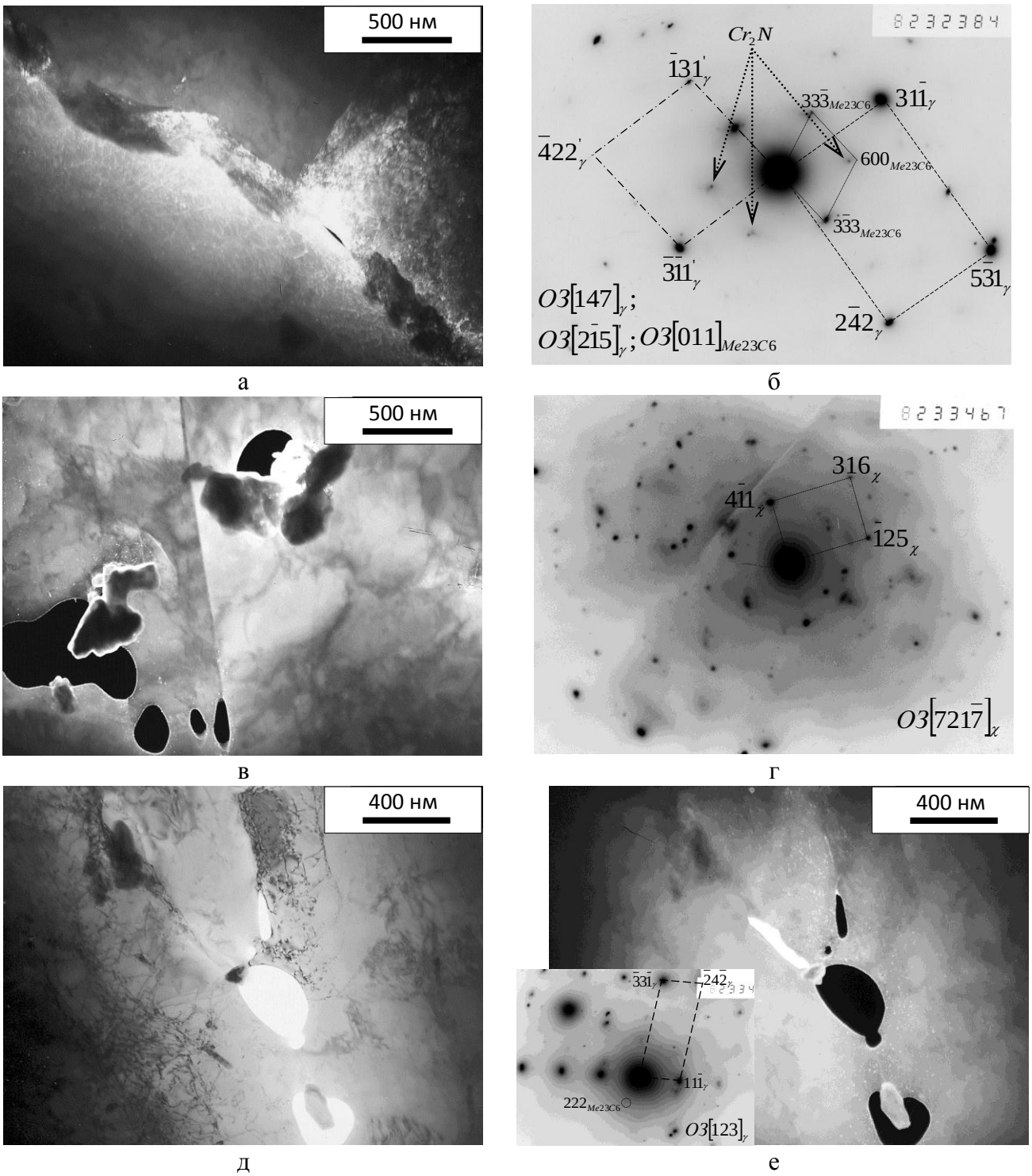
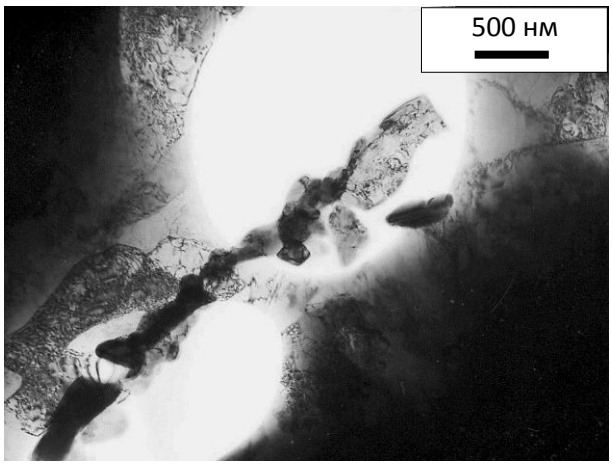


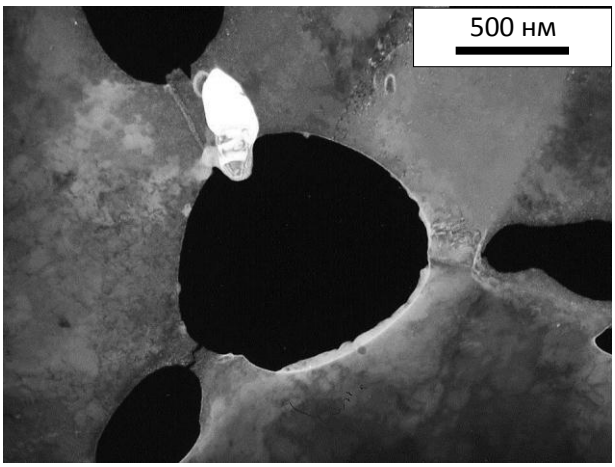

Рисунок 3.14 – Структура образца стали Х20Н6Г11М2АФБ (0,07 %С; 0,46 %N) после изотермической выдержки при 900 ºС, 10 ч

а – темнопольное изображение в рефлексе $(3\ \bar{3}3)_{Me23C6}$;
б, г – микродифракция и схема ее расшифровки;
в – темнопольное изображение в рефлексе $(4\ \bar{1}1)_\chi$;
д – светлопольное изображение;
е - темнопольное изображение в рефлексе $(222)_{Me23C6}$

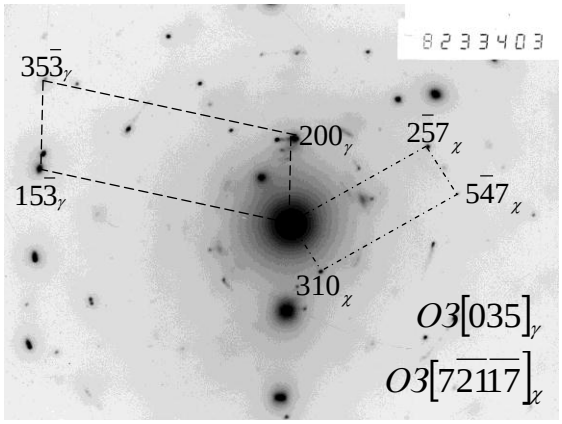
Увеличение времени выдержки стали Х20Н6Г11М2АФБ (0,07 %С; 0,46 %N) при 900 ºС до 100 часов приводит к развитию процесса роста и коалесценции частиц с увеличением размеров окружающих обедненных матричных областей (рисунок 3.15 а-б). Об этом можно судить по большему размеру растравленных при электрополировке областей вокруг частиц. Анализ микродифракций также показал наличие χ-фазы после старения 100 ч при 900 °С (рисунок 3.15 в, ось зоны χ-фазы [7 -21 -17]).




а




б



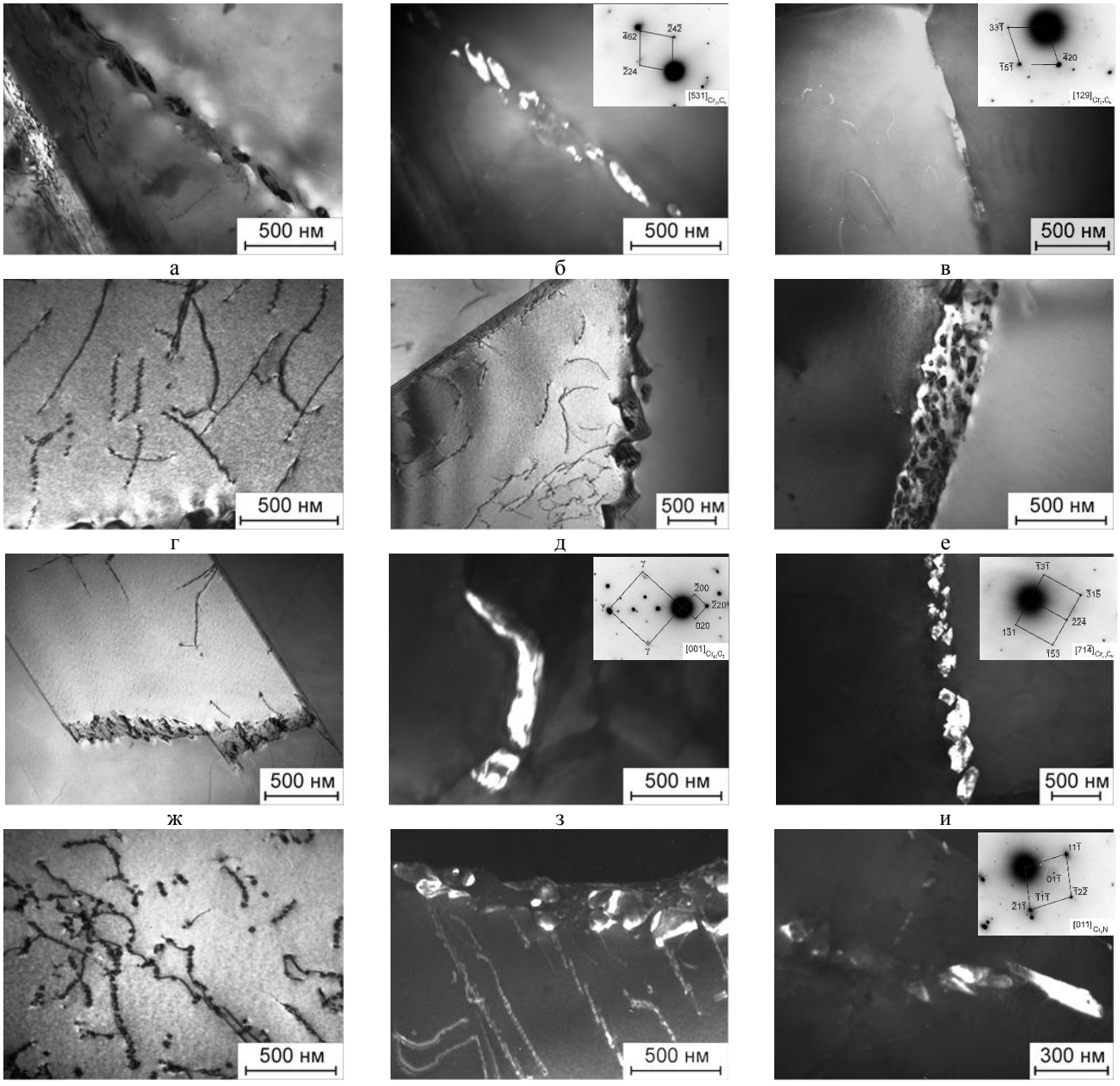

в

Рисунок 3.15 – Структура образца стали Х20Н6Г11М2АФБ (0,07 %С; 0,46 %N) после изотермической выдержки при 900 ºС, 100 ч

а – светлопольное изображение;
б – темнопольное изображение в рефлексе $(310)_{\chi}$;
в – микродифракция и схема ее расшифровки

Таким образом, из исследований структуры следует, что причиной наблюдаемого для стали Х20Н6Г11М2АФБ (0,07 %С; 0,46 %N) разграничения двух областей МКК (рисунок 3.6 б) является различие в природе зернограничных частиц, образующихся в интервале температур от 650 до 850°С и в высокотемпературной области при 900 °С и вызывающих сенсибилизацию. В первой области склонность к МКК обусловлена выделением хромсодержащих карбидов и нитридов. Во второй – обеднение приграничных зон по хрому и молибдену связано с формированием χ-фазы, в то время как вблизи крупных частиц карбидной и карбонитридной фазы возможно происходит выравнивание концентрации Cr и Mo благодаря высокотемпературной диффузии при длительной выдержке (10 и 100 ч). Данное заключение согласуется с известными данными о преимущественном появлении склонности к МКК на этапе предвыделений хромсодержащих карбидов.

Сталь Х20Н6Г11М2АФБ с еще более высоким содержанием углерода – 0,075 % (0,42% N) испытывалась только после провоцирующих нагревов при 700, 750 и 800 ºС в течение 1 и 10 часов, и при всех шести режимах подвергалась МКК (рисунок 3.6 а). Исследования структуры показали, что с повышением температуры от 700 до 750 ºС при выдержке 1 час размер зернограничных хромсодержащих карбидов $Me_{23}C_6$ увеличивается в два раза от 200 нм до 400 нм (рисунок 3.16 а, б, ж).



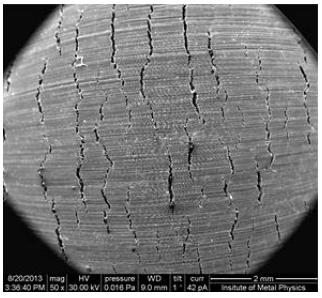

а б в г д е ж з и к л м

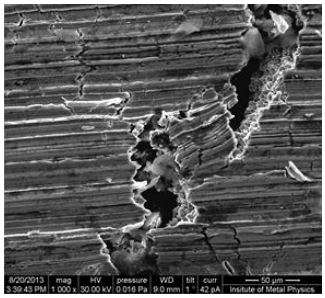
Рисунок 3.16 – Структура стали Х20Н6Г11М2АФБ с содержанием углерода 0,075% после провоцирующего отпуска при 700°С, 1 час (а, б) и 700°С, 10 часов (в, г); 750°С, 1 час (д - ж) и 750°С, 10 часов (з, и); 800°С, 1 час (к, л) и 800°С, 10 часов (м):

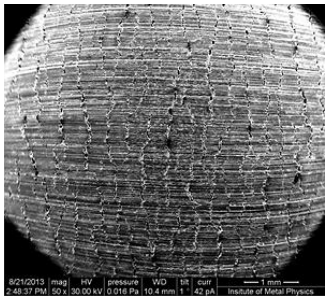
а, г, д, е, ж, к - светлопольное и б, в, з, к, м, н - темнопольное изображения
а, б, в, д - и, л, м - карбид хрома $Me_{23}C_6$,
г, к, л - когерентные частицы нитрида ванадия, выделившиеся на дислокациях

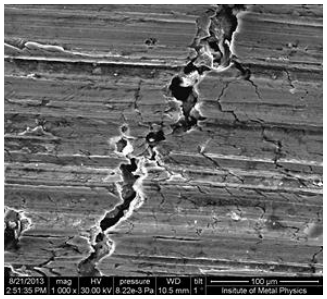
Часовая выдержка стали с 0,075 %C и 0,42 %N при более высокой температуре 800 ºС приводит к интенсивному выделению нитридов ванадия VN на дислокациях, нитридов и карбидов хрома – по границам зерен (рисунок 3.16 л, м). Нагрев в течение 10 часов вызывает коагуляцию зернограничных избыточных фаз, причем наиболее крупные частицы (до 700÷800 нм) образуются при температуре 700 ºС, частицы размером до 500 нм – при 750 ºС и относительно небольшие (200÷300 нм) – при 800 ºС (рисунок 3.16 в, з, к, н).

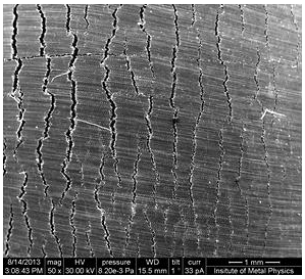
Исследования азотсодержащей стали Х20Н6Г11М2АФБ с 0,09 % углерода показали расширение температурной области МКК с началом сенсибилизации при 650 ºС уже при часовой выдержке (кривая Роллансона – рисунок 3.6 в). На рисунке 3.17 представлены участки поверхности изогнутых образцов после испытаний на МКК с провоцирующими нагревами в течение 1 и 10 часов при 650, 750 и 800 ºС.

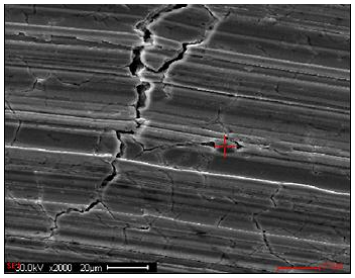

а

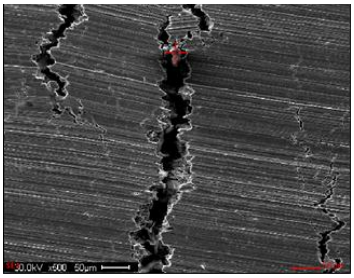

б

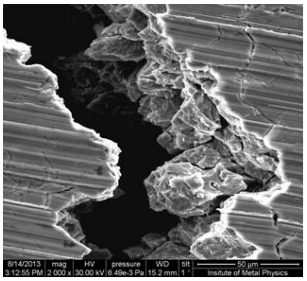

в

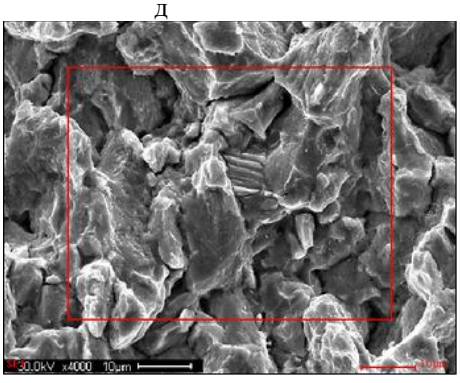

г

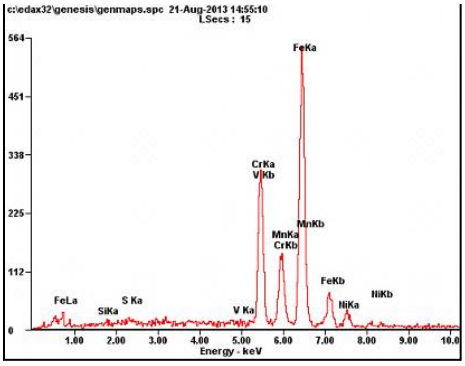

д


е


ж


з



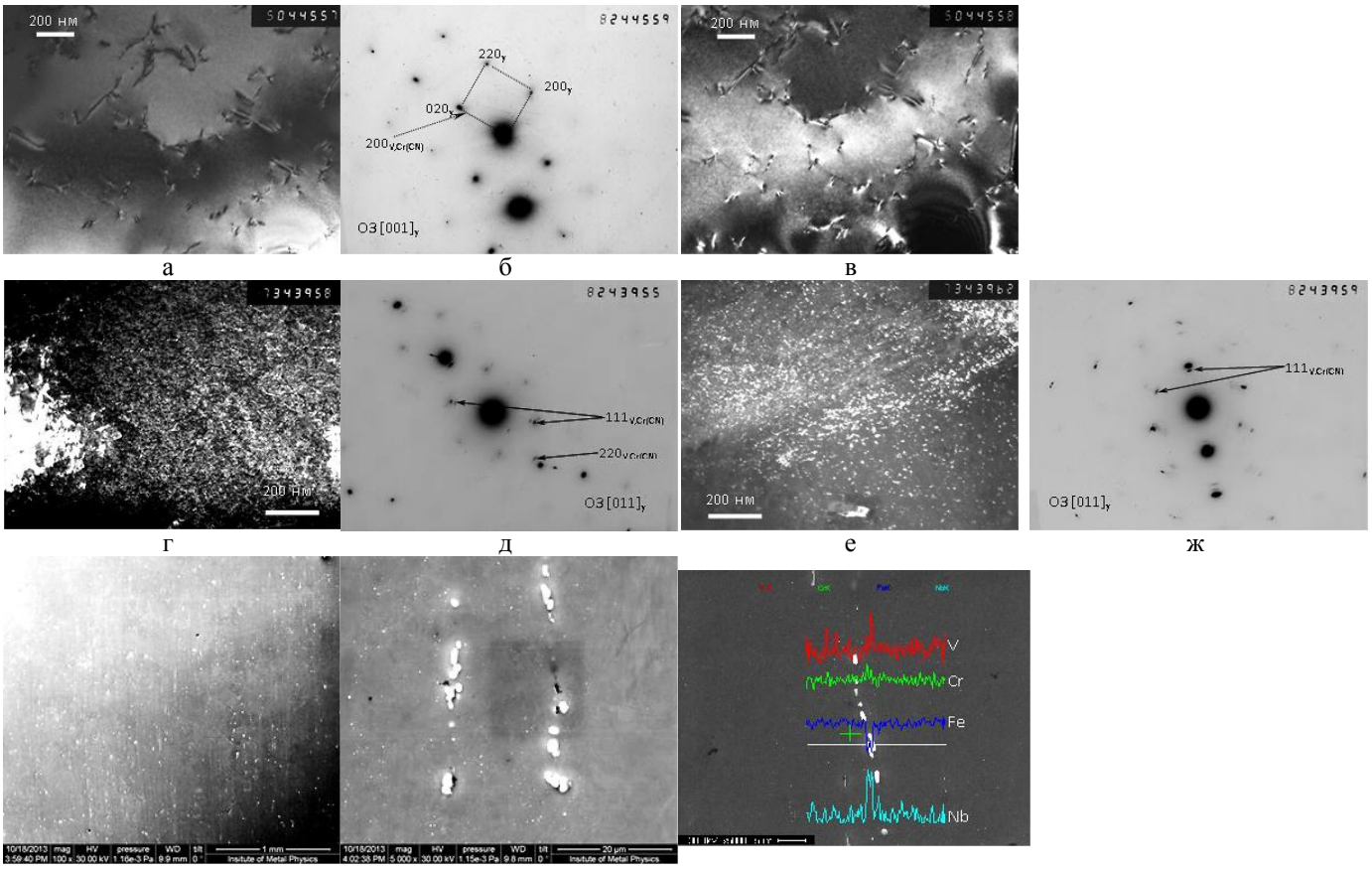



| element | Wt% | At% |
|---|---|---|
| SiK | 00.97 | 01.87 |
| VK | 00.58 | 00.61 |
| CrK | 21.72 | 22.57 |
| MnK | 10.86 | 10.68 |
| NiK | 05.03 | 04.63 |
| Matrix | Correction | ZAF |

и к л

Рисунок 3.17 – Внешний вид (а-и) и элементный состав (к, л) поверхности изогнутых образцов стали марки Х20Н6Г11М2АФБ с содержанием углерода 0,09% после провоцирующего отпуска: а, б - 650ºС, 1 час; в, г - 800ºС, 1 час; д, е, ж, з - 750ºС, 10 часов; и, к, л - 650ºС, 10 часов.

При малом увеличении (рисунок 3.17 а, в, д) видны множественные длинные трещины, связанные с границами зерен и свидетельствующие об интенсивном развитии МКК. Состав поверхности излома трещин примерно отвечает составу стали (рисунок 3.17 и, к, л) и не объясняет причину межзеренного разрушения. В аустенитном зерне, на дислокациях обнаружены дисперсные частицы типа V,Cr(C,N) размером до ~10 нм (рисунок 3.18 а-ж) и карбонитриды типа Nb,V(CN), возможно, легированные хромом (рисунок 3.18 з-к), также не ухудшающие стойкость стали против МКК. Именно результаты электронно-микроскопического исследования, показывающие выделения крупных хромсодержащих частиц $Me_{23}C_6$ (размером до ~1000 нм) в виде цепочек по границам зерен (рисунок 3.19), свидетельствуют о возможной склонности к МКК.

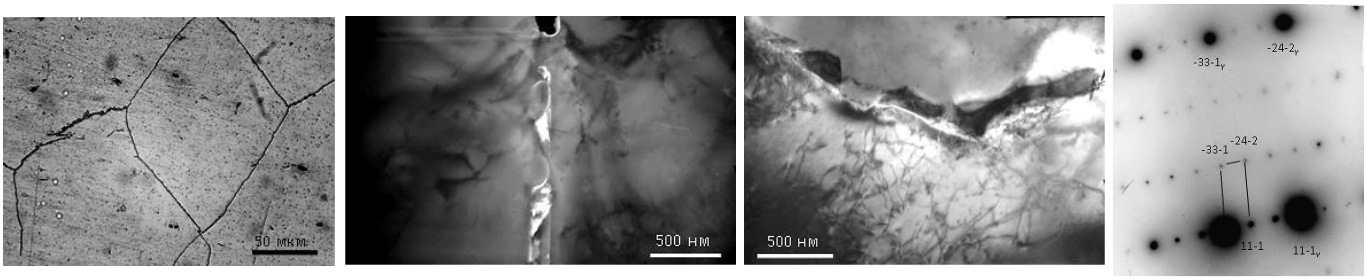



а б в

г д е ж

з и к

Рисунок 3.18 – Частицы типа V,Cr(C,N) (а-ж) и карбонитриды типа Nb,V(CN) (з, и, к) в стали марки Х20Н6Г11М2АФБ с содержанием углерода 0,09% после провоцирующего отпуска при 800ºС, 1час (а, б, в, з, и, к); 650ºС, 10 часов (г,д) и 750ºС, 10 часов (е, ж): а -светлопольное изображение; в - темнопольное изображение в рефлексе (11 $\bar{1}$)γ; г -темнопольное изображение в рефлексе (220)V,Cr(CN); е - темнопольное изображение в рефлексе (111)V,Cr(C,N); б, д, ж – соответствующие микродифракции и схемыих расшифровки; к - изменение содержания Nb, V, Cr и Fe в районе частицы (и).




а б в г

Рисунок 3.19 – Хромсодержащие карбиды $Me_{23}C_6$ на границах аустенитных зерен в стали марки Х20Н6Г11М2АФБ с содержанием углерода 0,09% после провоцирующего отпуска при 700ºС, 1 час (б) и 10 часов (а, в, г); г - микродифракция от фазы типа $Me_{23}C_6$ Ось зоны частицы и матричной γ-фазы [123]

Таким образом, выявлена тенденция изменения природы зернограничных частиц, вызывающих межкристаллитную коррозию хромомарганцевоникелевой азотсодержащей стали Х20Н6Г11М2АФБ (~0,45%N) при повышении температуры провоцирующего нагрева: при 700ºС – это специальные карбиды $Me_{23}C_6$; при 750ºС – совместное выделение $Me_{23}C_6$ и нитрида хрома $Cr_2N$; при 800 ºС – преимущественное образование $Cr_2N$; и, наконец, при 900 ºС – формирование χ-фазы.

## 3.2 Влияние содержания карбидо- и нитридообразующих элементов

### 3.2.1 Исследование влияния хрома и молибдена

Оценку влияния карбидо- и нитридообразующих элементов хрома и молибдена на стойкость к МКК осуществляли на лабораторных плавках стали марки 04Х20Н14Г6М2АСБ с варьированием содержания от 16 до 26 %Cr и от 0 до 2,9 %Mo при постоянном базовом составе: ~0,05 % C; 0,4% N; 0,2% V; 0,4% Nb; 14% Ni; 6% Mn (Приложение Б, таблица 4). При повышенных концентрациях этих ферритообразующих элементов в стали (≥23% Cr и ≥2,5% Mo) в ходе нагревов под закалку наблюдалось образование δ-феррита, который при последующем часовом провоцирующем нагреве (при 700-800 ºС) частично распадался с выделением карбидов внутри и по границам ферритных зерен, без образования σ-фазы. Все испытанные образцы, как чисто аустенитные, так и двухфазные, оказались стойкими к МКК, что полностью подтверждает позицию Каховского Н.И. [70] о том, что обеднение ферритных зерен, обогащенных хромом и молибденом и вследствие это-

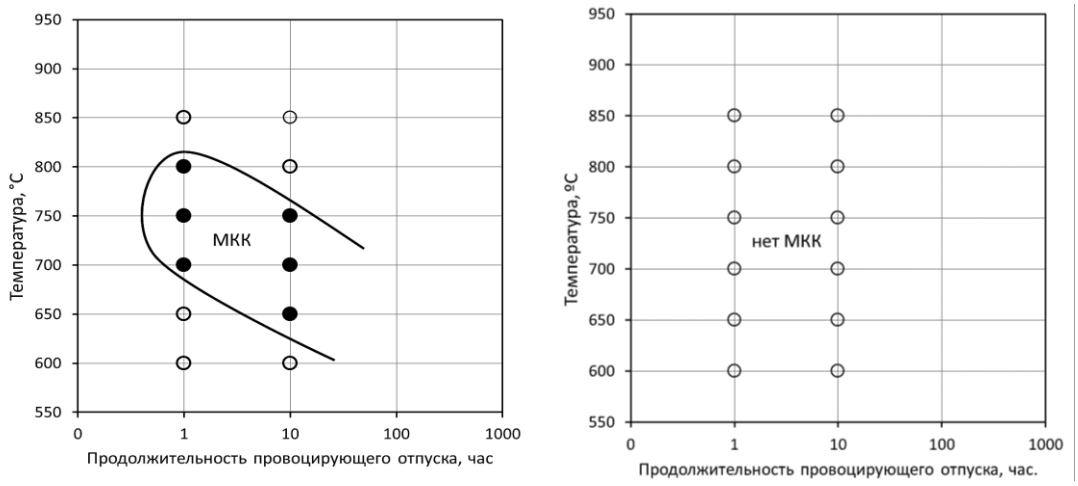
го обладающих повышенной коррозионной стойкостью по сравнению с аустенитом, не вызывает нарушения их пассивного состояния. Кроме того, ферритные зерна, располагаясь между аустенитными и окружая их, препятствуют воздействию агрессивной среды на границы зерен аустенита, предотвращая тем самым развитие межкристаллитной коррозии вглубь металла.

### 3.2.2 Исследование влияния ниобия и ванадия

При разработке нержавеющих свариваемых сталей аустенитного класса, предназначенных для работы в агрессивных средах, для предотвращения МКК применяется стабилизация их более сильными карбидо- и нитридообразующими элементами, чем хром и молибден. В качестве таких элементов в азотсодержащих сталях применяются ниобий, реже – ванадий, определение оптимального их содержания является важнейшей задачей. Для исследований были изготовлены лабораторные плавки стали 04Х20Н6Г11М2АФБ с низкой концентрацией углерода (0,04÷0,05 %C) и высокой – азота (0,45÷0,50 %N), с 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 (рисунок 2.19). Результаты изучения структуры и механических свойств исследуемых сталей представлены в п. 2.2.1.

Испытания на межкристаллитную коррозию образцов после аустенитизации при 1150 ºС и различных режимов провоцирующего отпуска в интервале температур от 600 °С до 850 °С включительно и продолжительностью 1 и 10 часов показали отсутствие склонности к МКК для всех составов за исключением стали, содержащей 0,14 % ванадия, без ниобия (рисунок 3.20).

Азотсодержащая сталь марки 04Х20Н6Г11М2АФБ, содержащая 0,14 % ванадия и не стабилизированная ниобием, в состоянии после аустенитизации, когда все легирующие элементы растворены в аустените, проявила склонность к МКК после часового провоцирующего отпуска при температурах 700, 750, 800 ºС. При увеличении продолжительности выдержки до 10 часов опасный интервал провоцирующего отпуска, вызывающего межкристаллитную коррозию, сдвигался к более низким температурам 650÷750 °С (рисунок 3.20 а). Это объясняется тем, что при высоких температурах (≥750 ºС) за счет диффузии хрома из объема зерна при большой длительности отпуска происходит снижение степени обеднения приграничной зоны. При низких температурах (≤650 ºС) вследствие постепенной объемной диффузии углерода и приграничной диффузии хрома такие обедненные хромом зоны, наоборот, образуются [40].




а б

Рисунок 3.20 – С-образные кривые (кривые Роллансона), полученные при испытании на МКК стали 04Х20Н6Г11М2АФБ с различным содержанием V и Nb (после аустенитизации при 1150°С): состав без Nb и с 0,14% V (а); остальные исследуемые составы с 0,02÷0,76% V и 0÷0,28%Nb (б) ○ – нет склонности к МКК; ● – склонны к МКК.

Остальные исследуемые составы с 0,02÷0,76% V и 0÷0,28% Nb не проявили склонности к межкристаллитной коррозии после провоцирующих отпусков в интервале температур 600÷850 ºС в течение 1 и 10 часов (рисунок 3.20 б). Экспериментально обнаруженные области склонности к МКК стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ (0,04÷0,05%С; 0,45÷0,50%N) в зависимости от концентраций ванадия и ниобия представлены на рисунке 3.21.

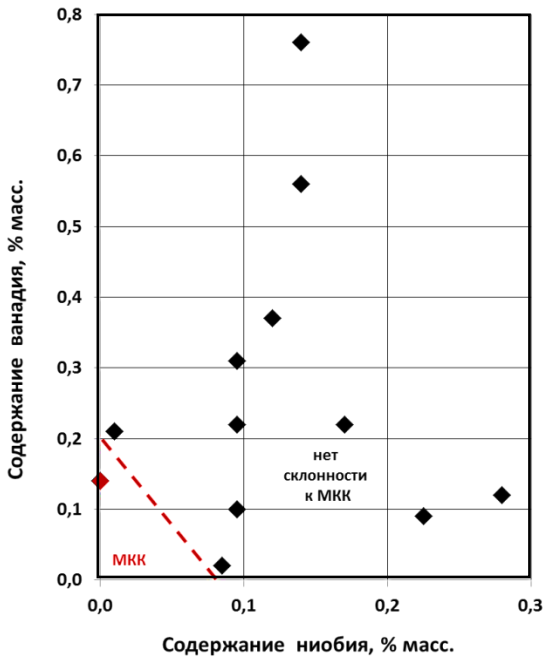



Рисунок 3.21 – Области склонности к межкристаллитной коррозии стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ (0,04÷0,05%С; 0,45÷0,50%N) в зависимости от содержания ванадия и ниобия

В результате проведенных исследований с варьированием Nb и V показано:

- ванадий можно рассматривать в качестве дополнительного элемента-стабилизатора против МКК, частично заменяющего ниобий;
- стабилизирующее действие ванадия против МКК в 2,5 раза ниже действия ниобия; определено соотношение (2,5Nb+V или Nb+0,4V), учитывающее указанную разницу при совместном легировании для предотвращения межкристаллитной коррозии.

### 3.2.3 Определение соотношения содержания элементов-стабилизаторов МКК к концентрации углерода

В результате ранее проведенных исследований склонности к МКК стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ [479] было получено следующее соотношение суммарного содержания ниобия и ванадия к концентрации углерода, обеспечивающего стойкость к МКК:

$(Nb+V)/(C-0,02) \geq 8,2 \div 8,3$ (3.1).

Разработанный критерий был включен в формулу изобретения при оформлении патента РФ №2392348 «Коррозионно-стойкая высокопрочная немагнитная сталь и способ её термодеформационной обработки» [488].

Исследования плавок с варьированием Nb и V показали, что стабилизирующее действие ванадия против МКК в 2,5 раза ниже действия ниобия (раздел 3.2.2.), и поэтому логичнее при расчете необходимого количества элементов-стабилизаторов вместо параметра (Nb+V)/(C-0,02) рассматривать откорректированный параметр (Nb+0,4V)/(C-0,02).

На базе результатов испытаний 70 промышленных и лабораторных плавок сталей 04Х20Н6Г11М2АФБ и 04Х20Н14Г6М2АСБ с различным содержанием Nb, V и C и концентрацией азота в интервале 0,25÷0,55 %N были построены области склонности и стойкости к МКК в зависимости от условного концентрационного параметра (Nb+0,4V) и содержания углерода (C-0,02), связываемого в карбиды при провоцирующих нагревах (рисунок 3.22 а, б). Разграничение этих областей позволило получить критерий, обеспечивающий невосприимчивость к МКК и определяющий необходимое количество ниобия и ванадия в зависимости от содержания углерода в стали:

$Nb+0,4V \cdot \geq 7 \cdot (C-0,02)$ (3.2)

или $(Nb+0,4V)/(C-0,02) \cdot \geq 7$ (3.3)

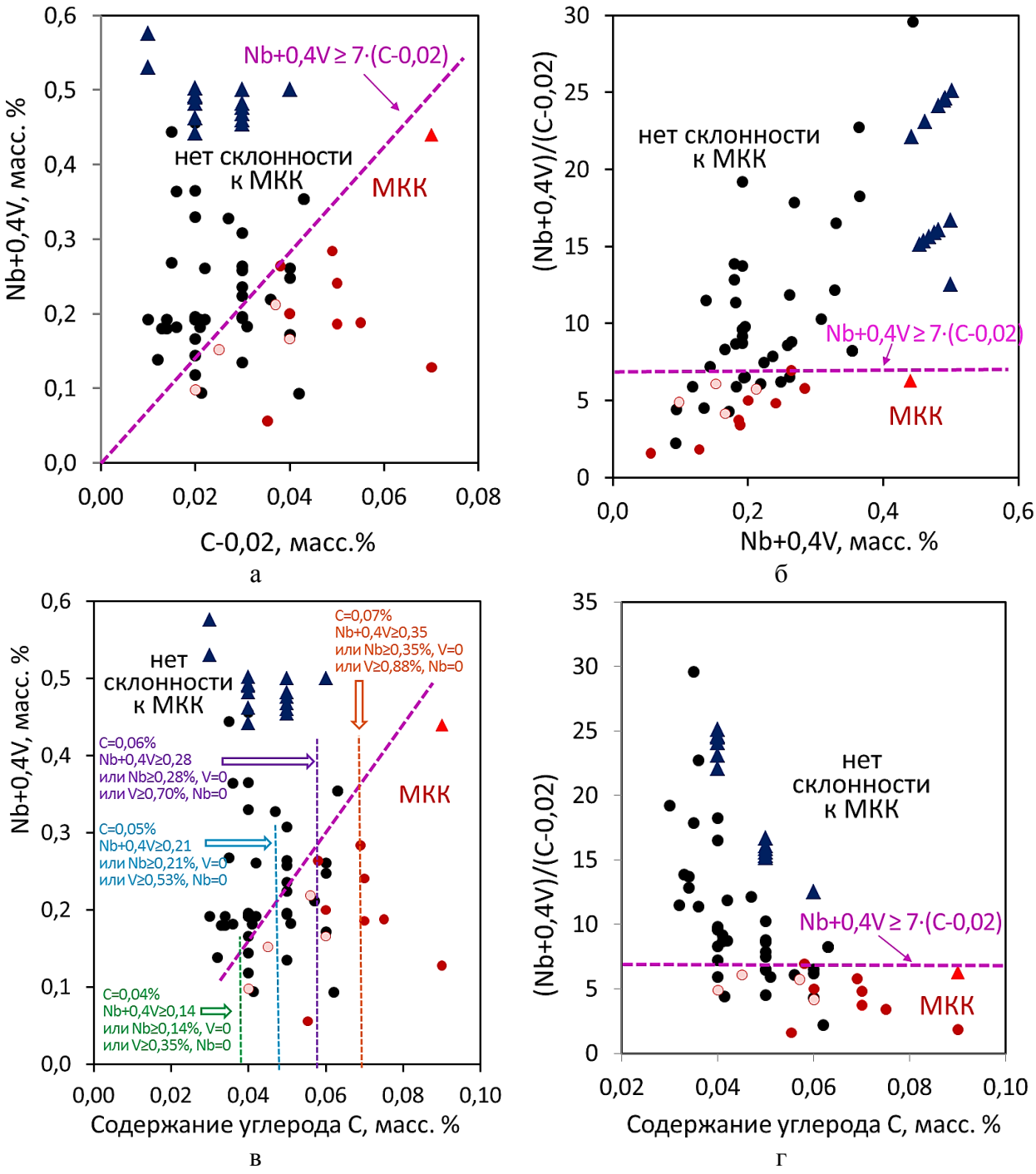



Рисунок 3.22 – Влияние углерода и условного концентрационного параметра Nb+0,4V на склонность сталей Х20Н6Г11М2АФБ (●,●,○) и Х20Н14Г6М2АСБ (▲,▲) к МКК (после провоцирующего нагрева при 700÷800°С в течение 1 часа)

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

Сравнение значений откорректированного критерия (3.2) склонности к МКК и полученного ранее (3.1) (таблица 3.1, рисунок 3.23) для серии плавок стали Х20Н6Г11М2АФБ, проявивших чувствительность к межкристаллитной коррозии, свидетельствуют о большей достоверности первого.

Таблица 3.1 – Значения критериев (Nb+0,4V)/(C-0,02) и (Nb+V)/(C-0,02) в зависимости от содержания элементов внедрения и элементов-стабилизаторов в стали Х20Н6Г11М2АФБ различных плавок, проявивших склонность к МКК

| C | N | V | Nb | Условие стойкости к МКК (3.3) **(Nb+0,4V)/(C-0,02)≥7** | Условие стойкости к МКК (3.1) **(Nb+V)/(C-0,02)≥8,3** |
|---|---|---|---|---|---|
| Значения параметров показывают различие в склонности к МКК | | | | | |
| 0,040 | 0,47 | 0,12 | 0,05 | 4,90 | 8,50 / д.б. стойкие к МКК |
| 0,045 | 0,49 | 0,18 | 0,08 | 6,08 | 10,40 / д.б. стойкие к МКК |
| 0,058 | 0,46 | 0,16 | 0,20 | 6,95 | 9,47 / д.б. стойкие к МКК |
| Значения параметров одинаково свидетельствуют о склонности к МКК | | | | | |
| 0,055 | 0,52 | 0,14 | 0,00 | 1,59 | 3,97 |
| 0,057 | 0,46 | 0,13 | 0,16 | 5,73 | 7,84 |
| 0,060 | 0,42 | 0,15 | 0,14 | 5,00 | 7,25 |
| 0,060 | 0,59 | 0,14 | 0,11 | 4,15 | 6,25 |
| 0,069 | 0,46 | 0,16 | 0,22 | 5,80 | 7,76 |
| 0,070 | 0,38 | 0,14 | 0,13 | 3,72 | 5,40 |
| 0,070 | 0,42 | 0,14 | 0,185 | 4,82 | 6,50 |
| 0,075 | 0,42 | 0,12 | 0,14 | 3,42 | 4,73 |
| 0,090 | 0,38 | 0,20 | 0,36 | 6,29 | 8,00 |
| 0,090 | 0,45 | 0,12 | 0,08 | 1,83 | 2,86 |

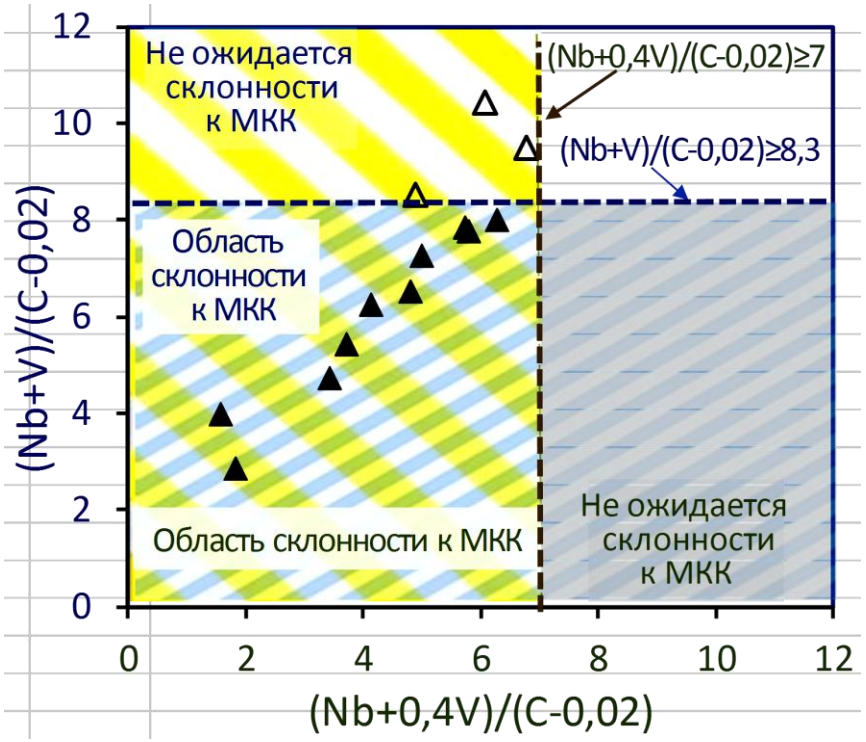



Рисунок 3.23 – Сравнение критериев склонности к МКК, учитывающих различное соотношение Nb и V
▲ – образцы стали Х20Н6Г11М2АФБ с различным содержанием углерода, ниобия и ванадия, проявившие склонность к МКК

Следует отметить, что невыполнение соотношения (3.2) при содержании углерода C≤0,062% не всегда приводит к появлению МКК, как видно из рисунка 3.22 г, это связано с различным структурным состоянием азотсодержащей стали, формируемой в результате ВТМО, и будет рассмотрено ниже. В то же время, при содержании C > 0,062 % опасность возникновения склонности к МКК очень велика (рисунок 3.22 г). Для исключения МКК требуется введение значительных количеств ниобия и ванадия (> 0,3 %Nb или >0,74 %V) (рисунок 3.22 в), что, в свою очередь, приводит к катастрофическому снижению ударной вязкости азотсодержащей стали, полученной в результате закалки с прокатного нагрева (рисунки 2.20, 3.24).

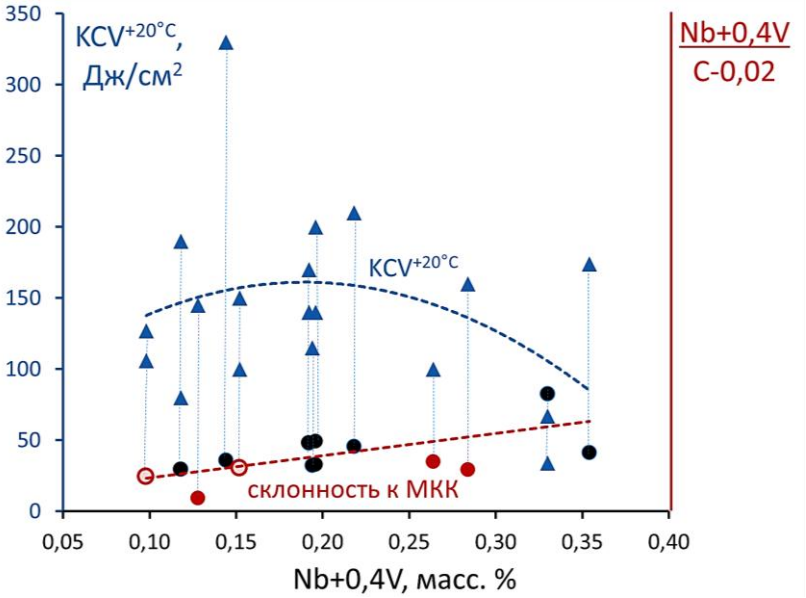



Рисунок 3.24 – Влияние ниобия и ванадия (в виде параметра Nb+0,4V) на склонность к МКК и ударную вязкость металла листового проката стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (ЗПН) заводского производства ▲ - ударная вязкость; ● – нет склонности к МКК; ● – склонны к МКК; ○ – непостоянная склонность к МКК после провоцирующего нагрева при 700÷800°С в течение 1 часа

Обобщая результаты исследований, описанных выше (пп. 3.1 и 3.2), и сопоставляя определенные на кривых Роллансона (рисунки 3.5; 3.6; 3.1) значения критической температуры $T_{кр}$ и минимальной продолжительности нагрева $\tau_{min}$, при которой появляется МКК (рисунок 3.25), можно сделать следующие выводы:

– низкоуглеродистые стабилизированные ниобием и ванадием (Nb+0,4V)/(C-0,02)≥7) азотсодержащие хромомарганцевоникелевые стали начинают проявлять склонность к МКК после нагревов при повышенных температурах 800÷850 °С в течение не менее 50 часов – при содержании C ≤0,04 % и 10 часов – при C~0,05 %;

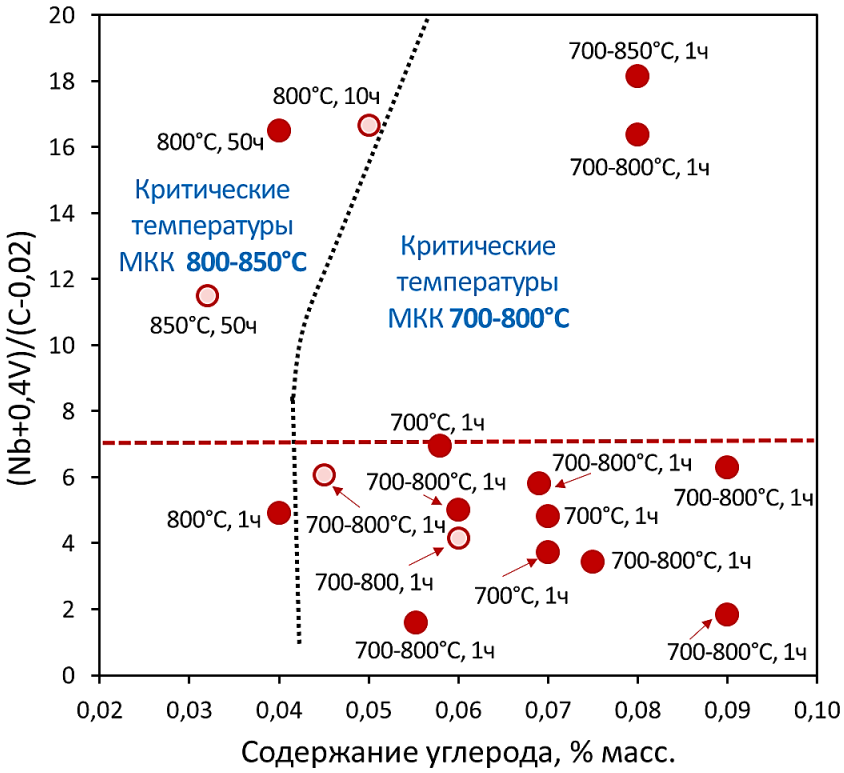



Рисунок 3.25 – Влияние углерода, ниобия и ванадия на значения критической температуры $T_{кр}$ и минимальной продолжительности нагрева $\tau_{min}$, при которых появляется склонность к МКК азотсодержащих хромомарганцевоникелевых сталей;
● – склонны к МКК; ○ – непостоянная склонность к МКК

– недостаточно стабилизированные ниобием и ванадием (Nb+0,4V)/(C-0,02)<7) азотсодержащие стали с содержанием углерода C≥0,05 % подвергаются МКК после одночасовой выдержки в области температур 700÷800 °С;
– в стали с содержанием углерода C≥0,07 % при увеличении концентрации азота от 0,38 до 0,52% область критических температур МКК расширяется, охватывая диапазон от 650 до 900°С (рисунок 3.26);
– легирование высокоуглеродистых (C≥0,08 %) азотсодержащих сталей ниобием или ванадием в количестве до 0,9÷1,0 % не всегда обеспечивает стойкость к межкристаллитной коррозии, как это было установлено для хромомарганцевоникелевых сталей НН3Б (08Х18Н5Г12АБ1) и НН3Ф (08Х18Н5Г12АФ1) (рисунок 3.5 в) [479];
– для проведения оценки стойкости к МКК хромомарганцевых азотсодержащих сталей рекомендовано осуществлять провоцирующий нагрев образцов при двух температурах 700 и 800 °С, обеспечивая тем самым выявление межкристаллитной коррозии, обусловленной выделением специальных хромсодержащих карбидов (при 700 °С) и нитридов хрома (при 800 °С). Данное

требование включено в Технические условия ТУ 5.961-11837-2004 «Прокат листовой горячекатаный из коррозионностойкой азотсодержащей аустенитной стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ».

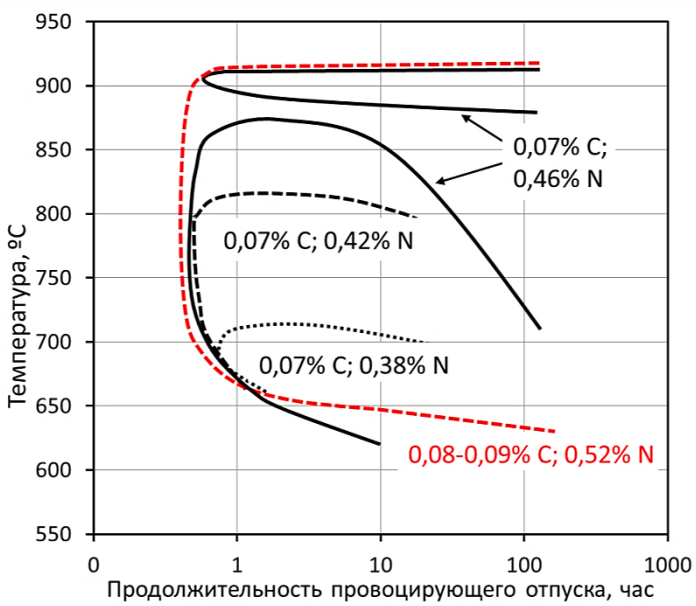



Рисунок 3.26 – Влияние содержания азота (от 0,38 до 0,52 %N) в высокоуглеродистых (0.07÷0.09%C) хромомарганцевоникелевых сталях на области МКК

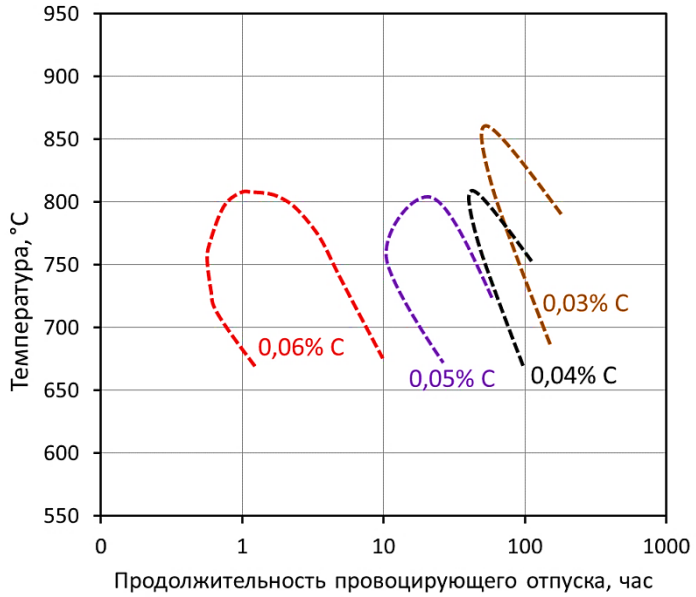



Рисунок 3.27 – Обобщенная схема влияния углерода на области МКК хромомарганцевоникелевой стали типа Х20Н6Г11М2АФБ, содержащей 0,42÷0,47%N и Nb+V ≥ 0,20%

На основе экспериментальных данных разработана схема влияния углерода на температурно-временные области межкристаллитной коррозии хромомарганцевоникелевых азотсодержащих сталей, представленная на рисунке 3.27.

## 3.3 Влияние способов упрочнения азотсодержащей стали на МКК

Известно [40], что наиболее благоприятной структурой нержавеющих аустенитных сталей, обеспечивающей высокую стойкость к межкристаллитной коррозии, является полностью гомогенная структура. Такая структура формируется при закалке в воду от температуры 1050÷1200 °С, однако при этом предел текучести стали снижается до 200÷400 МПа, что недостаточно для высоконагруженных изделий. Как показано в главе 2 эффективными способами получения высокопрочных аустенитных азотсодержащих сталей с $\sigma_{0,2} \geq$ 600 МПа являются холодная и теплая деформация, старение и высокотемпературная термомеханическая обработка (ВТМО). Результаты исследования влияния способа упрочнения Cr-Mn-Ni-N сталей на стойкость к МКК приводятся в данном разделе.

### 3.3.1 Влияние режимов ВТМО

Наиболее явный эффект влияния технологии высокотемпературной термомеханической обработки (ВТМО) на МКК был выявлен при исследовании листового проката толщиной 15, 20 и 25 мм, изготовленного с применением различных термодеформационных режимов прокатки металла опытно-промышленной плавки аустенитной азотсодержащей стали 09Х20Н6Г11М2АФБ. Высокая концентрация углерода 0,09% С и недостаточное содержания ниобия и ванадия в которой не обеспечивали выполнение критерия стойкости к МКК: (Nb+0,4V)/(C-0,02)=1,83 < 7.

Склонность сталей к МКК определяли по ГОСТ 6032 (метод А) кипячением в растворе серной кислоты и сернокислой меди в присутствии металлической меди в течение 15 часов после провоцирующего отпуска образцов при температурах $T_{пр1}$=650°С и $T_{пр2}$=800ºС, при которых происходит интенсивное выделение частиц карбидов, нитридов и карбонитридов. Результаты испытаний оценивали на склонность к МКК по наличию трещин на поверхности образцов, изогнутых на угол 90° и глубине проникновения коррозии на металлографических шлифах.

Регулирование температурно-деформационных режимов термомеханической обработки позволило получить различное соотношение $\sigma_{0,2}$ и *KCV* (рисунок 3.28), определяемое структурным состоянием стали, выявленным с помощью металлографического и электронно-микроскопического анализа (рисунок 3.29).

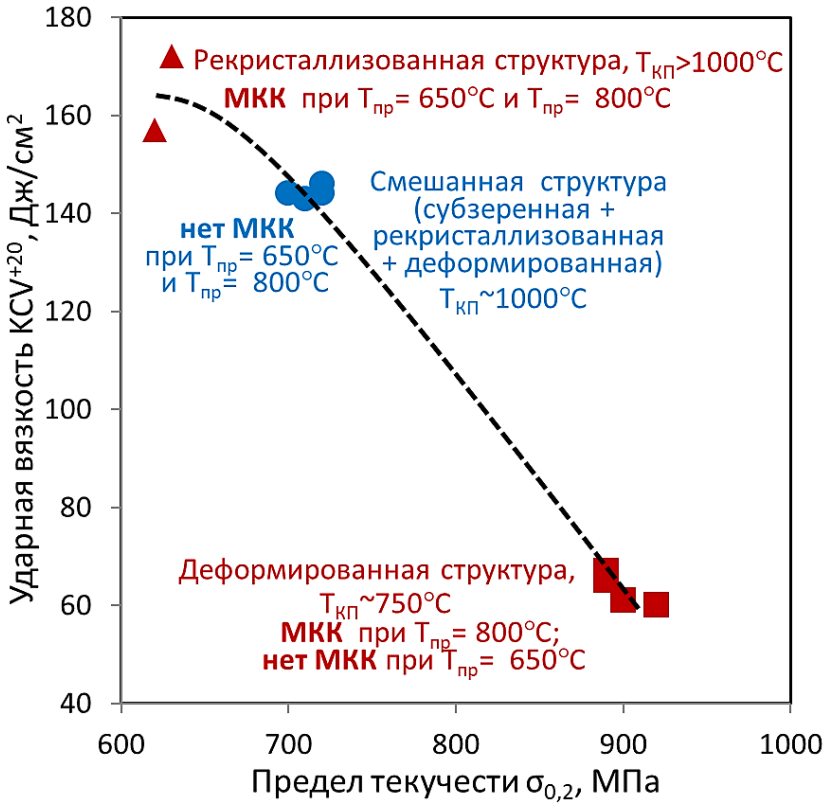
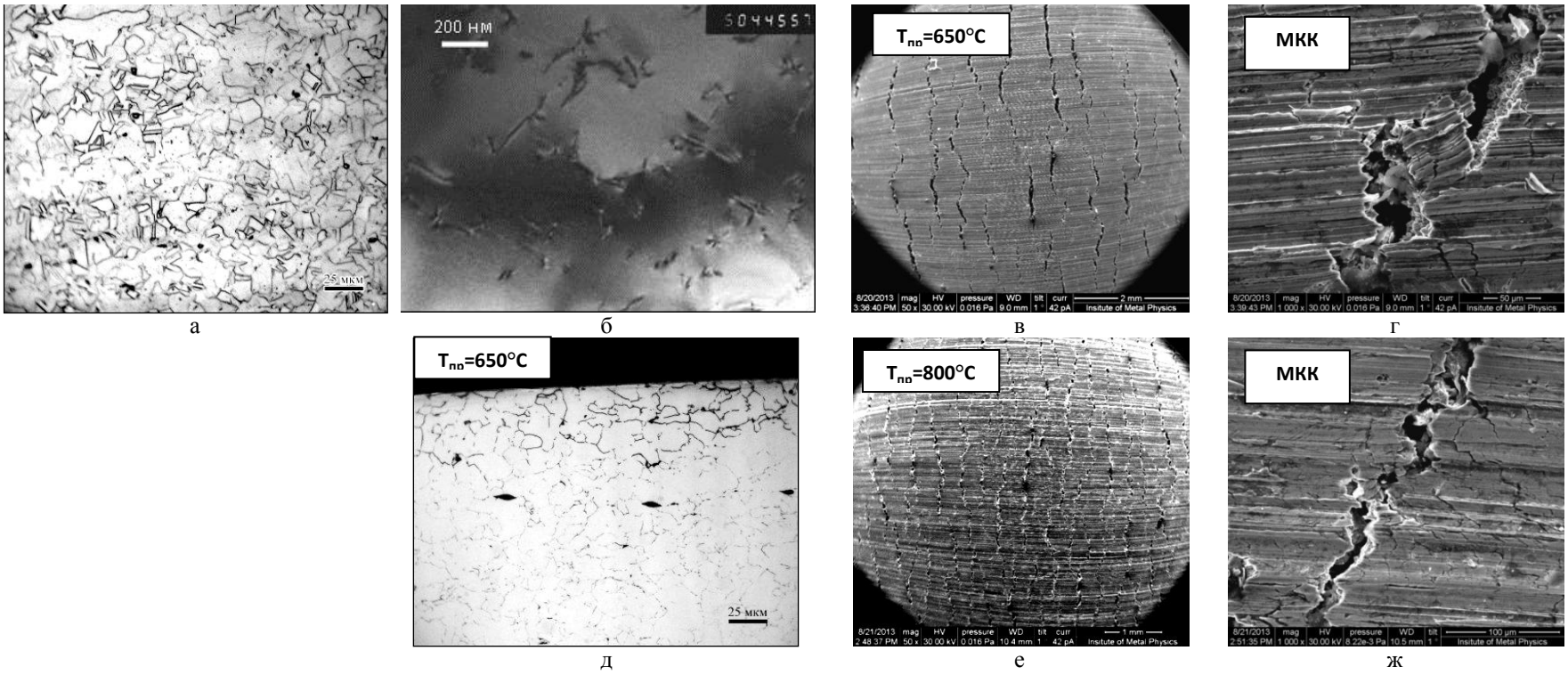



Рисунок 3.28 – Структура, механические свойства и стойкость к МКК стали 09Х20Н6Г11М2АФБ, полученной по различным режимам ВТМО

Установлено, что в результате горячей деформации с большими степенями обжатия при суммарной степени $\varepsilon$=88% и температурой конца прокатки $T_{кп}$>1000ºС охлажденный в воду металл листового проката толщиной 15 мм обладает полностью рекристаллизованной структурой (рисунок 3.29 а, б). Данная сталь имеет при этом относительно низкий предел текучести ($\sigma_{0,2}$=620÷640 МПа) и высокие значения ударной вязкости ($KCV^{+20}$=157÷172 Дж/см$^2$). После провоцирующих нагревов при температурах как при 650ºС, так и при 800ºС сталь проявляет склонность к развитию МКК на глубину 50÷85 мкм (рисунок 3.29 в÷ж).

Металл листового проката толщиной 20 мм, прокатанный на $\varepsilon$=83% с малыми дробными степенями деформации и температурой конца прокатки $T_{кп}$=750ºС, имеет текстуру деформации с включениями избыточных фаз (рисунок 3.29 з, и). Указанная обработка обеспечивает высокие прочностные свойства ($\sigma_{0,2}$= 890÷920 МПа) и низкие значения ударной вязкости ($KCV^{+20}$=60÷67 Дж/см$^2$). Склонность такой стали к МКК обнаруживается только после отпуска при 800 ºС (рисунок 3.29 к-о), при этом глубина проникновения коррозии составляет ~30 мкм, фактически на ширину зерна. Сужение температурного интервала и уменьшение выраженности склонности к МКК, возможно, объясняется снижением общей площади границ зерен вследствие их большого размера и вытянутости (рисунок 3.29 м).



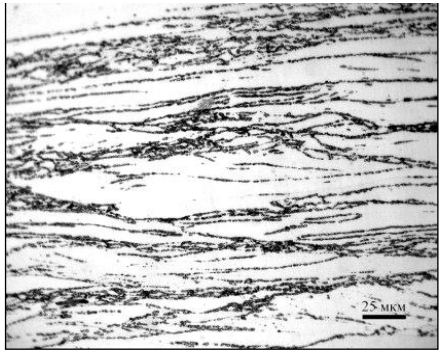

а б в г

д е ж

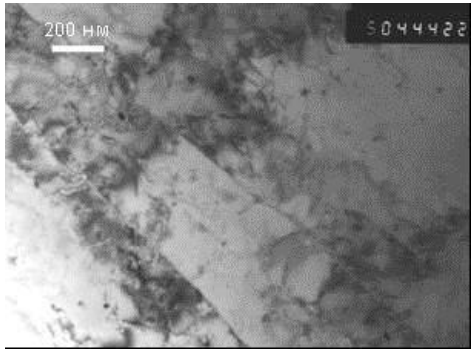
Рисунок 3.29 – Влияние различных режимов ВТМО стали 09Х20Н6Г11М2АФБ

- на микроструктуру (а, з, п);
- тонкую структуру (б, и, р);
- вид поверхности изогнутых после испытаний на МКК образцов (в, г, е, ж, к, л, н, о, с, т);
- наличие следов МКК на нетравленых шлифах (д, м).

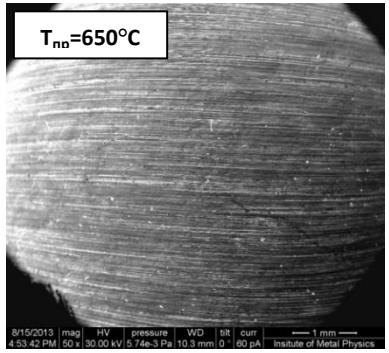
а-ж – лист толщиной 15 мм ($T_{кп}$>1000ºС);
з-о – лист толщиной 20 мм ($T_{кп}$=750ºС);
п-т – лист толщиной 25 мм ($T_{кп}$~1000ºС);
в, г, д, к, л, с, т – после провоцирующего нагрева при 650°С, 1ч;
е, ж, м, н, о – после провоцирующего нагрева при 800°С, 1ч.




з



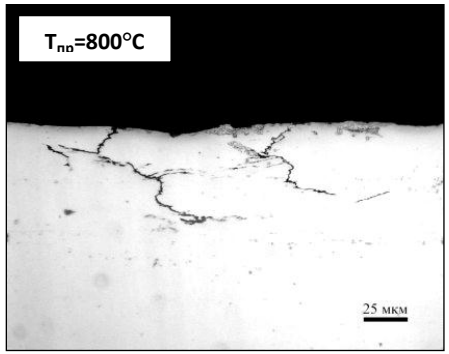

и



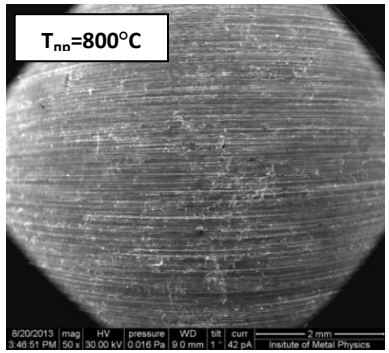

к



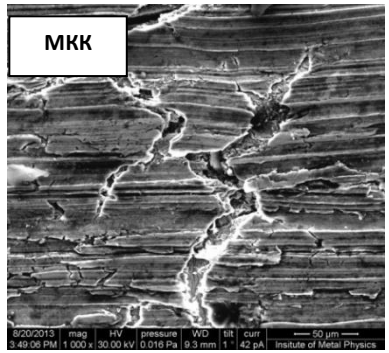

л



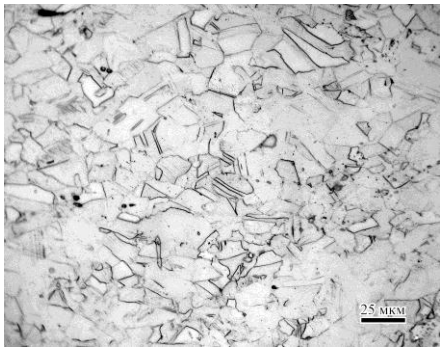

м



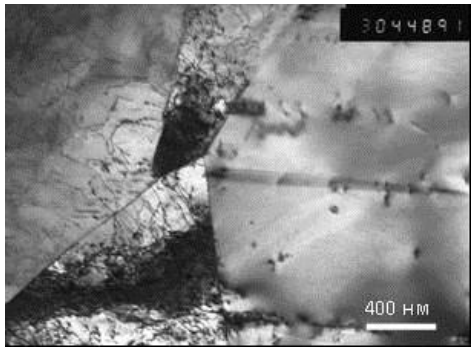

н



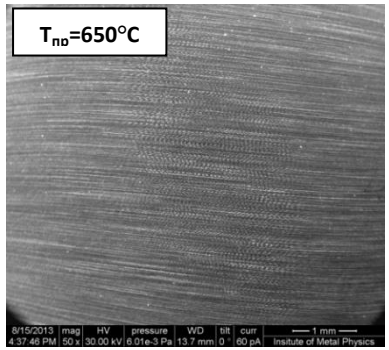

о




п




р




с




т

Продолжение рисунка 3.29

Закалка с прокатного нагрева азотсодержащей стали 09Х20Н6Г11М2АФБ (лист толщиной 25 мм) с температурой конца прокатки $T_{кп}$~1000ºС и суммарной степени деформации $\varepsilon$=92 % приводит к образованию смешанной структуры, содержащей рекристаллизованные и деформированные зерна, а также субзеренную структуру, полученную в результате динамической полигонизации (рисунок 3.29 п, р). В структуре отсутствуют вторичные фазы по границам зерен, но на дислокациях и в узлах дислокационных сеток обнаружены дисперсные частицы нитрида ванадия. Сталь, полученная таким образом, имеет наилучшее сочетание механических свойств ($\sigma_{0,2}$=700÷720 МПа, $KCV^{+20}$=143÷146 Дж/см$^2$) и не склонна к МКК при провоцирующем отпуске при температурах 650 и 800 ºС в течение 1 часа. На представленной на рисунке 3.6 г кривой Роллансона видно, что склонность к МКК появляется при выдержке 10 часов в температурном интервале 650÷700 ºС. Такая же длительность провоцирующего нагрева необходима для проявления чувствительности к МКК этой же стали, но аустенитизированной при температуре 1200 °С (рисунок 3.6 г), однако, температурный интервал МКК более широкий: от 650 до 750 °С.

Таким образом, показано положительное влияние субзеренной структуры, сформированной при ВТМО, для обеспечения высокой стойкости к межкристаллитной коррозии [503]. Полученные результаты согласуются с известными данными М.Л. Бернштейна [429], в соответствии с которыми благоприятное влияние термомеханической обработки нержавеющей аустенитной стали типа Х18Н10Т на сопротивляемость МКК объясняется созданием субструктуры, снижающей влияние границ зерен, инициирующих МКК, при этом отмечается, что влияние ТМО на МКК наиболее эффективно при большом содержании углерода в стали.

### 3.3.2 Влияние старения

Влияние старения при изотермической выдержке на стойкость к МКК, в первую очередь, зависит от химического состава нержавеющих аустенитных сталей, а именно от соотношения содержания элементов внедрения (углерода и азота) и карбидо- и нитридообразующих элементов (ванадия и ниобия). При этом содержания Nb и V должно быть достаточно как для обеспечения дисперсионного упрочнения, так и для предотвращения образования карбидов и нитридов хрома. Следующим фактором влияния можно считать температурно-временной интервал процесса старения, важно, чтобы он не совпадал с областью МКК на кривых Роллансона (650÷800 °С, рисунок

3.27), что является трудно выполнимым условием, т.к. именно выдержка при температуре 650÷700°С наиболее эффективна при упрочнении сталей нитридами ванадия [161, 162].

Доказательством этого являются отрицательные результаты испытаний на МКК стали 09Х20Н6Г11М2АФБ (0,09%С; 0,45%N; 0,08%Nb; 0,12%V; (Nb+0,4V)/(C-0,02)=1,83<7) после высокотемпературной закалки от 1200 °С в воду и последующего старения при 700 °С в течение 2, 10 и 20 часов, структура и механические свойства которой описаны в п. 2.2.2 (пл. 191180).

Испытания на МКК (после провоцирующего отпуска при 800 °С, 1 час) литейной азотсодержащей стали марки 07Х20Г7Н7АДФЛ (0,04% С; 0,35% N; 1,28% V; (Nb+0,4V)/(C-0,02)=25,6>7; рисунок 2.24) показали, что применение более низкой температуры старения (350 °С в течение 12 часов) и высокого содержания элемента-стабилизатора (ванадия) обеспечивает стойкость к межкристаллитной коррозии.

### 3.3.3 Влияние холодной и теплой пластической деформации

С целью сравнительной оценки стойкости к межкристаллитной коррозии аустенитных сталей 04Х20Н6Г11М2АФБ (0,05%С; 0,43%N; 0,17%V; 0,19%Nb; (Nb+0,4V)/(C-0,02)=8,6>7) и 08Х18Н10Т (0,07%С; 0,41%Ti), упрочненных холодной деформацией прокаткой при $\varepsilon$=46÷47% (см. п. 2.4.2), проведены испытания на МКК по ГОСТ 6032 (методами А и АМУ соответственно). Температура провоцирующего нагрева составляла 750 °С – для азотсодержащей стали и 650 °С – для хромоникелевой безазотистой стали, продолжительностью 1, 10 и 20 часов. Холоднокатаные стали не проявили склонности к МКК после указанных термических обработок:

- на изогнутых образцах стали 08Х18Н10Т трещин не наблюдалось;
- испытанные образцы стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, как и образцы-свидетели разрушались при изгибе, но металлографические исследования не выявили коррозионных поражений.

Стойкость к МКК холоднодеформированных сталей, вероятно, обусловлена тем, что при нагревах до 650÷750 °С происходили процессы частичного возврата и выделения карбидных и нитридных частиц преимущественно на дислокациях, не вызывающих ослабления границ зерен.

С практической точки зрения, данные исследования показали, что при испытаниях на МКК высокопрочных азотсодержащих сталей, имеющих низкие пластические свойства, необходимо предусмотреть изготовление образцов-свидетелей и проведение металлографической оценки коррозионных разрушений вдоль границ зерен.

Влияние теплой деформации на МКК изучалось на стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (0,05%C; 0,49%N; 0,19%V; 0,15%Nb), с параметром (Nb+0,4V)/(C-0,02)=7,53 – с небольшим превышением разработанного критерия, равного 7-ми. Заготовки стали подвергались пластической деформации прокаткой на 11÷55 % при температурах 600, 650, 700 и 800 °С (см. п. 2.3).

Согласно экспериментальным данным (таблица 3.2), исследуемая сталь не склонна к МКК в состоянии после ЗПН, аустенитизации и деформации на 11,4 % при 600 °С. В указанных условиях теплой деформации сохранение значений $\sigma_{0,2}$ и *KCV* на уровне аустенитизированного состояния (рисунок 2.25) свидетельствует о незначительном изменении структурного состояния стали.

При более высоких степенях и температурах теплой деформации появляется чувствительность к межкристаллитной коррозии и резко изменяются механические свойства (рисунок 2.25). Возможно, процессы сенсибилизации протекают непосредственно в ходе теплой деформации не только в опасной для азотсодержащих сталей области температур, но и ниже её (при 600°С).

Таблица 3.2 – Стойкость к МКК стали 04Х20Н6Г11М2АФБ после теплой прокатки

| Предварительная термомеханическая и термическая обработка | Температура теплой прокатки, °С | Суммарная степень деформации, % | Склонность к МКК по ГОСТ 6032, метод А, кипячение 15 часов провоцирующий нагрев при 750 °С, 1 час |
|---|---|---|---|
| ЗПН | без теплой прокатки | 0 | стойкая |
| ЗПН + 1200°С, 2 часа, охлаждение в воде | без теплой прокатки | 0 | стойкая |
| ЗПН + 1200°С, 2 часа, охлаждение в воде | 600 | 11,4 | стойкая |
| ЗПН + 1200°С, 2 часа, охлаждение в воде | 600 | 30; 47,3; 51,5 | склонна |
| ЗПН + 1200°С, 2 часа, охлаждение в воде | 650 | 13,6; 29; 49 | склонна |
| ЗПН + 1200°С, 2 часа, охлаждение в воде | 700 | 55 | склонна |
| ЗПН + 1200°С, 2 часа, охлаждение в воде | 800 | 21,3; 33,7; 48; 55 | склонна |

## Выводы по главе 3

В результате исследований стойкости к межкристаллитной коррозии нержавеющих 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, получены следующие выводы:

1. Экспериментальным путем показано, что доминирующая роль в появлении склонности к МКК азотсодержащих сталей принадлежит углероду, несмотря на значительное превышение (от 5 до 25 крат) концентрации азота над концентрацией углерода.

2. По полученным температурно-временным С-образным кривым (кривым Роллансона) определены значения критической температуры и минимальной продолжительности провоцирующих нагревов, вызывающих появление склонности к МКК сталей, обладающих различным содержанием углерода и изготавливаемых по технологии ВТМО без или с последующей закалкой (аустенитизацией):

– при 0,03÷0,04 %C – $T_{крит}$ = 800÷850 °C, $\tau_{min} \geq 50$ ч;

– при 0,05 %C – $T_{крит}$ = 750÷800 °C, $\tau_{min} \geq 10$ ч;

– при 0,06 %C – $T_{крит}$ = 700÷800 °C, $\tau_{min} \geq 1$ ч;

– при 0,07÷0,09 %C – $T_{крит}$ = 650÷900 °C, $\tau_{min} \leq 1$ ч.

Показано, что увеличение концентрации углерода приводит к более быстрому инициированию и расширению температурной области МКК.

3. Определено критическое значение содержания углерода ~0,06 %, способное вызвать межкристаллитную коррозию сталей при испытании на МКК по ГОСТ 6032 (после стандартного часового провоцирующего нагрева).

4. По результатам термодинамического моделирования стали (с 0,47 %N) показано, что при повышении содержания углерода от 0,02 % до 0,06 % (на 0,04 %) количество специальных карбидов $Me_{23}C_6$ увеличивается на 0,8 % масс. (с 0,38 до 1,18 % масс.) в соответствии с линейной зависимостью К=20·%C–0,02; такой же прирост объема карбидной фазы (0,8 % масс.) происходит при переходе от 0,06 к 0,07 %C.

5. Резкое возрастание объема $Me_{23}C_6$ с увеличением содержания углерода от 0,06 к 0,07 %C подтверждено электронно-микроскопическими и рентгеноспектральными исследованиями структуры азотсодержащих сталей после провоцирующих нагревов. В структуре металла с 0,03÷0,06%C, проявившего склонность к МКК, вблизи границ зерен обнаружены разрозненные це-

почки и отдельные частицы хромсодержащей карбидной фазы размером 80÷200 нм. В стали с 0,07 %C размер зернограничных карбидов увеличен до 400÷500 нм, они выстраиваются в непрерывные цепочки. При дальнейшем повышении углерода до 0,075÷0,09 % частицы $Me_{23}C_6$, выделяющиеся по границам зерен, достигают величины 700÷1000 нм.

6. Получены экспериментальные доказательства сохранения устойчивости к МКК при увеличении концентрации азота в низкоуглеродистых сталях: при 0,04 %C – до 0,55 %N и при 0,05 %C – до 0,52 %N включительно. Согласно термодинамическому моделированию сталей с 0,04 %C повышение содержания азота от 0,40 до 0,47 %N не вызывает усиление карбидообразования.

7. Установлено, что 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 склонны к МКК при содержании азота, превышающем 0,39 %, а стали с 0,07 %C – при всех исследуемых концентрациях азота (0,38÷0,52 %). Для металла с 0,07 %C рост концентрации азота от 0,38 до 0,52% приводит к расширению области критических температур межкристаллитной коррозии, смещая верхнюю границу МКК от 700 к 900°C. При этом обнаруженное с помощью рентгеноспектрального микроанализа обогащение зернограничных фаз хромом и азотом позволяет предположить образование нитрида хрома $Cr_2N$.

8. Впервые показано, что проведение провоцирующих нагревов при 900 ºC исследуемых аустенитных азотсодержащих сталей, легированных ~20 %Cr и небольшим количеством молибдена (~1,5 %Mo), может инициировать МКК вследствие выделения частиц χ-фазы по границам зерен. Ранее склонность к межкристаллитной коррозии, связанная с формированием χ-фазы, была обнаружена для высокохромистых молибденсодержащих дуплекс-сталей и аустенитных сталей с 5÷6 % Mo.

9. На основании исследований структуры металла после различных режимов изотермической обработки, установлена взаимосвязь температурного интервала провоцирующего нагрева с составом зернограничных частиц, вызывающих МКК:

- 650÷700 ºC – специальные карбиды $Me_{23}C_6$;
- ~750 ºC – совместное выделение $Me_{23}C_6$ и $Cr_2N$;
- ~800 ºC – преимущественно $Cr_2N$;
- ~900 ºC – χ-фаза.

10. В результате проведенных исследований с варьированием содержания ниобия (0÷0,28 %) и ванадия (0,02÷0,31 %) показано, что V можно рассматривать в качестве дополнительного элемента-стабилизатора против МКК, частично заменяющего Nb. Установлено, что стабилизирующее действие ванадия против МКК в 2,5 раза ниже действия ниобия.

11. Разработано требование к минимальному количеству элементов-стабилизаторов ниобия и ванадия, необходимому для связывания углерода и предотвращения МКК, в виде следующего соотношения концентраций: $\%Nb + 0{,}4 \cdot \%V \geq 7 \cdot (\%C - 0{,}02)$. С целью исключения значительного 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).

12. Показано, что при создании высокоазотистых нержавеющих аустенитных сталей следует учитывать следующие ограничения:

- с увеличением концентрации азота возрастает чувствительность к МКК высокоуглеродистых сталей;
- высокоуглеродистые стали необходимо легировать большим количеством ниобия или ванадия, приводящим к снижению ударной вязкости;
- в отличие от традиционных безазотистых сталей 08Х18Н10Т и 12Х18Н10Т в высокоуглеродистых ($C \geq 0{,}08$ %) азотсодержащих сталях легирование элементами-стабилизаторами в количестве до 0,9÷1,0 % (двукратно превышающем минимальное расчетное значение) не всегда обеспечивает стойкость к МКК.

Рекомендовано для обеспечения стойкости к МКК высокоазотистых сталей введение более жестких требований по максимальному содержанию углерода по сравнению с безазотистыми марками.

13. Впервые установлено благоприятное влияние высокотемпературной термомеханической обработки на стойкость к МКК высокоуглеродистой 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.

14. Показана высокая стойкость к межкристаллитной коррозии холоднокатаной (со степенью деформации 47 %) азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, связанная с выделением карбидов и нитридов хрома на дислокациях при провоцирующих нагревах продолжительностью до 20 часов.

15. Установлено, что для обеспечения стойкости к МКК аустенитных азотсодержащих хромомарганцевоникелевых сталей, упрочняемых при старении и теплой прокатке, решающее значение оказывают содержание углерода и элементов-стабилизаторов (выполнение условия $Nb+0{,}4V \cdot \geq 7 \cdot (C-0{,}02)$), а также температура термической или деформационной обработки (необходимо выполнять ниже области МКК). Рекомендовано операции правки, гибки, резки сталей и их сварных соединений проводить вне температурного диапазона склонности к МКК.

# ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ К ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ

Благодаря присутствию пассивной пленки на поверхности металла нержавеющие стали не склонны к сплошной общей коррозии в морских условиях, но могут подвергаться локальным видам коррозии (п.1.2.1): питтинговой (ПК) и щелевой (ЩК). Питтинговая коррозия, отличаясь местным точечным характером развития процесса анодного растворения на поверхности металла со значительным проникновением вглубь под пассивную пленку, может приводить к деградации механических свойств конструкций, а при сквозном питтинге (перфорации) – и к потере герметичности. Щелевая коррозия нержавеющих сталей, близкая по электрохимическому механизму с ПК, развивается в щелях и зазорах, образованных двумя металлическими изделиями, металлом и неметаллом (под прокладками), под отслоившимся лакокрасочным покрытием и под биообрастателями.

В работах Грабке [203], Мисава, Танабе [199, 200], Камачи Мудали [242-244] и других ученых, показано, что легирование азотом, усиливающим способность к пассивации поверхности нержавеющих сталей и к репассивации металла во внутрипиттинговом (или внутрищелевом) растворе электролита, значительно повышает коррозионную стойкость (п. 1.3.1.1). Однако исследования, демонстрирующие рост стойкости к ПК и ЩК с увеличением содержания азота, в подавляющем большинстве случаев выполнены на металле хромоникелевых сталей в низкопрочном аустенитизированном состоянии с гомогенной однофазной структурой и концентрацией азота не более 0,2%.

Кроме того, общепринятая оценка коррозионной стойкости нержавеющих сталей, основанная на расчете эквивалента PRE=%Cr+3,3·%Mo+16·%N (1.1), а также зависимость «PRE – критическая температура ПК (или ЩК)» (красные точки на рисунке 1.5 а) также изначально получены для нержавеющих хромоникелевых сталей. Дальнейшее применение указанной зависимости для высокоазотистых хромомарганцевых сталей обнаружило, что показатели стойкости к локальной коррозии Cr-Mn-N композиций располагаются ниже ожидаемых значений (зеленые точки на рисунке 1.5 а).

Исходя из сказанного, необходимо было исследовать стойкость к питтинговой коррозии (и в меньшем объеме – ЩК) хромомарганцевых и хромомарганцевоникелевых сталей с различным содержанием азота вплоть до сверхравновесного, а также с варьированием концентраций других легирующих элементов, увеличивающих растворимость азота в стали и, наоборот, снижающих её; ферритообразующих и стабилизирующих аустенит; нитридо- и карбидообразующих. Требовалось установить закономерности влияния содержания легирующих элементов, учтенных (N, Cr, Mo) и не учтенных (Mn, Ni, C, V, Nb) в формуле расчета индекса питтингостойкости PRE. Провести со-

поставление коррозионной стойкости со структурно-фазовым составом азотсодержащих сталей (структурой наклепа, наличием нитридов, δ-феррита, мартенсита деформации), полученным в результате различных режимов термической и термодеформационной обработок. При этом с целью сравнительного анализа лабораторных и стендовых натурных испытаний исследование стойкости к ПК следовало проводить на базе ускоренных испытаний в лабораторных условиях (химическим и электрохимическим методами) и при длительной экспозиции в природной морской воде.

В четвертой главе приведены результаты указанных исследований, при этом часть данных получена совместно с аспиранткой О.Н. Парменовой.

## 4.1 Выбор и обоснование методов определения стойкости к питтинговой и щелевой коррозии

### 4.1.1 Анализ существующих методов испытаний на питтинговую и щелевую коррозию и требований к их проведению

С целью выбора ускоренных лабораторных методов испытаний на ПК и ЩК были обобщены данные о регламентированных в нормативных документах и предлагаемых в научных публикациях методах ( см. Приложение В). Установлено, что наиболее распространенными методами испытаний на ПК являются электрохимический (базирующийся на снятии анодных поляризационных кривых в растворах хлоридов, главным образом в простейшей модели морской воды – 3,5 % NaCl) и химический (предполагающий быстрое инициирование ПК в растворе хлорного железа $FeCl_3$). На рисунке 4.1 приведена схема, поясняющая принципы, лежащие в основе двух указанных методов.

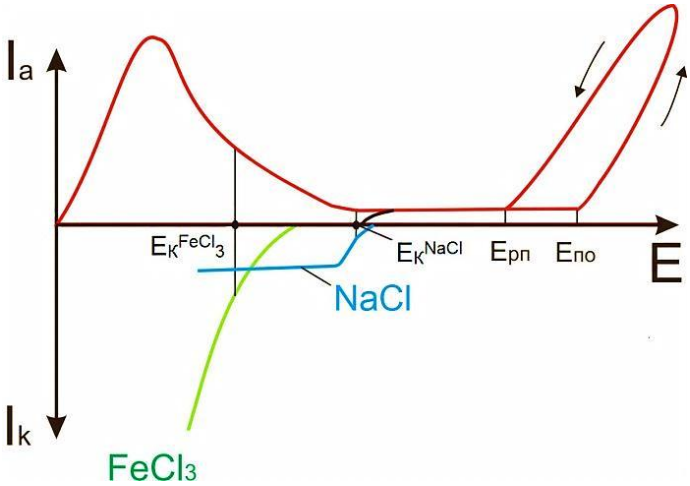



Рисунок 4.1 – Характер анодной поляризационной кривой для нержавеющих сталей при взаимодействии с водными растворами хлористого натрия NaCl и хлорного железа $FeCl_3$

$I_A$, $I_K$ – анодный и катодный ток;
$E_K^{FeCl3}$ – потенциал коррозии в хлорном железе;
$E_K^{NaCl}$ – потенциал коррозии в NaCl;
$E_{ПО}$ – потенциал питтингообразования;
$E_{РП}$ – потенциал репассивации

Процесс электрохимической коррозии представляет собой совокупность двух сопряженно протекающих реакций (анодного растворения металла и катодной реакции восстановления компонентов агрессивной среды). В общем случае скорость коррозионного процесса коррелирует с величиной анодного тока, определяемого путем снятия поляризационных кривых. На рисунке 4.1 показана полная (идеальная) анодная поляризационная кривая, характерная для нержавеющих сталей (красная линия), а также катодные кривые для двух окислительных сред – NaCl (синяя линия) и раствора хлорного железа $FeCl_3$ (зеленая линия).

В водном растворе NaCl окислителем является растворенный в нем кислород, при этом катодная реакция восстановления кислорода протекает следующим образом:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad (4.1)$$

В результате погружения металла в раствор NaCl на его поверхности устанавливается потенциал коррозии $E_K^{NaCl}$, т.е. компромиссный потенциал, при котором скорости катодного и анодного процессов равны ($I_K = I_A$). В отношении хромоникелевых нержавеющих сталей, потенциал коррозии которых при экспозиции в морской воде или нейтральных растворах хлоридов (например, 3,5 % NaCl) $E_K^{NaCl}$ находится в области пассивности (участок анодной кривой, параллельный оси потенциалов и характеризующийся током пассивного состояния $I_П \sim 0$), инициирование питтинговой коррозии не происходит в течение очень длительного времени. Для развития ПК требуется анодная поляризация – смещение потенциала в положительную сторону. В получаемых при этом реальных анодных кривых имеется только часть идеальной кривой, расположенная правее потенциала коррозии $E_K^{NaCl}$ (рисунок 4.1).

На снятии анодных поляризационных кривых в растворах NaCl основаны электрохимические методы испытаний на питтинговую коррозию. Требования к их проведению содержатся в стандартах ГОСТ 9.912, ASTM G61, ASTM F 746 (см. Приложение В, пп. 1, 5, 10). Испытания осуществляются с помощью внешнего источника постоянного тока (потенциостата) путем сдвига потенциала металла в область положительных значений (анодная потенциодинамическая или потенциостатическая поляризация) до потенциала питтингообразования $E_{ПО}$ (рисунок 4.1). При достижении непрерывного роста тока, свидетельствующего о протекании ПК, направление развертки потенциала изменяется на противоположное, и уже на обратной ветви кривой при величине анодного тока $\sim I_П$ определяется потенциал репассивации $E_{РП}$ (залечивания образовавшихся питтингов). Чем положительнее значения $E_{ПО}$ и $E_{РП}$, чем меньше разница между ними и чем дальше они располагаются от $E_K^{NaCl}$, тем большей стойкостью к ПК в морской воде обладает нержавеющая сталь.

При погружении металла в раствор хлорного железа $FeCl_3$ из-за присутствия более сильного окислителя (катиона $Fe^{+3}$), чем кислород, катодный процесс протекает в соответствии с реакцией:

$$Fe^{+3} + e^{-} \rightarrow Fe^{+2} \qquad (4.2)$$

В данной окислительно-восстановительной системе потенциал коррозии нержавеющей стали $E_K^{FeCl3}$ расположен в переходной области анодной поляризационной кривой (рисунок 4.1). В указанных условиях состояние пассивности металла неустойчиво, присутствие хлор-иона (в растворе $FeCl_3$) вызывает постоянную активацию пассивной пленки с образованием и ростом питтингов. Таким образом, создаются условия для инициирования ПК без внешней поляризации электрическим током. Кроме того, соль ($FeCl_3$) слабого основания ($Fe(OH)_3$) и сильной кислоты (HCl) подвергается гидролизу, обеспечивая тем самым подкисление раствора и усиление анодного растворения металла.

$$Fe^{+3} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3H^{+} \qquad (4.3)$$

На использовании раствора хлорного железа, содержащего сильный окислитель ($Fe^{+3}$) и активатор ($Cl^{-}$) и обладающего способностью к понижению pH, базируется химический метод испытаний на питтинговую коррозию. Проведение испытаний на ПК регламентируется стандартами: ГОСТ 9.912 и ASTM G48 (метод А) (см. Приложение В, пп. 1, 2). По сути, данный метод – гравиметрический и заключается в выдержке образцов нержавеющих сталей в 6% растворе $FeCl_3$ (или 10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) с последующим определением потери массы образцов и расчетом скорости коррозии. В качестве дополнительных показателей склонности к питтинговой коррозии используют максимальную и среднюю глубину питтинга, а также плотность питтингов (среднее число питтингов на единицу площади поверхности образца).

Применение раствора хлорного железа эффективно и для определения стойкости к щелевой коррозии. Важным фактором в этом случае является создание щелевого зазора. Для обеспечения требуемых зазоров стандарт ASTM G48 (метод В) (см. Приложение В, п. 2) рекомендует присоединение к плоскому образцу двух фторопластовых цилиндрических блоков. В стандарте ASTM G78 (см. Приложение В, п. 6) приводятся примеры многощелевой сборки с помощью металлических и неметаллических шайб и пластинок с ровной или фигурной поверхностью. Оценка стойкости к ЩК осуществляется путем измерения потери массы образцов и определения средней глубины коррозии в щелевых зазорах. Кроме описанных выше способов выявления склонности к локальной коррозии применяются также следующие варианты электрохимических испытаний: гальваностатический метод оценки ПК по ГОСТ 9.912 и ASTM G100; метод Tsujikawa-Hisamatsu Electrochemical (ASTM G192), основанный на последовательной потенциодинамической, гальваностатической и потенциостатической поляризации с фиксацией потенциала репассивации ЩК, и модифицированный потенциостатический метод по ASTM F746 для материалов хирургических имплантов (см. Приложение В, пп. 1, 7, 9, 10).

В научных публикациях приводятся результаты исследований локальной коррозии нержавеющих сталей, выполненные на базе не стандартизованных методов испытаний с применением электрохимических и химических подходов. В монографии (см. Приложение В, п. 12) критический потенциал ПК определялся в потенциостатических условиях при царапании поверхности образца с регистрацией появления и уменьшения анодного тока.

Оригинальный метод определения стойкости к ЩК предложен Кэйном (см. Приложение В, п. 13) – дистанционная щелевая сборка или метод флажков. Маленький образец в виде флажка, расположенный между двумя пластиковыми полосами, соединялся через амперметр нулевого сопротивления с большим флажком. При возникновении ЩК на маленьком флажке амперметром регистрировался ток, позволяющий проводить прямое измерение скорости щелевой коррозии.

Применительно к подкисленным растворам авторы статей (см. Приложение В, п. 14) предложили метод определения критического раствора щелевой коррозии (по параметру pH) в результате проведения серии испытаний химическим или электрохимическим методами в деаэрированных растворах с различными значениями pH. В современных условиях благодаря появлению новых приборов и более чувствительных датчиков методика определения pH щелевой коррозии была усовершенствована. Японские исследователи (см. Приложение В, п. 15) для одновременного измерения pH и концентрации $Cl^-$ непосредственно во внутрищелевом зазоре использовали стеклянные пластины, обеспечивающие как создание щелевого зазора, так и одновременно являющиеся сенсорами вследствие нанесения гелеобразных флуоресцентных красителей. Момент появления ЩК регистрировали по снижению величины pH и росту концентрации хлор-иона.

В качестве характеристического потенциала питтинговой коррозии К.Р. Таранцевой предложен потенциал образования солевой пленки, формирующейся в области метастабильных питтингов (см. Приложение В, п. 16). Экспериментально-расчетный метод заключался в подаче на электрод секундных положительных и отрицательных импульсов потенциала с амплитудой от 0,1 до 1,0 В с измерением отклонения плотности тока.

В последние годы для оценки стойкости к локальной коррозии большое распространение получили методы определения критической температуры ПК и ЩК благодаря следующим положениям:

- температура является одним из важнейших внешних факторов, повышение температуры значительно ускоряет коррозионные процессы, позволяя сократить продолжительность экспериментов;
- температура отражает физический смысл явления коррозии;
- температуру можно легко измерять и контролировать при проведении испытаний;
- значения температуры в качестве критерия ПК и ЩК более понятны, чем г/см$^2$ или вольты.

В основу химического метода определения критической температуры питтинговой (CPT – Critical Pitting Temperature) и щелевой (CCT – Critical Crevice Temperature) коррозии положены результаты исследований коррозионной стойкости нержавеющих сталей в растворе хлорного железа при различных температурах (см. Приложение В, п. 17-22), на базе которых сформулированы требования стандарта ASTM G48 (см. Приложение В, п.2, методы E и F) к процедуре проведения соответствующих испытаний. Согласно ASTM G48 при определении CPT образцы выдерживаются в растворе $FeCl_3$ при ступенчато (каждые 24 часа) возрастающей температуре с шагом 2,5 ºС, начиная с 0 ºС и заканчивая 85 ºС. Начальная температура испытаний при оценке CCT рассчитывается в зависимости от содержания хрома, молибдена и азота. Критической считается минимальная температура, при которой наблюдаются локальные поражения глубиной не менее 0,025 мм.

Данный метод позволяет классифицировать нержавеющие стали различных марок по критической температуре, вызывающей инициирование ПК и ЩК. Именно в результате подобных исследований получены линейные зависимости CPT и CCT от содержания легирующих элементов Cr, Mo, N в виде параметра PRE (рисунок 1.5 а) [55, 58, 63]. При этом установлено, что значения критических температур ПК приблизительно на 20 °С выше критических температур ЩК для широкой области легирования.

На одновременном использовании двух подходов, включающих нагрев испытательного раствора (обычно NaCl) и наложение анодного потенциала, базируются электрохимические методы определения критических температур ПК (CPT) и ЩК (CCT).

Согласно исследованиям ПК в изотермических условиях при анодной поляризации образцов стали AISI 316L (рисунок 4.2 а) при температуре ~19,5 ºС появление тока в момент достижения высоких значений потенциала (~1300 мВ) обусловлено транспассивным растворением стали, а не локальной коррозией [63, 74]. При небольшом превышении температуры более 19,5 ºС анодная поляризация приводит к ПК при потенциале 600-700 мВ (значительно отличающемся от потенциала транспассивности). С дальнейшим увеличением температуры испытаний потенциал питтингообразования снижается (рисунок 4.2 а). Аналогичные зависимости потенциалов были получены и для более легированных сталей AISI 317L и 254 SMO, для которых процессы ПК развивались при увеличении температуры выше ~42 °С и ~85 °С соответственно (рисунок 4.2 а). Таким образом было показано, что для каждой марки нержавеющей стали характерна определенная (критическая) температура, не зависящая от потенциала, незначительное превышение которой приводит к ПК.

На основании описанных экспериментов разработан метод определения критической температуры ПК при непрерывно возрастающей температуре раствора (1 М NaCl) со скоростью 1°С/мин) и заданном анодном потенциале 700 мВ по стандартному каломельному электроду. Тре-

бования к испытаниям изложены в стандарте ASTM G150 (см. Приложение В, п. 8). Сущность метода заключается в одновременном создании температурных и потенциостатических условий (рисунок 4.2 б), вызывающих питтингообразование у нержавеющих сталей с уровнем коррозионной стойкости от стали типа AISI 316 до стали с 6% Mo (типа 254 SMO). CPT определяется как температура, при которой ток превышает 100 мА/см$^2$ в течение 60 с, чтобы наблюдаемое увеличение тока было вызвано стабильно развивающейся питтинговой коррозией, а не кратковременным пиком тока. Образование питтингов на поверхности образца подтверждается визуально после испытания.

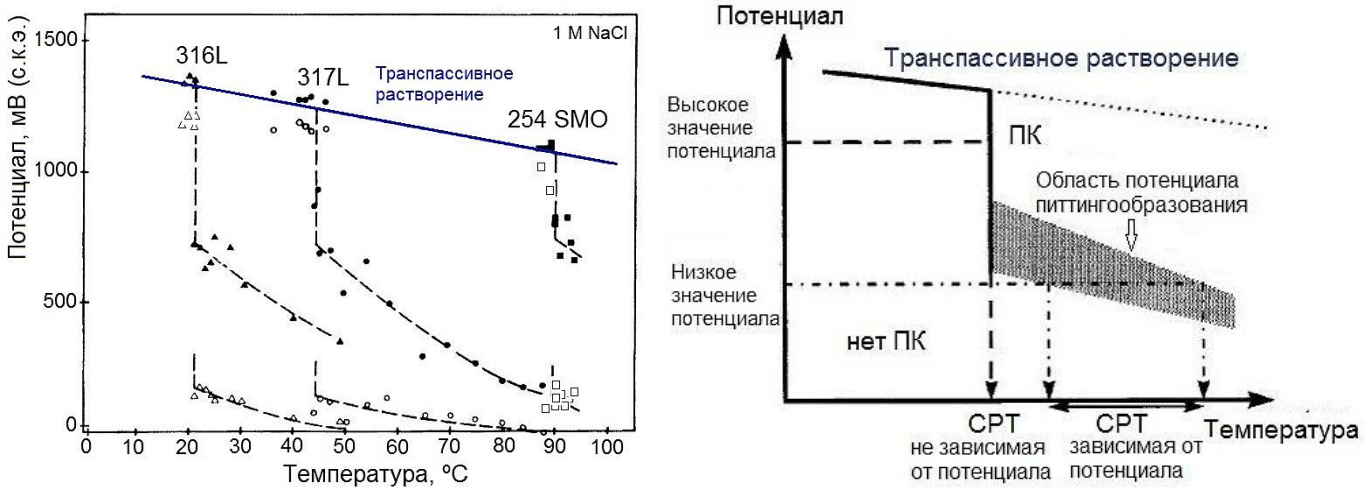



Рисунок 4.2 – Экспериментально полученные зависимости потенциалов питтингообразования (заштрихованные фигуры) и потенциалов репассивации (не закрашенные фигуры) от температуры испытаний в 1 M NaCl трех марок аустенитных нержавеющих сталей по отношению к насыщенному каломельному электроду сравнения (а) [44] и принципиальная схема влияния потенциала и температуры на ПК нержавеющих сталей (б) из ASTM G150

Аналогичные принципы потенциостатических испытаний с линейно повышающейся температурой раствора используются при определении критической температуры щелевой коррозии (CCT) [504] в соответствии с ISO 18089:2015 (см. Приложение В, п. 11).

В дополнение к стандартизованным методам в научной литературе описаны исследования по определению критических температур ПК и ЩК, выполненные при различных задаваемых параметрах ступенчатого повышения температуры (на 5 ºС каждые 15-20 мин и на 4 ºС через 24 часа) (см. Приложение В, пп. 18, 19) и непрерывного нагрева испытательного раствора со скоростью от 0,2 до 4 ºС/мин (см. Приложение В, пп. 20, 21).

В целом анализ перечисленных методов испытаний нержавеющих сталей на питтинговую и щелевую коррозию показывает:

– Количественные показатели склонности к ПК и ЩК, определяемые в ходе стандартизованных

химических, электрохимических и температурных испытаний в растворах NaCl и $FeCl_3$, не являются объективными характеристиками материала, они не обеспечивают непосредственной корреляции с коррозионной стойкостью при эксплуатации в природных средах по параметрам скорости и глубины локальной коррозии, граничным значениям температуры, потенциала, концентрации хлоридов. Однако испытания различных марок нержавеющих сталей или одной марки с вариациями химического состава, технологии получения или обработки поверхности позволяют определять относительную стойкость к ПК и ЩК и ранжировать исследуемые материалы по коррозионной стойкости.

- Преимуществами химического метода испытаний на ПК и ЩК с изотермической выдержкой образцов в растворе хлорного железа в течение нескольких часов или суток являются простота проведения экспериментов и отсутствие необходимости в сложном оборудовании. В настоящее время это единственный метод испытаний по оценке стойкости к ПК, который включен в требования стандартов к нержавеющим сталям и их сварным соединениям, предназначенным для использования в морской воде. В стандартах NORSOK M-630, DNV-OS-F101-2000 и DNV-RP-F112 (см. Приложение В, пп. 12, 14, 17) рекомендовано проведение испытаний в 10 % $FeC1_3 \cdot 6H_20$ при 50 °С и времени экспозиции - 24 ч. Критериями стойкости к ПК являются: визуальное отсутствие питтингов при увеличении х20 крат и потери массы не более 4,0 г/м$^2$.
- Электрохимические методы испытаний (гальваностатический, потенциостатический и потенциодинамический) более быстрые и экономичные, чем химический. Используя всего один образец, можно получить несколько характеристик коррозионной стойкости (граничные потенциалы питтингообразования и репассивации, плотность тока, дающую приблизительную оценку скорости развития ПК и ЩК). Разработку электрохимического метода, включенного в отечественный стандарт (ГОСТ 9.912-89), осуществили ученые-коррозионисты НИФХИ им. Л.Я. Карпова: Я.М. Колотыркин, Л.И. Фрейман, И.И. Реформатская, М.М. Кристаль, Р.Л. Бару, В.С. Новицкий, Т.П. Маркова. Данный метод широко применяется для сопоставления стойкости к ПК (реже ЩК) различных металлов как в растворах NaCl различной концентрации [289] и pH [43], так и в растворах других электролитов. Метод пригоден для исследования влияния легирующих элементов [236, 237, 289], содержания примесей и включений [275-277], термической обработки [57] и различных металлургических факторов на коррозионную стойкость. Однако для проведения электрохимических испытаний требуется специальное приборное оснащение [1].
- При определении критических температур питтинговой и щелевой коррозии химическим методом в растворе хлорного железа недостатками являются: большая продолжительность испытаний

и необходимость осмотра образцов после каждого шага испытаний (в случае ЩК с разъединением щелевых сборок). Метод разработан для высоколегированных сталей в аустенитизированном состоянии, содержащих более 2 % Mo. Из научных публикаций следует, что независимо от разницы PRE значения ССТ хромоникелевых сталей типа AISI 304 (PRE~18) и 316 (PRE~23) тождественны и составляют минус 2,5 °С (на уровне температуры замерзания испытательного раствора) [42]. Таким образом, данный метод не позволяет ранжировать по стойкости к ПК и ЩК экономнолегированные нержавеющие стали, а также холодно- и горячедеформированный прокат и состаренный металл. К преимуществам химического метода определения ССТ можно отнести установленную авторами статьи [505] зависимость критической температуры ЩК с граничными температурами применения высоколегированных сталей в природной морской воде.

- Электрохимический метод определения критических температур ПК и ЩК также разработан для ранжирования высоколегированных нержавеющих аустенитных и дуплекс-сталей, но в отличие от химических испытаний, это ускоренный метод. Применяемое значение анодной потенциостатической поляризации (Е = – 700 мВ по с.к.э.) сопоставимо с величиной стационарного потенциала нержавеющей стали 254SMO (с 6 % Mo) в хлорированной морской воде при 35 °С, а также в растворе хлорного железа $FeCl_3$ [62]. Для проведения экспериментов указанным методом необходимо оборудование, совмещающее современный потенциостат с нагревательным устройством (с линейным повышением температуры испытательного раствора от 0 до 85 °С) и специальным держателем образца.
- Перечисленные выше методы испытаний на питтинговую и щелевую коррозию не предусматривают ускоряющего действия биообрастания, характерного для природной морской воды.

Таким образом, для оценки стойкости к ПК и ЩК исследуемых аустенитных сталей, содержащих не более 2 % молибдена и получаемых при различных способах упрочнения, в качестве базовых выбраны химический и электрохимический методы испытаний с дополнительной экспозицией отдельных образцов в природной морской воде.

### 4.1.2 Выбор условий проведения испытаний химическим и электрохимическим методами

Для получения достоверных результатов стойкости к локальной коррозии нержавеющих сталей с широким диапазоном легирования азотом, хромом и молибденом (PRE от 13 до 43) исследованиям предшествовала методическая работа, направленная на определение оптимальных пара-

метров проведения испытаний. Применительно к химическому методу проводился выбор температуры и продолжительности выдержки в растворе хлорного железа. Для электрохимического метода определялись основные характеристики, задаваемые при снятии анодных поляризационных кривых. Также отрабатывались процедуры подготовки образцов к испытаниям (исключающие образование щелевых зазоров при изучении питтингостойкости и, наоборот, способствующие формированию зазора при оценке стойкости к ЩК). В качестве объектов испытаний при разработке методик применялись исследуемые материалы, описанные в главе 2, а также образцы отечественных и зарубежных нержавеющих сталей промышленного изготовления.

Испытания на питтинговую коррозию химическим методом осуществлялись на основе рекомендаций ГОСТ 9.912, ASTM G48 (метод А), ASTM G46 (см. Приложение В, пп.1-3). Испытательной средой служил стандартный раствор 6 % $FeCl_3$ (или 10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$), требуемая концентрация которого в соответствии с ГОСТ 9.912 контролировалась с помощью ареометра по величине плотности (1,049±0,002 г/см$^3$). Испытания проводились на плоских образцах нержавеющих сталей.

В качестве основного метода ГОСТ 9.912 предусматривает испытания при комнатной температуре (~20 °С) продолжительностью 5 часов (при отсутствии коррозионных повреждений – от 24 до 72 часов), требования ASTM G48 – более жесткие (22 °С или 50 °С в течение 72 часов). Таким образом, отечественный стандарт ориентирован на испытания нержавеющих сталей со сравнительно невысокой коррозионной стойкостью, а зарубежный – на высоколегированные стали. Задача данной работы заключалась в разработке методики испытаний, обеспечивающей ранжирование азотсодержащих сталей, упрочняемых различными способами и обладающих значением эквивалента питтингостойкости PRE от 29 до 35,5 (характерным для марочного состава стали 04Х20Н6Г11М2АФБ).

С целью выбора наиболее рациональных значений температуры и продолжительности испытаний проведены эксперименты при температуре 5, 10, 22, 40, 50, 60 и 80 °С и выдержке в течение 5, 8, 24, 72 и 120 часов. Для стабилизации температурного режима применен охлаждающий и нагревающий термостат. Обобщенные результаты испытаний нержавеющих сталей различных систем легирования аустенитного, мартенситного, ферритного и переходных классов: 06Х12Н3Д (PRE=13), 08Х13 (PRE=13,5), 07Х12НМФБ (PRE=16), 10Х15Н9С3Б1 (PRE=15), 10Х17Г8Н3АД3 (PRE=19,5), 08Х22Н6Т (PRE=22), 08Х18Н10Т, DIN 1.4301, AISI 304 и AISI 321 (PRE=18-19), AISI 216L (PRE=24,6), DIN 1.3820 (PRE=29,5), 10Х17Н13М2Т, AISI 316 и AISI 317L (PRE=23-28,6), 08Х18Н5Г12АБ (PRE=26), 04Х20Н14Г5М2АСБ и 04Х20Н6Г11М2АФБ (PRE=30-32), 03Х21Н16Г5М3АБ (PRE=35), Х22Н7Г14АМ2Ф (PRE=39,8), 06ХН28МДТ (PRE=34), Х23Н5М3 (PRE=32,9), duplex 2205 (PRE=35,7), 02Х20Н18М6АД (254SMO, PRE=43) представлены на рисун-

ках 4.3 и 4.4 в виде зависимостей скорости питтинговой коррозии, глубины и плотности питтингов от величины эквивалента питтингостойкости PRE.

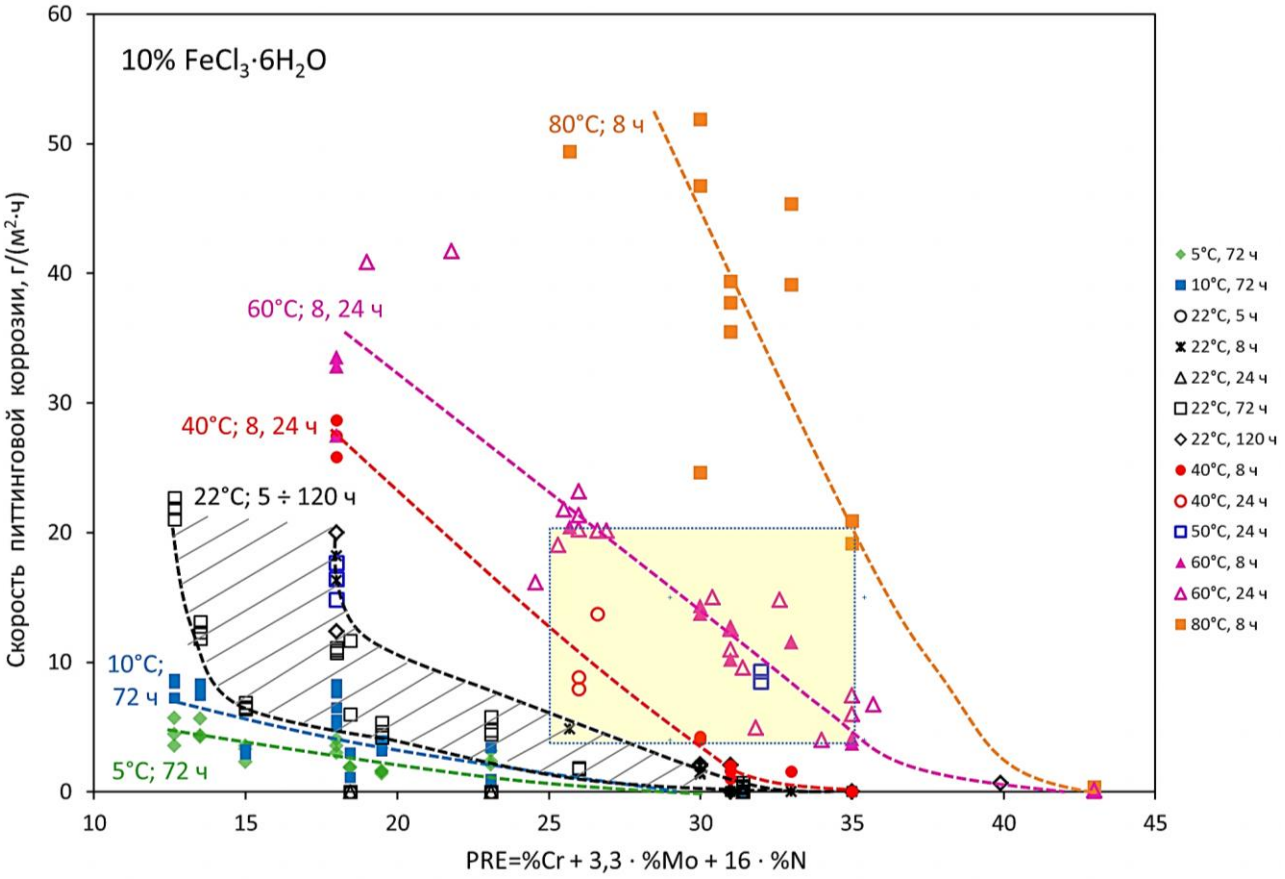
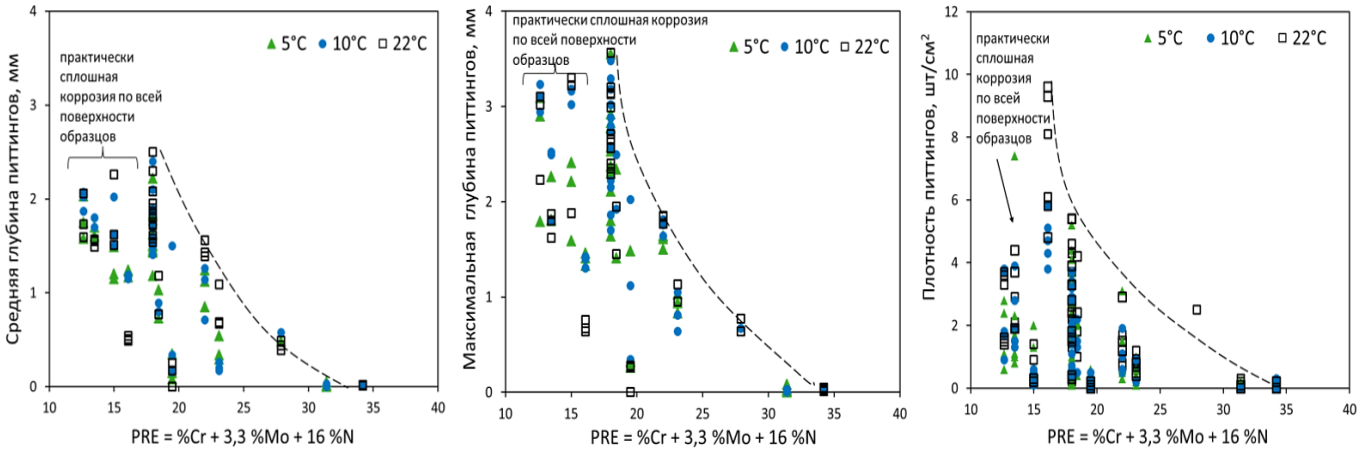



Рисунок 4.3 – Влияние величины PRE нержавеющих сталей на скорость питтинговой коррозии при различных значениях температуры и продолжительности выдержки в растворе $FeCl_3$ (квадрат желтого цвета – рекомендованный режим испытаний исследуемых азотсодержащих сталей)




а б в

Рисунок 4.4 – Влияние величины PRE на среднюю (а) и максимальную (б) глубину и плотность (в) питтингов при испытании в растворе $FeCl_3$ (на базе 72 ч при 5, 10 и 22°C)

При температуре 5 и 10 °С в результате 72-часовой выдержки в 10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ на образцах нержавеющих сталей, обладающих 13 ≤ PRE ≤ 23, развивалась достаточно заметная ПК (рисунки 4.3 ÷ 4.5 а, б), в отличие от более высоколегированных марок сталей, где коррозионных поражений не наблюдалось. В ходе 72-часовых испытаний при комнатной температуре (~ 22 °С) экономнолегированные нержавеющие стали (с PRE = 13÷16) подвергались практически сплошной общей коррозии (рисунок 4.5 в). При этом скорость коррозии возрастала в 2-3 раза по сравнению с выдержками при пониженных температурах, в то время как количество и глубина питтингов не только не увеличивались, а даже снижались (рисунок 4.4).

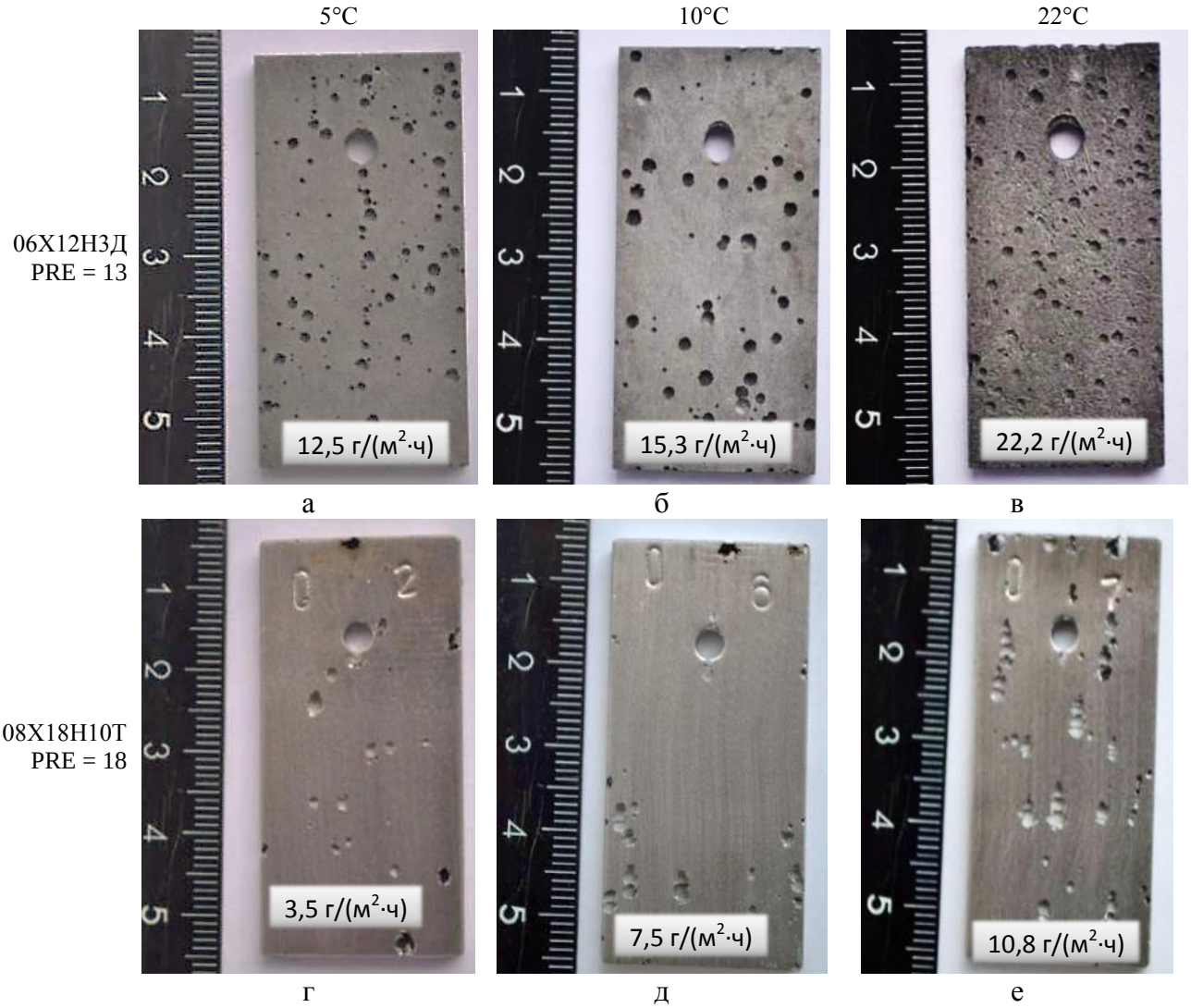
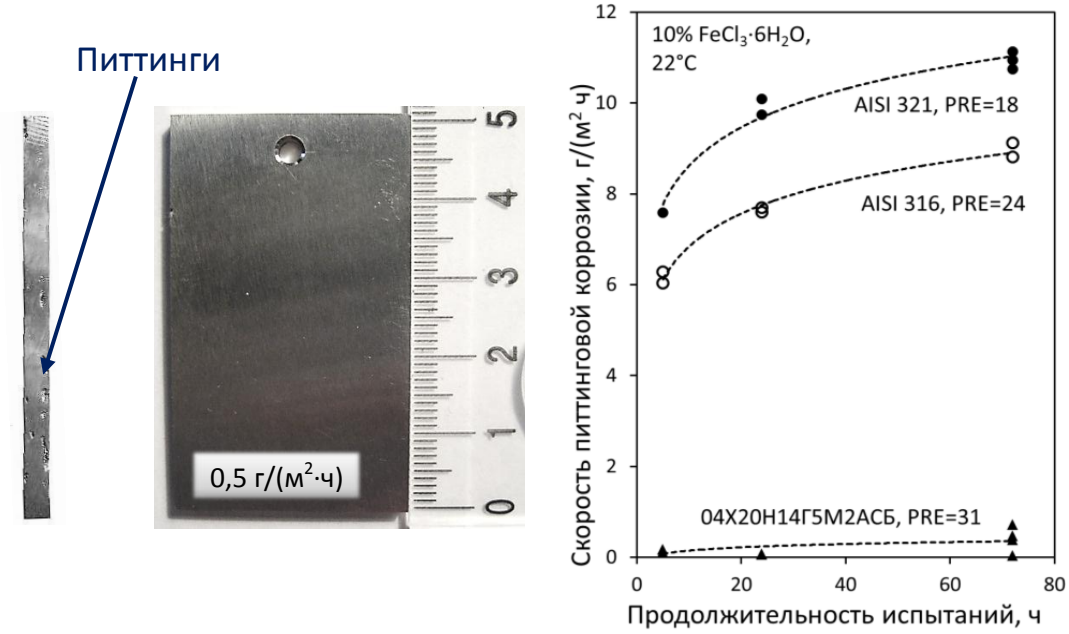



Рисунок 4.5 – Общий вид образцов сталей 06Х12Н3Д (а, б, в) и 08Х18Н10Т (г, д, е) после испытаний на ПК химическим методом в 10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в течение 72 часов при температурах: 5 °С (а, г), 10 °С (б, д), 22 °С (в, е)

Экспозиция образцов нержавеющих сталей, имеющих 17 ≤ PRE ≤ 27, в растворе хлорного железа при комнатной температуре приводила к развитию локальной ПК, характеризующейся ско-

ростью коррозии до 20 г/(м$^2$·ч), максимальной и средней глубиной коррозионных поражений до 3,7 и 2,5 мм соответственно и плотностью питтингов до 9 шт/см$^2$ (рисунки 4.3, 4.4, 4.5 е).

Потери массы образцов высоколегированных сталей (PRE ≥ 30) после 5-ти или 24-х часовой выдержки в 10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при комнатной температуре были сопоставимы с погрешностью при взвешивании на аналитических весах. При длительности испытаний 72 часа (при комнатной температуре) скорость питтинговой коррозии стали с параметром PRE ≥ 30 составляла 0,5 г/(м$^2$·ч), а при продолжительности 120 часов – 2 г/(м$^2$·ч) (рисунки 4.3, 4.4, 4.6 б). Следует отметить, что питтинги развивались преимущественно на боковой поверхности образцов (рисунок 4.6 а).




а б

Рисунок 4.6 – Внешний вид образца стали 04Х20Н14Г5М2АСБ после 72-часовых испытаний на ПК (а) и влияние продолжительности испытаний в 10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при комнатной температуре (б) на скорость ПК нержавеющих сталей: AISI 321, AISI 316, 04Х20Н14Г5М2АСБ

С повышением температуры (40 ºС → 50 ºС → 60 ºС→ 80 ºС) скорость ПК исследованных сталей возрастала, причем наиболее существенно при 80 ºС. На достаточно протяженных участках (рисунок 4.3) наблюдались линейные зависимости скорости ПК (г/(м$^2$·ч)) от величины PRE:

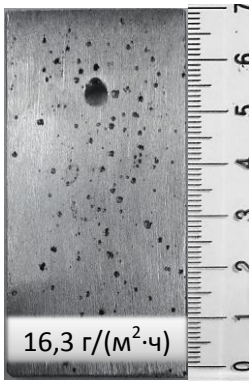
$$V_{ПК}^{+40°C} = 63 - 1{,}96 \cdot PRE;\ при\ 18 \le PRE \le 32; \quad (4.4)$$

$$V_{ПК}^{+60°C} = 70 - 1{,}9 \cdot PRE;\ при\ 18 \le PRE \le 35; \quad (4.5)$$

$$V_{ПК}^{+80°C} = 186 - 4{,}62 \cdot PRE;\ при\ 30 \le PRE \le 40 \quad (4.6)$$

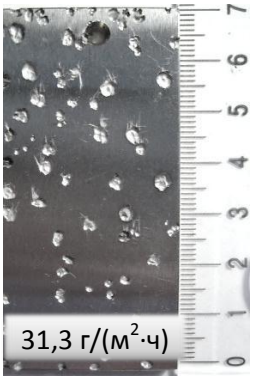
Из осмотра образцов следовало, что при повышенных температурах (40÷80 °С) питтинги развиваются на рабочих поверхностях, их количество возрастает при увеличении температуры выдержки и уменьшении PRE (рисунок 4.7).

08Х18Н10Т, PRE=18
50°С, 24 ч



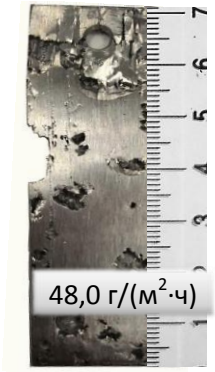

а

08Х18Н10Т, PRE=18
60°С, 8 ч




б

08Х18Н10Т, PRE=18
80°С, 8 ч




в

02Х21Н25М5, PRE=33
60°С, 8 ч



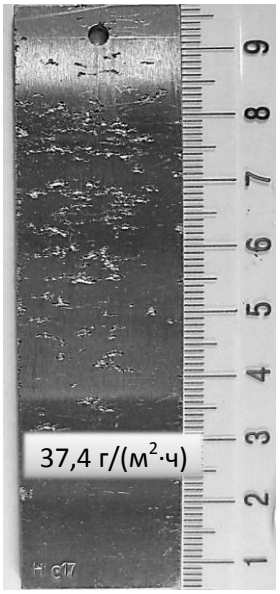

г

02Х21Н25М5, PRE=33
80°С, 8 ч




д

04Х20Н14Г5М2АСБ, PRE=31
80°С, 8 ч



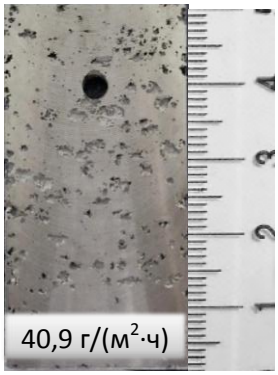

е

03Х21Н16Г5М3АБ, PRE=35
80°С, 8 ч



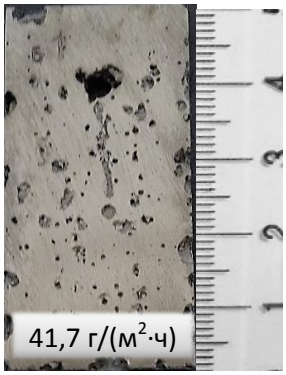

ж

AISI 304, PRE=19
60°С, 24 ч



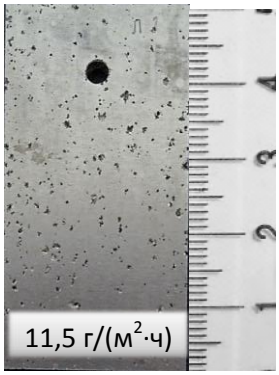

з

08Х22Н6Т, PRE=22
60°С, 24 ч



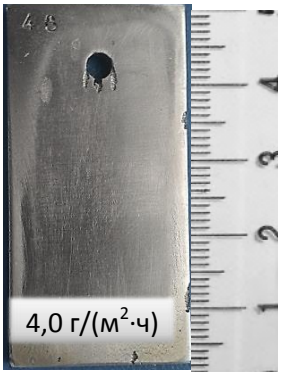

и

04Х20Н6Г11М2АФБ, PRE=31
60°С, 24 ч




к

06ХН28МДТ, PRE=34
60°С, 24 ч

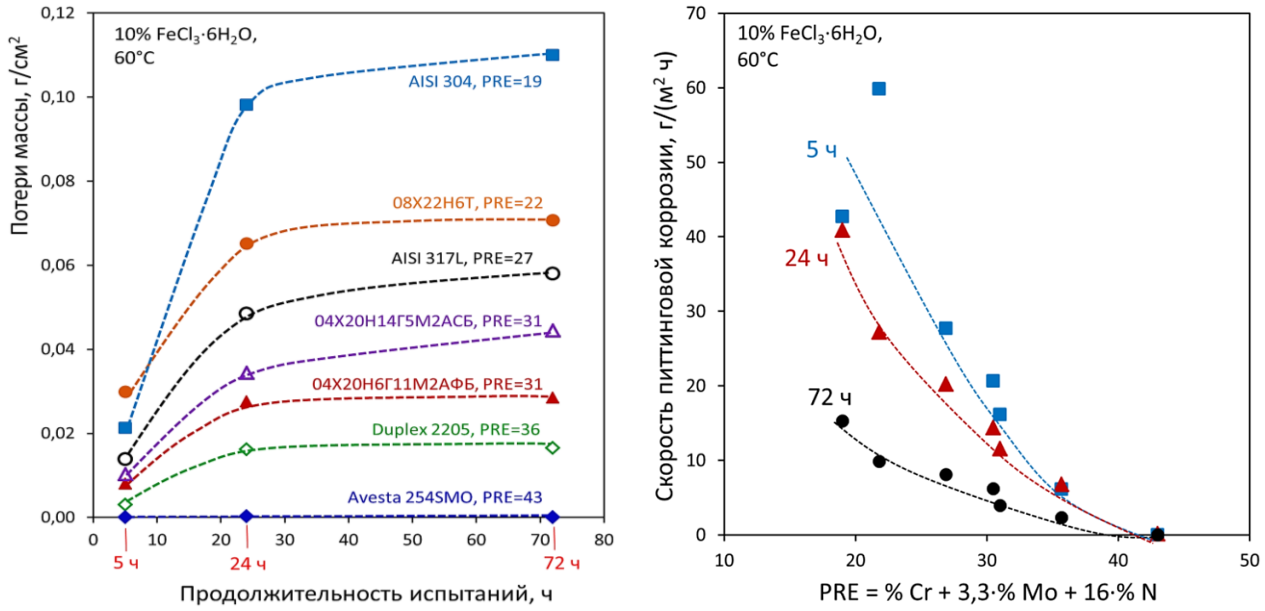



л

Рисунок 4.7 – Вид образцов нержавеющих сталей после испытаний на ПК в 10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при повышенных температурах (50 ÷ 80 °С)

По результатам испытаний на ПК химическим методом в 10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ показано:

- пониженные температуры испытаний (5 и 10 °С) позволяют выявлять склонность к ПК экономнолегированных нержавеющих сталей, имеющих PRE = 13÷16 (рисунки 4.3, 4.5 а-в);
- стали, характеризующиеся величиной 17 ≤ PRE ≤ 32, целесообразно испытывать при комнатной температуре (~ 22 °С) в течение 72 часов для обеспечения инициирования и роста питтингов на всей поверхности образцов (рисунки 4.3, 4.5 е);
- выдержка образцов при 80 °С рекомендуется для оценки стойкости к ПК высоколегированных сталей с PRE ≥ 35 (рисунок 4.7 г-ж), и приводит к сильной активации коррозионных процессов менее легированных сталей (рисунок 4.7 в);
- испытания при 60 °С эффективны для оценки коррозионной стойкости нержавеющих сталей с показателем питтингостойкости 25 ≤ PRE ≤ 35; при этом наиболее рациональной продолжительностью испытаний при 60 °С является 24-часовая выдержка (рисунок 4.8), обеспечивающая стабилизацию развития питтингов на рабочей поверхности образцов и скорость ПК от 4 до 20 г/(м$^2$·ч) (рисунок 4.3, область в виде прямоугольника желтого цвета).

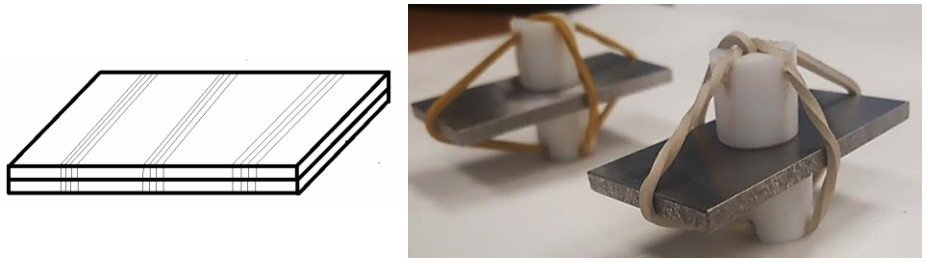



а б

Рисунок 4.8 – Влияние продолжительности выдержки в растворе $FeCl_3$ при температуре 60 °С на потери массы образцов нержавеющих сталей (а) и скорости ПК от величины PRE (б)

Таким образом, для сравнительных исследований стойкости к ПК азотсодержащих сталей, обладающих согласно таблицам 1, 3, 4 Приложения Б индексом PRE от 25 до 35, при использовании химического метода испытаний рекомендованы выдержки при 60 °С в течение 24 часов. Кроме того, при PRE ≤ 32 допускаются испытания при комнатной температуре продолжительностью 72 часа.

При выполнении испытаний на щелевую коррозию химическим методом применялись подходы и процедуры, изложенные в стандартах ASTM G48 (метод B), ASTM G78 (см. Приложение B, пп. 2, 6). Эксперименты проводились на стальных образцах в виде пластин. Щелевой зазор создавался двумя способами. В первом случае щель была образована за счет соединения двух плоских образцов капроновой леской толщиной 0,1 мм с проложенной между ними смоченной в испытательном растворе фильтровальной бумагой (рисунок 4.9 а). Во втором случае использовалась щелевая сборка, рекомендуемая ASTM G48 и заключающаяся в прикреплении к стальному плоскому образцу двух фторопластовых цилиндров (с диаметром 12,7 мм) резиновым шпагатом (рисунок 4.9 б).

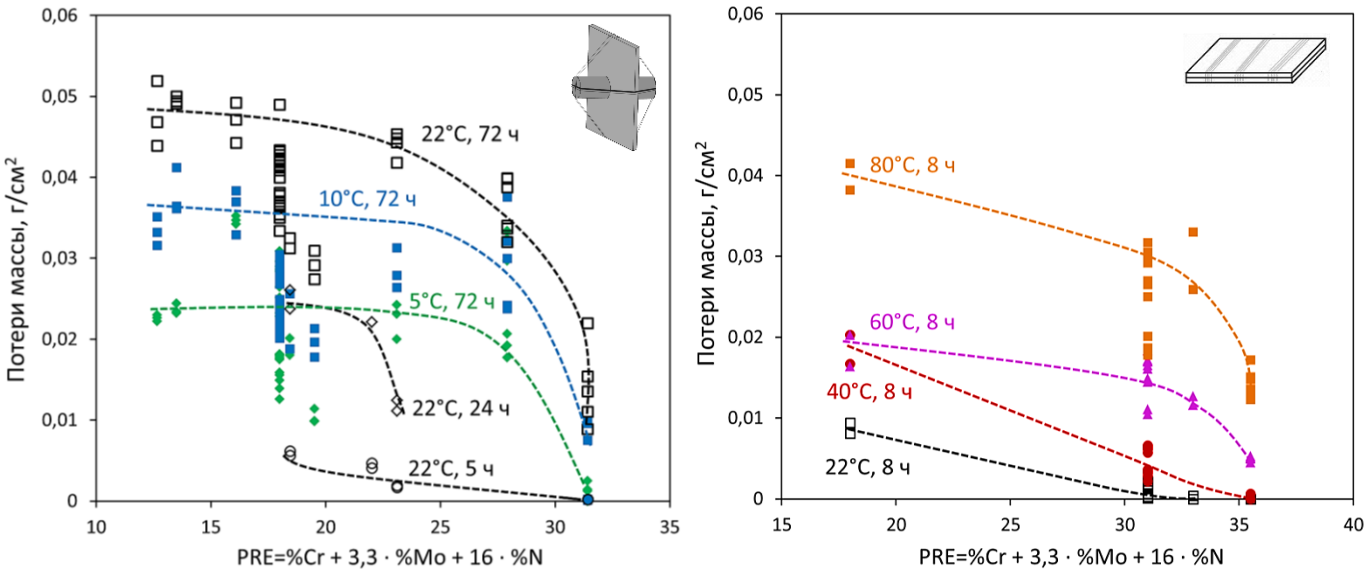


а б

Рисунок 4.9 – Способы создания щелевого зазора при испытании образцов нержавеющих сталей на ЩК химическим методом в 6 % $FeCl_3$

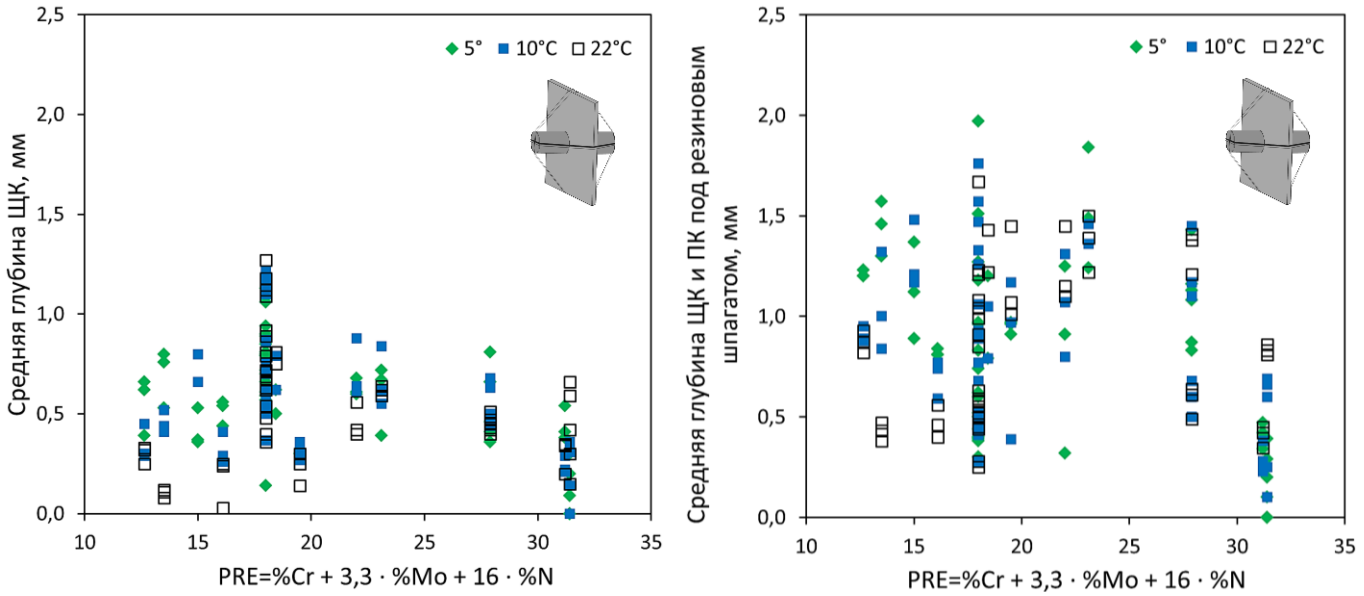
Основным показателем стойкости к ЩК являлись потери массы металла (в г/см$^2$) в щелевых зазорах. Дополнительно оценивалась глубина коррозионного разъедания (ЩК) под фторопластовыми цилиндрами, а также наличие и глубина питтингов (и ЩК) под резиновыми шпагатами и на остальной поверхности образца. В качестве объектов испытаний на ЩК применялись те же марки сталей, что и при отработке методики оценки стойкости к ПК. Испытательной средой являлся стандартный раствор 6% $FeCl_3$ (или 10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$). Длительность экспозиции образцов составляла от 5 до 72 часов. Температурные режимы испытаний варьировались от 5 до 80 °С.

Результаты испытаний на ЩК представлены на рисунках 4.10 – 4.13. В целом показано, что аналогично питтингостойкости увеличение показателя PRE способствует улучшению сопротивляемости щелевой коррозии. Применительно к методологии испытаний установлено, что при двукратном подъеме температуры коррозионного раствора от 5 до 10 °С и от 10 до 22 °С (при выдержке в течение 72 ч) на каждой температурной ступени потери массы возрастают в ~ 1,5 раза (рисунок 4.10 а). Еще больший эффект усиления ЩК получен при увеличении длительности экспозиции (при комнатной температуре) (рисунок 4.10 а). Изменение времени испытаний в хлорном железе от 5 до 24 часов способствовало росту потери массы в 4 ÷ 6 раз, а трехкратное повышение продолжительности от 24 до 72 часов – в 1,3 ÷ 3,5 раз. Таким образом, показано, что при определении стойкости к ЩК фактор времени играет более важную роль, чем температурный параметр. Это связано с задержкой во времени процесса проникновения электролита во внутрищелевое пространство.




а б

Рисунок 4.10 – Влияние величины PRE на потери массы образцов нержавеющих сталей при испытании на щелевую коррозию при пониженных (а) и повышенных (б) температурах и различной продолжительности выдержки в 10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$




а б

Рисунок 4.11 – Влияние величины PRE на среднюю глубину коррозионного разъедания под фторопластовыми цилиндрами (а) и среднюю глубину ЩК и ПК под резиновыми шпагатами (б) при испытании в 10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (на базе 72 ч при 5, 10 и 22 °С)

Переход к испытаниям при повышенных температурах (40 ÷ 80 °С) даже в течение кратковременных 8-часовых выдержек позволил оценивать склонность к ЩК высоколегированных сталей с PRE ≥ 31,5 (рисунок 4.10 б). Однако из-за большей площади металла внутри щелевого зазора отно-

сительно открытой поверхности (в связи с использованием первого способа создания искусственной щели) и непродолжительности эксперимента (8 ч) потери массы не превышали аналогичные значения, полученные при 72-часовом испытании при комнатной температуре (рисунок 4.10 а, б).

Максимальные значения средней глубины ЩК (рисунок 4.11 а) получены при испытании хромоникелевой стали с величиной PRE = 18. Это обусловлено тем, что при пониженных температурах 5 и 10 °С менее легированные стали (в т.ч. 07Х12НМФБ, PRE = 16) дополнительно подвергались питтинговой коррозии, а при комнатной – выявлена общая коррозия открытой поверхности металла (рисунок 4.12 а, г, ж).

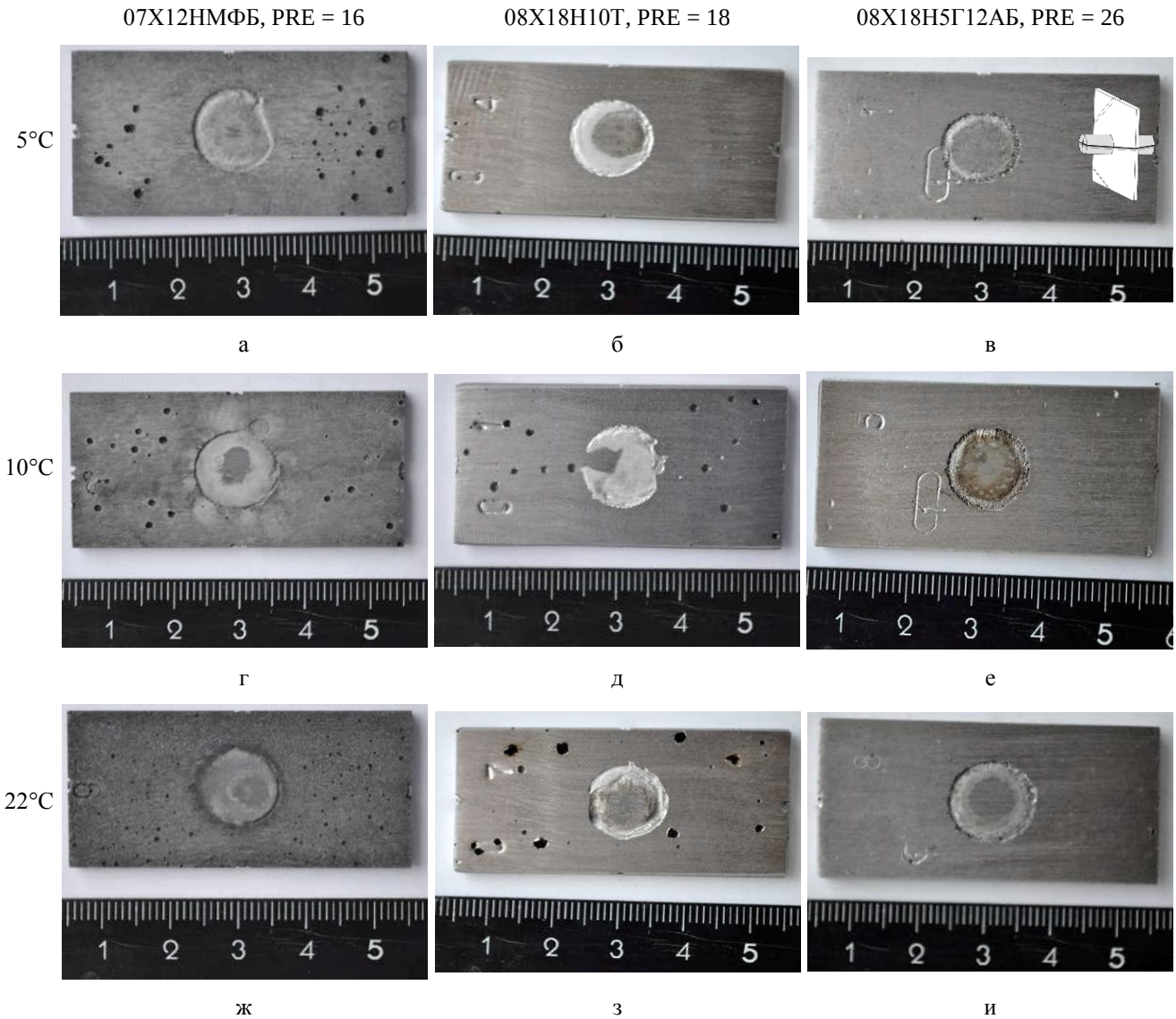



Рисунок 4.12 – Общий вид образцов сталей 07Х12НМФБ (а, г, ж), 08Х18Н10Т (б, д, з) и 08Х18Н5Г12АБ (в, е, и) после испытаний на ЩК в 10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в течение 72 часов при температурах: 5 °С (а, б, в), 10 °С (г, д, е), 22 °С (ж, з, и)

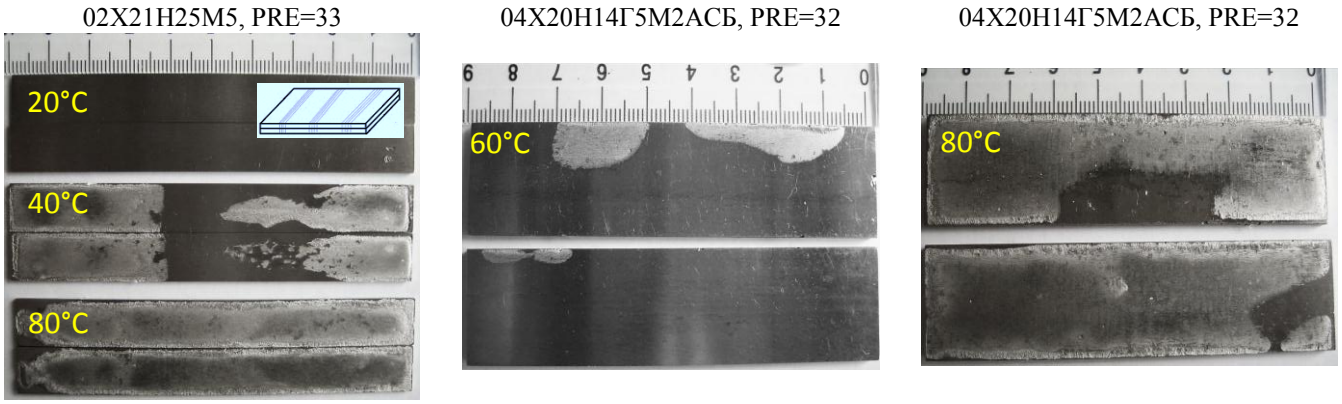


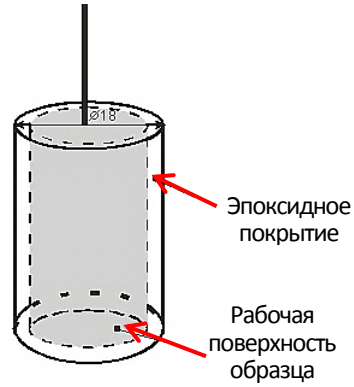

Рисунок 4.13 – Общий вид образцов сталей 02Х21Н25М5 (а), 04Х20Н14Г5М2АСБ (б, в) после испытаний на ЩК в 10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в течение 8 часов при повышенных температурах

Таким образом, для определения стойкости к щелевой коррозии нержавеющих сталей с величиной $18 \leq PRE \leq 32$ целесообразно проведение испытаний химическим методом при комнатной температуре в течение не менее 72 часов. Для более легированных сталей ($32 \leq PRE \leq 35$) возможно использование повышенных до 60 °С температур с одновременным сокращением времени выдержки до 24 часов.

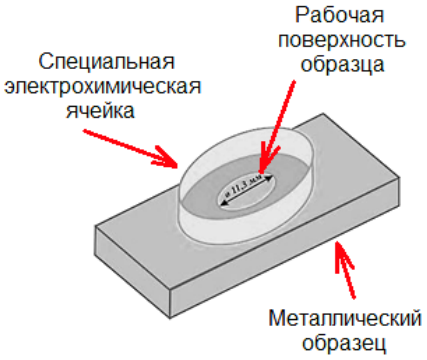
Базой для разработки методики испытаний по оценке склонности к питтинговой коррозии электрохимическим методом служили рекомендации ГОСТ 9.912 и ASTM G61 (см. Приложение В, пп. 1, 5). Сущность данного метода заключалась в анодной потенциодинамической поляризации образца от внешнего источника тока с записью при прямом и обратном ходе поляризационной кривой $i = f(E)$, где $i$ – плотность тока, мА/см$^2$; $E$ – приложенный потенциал, В.

С целью выбора конфигурации образцов были опробованы различные варианты их геометрии и способы изоляции боковых поверхностей. Корректные результаты, исключающие развитие щелевой коррозии под изолирующими покрытиями и в местах крепления образцов, а также препятствующие активному растворению острых кромок, были получены при использовании двух типов образцов (рисунок 4.14). Рабочей поверхностью первого типа образцов являлось основание цилиндра (диаметром Ø 11,3 мм и высотой 20 мм), боковые поверхности которого покрывались эпоксидным компаундом, обладающим хорошей адгезией и водонепроницаемостью (рисунок 4.14 а). Создание рабочей поверхности второго образца обеспечивалось за счет герметичного крепления специальной ячейки с отверстием в донной части Ø 11,3 мм непосредственно на плоскость стальной заготовки (рисунок 4.14 б). В обоих случаях площадь исследуемой поверхности составляла 1 см$^2$, рациональной для пересчета величины тока (мА) в плотность тока (мА/см$^2$). Преимущество применяемых образцов, заключающееся в многократном их использовании, было обусловлено

возможностью срезания прокорродировавшего слоя 1-го типа образцов (вместе с эпоксидным покрытием) и последующей шлифовки, а для 2-го типа – возможностью перемещения компактной ячейки по всей поверхности металла (в т.ч. на обратной стороне образца).




а




б

Рисунок 4.14 – Образцы для испытаний на ПК электрохимическим методом:
а – в виде цилиндра с эпоксидным покрытием;
б – в виде пластины с закрепленной на ней компактной электрохимической ячейкой

Анодная поляризация образцов нержавеющих сталей с постоянной скоростью развертки потенциала и контролем плотности тока задавалась при использовании потенциостатов GAMRY 750 (GAMRY INSTRUMENTS, США), IPC-Pro (НТФ «Вольта», РФ) и Autolab / PGSTAT128N (Ecochemie, Нидерланды). В качестве вспомогательного электрода применялся платиновый электрод, в качестве электрода сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод (х.с.э.). Испытания проводились в нейтральном ($pH$ = 6,4) 3,5% водном растворе хлористого натрия (NaCl) при комнатной температуре и естественной аэрации (без перемешивания). По результатам серии экспериментов определено начальное значение потенциала (в катодной области), от которого задавалась анодная поляризация, равное $E$ = –300 мВ относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Установлено, что указанный потенциал несколько отрицательнее потенциала коррозии $E_{корр}$ для всех исследуемых сталей со значением PRE ≥ 15.

По построенным в координатах «$E$ – $i$» поляризационным кривым прямого и обратного хода (рисунок 4.15) при значении плотности тока 0,01 мА/см$^2$ определялись соответственно потенциалы питтингообразования $E_{ПО}$ и репассивации $E_{РП.}$. Из обработки экспериментальной базы данных следовало, что превышение величины плотности тока более 0,01 мА/см$^2$ на прямой ветви кривой свидетельствует о начале формирования стабильно растущих питтингов, а достижение такого же значения (0,01 мА/см$^2$) на обратной ветви – о завершении репассивации очагов локальной коррозии.

Значения потенциалов питтингообразования $E_{ПО}$ и репассивации $E_{РП}$, полученные с помощью хлорсеребряного электрода сравнения пересчитывались относительно стандартного нормального водородного электрода (н.в.э.): $E_{н.в.э.} = E_{х.с.э.}$ + 201 мВ. В связи с неустойчивостью величины потенциала коррозии исследуемых нержавеющих сталей $E_{корр}$, определяемого в нейтраль-

ном хлоридном растворе в течение 30 минут после погружения образца в электролит, базисы питтингостойкости ($\Delta E_{РП} = E_{РП} - E_{корр}$, $\Delta E_{ПО} = E_{ПО} - E_{корр}$), рекомендуемые ГОСТ 9.912 (см. Приложение В, п. 1) не использовались. Критериями стойкости к ПК являлись значения потенциалов $E_{ПО}$ и репассивации $E_{РП}$, более положительные величины которых свидетельствовали о большей сопротивляемости питтинговой коррозии.

С целью выбора оптимальных режимов анодной поляризации исследовано влияние скорости развертки потенциала: 0,167 и 3 мВ/с (0,6 и 10,8 В/ч) – для трех марок нержавеющих сталей с различным значением показателя PRE (рисунок 4.15). Показано, что вид анодной кривой и количественные характеристики ПК зависят от скорости поляризации.

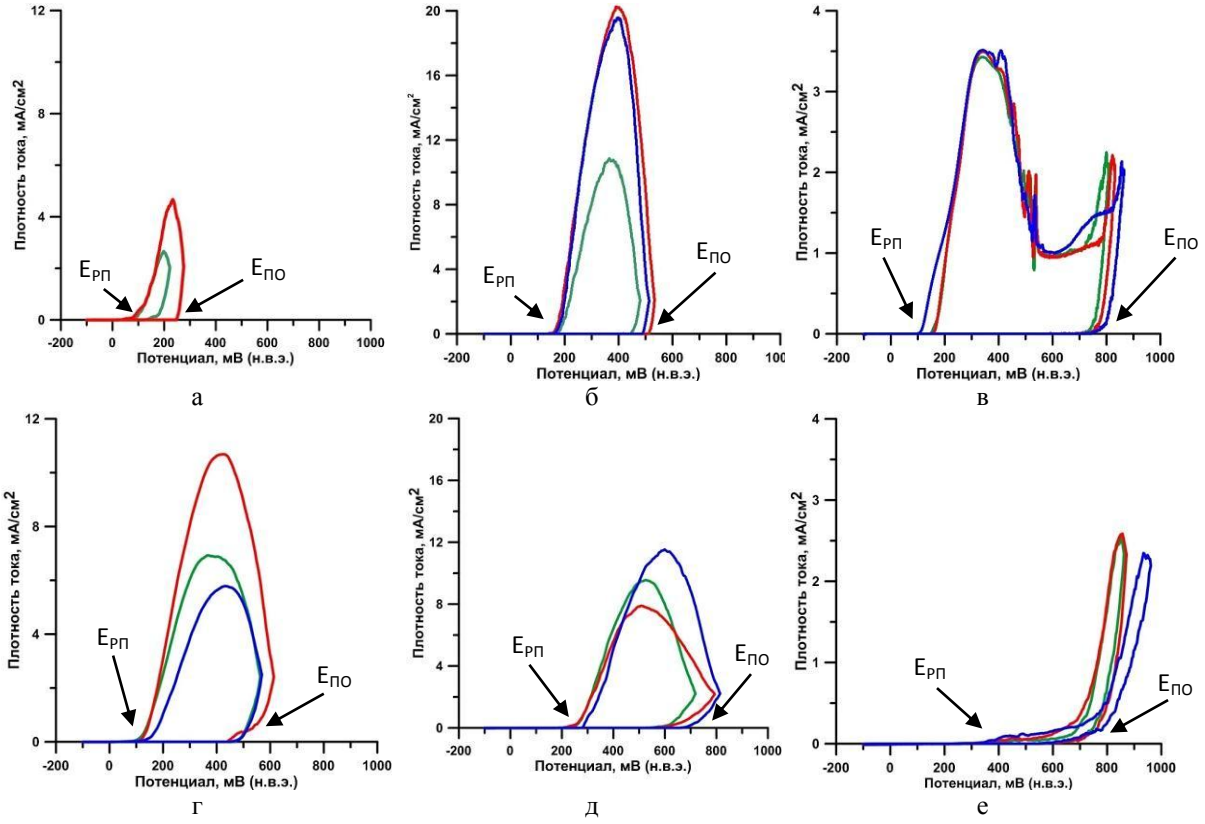



Рисунок 4.15 – Анодные поляризационные кривые в 3,5% NaCl сталей 08Х13 (а, г), Х18Н10Т (б, д), 04Х20Н14Г5М2АСБ (в, е) со скоростью развертки потенциала 0,167 мВ/с (а, б, в) и 3 мВ/с (г, д, е)

При этом установлено, что на поверхности всех испытанных образцов стали 04Х20Н14Г5М2АСБ (PRE = 31) отсутствуют питтинги, но имеются коррозионные поражения в виде щелевой канавки, образующиеся при потенциале 700-720 мВ в месте установки электрохимической ячейки (рисунок 4.17 а). Медленная поляризация (в обратном – катодном направлении) способствует продолжению анодного растворения металла щелевой канавки до достижения $E_{РП}$ = 150 мВ (рисунки 4.15 в, 4.16 а), в то время как при быстром сдвиге потенциала репассивация активиро-

ванного металла происходит при потенциале $E_{РП}$ = 400 мВ (рисунок 4.15 е). Можно предположить, что при анодной поляризации образцов стали 04Х20Н14Г5М2АСБ (PRE = 31) не достигается состояния питтингообразования, и металл подвергается транспассивному растворению с образованием катионов металла высших валентностей или соответствующих им комплексных анионов [41].

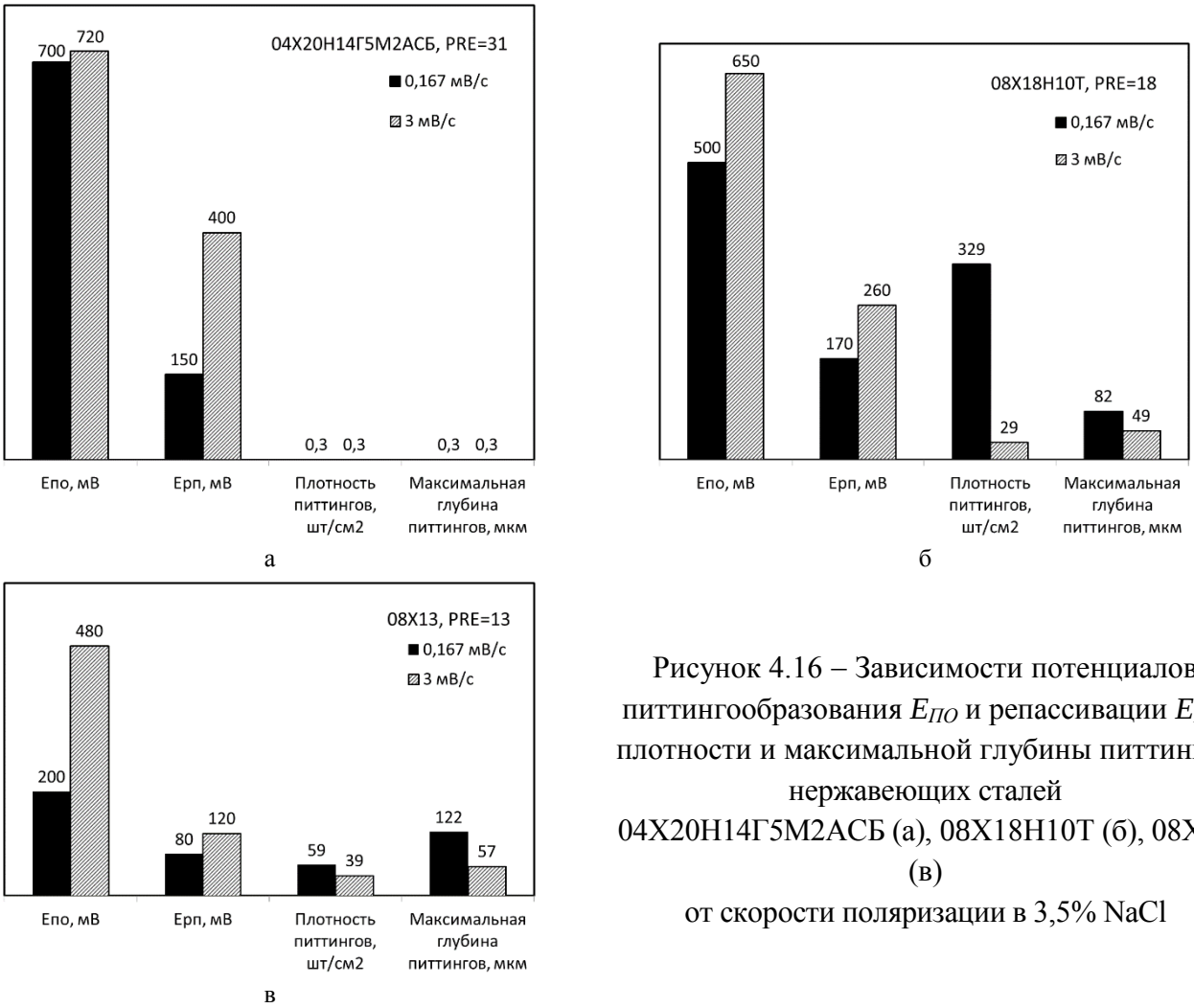



Рисунок 4.16 – Зависимости потенциалов питтингообразования $E_{ПО}$ и репассивации $E_{РП}$, плотности и максимальной глубины питтингов нержавеющих сталей 04Х20Н14Г5М2АСБ (а), 08Х18Н10Т (б), 08Х13 (в)
от скорости поляризации в 3,5% NaCl

На поверхности менее легированных нержавеющих сталей 08Х13 (PRE = 13) и 08Х18Н10Т (PRE = 18) наблюдается рост значительного количества питтингов (рисунок 4.17 б). Для таких материалов при увеличении скорости развертки от 0,167 до 3 мВ/с значения потенциалов $E_{ПО}$ и $E_{РП}$ повышаются, а плотность и максимальная глубина питтингов снижаются (рисунок 4.16 б, в).

По результатам электрохимических исследований установлено, что значение скорости поляризации 0,167 мВ/с позволяет более эффективно выявлять влияние малых изменений концентрации легирующих элементов или структурного состояния. Применение повышенной скорости ~ 0,5 мВ/с (в 3 раза ускоряющей проведение эксперимента) целесообразно для ранжирования сталей различных марок или структурных классов. Выбранное значение плотности тока, при котором из-

менялось направление развертки потенциала (для получения обратного хода анодной кривой) составляет 2 мА/см$^2$. Образующиеся при достижении указанной плотности тока питтинги визуально обнаруживаются на поверхности образцов с помощью оптического микроскопа или лупы (рисунок 4.17 б).

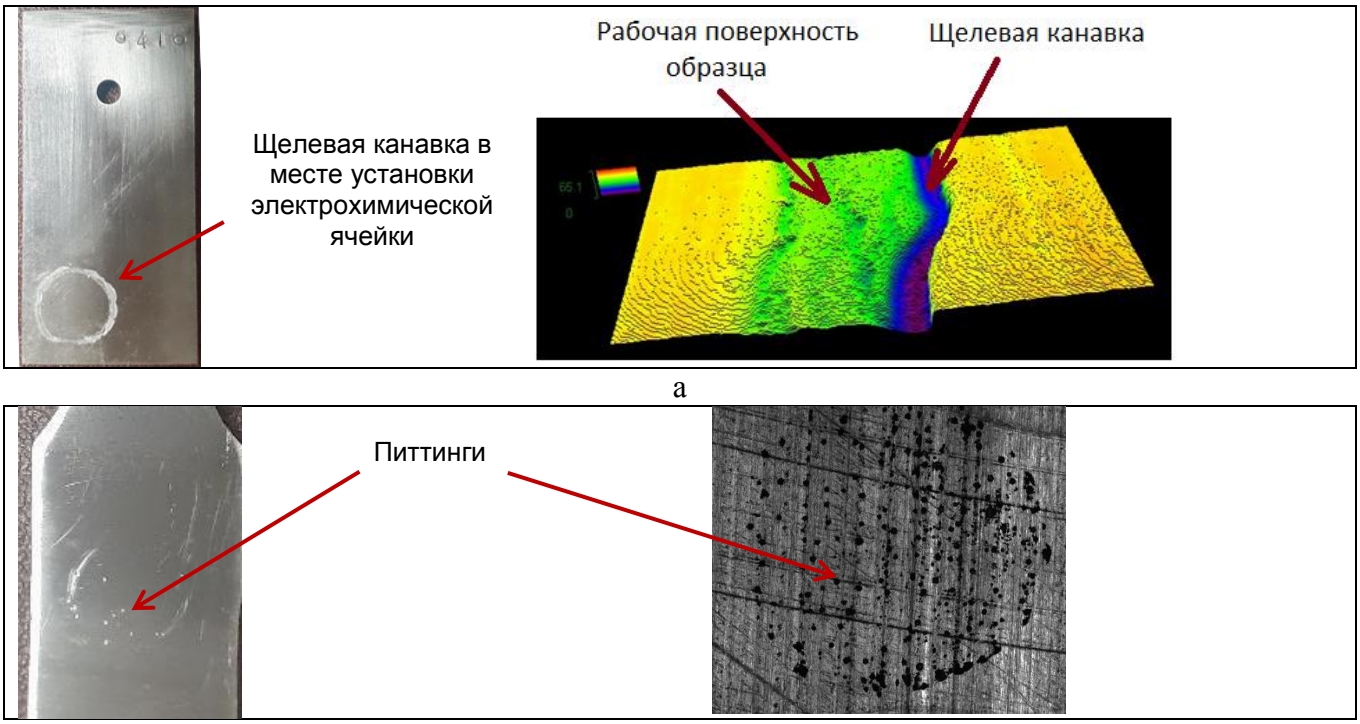
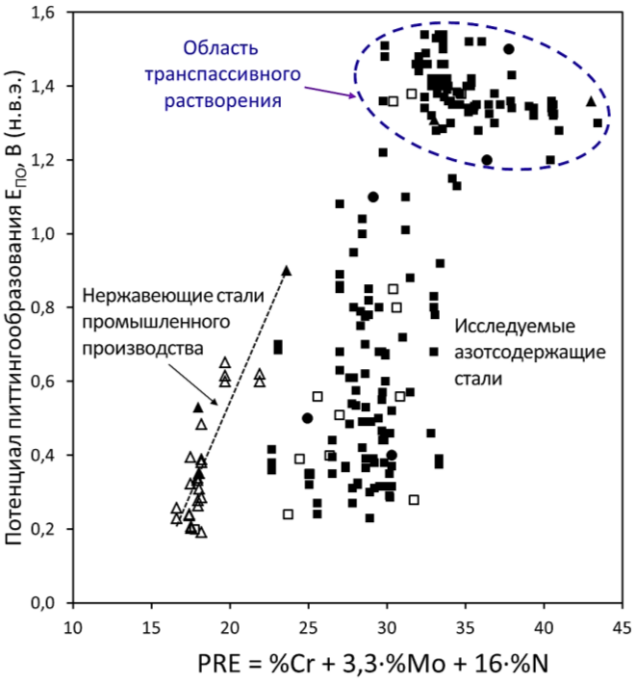



Рисунок 4.17 – Развитие локальной коррозии при анодной поляризации на поверхности сталей с различным уровнем питтингостойкости:
а – 04Х20Н14Г5М2АСБ, PRE = 31 (а), 08Х18Н10Т, PRE = 18 (б)

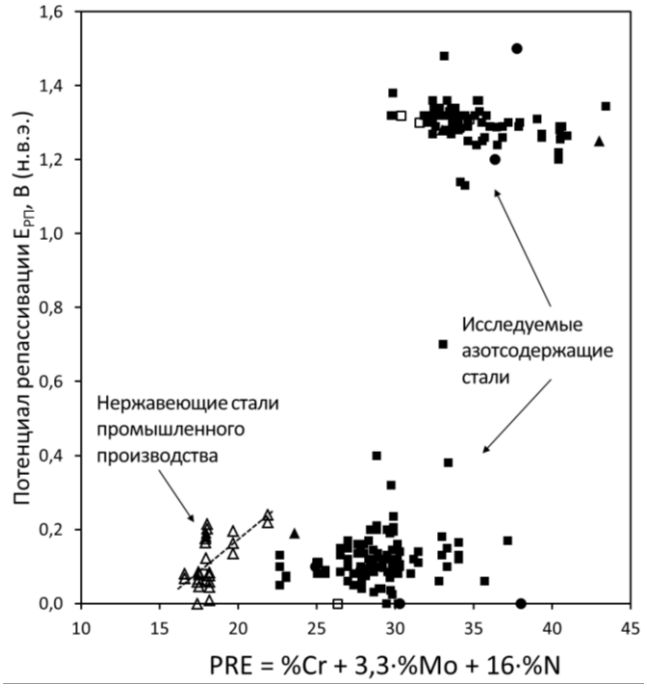
Применяя разработанную методику электрохимических испытаний практически для всех исследуемых азотсодержащих сталей, механические свойства и структурно-фазовый состав которых описаны в главе 2, а в таблицах 1, 3, 4 Приложения Б приведены химические составы и значения PRE, были определены потенциалы питтингообразования $E_{ПО}$ и репассивации $E_{РП}$. Массив данных $E_{ПО}$ и $E_{РП}$ представлен на рисунке 4.18 а, б в виде зависимостей от величины PRE.

Анализ результатов, полученных при анодной поляризации нержавеющих сталей AISI 430 (PRE=17); AISI 439 (PRE=31); AISI 321, AISI 304, 08Х18Н10Т (PRE=18-19); AISI 316, 10Х17Н13М2Т (PRE~24); JSLT, J7, JSLAUS (PRE=18) в состоянии поставки (после аустенитизации), изготовленных отечественными и зарубежными производителями в промышленных условиях, показал, что с увеличением эквивалента стойкости к питтинговой коррозии PRE от 16 до 24 наблюдается рост потенциалов $E_{ПО}$ и $E_{РП}$ (рисунок 4.18 а, б). Аналогичная тенденция увеличения потенциала питтингообразования в интервале PRE=11÷24 ранее была обнаружена в ходе электро-

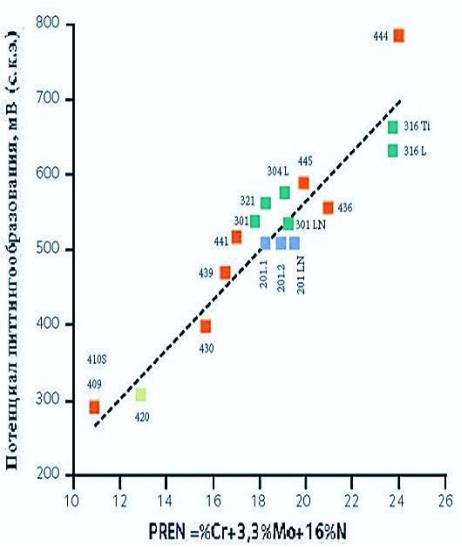
химических испытаний в разбавленном растворе NaCl и приведена в публикации [506] (рисунок 4.18 в). Исходя из этого, следовало, что разработанная методика пригодна для оценки стойкости к ПК нержавеющих сталей с величиной PRE ≤ 24.




а




б




в

Рисунок 4.18 – Зависимости потенциалов питтингообразования $E_{ПО}$ (а) и репассивации $E_{РП}$ (б) в 3,5 % NaCl при комнатной температуре от величины PRE нержавеющих аустенитных сталей:

■, □ – композиции Cr-Ni-Mn-N-V-Nb с различным равновесным содержанием азота и варьированием других легирующих элементов;
● - композиции Cr-N со сверхравновесным содержанием азота;
▲, Δ, – стали, изготавливаемые отечественными и зарубежными производителями в промышленном масштабе;
■, ●, ▲ – характеристики $E_{ПО}$ и $E_{РП}$ определены при анодной поляризации со скоростью развертки потенциала 0,5 мВ/с;
□, Δ – характеристики $E_{ПО}$ и $E_{РП}$ определены при анодной поляризации со скоростью развертки потенциала 0,167 мВ/с.

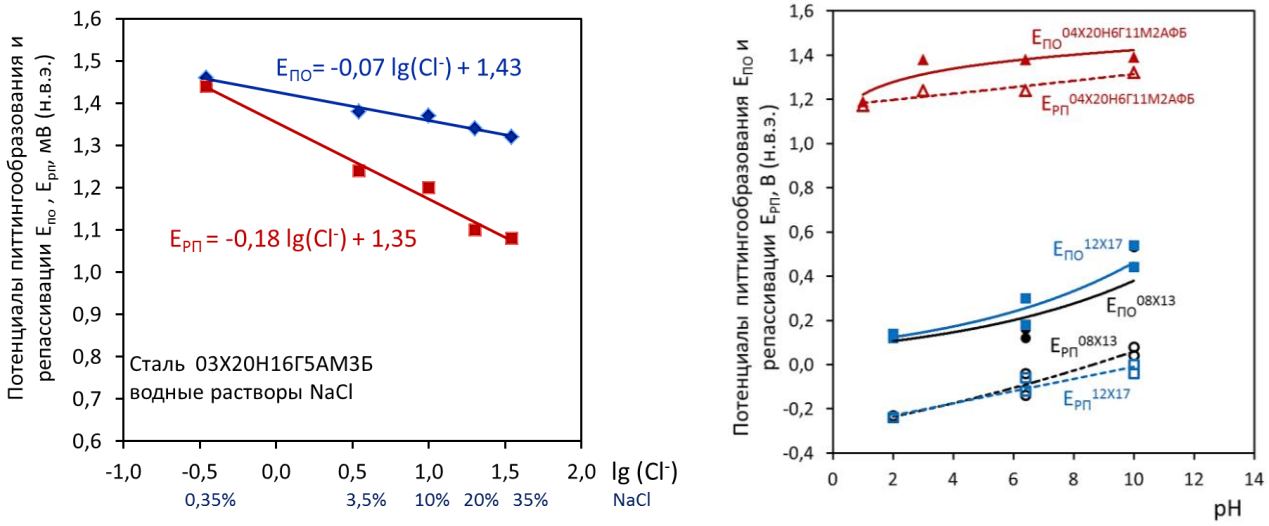
в – известная зависимость потенциала питтингообразования нержавеющих сталей (относительно стандартного каломельного электрода) в 0,02 М NaCl при 23 °С от величины PRE [506]

При потенциодинамической анодной поляризации высоколегированных аустенитных сталей (с повышенным содержанием хрома до 25 %; молибдена до 6 %; азота до 1,1%) с показателем PRE от 30 до 43,5 в большинстве случаев не обеспечивалось инициирования ПК (рисунок 4.14 а). По достижении значений потенциалов $E \approx 1{,}2$ В металл подвергался транспассивному растворению. Та-

ким образом, было показано, что электрохимические испытания при комнатной температуре не позволяют ранжировать по питтингостойкости высоколегированные нержавеющие стали.

В промежуточном положении находились потенциалы питтингообразования (от 0,23 до 1,55 В по н.в.э.) исследуемых азотсодержащих сталей (рисунок 4.18 а). Указанные стали имели величину PRE=24÷35, т.е. диапазон, не только включающий химический состав стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (PRE=30,5÷35), но и охватывающий пониженные значения эквивалента ПК, характерные для материалов, в которых элементы, ответственные за обеспечение стойкости к локальной коррозии (Cr, Mo, N), выведены из твердого раствора аустенита. На рисунке 4.18 а прослеживается тенденция увеличения потенциалов питтингообразования азотсодержащих сталей с повышением PRE, хотя разброс значений $E_{ПО}$ несколько больше, чем для известных марок сталей с PRE=11÷24. Еще более значительные различия получены при сопоставлении потенциалов репассивации азотсодержащих сталей (рисунок 4.18 б). По результатам исследований (описанных ниже) показано, что электрохимические характеристики ($E_{ПО}$ и особенно $E_{РП}$) являются структурно чувствительными и зависимыми от количества и химического состава вторичных фаз.

Разработанная методика была опробована для оценки стойкости к ПК не только в 3,5 % нейтральном растворе NaCl (моделирующем морскую воду), но и в водных электролитах с различной концентрацией NaCl вплоть до пересыщенного раствора (рисунок 4.19 а). Применяя данную методику, были построены анодные поляризационные кривые как в подкисленных до *pH*=1 и *pH*=3, так и в щелочных растворах 3,5 % NaCl (рисунок 4.19 б). Показано, что результаты испытаний хорошо согласуются с данными, полученными другими исследователями [40], и наглядно демонстрируют возможности электрохимического метода.




а б

Рисунок 4.19 – Зависимости потенциалов питтингообразования $E_{ПО}$ и репассивации $E_{РП}$ при комнатной температуре от концентрации хлоридов (а) и значения pH в 3,5 % NaCl (б)

Из представленного анализа результатов электрохимических испытаний следует не только возможность, но и перспективность использования разработанной методики для оценки сопротивляемости питтинговой коррозии азотсодержащих сталей, обладающих PRE ≤ 35 и имеющих различное структурное состояние. При этом необходимо учитывать, что завершение анодной поляризации сталей с высокой стойкостью к ПК будет происходить в области транспассивности при значении потенциалов положительнее 1,2 В (по н.в.э.). Менее коррозионностойкие стали будут подвергаться ПК, их потенциалы питтингообразования и репассивации сдвинутся к более низким значениям.

### 4.1.3 Разработка методик стендовых испытаний в природной морской воде

Ускоренные лабораторные испытания дают лишь сравнительную оценку стойкости к локальной коррозии и могут только отчасти воспроизвести условия эксплуатации нержавеющих сталей в морских условиях. Ответственным этапом в определении коррозионной стойкости исследуемых материалов являются стендовые испытания в природной морской воде.

Естественная морская вода представляет собой не просто хлоридсодержащий электролит, а также среду обитания различных биологических организмов, которые вносят существенный вклад в развитие коррозионных процессов [507, 508]. Уже на этапе формирования биопленки – микробного сообщества, заселяющего поверхность металла при погружении в морскую воду в течение нескольких часов – создается щелевой эффект дифференциальной аэрации, и возможно инициирование локальной коррозии [509]. Формирование щелевого зазора обусловлено тем, что клетки микробного сообщества не только прикрепляются к поверхности металла, но и соединяются друг с другом, находясь в матриксе синтезированных ими внеклеточных полимерных веществ. При этом образующийся органический слой проницаем для морского электролита. Кроме того, микроорганизмы могут оказывать прямое воздействие на скорость анодной или катодной реакции коррозионного процесса (если коррозионные реакции включаются в их метаболический цикл в качестве промежуточного этапа, как это установлено для сульфатвосстанавливающих бактерий) [508, 509]. Продукты жизнедеятельности микроорганизмов могут также усиливать агрессивность среды, действовать как деполяризаторы или катализаторы коррозионных реакций, создавать концентрационные гальванопары. На следующей стадии, при обрастании поверхности металла макроорганизмами (моллюсками, балянусами, мшанками, водорослями и др.), происходит дальнейшее развитие пит-

тинговой и щелевой коррозии. Следовательно, проведение испытаний в естественной морской воде в первую очередь необходимо для оценки коррозионной стойкости нержавеющих сталей.

При разработке методик стендовых испытаний материалов в природной морской воде учитывались рекомендации, изложенные в следующих нормативных документах:

- ГОСТ 9.909-86 «Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы испытаний на климатических испытательных станциях»;
- ГОСТ 9.906-83 «Единая система защиты от коррозии и старения. Станции климатические испытательные. Общие требования»;
- ГОСТ Р 9.905-2007 «Единая система защиты от коррозии старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования»;
- ГОСТ Р 9.907-2007 «Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний»;
- ASTM G 52-00 (2016) «Standard Practice for Exposing and Evaluating Metals and Alloys in Surface Seawater» (Стандартная методика испытаний и оценки коррозии металлов и сплавов в приповерхностных слоях натуральной морской воды).

Сущность стендовых коррозионных испытаний при полном погружении в природную морскую воду (т.е. в условиях, наиболее близких к естественным условиям эксплуатации морских конструкций) заключается в длительном экспонировании металлических образцов с периодической оценкой степени их коррозионного повреждения. Процедура проведения указанных испытаний применительно к низколегированным и легированным судостроительным сталям и средствам защиты от коррозии отработана на многочисленных морских испытательных климатических станциях, расположенных в различных географических регионах [31, 50, 508]. По результатам многолетних испытаний разработаны требования к размерам основных типов образцов; 150×100, 100×50, 50×50 мм и толщиной от 0,5 до 3 мм, введенные в ГОСТ 9.909, ГОСТ 9.905, и 100×300 мм – в ASTM G 52. Таким образом, рекомендованы, в основном, малогабаритные образцы, имеющие небольшой вес, удобные для подвешивания в кассеты, погружаемые вручную в морскую воду.

Согласно стандартам ASTM G 52 и ГОСТ 9.909 продолжительность испытаний должна составлять не менее 0,5÷1 года и 3 лет соответственно для минимизации влияния сезонного изменения условий экспозиции. В недавней публикации [508] приведены данные о бимодальной тенденции изменения скорости коррозии низколегированных сталей, экспонированных в течение 5 лет в природной морской воде Тихого океана (в субарктической зоне вблизи г. Владивостока и в умеренных во-

дах у побережья Австралии). Установлено, что возрастание коррозионных потерь во времени не является монотонным. Скачкообразное изменение потери массы образцов в австралийском регионе наблюдалось по истечении 7÷8 месяцев испытаний, на Дальнем Востоке – после 3 лет. Следовательно, для получения более корректных результатов испытания низколегированных сталей целесообразно проводить на длительной (не менее 3 лет) временной базе, как это рекомендует ГОСТ 9.909.

Стандартная оценка коррозионной стойкости сталей осуществляется по следующим основным показателям: потери массы образцов (определяемые после различной продолжительности выдержки в морской воде) и изменение внешнего вида (цвет, блеск поверхности, появление дефектов). Для определения местоположения дефектов и площади, пораженной коррозией, на образец накладывается проволочная сетка или прозрачный материал с нанесенной на него сеткой, которая делит поверхность образца на квадраты со стороной 5 мм. Также измеряется глубина проникновения коррозии. Допускается сопоставление механических свойств металла, испытанного в морской воде, с аналогичными характеристиками исходного материала. Однако для низколегированных сталей, подвергающихся равномерной общей коррозии и не претерпевающих значительного изменения структурного состояния, последний вид оценки недостаточно информативен. Если возможно, выполняется взвешивание биомассы и идентификация биобрастателей.

Исходя из приведенного анализа, существующая методология стендовых коррозионных испытаний в природной морской воде, регламентируемая стандартами, ориентирована в основном на металлы, не обладающие пассивными свойствами и склонные в обычных условиях к общей коррозии. В отношении современных нержавеющих сталей, все шире применяющихся в качестве конструкционного толстолистового материала для изготовления ответственных морских конструкций, необходима разработка новых подходов к испытаниям в морской воде. Кроме того, сложности проведения стендовых испытаний обусловлены отсутствием необходимой инфраструктуры (морских коррозионных станций).

Для решения указанной задачи проведение стендовых испытаний образцов исследуемых сталей было организовано в акватории Черного моря на базе ФГУП «13 Судоремонтный завод» Черноморского флота РФ («13 СРЗ ЧФ» МО РФ, г. Севастополь). В связи с тем, что климат в Севастополе близок к субтропическому климату, среднемесячная температура воздуха в течение всего года является положительной. Самый холодный месяц – январь (средняя температура +1,3°С), самый тёплый – июль (+23,2 °С). Температура поверхностного слоя воды Чёрного моря у побережья Севастополя также всегда выше нуля: зимой (как показали еженедельные измерения в акватории завода) она составляет +7 ÷ +12 °С, а в июне – августе +23 ÷ +26 °С. Незамерзающее Черное море,

охраняемая территория, наличие инфраструктуры и квалифицированных кадров (сварочного и механического производства, заводской лаборатории, автокранов, водолазов, установок гидроструйной очистки водой высокого давления и т.д.) на 13-м Судоремонтном заводе способствовали созданию необходимых условий, обеспечивающих проведение длительных коррозионных испытаний.

В качестве базовых были выбраны образцы размерами 250×350×3÷15 мм, до середины 1990-х гг. используемые при испытаниях на Черноморской коррозионной станции (г. Севастополь) [31]. Исходя из необходимости определения влияния не только химического состава, но и технологических параметров производства сталей (в т.ч. режимов ВТМО), толщина образцов была увеличена до 25 мм – для оценки толстолистового проката. В результате, габаритные размеры полнотолщинных образцов (250×350×4÷25мм) значительно превышали стандартные 150×100, 100×50, 50×50 мм толщиной от 0,5 до 3 мм (рекомендуемые ГОСТ 9.909 и 9.905 в качестве основных типов).

Из-за отсутствия готовых стендов для испытаний (стационарного – в виде железобетонного пирса с проемами для кассет с образцами, и плавучего – понтонного типа, также с окнами для подвешивания образцов), обычно имеющихся на морских коррозионных станциях, была сконструирована специальная кассета, обеспечивающая установку большой партии крупногабаритных образцов (до 30 штук одновременно). На 13-м Судоремонтном заводе изготовили несколько таких кассет в виде окрашенных сварных стальных конструкций размерами 1500×760×300 мм.

Конструкция кассеты позволяла надежно закреплять исследуемые образцы, обеспечивая электроизоляцию (отсутствие контакта образцов друг с другом и с металлом рамы), простоту погружения в воду на глубину до 6 м и подъема из воды (с помощью автокрана и водолазов) и устойчивость к действию волновых нагрузок (рисунок 4.20 а). На дне кассеты устанавливались на специально изготовленные бетонные основания для исключения размещения образцов в придонном иле. Об отсутствии промышленных загрязнений района испытаний свидетельствовал внешний вид извлекаемых из воды образцов и результаты анализа морской воды. Благодаря удаленности от устья пресноводных рек содержание ионов $Cl^-$ (9÷10,9 г/л) в месте погружения даже в весенний период соответствовало справочным данным по средней концентрации хлоридов в Черном море. Установка образцов на глубину 4÷6 м, обычно нежелательная при коррозионных испытаниях низколегированных сталей из-за пониженного содержания кислорода (окислителя) по сравнению с приповерхностным слоем воды, в случае нержавеющих сталей, наоборот, создавала условия, способствующие развитию питтинговой коррозии (замедлению репассивации).

Учитывая тот факт, что объектами исследования диссертационной работы являлись нержавеющие стали, склонные к локальным видам коррозии, поэтому особенно восприимчивые к повы-

шению степени биообрастания, увеличению температуры морской воды и содержания хлоридов, необходимо было предусмотреть коррозионные испытания в более жестких условиях природной среды.




а



б



в



г

Рисунок 4.20 – Кассеты с образцами нержавеющих сталей перед погружением в воду (а, б) и биообрастание на образцах через 11 месяцев экспозиции (в, г) при испытании в Черном море, г. Севастополь (а, в) и Южно-Китайском море, г. Нячанг, Вьетнам (б, г)

Такие условия обеспечивались при испытании на климатической испытательной станции «ДамБай» Российско-Вьетнамского тропического научно-исследовательского и технологического центра, расположенной на острове Че в акватории Южно-Китайского моря вблизи г. Нячанг (Вьетнам) в рамках совместных работ с Институтом проблем экологии и эволюции имени А.Н. Северцова. Это море – типичная тропическая акватория. С точки зрения биообрастания – одна из наиболее продуктивных зон в Мировом океане. Об интенсивности биобрастания в сравнении с Черным морем свидетельствовал внешний вид образцов после нескольких месяцев испытаний (рисунок 4.20 в, г). Кроме того, преимуществом Южно-Китайского моря являлась исключительная соленость воды и высокая температура (в поверхностных слоях). Так в период проведения испытаний (в течение 24 месяцев) температура воды в акватории станции (в слое 0 ÷ 2 м) находилась в пределах 23,0 ÷ 30,8 °С. Круглогодичные измерения солености продемонстрировали высокие её значе-

ния (3,2 ÷ 3,48 %), практически вдвое превышающие аналогичные показатели для Черного моря и достигающие величины солености Мирового океана.

Для испытаний применялись образцы 250×350 мм аналогично исследованиям в Черном море, но меньшей толщины (до 10 мм), т.к. погружение и подъем кассет с образцами осуществлялись вручную. Образцы (по 2 шт.) устанавливались в кассеты в вертикальном положении (рисунок 4.20 б), которые, в свою очередь, погружались на глубину 1,0 ÷ 1,5 м, размещаясь в окне плавучего стенда – платформы. Наличие платформы обеспечивало удобство при проведении работ по подготовке образцов к экспозиции и осмотров в процессе испытаний. Небольшая глубина погружения способствовала процессу быстрого обрастания благодаря достаточному количеству кислорода и теплой воды для развития биоорганизмов.

Часть образцов представляла сварные соединения с расположением сварного шва вдоль короткой стороны – 250 мм. Имитацию щелевого зазора создавали с помощью резиновой пластины при клеевом креплении и механическим соединением двух образцов одной серии с помощью болтов и шайб из неметаллических водостойких материалов (в т.ч. фторопласта). При определении эффективности применения электрохимической защиты к исследуемому образцу приваривался протектор из алюминиевого протекторного сплава с повышенной анодной активностью марки АП4Н с рабочим потенциалом минус 0,85 В по н.в.э. (в соответствии с ТУ 5.394-11785-2001 «Протекторы из алюминиевого сплава») (рисунок 4.20 б). В случае опробования в качестве противокоррозионной защиты лакокрасочного покрытия на образец последовательно наносились материалы на эпоксидной основе грунт «Эпоконт» (Б-ЭП-0237) и эмаль «Эпоконт» (Б-ЭП-433), изготовленные в соответствии с ТУ 2312-158-05034239-2002 «Грунтовка «Эпоконт» (Б-ЭП-0237) и эмаль «Эпоконт» (Б-ЭП-433). Технические условия». При испытании во Вьетнаме в качестве наружного слоя лакокрасочного покрытия применялась противообрастающая краска Сифорс Antifouling Seaforce фирмы Йотун.

Дополнительно к образцам исследуемых сталей с целью отработки методики испытаний и получения сравнительных данных (по отношению к азотсодержащим материалам) экспозиции в морской воде подвергались образцы известных марок нержавеющей стали, изготовленные из листового проката промышленного производства.

Основными показателями стойкости к локальным видам коррозии нержавеющих сталей служили количество коррозионных повреждений и их размеры (глубина и площадь, пораженная щелевой коррозией, диаметр и глубина питтингов). Оценивалось расположение очагов коррозии на поверхности образца (коррозия по кромкам, в местах крепления к кассете, по линии сплавления, вблизи наплавленной маркировки и т.д.).

В результате экспериментов в Черном и Южно-Китайском морях была разработана следующая процедура проведения стендовых испытаний образцов нержавеющих сталей в природной морской воде, включающая:

- подготовку образцов (изготовление по размерам, обработку кромок, нанесение (наплавление) маркировки, обезжиривание, взвешивание, фотосъемку обеих сторон для фиксации исходного вида);
- установку образцов в кассеты, электроизоляцию, погружение кассеты в морскую воду;
- еженедельное измерение гидрохимических параметров морской воды вблизи места погружения (температуры, содержания хлоридов, pH, электропроводности);
- проведение промежуточных осмотров (рекомендовано не менее 2 раз в год): подъем кассет, извлечение образцов, очистку от обрастания, катодного осадка, продуктов коррозии, фотофиксацию общего вида образцов с двух сторон, выявление наличия и количества очагов питтинговой, щелевой и контактной коррозии, измерение размеров коррозионных поражений;
- оценку степени обрастания образцов перед их очисткой и видовой состав обрастателей;
- по окончании испытаний: вычисление потери массы образцов, фотосъемку, определение характера и размеров обнаруженных коррозионных повреждений (питтинг, щелевая, контакная коррозия и т.д.), оценку распределения коррозионных повреждений.

Описанная выше методика предусматривала испытания образцов в спокойной морской воде (с небольшим перемешиванием вследствие подводного течения и волн во время шторма). Однако учитывая широкое применение нержавеющих сталей для изготовления изделий судовой трубопроводной арматуры и гребных винтов, требовалось разработать методику испытаний в движущейся морской воде и трубный стенд для реализации таких испытаний.

Испытательная трасса трубного стенда была собрана путем фланцевого соединения отрезков труб (длиной 500÷700 мм и внутренним диаметром $Д_y$ = 50 мм) и экспериментальных образцов судовой трубопроводной арматуры в виде запорных клапанов с $Д_y$=50мм (рисунок 4.21).




Рисунок 4.21 – Трубный стенд для испытаний в потоке морской воды образцов судовой трубопроводной арматуры и элементов трубопроводов

С целью испытаний экспериментальных образцов трубопроводной арматуры в потоке естественной морской воды стенд был установлен на открытой площадке (под навесом) Геленджикского центра климатических испытаний им. Г.В. Акимова ФГУП «ВИАМ» (ГЦКИ ФГУП ВИАМ, г. Геленджик). Ввиду невозможности размещения испытательного стенда на пирсе и подачи морской воды непосредственно из акватории моря конструкция стенда включала полузамкнутую гидравлическую схему, согласно которой через опытное оборудование естественная морская вода прокачивалась по замкнутому контуру. Забор морской воды из прибрежной акватории моря и её подачу в накопительную емкость регулярно осуществляли с помощью погружного насоса. При отсутствии условий для проведения коррозионных испытаний с использованием естественной морской воды конструкция стенда позволяла применение искусственной морской воды, приготавливаемой непосредственно в накопительной емкости.

Для обеспечения требуемой скорости потока морской воды в испытательной трассе (от 2 до 10 м/с) служил циркуляционный насос. Контроль скорости осуществлялся с помощью расходомера (рисунок 4.21) и регулировался специальным вентилем, установленным на выходе из накопительной емкости. Имитация условий эксплуатации судовой арматуры и трубопроводов предусматривала проведение испытаний при скорости воды 3 м/с, превышение указанного значения могло вызывать коррозионную эрозию или кавитацию.

Известно, что движение морской воды ускоряет коррозию металлических материалов, не обладающих пассивными свойствами (в т.ч. низколегированных сталей, медных сплавов и особенно их сварных соединений), за счет усиления подачи окислителя (кислорода) и механического удаления от поверхности металла продуктов коррозии, обладающих некоторой защитной способностью. Следовательно, для таких материалов необходимы длительные испытания в потоке электролита. В отношении нержавеющих сталей движение морской воды и непрерывное поступление кислорода к поверхности металла, наоборот, благотворно влияет на восстановление пассивных свойств. В то же время стояночный режим (при остановке работы насоса) способствует инициированию и развитию очагов питтинговой и щелевой коррозии. Таким образом, для ужесточения эксперимента с трубопроводной арматурой из нержавеющих сталей были выбраны испытания с небольшой продолжительностью рабочего режима (при движении воды) – от 2 до 8 часов, и длительным стояночным режимом – от 16 до 22 часов.

Согласно разработанной методики испытаний в движущейся морской воде для оценки коррозионного состояния образцов и изделий из нержавеющих сталей рекомендован визуальный осмотр внутренней поверхности труб, корпуса и запирающего устройства арматуры (в т.ч. тарелки

и штока); выявление наличия коррозионных поражений; описание природы (питтинги или щелевые разъедания) и характера их распределения; определение количества; измерение глубины и площади.

Разработанные методики коррозионных испытаний нержавеющих сталей в лабораторных и натурных условиях были оформлены в виде нормативно-технической документации (Руководящих документов) и использованы при экспериментальных исследованиях азотсодержащих материалов.

## 4.2 Исследование влияния химического и структурно-фазового состава азотсодержащих сталей аустенитного класса, полученных с применением различных способов упрочнения, на стойкость к питтинговой коррозии

Формирование сопротивляемости локальной коррозии в зависимости от химического состава азотсодержащих сталей рассматривалось с формальных позиций участия (Cr, Mo, N) или неучастия (Mn, Ni) легирующих элементов в формуле расчета индекса питтингостойкости PRE. При этом особое внимание уделялось установлению взаимосвязи уровня коррозионной стойкости с содержанием азота.

Выявление закономерностей влияния структурно-фазового состава проводилось на металле, полученном в результате горячей, теплой и холодной пластической деформации, ВТМО, аустенитизации и старения. Применение перечисленных вариантов упрочнения для сталей с различной концентрацией азота и разным соотношением феррито- и аустенитообразующих элементов при определенных режимах способствовали образованию δ-феррита, мартенсита деформации, нитридов, карбидов, деформационной структуры и т.д. Результатом последовательного изучения стойкости к локальной коррозии металла, упрочненного указанными способами, явилась возможность дифференцирования влияния отдельных элементов структурного состояния и фазового состава.

### 4.2.1 Склонность к ПК азотсодержащих сталей с твердорастворным способом упрочнения

Исследование влияния химического состава на коррозионную стойкость осуществлялось на аустенитных азотсодержащих сталях лабораторной выплавки. Образцы изготавливались из металла, подвергнутого термической обработке (аустенитизации при температуре 1050 ºС ÷ 1070 ºС в течение

2 часов с последующей закалкой в воду). Выбор аустенитизированного состояния был обусловлен известным обстоятельством, связанным с тем, что для эксплуатации в коррозионных средах нержавеющие стали аустенитного класса традиционно поставляются после высокотемпературного нагрева и ускоренного охлаждения. Для такого металла характерна полностью рекристаллизованная структура с нахождением практически всех легирующих элементов в твердом растворе аустенита, обеспечивающее их участие в формировании стойкости к питтинговой и щелевой коррозии.

Исходя из того, что при использовании электрохимического метода требовалась меньшая исследуемая площадь образцов, преобладающая часть экспериментальных результатов в части оценки стойкости к питтинговой коррозии металла лабораторных плавок получена путем построения анодных поляризационных кривых. Сопротивляемость питтинговой и щелевой коррозии химическим методом определялась в основном на сталях опытно-промышленных партий.

При выявлении вклада отдельных легирующих элементов в суммарный эффект влияния на питтингостойкость изучалось воздействие одного из них (N, Cr, Mo, Mn, Ni), при этом концентрации других поддерживались на постоянном уровне, соответствующем выбранным базовым составам (см. Приложение Б, таблицы 1, 3, 4).

#### 4.2.1.1 Влияние элементов, учтенных в формуле индекса питтингостойкости PRE (N, Cr, Mo)

При изучении влияния легирующих элементов, учтенных в формуле индекса питтингостойкости PRE= %Cr+3,3 %Mo+16 %N, основным объектом исследований являлся азот. В первой серии экспериментов (рисунок 4.22) равновесная концентрация азота варьировалась от 0,26 до 0,60 % (масс.). Специально изготовленные для исследований лабораторные плавки сталей четырех базовых композиций легирования различались по массовому соотношению никеля и марганца, концентрации хрома и молибдена: 0,04%C-20%Cr-14%Ni-6%Mn-2%Mo; 0,03%C-21%Cr-6%Ni-14%Mn-2%Mo; 0,06%C-21%Cr-6%Ni-14%Mn-2%Mo; 0,03%C-17%Cr-5%Ni-13%Mn-1,5%Mo; (см. п. 2.1.1, Приложение Б, таблица 1). Первый состав представлял преимущественно хромоникелевый аустенит с добавками марганца и азота. Основой следующих трех составов являлся хромомарганцевый аустенит: второй и третий – высокохромистые (21 %Cr), четвертый – со средним содержанием хрома (17 %Cr). С целью расширения концентрационных границ по азоту также исследована высокоазотистая сталь 0,03%C-18%Cr-N со сверхравновесным содержанием от 0,42 до 1,22 %N (см. Приложение Б, таблица 2).

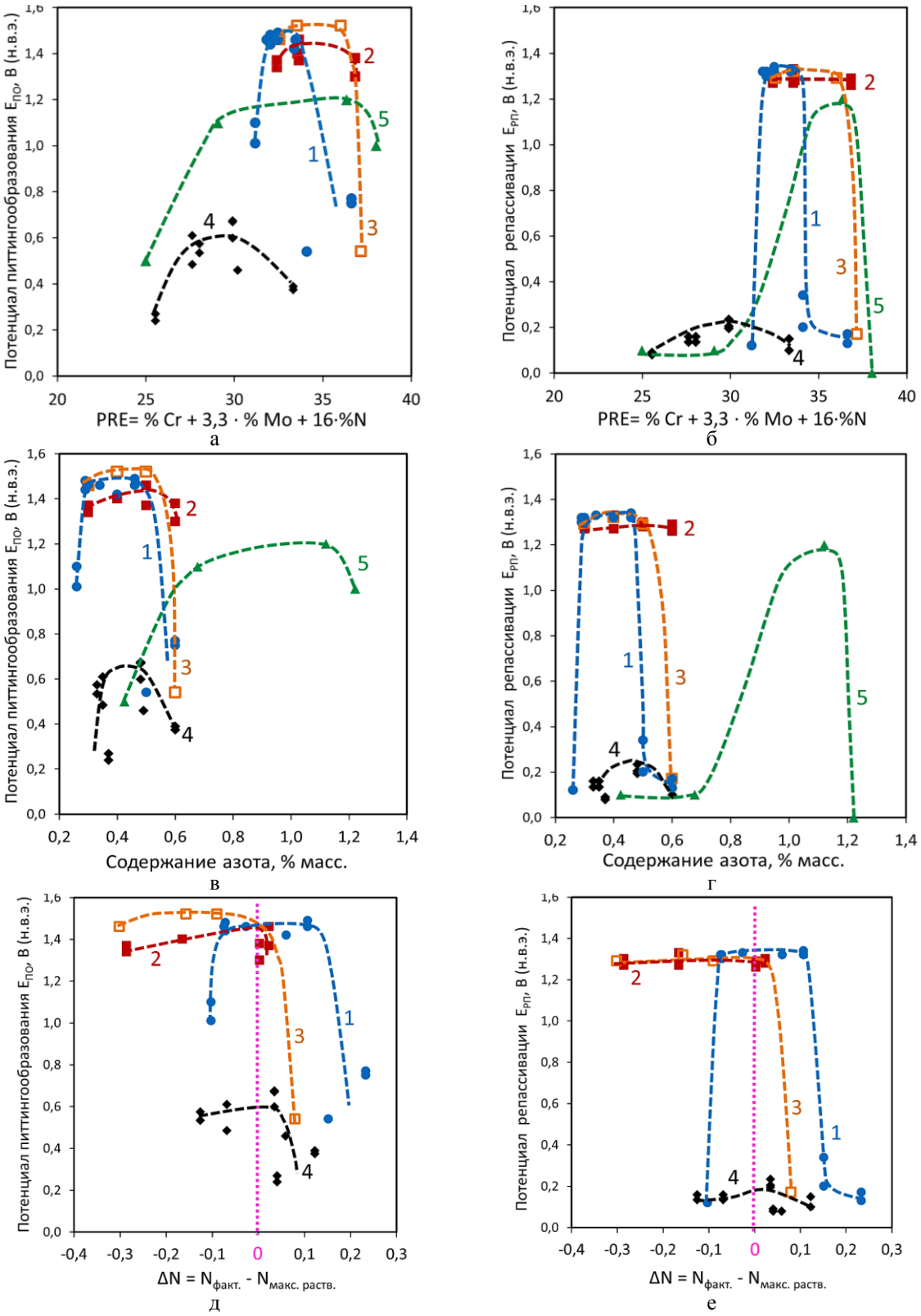



Рисунок 4.22 – Зависимости потенциалов питтингообразования (а, в, д) и репассивации (б, г, е) в 3,5 % NaCl от эквивалента PRE (а, б), содержания азота (в, г) и величины отклонения фактической концентрации азота от значения максимальной растворимости ΔN (д, е) в нержавеющих сталях:
1 – 0,04%C-20%Cr-14%Ni-6%Mn-2%Mo; 2 – 0,03%C-21%Cr-6%Ni-14%Mn-2%Mo;
3 – 0,06%C-21%Cr-6%Ni-14%Mn-2%Mo; 4 – 0,03%C-17%Cr-5%Ni-13%Mn-1,5%Mo;
5 – 0,03%C-18%Cr со сверхравновесным содержанием азота

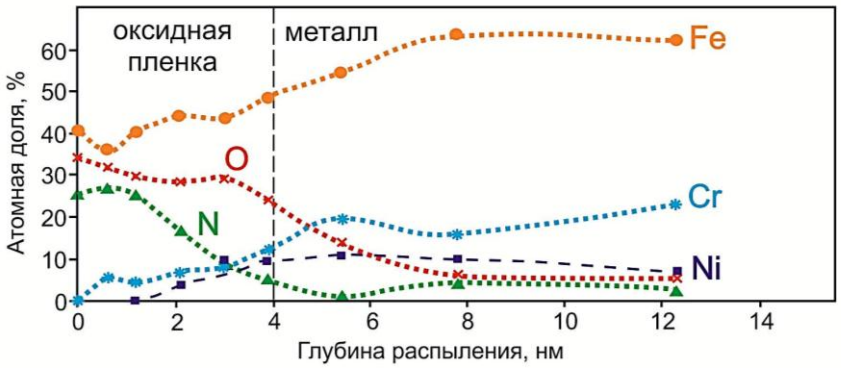
В соответствии с данными из научных публикаций (см. п. 1.3.1) ожидалось, что увеличение азота в стали (в аустенитизированном состоянии) неизбежно должно приводить к повышению сопротивляемости к ПК. Однако известный эффект получен только на начальных участках зависимости потенциалов питтингообразования $E_{ПО}$ и репассивации $E_{РП}$ от индекса питтингостойкости (рост PRE достигался исключительно за счет увеличения концентрации азота) (рисунок 4.22 а, б). В пределах второй зоны графиков зависимости значения потенциалов стабилизировались (в области транспассивного растворения). Далее при 0,5-0,6 %N (для сталей с равновесным содержанием азота) и при 1,1-1,2 %N (при сверхравновесной его концентрации) в большинстве случаев наблюдалось снижение потенциалов $E_{ПО}$ и $E_{РП}$, свидетельствующее об уменьшении сопротивляемости ПК (рисунок 4.22 а-г).

С целью определения причины получения немонотонных зависимостей (рисунок 4.22 а-г) изменение стойкости к ПК сопоставлено с эволюцией структуры сталей при увеличении содержания азота. Показано, что положительный эффект на начальном этапе для всех исследуемых сталей связан с обогащением азотом аустенитной матрицы (см. п. 2.1.1, 2.1.2). Кроме того, в сталях № 2÷5 с ростом концентрации азота происходит переход от двухфазной (γ+δ или γ+α′) к однофазной аустенитной структуре.

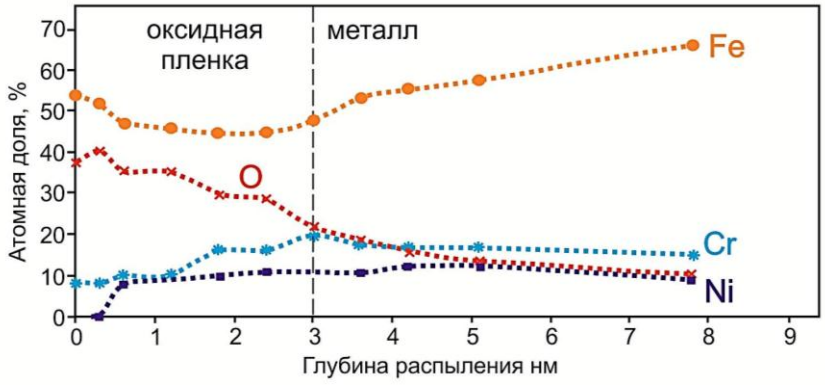
При проведении сравнительного исследования естественных поверхностных пленок на образцах азотсодержащей стали 21%Cr-6%Ni-14%Mn-2%Mo-0,6%N и безазотистой стали типа 08Х18Н10Т методом Оже-электронной спектроскопии получены профили распределения элементов, представленные на рисунке 4.23 в виде, нормированном на 100 %. Обнаружена повышенная (до 25% ат.) концентрация азота на наружной поверхности пассивной пленки образцов азотсодержащей стали (рисунок 4.23 а). При дальнейшем распылении пассивной пленки ионами аргона содержание азота резко уменьшается. Таким образом, по всей толщине оксидной пленки (исключая поверхностные монослои) азота практически нет. Достаточно протяженный «хвост» (N) на профиле связан с особенностями ионного травления поверхности. Затем, после полного удаления окисной пленки ионами аргона, в объеме металла снова обнаруживается азот, находящийся в твердом растворе аустенитной матрицы.

На поверхности пассивной пленки стали 08Х18Н10Т азот не выявлен (как и в объеме металла). Следовательно, факт обнаружения азота на поверхности азотсодержащей стали связан с наличием азота в металле, а не с адсорбцией его из атмосферы. Доказательством того, что обнаруженный в азотсодержащей стали азот присутствует в твердом растворе внедрения, а не связан в нитриды, является отсутствие спектральных линий ванадия и ниобия в полученных профилях. Кроме того, установлено, что пик линии азота, обнаруженного на поверхности пассивной пленки, сдвинут примерно на 4 эВ в сторону уменьшения энергии относительно пика линии азота, имеющегося в объеме метал-

ла. Данный факт дает основание предположить возможность окисления азота на наружной поверхности пассивной пленки и вероятность образования химической связи его с более электроотрицательным элементом – кислородом. Таким образом, при погружении образца азотсодержащей стали в водный раствор, следует ожидать образования нитрат ($NO_3^-$) и нитрит-ионов ($NO_2^-$) вблизи поверхности металла, способствующих ингибированию питтинговой коррозии.




а




б

Рисунок 4.23 – Распределение элементов в поверхностном слое аустенитных сталей 21%Cr-6%Ni-14%Mn-2%Mo-0,6%N (а) и 08Х18Н10Т (б), полученное методом Оже-электронной спектроскопии

Для объяснения эффекта отрицательного влияния повышенного содержания азота на стойкость к ПК аустенитных сталей по формуле, полученной О.А. Банных, В.М. Блиновым, М.В. Костиной [468], были рассчитаны значения максимальной растворимости азота $N_{макс.раств.}$ в жидкой стали при температуре разливки (1600 ºС) и давлении 0,1 МПа (п. 2.1.1). Поскольку хром и марганец увеличивают растворимость азота в аустените, а никель, наоборот, снижает её, а соотношение Mn и Ni в исследуемых базовых составах разное, то различалась и предельная концентрация азота.

Также учитывались положения, сформулированные М.В. Приданцевым, Н.П. Таловым, Ф.Л. Левиным [132] о следующем:

- при кристаллизации жидкого металла, пересыщенного азотом вследствие введения избыточного количества азотированных ферросплавов, образуется насыщенный азотом γ-твёрдый раствор и выде-

ляются нитриды металлов (в первую очередь те, с которыми азот образует наиболее прочную связь);

- предел растворимости азота в γ-твёрдом растворе хромомарганцевоникелевой стали в состоянии после закалки близок к его максимальной растворимости в жидком металле при температуре 1440-1600 ºС.

Базируясь на вышесказанном, графики, представленные на рисунке 4.22 в, г, были перестроены в виде зависимостей потенциалов $E_{ПО}$ и $E_{РП}$ от величины разницы между фактической концентрацией азота и значением максимальной растворимости $\Delta N = N_{факт.} - N_{макс.\ раств.}$ (рисунок 4.22 д, е). Это позволило определить, что уменьшение потенциалов питтингообразования и репассивации происходит при $\Delta N$ = 0,05 - 0,15 %. Таким образом, снижение коррозионной стойкости высокоазотистых аустенитных нержавеющих сталей можно объяснить тем, что азот при превышении значений максимальной растворимости в аустените связывается в нитриды и не участвует в обеспечении коррозионной стойкости [510]. Металлографические исследования подтвердили факт увеличения количества нитридов с ростом содержания азота (рисунок 2.2). Установлено, что образующиеся внутризеренные и зернограничные включения представляют собой нитриды ванадия или ниобия, а также карбонитриды смешанного состава, содержащие V и Nb (рисунок 2.3). В тех случаях, когда азота в стали много, а этих элементов недостаточно для его связывания, возможно образование нитридов хрома. Кроме отрицательного влияния на сопротивляемость питтинговой коррозии образование нитридов также способствует снижению ударной вязкости (см. Приложение Б, рисунок 1).

При выполнении второй серии экспериментов по влиянию азота на стойкость к ПК объектом исследования являлась нержавеющая сталь с базовым составом 20%Cr-7%Ni-11%Mn-1,5%Mo и содержанием азота от 0,01 до 0,50% (масс.) (см. Приложение Б, таблица 1). Испытанию подвергались образцы стали после высокотемпературной закалки (от 1200 ºС в воду). Для оценки сопротивляемости ПК применялся химический метод испытаний с выдержкой в растворе хлорного железа (10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) при температуре 40 и 60 ºС в течение 24 часов.

Несмотря на непрерывное увеличение индекса питтингостойкости PRE исследуемых сталей при повышении концентрации азота (до 0,50 % N включительно) (рисунок 4.24 а), график скорости ПК от содержания азота являлся монотонно убывающей зависимостью только до значения 0,47%N (рисунок 4.24 б). При содержании азота 0,50 % N скорость питтинговой коррозии стали резко возрастала – практически до уровня безазотистой стали.

Результаты магнитометрических измерений и исследования микроструктуры с помощью рентгеноструктурного анализа и оптической металлографии свидетельствовали о формировании двухфазной аустенитно-ферритной структуры в сталях, содержащих от 0,01 по 0,34 % N (см. рисунок 2.4; Приложение Б, рисунок 2). Установлено, что с увеличением концентрации азота от 0,05 до

0,34% доля ферритной фазы снижалась от 30 до 0,5 % (рисунок 4.24 в). Одновременно происходило повышение коррозионной стойкости (уменьшение скорости ПК) (рисунок 4.24 г). Более подробно влияние ферритной фазы описано в п. 4.2.1.3.

Стали с содержанием азота от 0,43 до 0,50 % обладали чисто аустенитной структурой, однако их коррозионная стойкость значительно различалась в зависимости от отношения к величине максимальной растворимости азота $N_{макс.\ раств.}$= 0,48 %. Превышение указанного значения всего на 0,02 % (в стали с 0,50 % N) приводило к неполному растворению нитридов при нагреве под закалку и, таким образом, к снижению сопротивляемости питтинговой коррозии.

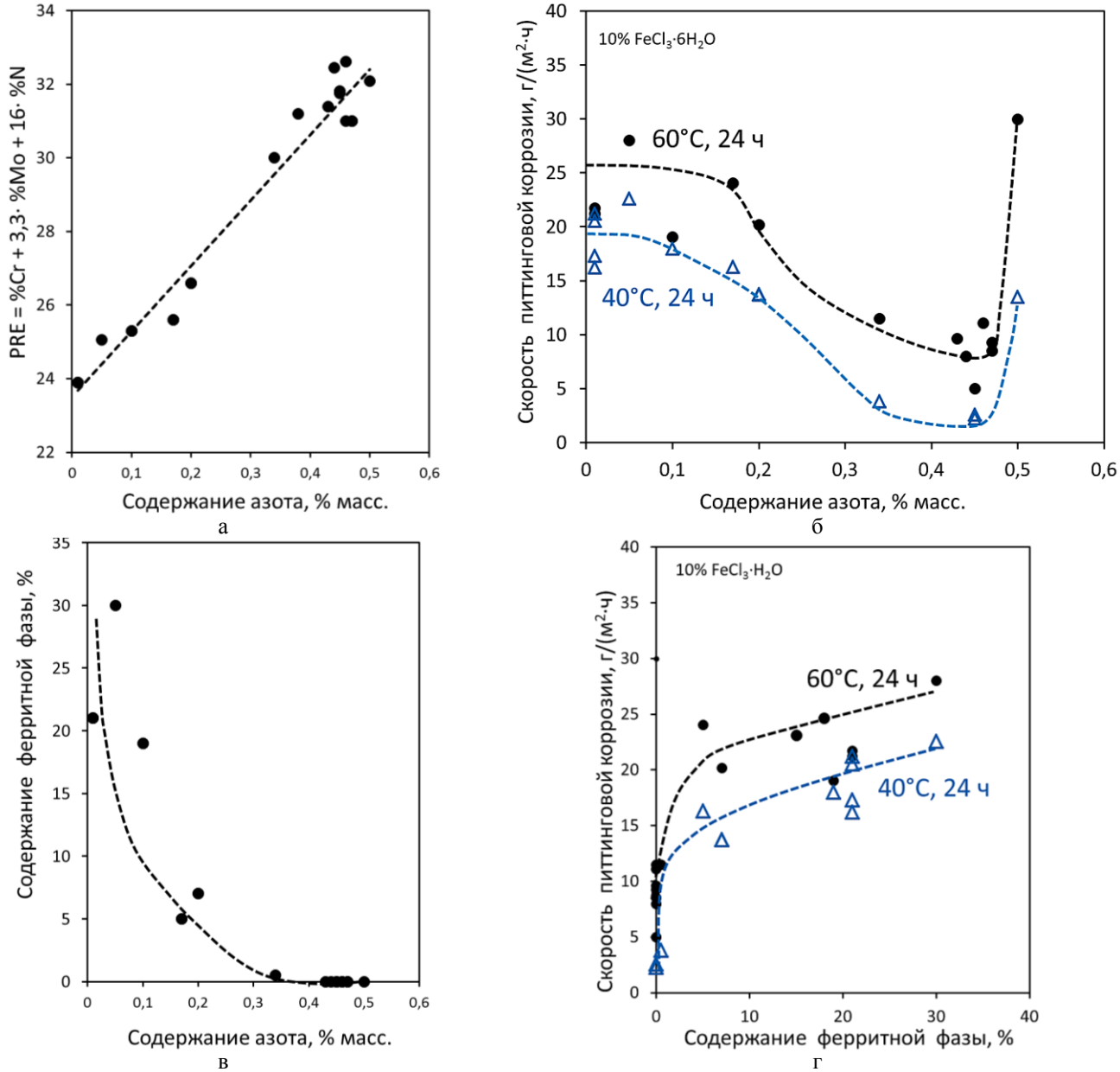



Рисунок 4.24 – Влияние содержания азота в стали 20%Cr-7%Ni-11%Mn-1,5%Mo на индекс питтингостойкости PRE (а), скорость ПК в 10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (б) и количество ферритной фазы (в); зависимость скорости ПК от содержания ферритной фазы (г)

Исходя из проведенных экспериментов установлено, что положительное влияние азота на сопротивляемость питтинговой коррозии обусловлено стабилизацией аустенитной структуры и специфическим выходом азота из внутреннего объема металла с образованием у его поверхности ионов $NO_2^-$ и $NO_3^-$. Отрицательная роль высокого содержания азота в аустенитной стали, превышающего расчетные значения максимальной растворимости, связано с образованием нитридов.

При исследовании влияния хрома и молибдена, также учитываемых в формуле расчета индекса PRE, на характеристики питтингостойкости получены экспериментальные данные, представленные в виде графических зависимостей на рисунке 4.25.

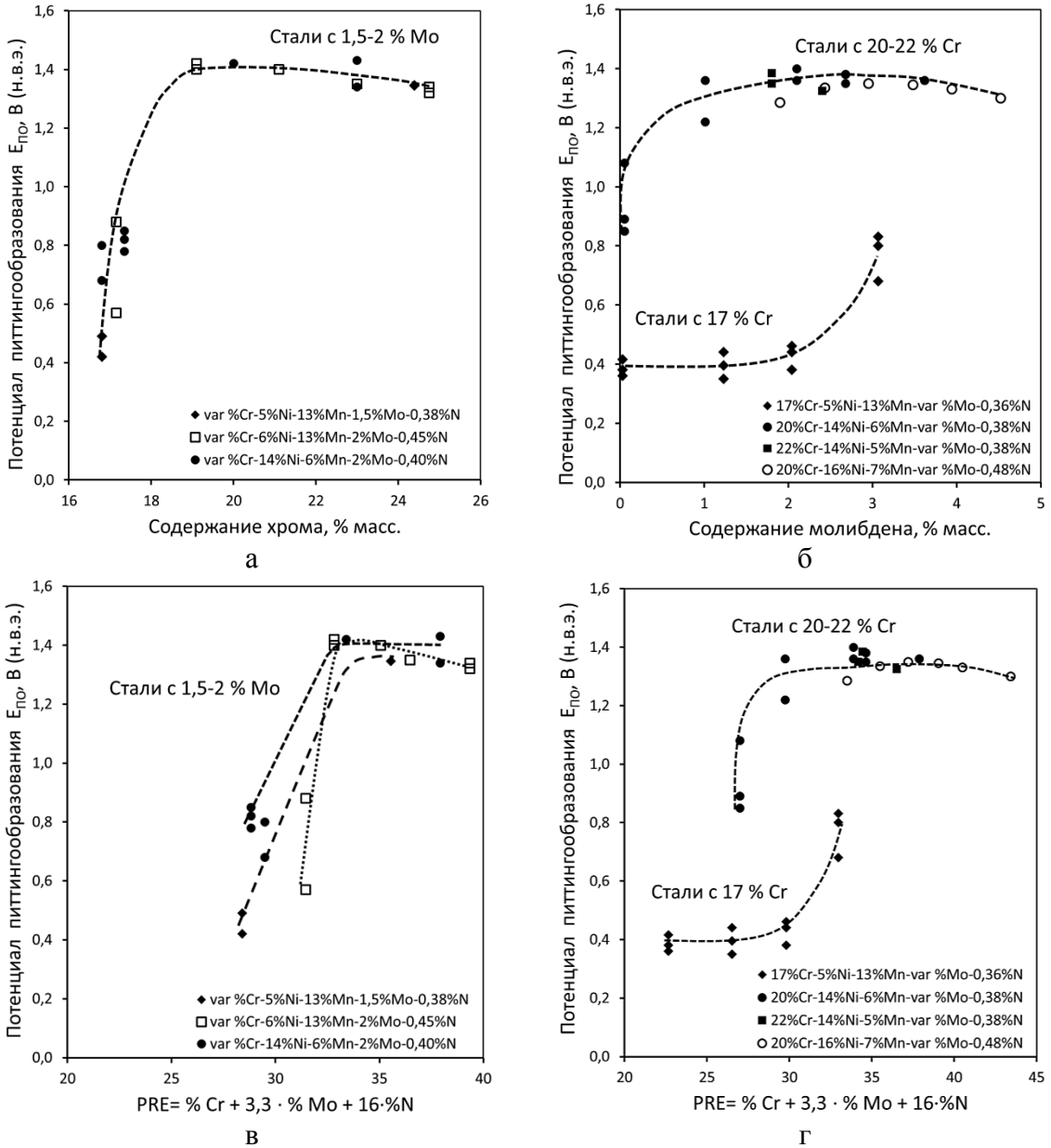



Рисунок 4.25 – Влияние содержания хрома (а), молибдена (б) и роста индекса питтингостойкости PRE, обеспеченного за счет увеличения концентрации Cr (в) и Mo (г) в азотсодержащих сталях, на потенциал питтингообразования в 3,5 % NaCl

Испытания выполнены путем снятия анодных поляризационных кривых в 3,5 % NaCl на образцах азотсодержащих марганцевоникелевых сталей лабораторной выплавки с содержанием хрома от 16,8 до 24,8 % и молибдена от 0,03 до 4,5 % (см. п. 2.1.4; Приложение Б, таблица 4). Стали находились в состоянии после высокотемпературной закалки (от 1150 °С) в воду. Показано, что увеличение концентрации хрома от 16,8 до 19,1 % (и соответственно значения PRE от 28,4 до 32,8) приводит к повышению потенциала питтингообразования $E_{ПО}$ от 0,42 до 1,42 В (н.в.э.) (рисунок 4.25 а, в). Положительное влияние хрома при возрастании его от 19,1 до 24,8 % электрохимическим методом не выявляется, т.к. в области потенциалов 1,32 ÷ 1,42 В (н.в.э.) образцы подвергаются транспассивному растворению, не достигая момента питтингообразования [473].

Несмотря на разницу химического состава базовых композиций, и, таким образом, фазового состава исследуемых сталей:

- var %Cr-5%Ni-13%Mn-1,5%Mo-0,38%N – аустенитная при 16,8% Cr и аустенитно-ферритная в интервале 19,1÷24,4% Cr;
- var %Cr-6%Ni-13%Mn-2%Mo-0,45%N – аустенитная при 17,15% Cr и аустенитно-ферритная в интервале 19,1÷24,8% Cr;
- var %Cr-14%Ni-6%Mn-2%Mo-0,40%N – аустенитная во всем интервале 16,8÷23% Cr,

получен единый график зависимости потенциала питтингообразования от концентрации хрома (рисунок 4.25 а). Экспериментально установлено, что легирование значительным количеством хрома, вызывающим формирование двухфазной аустенитно-ферритной структуры, не приводит к резкому снижению потенциалов питтингообразования, как это происходит при высоком содержании азота.

Благоприятный эффект при легировании молибденом азотсодержащей стали с 17 % Cr несмотря на появление ферритной фазы начинает проявляться при концентрации более 2 % Mo (PRE = 29,8) (рисунок 4.25 б, г). За счет увеличения количества молибдена всего на 1 % (до 3 % Mo и PRE = 33) значение потенциала питтингообразования удваивается (от 0,4 до 0,8 В). В более легированных хромом (20-22 % Cr) сталях рост коррозионной стойкости отмечается уже при добавлении 1 % молибдена и переходе от PRE = 27 до PRE = 29,7 (рисунок 4.25 б, г). При дальнейшем увеличении содержания молибдена до 4,5 % анодная поляризация заканчивается в области транспассивности, таким образом, не способствуя демонстрации полезной роли молибдена в обеспечении питтингостойкости. Небольшое снижение потенциала транспассивного растворения при увеличении содержания хрома и молибдена свидетельствует не об ухудшении питтингостойкости высоколегированных сталей, а о более раннем наступлении состояния перепассивации.

Положительное влияние хрома (от 14,9 до 21,5 %) на стойкость к ПК также установлено при исследовании высокоазотистых сталей 0,03%C-var%Cr-1%N (см. п. 2.1.2; Приложение Б, таблица 2) со сверхравновесным содержанием азота, полученных после закалки от 1200 ºС в воду [511]. При увеличении концентрации хрома наблюдался рост значений потенциалов питтингообразования $E_{ПО}$ и репассивации $E_{РП}$ (рисунок 4.26), обусловленный как повышением стойкости против активирования хлорионами вследствие активного участия хрома в образовании пассивной пленки, так и переходом от двухфазной структуры (80-90 % аустенита + 10-20 % мартенсита) к полностью аустенитной структуре за счет возрастания растворимости азота.

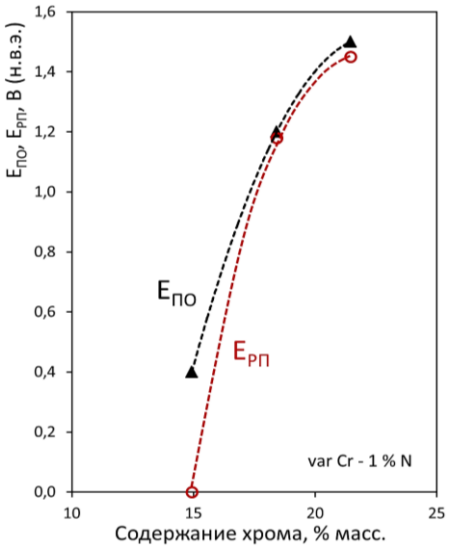


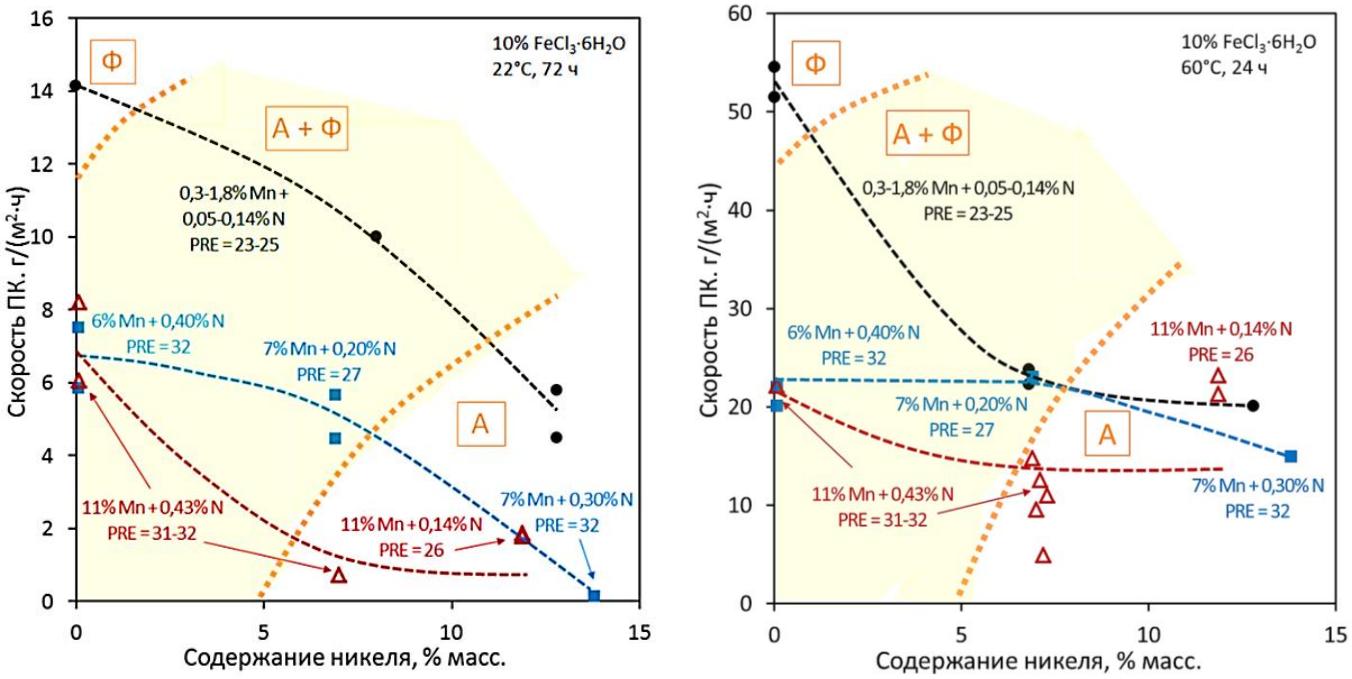

Рисунок 4.26 – Влияние хрома в стали 0,03%C-var %Cr-1%N на $E_{ПО}$ и $E_{РП}$ в 3,5 % NaCl

Таким образом, подтверждено положительное влияние увеличения концентраций аустенитообразующего элемента (азота) и ферритообразующих элементов (хрома и молибдена) на стойкость к питтинговой коррозии азотсодержащих аустенитных нержавеющих сталей в состоянии после высокотемпературной закалки в воду. Установлено, что превышение значения максимальной растворимости азота в стали вызывает выделение нитридов из аустенитной матрицы и способствует значительному снижению коррозионной стойкости. В отличие от азота высокие концентрации хрома и молибдена, несмотря на формирование двухфазной аустенитно-ферритной структуры, не вызывают ухудшения питтингостойкости.

### 4.2.1.2 Влияние элементов, не учтенных в формуле индекса питтингостойкости PRE (Ni и Mn)

Исследование влияния легирующих элементов (никеля и марганца), не учтенных в формуле расчета индекса питтингостойкости PRE, проводилось на металле опытных плавок базовой композиции 19÷20%Cr-var %Ni- var %Mn-1,5%Mo- var %N (см. п. 2.1.3; Приложение Б, таблица 3). Содержание Ni и Mn изменялось дискретно, при этом для каждого из трех концентрационных уровней марганца (0÷2%, 6÷7% и 11÷12%) были изготовлены плавки с тремя значениями содержания никеля (рисунок 2.9 а). Легирование азотом осуществлялось на уровне равновесной его концентра-

ции в конкретном составе. Для расширения интервала легирования никелем и марганцем дополнительно испытывались образцы сталей промышленного изготовления: 04Х20Н14Г6М2АСБ (с 14 %Ni, 6 %Mn и 0,30%N) и 10Х17Н13М2Т (с 13 %Ni, 2 %Mn и 0,05 %N). Результаты исследования механических свойств и структуры сталей с переменным легированием аустенитообразующими элементами Ni и Mn подробно описаны в п. 2.1.3. Испытания на ПК проводили химическим методом в 10%$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при комнатной и повышенной до 60 °С температуре и продолжительности экспозиции 72 и 24 часа соответственно (рисунок 4.27).




а б

Рисунок 4.27 – Влияние никеля, марганца и азота на скорость ПК стали базовой композиции 19÷20%Cr-var %Ni- var %Mn-1,5%Mo- var %N в 10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при комнатной температуре с выдержкой в течение 72 часов (а) и при 60 °С в течение 24 часов (б)

Из анализа полученных результатов следует, что наибольшую скорость ПК показала хромистая сталь, практически не содержащая аустенитообразующих элементов (Mn, Ni и N). Легирование низкомарганцовистой (0,3-1,8 % Mn) стали никелем до 12 % (рисунок 4.27 а, б, линия черного цвета) приводило к формированию полностью аустенитной структуры и тем самым способствовало увеличению растворимости азота до 0,14% в твердом растворе. Повышалось значение индекса PRE, и скорость питтинговой коррозии снижалась в 2,5 раза.

Наличие в стали 6-7 % марганца и постепенный рост концентрации никеля от 0 до 14% (рисунок 4.27 а, б, линия синего цвета) обеспечивали переход от двухфазной аустенитно-ферритной к чисто аустенитной структуре и возможность введения 0,20-0,40 % N. Таким образом, величина индекса питтингостойкости возрастала до PRE = 32, а скорость ПК снижалась.

В высокомарганцевых сталях (11 % Mn), несмотря на повышенное содержание азота (0,43 % N), снижение скорости коррозии наблюдалось при образовании однофазной аустенитной структуры, обусловленной введением 7 % (и более) никеля (рисунок 4.27 а, б, красная линия).

Внешний вид образцов исследуемых сталей после испытаний в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 60°С в течение 24 часов, представленный на рисунке 4.28, продемонстрировал изменение характера коррозионных повреждений. Видно, что хромистая сталь, не содержащая Mn, Ni и N (рисунок 4.28 а), подверглась фактически неравномерной общей коррозии. Хромомарганцевые и хромомарганцево-никелевые высокоазотистые стали с PRE = 31-32 имели на рабочей поверхности образцов многочисленные мелкие питтинги (рисунок 4.28 б, в, е), а низкоазотистые стали с PRE = 24-27 – редкие, но более крупные и глубокие питтинги (рисунок 4.28 г, д, ж, и). Коррозионные поражения на высоконикелевой азотсодержащей стали с PRE = 32 развивались по граням и кромкам образцов, на поверхности имелись единичные питтинги (рисунок 4.28 з).

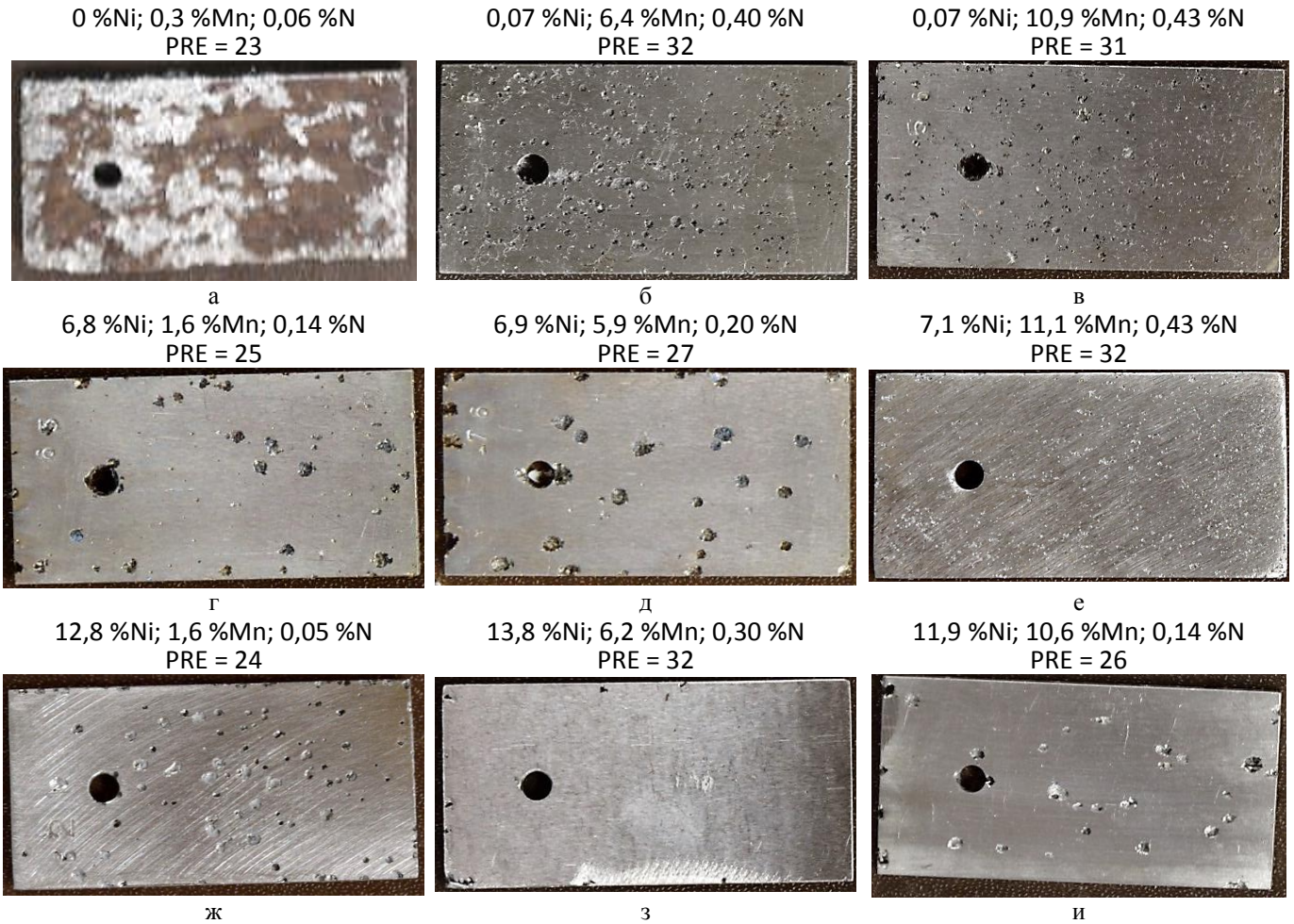



Рисунок 4.28 – Внешний вид образцов сталей 19÷20%Cr-var %Ni-var %Mn-1,5%Mo-var %N после испытаний в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 60 °С в течение 24 часов

В целом, анализируя участие марганца в формировании коррозионных свойств нержавеющих сталей необходимо учитывать известное [40] негативное его влияние на сопротивляемость ПК, обусловленное образованием сульфидов. Исходя из того, что отношение массовых долей Mn / S в химическом соединении MnS составляет 1,72 / 1, и в работе использовались плавки сталей с постоянным низким содержанием серы на уровне 0,003-0,017%, было рассчитано максимальное количество марганца, связываемое в сульфиды. Оно оказалось достаточно малым: 0,03 % Mn. Из чего следовал вывод о том, что именно низкое содержание серы является фактором, препятствующим образованию сульфидов при кристаллизации высокомарганцевых нержавеющих сталей в количестве не выше первого балла (по ГОСТ 1778).

Вредная роль марганца в легированных сталях, не относящихся к нержавеющим, обусловлена его более электроотрицательным электродным потенциалом в морской воде по сравнению с потенциалом железа ($E_{Mn}$ = –0,53 В; $E_{Fe}$ = –0,44 В). По этой причине высокомарганцевые стали корродируют с более высокой скоростью. В нержавеющих сталях ускоренное анодное растворение марганца сдерживается наличием хромсодержащей пассивной пленки и благоприятным ингибирующим действием ионов молибдена и азота у поверхности металла и во внутрипиттинговом растворе.

На основании проведенных исследований можно заключить, что в азотсодержащих нержавеющих сталях положительное влияние марганца, в первую очередь, связано с возможностью легирования большим количеством азота, способствующим увеличению значения индекса питтингостойкости PRE. А полезное действие никеля заключается в стабилизации аустенитной структуры, и, следовательно, в повышении максимальной растворимости азота в стали. При этом показано, что при равном значении PRE стали с двухфазной аустенитно-ферритной структурой уступают однофазным аустенитным сталям по уровню коррозионной стойкости.

#### 4.2.1.3 Влияние ферритной фазы

При испытании нержавеющих сталей с варьированием концентрации аустенитообразующих элементов N, Ni и Mn (пп. 4.2.1.1 и 4.2.1.2) обнаружено, что скорость питтинговой коррозии растет с увеличением доли ферритной фазы (рисунок 4.24 г). С целью выявления причины отрицательного эффекта при образовании двухфазной аустенитно-ферритной структуры методом рентгеноспектрального анализа определен локальный химический состав отдельных фаз (аустенитной матрицы и δ-феррита), а также рассчитаны значения индекса для каждой фазы $PRE_\gamma$ и $PRE_\delta$.

Показано, что в стали композиции 19÷20%Cr-var%Ni-var%Mn-1,5%Mo-var%N (после высокотемпературной закалки) при недостаточном количестве аустенитообразующих элементов, в т.ч. азота, происходит формирование δ-феррита, сопровождающееся перераспределением основных легирующих элементов между фазами (рисунок 4.29). Феррит обогащен ферритообразующими элементами (хромом – до 24,6%, молибденом – до 2,8 %), но обеднен никелем – 3,2 % (по сравнению с 7 % в γ-фазе) и марганцем – 9,6 % (по сравнению с 11 % в γ). Максимальное значение индекса питтингостойкости ферритной составляющей (при 0,5 % δ-феррита) достигает $PRE_{\delta}$ = 34,8 при общей величине $PRE_{стали}$ = 30 (рисунок 4.29). В зернах аустенита, наоборот, происходит снижение содержания Cr – до 18,5 % и Mo – до 1,2 %, а значение индекса $PRE_{\gamma}$=23÷30, близкое к $PRE_{стали}$, обеспечивается за счет азота, обладающего значительно большей растворимостью в γ-фазе.

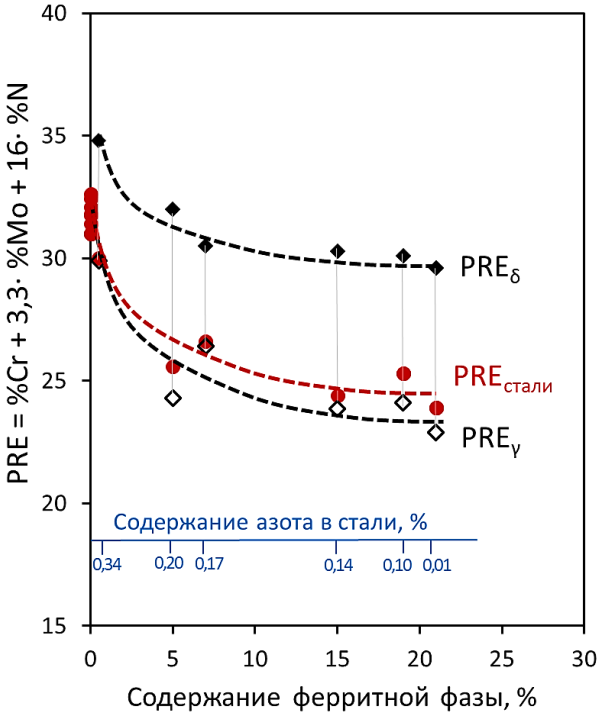



Рисунок 4.29 – Влияние содержания δ-феррита на индекс питтингостойкости PRE стали 19÷20%Cr-var %Ni- var %Mn-1,5%Mo-var %N и отдельных фаз

Представленная на рисунке 4.29 зависимость получена при исследовании двухфазных сталей с переменным содержанием азота от 0,01 до 0,34 %. Уменьшение концентрации азота вызывает увеличение количества δ-феррита и снижение значений индекса PRE как для химического состава стали в целом, так и для отдельных фаз. Величина индекса $PRE_{\delta}$ для ферритной фазы во всех случаях превышает $PRE_{стали}$ и $PRE_{\gamma}$, при этом разница $\Delta PRE = PRE_{\delta} - PRE_{\gamma}$ составляет от 4,1 до 9,8.

Противоположный эффект, при котором значения индекса $PRE_{\delta} < PRE_{\gamma}$, наблюдался при рентгеноспектральном изучении образцов двухфазных безникелевых сталей с достаточно высоким содержанием азота (0,40 - 0,43 %) и концентрацией марганца 6,4 и 10,9 % (рисунок 4.28 б, в). Особенностью данных образцов являлась значительно меньшая степень перераспределения ферритообразующих элементов. В стали с 0,07 %Ni; 6,4 %Mn; 0,40 %N (42 % δ-феррита) разница в содержании легирующих элементов хрома и молибдена в ферритной и аустенитной фазах составляла 0,15-0,20 % ($Cr_{\delta}$ = 21,32 %; $Cr_{\gamma}$ = 21,11 %; $Mo_{\delta}$ = 1,53 %; $Mo_{\gamma}$ = 1,38 %). Несколько больше различались по химическому составу фазы γ и δ в стали с 0,07 %Ni; 10,9 %Mn; 0,43 %N (53 % δ-феррита) – 0,3-1,7 % ($Cr_{\delta}$ = 21,27 %; $Cr_{\gamma}$ = 19,61 %; $Mo_{\delta}$ = 2,05 %; $Mo_{\gamma}$ = 1,78 %). При этом существенный вклад в величину ин-

декса питтингостойкости вносило различие в концентрации азота. Учитывая, что растворимость азота в ферритной фазе составляла не более 0,02 %, формирование более высокого уровня $PRE_\gamma$ аустенитной матрицы определялось повышенной концентрацией этого элемента. Так для первой стали с 6,4%Mn: $PRE_\delta = 26,7$ и $PRE_\gamma = 32$, для второй стали с 10,9 %Mn: $PRE_\delta = 28,4$ и $PRE_\gamma = 32,4$.

Сопоставление скорости ПК в растворе хлорного железа при двух температурах испытаний с величиной разности индексов питтингостойкости $\Delta PRE = PRE_\delta - PRE_\gamma$ позволило выделить четкую тенденцию: скорость ПК возрастает с увеличением абсолютной величины $|\Delta PRE|$ (рисунок 4.30). График зависимости практически симметричен, т.е. при формировании двухфазной структуры с отличающимися друг от друга параметрами $PRE_\delta$ и $PRE_\gamma$ сопротивляемость ПК стали снижается независимо от того, какая фаза менее устойчивая к ПК. При этом инициирование питтингов происходит в фазе, обладающей более низкой коррозионной стойкостью (имеющей меньшее значение PRE, рисунок 4.31 а-в).

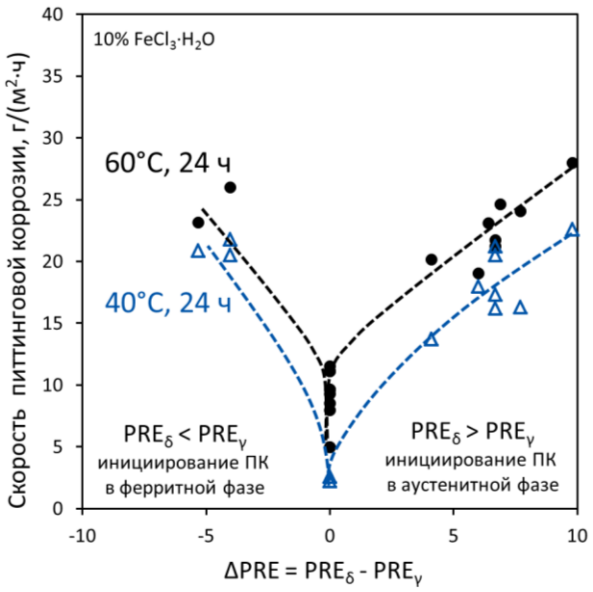
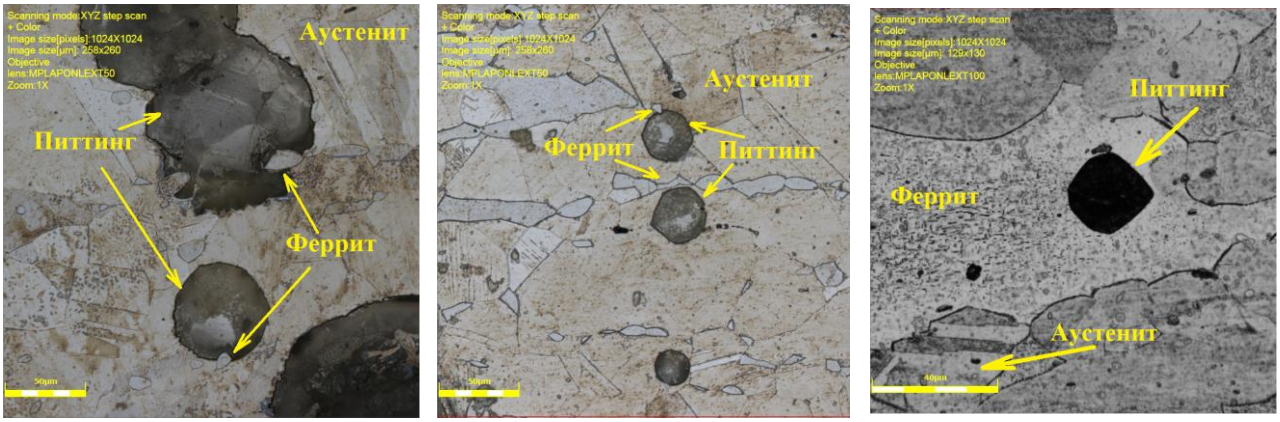



Рисунок 4.30 – Сопоставление скорости ПК сталей 19÷20%Cr-var %Ni-var %Mn-1,5%Mo-var %N с разницей индекса питтингостойкости ΔPRE отдельных фаз

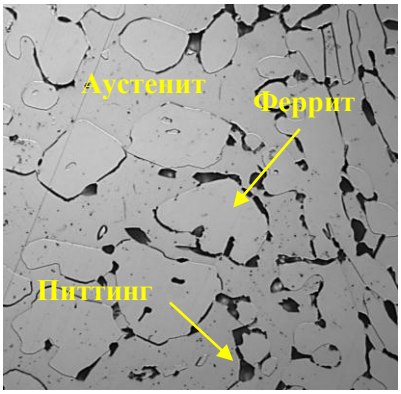
Учитывая явное влияние парциальных значений индекса питтингостойкости на сопротивляемость локальной коррозии двухфазных сталей, имеющих $PRE_\delta > PRE_\gamma$, экспериментальные результаты были представлены в виде зависимостей скорости ПК не только от $PRE_{стали}$, но и от $PRE_\delta$ и $PRE_\gamma$ (рисунок 4.32). Дополнение графиков данными, полученными при исследовании широко применяемых дуплекс-сталей (08Х22Н6Т, 2205 и 2707), расширило анализируемый интервал PRE. Расположение на этом же графике зависимости скорости коррозии чисто аустенитных сталей позволило заключить, что коррозионная стойкость двухфазных сталей определяется значением PRE менее коррозионностойкой фазы, а не всей стали в целом, в данном случае (рисунок 4.32) – $PRE_\gamma$.

Представленный выше анализ показывает отрицательные стороны образования δ-феррита в сталях, применяемых после высокотемпературной закалки. На практике нержавеющие стали в некоторых случаях поставляются в горячедеформированном состоянии или после термомеханической обработки без контроля температурно-временных параметров прокатки и охлаждения. Также при изготовлении конструкций металл в ходе сварки, штамповки и гибки может подвергаться тех-

нологическим нагревам в широкой области температур. Наиболее опасен интервал, при котором ферритная фаза претерпевает распад: δ → γ′ + σ + карбонитриды (рисунки 2.5 д, е; 2.6). Учитывая это обстоятельство, было исследовано влияние распада δ-феррита на стойкость к ПК.




а б в




г

Рисунок 4.31 – Инициирование и рост питтингов в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ на поверхности образцов сталей:
а – 20%Cr-6,8 %Ni-1,6 %Mn-1,5%Mo-0,14 %N ($PRE_\delta$ = 30,3; $PRE_\gamma$ = 23,9; ΔPRE = 6,4), ПК в аустените;
б – 20%Cr-6,9 %Ni-5,9 %Mn-1,5%Mo-0,20 %N ($PRE_\delta$ = 32,7; $PRE_\gamma$ = 25,9; ΔPRE = 6,8), ПК в аустените;
в – 20%Cr-0,07 %Ni-6,4 %Mn-1,5%Mo-0,40 %N ($PRE_\delta$ = 26,7; $PRE_\gamma$ = 32,0; ΔPRE = –5,3), ПК в δ-феррите;
г – Super Duplex 2707 ($PRE_\delta$ = 45,5; $PRE_\gamma$ = 39,9; ΔPRE = 5,6), ПК в аустените

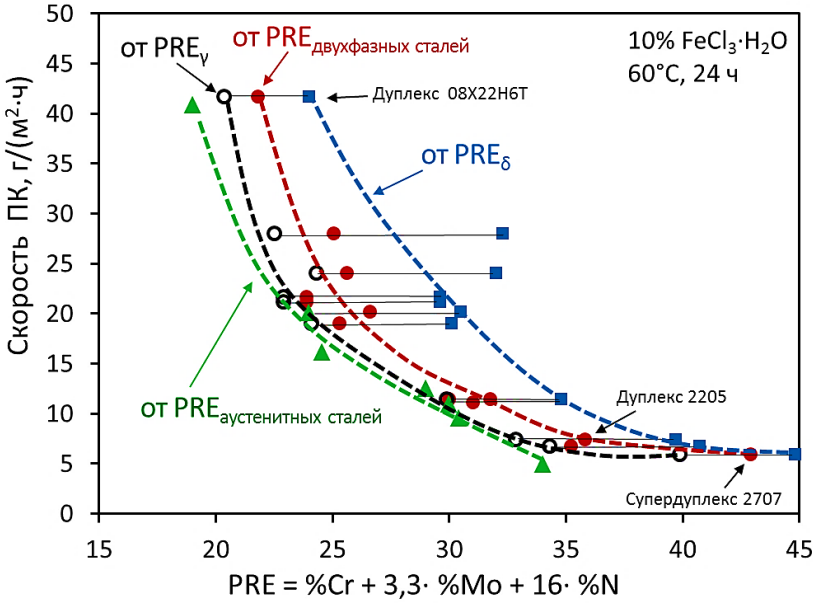
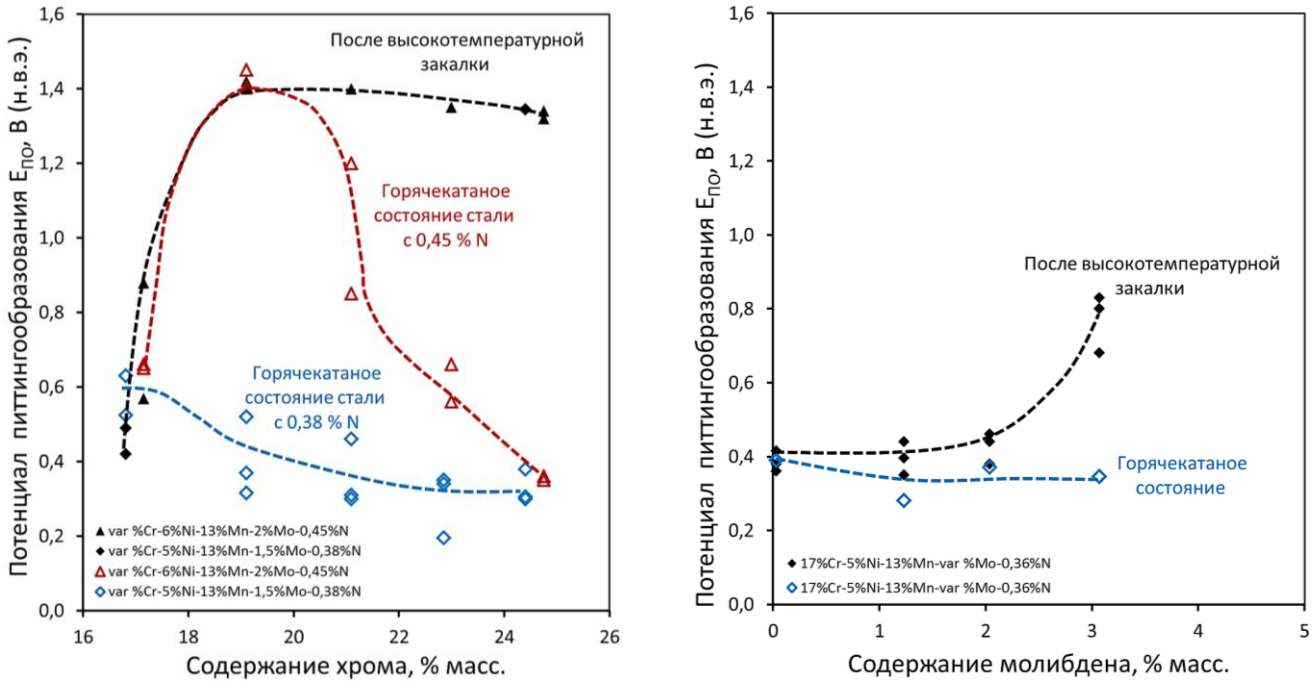



Рисунок 4.32 – Влияние индекса питтингостойкости PRE нержавеющих аустенитных и аустенитно-ферритных сталей, а также PRE отдельных фаз двухфазных сталей на скорость ПК в 10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 60 °С в течение 24 часов

Нержавеющие азотсодержащие марганцевоникелевые стали с переменным содержанием хрома и молибдена в термообработанном виде (после закалки), испытанные на ПК электрохимическим методом (рисунок 4.25), также были исследованы в горячекатаном состоянии (рисунок 4.33).

Показано, что в горячекатаных сталях увеличение содержания хрома приводит к росту потенциалов питтингообразования $E_{ПО}$ только на начальном этапе, в области однофазной аустенитной структуры (рисунок 4.33 а). При превышении критических концентраций хрома, способствующих переходу к аустенитно-ферритной структуре, значения потенциалов $E_{ПО}$ снижаются. При этом графики стойкости к ПК зависят от устойчивости аустенита, в первую очередь, от содержания аустенитообразующего элемента – азота. В горячекатаных сталях с 0,45 % N резкое уменьшение потенциалов $E_{ПО}$ наблюдается при концентрации хрома более 19 %, а в сталях с 0,38 % N максимум питтингостойкости приходится на состав всего с 16,8 % Cr (рисунок 4.33 а).




а б

Рисунок 4.33 – Зависимость потенциала питтингообразования в 3,5 % NaCl от содержания хрома (а) и молибдена (б) в азотсодержащих сталях в аустенитизированном и горячекатаном состоянии

Похожая ситуация обнаружена при изучении сталей с варьированием содержания молибдена (рисунок 4.33 б). Установлено, что в горячекатаных сталях с аустенитно-ферритной структурой рост концентрации молибдена не способствует повышению коррозионной стойкости в отличие от тех же сталей в термообработанном состоянии.

Исходя из вышесказанного, следует:

- при недостаточном (для стабилизации γ-фазы) содержании аустенитообразующих элементов азота, никеля или марганца в хромомарганцевоникелевых сталях и образовании 0,5 % δ-феррита скорость ПК при испытании в хлорном железе увеличивается на 20 %; наиболее резкое повышение скорости питтинговой коррозии (в 2-2,5 раза) происходит при формировании 5-7 % ферритной фазы; далее с ростом доли феррита до 30 % наблюдается постепенное возрастание до 3 раз скорости ПК по сравнению с чисто аустенитной сталью (рисунок 4.24 г);
- снижение стойкости к ПК двухфазных аустенитно-ферритных сталей в закаленном состоянии обусловлено перераспределением легирующих элементов между аустенитом и δ-ферритом, сопровождающимся обеднением γ-фазы хромом и молибденом, а ферритной фазы – азотом;
- устойчивость к ПК двухфазных сталей определяется парциальным значением индекса питтингостойкости менее коррозионностойкой фазы (рисунок 4.32), главным образом – аустенитной ($PRE_\gamma$); чем выше разность $\Delta PRE = PRE_\delta - PRE_\gamma$, тем выше скорость ПК (рисунок 4.30);
- в двухфазных сталях питтинги сосредоточены в зернах фазы с пониженной коррозионной стойкостью (с меньшим значением PRE); инициирование питтингов происходит вблизи межфазных границ (рисунок 4.31);
- формирование двухфазной аустенитно-ферритной структуры, обеспеченное за счет повышения концентрации хрома и молибдена, не вызывает снижения коррозионной стойкости азотсодержащих сталей (рисунок 4.25) благодаря росту индекса питтингостойкости обеих фаз;
- при целенаправленном создании аустенитно-ферритных сталей необходимо стремиться к обеспечению равенства индекса питтингостойкости PRE обеих фаз, для этого необходимо повышать коррозионную стойкость аустенита путем легирования максимально возможным количеством азота (не выше предельной растворимости в аустените);
- наиболее сильное отрицательное влияние формирования двухфазной структуры в нержавеющих азотсодержащих сталях аустенитного класса проявляется в случае распада ферритной фазы на этапах прокатки при пониженных температурах и при медленном охлаждении после горячей пластической деформации; чем выше содержание δ-феррита, тем ниже питтингостойкость горячекатаных сталей (рисунок 4.33 а).

Учитывая возможность значительного снижения сопротивляемости ПК горячекатаных азотсодержащих сталей, возникла необходимость в исследовании влияния термодеформационных режимов высокотемпературной термомеханической обработки (ВТМО) на коррозионную стойкость.

### 4.2.2 Склонность к ПК азотсодержащих сталей, упрочненных высокотемпературной термомеханической обработкой

Исследование стойкости к ПК азотсодержащих сталей, упрочненных высокотемпературной термомеханической обработкой, выполнялось на образцах стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ опытно-промышленных партий. Сравнивался металл, обладающий чистой аустенитной структурой с одинаковым содержанием легирующих элементов (со значением PRE ~ 32), но изготовленный с применением различных технологий выплавки: открытым способом и с последующим электрошлаковым переплавом (ЭШП). При этом рассматривались стали двух категорий прочности – с пределом текучести $\sigma_{0,2}$ = 710-760 МПа и $\sigma_{0,2}$ = 900-940 МПа (рисунок 4.34).

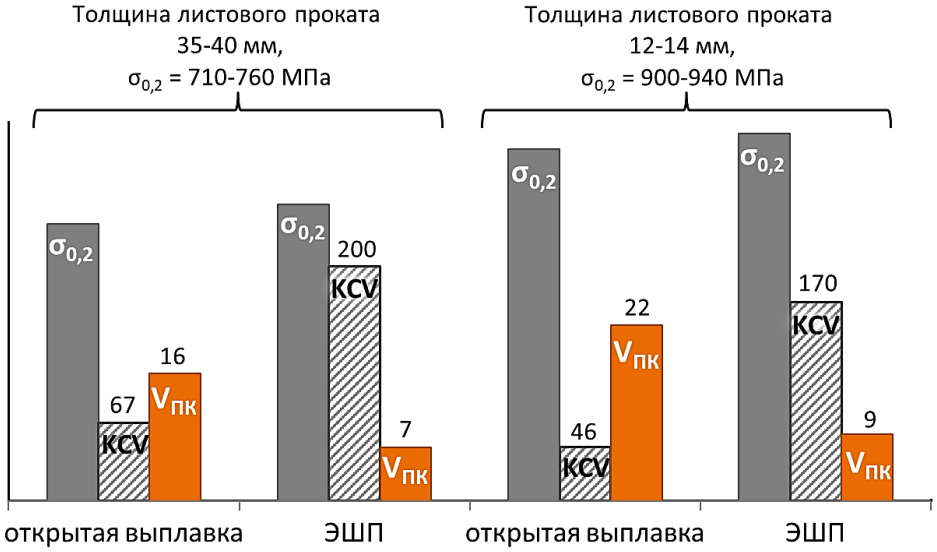



Рисунок 4.34 – Сопоставление скорости питтинговой коррозии $V_{ПК}$ (г/(м$^2$·ч)) в 10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (60°С, 24 ч) с механическими свойствами (пределом текучести $\sigma_{0,2}$ (МПа) и ударной вязкостью $KCV^{+20}$ (Дж/см$^2$)) металла тонко- (12-14 мм) и толстолистового (35-40 мм) проката стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ, изготовленного с применением открытой выплавки и ЭШП с последующей ВТМО

Выше (в главе 2, см. п. 2.1.5.4), приведены результаты исследований механических свойств и структурного состояния стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ, изготовленной по различным режимам ВТМО. Показано, что предел текучести снижается с повышением температуры конца прокатки $T_{КП}$ и уменьшением суммарной степени обжатия $\varepsilon_{сумм}$ (см. рисунок 2.15). В соответствии с этим выбранный для испытаний на ПК листовой прокат толщиной 35-40 мм был получен при $T_{КП}$ = 950-1000 ºС и суммарной степени деформации $\varepsilon_{сумм}$ = 83-84 %, а более высокопрочный тонколистовой прокат 12-14 мм – при $T_{КП}$ = 860-890 ºС и $\varepsilon_{сумм}$ = 94-95 %.

Сопоставление скорости питтинговой коррозии в растворе хлорного железа при температуре 60 °С в течение 24 часов со способом выплавки и механическими свойствами стали ВТМО (рисунок 4.34) позволило заключить:

– при равном уровне прочности и одинаковом химическом составе сталь ЭШП более устойчива к ПК в сравнении со сталью открытой выплавки (при испытании в указанных условиях скорость ПК в 2,5 раза ниже);
– при возрастании предела текучести на ~25 % (с 710÷760 до 900÷940 МПа) скорость ПК стали ЭШП увеличивается на 24 % (с 7 до 9 г/(м$^2$·ч)), а стали открытой выплавки в еще большей степени – на 37% (с 16 до 22 г/(м$^2$·ч));
– значения скорости ПК обратно пропорциональны величине ударной вязкости (рисунки 4.34, 4.35) согласно эмпирически полученным зависимостям:
$V_{ПК}^{откр.выпл.} = 28 - 0{,}16 \cdot KCV^{+20}$ и $V_{ПК}^{ЭШП} = 38 - 0{,}16 \cdot KCV^{+20}$.

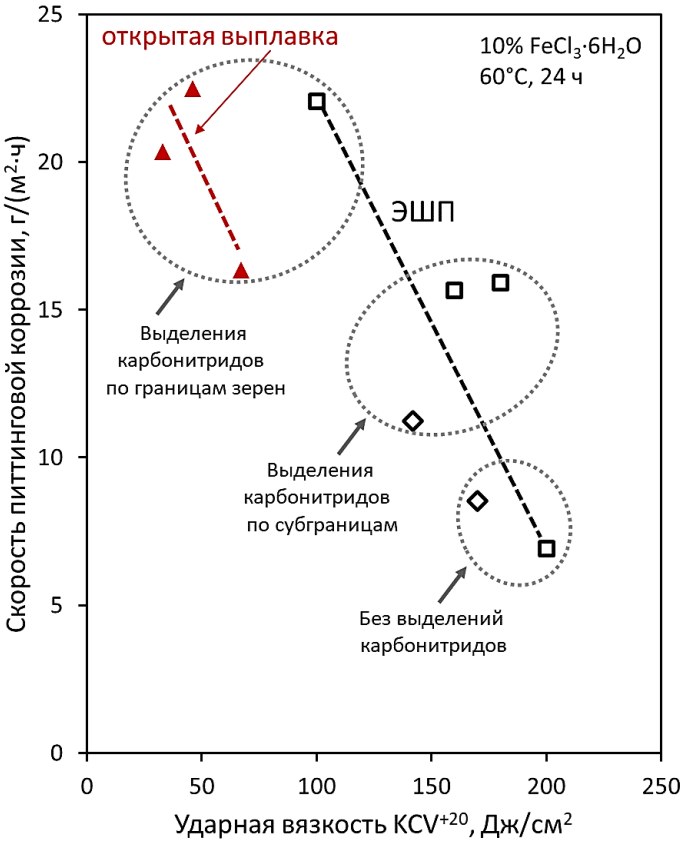



Рисунок 4.35 – Сопоставление скорости ПК с величиной ударной вязкости и выделением вторичных фаз в стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ, изготовленной по различным режимам ВТМО

В результате проведенных экспериментов установлено, что величина скорости ПК азотсодержащих аустенитных сталей, изготавливаемых по технологии ВТМО, определяется теми же факторами, что и значение ударной вязкости, а именно морфологией частиц вторичных фаз, выде-

ляющихся в процессе горячей деформации при снижении температуры ниже 950 ºС или при замедленном охлаждении после прокатки (рисунок 4.35). Скорость питтинговой коррозии стали ВТМО, обладающей структурой, свободной от выделений карбонитридов, соответствует уровню стали в полностью рекристаллизованном гомогенном состоянии после высокотемпературной аустенитизации ($V_{ПК}$ = 6,9-8,5 г/(м$^2$·ч)). Выделение карбонитридов по субграницам зерен в ходе ВТМО приводит к возрастанию скорости коррозии ($V_{ПК}$ = 11,2-15,9 г/(м$^2$·ч)). Зернограничные частицы карбидной и нитридной фазы способствуют еще большему росту скорости питтинговой коррозии ($V_{ПК}$ = 16,3-22,5 г/(м$^2$·ч)) (рисунок 4.35).

### 4.2.3 Влияние старения, провоцирующих нагревов и теплой пластической деформации азотсодержащих сталей на стойкость к ПК

Совместное рассмотрение склонности к питтинговой коррозии азотсодержащих сталей, подвергшихся старению, провоцирующим нагревам и теплой пластической деформации, обусловлено сходством характера термического воздействия, сопровождающегося выделением карбонитридной фазы. При выполнении исследований учтены следующие основные факторы, влияющие на структурное состояние металла:

- содержание карбо- и нитридообразующих элементов (ванадия и ниобия);
- содержание элементов внедрения (углерода и азота);
- температура и продолжительность нагревов.

Исходя из того, что указанные факторы также определяют степень сопротивляемости и межкристаллитной коррозии, представлялось целесообразным проведение сравнительного анализа стойкости к ПК и МКК одних и тех же материалов.

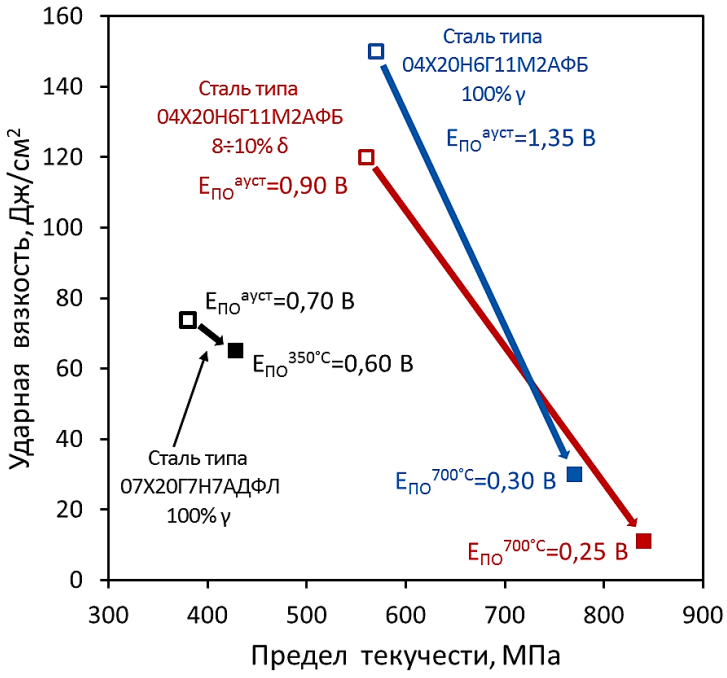
При испытании электрохимическим методом состаренных при температуре 700 ºС в течение 20 часов низкоуглеродистых азотистых сталей типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с повышенным содержанием ванадия (0,54-0,70 %), (см. п. 2.2.2, таблица 2.2) установлено значительное снижение потенциалов питтингообразования по сравнению с аустенитизированным состоянием (таблица 4.1, рисунок 4.36 а). Определено, что потенциал питтингообразования стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ (PRE=32) с полностью рекристаллизованной гомогенной аустенитной структурой находится в области транспассивности и составляет $E_{ПО}$=1,35 В (н.в.э.). Старение при температуре 700 °С в тече-

ние 20 часов приводит к резкому падению потенциала питтингообразования до величины $E_{ПО}$=0,30 В, характерной для безазотистой стали с 10 % хрома (рисунок 4.36 б).

Таблица 4.1 – Результаты коррозионных испытаний электрохимическим методом состаренных азотсодержащих сталей

| Марка стали | Вид металлопродукта | Структура металла после аустенитизации | PRE | Содержание упрочняющих элементов, масс. % | | | | Температура и продолжительность старения | Потенциал питтингообразования $E_{ПО}$, В (н.в.э.) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | C | N | V | Nb | | в аустенитизированном состоянии | аустенитизация + старение |
| 04Х20Н6Г11М2АФБ | прокат | 100% γ | 32 | 0,04 | 0,50 | 0,54 | 0,24 | 700ºС / 20 ч | 1,35 | 0,30 |
| 04Х20Н6Г11М2АФБ | прокат | γ + 8÷10% δ | 32 | 0,04 | 0,41 | 0,70 | 0,27 | 700ºС / 20 ч | 0,90 | 0,25 |
| 07Х20Г7Н7АДФЛ | литье | 100% γ | 25 | 0,06 | 0,35 | 1,28 | 0 | 350ºС / 12 ч | 0,70 | 0,60 |

При визуальном осмотре поверхности образцов после анодной поляризации наблюдаются не отдельные питтинги, а сетка коррозионных повреждений (рисунок 4.37 а, б), присущая межкристаллитной коррозии. В ходе испытаний на ПК химическим методом в растворе хлорного железа при комнатной температуре обнаружено, что питтинги зарождаются, в основном, по тройным границам зерен (рисунок 4.37 в).

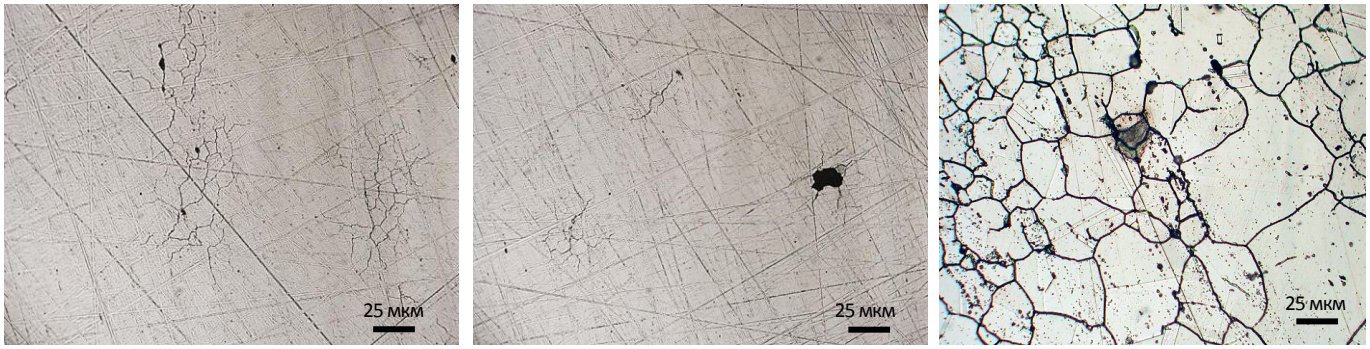



а




б

Рисунок 4.36 – Сопоставление потенциала питтингообразования $E_{ПО}$ в 3,5 % NaCl со значениями ударной вязкости и предела текучести азотистых сталей, (с содержанием V + Nb = 0,78÷1,28) в аустенитизированном и состаренном при 700 °С и 350 °С состояниях (а); анодные поляризационные кривые (б)




а б в

Рисунок 4.37 – Локальные коррозионные поражения на поверхности образцов стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ, состаренных при 700 °С в течение 20 часов и испытанных на ПК: электрохимическим методом в 3,5 % NaCl (а, б) и при непродолжительной выдержке в 10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (в)

С помощью микроструктурных исследований показано, что причиной развития локальной коррозии преимущественно по границам зерен состаренной аустенитной стали являются зернограничные частицы хромсодержащих нитридов и карбидов (см. рисунок 2.22 в, г). Кроме того, общее снижение коррозионной стойкости стареющих азотсодержащих высокованадиевых сталей можно объяснить выходом значительного количества азота из твердого раствора аустенита при объемном выделении внутризеренных упрочняющих частиц нитридов VN и (V,Nb)N (см. рисунок 2.22 а, б). Еще большее падение потенциала питтингообразования до $E_{ПО}$=0,25 В (н.в.э.) происходит при распаде δ-феррита в процессе старения двухфазной стали (рисунки 4.36 а, 2.54 л, м).

Менее легированная азотсодержащая литейная сталь (PRE=25; 1,28 % V) в аустенитизированном состоянии обладает значением $E_{ПО}$=0,70 В (н.в.э.). Последующее старение при достаточно низкой температуре (350 °С) не приводит к катастрофическому снижению коррозионной стойкости (рисунок 4.36 а).

Для исследования влияния повышенного содержания углерода на стойкость к питтинговой коррозии аустенитной стали в состаренном состоянии и после провоцирующих нагревов применялись образцы металла хромомарганцевоникелевой композиции типа Х20Н6Г11М2АФБ с концентрацией углерода, превышающей допустимую марочную концентрацию ($\leq 0{,}04^{+0{,}02}$ %).

В первой серии экспериментов содержание углерода составляло 0,09 % (см. таблицу 2.6, плавка 191180). Концентрации азота, ванадия и ниобия соответственно: 0,45 %; 0,12 % и 0,08 %. Склонность к ПК определяли химическим методом в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 5, 10, 23 °С в течение 72 часов и при 60 °С в течение 24 часов. Большой спектр температурно-временных условий лабораторных испытаний позволил установить, что после проведения двухчасового провоцирующего нагрева при 700 °С скорость ПК предварительно аустенитизированной стали с 0,09 % С увеличивается в 3-8

раз, а при 10-ти часовом старении при той же температуре – в 8-19 раз (рисунок 4.38).

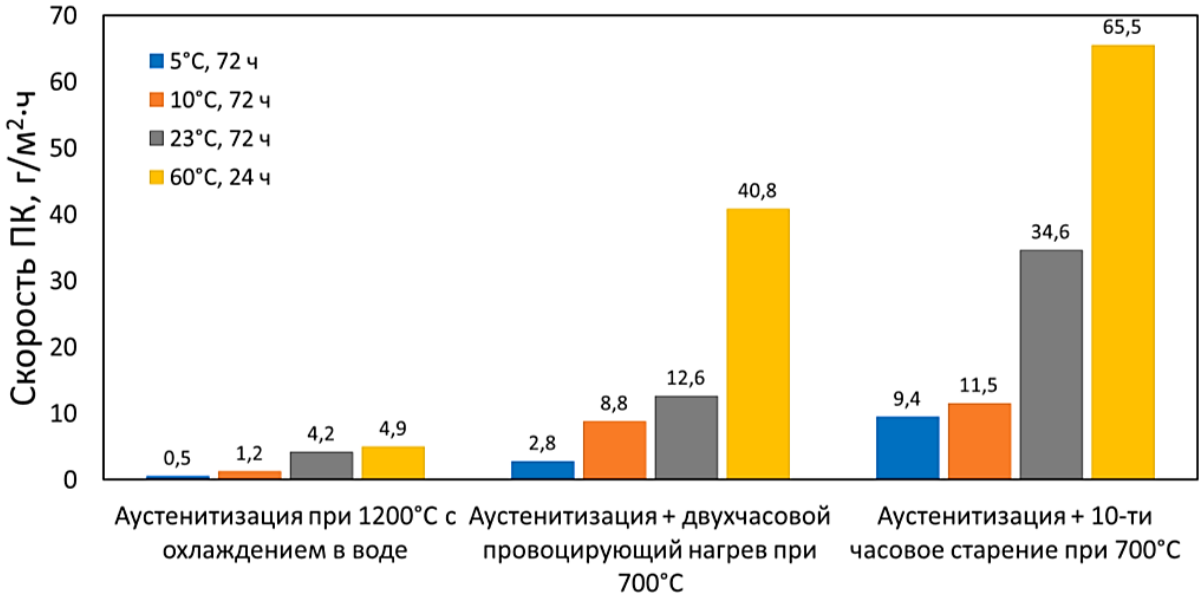



Рисунок 4.38 – Сравнительная оценка стойкости к ПК стали типа Х20Н6Г11М2АФБ (0,09 % С) в аустенитизированном состоянии, после двухчасового провоцирующего нагрева и 10-ти часового старения при 700 °С (испытания химическим методом в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 5, 10 и 23 °С в течение 72 часов и при 60 °С в течение 24 часов)

Показано, что наличие повышенного, фактически удвоенного содержания углерода (0,09%С) в стали типа Х20Н6Г11М2АФБ, аустенитизированной при 1200 °С, не снижает коррозионной стойкости (рисунок 4.38). Скорость ПК аналогична уровню $V_{ПК}$ для гомогенной низкоуглеродистой аустенитной стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (рисунок 4.24 б). На поверхности образцов после выдержки в растворе хлорного железа также отмечаются отдельные неглубокие питтинги (рисунок 4.39 а).



а б в г д

Рисунок 4.39 – Внешний вид образцов стали типа Х20Н6Г11М2АФБ с повышенным содержанием углерода 0,09 % после аустенитизации (а),
после двухчасового провоцирующего нагрева (б, г) и 10-ти часового старения при 700 °С (в, д).
Испытания в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 23°С в течение 72 часов (а – в) и 60°С в течение 24 часов (г – д)

Анализ внешнего вида образцов, термообработанных при температуре 700 °С, свидетельствует о протекании локальной коррозии с избирательным растворением вдоль границ аустенитных зерен с последующим отслаиванием и постепенным выкрашиванием слоев металла (рисунок 4.39 б-д). Интенсивность коррозии возрастает с увеличением продолжительности нагрева при температуре 700°С от 2 до 10 часов и повышением длительности испытаний от 24 до 72 часов.

С помощью электронной микроскопии установлено, что указанная локализация коррозии обусловлена выделением отдельных частиц карбидов $Me_{23}C_6$ ($Cr_{23}C_6$) (при 700 °С, 1-2 часа) или их цепочек (при 700 °С, 10 часов) (рисунок 2.22 в-д), традиционно являющихся причиной обеднения по хрому вблизи границ зерен аустенита. При проведении испытаний по ГОСТ 6032 обнаружено, что сенсибилизированная в ходе 1-2 часового провоцирующего нагрева при 700 °С сталь не подвергается межкристаллитной коррозии, и только после 10-ти часовой выдержки при 700 °С появляется склонность к МКК (рисунок 3.6 г). Однако характер питтинговой коррозии при испытании в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ стали после каждого из режимов сенсибилизирующего нагрева (2 и 10 часов) идентичен МКК (рисунок 4.39 б-д).

Представленные выше результаты наглядно демонстрируют возможность существования взаимосвязи между питтинговой и межкристаллитной коррозией. Для уточнения этого предположения выполнены испытания на ПК и МКК второй серии образцов стали типа Х20Н6Г11М2АФБ с повышенным содержанием углерода 0,07 % и концентрацией азота 0,46 %, ванадия 0,16 % и ниобия 0,22%. Результаты исследований чувствительности к МКК приведены в виде кривой Роллансона на рисунке 3.6 б, из которого следует, что после одночасового провоцирующего нагрева при 650 °С и 100-часового при 750 °С указанная сталь устойчива к МКК. При более продолжительном нагреве (10 и 100 часов) при 650 °С, а также после 1 и 10-ти часового отжига при 750 °С на изогнутой поверхности образцов обнаружены множественные трещины глубиной от 400 до 1200 мкм, свидетельствующие о сильной склонности к МКК (рисунок 4.40). Образцы стали, отожжённые при 900 °С в течение 1, 10 и 100 часов также восприимчивы к МКК, но в несколько меньшей степени, на их поверхности наблюдаются только отдельные надрывы глубиной 10-75 мкм.

При испытании на ПК в растворе хлорного железа (при 60 °С в течение 24 часов) образцов той же стали, подвергнутых перечисленным выше режимам термической обработки, получены следующие результаты. Минимальная скорость ПК $V_{ПК}$ = 9,3 г/(м$^2$·ч), характерная для гомогенной низкоуглеродистой аустенитной стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (рисунок 4.24 б), отмечена и для высокоуглеродистого металла с 0,07 % С, термообработанного по режиму 650 °С, 1 час и устойчивого к МКК (рисунок 4.40). Далее с увеличением температуры и продолжительности провоцирующего нагрева скорость ПК растет в 2,5-5 раз. Отличительной особенностью протекания питтинговой

коррозии образцов стали с 0,07 % С, обладающих сильной склонностью к МКК (с длиной трещин на шлифах 600-1200 мкм) после отжига при температурах 650 °С (100 ч) и 750 °С (1 и 10 ч), является явно выраженное межкристаллитное разъедание с выкрашиванием поверхностных слоев металла (рисунок 4.40). На образцах с менее выраженной чувствительностью к МКК после провоцирующих нагревов при 900 °С (при длине трещин 10-75 мкм), а также стойких к МКК (после отжига при 750°С, 100 ч) процессы питтингообразования протекают практически равномерно по всей поверхности с образованием отдельно расположенных питтингов (рисунок 4.40).

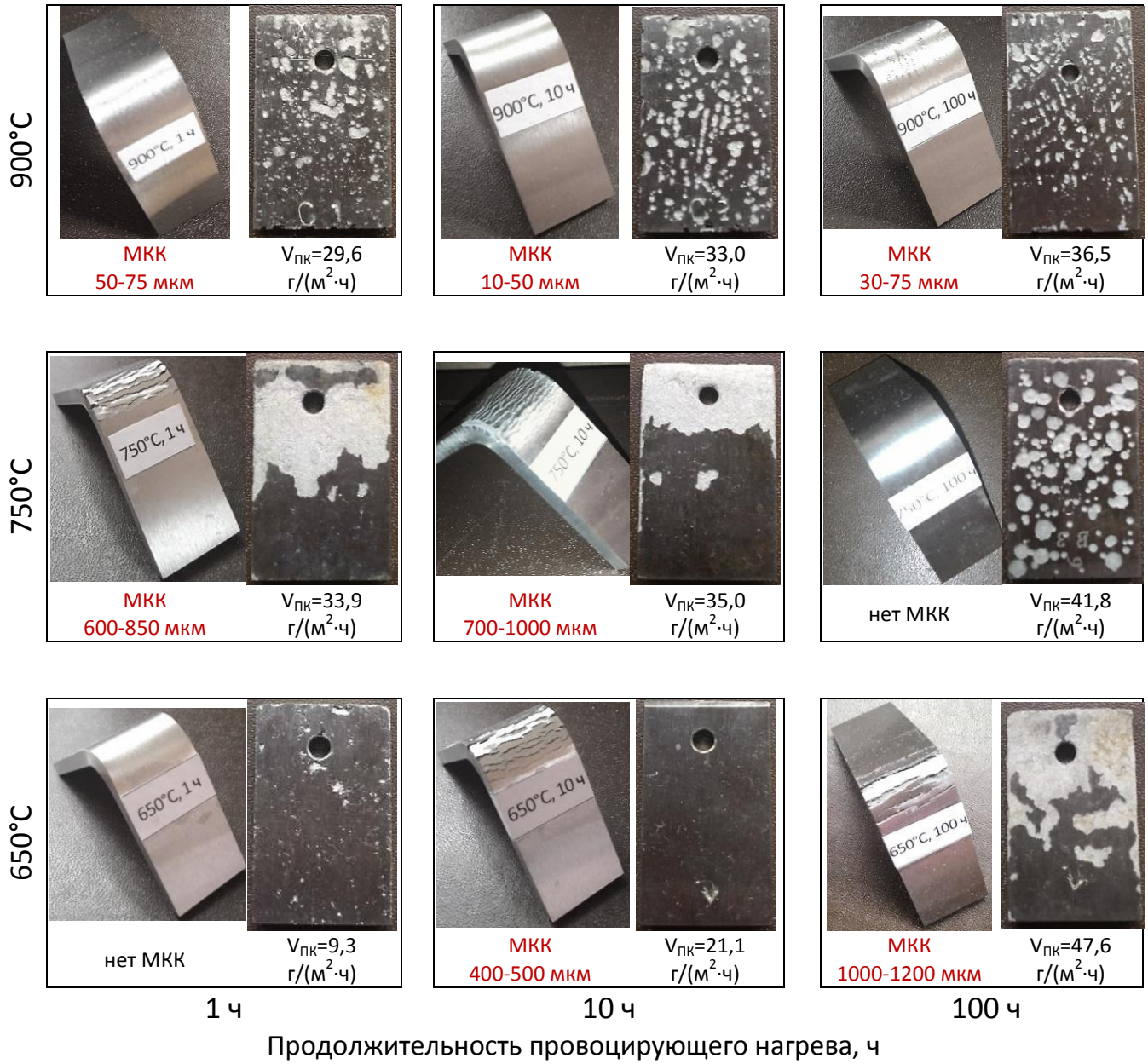



Рисунок 4.40 – Сопоставление скорости питтинговой коррозии $V_{ПК}$ в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (при 60 °С, 24 ч) со склонностью к МКК (и длиной трещин) стали типа Х20Н6Г11М2АФБ с 0,07 %С после различных режимов провоцирующего нагрева: при температуре 650, 750 и 900 °С и продолжительности 1, 10 и 100 часов

Таким образом, установлено, что азотсодержащая сталь типа Х20Н6Г11М2АФБ с повышенным содержанием углерода, проявляющая склонность к МКК при испытании по ГОСТ 6032, в растворах хлоридов подвергается усиленной питтинговой коррозии. При этом характер протекания ПК коррелирует с интенсивностью МКК (длиной трещин) и температурой провоцирующего нагрева. Сопоставление результатов испытаний на ПК сенсибилизированных сталей с данными, полученными с помощью электронной микроскопии (п. 3.1.2, рисунки 3.7 – 3.12) позволяет заключить:

- повышение скорости ПК в 3-4 раза (до 29,6-41,8 г/(м$^2$·ч)) азотсодержащей стали с 0,07 %С, восприимчивой к МКК после провоцирующих нагревов при 900 °С в течение 1-100 часов, и стойкой к МКК после 100-часового отжига при 750 °С, обусловлено, в первую очередь, обеднением твердого раствора аустенита азотом, хромом и молибденом вследствие интенсивного выделения нитридов ванадия, ниобия и хрома ($Cr_2N$) в теле и по границам зерен аустенита, а также формированием χ-фазы, обогащенной Mo и Cr;
- рост скорости ПК в 3,5-5 раз (до 33,9-47,6 г/(м$^2$·ч)) азотсодержащей стали с 0,07 %С, склонной к МКК после провоцирующих нагревов при 650 °С (10 часов) и 750 °С (1-10 часов), определяется, главным образом, выделением частиц высокохромистой карбидной фазы типа $Me_{23}C_6$ по границам зерен.

В дополнение к сказанному нельзя исключить, что стойкость к ПК будет также зависеть от параметра (Nb+0,4V)/(C-0,02)≥7, предложенного выше (п. 3.2.3) в качестве критерия склонности азотсодержащих хромомарганцевоникелевых сталей к межкристаллитной коррозии. С целью проверки данного положения выполнены коррозионные испытания химическим методом в растворе хлорного железа (при 60 °С, 24 ч) образцов стали типа Х20Н6Г11М2АФБ с различным содержанием углерода и элементов-стабилизаторов (ванадия и ниобия). Образцы аналогичных составов стали после провоцирующих нагревов при температуре 600, 700, 750 и 800 °С в течение 1 и 10 часов ранее были испытаны на МКК, результаты экспериментов описаны в пп. 3.2.2 и 3.2.3.

В целом показано, что скорость ПК азотсодержащей аустенитной стали с недостаточным для предотвращения МКК количеством ниобия и ванадия и повышенной концентрацией углерода после провоцирующих нагревов при температуре 700-800 °С в течение 1-10 часов в значительной степени определяется величиной параметра (Nb+0,4V)/(C-0,02) (рисунок 4.41). С уменьшением значения указанного критерия менее 7 скорость ПК возрастает, наиболее существенно для сталей, сенсибилизированных при 700-800 °С в течение 10 часов. В интервале значений показателя (Nb+0,4V)/(C-0,02) от 7 до 12 скорость ПК постоянна и составляет $V_{ПК}^{700\text{-}800°C,\ 1ч}$=12,7-20,7 г/(м$^2$·ч) – при часовом провоцирующем нагреве и $V_{ПК}^{700\text{-}800°C,\ 10ч}$ =20,9-28,8 г/(м$^2$·ч) – при десятичасовом провоцирующем нагреве при 700-800 °С (рисунок 4.41). Следовательно, питтинговая коррозия сталей,

подвергшихся провоцирующим нагревам в температурном диапазоне 700-800 °С, но находящихся в области устойчивости к МКК, в любом случае ускоряется в ~ 1,5 раза при часовой, и в ~ 2,5 раза – при 10-ти часовой термообработке.

Провоцирующий нагрев при температуре 600 °С в течение 10 часов практически не ухудшает стойкости к ПК предварительно аустенитизированных сталей независимо от наличия или отсутствия склонности к МКК ($V_{ПК}^{аust}$=4,9-11,5 г/(м$^2$·ч); $V_{ПК}^{600°C,\ 10ч}$ = =10,3-13,2 г/(м$^2$·ч)) (рисунок 4.41).

Необходимо отметить, что после проведения провоцирующих нагревов при 700-800 °С излишне высокая суммарная концентрация ванадия и ниобия ((Nb+0,4V)/(C-0,02)=16,5, рисунок 4.41) в стали типа Х20Н6Г11М2АФБ может оказать отрицательное влияние на стойкость к ПК и МКК. Это связано с выведением азота из твердого раствора аустенита вследствие его связывания в нитриды ванадия и ниобия при значительном количестве последних.

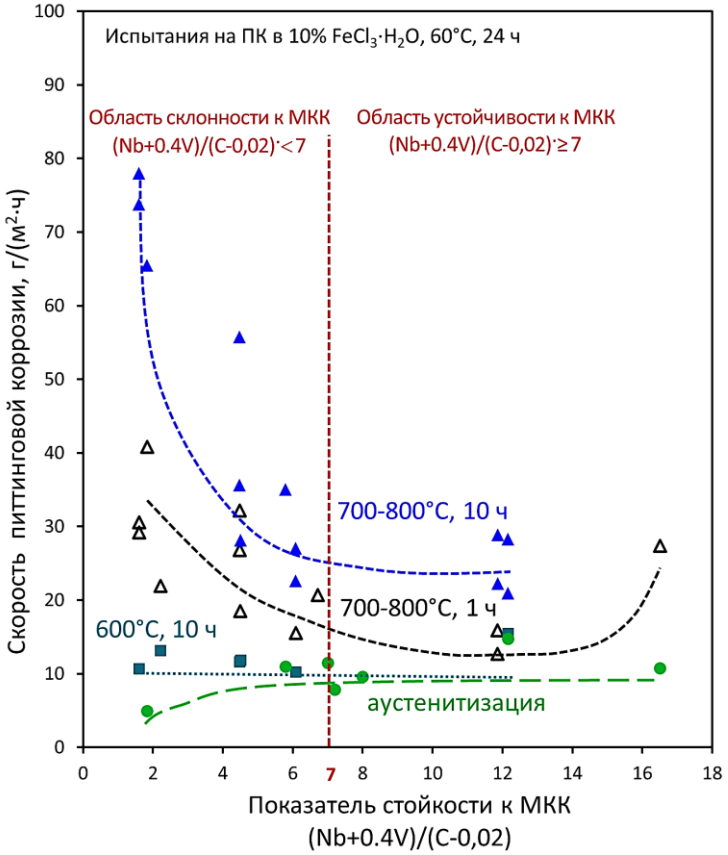



Рисунок 4.41 – Влияние показателя стойкости к МКК на скорость ПК в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (при 60°С, 24 ч) стали типа Х20Н6Г11М2АФБ с варьированием содержания С, V и Nb после различных режимов провоцирующего нагрева

По этой же причине аустенитная сталь 08Х18Н5Г12АБ (НН3Б), легированная 0,9 % Nb, а также сталь-аналог 08Х18Н5Г12АФ (НН3Ф), содержащая вместо ниобия ванадий (0,9 % V), после часового провоцирующего нагрева проявляют повышенную склонность как к питтинговой коррозии, так и к межкристаллитной (рисунок 4.42).

Сопоставляя сопротивляемость коррозии сталей 03Х17АГ7 и 08Х18Н5Г12АБ с одинаковым значением индекса питтингостойкости PRE=26, но отличающихся композицией легирования, видно, что первая сталь со сверхравновесным содержанием азота уступает по стойкости к ПК второй (с равновесным азотом) (рисунок 4.42). Судя по всему, наблюдаемый эффект обусловлен тем, что в стали 03Х17АГ7 не весь азот находится в твердом растворе аустенита даже после аустенитизации при 1200 °С. А при проведении провоцирующего нагрева пересыщенный сверхравновесным азо-

том раствор аустенита стали 03Х17АГ7 претерпевает распад в большей степени, чем в стали 08Х18Н5Г12АБ с равновесным содержанием азота.

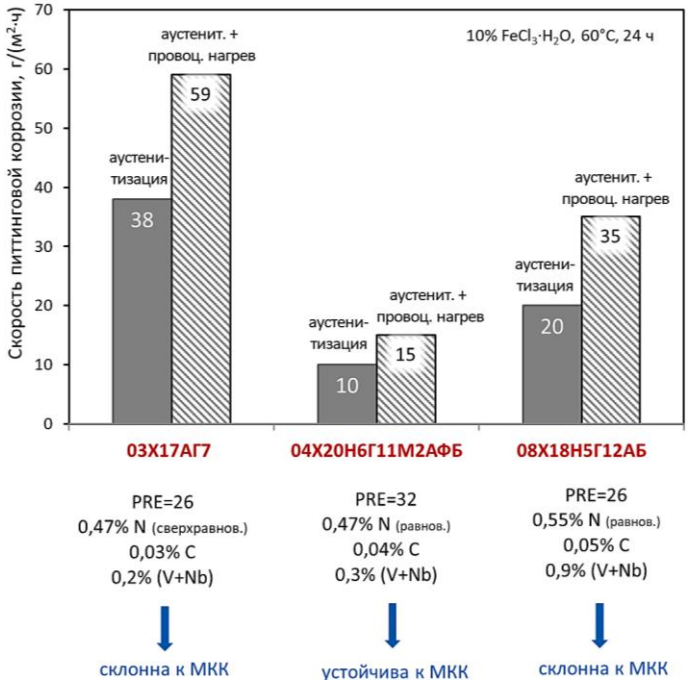



Рисунок 4.42 – Сопоставление стойкости к МКК и ПК трех марок азотсодержащих аустенитных сталей с различным содержанием N, V и Nb

Следовательно, высокое содержание азота оказывает негативное влияние на стойкость к питтинговой коррозии аустенитных сталей, подвергшихся провоцирующему нагреву. Подтверждением этого являются экспериментальные данные, полученные при анодной поляризации стали базового состава 03Х18А с переменным сверхравновесным содержанием азота (от 0,42 до 1,12 %) (см. п. 2.1.2; Приложение Б, таблица 2) после двух режимов провоцирующего нагрева (400 и 600 °С, 1 час) (рисунок 4.43). Установлено, что термическая обработка высокоазотистых сталей при 600 ºС вызывает распад пересыщенного азотом γ-твердого раствора. На первом этапе формируются смешанные кластеры из атомов Cr и N, которые постепенно растут и преобразуются в частицы нитридов. Вследствие выделения частиц нитридной фазы происходит обеднение аустенита азотом и хромом. Изменение химического состава твёрдого

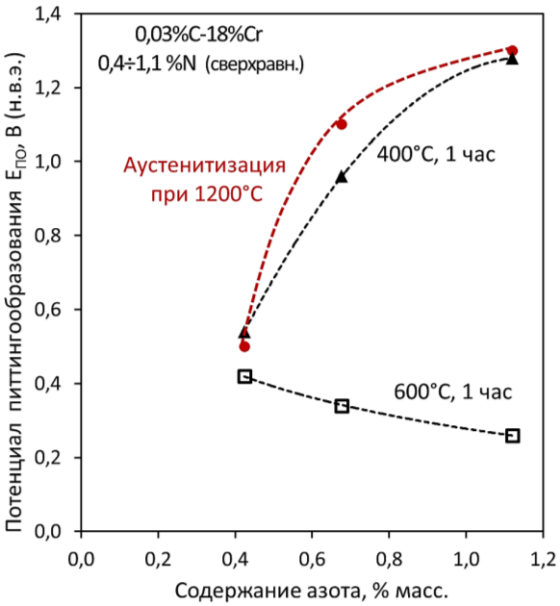



Рисунок 4.43 – Влияние сверхравновесного содержания азота на потенциал питтингообразования в 3,5 % NaCl стали базового состава 03Х18А после различных режимов термической обработки

раствора приводит к снижению сопротивляемости ПК. С увеличением концентрации азота в стали количество нитридов, выделяющихся при нагреве до 600 ºС, возрастает, а сопротивляемость ПК снижается. Нагрев исследованных сталей при 400 ºС приводит только к формированию кластеров. Азот и хром остаются в твердом растворе аустенита, питтингостойкость сохраняется на уровне аустенитизированного состояния

Полученные выше данные хорошо согласуются с результатами исследований стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с различным равновесным содержанием азота (рисунок 4.44).

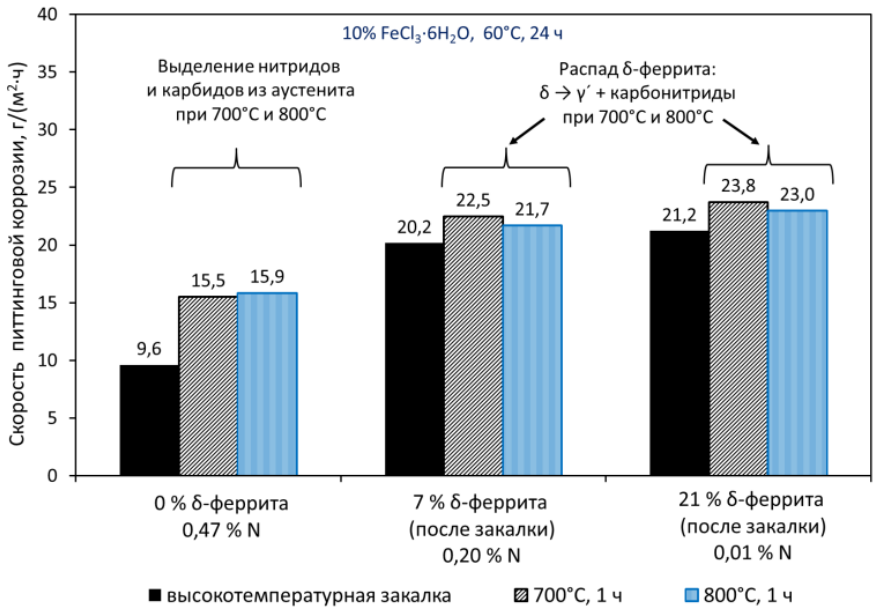


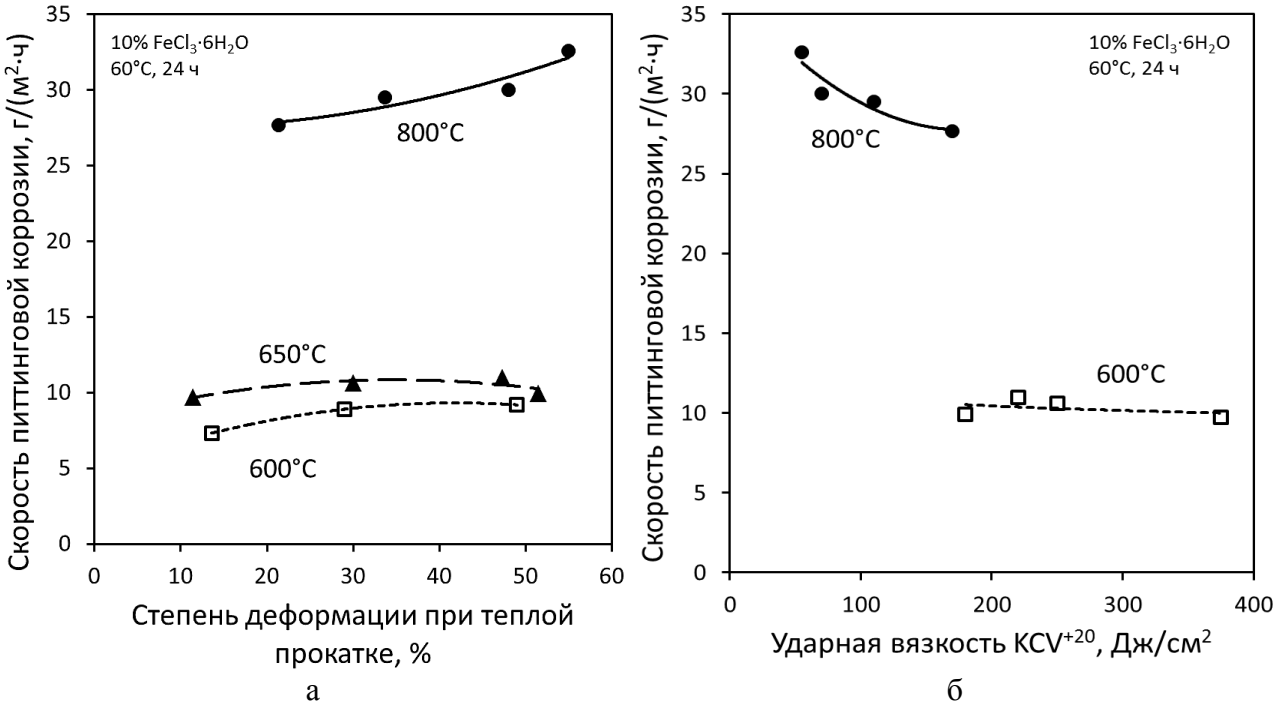

Рисунок 4.44 – Сопоставление стойкости к ПК в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (при 60°C, 24 ч) стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с различным содержанием азота (и ферритной фазы)

Описанные выше (п. 4.2.1.3) образцы сталей одного базового состава, но отличающиеся концентрацией азота, что обеспечивало разное количество ферритной фазы, были испытаны на ПК в закаленном состоянии и после провоцирующих нагревов при 700 и 800 °С в течение 1 часа. Скорость ПК малоазотистых (0,01 и 0,20 % N) закаленных сталей в 2 раза превышала скорость коррозии чисто аустенитной стали с 0,47 % N из-за наличия δ-феррита. Однако после провоцирующих нагревов скорость ПК высокоазотистой стали выросла на 50 %, в то время как у малоазотистых двухфазных сталей она увеличилась всего на 10 % (рисунок 4.44).

Результаты исследования влияния теплой деформации при температурах 600, 650 и 800 °С на стойкость к ПК стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (0,05%С; 0,49%N; 0,19%V; 0,15%Nb) представлены на рисунке 4.45. Перед пластической деформацией заготовки стали выдерживались при заданной температуре в течение 1 часа, а затем прокатывались при этой же температуре за несколько проходов с последующим охлаждением в воде. Фактически образцы предварительно подвергались провоцирующему нагреву. Сопоставление коррозионной стойкости данных образцов, обладающих параметром (Nb+0,4V)/(C-0,02)=7,53 (рисунок 4.45 а), с питтингостойкостью сталей с аналогичным

значением параметра, но после провоцирующих нагревов при 600 и 800 °С (рисунок 4.41) свидетельствуют, что теплая деформация и провоцирующий нагрев:

- при температуре 600 и 650 °С практически не снижают стойкость к ПК азотсодержащей аустенитной стали;
- при температуре 800 °С повышают скорость питтинговой коррозии: при провоцирующем нагреве – в 1,5 раза, а при теплой прокатке – в 2-3 раза;
- степень деформации при теплой прокатке не оказывает значительного влияния на стойкость к ПК в сравнении с температурным воздействием.




а б

Рисунок 4.45 – Влияние температуры, степени теплой пластической деформации (а) и ударной вязкости (б) стали 04Х20Н6Г11М2АФБ на скорость ПК в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (60°С, 24 ч)

Отмечено, что уменьшение скорости ПК с увеличением ударной вязкости наблюдается только для стали, деформированной при температуре 800 °С (рисунок 4.45 б). Ударная вязкость стали после теплой деформации при 600 °С имеет достаточно высокие значения и не оказывает влияние на скорость ПК.

На основании проведенных исследований можно заключить, что при тепловом воздействии на азотсодержащую аустенитную сталь с целью повышения стойкости к питтинговой коррозии по аналогии с МКК необходимо ограничивать концентрации элементов внедрения (азота и углерода), вводить элементы-стабилизаторы (ниобий и ванадий), исключить нагревы в области температур выделения карбидов и нитридов или сократить продолжительность этих нагревов.

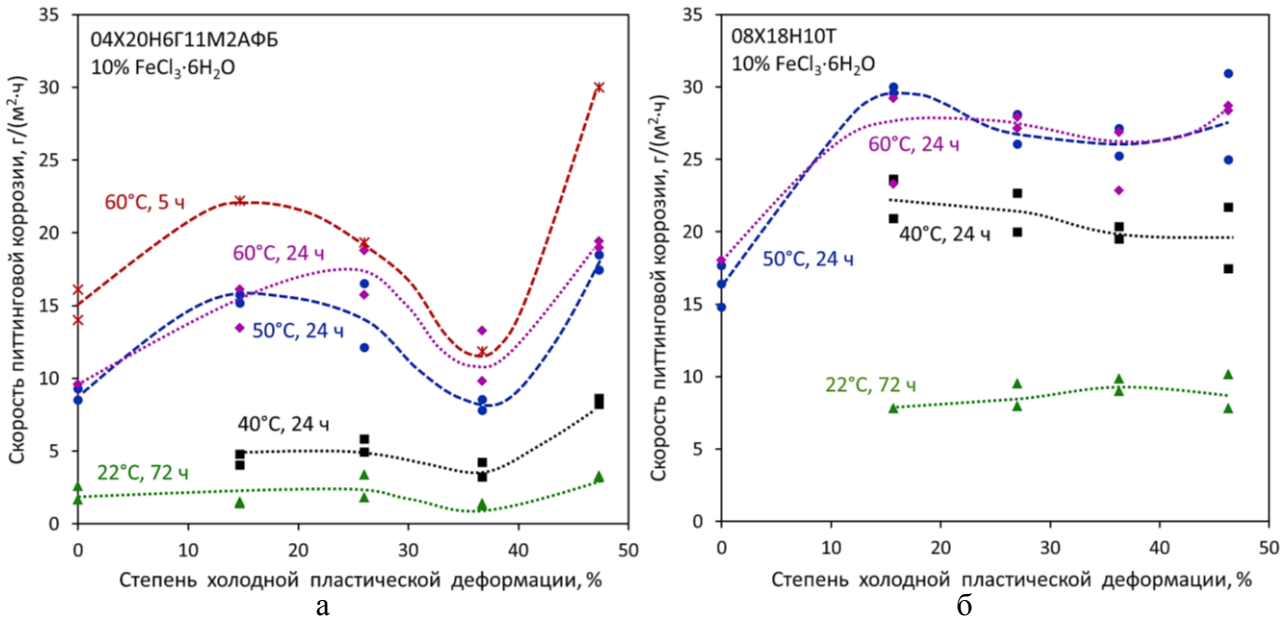
### 4.2.4 Влияние холодной пластической деформации азотсодержащих сталей на стойкость к ПК

Эксперименты по изучению влияния холодной пластической деформации на стойкость к ПК проводились с учетом двух возможных вариантов изменения структуры азотсодержащих сталей: без мартенситного превращения и при образовании мартенсита деформации. В обоих случаях исследования выполнялись в режиме сравнения двух нержавеющих аустенитных сталей: азотсодержащей и безазотистой – типа Х18Н10Т.

#### 4.2.4.1 Исследование влияния степени холодной пластической деформации на стойкость к ПК стабильноаустенитной азотсодержащей стали

Объектом исследований являлась азотсодержащая сталь марки 04Х20Н6Г11М2АФБ, высокая устойчивость которой к мартенситному превращению была определена при изучении структуры и магнитных свойств (см. п. 2.4.5). Заготовки толщиной 30 мм, вырезанные из листового проката стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, выплавленной открытым способом, и аустенитизированные при температуре 1120÷1150 °С, прокатывали при комнатной температуре с суммарной степенью обжатия 14,7; 26,0; 36,7 и 47,3 % (см. п. 2.4.2). Аналогичным образом были изготовлены холоднокатаные образцы стали 08Х18Н10Т. Отсутствие мартенсита деформации в металле каждой стали было обосновано при проведении магнитометрических измерений и рентгеноструктурного анализа. Образцы для коррозионных испытаний вырезались параллельно плоскости проката (в виде пластин 25х50х3 мм). Испытания на ПК проводились химическим методом в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при температуре 22, 40, 50, 60 °С и продолжительности выдержки 5, 24 и 72 часа (рисунок 4.46).

В результате испытаний стали 04Х20Н6Г11М2АФБ в различных температурно-временных условиях получена повторяющаяся немонотонная зависимость скорости ПК от степени холодной деформации, наиболее выраженная при 50 и 60 °С (рисунок 4.46 а). Показано, что небольшая деформация на 14,7 - 26 % приводит к повышению скорости ПК в 1,5 - 1,8 раза. При увеличении степени обжатия до величины ε = 36,7 % наблюдается снижение скорости ПК до уровня, характерного для стали в аустенитизированном состоянии. Дальнейший рост степени деформации до ε = 47,3 % вызывает усиление локальной коррозии в 1,8 - 2,5 раза (рисунки 4.46 а, 4.47) [512, 513].




а б

Рисунок 4.46 – Влияние степени холодной пластической деформации стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (а) и стали 08Х18Н10Т (б) на скорость ПК в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

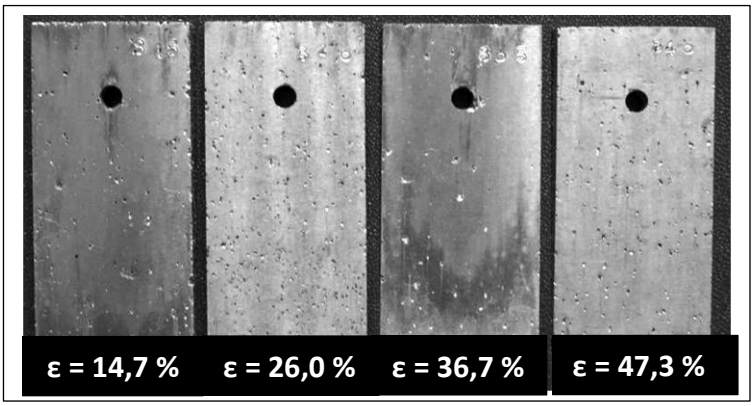



Рисунок 4.47 – Внешний вид образцов холоднокатаной стали 04Х20Н6Г11М2АФБ после испытаний на ПК в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 60°С в течение 24 часов

При совместном анализе скорости коррозии и механических свойств холоднокатаных сталей корреляционные взаимосвязи их значений не обнаружены. С повышением степени холодной деформации в отличие от скорости ПК наблюдается непрерывное возрастание прочностных характеристик и снижение ударной вязкости и пластичности (см. рисунок 2.30). В связи с этим эксперимент по влиянию холодной деформации был повторен на стали той же марки 04Х20Н6Г11М2АФБ, но уже на металле, полученном с применением электрошлакового переплава и аустенизированном при более высокой температуре 1200 °С (см. п. 2.4.1). Прокатке при комнатной температуре подвергались заготовки с начальной толщиной 15 мм. Значения степени деформации находились в том же диапазоне – до 47 %. Испытания на ПК выполнялись в растворе хлорного железа при температуре 22 °С в течение 72 часов и при 60 °С продолжительностью 24 часа. На рисунке 4.48 представлены результаты коррозионных испытаний холоднокатаной стали ЭШП в сравнении с ранее полученными данными для стали открытой выплавки.

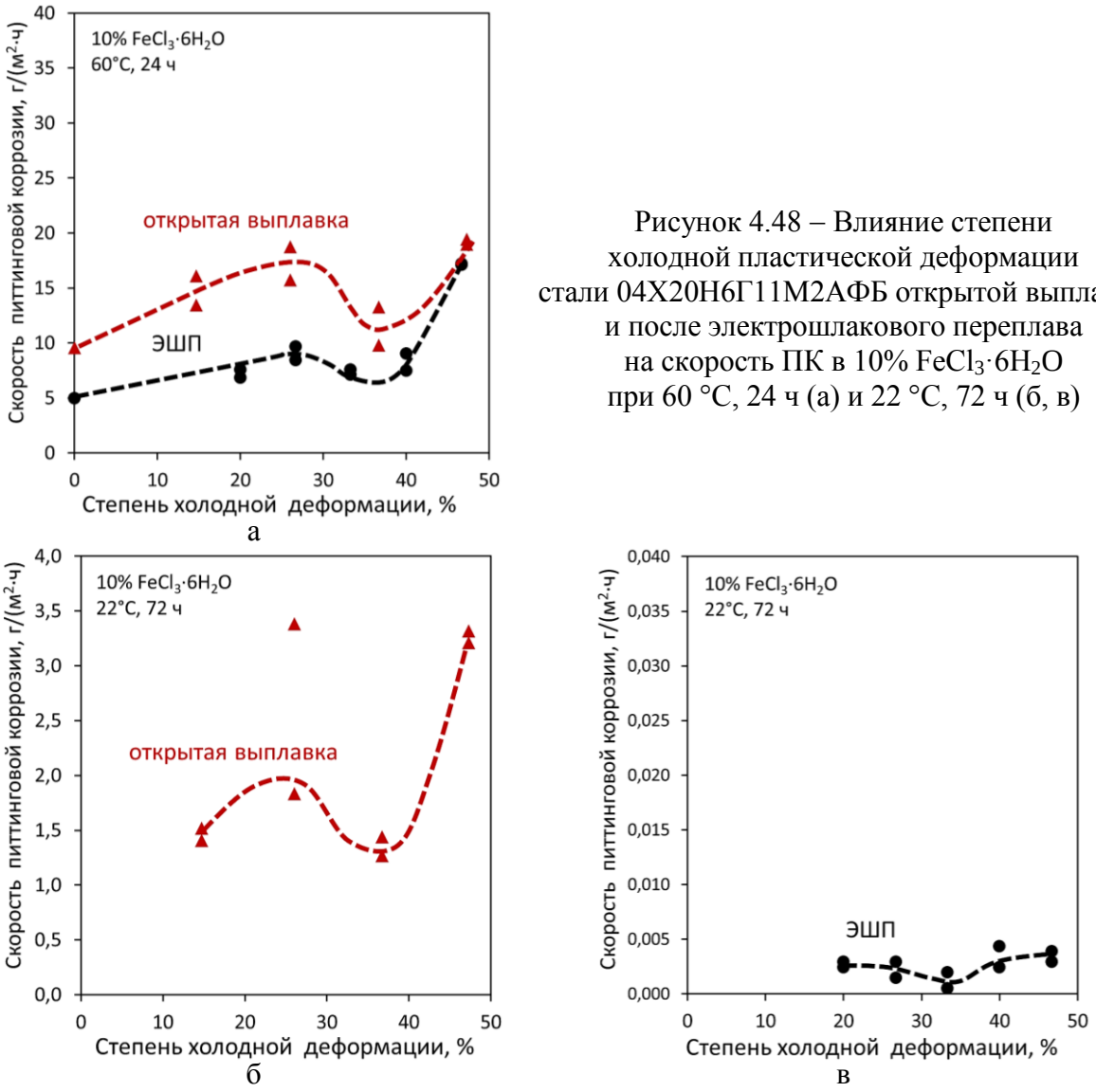



Рисунок 4.48 – Влияние степени холодной пластической деформации стали 04Х20Н6Г11М2АФБ открытой выплавки и после электрошлакового переплава на скорость ПК в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 60 °С, 24 ч (а) и 22 °С, 72 ч (б, в)

Очевидное сходство двух графиков зависимости для холоднокатаных азотсодержащих сталей открытой выплавки и ЭШП (рисунок 4.48 а) указывает на существование закономерности коррозионной стойкости от степени холодной деформации. Отличительной чертой стали ЭШП является более низкий уровень скорости ПК (~ в 2 раза), как в аустенитизированном состоянии ($\varepsilon$ = 0 %), так после холодной деформации до $\varepsilon$ = 40 %. Разница скорости ПК сталей ЭШП и открытой выплавки еще более заметна при испытаниях при комнатной температуре, что требует построения графиков в различном масштабном формате (рисунок 4.48 б, в).

Сопоставление характера изменения коррозионной стойкости с механическими свойствами холоднокатаной стали ЭШП также свидетельствовало об отсутствии корреляции (рисунок 2.26). При исследовании структуры деформированного металла с помощью электронной микроскопии установлено, что с увеличением степени холодной деформации от 20 до 40 % постоянно повышается плотность дислокаций, а при $\varepsilon$ = 27 % начинают появляться двойники деформации, и в даль-

нейшем количество двойников растет (рисунки 2.27, 2.28).

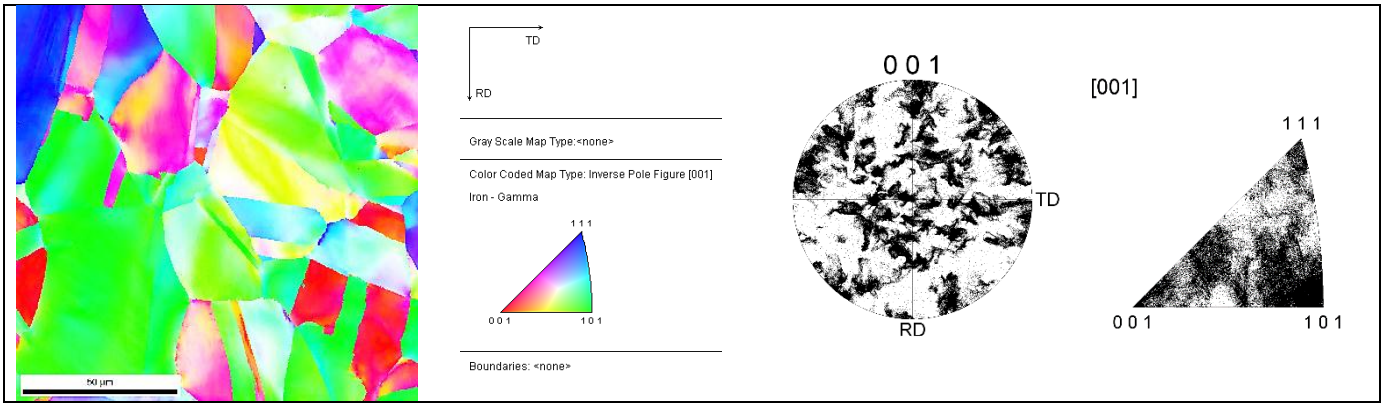
Таким образом, повышение степени холодной пластической деформации приводит к непрерывному нарастанию дефектности структуры и увеличению количества потенциально коррозионно-активных участков. И, согласно общепринятому мнению, сопротивляемость питтинговой коррозии холоднодеформированных сталей должна постепенно снижаться [40, 398, 399]. Однако проведение двух независимых экспериментов оспаривает данное, вполне логичное утверждение. Кроме того, из научных публикаций известны немонотонные зависимости стойкости к питтинговой коррозии нержавеющих аустенитных сталей от степени холодной деформации [402, 404]. Однако они получены при исследовании сталей других композиций легирования (AISI 316 LN, Х18АГ16М2) или использования иных испытательных растворов ($H_2SO_4$ + NaCl) (п. 1.3.2.3, рисунок 1.12 а, б).

С учетом предложенных теорий, объясняющих благоприятное действие холодной деформации на питтингостойкость сталей (см. п. 1.3.2.3) [405-409], выполнены исследования текстуры рабочей поверхности образцов методом EBSD (рисунок 4.49). Из анализа карт распределения разориентировок и полюсных фигур видно, что увеличение степени холодной пластической деформации приводит к изменению преимущественной ориентировки кристаллографических плоскостей аустенитных зерен на внешней поверхности листового проката стали. В образцах стали со степенями обжатия 14,7; 26 и 47,3 % преимущественная ориентировка пространственной кристаллической решетки аустенита соответствовала плоскости {101} (рисунок 4.49 а, б, г). При степени обжатия 36,7 % (с минимумом скорости ПК) происходил разворот зерен с плотноупакованной плоскостью {111} параллельно поверхности проката (рисунок 4.49 в).

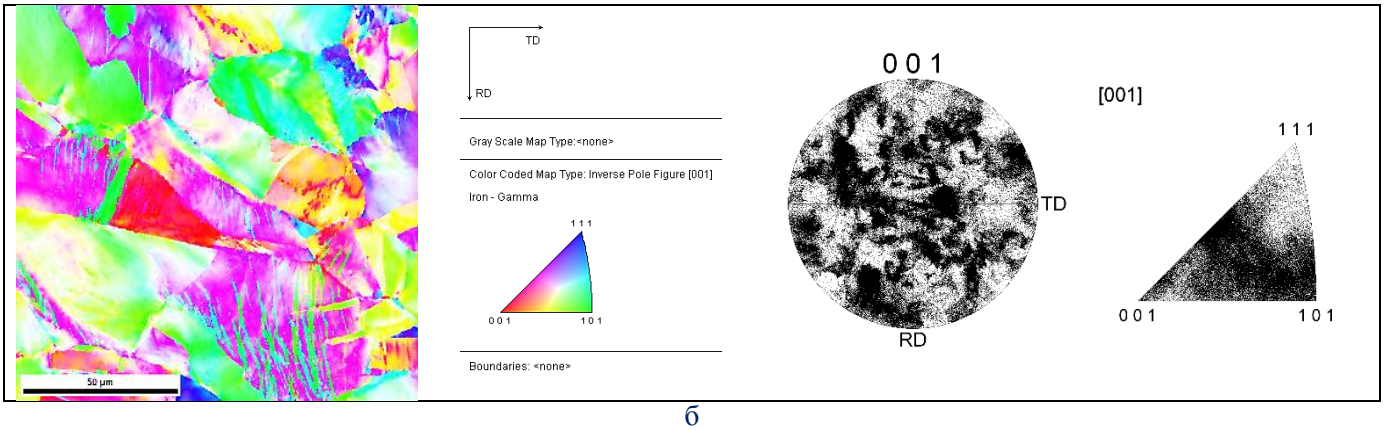
Именно с формированием текстуры из плотноупакованных плоскостей на поверхности холоднодеформированной хромоникелевой стали авторы публикаций [407] связывали повышение коррозионной стойкости. Исходя из того, что пассивная пленка повторяет топографию поверхности стали, можно предположить, что от преимущественной ориентировки плоскостей вдоль этой поверхности зависит, насколько плотным является оксидный слой на металле.

Повышение скорости ПК при степени деформации 46,7 % было обусловлено возвращением преимущественной ориентировки к плоскости {101} и повышением числа дефектов в структуре металла, способствующим инициированию питтинговой коррозии.

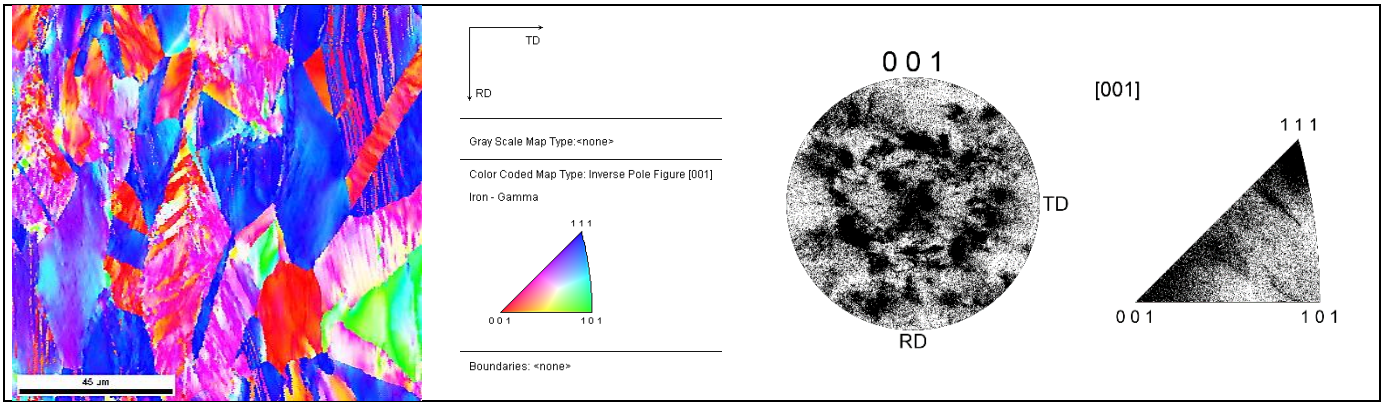
При экспозиции образцов стали 08Х18Н10Т в растворе хлорного железа при 50 и 60 °С обнаружено, что холодная прокатка $\varepsilon$ = 16 % вызывает рост скорости ПК предварительно аустенитизированного металла в 1,5 - 1,8 раза аналогично азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (рисунок 4.46 б). Однако последующее увеличение степени деформации практически не изменяет скорость коррозии.



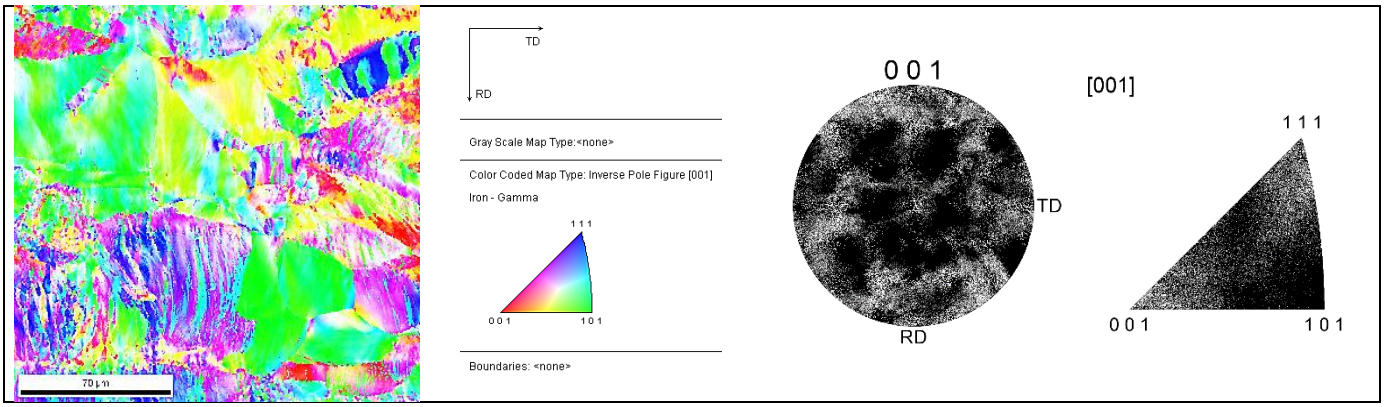

а




б




в




г

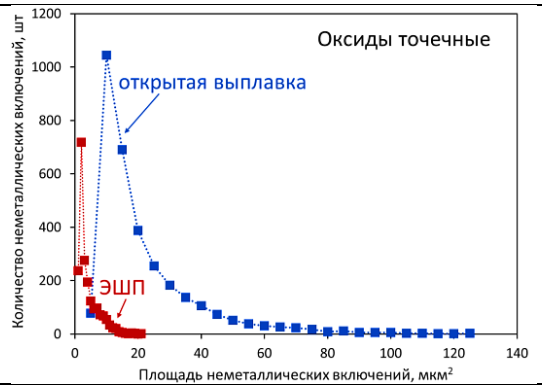
Рисунок 4.49 – Карты распределения разориентировок и полюсные фигуры стали 04Х20Н6Г11М2АФБ после холодной деформации 14,7% (а), 26,0 % (б), 36,7% (в), 47,3% (г)

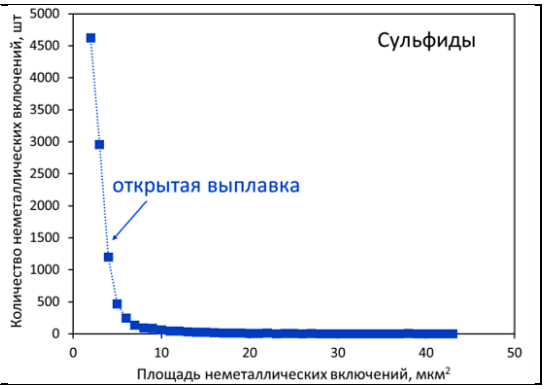
Отличительной особенностью металла хромоникелевой стали 08Х18Н10Т в сравнении с азотсодержащей сталью 04Х20Н6Г11М2АФБ является сильная загрязненность неметаллическими включениями (НВ) и наличие δ-феррита (см. п. 2.4.2, таблица 4.2). Вероятно, именно эти мезомасштабные факторы (НВ и зерна ферритной фазы на поверхности образца) оказывают значительно большее влияние на коррозионную стойкость холоднокатаной стали 08Х18Н10Т, чем смена ориентировок кристаллографических плоскостей аустенитных зерен. Это связано с возможностью образования микротрещин в пассивной пленке вблизи неметаллических включений при деформировании металла, и, как следствие, облегчения процессов зарождения и развития ПК [514].

Таблица 4.2 – Загрязненность металла холоднокатаных сталей неметаллическими включениями

| Марка стали | Оценка в баллах по ГОСТ 1778 | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Оксиды строчечные | Оксиды точечные | Силикаты хрупкие | Силикаты пластичные | Силикаты недеформирующиеся | Сульфиды | Нитриды и карбонитриды строчечные | Нитриды и карбонитриды точечные |
| 08Х18Н10Т | 0 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | 0 | 2 |
| 04Х20Н6Г11М2АФБ Открытая выплавка | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 04Х20Н6Г11М2АФБ ЭШП | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Оценка количества неметаллических включений в стали 04Х20Н6Г11М2АФБ открытой выплавки и ЭШП в зависимости от размеров НВ (выполненная с помощью оптической металлографии)




Ввиду низкого содержания неметаллических включений в холоднодеформированном металле азотсодержащей стали (таблица 4.2) и формирования после высокотемпературной закалки гомогенной чисто аустенитной структуры ее сопротивляемость питтинговой коррозии определяется изменениями пассивного слоя, происходящими на микро- и наномасштабном уровне. Поэтому, когда параллельно поверхности холодной прокатки ориентируются плотноупакованные кристаллографические плоскости, скорее всего в большей степени обогащенные хромом и обладающие более низкими значениями поверхностной энергии и, таким образом, лучшими электрохимическими свойствами, наблюдается рост стойкости к ПК. За счёт удачного сочетания двух факторов: высокой температуры аустенитизации (гомогенизации) и преимуществ электрошлакового переплава

(более полной десульфурации, мелкодисперсности точечных оксидов и пониженного их количества, таблица 4.2) – азотсодержащая сталь ЭШП является более коррозионностойкой в сравнении с той же сталью, но выплавленной открытым способом, даже с применением внепечной обработки.

### 4.2.4.2 Влияние мартенсита деформации, образованного при отрицательной температуре

При изучении низкотемпературного деформационного поведения нержавеющей аустенитной хромомарганцевой стали 03Х17АГ7 со сверхравновесным содержанием азота (0,47% N) показана возможность формирования мартенсита деформации в процессе одноосного растяжения (рисунки 2.82 ÷ 2.84) [482, 515]. По этой причине сталь 03Х17АГ7 была выбрана для исследования влияния мартенсита деформации на стойкость к ПК. Для сравнения параллельно испытывались образцы хромоникелевой безазотистой стали 08Х18Н10Т. Стали отличались композицией легирования и индексом питтингостойкости: $PRE_{03Х17АГ7} = 26$ и $PRE_{08Х18Н10Т} = 18$.

Испытания на питтинговую коррозию проводились в 3,5 % NaCl электрохимическим методом с заданием поляризации с помощью потенциостата-гальваностата Gamry G750 (п. 4.1.2). Для испытаний использовались нестандартные плоские образцы с длиной рабочей части 60 мм и шириной 20 мм (рисунок 4.50), позволяющей закреплять компактную электрохимическую ячейку с площадью «окна» 1 $см^2$ (рисунок 4.14 б) и осуществлять оценку коррозионной стойкости путем снятия анодных поляризационных кривых.

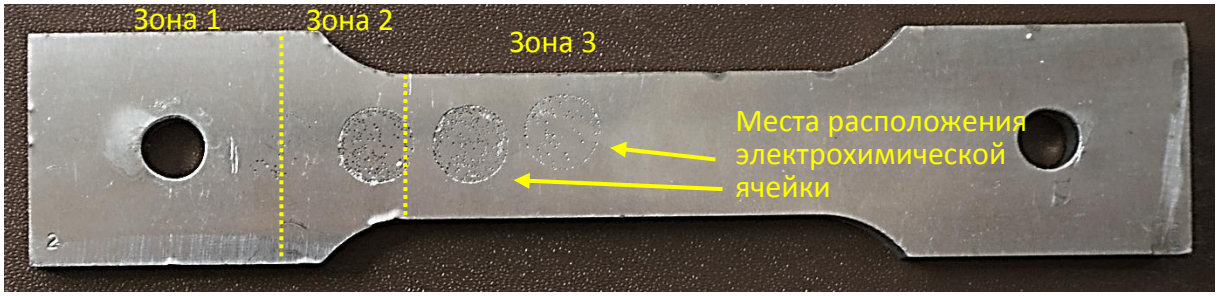



Рисунок 4.50 – Плоский образец для растяжения при отрицательных температурах с целью определения стойкости сталей к ПК электрохимическим методом (зона 1 – область захвата, без деформации, зона 2 – переходная область, деформация минимальна, зона 3 – рабочая часть образца, где образуется различное количество мартенсита)

С целью получения значительного количества мартенсита деформации одноосное растяжение плоских образцов стали 03Х17АГ7 проводилось со скоростью 1 мм/мин при температуре ми-

нус 60 °С, а стали 08Х18Н10Т – при минус 40 °С. В ходе растяжения при отрицательных температурах различные зоны образца испытывали разные степени деформации (рисунок 4.50). Для предварительного выявления мартенсита деформации измерялись твердость и содержание магнитной фазы по всей длине образца. Затем в зонах, отличающихся повышенными значениями твердости, устанавливалась электрохимическая ячейка и производилась анодная поляризация. После снятия поляризационных кривых количество мартенситной фазы в месте установки испытательной ячейки определялось с помощью рентгеноструктурного анализа, оптической и электронной микроскопии. По полученным таким образом экспериментальным данным для каждой стали были построены графики зависимости потенциала питтингообразования $E_{ПО}$ от содержания мартенсита деформации (рисунок 4.51).

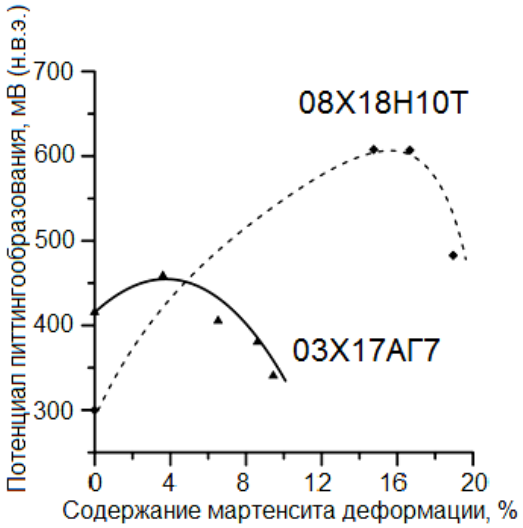



Рисунок 4.51 – Влияние содержания мартенсита деформации на потенциал питтингообразования в 3,5% NaCl сталей 03Х17АГ7 и 08Х18Н10Т после пластической деформации при отрицательной температуре

Во-первых, определено, что в недеформированном состоянии (в зоне 1) азотсодержащая сталь 03Х17АГ7 (PRE = 26) обладает более высоким потенциалом $E_{ПО}$ = 400 мВ (н.в.э.) по сравнению с безазотистой сталью 08Х18Н10Т (PRE = 18, $E_{ПО}$ = 300 мВ (н.в.э.)).

Во-вторых, установлено, что растяжение при отрицательной температуре приводит к образованию на рабочей части образца различного для каждой стали количества мартенсита деформации (α′). В структуре хромоникелевой стали в разных точках зоны 3 наблюдается от 14,8 до 18,9 % α′-фазы, в то время как хромомарганцевая сталь содержит от 3,6 до 9,5 % α′-фазы. Деформированный металл стали 08Х18Н10Т, содержащий 14,8 % мартенсита деформации, и стали 03Х17АГ7 с 3,6 % α′-фазы обладает повышенными значениями потенциала питтингообразования ($E_{ПО}^{08Х18Н10Т}$=610 мВ и $E_{ПО}^{03Х17АГ7}$=460 мВ по н.в.э.) по сравнению с результатами испытаний образцов в исходном аустенитизированном состоянии (в зоне 1). Увеличение количества магнитной фазы в стали 03Х17АГ7 до 9,5 % приводит к существенному снижению потенциала $E_{ПО}$ до 340 мВ (н.в.э.). С возрастанием доли мартенсита деформации до 18,9 % уменьшается и коррозионная стойкость стали 08Х18Н10Т,

потенциал питтингообразования становится равным 480 мВ (н.в.э.) (рисунок 4.51).

Таким образом, проведение низкотемпературной пластической деформации метастабильных аустенитных сталей 03Х17АГ7 и 08Х18Н10Т приводит сначала к повышению питтингостойкости при формировании мартенсита деформации в количестве 3,6 % в стали 03Х17АГ7 и 16,7 % – в стали 08Х18Н10Т. Затем при большем содержании мартенситной фазы происходит снижение сопротивляемости ПК.

Мартенситное превращение является бездиффузионным и в отличие от формирования высокотемпературного δ-феррита не вызывает локальных изменений химического состава аустенитных зерен. Повышение стойкости к ПК при образовании небольшого количества мартенсита можно объяснить созданием сжимающих напряжений, улучшающих электрохимические характеристики пассивной пленки, как это описано в работе [516].

При увеличении доли α′-фазы более 3,6 и 16,7 % в сталях 03Х17АГ7 и 08Х18Н10Т соответственно скорость ПК возрастает за счет значительного повышения дефектности структуры металла. При исследовании с помощью просвечивающей электронной микроскопии показано, что при растяжении стали 08Х18Н10Т в рабочей части образца (зона 3) помимо формирования мартенсита деформации увеличивается плотность дислокаций ($\rho$ = 1,1×$10^{14}$ м$^{-2}$) по сравнению с зоной 1 в захватной части ($\rho$ = 0,5х$10^{14}$ м$^{-2}$). В высокоазотистой стали 03Х17АГ7 плотность дислокаций возрастает от $\rho$ = 0,8÷1,2×$10^{14}$ м$^{-2}$ в недеформированной области (зона 1) до $\rho$ = 2,7×$10^{14}$ м$^{-2}$ – в рабочей части образца (зона 3), также происходит образование большого количества дефектов упаковки и двойников.

### 4.2.5 Стойкость азотсодержащих сталей к щелевой коррозии

Исследование сопротивляемости нержавеющих азотсодержащих сталей с различным структурно-фазовым составом к щелевой коррозии (ЩК) проводилось параллельно испытаниям на питтингостойкость. В связи с этим для первой серии экспериментов применялись образцы стали опытных плавок базовой композиции 19÷20%Cr-var %Ni-var %Mn-1,5%Mo- var%N с переменным содержанием никеля, марганца и азота (см. п. 2.1.3; Приложение Б, таблица 3). Испытания на стойкость к щелевой коррозии выполнялись химическим методом в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при температуре 40 °С в течение 24 часов в соответствии с разработанной методикой (см. п. 4.1.2). Для создания щелевого зазора на рабочих поверхностях образцов с помощью уплотняющей резинки закрепляли фторопластовые блоки площадью 1 см$^2$ (рисунок 4.9).

По результатам испытаний на ЩК сталей с различным содержанием аустенитообразующих элементов построены графики зависимости потери массы образцов от содержания никеля с указанием индекса питтингостойкости и уровня легирования марганцем и азотом. Видно (рисунок 4.52), что безникелевые аустенитно-ферритные стали имеют большую склонность к ЩК, которая снижается при повышении концентрации никеля, стабилизирующего аустенит, и марганца, увеличивающего растворимость азота и, таким образом, величину показателя PRE. В целом получено хорошее совпадение графиков зависимости потери массы образцов при протекании щелевой коррозии (рисунок 4.52) и скорости питтинговой коррозии тех же сталей (рисунок 4.27) от содержания никеля.

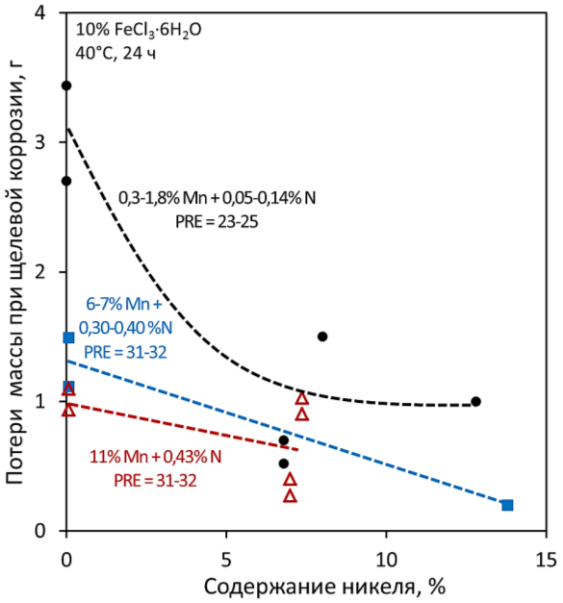



Рисунок 4.52 – Влияние никеля, марганца и азота на потери массы образцов стали базовой композиции 19÷20%Cr-var %Ni-var %Mn-1,5%Mo-var %N при испытаниях на стойкость к щелевой коррозии в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 40 °С в течение 24 часов

Во второй серии экспериментов объектом исследований являлся металл стали типа Х20Н6Г11М2АФБ (PRE=32) с повышенным содержанием углерода (0,09%) после аустенитизации (при 1200 ºС) и провоцирующих нагревов при 700 °С в течение 2 и 10 часов. Испытания на щелевую коррозию проводились в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ на образцах с прикрепленными фторопластовыми блоками. Учитывая возможность снижения коррозионной стойкости стали в сенсибилизированном состоянии, исследования выполнялись при температурах 5, 10 и 22°С с выдержкой 72 часа.

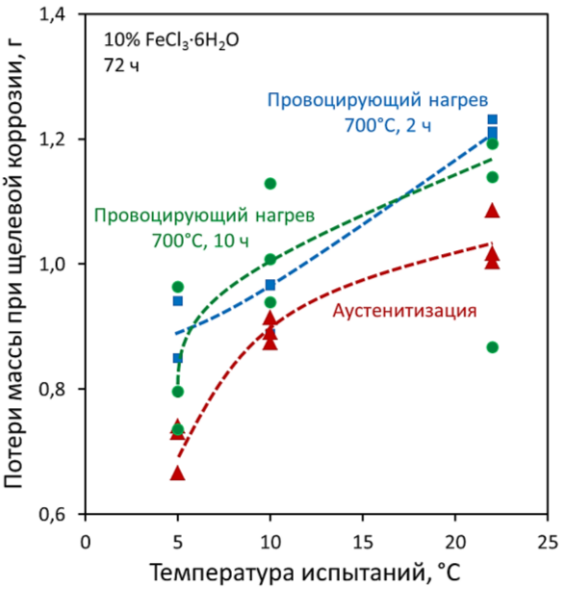



Рисунок 4.53 – Потери массы образцов стали типа Х20Н6Г11М2АФБ (0,09%С) после различных вариантов термической обработки при испытании на стойкость к ЩК в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в течение 72 часов при различных температурах

Установлено, что с увеличением температуры испытаний потери массы образцов, как в аустенитизированном, так и в сенсибилизированном состоянии возрастают (аналогично изменению скорости ПК) (рисунки 4.53, 4.38).

При этом наименьшие коррозионные потери имеет сталь после высокотемпературной закалки. Проведение провоцирующего нагрева в течение 2 часов повышает потери массы в 1,2 раза по сравнению с аустенитизированным состоянием. Сенсибилизация в течение 10 часов не приводит к существенному росту коррозионных потерь в сравнении с 2-х часовой выдержкой. Однако наблюдается большой разброс полученных значений из-за сильного выкрашивания металла и сложности точного определения конечной массы образцов.

Таким образом, установлена достаточно хорошая согласованность экспериментальных данных, полученных в растворе хлорного железа при испытаниях на питтинговую и щелевую коррозию. Следовательно, влияние химического состава и способов упрочнения нержавеющих аустенитных сталей на сопротивляемость ЩК можно оценить, используя результаты испытаний на ПК.

## 4.3 Стойкость азотсодержащих сталей к локальным видам коррозии при испытании в природной морской воде

Считается, что склонность нержавеющих сталей к питтинговой и щелевой коррозии наиболее эффективно выявляется при экспозиции в природной морской воде. Это обусловлено возможностью образования множества элементов дифференциальной аэрации при прикреплении биообрастателей к поверхности металла.

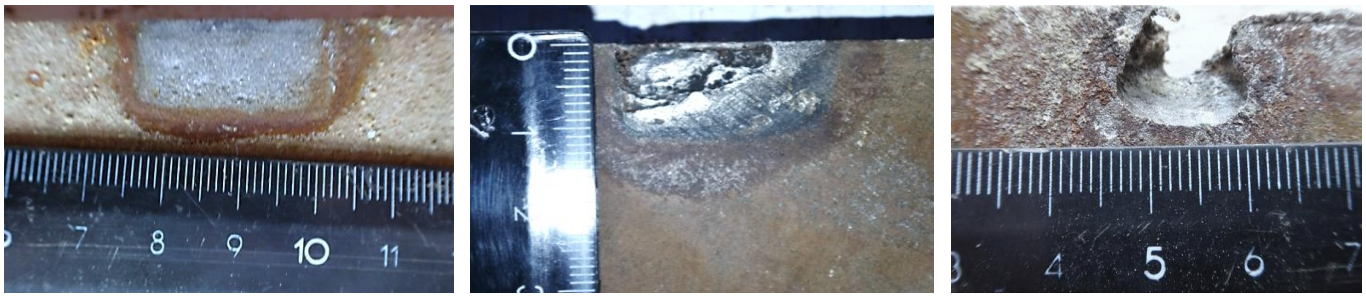
Исходя из сказанного, представлялось целесообразным проведение испытаний образцов азотсодержащих сталей с различным структурно-фазовым составом при полном погружении в морскую воду. Однако учитывая большие габаритные размеры испытываемых в натурных условиях образцов (250×350×4÷25 мм), объектом экспериментов являлся металл только заводского изготовления, как в состоянии ВТМО (ЗПН), так и после термической обработки (аустенитизации и провоцирующих нагревов).

Морские коррозионные испытания осуществлялись в Черном море (г. Севастополь) и Южно-Китайском море (г. Нячанг, Вьетнам) по разработанной методике, описанной в п. 4.1.3. Исследование коррозионной стойкости опытных изделий судовой трубопроводной арматуры из литой азотсодержащей стали в движущейся природной морской воде проводились на специально созданном трубном стенде также согласно разработанной в работе методике испытаний (см. п. 4.1.3).

### 4.3.1 Анализ результатов испытаний образцов в Черном море

Испытания были организованы в акватории Черного моря на базе ФГУП «13 Судоремонтный завод Черноморского флота» МО РФ («13 СРЗ ЧФ» МО РФ, г. Севастополь). Дополнительно к изучаемым азотсодержащим сталям (04Х20Н6Г11М2АФБ, PRE~31; 04Х20Н14Г6М2АСБ (НС-5Т), PRE~32; 08Х18Н5Г12АБ (НН3Б), PRE~26) исследована коррозионная стойкость широко применяемых нержавеющих аустенитных сталей (07Х12НМФБ, PRE~16; 08Х18Н10Т, PRE~18; 10Х17Н13М2Т, PRE~24; 06ХН28МДТ, PRE~32). Образцы размером 250х350 мм вырезались из листового проката нержавеющих сталей, поэтому их толщина соответствовала исходной толщине листового проката. Перед испытаниями поверхность металла подвергалась пескоструйной обработке. Маркировка образцов наплавлялась сварочными электродами.

Наличие фактора биокоррозии отмечалось уже при первом осмотре образцов через 4 месяца после установки. На всей поверхности металла развивалась бактериальная слизистая пленка, а на отдельных участках – обрастание балянусами, моллюсками и другими морскими организмами, обитающими в данной акватории Черного моря. Под прикрепившимися морскими обрастателями обнаруживалось инициирование питтинговой и щелевой коррозии. По кромкам образцов в местах крепления к стальным кассетам выявлена интенсивная щелевая коррозия (рисунок 4.54). При количественном анализе питтингостойкости сталей появление ЩК по кромкам образцов не учитывалось. Длительность испытаний образцов составила до 28 месяцев. В течение этого срока периодически производился осмотр поверхности образцов с фотофиксацией коррозионных поражений и измерением их глубины [517].



а б в

Рисунок 4.54 – Начальная стадия (а), развитие (б) и сквозное коррозионное разрушение (в) при щелевой коррозии на кромках образцов (в местах соединения с кассетой)

По результатам обработки полученных данных при разной продолжительности экспозиции образцов в морской воде построены зависимости максимальной глубины питтингов от индекса

питтингостойкости PRE исследуемых нержавеющих сталей (в аустенитизированном состоянии) (рисунок 4.55). Анализ графиков зависимостей показывает, что с увеличением значения PRE максимальная глубина ПК снижается аналогично скорости ПК при испытании в растворе хлорного железа в лабораторных условиях (рисунок 4.3).

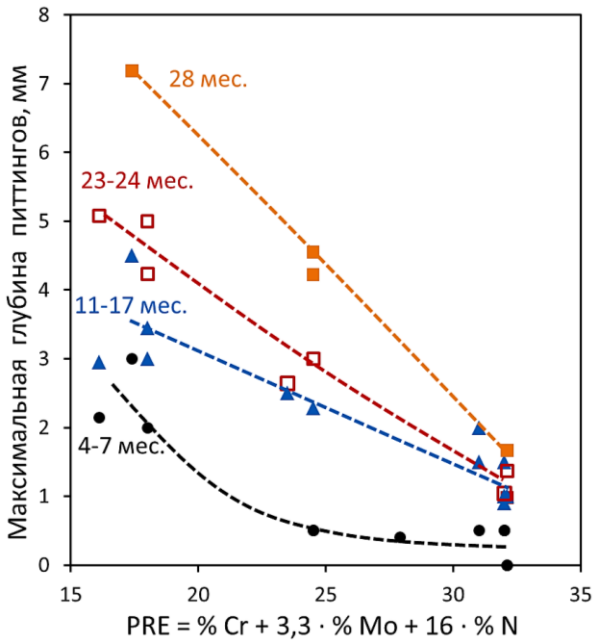


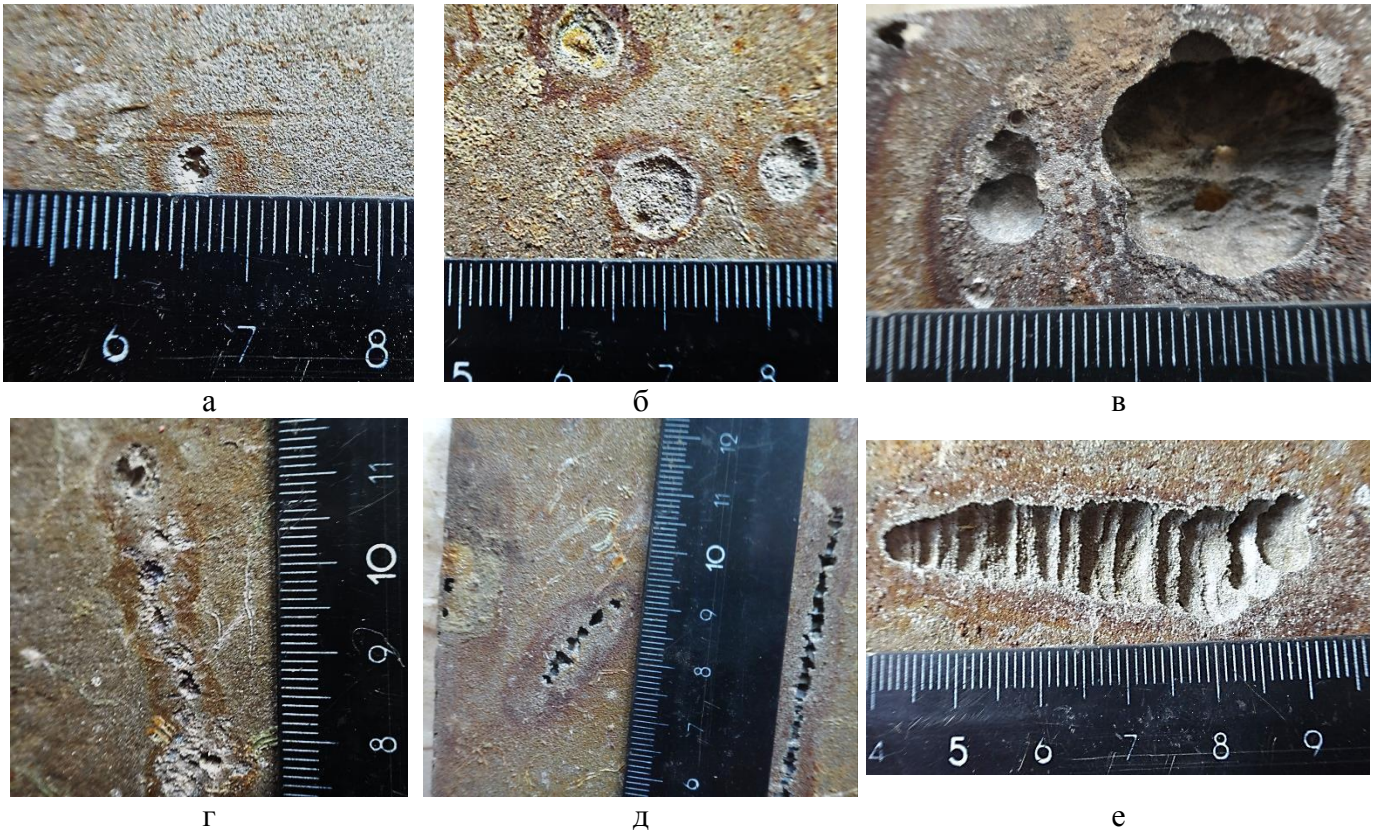

Рисунок 4.55 – Влияние величины PRE нержавеющих сталей на максимальную глубину питтингов, образованных при испытании образцов в Черном море в течение 4 ÷ 28 месяцев экспозиции

Рост питтингов во времени наиболее интенсивен для нержавеющих сталей, имеющих PRE = 16 ÷ 24 (рисунок 4.55). Так после 4-месячной экспозиции в морской воде на образцах хромоникелевой стали 08Х18Н10Т максимальная глубина ПК составляла 3 мм, а через 28 месяцев экспозиции обнаружены строчечные коррозионные поражения глубиной более 7 мм (рисунки 4.56 б, 4.57 г - е).



а б в г

Рисунок 4.56 – Вид образцов нержавеющих сталей после 28 месяцев экспозиции в Черном море:
а – 07Х12НМФБ, PRE~16; б – 08Х18Н10Т, PRE~18;
в – 04Х20Н14Г6М2АСБ (НС-5Т), PRE~32; г – 06ХН28МДТ, PRE~32



а б в

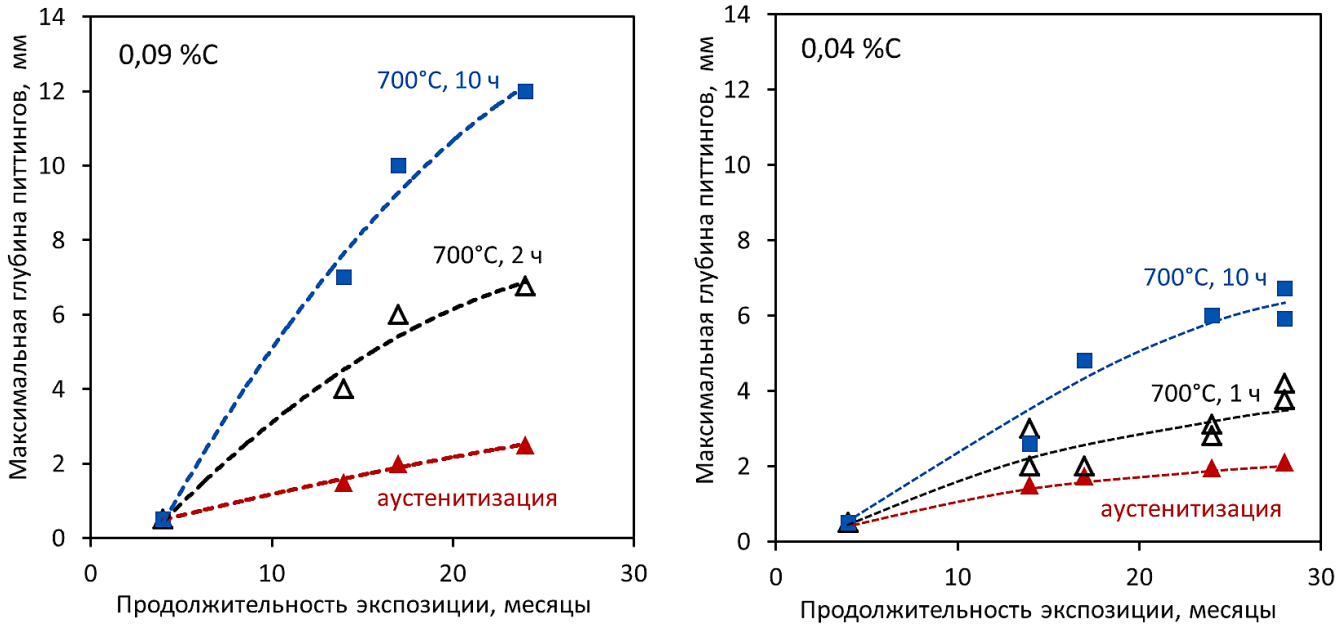
г д е

Рисунок 4.57 – Точечные (а, б, в) и строчечные (г, д, е) локальные коррозионные поражения на поверхности образцов нержавеющих сталей, испытываемых в Черном море

С увеличением срока экспозиции образцов глубина обнаруживаемых локальных коррозионных повреждений на поверхности высоколегированных сталей со значением PRE ~ 32 также возрастала с 0,5 мм (при осмотре через 4 месяца) до 1,67 мм (после 28 месяцев испытаний) (рисунок 4.55). Питтинговая коррозия носила точечный характер (рисунки 4.56 в, г; 4.57 а, б).

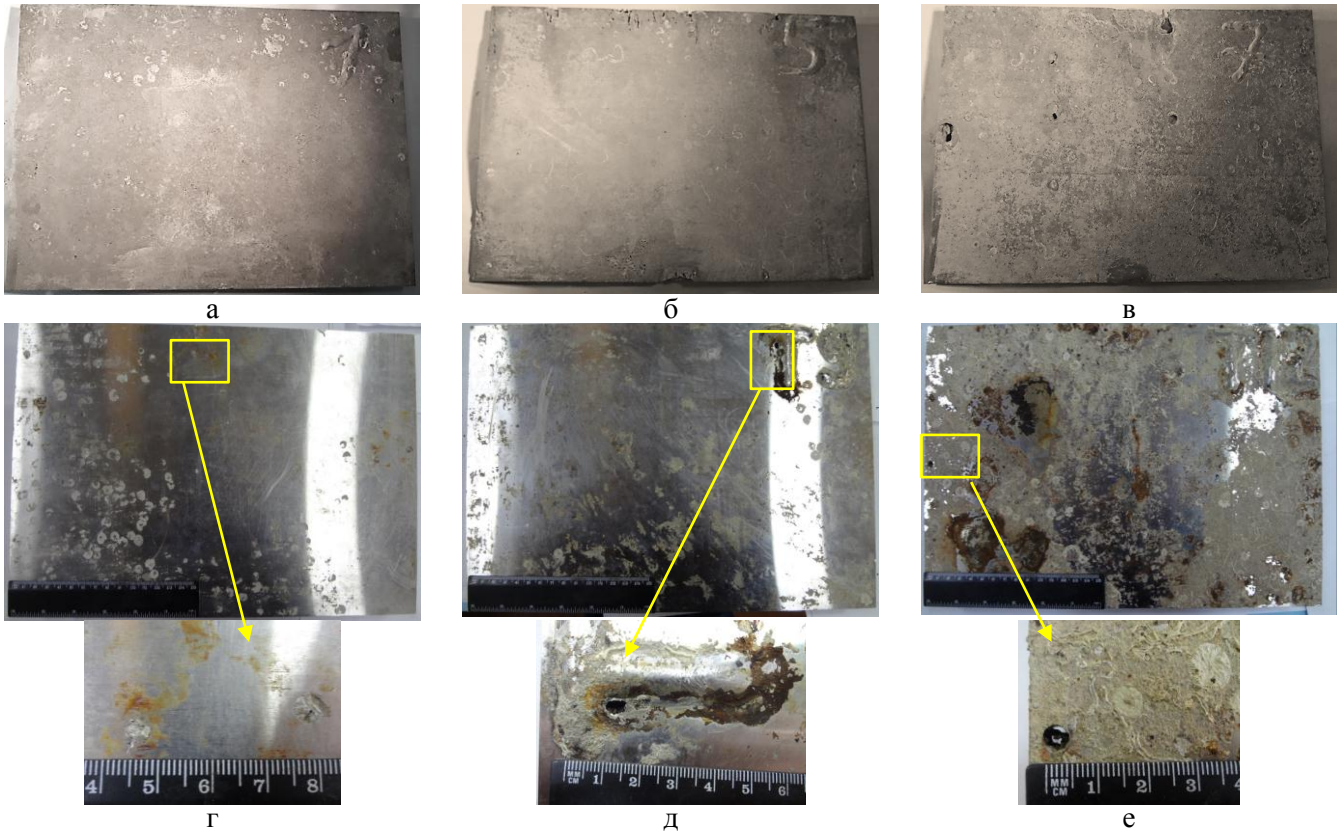
Существенная разница в стойкости к локальной коррозии после провоцирующих нагревов установлена при проведении сравнительных испытаний аустенитной азотсодержащей стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ (открытой выплавки) с повышенным (0,09 %) и марочным (0,04 %) содержанием углерода (рисунок 4.58). Стали в гомогенном аустенитизированном состоянии независимо от концентрации углерода показали схожую динамику развития ПК. Однако после проведения провоцирующих нагревов при 700 ºС максимальная глубина питтингов на образцах высокоуглеродистой стали в 2 раза превышала глубину ПК на низкоуглеродистом металле.

Как описано выше (см. п. 3.1.2, п. 3.2.3), при испытании по ГОСТ 6032 сталь с 0,09 % С продемонстрировала склонность к МКК и низкое значение расчетного показателя (Nb+0,4V)/(C-0,02) = 1,83 < 7. Низкоуглеродистая сталь (0,04 %С) с величиной критерия (Nb+0,4V)/(C-0,02) = 7,2 была устойчива к МКК после нагревов при 700 ºС в течение 1 и 10 часов.




а б

Рисунок 4.58 – Влияние продолжительности экспозиции в Черном море и режимов термической обработки стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с повышенным 0,09 % С (а) и марочным 0,04 % С (б) содержанием углерода на максимальную глубину питтингов



а б в

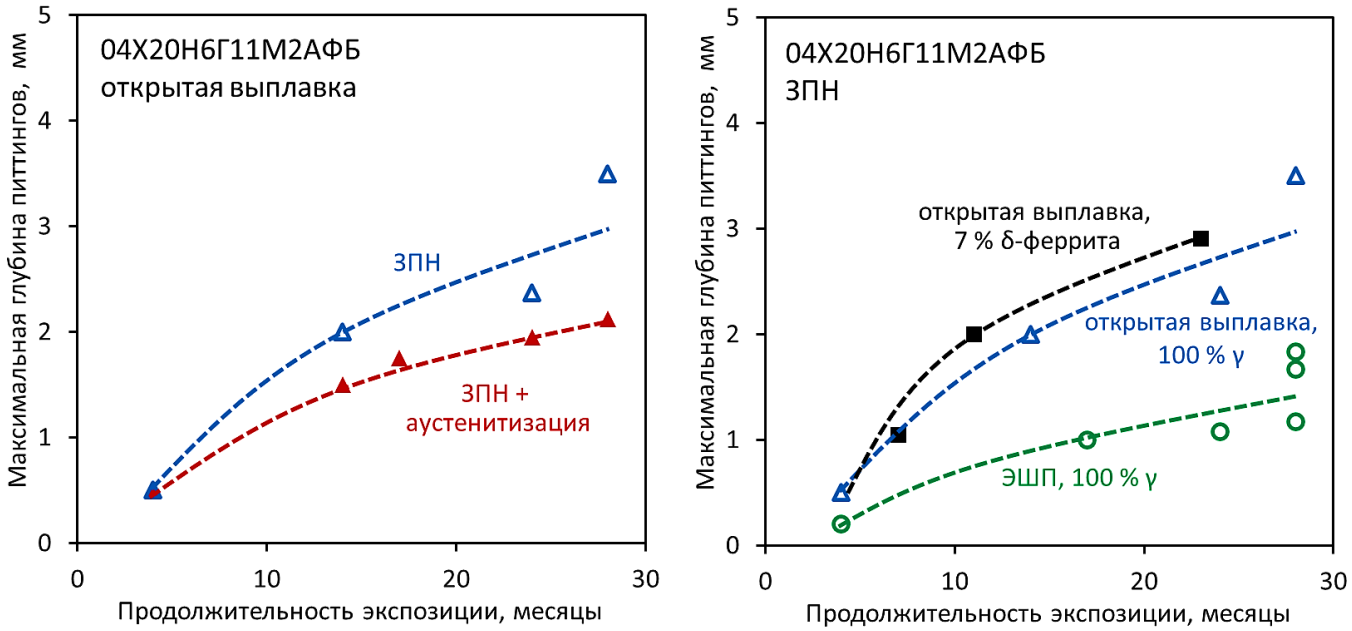
г д е

Рисунок 4.59 – Вид образцов стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с 0,04 % С (а - в) и 0,09 % С (г - е) в аустенитизированном состоянии (а, г); после 1÷2-часового (б, д) и 10-часового провоцирующих нагревов при 700 ºС (в, е) через 24 месяца экспозиции в Черном море

Также в ходе ускоренных испытаний химическим методом установлено, что скорость ПК высокоуглеродистой (0,09 %С) стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ в аустенитизированном гомогенном состоянии не отличается от скорости коррозии той стали с марочным содержанием углерода, но после провоцирующих нагревов при 700 ºС длительностью 1-2 и 10 часов значительно её превышает (рисунки 4.38, 4.39, 4.41). Следовательно, при проведении морских коррозионных испытаний получена та же тенденция резкого снижения коррозионной стойкости сенсибилизированной стали (рисунок 4.58 а), как и при лабораторных экспериментах. Кроме того, показано, что в случае продолжительных нагревов металла в температурной области нитридо- и карбидообразования (~700ºС) даже в отсутствие сенсибилизации (при 0,04 %С) возможна интенсификация ПК в 2-3 раза (рисунок 4.58 б). Основным отличием лабораторных и натурных испытаний является характер развития ПК на поверхности образцов высокоуглеродистых сталей после провоцирующих нагревов. После испытаний в растворе хлорного железа при повышенных температурах (40-60 ºС) выявляется множество очагов ПК, т.е. анодному межкристаллитному растворению подвергается практически вся поверхность образца с постепенным выкрашиванием слоев металла (рисунки 4.39, 4.40). В природной морской воде количество мест инициирования ПК ограничено, при этом габаритные размеры питтингов (глубина и диаметр) достаточно большие (рисунок 4.59 е).

Коррозионные испытания в морских условиях стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, упрочненной при высокотемпературной термомеханической обработке (с закалкой с прокатного нагрева, ЗПН), выполнялись на образцах, вырезанных из тонколистового проката (6 ÷ 10 мм). Показано, что максимальная глубина ПК образцов высокопрочной стали открытой выплавки с хорошим комплексом механических свойств ($\sigma_{0,2}$ ~ 800 МПа; $KCV^{+20}$ ~ 160 Дж/см$^2$) на 20 ÷ 50 % больше глубины питтингов на низкопрочном ($\sigma_{0,2}$ ~ 500 МПа; $KCV^{+20}$ > 200 Дж/см$^2$) аустенитизированном металле (рисунок 4.60 а). По аналогии с лабораторными испытаниями (рисунки 4.34, 4.35) обнаружено, что сталь электрошлакового переплава с более высоким пределом текучести ($\sigma_{0,2}$ ~ 800 МПа; $KCV^{+20}$ ~ 160 Дж/см$^2$) обладает повышенной питтингостойкостью в естественной морской воде (рисунок 4.60 б). А сталь, содержащая δ-феррит, хотя и менее прочная ($\sigma_{0,2}$ ~ 660 МПа; $KCV^{+20}$ ~ 160 Дж/см$^2$), не в такой мере устойчива к питтингообразованию.

Исходя из достаточно хорошей согласованности описанных выше результатов натурных и лабораторных испытаний, представлялось целесообразным сопоставить количественные характеристики ПК, полученные указанными методами. С этой целью значения максимальной глубины питтингов, образованных при экспозиции образцов исследуемых нержавеющих сталей в природной морской воде Черного моря, были сопоставлены с величиной скорости ПК тех же марок стали в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при температуре 60 °С в течение 24 часов (рисунок 4.61).




а б

Рисунок 4.60 – Зависимость максимальной глубины питтингов от продолжительности экспозиции в Черном море образцов стали 04Х20Н6Г11М2АФБ открытой выплавки и с использованием ЭШП, и прокатанной по технологии ВТМО (ЗПН)

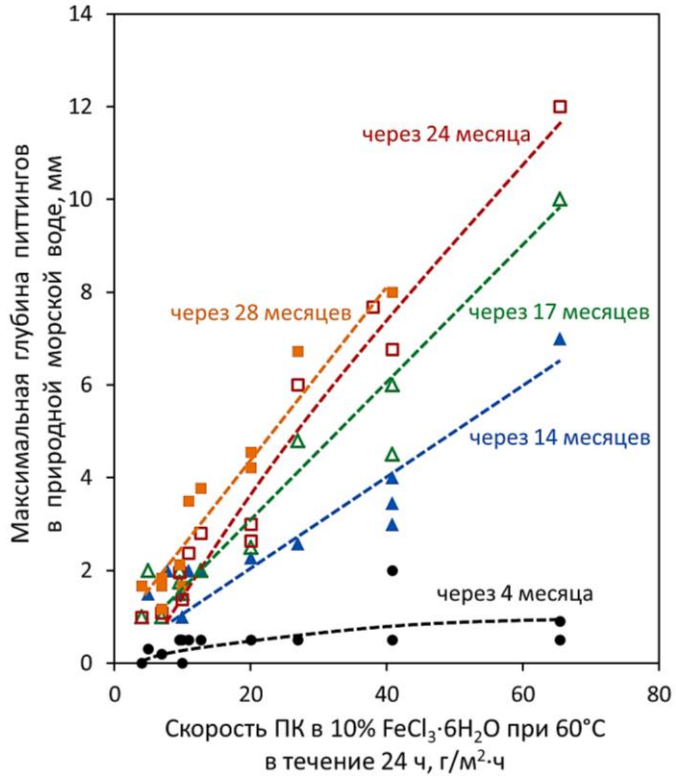



Рисунок 4.61 – Сопоставление максимальной глубины питтингов, образованных при экспозиции образцов нержавеющих сталей в природной воде Черного моря, и скорости ПК при ускоренных лабораторных испытаниях в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 60°С в течение 24 часов

В итоге получены корреляционные зависимости (рисунок 4.61), позволяющие прогнозировать глубину питтингов на поверхности азотсодержащих аустенитных сталей в морской воде на срок до 28 месяцев по величине скорости ПК в растворе хлорного железа, определяемой в течение суток.

### 4.3.2 Результаты испытаний образцов в Южно-Китайском море

Морские коррозионные испытания в акватории Южно-Китайского моря в заливе Нячанг на климатической испытательной станции «ДамБай» Российско-Вьетнамского тропического научно-исследовательского и технологического центра проводились совместно с коллегами из Института проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН (г. Москва). В качестве основного объекта исследований выступала азотсодержащая сталь 04Х20Н14Г6М2АСБ (НС-5Т), PRE~32.

Целью первой серии экспериментов являлся сравнительный анализ динамики развития коррозионных процессов в течение одного года на образцах сталей с различным значением индекса питтингостойкости: 04Х20Н14Г6М2АСБ (PRE~32), 08Х18Н10Т (PRE~18) и 08Х13 (PRE~13). Последовательная (раз в месяц) установка на плавучем морском стенде по два малогабаритных образца от каждой марки стали (размером 100х150 мм) (рисунок 4.62 а) и одновременное окончание испытаний всех образцов позволили оценить ежемесячную интенсивность обрастания. Кроме того, после удаления биообрастателей с помощью неметаллических скребков была определена биомасса на каждом образце (в г/м$^2$), произведен осмотр коррозионного состояния поверхности (рисунок 4.63) и рассчитана скорость локальной коррозии (г/м$^2$·ч).



а

Рисунок 4.62 – Внешний вид обрастания
и состояние образцов стали
04Х20Н14Г6М2АСБ
после различной длительности экспозиции
в Южно-Китайском море (Вьетнам)
а – исходное состояние образцов;
б – через 10 суток;
в – через 1 месяц;
г – через 2 месяца;
д – через 10 месяцев




б




в

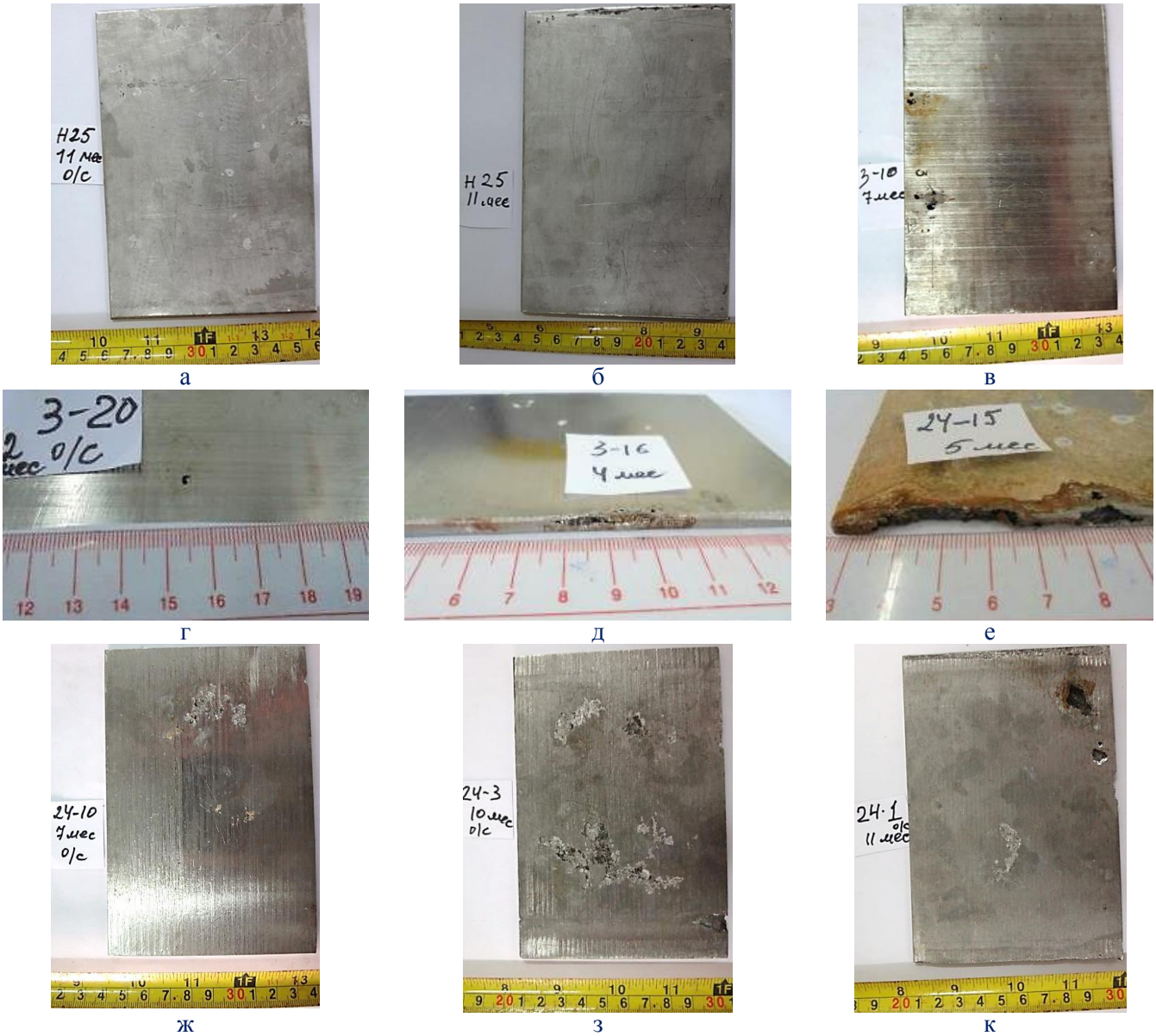



г




д

Процесс обрастания образцов разных сталей развивался во времени практически одинаково. Хотя отмечено некоторое снижение функционального биоразнообразия сообщества морских микроорганизмов на поверхности азотсодержащей стали. Через 10 суток на поверхности металла формировалась биопленка, состоящая из бактерий, микроводорослей и простейших организмов (рисунок 4.62 б). В течение первого и второго месяцев на образцах оседали мшанки, балянусы, серпулиды и другие макроорганизмы обрастания (рисунок 4.62 в, г). Через 3-4 месяца в обрастании появились моллюски (устрицы, мидии), а через 5 месяцев образцы имели уже многослойное обрастание макроорганизмами. При более длительной экспозиции численность микрофлоры продолжала увеличиваться, появилось много красных и коричневых мягких кораллов (рисунок 4.62 д).




а б в

г д е

ж з к

Рисунок 4.63 – Коррозионное состояние образцов сталей 04Х20Н14Г6М2АСБ (а, б), 08Х18Н10Т (в, г, д), 08Х13 (е - к) после различной длительности экспозиции в Южно-Китайском море (Вьетнам). Образцы очищены от обрастания

При осмотре металла, очищенного от биообрастателей, выявлено, что образцы стали 04Х20Н14Г6М2АСБ на протяжении до 4-х месяцев оставались без видимых изменений. При более длительной экспозиции по кромкам образцов, в местах крепления к кассете, появилось небольшое количество питтингов. После 11-ти месяцев на поверхности азотсодержащей стали наблюдалась щелевая коррозия: неглубокая – под отдельными обрастателями (рисунок 4.63 а), и в виде вытянутых коррозионных повреждений глубиной 0,5-1,0 мм – на торцах образцов (рисунок 4.63 б).

На менее легированной стали 08Х18Н10Т (PRE~18) щелевая коррозия в местах крепления образцов обнаружена уже в первый месяц испытаний. Через 2 месяца питтинги и щелевая коррозия отмечены на рабочей поверхности (рисунок 4.63 г), и в дальнейшем ПК и ЩК наблюдалась на всех образцах (рисунок 4.63 в, д). Ещё в большей степени подвергалась локальной коррозии сталь марки 08Х13 (PRE~13). Коррозионные поражения выявлены при 1-м осмотре через 10 дней погружения в морскую воду. На следующих этапах развитие ЩК и ПК фактически приводило к образованию язвенных разрушений, в основном, по контуру домиков организмов обрастания: моллюсков и балянусов (рисунок 4.63 е - к).

Из анализа количественных показателей следует, что с увеличением продолжительности экспозиции в море поверхности образцов постепенно обрастают (до 4 кг/м$^2$) (рисунок 4.64 б). Наиболее существенный рост коррозионных потерь металла происходит в начальный период (первый и второй месяц испытаний), когда скорость коррозии сталей достигает 0,27 г/(м$^2$·ч) (для стали 08Х13); 0,10 г/(м$^2$·ч) (08Х18Н10Т) и 0,03 г/(м$^2$·ч) (04Х20Н14Г6М2АСБ) (рисунок 4.64 а). Далее скорость коррозии снижается до значений 0,06; 0,03 и 0,01 г/(м$^2$·ч) для сталей 08Х13, 08Х18Н10Т и 04Х20Н14Г6М2АСБ соответственно, и поддерживается на этом постоянном уровне в течение года. При этом величина скорости коррозии сталей 04Х20Н14Г6М2АСБ и 08Х18Н10Т значительно ниже, а стали 08Х13 – довольно близка к скорости коррозии в морской воде (0,09 ÷ 0,13 г/(м$^2$·ч)) судостроительных низколегированных сталей. Однако характер протекания коррозионных процессов различен: низколегированные стали подвергаются практически равномерной общей коррозии, в то время как коррозия нержавеющих сталей развивается локально (рисунок 4.63).

На основании лабораторных исследований установлено, что выдержка образцов нержавеющих сталей 08Х18Н10Т и 04Х20Н14Г6М2АСБ при комнатной температуре в течение 4 – 6 месяцев в аналоге морской воды по концентрации хлоридов – растворе 3,5 % NaCl, приготовленном на дистиллированной воде, – не вызывает питтингообразования и ЩК. Наоборот, в природной морской воде Южно-Китайского моря наиболее интенсивное развитие локальной коррозии наблюдается в первые два месяца, когда обрастание на поверхности металла сформировано в основном биопленкой, состоящей из бактерий, микроводорослей и простейших организмов. Образование более тол-

стого слоя из биобрастателей, массой более 300 г/м$^2$, способствует созданию экранирующего барьера и снижению скорости локальной коррозии, но не прекращению ПК и ЩК (рисунок 4.64 в).

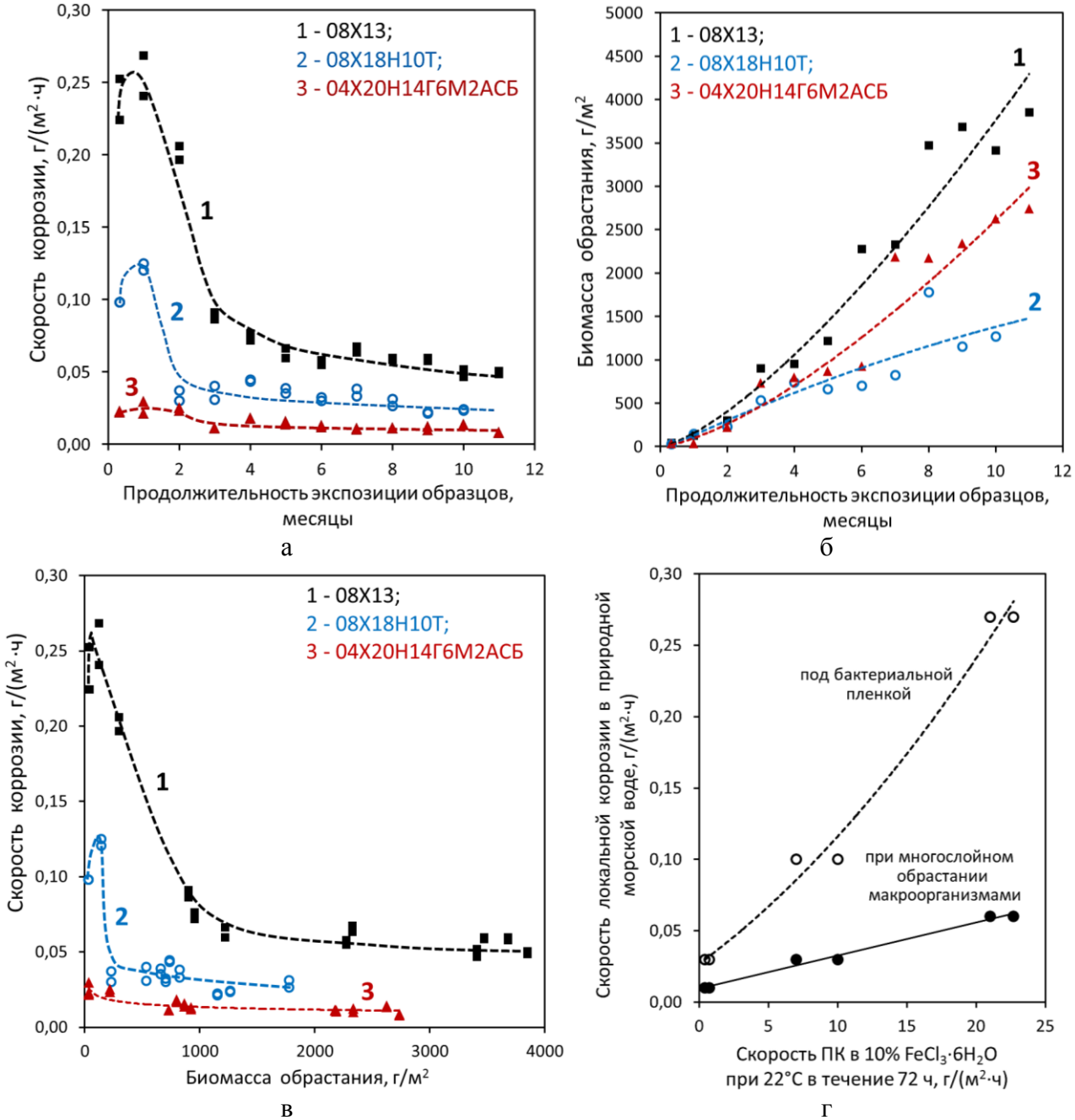



Рисунок 4.64 – Зависимости скорости коррозии образцов (а) и роста биомассы обрастания (б) от длительности экспозиции в Южно-Китайском море (Вьетнам);
в – взаимосвязь потери массы образцов с величиной биомассы обрастателей;
г – сопоставление скорости локальной коррозии при экспозиции образцов нержавеющих сталей в природной морской воде и скорости ПК при ускоренных лабораторных испытаниях в 10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 22 °С в течение 72 часов

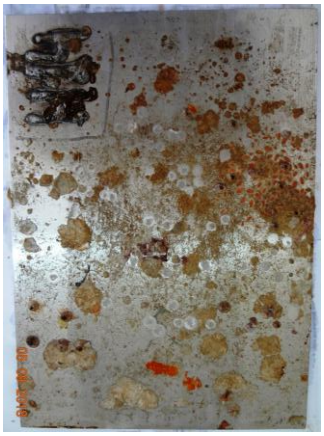
Учитывая различные уровни скорости коррозии при наличии только бактериальной пленки (в течение первых 2-х месяцев испытаний) и при многослойном обрастании (через 3 – 11 месяцев), построены корреляционные зависимости результатов, полученных при экспозиции образцов трех сталей в Южно-Китайском море и в ходе лабораторных тестов (рисунок 4.64 г). Указанные зависимости предназначены для предварительной оценки скорости коррозии нержавеющих сталей в натурных условиях по данным ускоренных экспериментов в растворе хлорного железа.

В судостроении изделия из нержавеющих сталей, как правило, не подвергаются постоянному воздействию морской воды. Следовательно, для них не характерна сильная степень биообрастания и тем самым возможность некоторого торможения локальной коррозии из-за барьерного эффекта. В связи с этим и основываясь на подходе к морским испытаниям, предложенном В.А. Карповым [518], представлялось целесообразным проведение испытаний образцов, помещенных в мелкоячеистый сетчатый материал, позволяющий свободное проникновение микроорганизмов к поверхности металла и препятствующий обрастанию макроорганизмами.

Из сопоставления результатов морских коррозионных испытаний (рисунок 4.65) крупногабаритных образцов стали 04Х20Н14Г6М2АСБ (НС-5Т) размерами 250х350 мм, экспонированных в Южно-Китайском море (в сетке и без сетки), а также в Черном море (без сетки), очевидно, что:

- степень обрастания образцов убывает в следующем ряду: Южно-Китайское море, без сетки → Черное море, без сетки → Южно-Китайское море, с сеткой;
- плотность коррозионных поражений на поверхности испытанных образцов в Южно-Китайском море (как в сетке, так и без сетки) благодаря повышенной температуре и солености в два раза выше, чем при экспозиции в Черном море;
- данные по максимальной глубине питтингов, полученные при погружении образцов в Черном море, наиболее близки к показателям коррозионной стойкости металла, испытанного в сетчатом материале в Южно-Китайском море;
- наименьшее значение максимальной глубины питтингов наблюдается при испытании нержавеющей стали без сетки в Южно-Китайском море.

Таким образом, показано, что испытания образцов нержавеющих сталей в Черном море достаточно информативны, несмотря на пониженные значения температуры и солености морской среды в сравнении с тропическими условиями Южно-Китайского моря.

| **После экспозиции в Южно-Китайском море** | | | |
|---|---|---|---|
| испытания в сетке | | без сетки | |
| с обрастанием | после удаления биобрастателей | с обрастанием | после удаления биобрастателей |
|  |  |  |  |
| Скорость локальной коррозии 0,007 г/(м$^2$·ч);<br>Плотность коррозионных поражений – 74 шт/м$^2$;<br>Максимальная глубина питтингов – 0,30 мм | | Скорость локальной коррозии 0,006 г/(м$^2$·ч);<br>Плотность коррозионных поражений – 80 шт/м$^2$;<br>Максимальная глубина питтингов – 0,04 мм | |

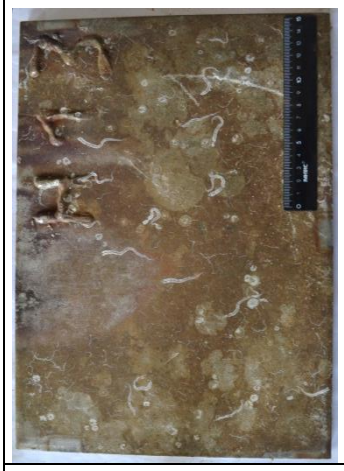
| **После экспозиции в Черном море**<br>испытания без сетки | |
|---|---|
| с обрастанием | после удаления биобрастателей |
|  |  |
| Скорость локальной коррозии 0,008 г/(м$^2$·ч);<br>Плотность коррозионных поражений –34 шт/м$^2$;<br>Максимальная глубина питтингов – 0,50 мм | |

Рисунок 4.65 – Внешний вид образцов стали 04Х20Н14Г6М2АСБ, испытанных в течение 11 – 12 месяцев в Южно-Китайском и Черном море

### 4.3.3 Испытания нержавеющих сталей на трубном стенде

Наиболее широкое применение нержавеющих сталей в судостроении, плавучих и прибрежных сооружениях связано с изготовлением трубопроводов и трубопроводной арматуры, предназначенных для приема, отведения и перекачки морской воды. Согласно ГОСТ Р 55509-2013 «Арматура трубопроводная. Металлы, применяемые в арматуростроении. Основные требования к выбору материалов» одним из важнейших условий, разрешающих использование стали для изготовления трубопроводных систем, является коррозионная стойкость в движущейся морской воде.

В связи с этим была разработана соответствующая методика, по которой проведены испытания исследуемых материалов в потоке природной морской воды на специально изготовленном трубном стенде (см. п. 4.1.3). Образцы нержавеющих сталей представляли собой модели трубопроводов и изделий судовой запорной арматуры. Элементы трубопроводов были изготовлены в ООО «Балтийский завод-Судостроение» из отрезков труб из стали 08Х18Н10Т наружным диаметром 55 мм, толщиной стенки от 2 мм до 3 мм и длиной от 500 мм до 700 мм с приваренными к ним фланцами Ø 150 мм из той же марки стали (рисунок 4.66 а).



а



б



в



г

Рисунок 4.66 – Трубопровод (а), литая заготовка корпусной детали трубопроводной арматуры (б), клапан запорный в сборе (в), фланцевое соединение (г)

Для изготовления судовой арматуры в качестве базового выбран вариант запорной арматуры с ручным управлением – клапан вентильного типа с $Д_у$ = 50мм (рисунок 4.66 в). Корпуса судовой арматуры из четырех марок нержавеющей стали (07Х20Г7Н7АДФЛ, PRE~25,3; 12Х18Н12М3ТЛ, PRE~28,5; 12Х18Н9ТЛ, PRE~18; 03Х25Н7АМ3Л, PRE~38) были отлиты в условиях литейного производства ОАО «Нижегородский научно-исследовательский институт машино-

строительных материалов «Прометей» (рисунок 4.66 б). Проведена термообработка – гомогенизация с закалкой в воду. Механическая обработка корпусов и изготовление опытных образцов судовой трубопроводной арматуры осуществлялись в КБ «Армас» (подразделении АО «Центра технологии судостроения и судоремонта») в соответствии с действующей нормативно-технической документацией на изделия аналогичной номенклатуры (рисунок 4.66 в).

Экспериментальные образцы судовой трубопроводной арматуры и элементов трубопроводов были установлены на трубный стенд (см. п. 4.1.3), размещенный в Геленджикском центре климатических испытаний ВИАМ имени Г.В. Акимова (рисунок 4.67 а). Общая продолжительность испытаний образцов составила 1200 часов, из них в движущемся потоке морской воды – 168 часов, остальное время – в стояночном режиме (спокойной воде). По окончании эксперимента, после демонтажа всех составляющих трубного стенда произведен визуальный осмотр коррозионного состояния следующих элементов: плоскостей фланцев, контактирующих с паронитовым уплотнением; внутренних поверхностей труб вблизи фланцев; внутренних поверхностей корпуса арматуры и запирающего устройства вентиля (штока и тарелки).



а



б



в

Рисунок 4.67 – Размещение образцов судовой трубопроводной арматуры и элементов трубопроводов на трубном стенде (а);
коррозионные повреждения внутренних поверхностей труб и фланцев из стали 08Х18Н10Т (б, в)

Установлено, что внутренние части запорных клапанов из аустенитных сталей 07Х20Г7Н7АДФЛ и 12Х18Н12М3ТЛ, а также дуплексной стали 03Х25Н7АМ3Л, имеющие PRE от 25,3 до 38, продемонстрировали высокую устойчивость к коррозии. На рабочей поверхности труб, фланцев и изделий судовой арматуры из сталей 08Х18Н10Т и 12Х18Н9ТЛ, обладающих PRE~18 зафиксированы коррозионные поражения в виде ЩК и ПК (рисунок 4.67 б, в).

## Выводы по главе 4

1. На основании систематических исследований коррозионных свойств нержавеющих 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 продолжительности выдержки 5 ÷ 120 часов разработана методика ускоренных лабораторных испытаний на питтинговую коррозию и выбраны наиболее рациональные условия испытаний азотсодержащих аустенитных сталей: при 60 °С в течение 24 часов. Обоснована эффективность применения разработанной методики для получения количественных зависимостей сопротивляемости ПК от характеристик структурно-фазового состава металла и ранжирования азотсодержащих сталей, упрочняемых различными способами.

2. По итогам экспериментов с варьированием электрохимических параметров потенциодинамической анодной поляризации образцов нержавеющих сталей (скорости развертки потенциала, тока переключения и т.д.) разработана методика, базирующаяся на определении потенциалов питтингообразования и репассивации в 3,5 % NaCl. В первую очередь разработанная методика предназначена для определения чувствительности к ПК сталей, имеющих $PRE \leq 24$. Применительно к азотсодержащим сталям с величиной $PRE > 24$ доказана эффективность методики для выявления влияния небольших изменений структурного состояния азотсодержащих аустенитных сталей вследствие формирования мартенсита деформации и образования продуктов распада пересыщенной азотом γ-фазы и δ-феррита. Показано преимущество разработанной методики, заключающееся в возможности крепления малогабаритной электрохимической ячейки с рабочей площадью 1 $см^2$ непосредственно на поверхности исследуемого металла и, таким образом, в отсутствии необходимости изготовления специальных образцов.

3. По результатам длительной экспозиции образцов при полном погружении в Черном море (в акватории ФГУП «13 Судоремонтный завод Черноморского флота» МО РФ, г. Севастополь) и Южно-Китайском море (на климатической испытательной станции «ДамБай» Российско-Вьетнамского тропического научно-исследовательского и технологического центра, г. Нячанг, Вьетнам) разработана методика стендовых испытаний нержавеющих сталей в природной морской воде. Методика содержит требования к конструкции погружного стенда для установки партии образцов габаритными размерами 250×350×4÷25 мм; рекомендации по изоляции кромок образцов для предотвращения контактной и щелевой коррозии; порядок осмотра образцов на наличие коррозионных поражений при ПК и ЩК и определение их количественных и глубинных показателей. Установлено, что максимальная скорость локальной коррозии в природной морской воде наблюда-

ется при формировании на поверхности металла биопленки, состоящей из бактерий, микроводорослей и простейших организмов. 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.

4. Получены зависимости, связывающие характеристики коррозионной стойкости в природной морской воде и в растворе хлорного железа,и позволяющие прогнозировать стойкость нержавеющих сталей к коррозии в Черном и Южно-Китайском морях, используя результаты ускоренных лабораторных испытаний с учетом длительности морской экспозиции и степени обрастания.

5. Натурные испытания образцов судовой трубопроводной арматуры, изготовленных из литейных нержавеющих сталей 07Х20Г7Н7АДФЛ, 12Х18Н12М3ТЛ, 12Х18Н9ТЛ, 03Х25Н7АМ3Л, и элементов трубопроводов из стали 08Х18Н10Т в движущейся природной морской воде со скоростью потока 2,5-3 м/с в течение 1200 часов на специально изготовленном трубном стенде продемонстрировали наличие склонности к ПК и ЩК изделий из сталей 12Х18Н9ТЛ и 08Х18Н10Т и устойчивость к локальной коррозии более легированных сталей.

6. Разработанные методики выпущены в виде нормативно-технической документации (Руководящих документов):

- РД 5.АЕИШ.3593-2012 «Определение стойкости к питтинговой коррозии коррозионностойких сталей электрохимическим методом. Методика»;
- РД 5.АЕИШ.3638-2013 «Определение стойкости нержавеющих сталей к питтинговой и щелевой коррозии химическим методом. Методика»;
- РД 5.АЕИШ.3645-2013 «Метод проведения стендовых коррозионных испытаний сталей и сварных соединений при полном погружении в природной морской воде. Методика»;
- РД 5.АЕИШ. 3646 -2013 «Проведение стендовых натурных коррозионных испытаний судовой арматуры и элементов трубопроводов в движущейся морской воде. Методика».

7. С применением разработанных методик исследована стойкость к питтинговой коррозии нержавеющих азотсодержащих Cr-Mn-Ni-N-Mo-V-Nb сталей аустенитного класса с твердорастворным упрочнением после высокотемпературной закалки в воду ($\sigma_{0,2}$ = 420÷570 МПа). При испытании в растворе хлорного железа получена линейная зависимость скорости ПК (г/(м$^2$·ч)) от показателя PRE: $V_{ПК}^{+60°C,\ 24ч}$ = 70 – 1,9·PRE. Экспериментально подтверждено, что при увеличении содержания легирующих элементов (азота – от 0,01 до 1,2 %, хрома – от 16,8 до 24,8 %, молибдена – от 0,03 до 4,5%), входящих в формулу индекса PRE=%Cr+3,3·%Mo+16·%N, повышается стойкость к ПК сталей с однофазной аустенитной и двухфазной аустенитно-ферритной структурой.

8. Установлено, что при высокой концентрации азота в стали, превышающей расчетное значение максимальной растворимости в аустените, он связывается в нитриды и не участвует в формировании стойкости к ПК. В отсутствие или при недостаточном количестве сильных нитридообразующих элементов: ниобия и ванадия – выделяются нитриды хрома, таким образом, происходит выведение хрома из твердого раствора и еще большее снижение сопротивляемости коррозии. При превышении фактической концентрации азота над значением максимальной растворимости $\Delta N = N_{факт} - N_{макс.раств.} = 0{,}02$ % потенциал питтингообразования $E_{ПО}$ в 3,5 % NaCl снижается на 100 мВ, в случае более значительной разницы $\Delta N = 0{,}08 \div 0{,}23$ % наблюдается падение $E_{ПО}$ на 700-900 мВ. Тенденция ухудшения коррозионной стойкости обнаружена и при испытании в растворе хлорного железа при температуре 40 и 60 °С в течение 24 часов: скорость ПК стали с избыточным содержанием азота ($\Delta N = 0{,}02$ %) возрастает в 3-5 раз.

9. Исследовано влияние легирующих элементов марганца и никеля, формально не участвующих в расчете индекса PRE, на устойчивость к ПК. Для этой цели использован металл опытных плавок базовой композиции 19÷20%Cr-var %Ni-var %Mn-1,5%Mo-var %N с тремя концентрационными уровнями Mn и Ni (0÷2%; 6÷7%; 11÷12%) и содержанием азота ($N \sim N_{макс.раств.}$), близким к величине максимальной растворимости, рассчитанной для каждого конкретного состава. Показано, что при идентичных значениях показателя PRE стали с чисто аустенитной структурой обладают более высокой коррозионной стойкостью, чем стали, содержащие δ-феррит. Положительный эффект при легировании никелем и марганцем обусловлен созданием условий, обеспечивающих высокое содержание N, Cr и Mo в стабильноаустенитной стали. Учитывая преимущества каждого из элементов: более сильное аустенитообразующее действие никеля и способность марганца к увеличению растворимости азота в жидкой стали и твердом растворе – при разработке новых высокоазотистых ($\geq 0{,}30$ %N) сталей рекомендовано одновременное легирование марганцем и никелем. Показано, что высокая стойкость к ПК обеспечивается при содержании одного из элементов (Mn или Ni) на уровне 6÷7%, а второго – ~11%, например, 7 %Ni + 11÷12 %Mn или 11÷12 %Ni + 6÷7 %Mn.

10. 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, при котором γ-фаза обедняется хромом и молибденом, а δ-феррит содержит меньше азота. Получаемая в итоге разница значений индекса PRE отдельных фаз ($\Delta PRE = PRE_{\delta} - PRE_{\gamma}$) приводит к ускоренному растворению зерен менее коррозионностойкой фазы. Показано, что скорость ПК в растворе хлорного железа при температурах 40 и 60 °С азотсодержащей стали определяется разностью ΔPRE и количеством ферритной фазы. При незначительном количестве (0,5 %) δ-феррита и $\Delta PRE = 5$ скорость ПК увеличи-

вается на 20 %, при доле феррита 5 ÷ 30 % и ΔPRE от 4 до 10 она возрастает в 2-3 раза по сравнению с чисто аустенитной сталью.

11. Показано, что сопротивляемость ПК высокопрочной стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, полученной по технологии ВТМО ($\sigma_{0,2}$ = 660÷975 МПа), 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 уровню стали в аустенитизированном состоянии, имеет сталь 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.

12. Определены основные факторы, увеличивающие склонность к ПК состаренной при 700°С в течение 10-20 часов азотсодержащей стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ ($\sigma_{0,2}$ = 480÷860 МПа):

- вследствие общности температурных интервалов формирование упрочняющих мелкодисперсных внутризеренных частиц нитридов VN и (V,Nb)N в процессе старения сопровождается выделением зернограничных нитридов хрома CrN, $Cr_2N$, $Cr_7N_3$; таким образом, в твердом растворе аустенита существенно снижаются концентрации не только азота, но и хрома;
- повышенное содержание углерода (> 0,06 %С) способствует образованию частиц высокохромистой карбидной фазы типа $Me_{23}C_6$ по границам зерен и формированию обедненных хромом приграничных областей, вдоль которых развивается локальная коррозия;
- при старении стали с высокой концентрацией азота, значительно превышающей значение максимальной растворимости, происходит распад пересыщенного азотом γ-твердого раствора с образованием нитридов хрома и выводом N и Cr из аустенитной матрицы.

13. Установлена взаимосвязь между склонностью к питтинговой и межкристаллитной коррозии стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ после провоцирующих нагревов. Выявлены особенности характера протекания ПК в растворе хлорного железа образцов сенсибилизированных сталей, имеющих глубину проникновения МКК 600-1200 мкм после стандартных испытаний по ГОСТ 6032 (метод А), заключающиеся в избирательном растворении границ аустенитных зерен с последующим отслаиванием и постепенным выкрашиванием поверхностных слоев металла. На образцах с менее выраженной чувствительностью к МКК (при длине трещин 10-75 мкм) или устойчивых к МКК наблюдается классическое развитие ПК с образованием отдельно расположенных питтингов. Получена зависимость скорости ПК в растворе хлорного железа от величины критерия стойкости к МКК (Nb+0,4V) / (C-0,02) ≥ 7. При нахождении указанного критерия в интервале от 7 до 12 (в об-

ласти устойчивости к МКК) скорость ПК стали, подвергнутой провоцирующему нагреву при температуре 700-800 °С в течение 1 часа, в 1,5 раза, а при 10-часовой выдержке – в 2,5 раза выше, чем в аустенитизированном состоянии. В случае снижения показателя МКК менее 7 скорость ПК стали возрастает до 8 раз.

14. Исследовано влияние теплой деформации при температурах 600, 650 и 800 °С со степенью обжатия от 11 до 55 % на сопротивляемость ПК стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, устойчивой к МКК ($\sigma_{0,2}$ = 850÷1250 МПа). Показано, что решающее воздействие на снижение питтингостойкости оказывает температурный режим теплой прокатки: при 800 °С скорость ПК повышается в 2-3 раза по отношению к аустенитизированному состоянию. Прокатка при 600 и 650 °С практически не снижает стойкости к ПК. Также не обнаружено отрицательного эффекта на ПК от степени деформации.

15. Экспериментальным путем в различных температурно-временных условиях коррозионных испытаний получена повторяющаяся немонотонная зависимость стойкости к ПК от степени холодной пластической деформации (прокатки при комнатной температуре) азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, 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 методом EBSD (преимущественных ориентировок кристаллографических плоскостей аустенитных зерен) 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 в структуре предварительно аустенитизированной чистой по неметаллическим включениям азотсодержащей стали.

16. Для оценки влияния мартенсита деформации на сопротивляемость ПК проведено низкотемпературное растяжение (при минус 60 °С) плоских образцов метастабильной аустенитной хромомарганцевой стали 03Х17АГ7 со сверхравновесным содержанием азота (0,47 %N). Установлено, что при образовании 3,6 % мартенсита деформации потенциал питтингообразования повышается, возможно, за счет создания сжимающих напряжений, улучшающих электрохимические характеристики пассивной пленки. Дальнейшее увеличение доли мартенситной фазы (≥6,5 %), сопровождающееся двух–трехкратным ростом плотности дислокаций и количества дефектов упаковки, вызывает снижение коррозионной стойкости.

17. Показано, что вследствие сходства механизмов протекания ЩК и ПК результаты исследований сопротивляемости щелевой коррозии в растворе хлорного железа образцов азотсодержащих сталей с различным структурно-фазовым составом полностью согласуются с данными, полученными при изучении их питтингостойкости.

18. Сопоставлены механические свойства и стойкость к ПК образцов азотсодержащей стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ, упрочненных различными способами и испытанных в одинаковых условиях (в растворе хлорного железа при 60 °С в течение 24 часов) (рисунок 4.68).

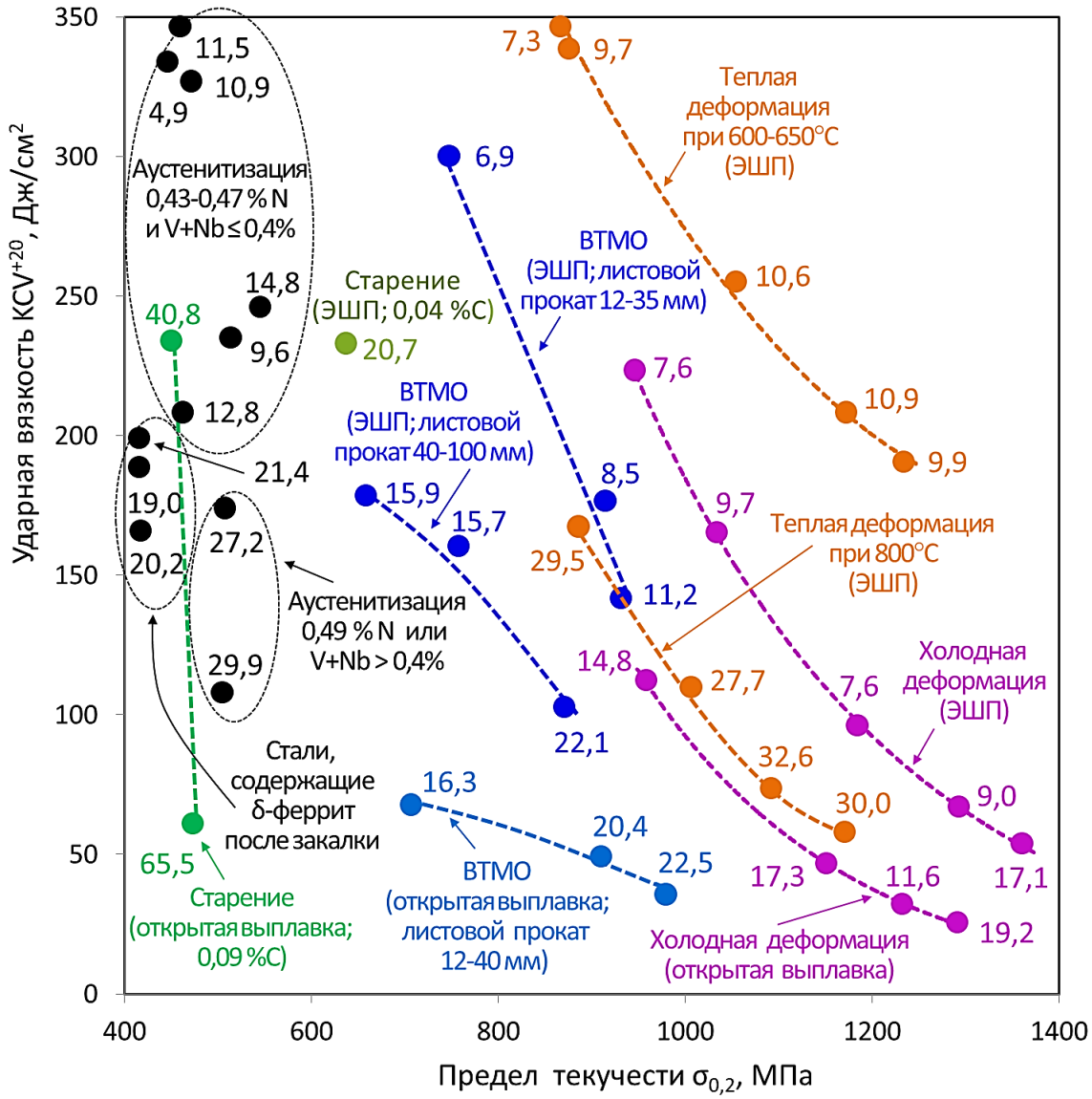



Рисунок 4.68 – Сопоставление скорости питтинговой коррозии в 10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 60 °С в течение 24 часов (в г/(м$^2$·ч)) и механических свойств (ударной вязкости и предела текучести) стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ, полученной при различных способах упрочнения

- Установлено, что наиболее высокие значения предела текучести $\sigma_{0,2}$ = 750-1300 МПа стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ в сочетании с низкой скоростью ПК ($V_{ПК} \leq 12$ г/(м$^2$·ч)) получены для металла ЭШП при упрочнении:
  - теплой деформацией (при температуре 600-650 °С со степенью обжатия $\varepsilon$ =11-52 %);
  - холодной пластической деформацией (со степенью обжатия $\varepsilon \leq 40$ %);
  - высокотемпературной термомеханической обработкой (ВТМО, листовой прокат толщиной 12-35 мм, температура конца прокатки $T_{КП} > 850$ °С, суммарная степень обжатия $\varepsilon_{сумм} \geq 80$ %).
- Пониженные значения скорости ПК ($V_{ПК} \leq 15$ г/(м$^2$·ч)) одновременно как для стали открытой выплавки, так и ЭШП, характерны для металла с концентрацией азота 0,43-0,47 %N (не превышающей величину максимальной растворимости) и ограниченным суммарным содержанием V+Nb ≤ 0,4 %, при наличии после закалки на твердый раствор гомогенной аустенитной структуры и предела текучести $\sigma_{0,2}$ = 450-530 МПа.
- Сталь, обладающая высоким содержанием азота (~ 0,49 %N) или нитридообразующих элементов V+Nb > 0,4%, или имеющая δ-феррит, несмотря на низкую прочность ($\sigma_{0,2}$ = 420-520 МПа), отличается повышенной склонностью к ПК ($V_{ПК}$ = 19-30 г/(м$^2$·ч)).
- Показано, что сталь 04Х20Н6Г11М2АФБ, полученная по технологии ЭШП, не отличается по стойкости к ПК от той же стали открытой выплавки, если оба металла находятся в аустенитизированном состоянии. При этом изменение структуры стали в результате холодной пластической деформации и ВТМО приводит к двухкратному превышению скорости ПК сталей открытой выплавки в сравнении с металлом электрошлакового переплава (при достижении одинакового уровня прочности).
- Наибольшую склонность к питтинговой коррозии ($V_{ПК}$ = 27,7-65,5 г/(м$^2$·ч)) имеют сенсибилизированные стали в состаренном при 700 °С состоянии и после теплой прокатки при 800°С.
- В целом установлено, что повышение прочностных свойств азотсодержащих сталей не является основанием для ухудшения стойкости к ПК. Сопротивляемость ПК зависит от способа упрочнения и определяется химическим и структурно-фазовым составом стали, в первую очередь, наличием карбонитридной фазы. При этом пониженные значения ударной вязкости ($KCV^{+20} < 100$ Дж/см$^2$) могут указывать на возможность увеличения восприимчивости к питтинговой коррозии.

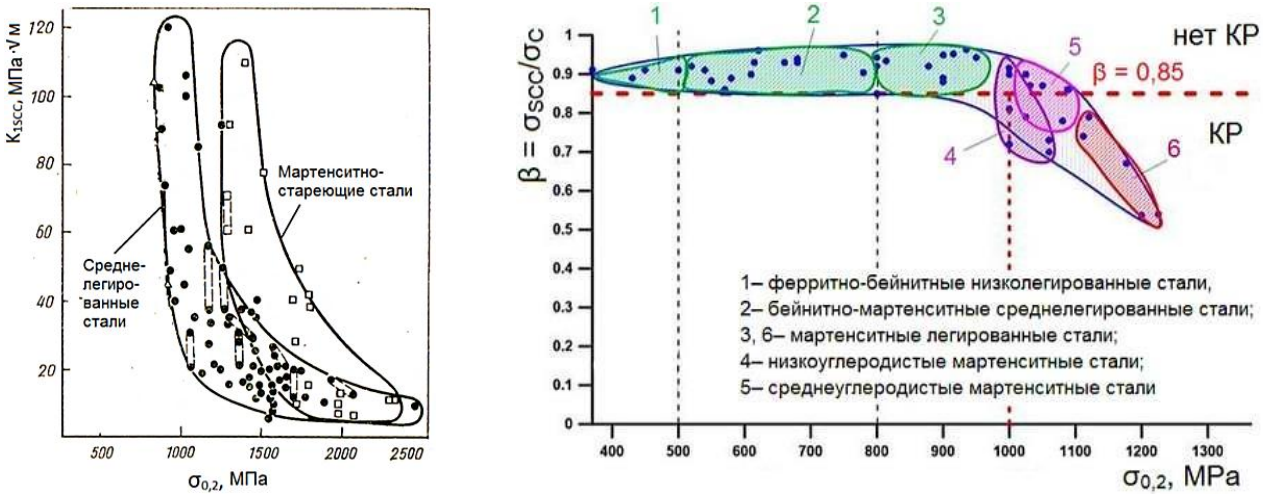
# ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ СОПРОТИВЛЯЕМОСТИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ КОРРОЗИОННОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ

Явление коррозионного растрескивания под напряжением (КР) (англ.: SCC – stress corrosion cracking) высокопрочных низко- и среднелегированных конструкционных сталей достаточно хорошо изучено Брауном, Скалли, Ньюманом, Логаном, Ньюманом, Ажогиным Ф.Ф., Арчаковым Ю.И., Карпенко Г.В., Василенко И.И., Мелеховым Р.К., Романивом О.Н., Никифорчиным Г.Н., Степановым И.А., Харьковым А.А., Михневичем А.П., Малышевым В.Н. и другими исследователями [339, 519-530]. Предложен механизм КР в морской воде, представляющий последовательное протекание повторяющихся процессов в вершине коррозионной трещины:

- локального анодного растворения металла согласно реакции $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\bar{e}$ [5.1]
- гидролиза продуктов коррозии, вызывающего образование катионов водорода:
  $Fe^{2+} + H_2O \rightarrow FeOH^{+} + H^{+}$ [5.2]
- водородного охрупчивания металла под действием растягивающих напряжений.

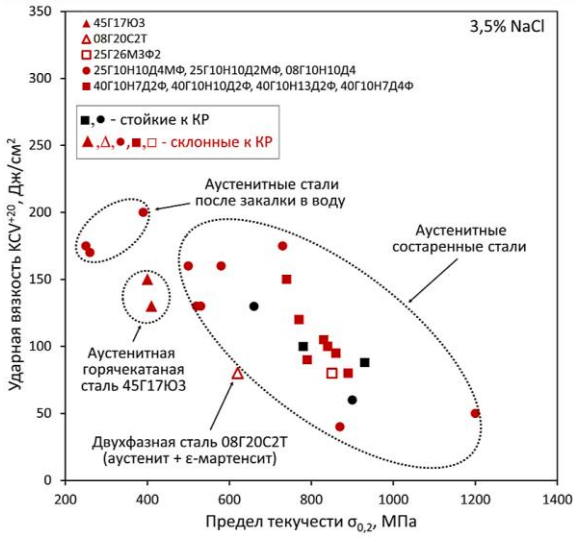
Установлены факторы, влияющие на сопротивляемость КР: металлургическое качество стали, катодная поляризация; присутствие сероводорода, значения приложенных внешних и внутренних, в т.ч. сварочных, напряжений и т.д. [339, 519-532]. Показано, что первостепенное значение для обеспечения стойкости конструкционных сталей к КР имеет уровень прочности. При испытании в 3,5% NaCl (модели морской воды) определены пороговые значения предела текучести, выше которых возникает склонность к КР легированных сталей (рисунок 5.1).

Сагарадзе В.В., Гойхенбергом Ю.Н., Харьковым А.А., Михневичем А.П. и др. описано катастрофическое коррозионное растрескивание немагнитных высокомарганцовистых сталей аустенитного класса, проявляющееся как при эксплуатации в природной морской воде, так и в ходе лабораторных экспериментов в растворах хлоридов [28, 135, 170, 290, 445, 531, 533-535]. Общим для указанной группы сталей является высокое содержание марганца (17÷26 %) и углерода (0,08÷0,45 %) и особенный локальный (язвенный) характер протекания общей коррозии, связанный с образованием неустойчивой пассивной пленки. Отличие заключается в механизме упрочнения: у горячекатаной стали 45Г17Ю3 механизм – дислокационный; в стареющих сталях типа (25÷40)Н10Г(7÷13)Д(2÷4)Ф и 25Г26М3Ф2 – дисперсионный; в двухфазной стали 08Г20С2Т упрочнение обусловлено образованием немагнитного ε-мартенсита. При исследования высокомарганцовистых сталей продемонстрировано отсутствие зависимости стойкости к КР от предела текучести (рисунок 5.2 а).

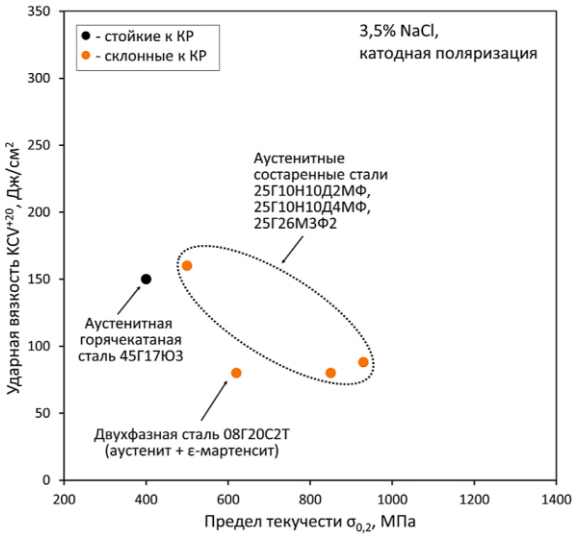



а б

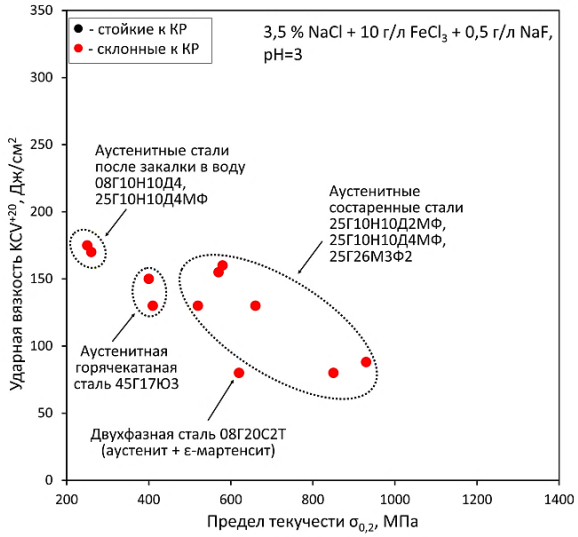
Рисунок 5.1 – Влияние предела текучести конструкционных сталей на характеристики стойкости к КР в 3,5% NaCl при испытании образцов с трещиной: $K_{1SCC}$ (а) [519] и $\beta$ (б) [531, 532]




а




б




в

Рисунок 5.2 – Диаграммы «предел текучести – ударная вязкость» немагнитных высокомарганцовистых сталей с указанием склонности к КР, выявленной при испытании методом консольного изгиба образцов с трещиной и при медленном растяжении гладких образцов:

а – в 3,5% NaCl при потенциале коррозии;
б – в 3,5% NaCl при катодной поляризации $E = -1{,}1$ В (н.в.э.);
в – в 3,5 % NaCl + 10 г/л $FeCl_3$ + 0,5 г/л NaF, $pH = 3$

Для объяснения высокой склонности немагнитных сталей к КР, не зависящей от уровня прочности ($\sigma_{0,2}$ = 250÷1200 МПа) (рисунок 5.2), предложена теория [535], учитывающая особенности коррозионных процессов в высокомарганцовистых сталях, согласно которой марганец, обладая более отрицательным электродным потенциалом $E_{Mn}$ = –0,70 В (н.в.э.) по сравнению с железом $E_{Fe}$= –0,44 В (н.в.э.), подвергается селективному анодному растворению. Участки металла в донной части язвенных поражений, обедненные аустенитообразующим элементом Mn (вследствие избирательной коррозии), под действием растягивающих напряжений претерпевают фазовое (мартенситное) превращение γ→ε. В свою очередь водород, образованный в результате гидролиза продуктов коррозии по реакции [5.2], диффундирует в металл. Исходя из того, что растворимость водорода в мартенсите на порядок меньше, чем в аустените, это приводит к реализации механизма водородного охрупчивания, трещина растет, а затем вязнет в аустените. Процесс «селективное растворение → мартенситное превращение → гидролиз с образованием водорода → водородное растрескивание → торможение в аустените» повторяется.

Подтверждением предложенной модели является повышение склонности к КР высокомарганцовистых сталей в подкисленном растворе, содержащем сильный окислитель – хлорное железо ($Fe^{+3}$) (рисунок 5.2 в), за счет интенсификации анодного селективного растворения марганца, и, наоборот, предотвращение КР стали марки 45Г17Ю3 в условиях катодной поляризации, полностью подавляющей реакции анодного растворения (рисунок 5.2 б). Аустенитные состаренные стали (содержащие дисперсные частицы) и сталь, упрочненная ε-мартенситом, подвергаются КР при катодной поляризации по водородному механизму (рисунок 5.2 б).

Согласно известным данным, нержавеющие стали аустенитного класса ($\sigma_{0,2}$ = 200÷350 МПа) в отличие от высокомарганцовистых не подвергаются КР в морской воде, но склонны к коррозионному растрескиванию в горячих концентрированных хлоридных растворах (при температуре выше 60 °С) или в водяном паре, содержащем хлориды (см. п. 1.2.3). В научных публикациях [44, 48, 68, 87-94] описаны случаи хлоридного КР в атомной энергетике, химической промышленности, на опреснительных установках и геотермальных электростанциях. Экспериментальным и теоретическим исследованиям КР аустенитных, преимущественно хромоникелевых сталей в указанных средах посвящены работы Скалли, Ньюмана, Кеше, Улига Г.Г., Реви Р.У., Шпайделя М.О., Камачи Мудали, Аскользина П.А., Богоявленского В.Л., Томашова Н.Д., Герасимова В.В., Карзова Г.П., Марголина Б.З., Назарова А.А., Суворова С.А., Хариной И.Л., Шлямнева А.П. и др. [41, 44, 47, 48, 65, 66, 68, 87-94, 105, 141, 339, 348, 398, 536-538].

Вопросы коррозионного растрескивания в морских условиях изучены в основном для достаточно узкого ассортимента марок хромоникелевых нержавеющих сталей в состоянии после закалки

(AISI 316, AISI 304, AISI 321, дуплекс-сталей). К материалам, предназначенным для изготовления изделий морского назначения, разработаны требования, включающие ряд ограничений: по температуре морской воды и содержанию хлоридов – для перечисленных сталей; по величине твердости, пределу текучести и приложенной нагрузке – для холоднокатаных аустенитных сталей; по уровню катодной поляризации – для дуплекс-сталей и т.д. (см. п. 1.2.3; Приложение А, таблица 1).

Необходимость всесторонней оценки сопротивляемости КР высокопрочных азотсодержащих хромомарганцевоникелевых сталей обусловлена вышеописанными рисками, в т.ч.:

- повышением склонности к КР с увеличением прочностных характеристик среднелегированных сталей бейнитно-мартенситного и мартенситного классов;
- вредным влиянием марганца, который способствует ускоренному КР немагнитных сталей;
- недостаточной изученностью вопроса КР нержавеющих аустенитных сталей с неоднородным структурно-фазовым составом и более сложной композицией легирования, чем Cr-Ni стали;
- наличием противоречивых данных о влиянии азота на стойкость к КР (см. п. 1.3.2.1).

В связи с этим данная глава посвящена исследованию сопротивляемости коррозионному растрескиванию нержавеющих Cr-Mn-Ni-Mo-N-V-Nb сталей, полученных с использованием различных механизмов упрочнения. Рассмотрено влияние внутренних (химический и структурно-фазовый состав сталей) и внешних (концентрация хлоридов, температура, pH, катодная и анодная поляризация, присутствие сероводорода) факторов на склонность к КР. Представлены разработанные методологические подходы к ускоренным лабораторным испытаниям на КР нержавеющих сталей, моделирующие критические ситуации морских условий эксплуатации. Часть результатов получена совместно с аспирантом Костиным С.К.

## 5.1 Выбор и обоснование методов испытаний на коррозионное растрескивание

Очевидно, что правильно подобранные методы испытаний могут позволить не только наилучшим образом выявлять структурные составляющие, ответственные за появление склонности азотсодержащих нержавеющих сталей аустенитного класса к коррозионному растрескиванию, но и способны привести к пониманию механизмов КР.

### 5.1.1 Анализ существующих методов испытаний на КР и требований к их проведению

С целью выбора методов испытаний проанализирован ряд отечественных и зарубежных нормативных документов, широко применяемых для оценки стойкости к КР сталей и их сварных соединений в хлоридных средах (см. Приложение Г):

- отечественные ГОСТы 9.901.1; 9.901.2; 9.901.3; 9.901.4; 9.903;
- отечественные методические рекомендации и отраслевые стандарты МР-185-86; Р-50-54-37-88; ОСТ 108.901.01-79; ОСТ 92-4395-86; СТО Газпром 2-5.1-148-2007;
- стандарты Американского общества по материалам и их испытаниям ASTM (American Society for Testing and Materials) ASTM G30; G36; G38; G39; G41; G49; G58; G123; G129; G168; E1681;
- стандарты Международной организации по стандартизации ISO (International Organization for Standardization) ISO 7539;
- стандарты Международной ассоциации инженеров-коррозионистов NACE (National Association of Corrosion Engineers) NACE TM0198; NACE TM0177;
- стандарт Национального управления по воздухоплаванию и исследованию космического пространства NASA (National Aeronautics and Space Administration) NASA-MSFC-STD-3029A.

Из анализа стандартов (см. Приложение Г) следует, что большая часть из них распространяется одновременно на несколько методов испытаний без указания испытательной среды, некоторые – узконаправленные и содержат требования к изготовлению одного типа образцов или к процедуре проведения испытаний в определенной коррозионной среде.

В целом, приведенные методы условно можно классифицировать следующим образом:

- в зависимости от продолжительности испытаний как длительные (от 2000 до 10 000 часов) и ускоренные (от 24 до 1500 часов);
- по используемым образцам: испытания образцов с гладкой поверхностью рабочей части и испытания образцов с острым механическим надрезом и с предварительно выращенной усталостной трещиной (precracked);
- по типу деформирования: испытания при изгибе и при растяжении;
- по способу испытаний: испытания статически нагруженных гладких образцов, испытания статически нагруженных образцов с усталостной трещиной, испытания с использованием медленного деформирования образцов.

#### 5.1.1.1 Испытания на КР статически нагруженных гладких образцов

Испытания статически нагруженных гладких образцов делятся по способу приложения нагрузки: при постоянной деформации и при постоянной нагрузке [44].

Метод с постоянной деформацией заключается в создании в образцах напряженного состояния с помощью фиксированной деформации, выдержке образцов в коррозионной среде в течение заданного, достаточно продолжительного времени (базы испытаний) и контроле появления трещин. Подготовка образцов и проведение испытаний регламентированы целым рядом документов: ГОСТ 9.901.2; ГОСТ 9.901.4; МР-185-86; ОСТ 108.901.01.79; ОСТ 92-4395-86; ASTM G30, G38, G30, G39, G49; NACE TM0177 (см. Приложение Г). Такая масштабность является результатом использования простых, а, следовательно, и более дешевых образцов, и нагружающих устройств, моделирующих, в основном, деформацию при изгибе. К преимуществам испытаний относится также то, что они имитируют напряжения, возникающие при изготовлении изделия (в т.ч. остаточные закалочные и сварочные, сборочные и др.), с которыми наиболее часто связаны разрушения при эксплуатации [334]. Ограничением метода является возможность нагружения только в области упругих деформаций, когда сохраняется линейная зависимость между напряжениями и деформациями в образце, и напряжения можно рассчитать, применяя модуль упругости материала. Вследствие невысоких уровней деформации, создаваемых в образцах, выявление КР для достаточно стойких материалов (в т.ч. нержавеющих аустенитных сталей) требует применения очень агрессивных коррозионных сред, которые могут кардинально изменить механизмы коррозионного растрескивания. Кроме того, недостатком метода по мнению Паркинса [539] считается релаксация напряжений в процессе испытаний, обусловленная тем, что при образовании и раскрытии коррозионных трещин поперечное сечение небольшого образца уменьшается, и возрастает концентрация напряжений в вершине трещин, в конечном счете, достигая значений, соответствующих пределу текучести материала, что вызывает изменение приложенной упругой деформации в пластическую деформацию, с сопутствующим снижением начальной нагрузки. Значительная релаксация напряжений наблюдается, когда в образце много трещин, а малая – когда их немного или одна [539].

При использовании метода с постоянной нагрузкой образцы нагружают чаще всего растягивающими вдоль оси напряжениями определенной величины и выдерживают в коррозионной среде до разрушения или до заданной временной базы. Испытания с постоянной нагрузкой хорошо имитируют разрушения под действием внешних рабочих нагрузок [539] и регламентируются стандартами ГОСТ 9.901.4; ГОСТ 9.903; МР-185-86; ОСТ 108.901.01.79; ОСТ 92-4395-86; СТО Газпром 2-

5.1-148-2007; ASTM G49; NACE TM0177 (см. Приложение Г). По результатам испытаний серии образцов с различным уровнем заданных напряжений строится кривая «напряжение σ – время до появления трещины $\tau_{тр}$» (кривая длительной коррозионной прочности), по которой определяется условный предел длительной коррозионной прочности (или условное пороговое напряжение $\sigma_{п}$), ниже которого не происходит КР при выбранной базе испытаний [526]. В отличие от метода с постоянной деформацией, в ходе испытаний при постоянной нагрузке происходит увеличение уровня напряжений по мере того, как трещина растет, а эффективное сечение испытуемого образца уменьшается. Это свидетельствует о малой вероятности того, что зародившаяся однажды трещина остановится, скорее всего, произойдет более раннее полное разрушение образца с более низкими значениями порогового напряжения, чем при испытаниях с постоянной деформацией.

Общими недостатками испытаний с постоянными нагрузкой и деформацией являются: значительная длительность (2000÷3000 часов), трудоёмкость, требования к большому количеству образцов и испытательных машин (или нагружающих устройств). В случае применения более агрессивных коррозионных сред, например, водного раствора с низким значением pH, содержащего NaCl + $CH_3COOH$ + $CH_3COONa$ и продуваемого $H_2S$, продолжительность испытаний снижается до 720 часов (согласно стандарту NACE TM0177, см. Приложение Г).

Гладкие образцы, применяемые для испытаний на КР при статическом нагружении, условно разделены на три группы [44]:

- упруго-деформируемые образцы (образцы в виде изогнутого бруса, нагружаемые по схемам двух-, трех- и четырехточечного изгиба; образцы двухбалочные сварные и нагруженные с помощью болтов; С-образные и О-кольцевые; образцы на растяжение), требования к конфигурации и размерам образцов регламентированы ГОСТ 9.901.1, 9.901.2, 9.901.4; МР-185-86; ОСТ 108.901.01; ОСТ 92-4395; СТО Газпром 2-5.1-148; ASTM G 38, G 39, G 49, G 58; ISO 7539-2, 7539-4; 7539-5, 7539-6; NACE TM0177;
- пластически-деформируемые образцы (U-образные образцы – в виде прямоугольных полос, согнутых на ~180° вокруг заданного радиуса (в т.ч. петлевые образцы)), требования на образцы приведены в ГОСТ 9.901.3; 9.901.4; ASTM G 30; ISO 7539-3;
- образцы с остаточными напряжениями (от пластической деформации и от сварки) описаны в ГОСТ 26294-84 «Соединения сварные. Методы испытаний на коррозионное растрескивание» и в ASTM G 58.

Из сравнительного анализа схем нагружения следует, что испытания гладких образцов при одноосном растяжении являются более жесткими по сравнению с изгибом. При изгибе максимальное растягивающее напряжение реализуется на выпуклой поверхности образца, резко падая до ну-

ля на нейтральной оси градиента толщины образца, затем изменяясь до сжимающего напряжения с максимумом на вогнутой поверхности. Таким образом, только около 50% поверхности изгибных образцов находится в напряженном состоянии (растяжения, необходимого для КР), причем напряжение по длине образца изменяется от максимума (в середине) до нуля (по краям). Кроме того, как отмечалось выше, при появлении коррозионных трещин напряжения при испытании изгибом снижаются, а при растяжении – увеличиваются.

### 5.1.1.2 Испытания статически нагруженных образцов с усталостной трещиной с применением основных принципов линейной механики разрушения

Испытания статически нагруженных образцов с усталостной трещиной с применением основных принципов линейной механики разрушения базируются на положении, предполагающем наличие трещиноподобных дефектов в реальных конструкциях, которые могут появиться на стадии металлургического производства металла (литейные дефекты, дефекты прокатки, ковки и т.д.) или при изготовлении изделий (при сварке, сборке, механической обработке). Существует вероятность возникновения поверхностных дефектов вследствие протекания локальной коррозии, в т.ч. питтинговой, во время эксплуатации конструкций (особенно из нержавеющих сталей) в агрессивной среде.

Предсуществование механического дефекта при испытании на КР может существенно сократить или практически исключить стадию инициирования трещины. Создание концентратора напряжений достигается при выполнении в образцах острого надреза с заданным радиусом и выращивании из его вершины усталостной трещины. Оценка склонности к КР образцов с трещиной проводится в рамках линейной механики разрушения (ЛМР). Основной характеристикой аппарата ЛМР является силовой критерий – критический коэффициент интенсивности напряжений $K_{IC}$ (*КИН*, иначе трещиностойкость или вязкость разрушения – fracture toughness), определяющий напряженно-деформированное состояние вблизи вершины трещины квазихрупкого материала, где индекс *I* обозначает способ нагружения (нормальный отрыв берегов трещины), по которому обычно происходит рост трещины под действием растягивающих напряжений. Превышение $K_{IC}$ приводит к критическому росту трещины на воздухе. Для корректного применения принципов ЛМР необходимо обеспечение плоскодеформированного состояния у вершины трещины (т.е. отсутствия поперечной деформации), что выполняется при достаточно больших толщинах, когда размер трещины несоизмеримо мал по сравнению с шириной образца, при соблюдении условия:

$$b \geq 2{,}5\cdot(K_{IC}/\ \sigma_{0,2})^2, \qquad (5.3)$$

где $b$– ширина образца.

При испытании в коррозионной среде страгивание трещины происходит при $K_I=K_{ISCC}$ (или в общем случае в агрессивных средах, включая газообразные, в т.ч. водород, – $K_{IEAC}$, где EAC – environment-assisted cracking). Для обозначения $K_{ISCC}$ в литературе часто применяются термины «трещиностойкость в коррозионной среде» или «вязкость разрушения в коррозионной среде». Дальнейшее повышение $K_I \geq K_{ISCC}$ приводит к субкритическому росту трещины (при замедленном разрушении – коррозионном растрескивании), если нагрузка не уменьшена, трещина постепенно дорастает до предельной длины, и при $K_I = K_{Ic}$ ее субкритический рост переходит в критический. Таким образом, получаем $K_{ISCC} \leq K_{Ic}$, и чем больше различаются $K_{ISCC}$ и $K_{IC}$, тем выше склонность к КР.

Известна [44] формула расчета критического значения длины трещины $a_{cr}$, ниже которого в коррозионных условиях (для которых определена величина $K_{ISCC}$) трещина не растет:

$$a_{cr} = 0{,}2\cdot(K_{ISCC}/\ \sigma_{0,2})^2, \qquad (5.4)$$

Для испытаний на КР могут использоваться практически все образцы, применяемые для оценки трещиностойкости на воздухе, в т.ч. приведенные в ГОСТ 25.506 «Методы механических испытаний. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении». Требования к размерам образцов с трещиной, описание их конфигурации и формулы расчета *КИН* содержатся в нормативных документах, ориентированных на определение стойкости к КР: ГОСТе 9.903; методических рекомендациях МР-185-86; зарубежных стандартах ASTM E 1681; ASTM G 168, ASTM E 1681, ISO 7539-6 (см. Приложение Г). В зависимости от характера изменения интенсивности напряжений по мере роста трещины различают:

- испытания с увеличением *КИН*:
  - при осевом растяжении – с применением цилиндрических образцов с кольцевой трещиной, плоских прямоугольных образцов с одной или двумя краевыми трещинами, одной центральной сквозной или поверхностной полуэллиптической трещиной;
  - при консольном, трех- или четырехточечном изгибе призматических образцов с боковой трещиной;
  - при внецентренном растяжении образцов: прямоугольных компактных с краевой трещиной и двухконсольных балочных, С-образных и дисковых с трещиной;
- испытания с уменьшением *КИН* (с применением компактных и двухконсольных балочных образцов, нагружаемых клином или болтом);
- испытания с *КИН = const* (при внецентренном растяжении плоских двухбалочных образцов клино-

видной формы, и при двойном кручении плоских двухбалочных образцов прямоугольной формы).

Менее всех распространены испытания при *КИН = const* несмотря на то, что они пригодны для изучения механизмов КР, т.к. $K_1$ не зависит от длины трещины, которой можно пренебречь при исследовании кинетики процесса КР; также имеются относительно простые выражения для расчета *КИН* и достаточно надежно соблюдается условие плоской деформации в тонколистовом прокате. Недостатками являются: сложность изготовления образцов и выполнения самих испытаний.

К преимуществам испытаний с увеличением *КИН* при постоянной нагрузке по сравнению с экспериментами со снижением *КИН* относятся: наличие широкого спектра образцов и нагружающих устройств и более корректное определение параметров напряжений вследствие меньшей вероятности возникновения расклинивающего эффекта в вершине трещины (и дополнительных напряжений) из-за накопления в ней продуктов коррозии. Однако в случае испытаний с уменьшением *КИН* отсутствие необходимости применения нагружающего оборудования позволяет проводить испытания в сильно агрессивных средах при повышенных давлениях (в автоклавах).

Отличительной особенностью испытаний на КР на базе ЛМР является возможность определения скорости роста трещины (*CPT*). Браун [519] одним из первых применил силовой подход ЛМР для оценки *CPT* при КР, позднее закрепленный в ASTM G 168 (см. Приложение Г), согласно которому процедура определения *CPT* в двухконсольном образце заключается в создании болтом заданной интенсивности напряжений с *КИН*=$K_0$ ($K_{ISCC}$<$K_0$<$K_I$), измерении длины трещины в процессе экспозиции образца в коррозионной среде (рисунок 5.3 а), расчете убывающих значений *КИН* для каждой измеренной длины трещины, построении графика *«КИН–CPT»*, определении $K_{ISCC}$=*КИН* при *CPT*≤$10^{-9}$ см/с (рисунок 5.3 в). При возрастающем *КИН* на двухконсольных и компактных образцах с постоянной нагрузкой (рисунок 5.3 б) также можно определить *CPT*.

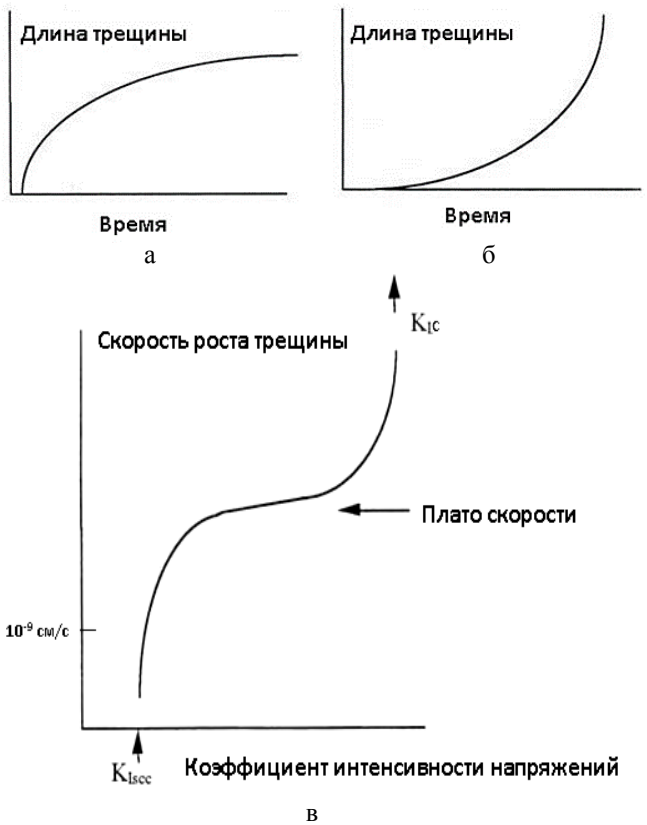



Рисунок 5.3 – Изменение длины трещины при испытании двухконсольных образцов с постоянной деформацией при убывающем *КИН* (а) и с постоянной нагрузкой при возрастающем *КИН* (б); кинетическая диаграмма скорости роста трещины (в) (ASTM G 168)

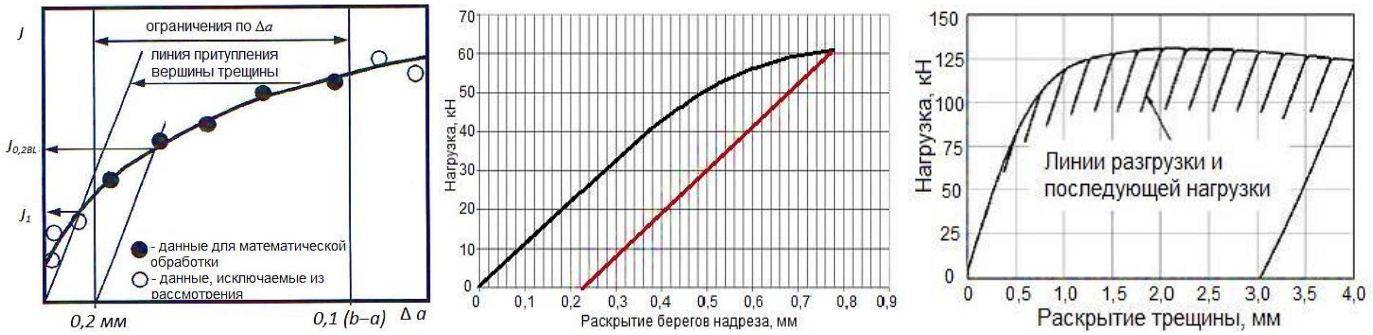
Известны [527] различные способы определения длины трещины. При визуальном периодическом наблюдении или непрерывном мониторинге с помощью видеокамеры следует учитывать кривизну трещины по толщине образца (в соответствие с эпюрой напряжений трещина растет интенсивнее в центральной части образца, но возможно обратное – при специфическом воздействии коррозионной среды на боковые поверхности). Применение боковых канавок, с одной стороны, способствует выпрямлению фронта распространения трещины, с другой – осложняет прямое измерение длины трещины так же, как и наличие продуктов коррозии на поверхности металла (см. ASTM G 168, Приложение Г). Определение длины трещины косвенными методами: с помощью акустической эмиссии (путем регистрации пьезоэлектрическими датчиками колебаний внезапно освобождающейся упругой энергии при страгивании трещины) и за счет изменения электросопротивления образца при уменьшении нетто-сечения – требует дополнительных высокочувствительных приборов, устойчивых к помехам, создаваемым испытательными машинами, в последнем случае также возможно изменение кинетики электрохимических реакций при пропускании электрического тока. Измерения деформации образца (удлинения при растяжении или прогиба при изгибе) в ходе испытаний с постоянной нагрузкой могут свидетельствовать о росте коррозионной трещины лишь приближенно – из-за процессов ползучести.

Для оценки трещиностойкости современных низкоуглеродистых высокопрочных конструкционных сталей, обладающих в отличие от высокопрочных материалов первого поколения не только значительными пределами текучести, но и повышенными вязкостями разрушения $K_{1C}$, обуславливающими большой размер пластической зоны, пропорциональный $(K_{1C}/\sigma_{0,2})^2$, реализация условий хрупкого разрушения становится практически недостижимой (невыполнение условия корректности 5.3), поэтому применяется модель квазивязкого разрушения, положенная в основу нелинейной механики разрушения (НЛМР) [540-542], в рамках которой определяются значения $J$-интеграла, характеризующего работу пластической деформации и разрушения, а также поле напряжений и деформаций при упругопластическом деформировании вблизи вершины трещины (аналогично *КИН* для упругого тела), и раскрытие в вершине трещины $\delta$ или *CTOD* (Crack Tip Open Displacement). Для определения критического значения $J$-интеграла строится $J_R$-кривая, представляющая собой зависимость между значением $J$-интеграла и приращением глубины (подростом) трещины $\Delta a$, характеризующая сопротивление материала медленному стабильному росту трещины при статическом нагружении. Для определения критического значения $\delta$ (или *CTOD*) строится $\delta_R$-кривая (зависимость *«$\delta$ – $\Delta a$»*). Это так называемые $R$-кривые ($R$ – rupture – разрушение). Для построения $J_R$-кривой (или $\delta_R$-кривой) используются два метода:

– многообразцовый метод, более трудоемкий, базирующийся на получении массива данных за счет испытания серии образцов (рисунок 5.4 а), каждый из которых монотонно нагружается до раз-

личных значений перемещения (рисунок 5.4 б) с фиксацией подросшей трещины (например, методом термического окрашивания после разгрузки образца); далее на доломанном образце определяется приращение глубины трещины $\Delta a = a_{конечн} - a_0$;

– метод упругой податливости, основанный на том, что в упругом теле любое смещение под действием известной нагрузки является однозначной функцией длины трещины, это однообразцовый метод, при котором один образец многократно частично разгружается и снова нагружается для продолжения испытания; раскрытие трещины δ измеряется с помощью экстензометра, установленного на образце. С ростом глубины трещины наклон диаграммы «нагрузка $P$ – раскрытие трещины $\delta$» на участке разгрузка–нагрузка уменьшается (рисунок 5.4 в). Величина этого наклона позволяет определить глубину трещины в каждой точке разгрузки с помощью математического аппарата ЛМР без разрушения образца. Ограничением метода является возможность получения корректных результатов только для умеренно пластичных материалов.




а б в

Рисунок 5.4 – Построение $J_R$-кривой многообразцовым методом по ГОСТ 25.506 и ASTM E1820 (а); оценка величины подроста трещины $\Delta a$ по диаграмме «нагрузка-раскрытие» (б); определение $\delta$ методом упругой податливости согласно [543] и ASTM E 1820 (в)

Расчеты силовых (*КИН*) и деформационных (*J*-интеграл, *CTOD*) критериев механики разрушения производятся по формулам, выведенным для каждого типа образцов и способов нагружения и представленным в стандартах ГОСТ 25.506, ГОСТ 9.903, ASTM E 1681, ASTM G 168 (см. Приложение Г), ASTM E 1820 «Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness» и специальных справочниках (Справочник по коэффициентам интенсивности напряжений: В 2-х томах: Пер. с англ. / Под ред. Ю. Мураками. - Москва: Мир, 1990. - Т.1. - 1016с.; Механика разрушения и прочность материалов. Справочное пособие. Том 3. Характеристики кратковременной трещиностойкости материалов и методы их определения. С. Е. Ковчик, Е. М. Морозов. - Киев: Наук. думка, 1988. - 434с.).

Относительно применимости описанных выше подходов ЛМР и НЛМР к проведению испытаний материалов на КР в статических условиях можно заключить следующее:

– несмотря на интенсивное развитие методологии определения параметров трещиностойкости сталей и сплавов различного уровня прочности на базе аппарата механики разрушения (вклю-

чая силовые и деформационные критерии) [544] в отношении судостроительных сталей и их сварных соединений [545-546], материалов атомной энергетики [92], магистральных трубопроводов и т.д., реализация подходов ЛМР применительно к оценке склонности материалов к коррозионному растрескиванию в агрессивных средах осуществляется с большим отставанием;

- широко применяемые базовые стандарты: отечественный ГОСТ 25.506 и зарубежный ASTM E 1820, а также комплекс ASTM, включающий E 399 «Standard Test Method for Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials», E 561 «Standard Test Method for KR Curve Determination», E 813 «Test Method for *JIC*, A Measure of Fracture Toughness» , E 1152 «Test Method for Determining J-R Curves», E 1737 «Test Method for *J*-Integral Characterization of Fracture Toughness», E 1290 «Standard Test Method for Crack-Tip Opening Displacement (*CTOD*) Fracture Toughness Measurement», E 1823 «Standard Terminology Relating to Fatigue and Fracture Testing», E 2472 «Standard Test Method for Determination of Resistance to Stable Crack Extension under Low-Constraint Conditions» – содержат весь спектр требований к подготовке и проведению испытаний на воздухе образцов различного типа с наведенной усталостной трещиной, в т.ч. определению критических значений *КИН*, *J*-интеграла, *CTOD*, построению *R*-кривых при комнатной и повышенных температурах;
- к настоящему времени процедура испытаний на КР с применением принципов ЛМР (на основе определения силовых критериев – *КИН*) регламентируется в нормативных документах ГОСТ 9.903, МР 185-86, ASTM E 1681, ASTM G 168, NACE TM0177 (метод D) (см. Приложение Г), распространяющихся исключительно на высокопрочные стали и сплавы, в которых возможно создание плоскодеформированного состояния в образцах размерами, разумными для осуществления лабораторных испытаний;
- в Крыловском ГНЦ [543] на базе стандартов ГОСТ 25.506 и ASTM E 1820 разработаны методики испытаний на трещиностойкость, позволяющие проводить испытания как на воздухе, так и в морской воде, образцов сталей и титановых сплавов небольшой прочности с определением критических значений *J*-интеграла и *CTOD*.

Опыт проведения испытаний на КР образцов с трещиной на базе НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» показывает, что основными ограничениями метода являются:

- трудоемкость изготовления призматических образцов довольно сложной геометрической формы с точными размерами надреза и боковых канавок, необходимость предварительного нанесения усталостных трещин на специальном оборудовании (пульсаторах, вибраторах);
- жесткие требования ЛМР к размерам образцов для обеспечения условий плоской деформации, а, следовательно, получение некорректных результатов при испытании металлопродукции из

достаточно пластичных сталей с низким и средним уровнем прочности, в т.ч. из аустенитных нержавеющих сталей, применяемых в промышленности в небольших толщинах;

- за пределами корректности ЛМР – необходимость оценки деформационных критериев, основанных на определении подроста и раскрытия трещины, в связи с этим, трудности визуального измерения длины трещины в коррозионной среде, а также методами изменения электросопротивления, акустическим и другими, указанными выше; быстрый выход из строя датчиков раскрытия трещины вследствие их коррозии при длительном воздействии на них паров испытательного раствора; сложность определения момента страгивания трещины;
- при испытании в статических условиях – необходимость длительной работы (в течение тысяч часов) сложных испытательных машин большой мощности;
- в случае ветвления трещины или её развития по определенным структурным составляющим металла (границам сенсибилизированных зерен, межфазным границам и т.д.) применение аппарата ЛМР может быть некорректным, т.к. явное преобладание механизма КР, связанного с анодным растворением, может ослабить влияние концентрации напряжений.

С другой стороны, преимущества метода испытаний на КР образцов с трещиной достаточно очевидны: при соблюдении условий корректности полученные параметры $K_{IC}$ и $K_{ISCC}$, а также вид кинетической диаграммы разрушения (рисунок 5.3 в) являются свойством материала (его химического и структурно-фазового состава, определяющих механические свойства) и не зависят от длины трещины, формы и размеров образцов, что позволяет использовать результаты лабораторных испытаний на КР при оценке ресурса работы изделий и конструкций в агрессивных средах. Кроме того, данным методом возможно определение склонности к КР зон сопряжения металла шва с основным металлом в сварных соединениях, характеризующихся наличием остаточных сварочных напряжений, химической и структурной неоднородностью, высокой вероятностью образования начальных дефектов (типа подрезов) и локальных коррозионных поражений по границе сплавления, обусловленных контактной коррозией электрохимически разнородных металлов.

#### 5.1.1.3 Динамические испытания на КР с медленным деформированием образцов

Широко применяемый в настоящее время метод оценки склонности к КР при медленном деформировании образцов несомненно можно считать самым ускоренным видом испытаний, хо-

рошо согласующимся с различными основными механизмами коррозионного растрескивания, многие из которых связаны с пластической микродеформацией и разрывом пассивной пленки.

Требования к проведению испытаний указанным методом сформулированы в отечественных ГОСТах 9.901.1, 9.901.4 и 9.903; методических рекомендациях МР 185-86 и Р 50-54-37-88; отраслевых стандартах ОСТ 108.901.01-79, СТО Газпром 2-5.1-148-2007 и зарубежных стандартах ISO 7539, ASTM G 49, ASTM G 129, NACE TM0198, NASA-MSFC-STD-3029A (см. Приложение Г). Согласно анализу нормативных документов и научных публикаций [44, 54, 539]:

- для испытаний применяются образцы круглого, кольцевого и прямоугольного сечения; гладкие, с кольцевым или краевым надрезом и усталостной трещиной;
- деформирование осуществляется с малой постоянной скоростью (SSRT– slow strain rate test) или с медленно (но не непрерывно) возрастающей нагрузкой;
- используемые схемы нагружения – одноосное и внецентренное растяжение, трехточечный и консольный изгиб.

Первоначально ускоренный метод испытаний на КР с малой постоянной скоростью деформирования гладких образцов был применен в конце 60-х годов прошлого века Скалли и Паркинсом [539] при изучении КР титановых сплавов в различных средах и мягких сталей в щелочных растворах, разрушение которых при постоянной нагрузке или деформации если и наблюдалось, то на большой временной базе. Долгое время обсуждался вопрос о соответствии результатов испытаний на КР при медленном растяжении с эксплуатационным разрушением материалов и корреляции с уже известными методами [547]. По существу, при испытаниях с постоянной деформацией или постоянной нагрузкой развитие трещины тоже протекает в условиях медленной динамической деформации, но условия испытаний с постоянной скоростью являются более жёсткими, и они в любом случае приводят к разрушению образца и притом достаточно быстро.

Наиболее важным параметром испытаний с постоянной скоростью деформирования является выбор критической скорости $\acute{\varepsilon}_{крит}$, максимально выявляющей склонность к КР [44]. Исходя из того, что при больших скоростях вязкое разрушение происходит раньше, чем смогут развиться коррозионные реакции, необходимые для КР (рисунок 5.5 а), нужны относительно небольшие скорости деформации. Однако при очень низких скоростях обнажаемые участки пассивных металлов (например, титановых и алюминиевых сплавов) в пассивирующих средах успевают репассивироваться, предотвращая протекание реакций анодного растворения и гидролиза продуктов коррозии с выделением водорода, ведущих к растрескиванию. Предполагается [44], что по виду графика влияния скорости деформирования на склонность к коррозионному растрескиванию (изменение отно-

сительного сужения $\psi$) (рисунок 5.5 а) возможно прогнозирование преобладания анодного или катодного механизма КР.

Чем ниже скорость роста коррозионной трещины в системе «металл – среда» при статической нагрузке, тем меньшая скорость деформирования требуется для проведения SSRT испытаний. Для сталей и сплавов и широко используемых коррозионных сред по результатам многочисленных исследований [44, 548] установлены критические скорости деформирования, зафиксированные в стандарте ISO 7539 и находящиеся в интервале от $10^{-7}$ до $10^{-5}$ $с^{-1}$. Так для нержавеющих сталей в растворах хлоридов $\acute{\varepsilon}_{крит} = 10^{-6}$ $с^{-1}$, в высокотемпературных средах $\acute{\varepsilon}_{крит} = 10^{-7}с^{-1}$.

На практике данный вид испытаний (SSRT) сводится к построению диаграмм разрушения в координатах «напряжение $\sigma$ – относительная деформация $\varepsilon$» (рисунок 5.5 б). Оценку склонности к КР проводят, в первую очередь, по изменению пластических свойств (варианты параметров $\beta_\psi=1-\Psi_{среда}/\Psi_{инерт}$; $\beta_\delta=1-\delta_{среда}/\delta_{инерт}$ [549, 550]; $K_\psi=\psi_{среда}/\psi_{инерт}$; $K_\delta=\delta_{среда}/\delta_{инерт}$; $K=(K_\psi K_\delta)/\sqrt{(K_\psi^2+K_\delta^2)}\cdot 100$; $\varepsilon_f=-ln(1-\psi)$ [550]), а также сравнивая кривые «$\sigma$ – $\varepsilon$» в инертной (в сухом воздухе, в газообразном азоте, гелии, аргоне, в масле [549]) и в коррозионной среде, и сопоставляя характеристики, определяемые на диаграммах растяжения: предел текучести, временное сопротивление и работу коррозионного разрушения (площадь под кривой деформации). Кроме того, для обнаружения склонности к КР используется время до разрушения образцов [551], наличие визуально выявляемых трещин и результаты фрактографических исследований изломов [551].

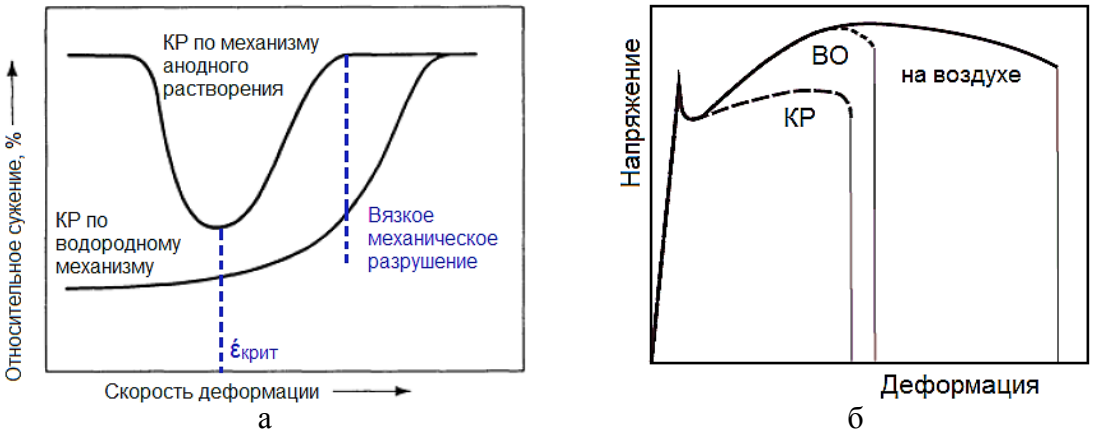



Рисунок 5.5 – Прогнозирование преобладающего механизма коррозионного растрескивания: а - по графику влияния скорости деформирования на относительное сужение (критерий склонности к КР) [44]; б - по характеру диаграммы медленного растяжения в коррозионной среде

К числу достоинств метода SSRT относится то, что он применим для определения склонности к КР сталей и сплавов независимо от уровня прочности и структурного класса. Несмотря на присутствие инкубационного периода (зарождения трещин), продолжительность испытаний достаточно небольшая: $\tau\sim\delta/(100\cdot\acute{\varepsilon})$, где $\delta$– относительное удлинение образца (%), $\acute{\varepsilon}$ - скорость деформи-

рования ($с^{-1}$). Например, для высокопластичной стали аустенитного класса (δ~70%) в растворах хлоридов *($\dot{\varepsilon}=10^{-6}$ $с^{-1}$)* $\tau=0{,}7\cdot10^{6}с$~195 часов. Получение целого ряда перечисленных выше характеристик обеспечивает однозначное определение наличия или отсутствия склонности к КР, кроме того, по характеру диаграммы *«σ –ε»* возможно прогнозирование преобладающего (анодного или водородного) механизма КР (рисунок 5.5 б), а данные металлографических исследований позволяют выявлять «слабые места» в структуре металлов – источники возникновения трещин.

Метод медленного непрерывного деформирования образцов с краевой трещиной объединяет преимущества испытаний SSRT и подходы механики разрушения. В настоящее время общие требования к такому методу испытаний изложены в стандарте ASTM G 129 (см. Приложение Г), согласно которому компактные или изгибные образцы, изготовленные в соответствии с ASTM E 399, подвергаются внецентренному растяжению или изгибу (трехточечному, консольному) с малой постоянной скоростью деформирования. Определение критических значений КИН производится построением 5% секущей. Использование нестандартных (по конфигурации и размерам) образцов разрешается только для проведения сравнительных испытаний (на базе одного типа и размера образцов). Широкое распространение довольно перспективного метода в настоящее время ограничивается недостаточной проработкой вопросов выбора скорости деформирования и корректного определения момента страгивания трещины, например, в стандарте ASTM G 129 эти моменты не уточняются. Существует принципиальная возможность следующих вариантов поддержания постоянной скорости деформирования:

— скорости перемещения плунжера испытательной машины (наиболее аппаратно доступный);
— скорости раскрытия берегов трещины (или расчетной скорости роста трещины, сопоставимой с субкритической СРТ, плато на рисунке 5.3).

Рекомендации по проведению испытаний с монотонно увеличивающейся деформацией или нагрузкой (при деформировании растяжением или изгибом) также содержатся в стандарте ISO 7539-9 (см. Приложение Г).

По результатам испытаний призматических образцов титановых сплавов при трехточечном изгибе с различной постоянной скоростью перемещения плунжера 0,001; 0,00316 и 0,01 мм/мин, что соответствовало скорости роста *КИН* на линейном участке нагружения 0,1; 0,3 и 1,0 МПа√мм/с, Рыбакиной О.Г. и её коллегами из Крыловского ГНЦ [543, 552] предложен алгоритм расчета величины критического значения коэффициента интенсивности напряжений $K_{ISCC}$. Кроме того, при испытании образцов титановых сплавов по методике Крыловского ГНЦ [552-554] получено достаточно эффективное определение момента страгивания трещины за счет непрерывного мониторинга электродного потенциала металла вблизи усталостной трещины. Скачкообразное из-

менение электродного потенциала при страгивании трещины происходит вследствие разрушения пассивной пленки (в вершине трещины), обладающей пониженными пластическими свойствами по сравнению с основным металлом, и низкой трещиностойкости последнего.

Эффективность измерения электродного потенциала с целью выявления момента страгивания трещины в ходе аналогичных испытаний нержавеющих сталей (обладающих менее устойчивой пассивностью) может быть снижена вследствие флуктуаций (разной амплитуды) значений потенциала при непрерывно протекающих процессах питтингообразования и репассивации. Вероятно, для определения характеристик трещиностойкости в коррозионной среде нержавеющих сталей следует дополнительно применять метод упругой податливости.

Согласно стандарту NASA-MSFC-STD-3029A (см. Приложение Г) относительно новым и перспективным по сравнению с вышеописанными является метод испытаний образцов с трещиной с дискретно медленно возрастающей нагрузкой (хотя допускается и непрерывное её увеличение). Требования к такому виду испытаний еще не сформулированы, для формирования единых подходов указывается необходимость проведения исследований широкого спектра сталей и сплавов в различных лабораториях. Ключевыми проблемами являются: выбор значения скорости изменения силовой нагрузки $\dot{P}$ на изгибные образцы с трещиной; поддержание постоянной малой скорости $\dot{P}$ при использовании испытательных машин; работоспособность датчиков раскрытия трещины в коррозионной среде в течение длительного времени. Целесообразность проведения испытаний с постоянной скоростью изменения КИН заключается в возможности получения кинетической диаграммы *«КИН – СРТ»* и определения фактической *СРТ* на плато (рисунок 5.3). В случае с дискретно возрастающей нагрузкой требуется разработка методики, включающей обоснование пошагового увеличения нагрузки.

Для решения задач данной работы, а именно выявления влияния структурных составляющих нержавеющих азотсодержащих сталей аустенитного класса на склонность к КР, по результатам анализа существующих методов выбраны наиболее информативные и в то же время ускоренные виды на базе динамических испытаний с медленным деформированием:

- консольный и 3-точечный изгиб призматических образцов с надрезом и усталостной трещиной;
- одноосное растяжение гладких цилиндрических образцов.

При определении стойкости к сульфидному растрескиванию испытания выполнялись согласно стандарту NACE TM0177 методом А – с постоянной нагрузкой при одноосном растяжении гладких образцов.

### 5.1.2 Разработка методики испытаний на КР образцов с трещиной при консольном изгибе со ступенчато возрастающей нагрузкой

В результате многолетних исследований сопротивляемости высокопрочных судостроительных корпусных сталей к коррозионному растрескиванию в морской воде коллективом коррозионистов ЦНИИ КМ «Прометей» под руководством Харькова А.А. [528, 555] взамен стандартного статического нагружения был предложен метод ускоренных испытаний, предусматривающий медленное ступенчатое нагружение малогабаритных образцов с трещиной при консольном изгибе. Отличие нового подхода от испытаний большой серии образцов с различным уровнем постоянной нагрузки (с построением кривой длительной коррозионной прочности) состояло в применении последовательного пошагового нагружения ограниченного количества образцов до полного разрушения с определением *КИН* (условных вязкостей разрушения в коррозионной среде $K_{QSCC}$ и на воздухе $K_{QC}$) или разрушающих напряжений ($\sigma_{SCC}$ и $\sigma_C$). Использование параметров $K_{QSCC}$, $K_{QC}$, $\sigma_{SCC}$, $\sigma_C$ объяснялось тем, что для сталей с пределом текучести $\sigma_{0,2}$=800÷1200 МПа при малой толщине образца (11 мм) не выполнялось условие ЛМР (корректность определения *КИН*, проводимая по формуле (5.3)), т.е. плоскодеформированное состояние не было реализовано.

Для экспериментов применялись малогабаритные образцы прямоугольного сечения типа Шарпи размером 10×11×60 мм, удобные для лабораторных испытаний (рисунок 5.6 а,б) с *V*-образным надрезом ($l_{надр}$=1,5 мм) и усталостной трещиной ($l_{уст.тр.}$~1,5 мм), выращенной на вибрационной установке. Удлиненная конструкция образца позволяла размещать на нем оригинальную резиновую ячейку с коррозионной средой и электрохимическими электродами (рисунок 5.6 д).

Первоначально данный метод был предназначен исключительно для высокопрочных сталей мартенситного класса с пределом текучести более 800 МПа. По мере доработки методики диапазон исследуемых материалов был расширен для сталей, имеющих бейнитную, бейнитно-ферритную и ферритную структуру и предел текучести более 360 МПа [531, 532, 556]. С целью облегчения процесса выращивания усталостной трещины и снижения пластической деформации в применяемом для испытаний образце типа Шарпи была уменьшена величина радиуса закругления надреза с изначального значения 0,25 мм до 0,10 мм. Разработана процедура выращивания трещины на магнитно-резонансной вибрационной машине RUMUL Cracktronic, включающая использование циклической нагрузки изгибом с постоянной амплитудой и средним уровнем нагрузки с коэффициентом асимметрии цикла *R=0,1*. Трещина выращивалась по специально задаваемой программе со ступенчато уменьшающейся на каждом шаге величиной изгибающего момента. В зависимости от уровня проч-

ности стали количество ступеней было дифференцировано. Для судостроительных сталей с пределом текучести до 1000 МПа использовалась программа с 6 ступенями и начальным уровнем изгибающего момента, соответствующим $0{,}5\sigma_{0,2}$. Переход с первой ступени программы на вторую происходил при падении рабочей частоты магнитно-резонансной вибрационной машины на 0,1 Гц. Переход со второй ступени на третью и далее – при падении частоты на 0,2 Гц. На каждом шаге величина изгибающего момента снижалась на 15-20 %. Для мартенситных сталей с пределом текучести более 1000 МПа количество ступеней уменьшали до 4-х, а начальную нагрузку до $0{,}3\sigma_{0,2}$.

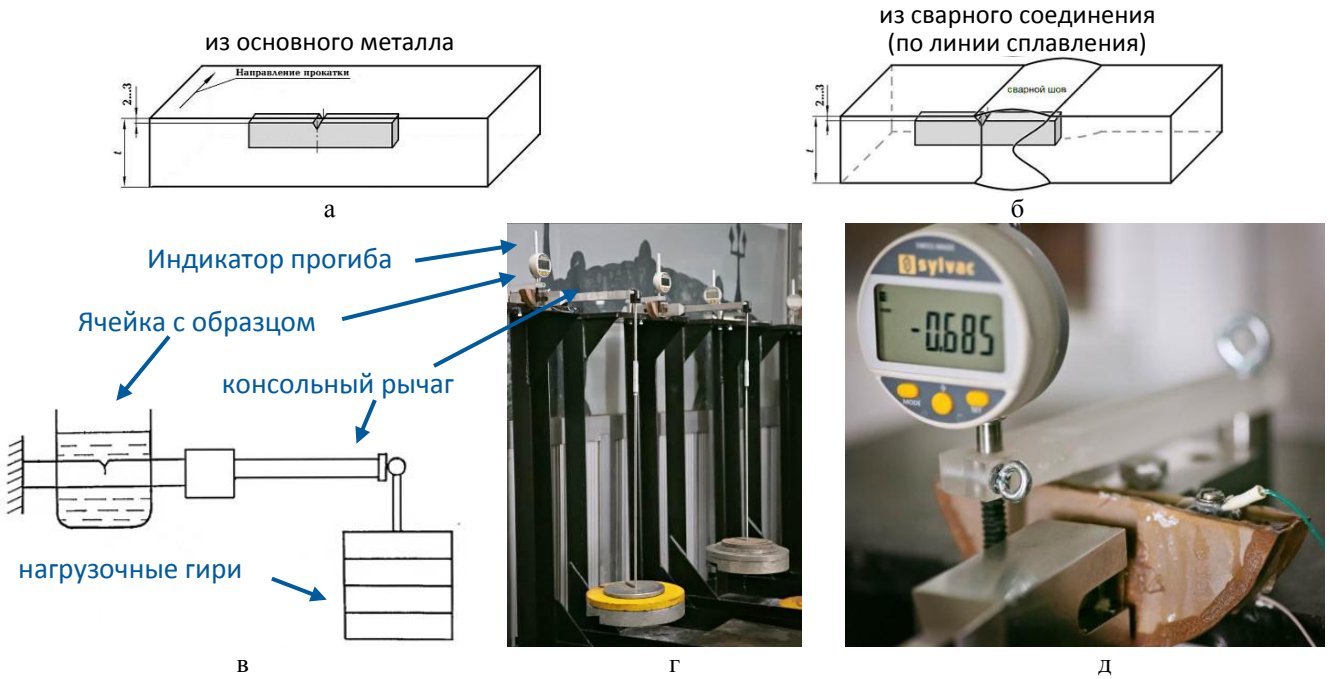



Рисунок 5.6 – Схема вырезки образцов из основного металла (а) и сварного соединения (б), схема (в) и общий вид (г) установки для проведения испытаний на КР при консольном изгибе, коррозионная ячейка, установленная на образец и цифровой индикатор прогиба (д).

Основой испытаний при консольном изгибе является жесткое закрепление одного конца образца, и приложение к другому концу сосредоточенного момента *M*, создаваемого весовой нагрузкой на конце рычага (рисунок 5.6 в, г). Последовательное ступенчатое нагружение образцов осуществляется приращением груза, обычно весом 1 кг. Очередное догружение осуществляется при условии, что в течение 2 часов не происходит увеличения прогиба более 5 мкм

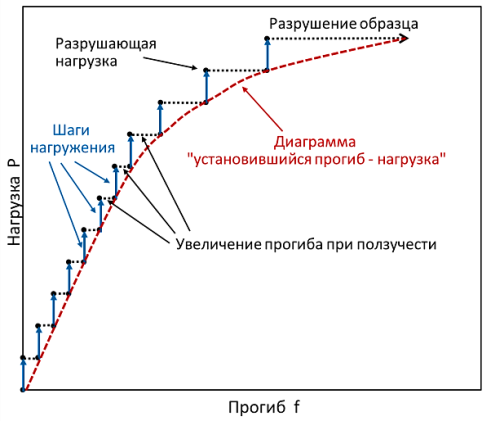



Рисунок 5.7 – Схема проведения испытаний на КР методом консольного изгиба при ступенчато возрастающей нагрузке

(фиксируемого цифровым индикатором или индикатором часового типа) в результате предыдущего нагружения, т.е. после полного затухания процессов ползучести (рисунок 5.7). Считается, что на каждой ступени этап собственно нагружения является только моментом прироста напряжения в образце, а накопление повреждений происходит, в основном, при постоянной нагрузке. В ходе испытаний записываются значения нагрузки $P_i$ и установившегося прогиба образца $f_i$, на основании которых строится диаграмма *«P – f»* (рисунок 5.7). Продолжительность испытаний составляет не менее 720 часов, в случае сильной склонности к КР разрушение образца может происходить при меньшей длительности эксперимента. По окончании эксперимента с помощью оптической измерительной системы Swift Duo с увеличением 20 крат по 11-ти замерам на торце обломка образца определяется средняя длина трещины $l$ (надрез + усталостная трещина) и производится расчет номинальных разрушающих напряжений в среде и на воздухе в соответствии с ISO 7539-6 (см. Приложение Г):

$$\sigma = M / W_n, \qquad (5.5)$$

где $M$ – величина разрушающего изгибающего (консольного) момента;

$W_n$ – момент сопротивления нетто-сечения образца.

Разрушающий момент $M$ вычисляется по формуле:

$$M = L \cdot (P_w + P_h), \qquad (5.6)$$

где $L$ – плечо консольного момента (длина консольного рычага);

$P_w$ – разрушающая гиревая нагрузка;

$P_h$ – вес подвеса для установки гирь;

Момент сопротивления нетто-сечения образца $W_n$ вычислялся по формуле:

$$W_n = \frac{b(h-l)^2}{6}, \qquad (5.7)$$

где $b$ – ширина образца;

$h$ – начальная высота (толщина) образца;

$l$ – длина трещины.

В случае, когда состояние плоской деформации реализуется лишь приближенно, факультативно рассчитываются значения *КИН* с применением следующих формул для консольного изгиба:

– в соответствии с ГОСТ 9.903 (см. Приложение Г):

$$\mathrm{K} = \frac{4{,}12 \cdot \mathrm{M}}{\mathrm{h} \cdot \mathrm{b}^{3/2}} \sqrt{\alpha^{-3} - \alpha^{3}}, \qquad (5.8)$$

где $\alpha = 1 - (l / \mathrm{b})$,

– согласно Справочнику по коэффициентам интенсивности напряжений (Под ред. Ю. Мураками. - Москва: Мир, 1990. - Т.1. - 1016с.):

$$K = \frac{6 \cdot M}{b \cdot h^2} \sqrt{\pi \cdot \alpha} \cdot F_I(\alpha), \qquad (5.9)$$

где значение функции $F_I$ берется из справочника Мураками или вычисляется по формуле:

$F_I(\alpha) = 1{,}122 - 1{,}40\alpha + 7{,}33\alpha^2 - 13{,}08\alpha^3 + 14{,}0\alpha^4$, (5.10)

где $\alpha = \ell / h$ – отношение длины трещины к начальной высоте образца,

– согласно Сиратори М. (Вычислительная механика разрушения / М. Сиратори, Т. Миеси, Х. Мацусита; Перевод с яп. С. Л. Масленникова; под ред. Е. М. Морозова. - М.: Мир, 1986. - 334с.):

$$K = \frac{6 \cdot M}{b \cdot h^2} \sqrt{2b \cdot tg\theta} \, \frac{0{,}923 + 0{,}199 \cdot (1 - \sin\theta)^4}{\cos\theta}, \quad (5.11)$$

где $\theta = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{l}{h}$

Согласно разработанной методике, оценка склонности сталей к КР заключается в сопоставлении значений разрушающих напряжений или *КИН*, полученных в коррозионной среде и на воздухе в виде параметров трещиностойкости $\beta_K = K_{QSCC}/K_{QC}$ или $\beta\sigma = \sigma_{SCC} / \sigma_C$. При этом, как показали эксперименты, величина $\beta_K$ не зависит от формулы, применяемой для расчета *КИН* (5.8; 5.9; 5.11).

Одинаковый характер зависимостей параметра трещиностойкости $\beta_K = K_{ISCC}/K_{IC}$ среднелегированных сталей с пределом текучести $\sigma_{0,2}$=800÷1200 МПа от значения электродного потенциала – наиболее существенного фактора влияния при эксплуатации в морской воде (рисунок 5.8), полученных при испытаниях с постоянной нагрузкой (на базе 2000 часов) и при ступенчатом нагружении (на базе 720 часов), свидетельствует о достоверности разработанной методики, и создании даже более жестких условий (судя по заниженным значениям $\beta$), несмотря на сокращение длительности испытаний почти в 3 раза.

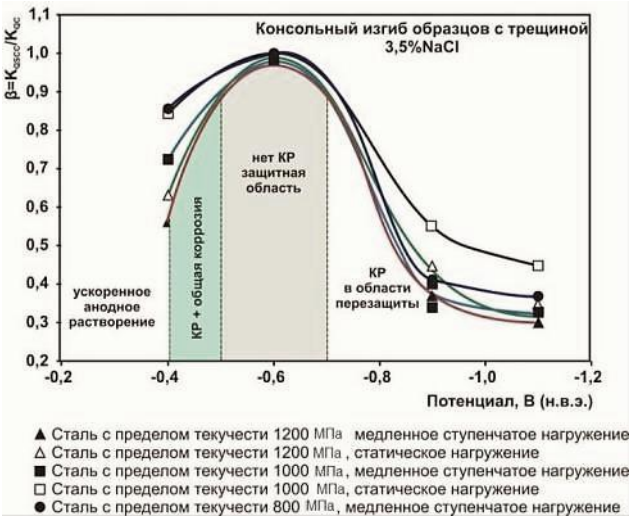



Рисунок 5.8 – Сопоставление параметров трещиностойкости $\beta$, полученных при испытаниях образцов среднелегированных сталей с постоянной нагрузкой (Δ, □) и при ступенчатом нагружении (▲, ■, ●) в 3,5% NaCl в широком интервале электродных потенциалов, включая катодную и анодную поляризацию [555, 556]

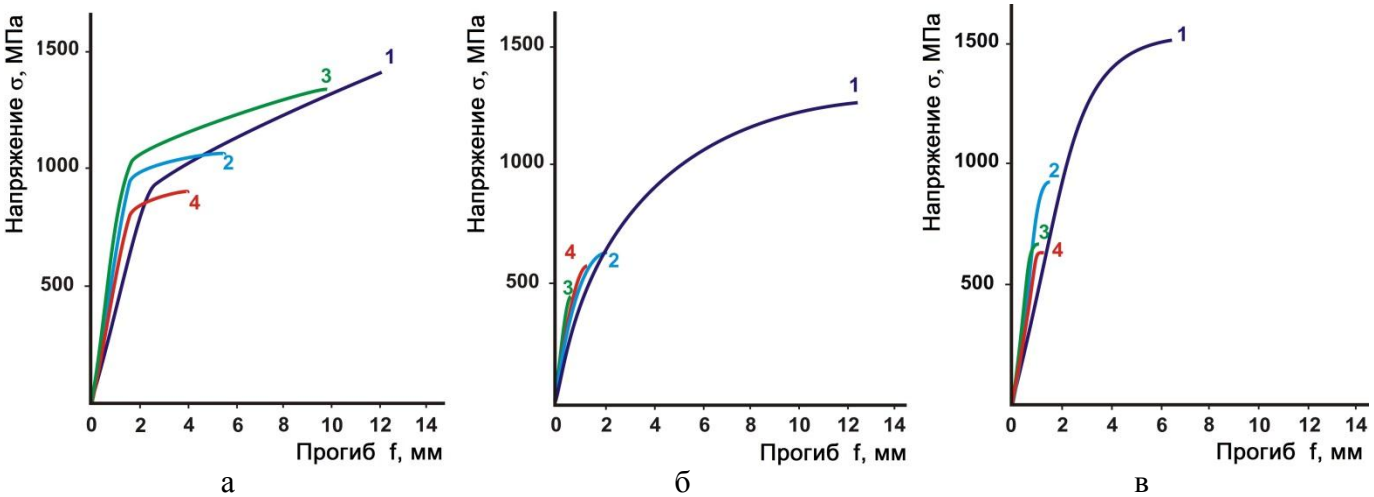
По результатам экспериментальных исследований, осуществленных для широкого круга судостроительных низко- и среднелегированных сталей ($\sigma_{0,2}$=360÷1200 МПа), построен обобщенный график зависимости стойкости к КР от предела текучести (рисунок 5.1 б), и определено критическое значение параметра трещиностойкости $\beta_\sigma > 0{,}85$, обеспечивающее высокую сопротивляемость КР в морской воде. Критериальная оценка по показателю $\beta\sigma$ подтверждена сопоставлением

результатов лабораторных испытаний и исследованием случаев коррозионно-механического разрушения судостроительных конструкций в реальных условиях эксплуатации [531, 532].

Для апробации методики на сталях аустенитного класса были выбраны высокомарганцевые композиции (45Г17Ю3, 08Г20С2Т, 25Г26М3Ф2) с уже известной склонностью к КР, обнаруженной при эксплуатации морских конструкций и при испытаниях с постоянной нагрузкой [170, 290, 443, 533, 534]. Экспериментально установлено, что методика испытаний образцов с трещиной при консольном изгибе со ступенчато возрастающей нагрузкой также эффективно выявляет склонность к КР в 3,5% NaCl низкопрочных аустенитных сталей ($\sigma_{0,2}$=400÷850 МПа) – диаграммы деформирования на воздухе и в коррозионной среде существенно отличаются (рисунок 5.9) [534, 535, 555]. В 3,5% NaCl для всех исследуемых сталей значения показателя $\beta_\sigma < 0,85$ (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Характеристики прочностных свойств, структурно-фазового состава и склонности к КР высокомарганцевых аустенитных сталей

| Марка стали | $\sigma_{0,2}$, МПа | Режимы термической или термопластической обработки стали | Структурно-фазовый состав / механизм упрочнения | Параметр $\beta_\sigma = \sigma_{SCC} / \sigma_C$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 3,5% NaCl | 3,5% NaCl, $E$=-1,1 В (н.в.э.) | 3,5% NaCl + 10г/л $FeCl_3$ + 0,1 г/л NaF ($pH$~3) |
| 45Г17Ю3 | 400 | Горячая пластическая деформация | γ / дислокационный | 0,73 | 0,95 | 0,65 |
| 08Г20С2Т | 620 | Закалка от 1100°С с охлаждением в воде | γ+ε / упрочнение немагнитным ε-мартенситом | 0,49 | 0,35 | 0,46 |
| 25Г26М3Ф2 | 850 | Закалка от 1150°С с охл. в воде + старение при 650°С, 10 часов, охл. в воде | γ+ карбиды ванадия / дисперсионный | 0,54 | 0,44 | 0,42 |




а б в

Рисунок 5.9 – Диаграммы деформирования высокомарганцовистых сталей аустенитного класса 45Г17Ю3 (а), 08Г20С2Т (б), 25Г26М3Ф2 (в) при испытании на КР методом консольного изгиба при ступенчато возрастающей нагрузке

1 – воздух; 2 - 3,5% NaCl; 3 - 3,5% NaCl, $E$ = –1,1 В (н.в.э.); 4 - 3,5% NaCl + 10г/л $FeCl_3$+ 0,1 г/л NaF (pH~3)

Наложение катодной поляризации на образцы горячекатаной стали 45Г17Ю3, подвергающейся КР в морской воде по анодному механизму, защищает металл от ускоренного разрушения, при этом $\beta_\sigma^{45Г17Ю3}$ = 0,95. Коррозионное растрескивание при катодной поляризации сталей 08Г20С2Т и 25Г26М3Ф2 связано с водородным охрупчиванием из-за наличия ε-мартенсита и дисперсных частиц – и при испытании наблюдается низкий уровень величины параметра $\beta_\sigma$ ($\beta_\sigma^{08Г20С2Т}$ = 0,35; $\beta_\sigma^{25Г26М3Ф2}$ = 0,44). Таким образом, критическое значение $\beta_\sigma$ находится в интервале от 0,73 до 0,95, и вполне возможно считать величину 0,85 критерием КР и для аустенитных сталей.

Исходя из сказанного, методика, разработанная на основе отечественных и зарубежных стандартов и изначально ориентированная на испытания высокопрочных сталей ($\sigma_{0,2}$=800÷1200 МПа), целесообразна для оценки склонности к КР и менее прочных материалов с пределом текучести $\sigma_{0,2}$=360÷800 МПа, включая низко- и среднелегированные стали с ферритной и бейнитной структурой и высоколегированные стали с аустенитной структурой. Показано, что варьирование компонентов внешней среды, ускоряющих стадии водородного охрупчивания (катодная поляризация) или анодного растворения (подкисление, присутствие сильного окислителя – $Fe^{+3}$) (рисунки 5.9; 5.2) позволяет прогнозировать механизм коррозионного растрескивания.

### 5.1.3 Разработка методики испытаний на КР гладких цилиндрических образцов при одноосном растяжении с малой постоянной скоростью (SSRT)

Методика испытаний на КР при одноосном растяжении с малой постоянной скоростью (SSRT) была разработана на основе научных публикаций и в соответствии с рекомендациями отечественных и зарубежных стандартов (см. п. 5.1.1.3; Приложение Г). При испытании методом SSRT гладкие цилиндрические образцы из аустенитных сталей с длиной рабочей части 31÷35 мм и диаметром 4÷6,36 мм подвергались одноосному растяжению с относительной скоростью деформации в интервале $\dot{\varepsilon}=10^{-7} – 10^{-6}$ с$^{-1}$, обеспечивая, в основном, продолжительность испытаний не менее 720 часов в отсутствие склонности к КР. Образцы помещались в специальные ячейки из стекла или оргстекла (рисунок 5.10 б, д) с уплотнителями, позволяющими герметично удерживать испытательный раствор в ходе растяжения образца и при его разрушении. Эксперименты проводились на электромеханических испытательных машинах Cormet (Финляндия) и АИМА-5 (Россия) (рисунок 5.10). Для последних (рисунок 5.10 г) был проведен ряд технических модификаций, необходимых для поддержания постоянной низкой скорости деформирования, программного управления с компь-

ютера и непрерывной регистрации нагрузки и деформации в виде диаграммы.




а б в г д

Рисунок 5.10 – Электромеханические машины Cormet (а, б) и АИМА-5 (г, д) для испытаний на КР методом SSRT;
вид ячейки с коррозионной средой, установленными
образцами и протекторами (б, в, д)

С целью получения достоверных данных о стойкости к КР разрабатываемых азотсодержащих материалов этапу исследований предшествовала разработка методики испытаний и выбор эффективных показателей склонности к КР в морской воде. В связи с этим испытанию на КР с малой постоянной скоростью деформирования подвергались образцы сталей различных систем легирования, классов и уровня прочности, и проводился анализ наиболее характерных диаграмм растяжения (рисунок 5.11) и количественных показателей (таблица 5.2).

На диаграмме «напряжение $\sigma$ – относительная деформация $\varepsilon$» определялось максимальное разрушающее напряжение $\sigma_{max}$; по окончании испытаний измерялись относительное удлинение $\delta$ и относительное сужение $\psi$ образцов. Также отмечалось наличие визуально наблюдаемых трещин, проводились фрактографические исследования изломов с помощью оптического и электронного микроскопа. В ряде случаев определялась критическая деформация $\varepsilon_{кр}$, фиксируемая по моменту начала отклонения кривой в коррозионной среде от кривой на воздухе, вызванного появлением и распространением трещин, либо связанного с образованием шейки [529]. Однако из-за сложности установления момента инициирования трещины на поверхности образцов вследствие протекания интенсивной общей коррозии высокомарганцовистых сталей в 3,5 % NaCl, показатель критической деформации $\varepsilon_{кр}$ в работе не применялся.

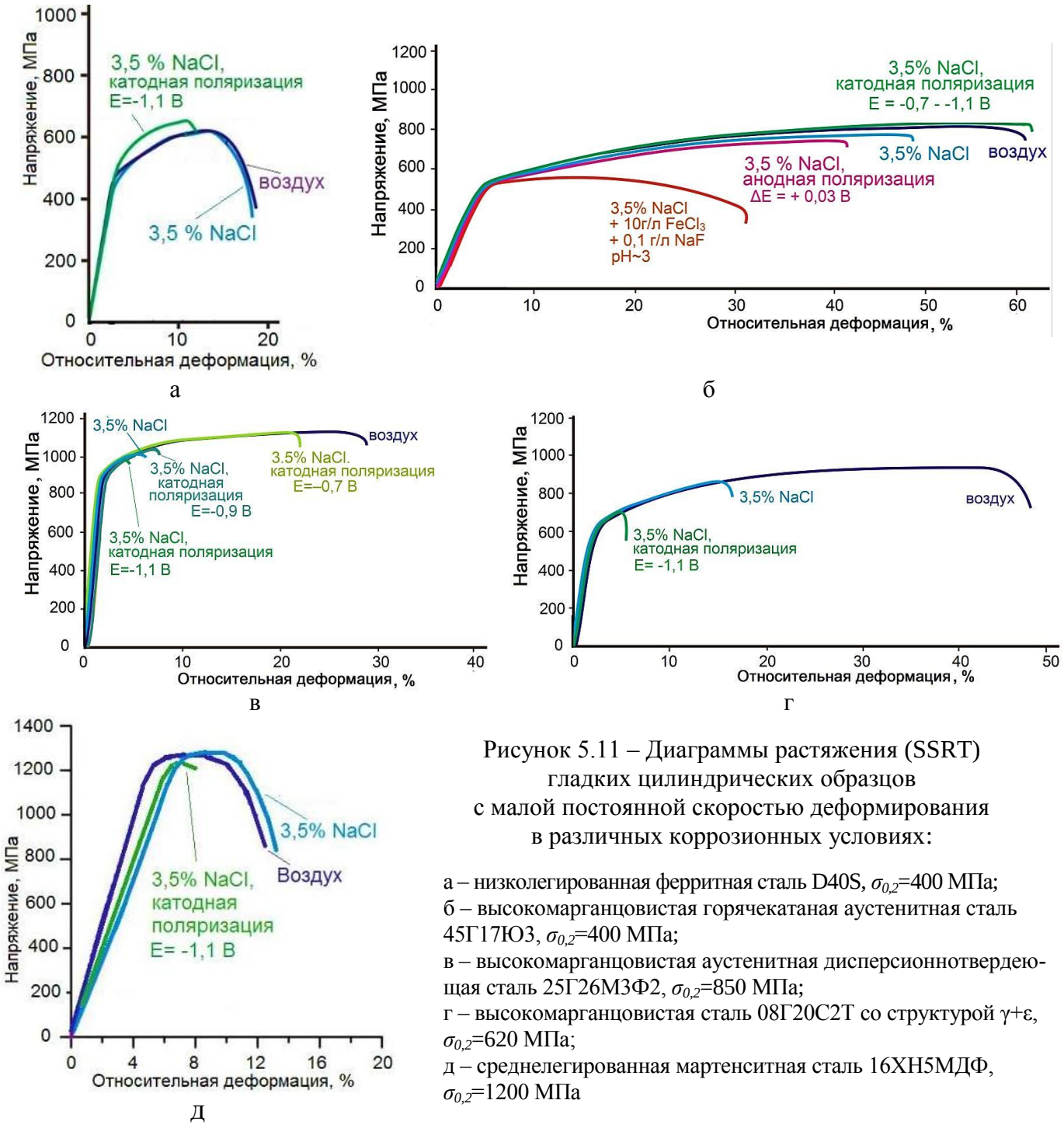



Рисунок 5.11 – Диаграммы растяжения (SSRT) гладких цилиндрических образцов с малой постоянной скоростью деформирования в различных коррозионных условиях:

а – низколегированная ферритная сталь D40S, $\sigma_{0,2}$=400 МПа;
б – высокомарганцовистая горячекатаная аустенитная сталь 45Г17Ю3, $\sigma_{0,2}$=400 МПа;
в – высокомарганцовистая аустенитная дисперсионнотвердеющая сталь 25Г26М3Ф2, $\sigma_{0,2}$=850 МПа;
г – высокомарганцовистая сталь 08Г20С2Т со структурой γ+ε, $\sigma_{0,2}$=620 МПа;
д – среднелегированная мартенситная сталь 16ХН5МДФ, $\sigma_{0,2}$=1200 МПа

Таблица 5.2 – Результаты испытаний сталей различных классов на коррозионное растрескивание методом растяжения с малой постоянной скоростью деформирования (SSRT)

| Марка стали | Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа | 3,5 % NaCl | | | | 3,5 % NaCl, катодная поляризация $E$=-1,1 В (н.в.э.) | | | | 3,5 % NaCl, 10 г/л $FeCl_3$, 0,5 г/л NaF, pH=3 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\frac{\delta_{среда}}{\delta_{возд}}$ | $\frac{\Psi_{среда}}{\Psi_{возд}}$ | $\frac{\sigma_{max}^{среда}}{\sigma_{max}^{возд}}$ | Примеч. | $\frac{\delta_{среда}}{\delta_{возд}}$ | $\frac{\Psi_{среда}}{\Psi_{возд}}$ | $\frac{\sigma_{max}^{среда}}{\sigma_{max}^{возд}}$ | Примеч | $\frac{\delta_{среда}}{\delta_{возд}}$ | $\frac{\Psi_{среда}}{\Psi_{возд}}$ | $\frac{\sigma_{max}^{среда}}{\sigma_{max}^{возд}}$ | Примеч |
| Низколегированная и среднелегированная стали с ферритной и мартенситной структурой | | | | | | | | | | | | | |
| D40S | 400 | ~1 | ~1 | ~1 | шейка | 0,78 | 0,33 | ~1 | хрупкий излом | | | | |
| 16ХН5МДФ | 1200 | ~1 | ~1 | ~1 | шейка | 0,58 | 0,29 | ~1 | хрупкий излом | | | | |

*Продолжение таблицы 5.2*

| Высокомарганцовистые стали аустенитного класса | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 45Г17Ю3 | 400 | 0,77 | 0,70 | ~1 | трещины | ~1 | 0,95 | ~1 | нет трещин | 0,52 | 0,73 | 0,66 | трещины |
| 08Г20С2Т | 620 | 0,30 | 0,05 | 0,92 | хрупкий излом, трещины | 0,11 | 0,05 | 0,75 | трещины | | | | |
| 25Г26М3Ф2 | 850 | 0,23 | 0,05 | 0,89 | хрупкий излом, трещины | 0,24 | 0,05 | 0,87 | трещины | | | | |
| 08Г10Н10Д4 | 260 | 0,68 | 0,95 | 0,80 | трещины | | | | | | | | |
| 08Г10Н10Д4 | 250 | 0,92 | 0,77 | ~1 | трещины | | | | | ~1 | 0,65 | ~1 | трещины |
| 26Г10Н10Д4МФ | 660 | 0,93 | 0,85 | ~1 | надрывы у излома | | | | | 0,72 | 0,74 | 0,83 | трещины |
| 40Г13Н7Д2Ф | 730 | ~1 | 0,70 | ~1 | хрупкий излом | | | | | | | | |
| 40Г10Н10Д2Ф | 830 | 0,80 | 0,65 | ~1 | хрупкий излом, трещины | | | | | | | | |
| 40Г10Н7Д4Ф | 860 | 0,79 | 0,68 | 0,91 | хрупкий излом, трещины | | | | | | | | |
| 40Г10Н10Д2Ф | 890 | 0,72 | 0,87 | ~1 | трещины | | | | | | | | |
| 26Г10Н10Д4Ф | 930 | ~1 | ~1 | ~1 | нет трещин | ~1 | 0,55 | 0,91 | трещины | ~1 | 0,92 | 0,82 | трещины |

Из анализа обобщенных результатов в виде отношений параметров $\delta$, $\psi$, $\sigma_{max}$ образцов, испытанных в коррозионной среде, к соответствующим величинам, полученным на воздухе (таблица 5.2), и сопоставления характера диаграмм растяжения SSRT (рисунок 5.11) следует:

– В отличие от низко- и среднелегированных сталей с ферритной и мартенситной структурой, у которых медленное растяжение гладких образцов обнаруживает чувствительность к КР только при катодной поляризации в области «перезащиты», в высокомарганцовистых сталях аустенитного класса метод SSRT эффективно выявляет склонность к КР в 3,5 % NaCl как при потенциале свободной коррозии, так и при различных уровнях катодной поляризации, а также при подкислении с добавлением хлорного железа. Разница в возможности выявления восприимчивости к коррозионно-механическому разрушению обусловлена различием механизмов КР. При медленном растяжении гладких цилиндрических образцов высокопрочных среднелегированных сталей в отсутствие концентраторов напряжений и конструктивных щелей не происходит локализации анодного растворения металла, накопления и гидролиза продуктов коррозии с выделением водорода. Вся поверхность образца подвергается равномерной общей коррозии, что сдерживает развитие конкурирующих процессов КР, протекающих по водородному механизму. В высокомарганцовистых сталях общая коррозия имеет характер неравноменого, преимущественно избирательного анодного растворения марганца, способствующего формированию локальных коррозионных поражений – концентраторов напряжений.

– Объективным доказательством склонности к КР при испытании сталей методом SSRT является установление факта образования трещин на поверхности образцов и факт хрупкого разруше-

ния образцов в коррозионной среде в сравнении с вязким изломом при испытании на воздухе. В качестве количественного показателя наиболее эффективна характеристика изменения относительного сужения $\Psi_{среда}/\Psi_{возд}$.(ячейки таблицы 5.2, выделенные цветом), в меньшей степени – изменение относительного удлинения $\delta_{среда}/\delta_{возд}$. Последний показателен только при очень сильно выраженной склонности к КР. Ещё в меньшей степени представительно изменение максимального разрушающего напряжения.

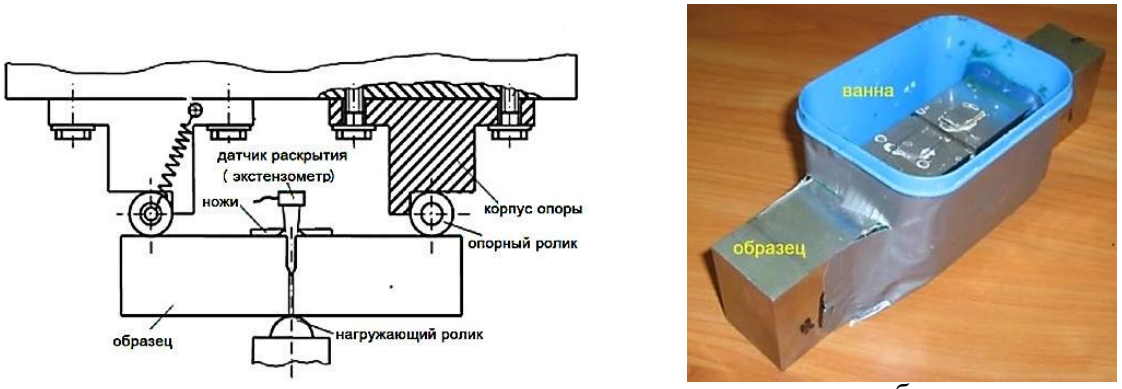
– При проведении исследовательских работ с целью ранжирования аустенитных сталей по степени устойчивости к КР достаточно анализировать не все указанные в таблице 5.2 количественные характеристики, а только $\Psi_{среда}/\Psi_{возд}$ и факультативно – $\delta_{среда}/\delta_{возд}$**.** При этом учитывать, что различие хода кривых диаграмм деформирования в коррозионной среде и на воздухе, изменение вида излома образца после испытаний в агрессивной среде, фиксация трещин на рабочей части образцов, проведение рентгеноструктурного и металлографического анализа продольных шлифов позволяют оценить не только принципиальное наличие склонности к КР, но и его возможный механизм.

### 5.1.4 Испытания на КР методом трехточечного изгиба при медленном деформировании образцов с трещиной

Испытания на вязкость разрушения призматических образцов с номинальными размерами 33х66х300 мм с боковой трещиной по трехточечной схеме нагружения (рисунок 5.12) проводились в Крыловском ГНЦ по совместно разработанной методике РД5.АЕИШ.3636-2013 «Определение склонности сталей к коррозионному растрескиванию методом трехточечного изгиба с малой скоростью деформирования», с учетом рекомендаций ГОСТ 25.506 и методики Крыловского государственного научного центра ИМЯН 32-210-96 («Испытания металлических материалов при статическом нагружении. Методика оценки статической трещиностойкости (вязкости разрушения)»). Образцы вырезались поперек направления проката. Основной инициирующий надрез производился с торца плоскости листа (тип LT по ГОСТ 25.506).

Испытания проводились со скоростью перемещения плунжера 2 мм/мин и 0,02 мм/мин при комнатной температуре на сервогидравлической испытательной машине «Инстрон-1255». В процессе проведения испытаний с помощью цифрового вольтметра производилась запись диаграмм

«нагрузка $P$ – раскрытие трещины $v_z$» и «нагрузка $P$ – перемещение плунжера». Для измерения раскрытия трещины на поверхности образца использовался экстензометр смещения типа «COD» фирмы «Инстрон», устанавливаемый на ножах.




а б

Рисунок 5.12 – Схема испытаний на КР методом трехточечного изгиба (а), образец с установленной на нем пластмассовой ванной (б)

По диаграмме «$P$ – $v_z$» определялось расчетное значение нагрузки $P_Q$ (методом 5%-ной секущей) и максимальная нагрузка $P_{max}$. После проведения испытания образец проходил термическое окрашивание (нагрев до температуры 450 $^oC$, выдержка 2 часа, охлаждение с печью) и производился статический долом образца с целью оценки равномерности фронта трещины и измерения начального $a_0$ и конечного значения $a_к$ глубины трещины. По значениям нагрузок $P_Q$ и $P_{max}$ определялось расчетное значение коэффициента интенсивности напряжений $K_Q$ и условный критический коэффициент интенсивности напряжений $K_C^*$. В результате испытаний не удалось получить корректных значений $K$ (так как не выдерживалось соотношение $P_{max}/P_Q \le 1{,}1$), поэтому определялись характеристики сопротивления росту трещины: критические значения раскрытия в вершине трещины $\delta$ *(CTOD)* и соответствующие им значения $J$-интеграла.

Для определения критического значения $J$-интеграла строилась $J_R$-кривая, представляющая собой зависимость между значением $J$-интеграла и приращением глубины трещины $\Delta a$. Для определения критического значения раскрытия в вершине трещины $\delta$ строилась $\delta_R$-кривая, представляющая собой зависимость между значением $\delta$ и приращением глубины трещины $\Delta a$. Для построения $J_R$-кривой ($\delta_R$-кривой) использовался многообразцовый метод, при котором четыре номинально идентичных образца монотонно нагружались до различных значений перемещения (для обеих скоростей перемещения плунжера). Каждое испытание завершалось при таком перемещении, чтобы получаемые экспериментальные точки располагались на диаграмме «$J$ – $\Delta a$» («$\delta$ – $\Delta a$») с приблизительно равными интервалами по статическому подросту трещины.

### 5.1.5 Испытания на сульфидное (сероводородное) коррозионное растрескивание

Испытания на сульфидное (сероводородное) коррозионное растрескивание проводились в соответствии со стандартом NACE TM 0177, метод А (см. Приложение Г) в НИОЦ «Везерфорд-Политехник» СПбПУ им. Петра Великого, оснащенном комплексом установок «CORTEST», состоящих из нагружающих устройств в виде упругих элементов (колец), коррозионных ячеек, в которые устанавливаются образцы, и системой продувки ячеек инертным газом и сероводородом (рисунок 5.13). В качестве испытательной среды использовали 5%-ный водный раствор хлористого натрия при комнатной температуре, подкисление до *pH*=2,6÷2,8 осуществляли с помощью 0,5%-ного раствора уксусной кислоты. Перед тем, как начать продувку испытательной ячейки сероводородом, раствор предварительно деаэрировали путем продувки его очищенным инертным газом (азотом, аргоном или гелием).




а б в

Рисунок 5.13 – Схема проведения испытаний на сульфидное КР (а), испытательное кольцо (б), стенд «CORTEST» (в)

Сущность метода заключалась в определении порогового напряжения, при котором гладкий цилиндрический образец не разрушался при постоянной растягивающей нагрузке за 720 часов испытаний.

### 5.1.6 Выбор и обоснование коррозионных сред, применяемых при испытании на КР

В связи с тем, что данная работа посвящена исследованию сталей, предназначенных для эксплуатации в морских условиях, то основной объём испытаний на КР осуществлялся в 3,5% водном растворе хлористого натрия NaCl (общепринятой простейшей модели морской воды) и для сравнения – на воздухе. Испытания проводились при комнатной температуре и естественной аэрации.

Учитывая возможность развития процессов КР по водородному механизму, применялись следующие приемы:

- наводораживание раствора путем катодной поляризации, задаваемой потенциостатом, обеспечивая заданную разность потенциалов между электродом сравнения и рабочим электродом (образцом). При катодной поляризации растворение металла невозможно, и поэтому основными реакциями, протекающими на поверхности стали, будут реакции восстановления:

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4\,OH^- \quad (5.12),$$

$$H_2O + \bar{e} \rightarrow \mathbf{H_{адс}} + OH^- \quad (5.13),$$

- наводораживание раствора за счет катодной поляризации с помощью протекторов в виде стержней с основанием 10х10 мм из сплавов на основе Al+Mg+Zn (АП2, АП3, АП4Н, МП) [121-126] (рисунок 5.10 в, д);
- подкисление раствора NaCl (при добавлении HCl с пересчетом содержания хлоридов), способствующее протеканию коррозионных реакций растворения металла с водородной деполяризацией;

$$Fe^0 \rightarrow Fe^{+2} + 2\bar{e} \quad (5.14)$$

$$2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow \mathbf{H_2} \quad (5.15)$$

- испытание в подкисленном водном растворе NaCl, насыщенном сероводородом (5% NaCl + $CH_3COOH$ + $H_2S$ (газ), рисунок 5.13), в котором в общем случае КР является результатом водородного охрупчивания, т.к. исследование кинетики электрохимической реакции ионизации сероводорода в водном растворе показало, что данная реакция протекает в две стадии с выделением атомарного водорода [557]:

$$H_2S \rightarrow H+ + HS^- \quad (5.16)$$

$$H^+ + e- \rightarrow \mathbf{H} \quad (5.17)$$

Ионы сульфида $HS^-$, являясь каталитическим ядом, препятствуют соединению атомов водорода в молекулы, приводя к тому, что значительная часть атомарного водорода проникает в объем металла, накапливаясь в местах сосредоточения напряжений по границам зерен, выделениям карбидов и других частиц, а также в несовершенствах кристаллической решетки [557].

Испытания с катодной поляризацией проводились при потенциалах от минус 1,1 В до минус 0,65 В (по нормальному водородному электроду, *далее по тексту все значения потенциалов по н.в.э.*), т.е. в области потенциалов, задаваемых штатными протекторами, применяемыми в судостроении для защиты от коррозии корпусов судов и морских конструкций [31-33, 123]. Поскольку ранее было установлено [558], что уже при значении потенциала $E$ = –0,59 В начинается выделение водорода, то в указанном интервале обеспечивалась потенциальная возможность наводораживания ста-

ли, способная вызвать КР. При этом больший сдвиг потенциала в отрицательную сторону усиливал опасность коррозионного растрескивания, связанного с водородным механизмом (рисунок 5.11 в).

С целью выявления КР, обусловленного анодным растворением, протекающим в форме локальных видов коррозии (питтинговой, щелевой и межкристаллитной) в пассивных нержавеющих сталях, использованы:

- различные уровни анодной поляризации, создаваемой с помощью потенциостата;
- испытания в традиционно применяемом для ускоренных испытаний химическим методом на питтинговую и щелевую коррозию 6% растворе хлорного железа $FeCl_3$ ($10\%FeCl_3 \cdot 6H_2O$), содержащем сильный окислитель $Fe^{+3}$;
- испытания в растворе 35 г/л NaCl + 10 г/л $FeCl_3$ + 0,1 г/л NaF (pH=3 при добавлении соляной кислоты), специально разработанном сотрудниками ЦНИИ КМ «Прометей» Бардиной В.П., Харьковым А.А., Михневичем А.П., Малышевым В.Н. («Раствор для ускоренных коррозионных испытаний сталей на коррозионное растрескивание», Заявка № 2977767/23 (127160) от 20.08.80), также содержащем сильный окислитель $Fe^{+3}$ и широко применяемом для обнаружения КР высокомарганцовистых сталей (рисунки 5.2 в, 5.9, 5.11 б; таблицы 5.2, 5.3);
- испытания в концентрированных растворах хлоридов натрия, кальция и магния (NaCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$), эффективно выявляющих склонность к КР нержавеющих сталей;
- повышение температуры испытательного раствора до ~100 °С, вызывающее интенсификацию коррозионных реакций и подавление процессов репассивации вследствие уменьшения растворимости кислорода.

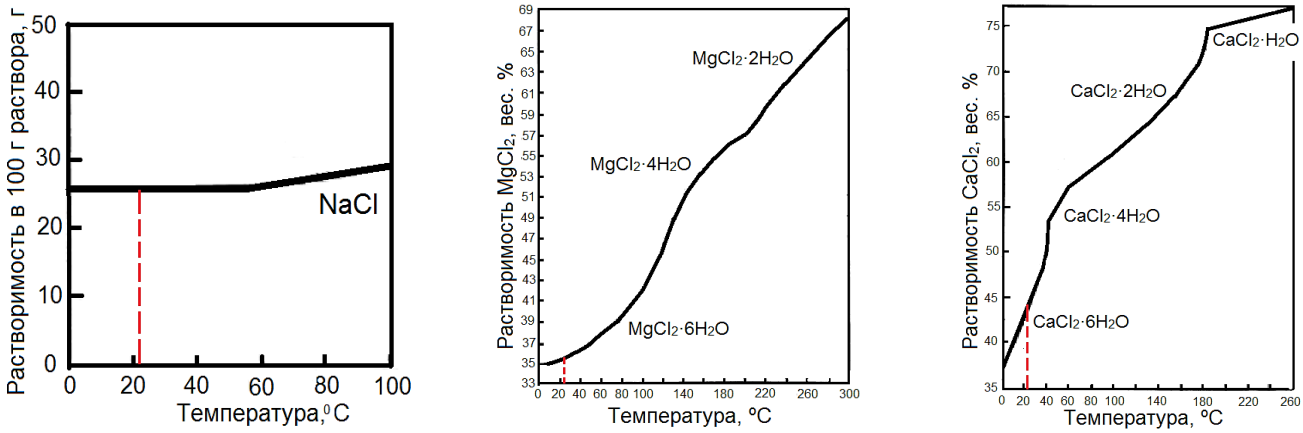
Очевидно, что наиболее жёсткие условия испытаний нержавеющих сталей создаются при одновременном выполнении двух последних пунктов – в горячих концентрированных хлоридных растворах, на этом основаны методы оценки стойкости к КР материалов атомной энергетики, нефтеперерабатывающей и химической промышленности, регламентируемые НТД: ГОСТ 9.901.1; МР-185-86; ОСТ 108.901.01; ASTM G 36; ASTM G 123 (см. Приложение Г). Испытания проводятся в кипящих растворах NaCl (25%), $CaCl_2$ (40÷42%) и $MgCl_2$ (25÷44%), с практически полным исключением репассивации металла внутри питтингов и в щелевых зазорах, и с температурой кипения, зависящей от концентрации соли.

Исходя из сказанного следует, что при разработке новых методологических подходов для ускоренных испытаний нержавеющих сталей на КР применительно к судостроению также целесообразно использовать концентрированный хлоридный раствор, но в температурном интервале до ~100°С (т.е. не достигая температуры кипения, чтобы не применять автоклав). При этом ранжирова-

ние сталей осуществлять, проводя испытания серии образцов при различных температурах, последовательно снижая от 90÷95°С до 20°С и фиксируя минимальную температуру испытаний, при которой наблюдается КР, принимая её за критическую температуру коррозионного растрескивания $T_{крит}^{KP}$.

Выбор испытательного раствора для определения $T_{крит}^{KP}$ проводился на основании известных данных [44] о том, что склонность к хлоридному КР повышается: при увеличении концентрации раствора; при снижении pH; при уменьшении количества растворенного кислорода. И не зависит от вида катионов $Na^{+}$, $Ca^{+2}$ или $Mg^{+2}$ [97], содержащихся в природной морской воде [31, 32, 50].

В первую очередь, необходимо было оценить максимально возможную концентрацию NaCl, $MgCl_2$ и $CaCl_2$ при комнатной температуре, т.к. с увеличением температуры растворимость хлоридов растет, наиболее заметно для солей кальция и магния (рисунок 5.14).




а б в

Рисунок 5.14 – Влияние температуры на растворимость в воде хлоридов натрия (а), магния (б) и кальция (в) [Справочник химика, том 3. Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы / под ред. Б.П. Никольского. - Москва: Химия, 1965. - 1006 с.]

Из сопоставления физико-химических характеристик рассматриваемых солей следовало:

– хлориды кальция и магния обладают преимуществом перед хлористым натрием благодаря большей растворимости в воде и тем самым возможности получения более концентрированных растворов при 20°С (~25% NaCl; ~35% $MgCl_2$; ~42% $CaCl_2$) (рисунок 5.14);

– водные растворы хлоридов кальция и магния являются подкисленными (pH < 7) и обладают определенным буферным действием вследствие реакций гидролиза, характерных для системы «соль, образованная сильной кислотой и слабым основанием» [559]:

$$MgCl_2 + H_2O \rightarrow Mg(OH)Cl + HCl \quad (5.18)$$

$$CaCl_2 + H_2O \rightarrow Ca(OH)Cl + HCl \quad (5.19)$$

При этом хлорид магния в большей степени подвергается процессу гидролизации по сравнению с хлористым кальцием. Раствор соли NaCl, образованной сильной кислотой и силь-

ным основанием и не подверженной гидролизу, имеет нейтральную реакцию (pH~7).

– с повышением концентрации солевого раствора (наиболее возможным для $CaCl_2$ и $MgCl_2$) снижается растворимость кислорода согласно рисунку 5.15 [44].

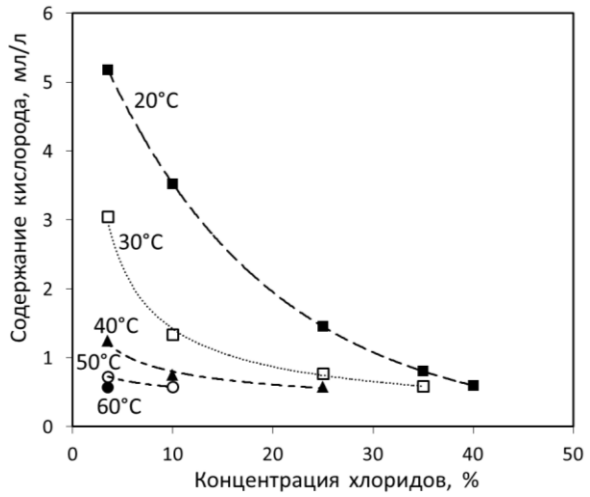


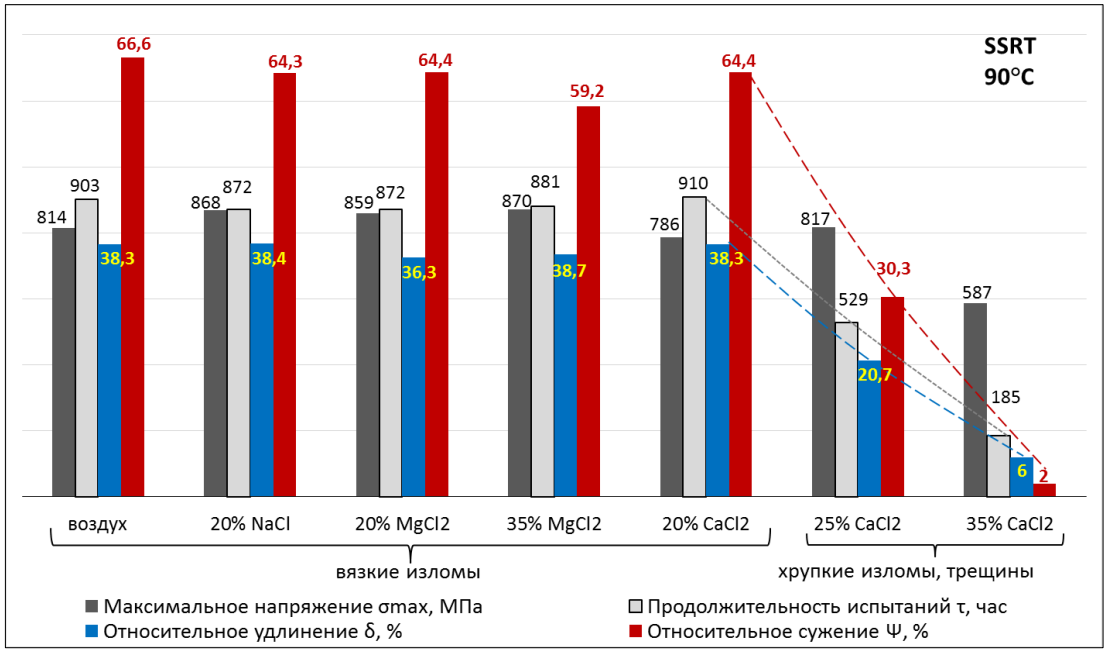

Рисунок 5.15 – Графики зависимости содержания кислорода от концентрации хлоридов и температуры раствора, построенные по расчетным данным согласно известной формуле [44]:
$\ln[O_2]=-173{,}4292+249{,}6339\cdot(100/T)+143{,}3483\cdot\ln(T/100)-21{,}8492\cdot(T/100)+S(-0{,}033096+0{,}014259\cdot(T/100)-0{,}0017\cdot(T/100)^2)$,
где $T$ – температура, К;
$S$ – соленость, мг/кг

В отношении выявляемости коррозионного растрескивания нержавеющих сталей – при анализе научных публикаций получены противоречивые данные по степени влияния на неё катионов $Na^+$, $Ca^{+2}$ или $Mg^{+2}$. В статье [560] приведен следующий порядок снижения агрессивности растворов, вызывающих КР: $CaCl_2 > MgCl_2 > NaCl$. В работе [374] сообщается о более сильном воздействии $MgCl_2$ по сравнению с $CaCl_2$. В публикации [561] исследователи демонстрируют данные о наибольшей чувствительности к КР в растворе NaCl. Поэтому наряду с теоретической проработкой вопроса выбора испытательного раствора для определения $T_{крит}^{KP}$ были выполнены экспериментальные исследования коррозионно-механической прочности в средах $CaCl_2$, $MgCl_2$, NaCl.

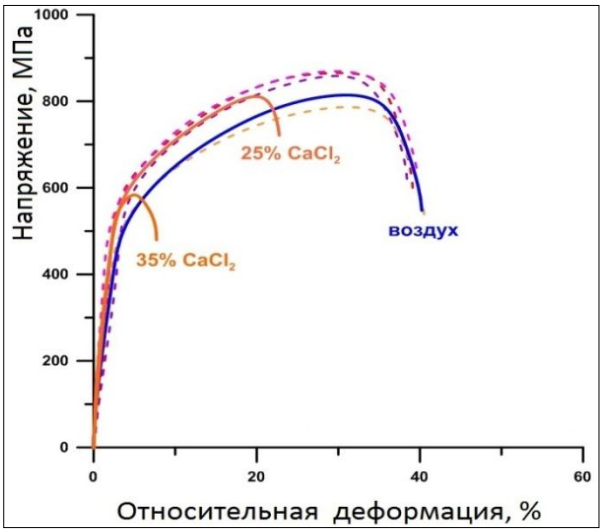
Объектом исследований в части подбора электролита и его концентрации служил металл стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ промышленного изготовления (после ЭШП) с чисто аустенитной структурой. Образцы вырезались из листового проката, полученного по технологии ВТМО (ЗПН, $T_{кп}$=960°С) и обладающего хорошим сочетанием прочностных характеристик и ударной вязкости ($\sigma_{0,2}$=850 МПа, $KCV^{+20}$=210 Дж/см$^2$). Испытания на КР проводились в концентрированных (20, 25 и 35 % масс.) хлоридных растворах NaCl, $MgCl_2$ и $CaCl_2$ при температуре 90 °С по разработанной методике при одноосном растяжении гладких цилиндрических образцов с малой постоянной скоростью $2\cdot10^{-7}$ с$^{-1}$ (п. 5.1.3) на модернизированных машинах АИМА-5, оборудованных специальными нагревательными ячейками.

Эксперименты показали, что образцы азотсодержащей стали вязко разрушаются на воздухе и в 20%-ных хлоридных растворах (NaCl, $MgCl_2$ и $CaCl_2$), а также в 35%-ном растворе хлористого магния после медленного деформирования в течение 870÷910 часов (рисунок 5.16). Более быстрое

(185-529 часов) хрупкое разрушение образцов в 25% и 35% $CaCl_2$ обусловлено образованием коррозионных трещин, растущих из питтингов. При этом установлено значительное снижение пластических свойств: относительного сужения ($\beta_\psi^{25\%CaCl2}$=0,45; $\beta_\psi^{35\%CaCl2}$=0,03) и относительного удлинения ($\beta_\delta^{25\%CaCl2}$=0,54; $\beta_\delta^{35\%CaCl2}$=0,16).




а







б

Рисунок 5.16 – Характеристики стойкости к КР (а) и диаграммы деформирования (б), полученные при испытании стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (ЭШП, ЗПН) методом SSRT ($\dot{\varepsilon}$=2·10$^{-7}$с$^{-1}$) в концентрированных растворах NaCl, $MgCl_2$ и $CaCl_2$ при температуре 90 °С

Таким образом установлено, что металл проявляет чувствительность к КР в 25 % растворе $CaCl_2$, ещё выше склонность к КР при 35 % концентрации хлорида кальция. Исходя из лучшей стабильности раствора 25 % $CaCl_2$ в отношении растворимости соли и большей агрессивности в температурном интервале от 20 до 90 °С, для дальнейших исследований стойкости к КР нержавеющих азотсодержащих сталей по параметру $T_{крит}^{КР}$ выбран 25% раствор хлористого кальция.

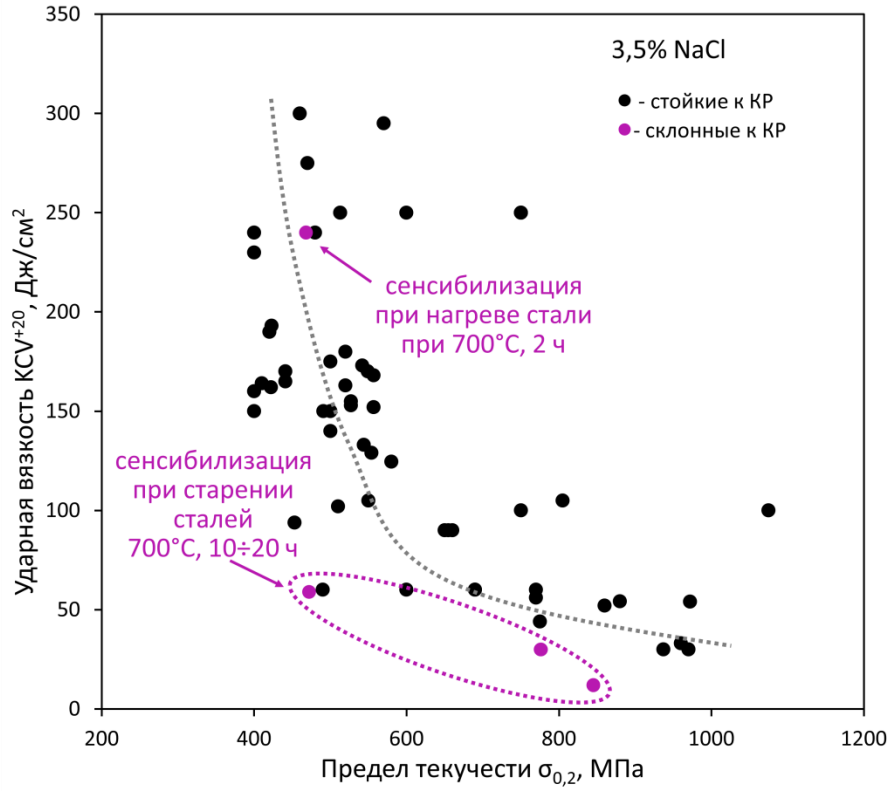
## 5.2 Исследование влияния структурно-фазового состава азотсодержащих сталей аустенитного класса на стойкость к коррозионному растрескиванию в растворах хлоридов при комнатной температуре

С применением разработанных методик (см. пп. 5.1.2 и 5.1.3) исследована сопротивляемость коррозионному растрескиванию образцов нержавеющих аустенитных хромомарганцевоникелевых азотсодержащих сталей. Обобщенные результаты испытаний 60-ти вариантов сталей с переменным содержанием легирующих элементов лабораторной и заводской выплавки, изготовленных по различным технологиям и подробно описанных в главе 2, представлены на рисунке 5.17 и в таблице 5.3. Эксперименты проведены в 3,5% NaCl при комнатной температуре без поляризации и со значительной катодной поляризацией $E$ = –1,1÷–1,0 В (н.в.э.). При испытании методом SSRT (с медленным одноосным растяжением гладких цилиндрических образцов, п. 5.1.3) стали условно считались склонными к КР в случае, когда выполнялось одно из соотношений: $\Psi_{NaCl}/\Psi_{возд} \leq 0{,}85$ или $\delta_{NaCl}/\delta_{возд} \leq 0{,}85$. При ступенчатом нагружении методом консольного изгиба призматических образцов с трещиной (см. п. 5.1.2) критерием стойкости к КР являлся параметр $\beta_\sigma = \sigma_{SCC}/\sigma_C > 0{,}85$.

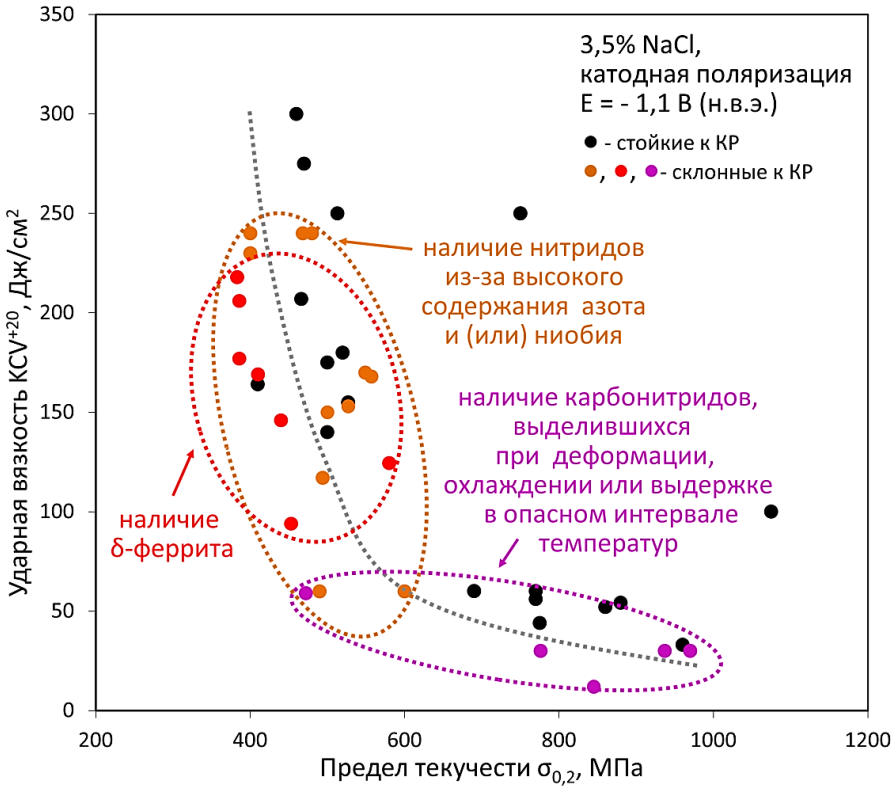
Из экспериментальных данных, полученных в 3,5% NaCl, следует, что по сравнению с высокомарганцовистыми (10÷26% Mn) сталями аустенитного класса (рисунок 5.2 а), проявляющими сильную склонность к КР, исследуемые азотсодержащие стали, также легированные значительным количеством марганца (6÷12%), являются стойкими к КР (кроме вариантов с сенсибилизированной структурой) (рисунок 5.17 а), вероятно, за счет высокой коррозионной стойкости, связанной с наличием пассивной пленки, препятствующей преимущественному (селективному) растворению марганца.

Отмечено, что азотсодержащие стали аустенитного класса за редким исключением сохраняют сопротивляемость к КР в 3,5% NaCl вплоть до достижения предела текучести $\sigma_{0,2}$=1100 МПа (рисунок 5.17 а) в отличие от среднелегированных сталей, обладающих явно выраженной зависимостью склонности к коррозионному растрескиванию от уровня прочности (рисунок 5.1).

Еще большее различие проявляется при испытаниях с катодной поляризацией в опасной области «перезащиты». Хаотичный, на первый взгляд, разброс показателей стойкости к КР вне зависимости от значений механических свойств (рисунок 5.17 б) упорядочивается при сопоставлении данных по КР с особенностями химического, структурно-фазового состава азотсодержащих сталей и технологии их получения (таблица 5.3).




а




б

Рисунок 5.17 – Диаграммы «предел текучести – ударная вязкость» исследуемых хромомарганцевоникелевых азотсодержащих аустенитных сталей с указанием склонности к КР: а - 3,5% NaCl при потенциале коррозии; б - 3,5% NaCl при катодной поляризации $E$ = –1,1 В

Таблица 5.3 – Особенности технологии получения, химического и структурно-фазового состава азотсодержащих сталей аустенитного класса, проявивших склонность к КР в 3,5%NaCl

| № п/п | Марка стали, технология получения | Особенности технологии получения, химического и структурно-фазового состава | $KCV^{+20}$ Дж/см$^2$ | $\sigma_{0,2}$, МПа | 3,5% NaCl | 3,5% NaCl $E$= -1,1 В |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Закалка с прокатного нагрева** | | | | | | |
| 1 | 04Х19Н5Г11М2А (0,56)Ф(0,06)Б(0,35) | Высокое содержание Nb и N, выше максимальной растворимости (N–[N]=0,07%) + пониженные температуры конца прокатки ($T_{КП}$~750°С) → выделение нитридов на дислокациях и по границам зерен | 30 | 937 | $\beta_\psi$=1,05 $\beta_\delta$=0,87 | $\beta_\psi$=0,59 $\beta_\delta$=0,77 |
| 2 | 04Х19Н5Г11М2А (0,56)Ф(0,32)Б(0,34) | | 30 | 970 | $\beta_\psi$=0,98 $\beta_\delta$=1,00 | $\beta_\psi$=0,82 $\beta_\delta$=1,03 |
| **Горячая деформация + аустенитизация (с закалкой в воду)** | | | | | | |
| 3 | 03Х20Н14Г7М2А (0,35)Ф(0,19)Б(0,21) | Небольшое превышение содержания N (N–[N]=0,01%) + недостаточно высокая температура аустенитизации (1050°С) → выделение нитридов | 168 | 557 | $\beta_\psi$=1,00 $\beta_\delta$=1,06 | $\beta_\psi$=0,84 $\beta_\delta$=1,06 |
| 4 | 04Х22Н18Г9М2А (0,38)Ф(0,13)Б(0,40) | Высокое содержание Ni (18%), снижающее растворимость азота + большое содержание Nb (0,40%) → выделение нитридов | 170 | 549 | $\beta_\psi$=1,03 $\beta_\delta$=1,11 | $\beta_\psi$=0,80 $\beta_\delta$=1,01 |
| 5 | 02Х22Н13Г5М2А (0,37)Ф(0,05)Б(0,05) | Содержание N на уровне максимальной растворимости (N=[N]) + недостаточно высокая температура аустенитизации (1050°С) → выделение нитридов | 153 | 527 | $\beta_\psi$=0,99 $\beta_\delta$=1,09 | $\beta_\psi$=0,78 $\beta_\delta$=1,08 |
| 6 | 06Х16Н6Г14М2А (0,41)Ф(0,12)Б(0,01) | Значительное превышение содержания N (N–[N]=0,19%) из-за низкого содержания Cr (16%) + недостаточно высокая температура аустенитизации (1050°С) → выделение нитридов | 240 | 480 | $\beta_\psi$=0,99 $\beta_\delta$=0,85 | $\beta_\psi$=0,78 $\beta_\delta$=0,77 |
| 7 | 06Х16Н6Г14М2А (0,41)Ф(0,12)Б(0,01) | | 240 | 400 | $\beta_\psi$=1,00 $\beta_\delta$=0,85 | $\beta_\psi$=0,78 $\beta_\delta$=0,77 |
| 8 | 06Х16Н6Г14М2А (0,41)Ф(0,12)Б(0,01) | | 230 | 400 | $\beta_\psi$=0,96 $\beta_\delta$=1,00 | $\beta_\psi$=0,72 $\beta_\delta$=0,84 |
| 9 | 06Х18Н5Г12А(0,55) Б(1,00) | Высокое содержание Nb (1,0%) или V (1,0%) + недостаточно высокая температура аустенитизации (1050°С) → выделение нитридов | 60 | 490 | | $\beta_\psi$=0,60 $\beta_\delta$=0,87 |
| 10 | 06Х20Н5Г12А(0,55) Ф(1,06) | | 60 | 600 | $\beta_\psi$=1,05 $\beta_\delta$=1,00 | $\beta_\psi$=0,79 $\beta_\delta$=0,99 |
| 11 | 04Х20Н7Г11М2А (0,05)Ф(0,12)Б(0,08) | Низкое содержание N (0,05%) → образование двухфазной аустенитно-ферритной структуры | 94 | 453 | $\beta_\sigma$=0,97 | $\beta_\sigma$=0,82 $\beta_\psi$=0,36 $\beta_\delta$=0,42 |
| 12 | 03Х19Н7Г11М2А (0,05)Ф(0,23)Б(0,17) | Низкое содержание N (0,05%) → образование двухфазной аустенитно-ферритной структуры | 206 | 386 | $\beta_\sigma$=0,99 | $\beta_\psi$=0,47 $\beta_\delta$=0,57 |
| 13 | 04Х19Н7Г11М2А (0,10)Ф(0,27)Б(0,16) | Низкое содержание N (0,10%) → образование δ-феррита | 218 | 383 | $\beta_\sigma$=0,99 | $\beta_\psi$=0,48 $\beta_\delta$=0,57 |
| 14 | 04Х19Н7Г10М2А (0,20)Ф(0,24)Б(0,16) | Низкое содержание N (0,20%) → образование δ-феррита | 177 | 386 | $\beta_\sigma$=0,99 | $\beta_\psi$=0,68 $\beta_\delta$=0,68 |
| 15 | 05Х19Н7Г11М2А (0,17)Ф(0,21)Б(0,16) | Низкое содержание N (0,17%) → образование δ-феррита | 169 | 410 | $\beta_\sigma$=0,99 | $\beta_\sigma$=0,84 |
| 16 | 05Х20Н7Г12М2А (0,34)Ф(0,24)Б(0,16) | Низкое содержание N (0,34%) → образование δ-феррита | 146 | 440 | $\beta_\sigma$=0,99 | $\beta_\psi$=0,74 $\beta_\delta$=0,70 |
| 17 | 04Х19Н6Г11М2А (0,41)Ф(0,70)Б(0,27) | Повышенное содержание ферритообразующих элементов + высокотемпературная закалка (1200°С) → образование δ-феррита | 125 | 580 | $\beta_\sigma$=1,02 | $\beta_\sigma$=0,80 |
| 18 | 06Х18Н10Г17М2А (0,33)Ф(0,14)Б(0,41) | Высокое содержание Nb (0,41%) | 150 | 500 | $\beta_\psi$=0,98 $\beta_\delta$=1,02 | $\beta_\psi$=0,81 $\beta_\delta$=1,02 |
| **Нагревы при температуре 700°С** | | | | | | |
| 19 | 09Х20Н5Г10М2А (0,45)Ф(0,12)Б(0,09) | Повышенное содержание углерода (0,54%) + низкое содержание Nb (0,09%) и V (0,12%) + старение при 700°С, 2 ч → сенсибилизация | 240 | 468 | $\beta_\sigma$=0,94 $\beta_\psi$=0,46 $\beta_\delta$=0,18 | $\beta_\sigma$=0,66 $\beta_\psi$=0,55 $\beta_\delta$=0,62 |
| 20 | 09Х20Н5Г10М2А (0,45)Ф(0,12)Б(0,9) | Повышенное содержание углерода (0,54%) + низкое содержание Nb (0,09%) и V (0,12%) + старение при 700°С, 10 ч → сенсибилизация | 59 | 472 | $\beta_\sigma$=0,71 $\beta_\psi$=0,51 $\beta_\delta$=0,07 | $\beta_\sigma$=0,77 $\beta_\psi$=0,63 $\beta_\delta$=0,41 |
| 21 | 04Х19Н5Г11М2А (0,50)Ф(0,54)Б(0,24) | Высокое содержание V (0,54%) + повышенное содержание N (0,50%) + старение при 700°С, 20 ч → выделение нитридов | 30 | 776 | $\beta_\psi$=0,27 $\beta_\delta$=0,28 | $\beta_\sigma$=1,40 |
| 22 | 04Х19Н5Г11М2А (0,41)Ф(0,70)Б(0,27) | Повышенное содержание ферритообразующих элементов + высокотемпературная закалка (1200°С) → образование δ-феррита + старение при 700°С, 20 ч → распад ферритной фазы | 12 | 845 | $\beta_\sigma$=1,89 | $\beta_\sigma$=2,18 |

На основании выполненного анализа (рисунок 5.17, таблица 5.3) выделены следующие области склонности к КР азотсодержащих сталей:

– в 3,5% NaCl без поляризации (при потенциале свободной коррозии):
  − состаренные высокоуглеродистые сенсибилизированные стали с пределом текучести $\sigma_{0,2}$=470÷845 МПа и пониженными значениями ударной вязкости $KCV^{+20}$=10÷60 Дж/см$^2$;
– в 3,5% NaCl при катодной поляризации в области перезащиты ($E$ = −1,1 В, н.в.э.):
  1) стали с $\sigma_{0,2}$=400÷600 МПа и $KCV^{+20}$=60÷240 Дж/см$^2$, с концентрацией азота, превышающей максимальную растворимость, и (или) высоким содержанием ниобия, после аустенитизации при температуре, недостаточной для растворения нитридов;
  2) стали, обладающие повышенным пределом текучести $\sigma_{0,2}$=470÷970 МПа и низкими значениями $KCV^{+20}$=12÷60 Дж/см$^2$ вследствие выделения значительного количества карбонитридов при старении, прокатке при пониженных температурах или при медленном охлаждении после горячей деформации;
  3) стали с $\sigma_{0,2}$=380÷580 МПа и $KCV^{+20}$=90÷220 Дж/см$^2$, имеющие ферритную фазу после высокотемпературной закалки из-за высокого содержания ферритообразующих элементов или сниженного количества аустенитообразующих элементов.

Таким образом, при проведении экспериментальных исследований в 3,5% NaCl при комнатной температуре, осуществленном для широкого круга азотсодержащих сталей, определены основные факторы фазового состава и структурного состояния, способные вызвать появление склонности к коррозионному растрескиванию в морских условиях. Следующей задачей являлось более детальное изучение влияния отдельных факторов, выявление механизма КР, установление количественных закономерностей.

### 5.2.1 Коррозионное растрескивание азотсодержащих сталей, полученных с применением твердорастворного способа упрочнения и ВТМО

Исследования коррозионно-механической прочности в 3,5% NaCl при комнатной температуре показали высокую стойкость к КР азотсодержащих аустенитных сталей (рисунок 5.17 а):

– с различным содержанием легирующих элементов N, Cr, Mn, Ni, Mo, V, Nb (см. п. 2.1);
– выплавленных в лабораторных и заводских условиях, открытым способом и с применением ЭШП (см. п. 2.1.5.4);

– полученных с применением ВТМО по схеме «закалка с прокатного нагрева» с различной величиной температуры конца прокатки и скорости охлаждения после прокатки (см. п. 2.1.5);
– подвергнутых аустенитизации (закалке в воду, как от высоких температур, попадающих в область образования δ-феррита, так и от пониженных температур, недостаточных для полной гомогенизации аустенитной структуры – растворения карбонитридов);
– содержащих внутризеренные и зернограничные карбидные и нитридные фазы, δ-феррит, рекристаллизованную, деформированную, фрагментированную и субзеренную структуру;
– имеющих предел текучести $\sigma_{0,2}$=380÷980 МПа и ударную вязкость $KCV^{+20}$=30÷250 Дж/см$^2$.

Диаграммы SSRT на воздухе и в 3,5% NaCl практически совпадали (рисунок 5.18 а, б), разрушение образцов происходило после значительной пластической деформации в подавляющем большинстве случаев – с образованием шейки (рисунок 5.18 д). Аналогичная ситуация наблюдалась и при испытании методом ступенчатого консольного изгиба (рисунок 5.18 в, г), фрактографические исследования не выявили принципиальных различий в изломах образцов, испытанных в NaCl и на воздухе, разрушение носило вязкий характер (рисунок 5.18 е).

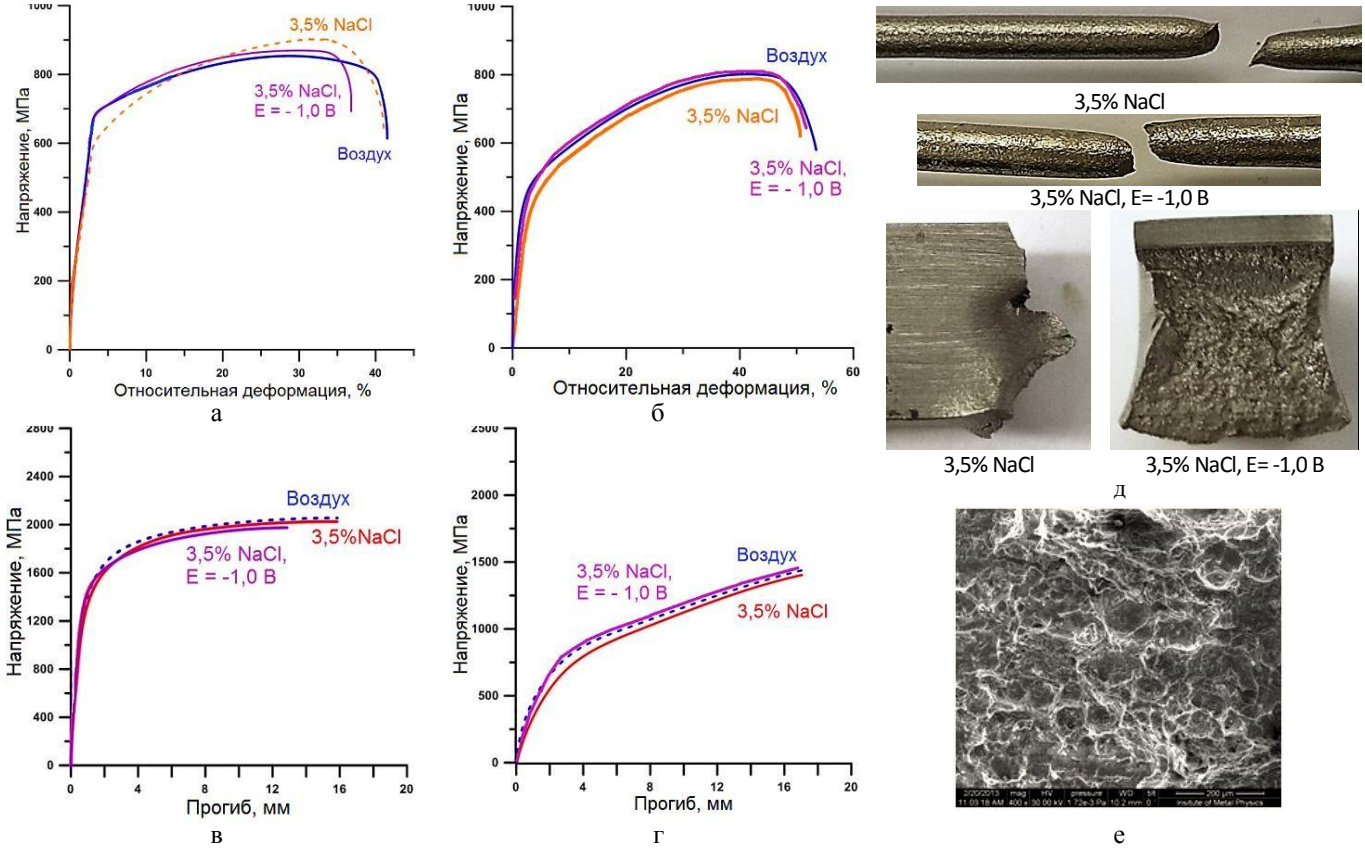



Рисунок 5.18 – Типичные диаграммы деформирования (а-г) и вид испытанных образцов (д) азотсодержащих сталей, изготовленных по технологии ВТМО (а, в, д) и после аустенитизации (б, г): а, б – при испытании на КР методом SSRT; в, г – при испытании на КР методом консольного изгиба при ступенчатом нагружении; е - вязкий чашечный излом образцов в 3,5% NaCl

Испытания при катодной поляризации, необходимой для защиты нержавеющих сталей от питтинговой и щелевой коррозии при эксплуатации в морской воде, оказались более жесткими для азотистых сталей, содержащих δ-феррит или карбонитридную фазу (рисунок 5.17 б), поэтому данные случаи требуют отдельного рассмотрения.

#### 5.2.1.1 Исследование влияния δ-феррита на сопротивляемость КР при испытании методом консольного изгиба образцов с трещиной

Образование δ-феррита в высокопрочных нержавеющих азотсодержащих сталях аустенитного класса, главным образом, обусловлено стремлением:

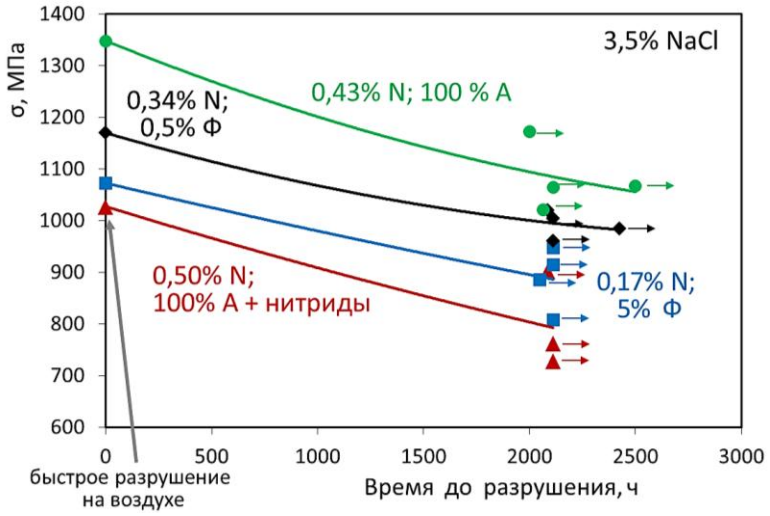
- легирования максимально возможным количеством хрома, способствующим высокой стойкости к питтинговой и щелевой коррозии и увеличению растворимости азота в стали;
- снижения концентрации никеля, уменьшающего растворимость азота;
- повышения температуры нагрева перед горячей пластической деформацией и под закалку для более полного растворения нитридных фаз (гомогенизации стали).

В случае нарушения технологии выплавки возможна ситуация недостаточного легирования азотом, также приводящая к формированию ферритной фазы. В данной работе влияние δ-феррита на сопротивляемость КР изучалась с учетом последнего случая. Это позволило не только установить взаимосвязь характеристик коррозионно-механической прочности с количеством ферритной фазы, но и определить оптимальное содержание азота в стали.

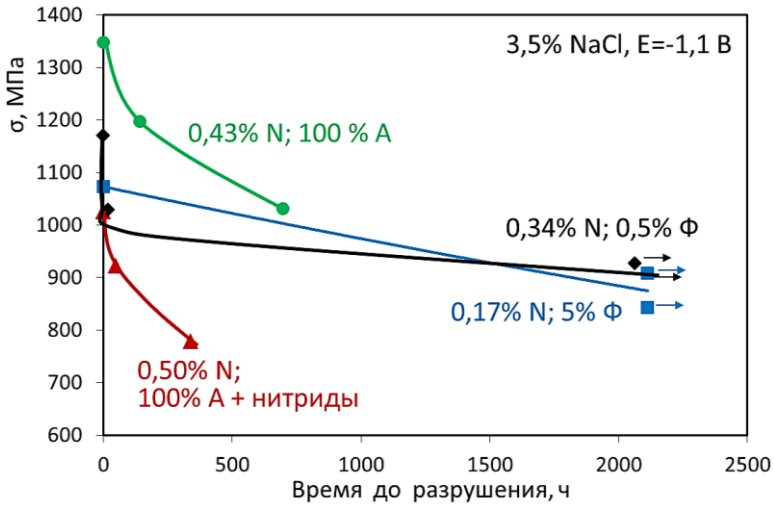
Исследования проводились на образцах стали базовой композиции 20%Cr-7%Ni-11%Mn-1,5%Mo-0,22%V-0,17%Nb (типа 04Х20Н6Г11М2АФБ) с переменным содержанием азота (см. Приложение А). Выплавленные в лабораторных условиях 40-кг слитки стали были прокатаны на пластины по технологии ВТМО (ЗПН), затем подвергались термической обработке – высокотемпературной закалке от 1200 °С в воду. Из металлографических, магнитометрических и рентгеноструктурных исследований следовало, что с увеличением концентрации азота от 0,01 до 0,50 % происходят существенные изменения структурно-фазового состава закаленных сталей: с переходом от двухфазной аустенитно-ферритной структуры с количеством δ-феррита 19-30 % (при 0,10-0,01 % N) к преимущественно аустенитной структуре, содержащей 0,5-7% ферритной фазы (при 0,34-0,17 % N), далее к чисто аустенитной структуре (при 0,43% N), и при 0,50% N – к аустениту с выделе-

ниями нитридов (см. Приложение Б, рисунок 2). При этом наиболее структурно-чувствительной оказалась характеристика ударной вязкости при практически постоянных значениях пластических свойств и предела текучести на уровне 380÷500 МПа (см. Приложение Б, рисунок 1 г, з, м).

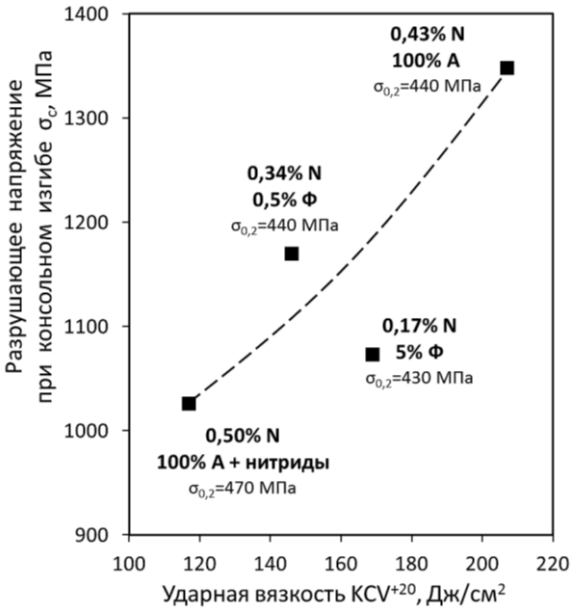
Испытания сталей на КР с постоянной нагрузкой по схеме консольного изгиба в 3,5% NaCl без поляризации и при значительной катодной поляризации ($E$= –1,1 В) проводились при напряжениях, составляющих от 88 до 71 % от разрушающих напряжений на воздухе (т.е. от 0,88 $\sigma_{SCC}/\sigma_C$ до 0,71 $\sigma_{SCC}/\sigma_C$). В свою очередь значения $\sigma_C$ определялись структурно-фазовым составом сталей и увеличивались с ростом ударной вязкости вне зависимости от величины предела текучести (рисунок 5.19 в). В 3,5% NaCl без поляризации нагруженные образцы всех плавок простояли базу испытаний (2000 часов и более) без разрушения, т.е. не проявили склонности к КР (рисунок 5.19 а).




а




б

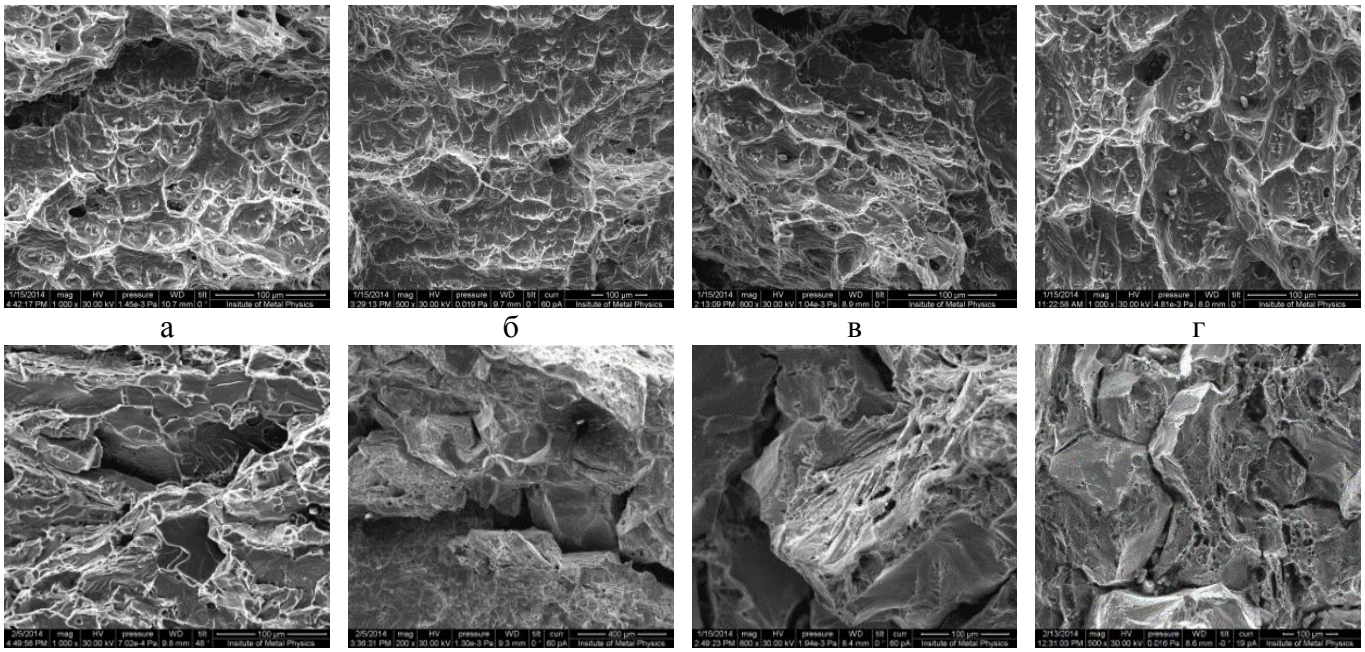



в

Рисунок 5. 19 – Кривые длительной коррозионной прочности образцов стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с различным содержанием азота, полученные при испытании методом консольного изгиба с постоянной нагрузкой в 3,5% NaCl при потенциале свободной коррозии (а) и при катодной поляризации $E$ = –1,1 В (б); влияние ударной вязкости и содержания δ-феррита на значения разрушающего изгибного напряжения при быстром нагружении на воздухе (в)

В наводороженном катодной поляризацией хлоридном растворе значения предела длительной коррозионной прочности $\sigma_{SCC}$ коррелировали с разрушающими напряжениями на воздухе $\sigma_C$ (рисунок 5.19 б): лучший результат $\sigma_{SCC}$ ~ 1030 МПа получен для гомогенной аустенитной стали с 0,43 % N, пониженные характеристики $\sigma_{SCC}$ ~ 900 МПа – для сталей с 0,5 и 5 % δ-феррита (при 0,34 и 0,17 % N) и наименьшая величина $\sigma_{SCC}$ ~ 780 МПа – для высокоазотистой (0,50 % N) безферритной стали с нитридной фазой [562].

Изломы образцов сталей с разным содержанием азота, испытанных в условиях катодной поляризации (рисунок 5.20 д-з), в корне отличались от вязких ямочных изломов на воздухе (рисунок 5.20 а-г). Во всех аустенитных и двухфазных сталях с 0,17÷0,50 % азота воздействие водорода приводило к формированию преимущественно хрупких межкристаллитных и транскристаллитных изломов с фасетками скола и небольшим количеством вязкой «чашечной» составляющей. В отдельных местах (содержащих δ-феррит), активно вскрывались расслоения металла в плоскостях, параллельных плоскости прокатки (рисунок 5.20 е).

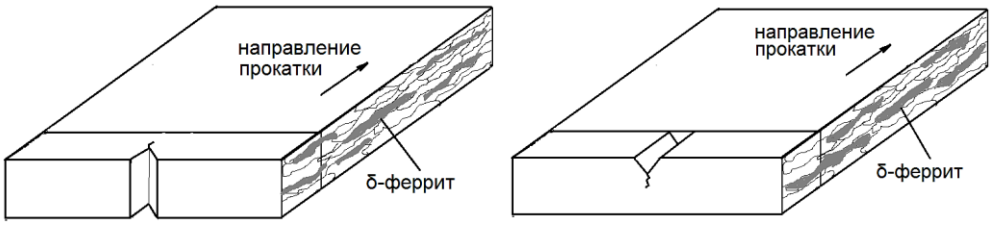


а б в г

д е ж з

Рисунок 5.20 – Структура изломов образцов стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с переменным содержанием азота, испытанных на воздухе (а-г) и в 3,5% NaCl при катодной поляризации $E$= –1,1 В (д-з):
а, д – 0,17% N (5% Ф); б, е – 0,34% N (0,5% Ф);
в, ж – 0,43% N (100% А); г, з – 0,50% N (100% А + нитриды)

При испытаниях в катодно наводороженной среде методом консольного изгиба при ступенчатом нагружении обнаружено существенное влияние схемы нанесения надреза (рисунок 5.21) на характер излома призматических образцов вследствие вытянутости δ-ферритных зерен вдоль направления прокатки.

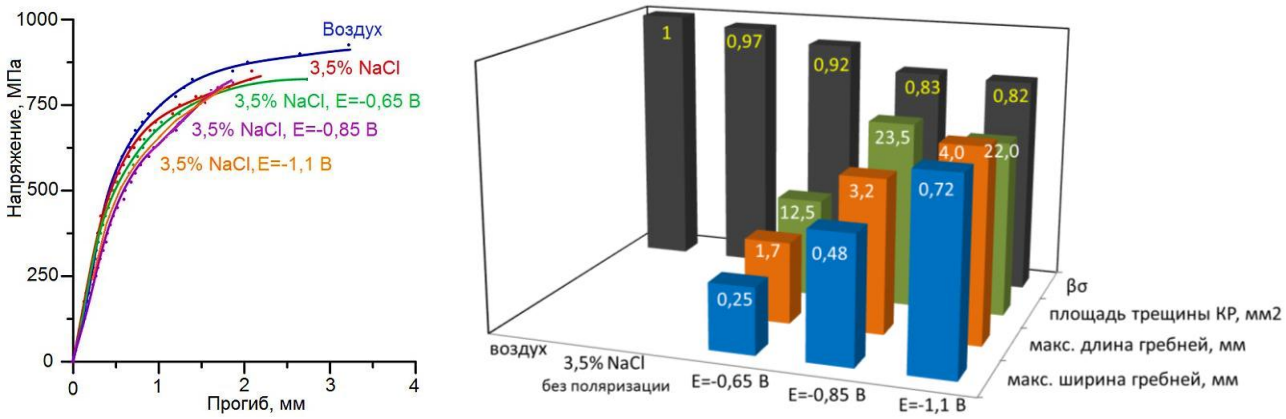



а б

Рисунок 5.21 – Способы вырезки образцов для испытаний на КР методом консольного изгиба: надрез по толщине проката (а); надрез с поверхности (б)

Испытания образцов с надрезом по толщине проката (рисунок 5.21 а)

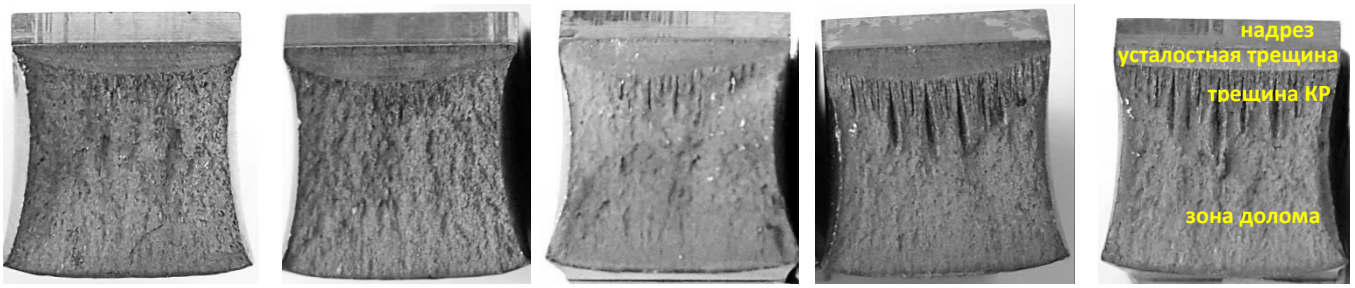
Неблагоприятное воздействие катодной поляризации на стойкость к КР изучено на примере малоазотистой (0,05% N) стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ ($\sigma_{0,2}$=450 МПа), содержащей 30% δ-феррита. Исходя из сопоставления диаграмм деформирования и значений показателя $\beta_\sigma$ (рисунок 5.22), следует, что сталь склонна к КР при потенциалах $E$= −0,85 ÷ −1,1 В, но является стойкой к коррозионному растрескиванию в 3,5% NaCl при потенциале свободной коррозии или небольшом смещении потенциала в катодную область до $E$= −0,65 В.




а б

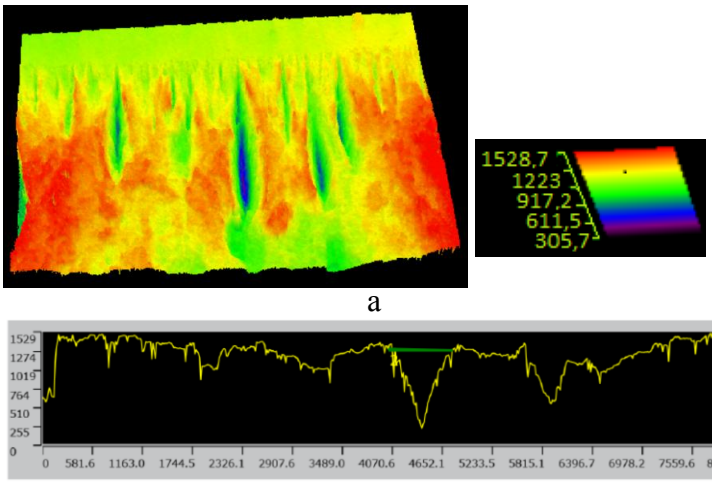
Рисунок 5.22 – Диаграммы деформирования при ступенчатом консольном изгибе (а) и влияние катодной поляризации на стойкость к КР ($\beta_\sigma$) и размер зоны разрушения образцов (б) малоазотистой стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ, содержащей 30% δ-феррита (надрез по толщине проката)

В изломах образцов, испытанных при катодной поляризации (рисунок 5.23 в, г, д), можно выделить три зоны: зона предварительно выращенной усталостной трещины, зона медленного роста трещины КР и зона долома. Вид поверхности разрушения как первой, так и последней зоны однотипный − хрупко-вязкий, а в области развития трещины КР наблюдаются параллельно расположенные вытянутые гребни (рисунки 5.23 в-д; 5.24), величина длины и ширины которых растет с увеличением уровня катодной поляризации (рисунок 5.22 б). Направленность гребней ассоциируется с вытянутостью зерен δ-феррита (рисунок 5.21 а). Характер изломов образцов, разрушенных на воздухе и в 3,5% NaCl, – хрупко-вязкий без следов развития коррозионной трещины (рисунок 5.23 а, б).




а б в г д

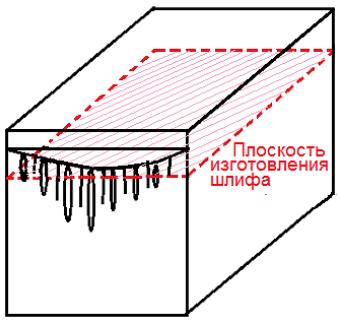
Рисунок 5.23 – Изломы образцов стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с 30 % δ-феррита, испытанных методом ступенчатого нагружения при консольном изгибе на воздухе (а), в 3,5% NaCl при потенциале свободной коррозии (б), в 3,5% NaCl при катодной поляризации $E$ = –0,65 В (в), $E$ = –0,85 В (г), $E$ = –1,1 В (д) (надрез по толщине проката)



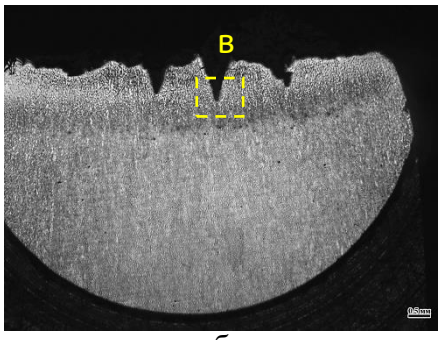

а

б

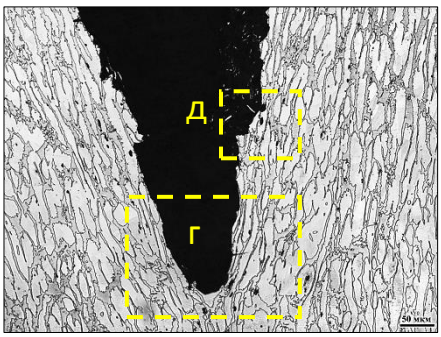
Рисунок 5.24 – Оценка размеров (в мкм) чередующихся гребней на поверхности излома образца стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с 30 % δ-феррита, испытанного при $E$ = –1,1 В.
а – цветовое изображение, полученное с помощью конфокального лазерного микроскопа LEXT;
б – профиль рельефа поверхности излома




а



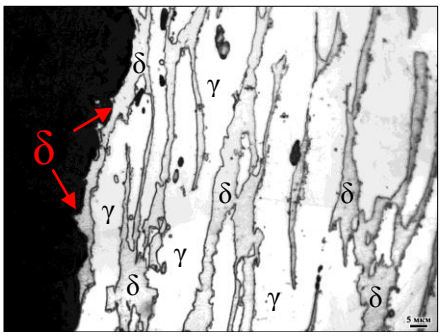

б




в




г




д

Рисунок 5.25 – Схема вырезки шлифа через полосчатый рельеф (а) и микроструктура (б-д) вблизи излома образца стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с 30% δ-феррита, испытанного методом ступенчатого нагружения при консольном изгибе в 3,5% NaCl с катодной поляризацией $E$ = −0,85 В (надрез по толщине проката)

Металлографические исследования шлифов, вырезанных в плоскости, нормальной поверхности разрушения (рисунок 5.25 а), указывают на то, что рост трещин в наводороженной катодной поляризацией среде происходит по вытянутым зернам δ-феррита, а торможение – в аустенитной матрице (рисунок 5.25 г, д). Этим объясняется образование полосчатого рельефа поверхности изломов. При этом причиной КР является водородное охрупчивание ферритной фазы. Во-первых, известно [558], что при катодной поляризации отрицательнее $E$ = –0,59 В начинается выделение водорода, во-вторых, растворимость водорода в феррите значительно ниже, чем в аустените ($[H]_{феррит}$ = 0,74 ppm; $[H]_{аустенит}$ = 70,1 ppm), а коэффициент диффузии водорода в α-фазу намного превышает аналогичную характеристику для γ-фазы ($D_H^{феррит}$ = $1{,}1\cdot10^{-11}$ м$^2$/с; $D_H^{аустенит}$ = $3{,}1\cdot10^{-16}$ м$^2$/с). Следовательно, δ-феррит в азотсодержащей Cr-Mn-Ni стали, подобно традиционным дуплекс-сталям (с соотношением 50% А + 50% Ф) [353-355], является наиболее слабой структурной составляющей, подверженной КР при катодной поляризации. Однако результат отрицательного воздействия катодной поляризации $E$ = –1,1 В на двухфазную азотсодержащую сталь не такой катастрофический ($\beta_\sigma$ = 0,82, рисунок 5.22), как на высокопрочные среднелегированные стали ($\beta_\sigma$ = 0,3-0,4) [531, 532].

Тенденция неблагоприятного влияния катодной поляризации была также обнаружена при исследовании стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с ~8% δ-феррита, образованного из-за повышенного содержания ферритообразующих элементов и пониженного – аустенитообразующих. Кроме того, особенностью стали являлось высокое суммарное содержание ванадия и ниобия (0,70%V + 0,27%Nb), способствующее неполному растворению нитридов при нагреве под закалку до 1200°С и, тем самым, обеспечивающее дополнительное упрочнение до $\sigma_{0,2}$=580 МПа и получение показателя склонности к КР $\beta_\sigma$=0,80 при $E$=–1,1 В (рисунок 5.26), т.е. несколько ниже, чем в предыдущем варианте стали с 30% δ-феррита ($\beta_\sigma$=0,82). При этом одновременное присутствие ~8% δ-феррита и нитридной фазы не приводило к КР в 3,5% NaCl при потенциале свободной коррозии ($\beta_\sigma$ ~ 1) (рисунок 5.26).

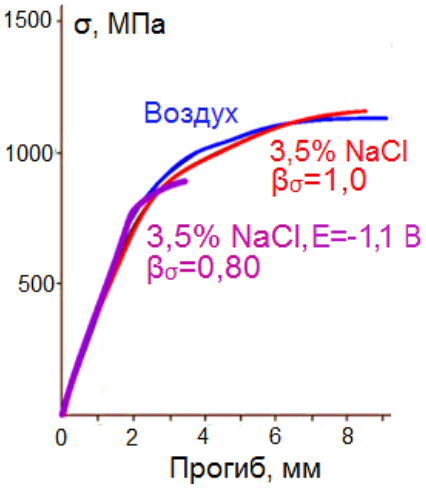



Рисунок 5.26 – Диаграммы деформирования при ступенчатом консольном изгибе образцов стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ, содержащей ~8% δ-феррита

Показано, что общий характер изломов на воздухе и в 3,5% NaCl – хрупко-вязкий, в зоне разрушения видны участки расслоения, вызванные строчками неметаллических включений (рисунок 5.27 а, б, г, д), вне области расслоений – вязкое ямочное разрушение. Кардинально отличается от них излом, полученный при катодной поляризации (рисунки 5.27 в, е, и; 5.28), с сильно выра-

женным тонким полосчатым рельефом чередующихся областей вязкого и хрупкого разрушения, взаимосвязанных с расположением вытянутых при прокатке зерен δ-феррита (рисунок 5.21 а).

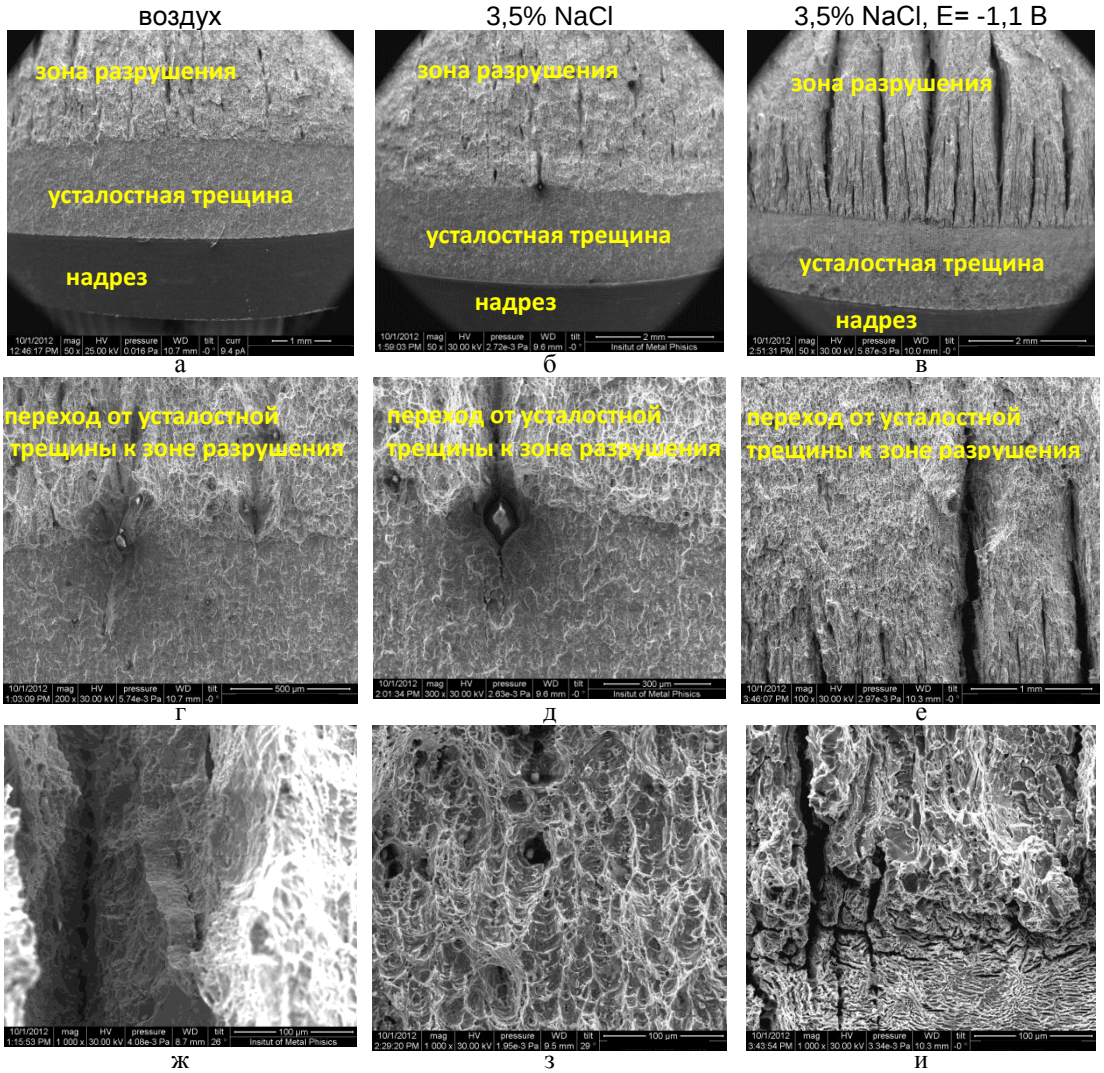



Рисунок 5.27 – Структура изломов образцов стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с 8% δ-феррита, испытанных методом ступенчатого нагружения при консольном изгибе на воздухе (а, г, ж); в 3,5% NaCl при потенциале свободной коррозии (б, д, з); в 3,5% NaCl при катодной поляризации $E$=–1,1 В (в, е, и)

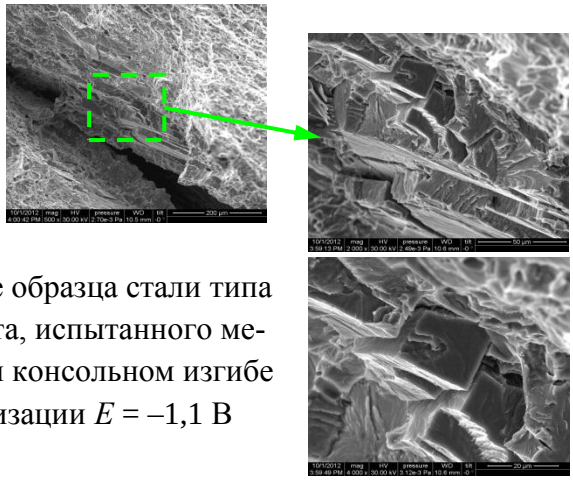


Рисунок 5.28 – Хрупкое разрушение образца стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с 8% δ-феррита, испытанного методом ступенчатого нагружения при консольном изгибе в 3,5% NaCl при катодной поляризации $E$ = –1,1 В

Образцы с надрезом с поверхности проката (рисунок 5.21 б)

Интересная особенность отмечена при испытании образцов двухфазных сталей, на которых надрез и усталостная трещина наносились с поверхности листового проката. Объектом исследований являлись образцы стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с переменным содержанием азота 0,20; 0,10 и 0,01 % N, имеющие разное количество ферритной фазы (7, 19 и 21% δ-феррита соответственно). Разрушение на воздухе и в 3,5% NaCl (без поляризации) при ступенчатом консольном изгибе происходило традиционно − в плоскости нетто-сечения образца (рисунок 5.29 а, г, ж). Диаграммы деформирования в 3,5 % NaCl полностью совпадали с кривыми на воздухе и на рисунке 5.30 не отображались.

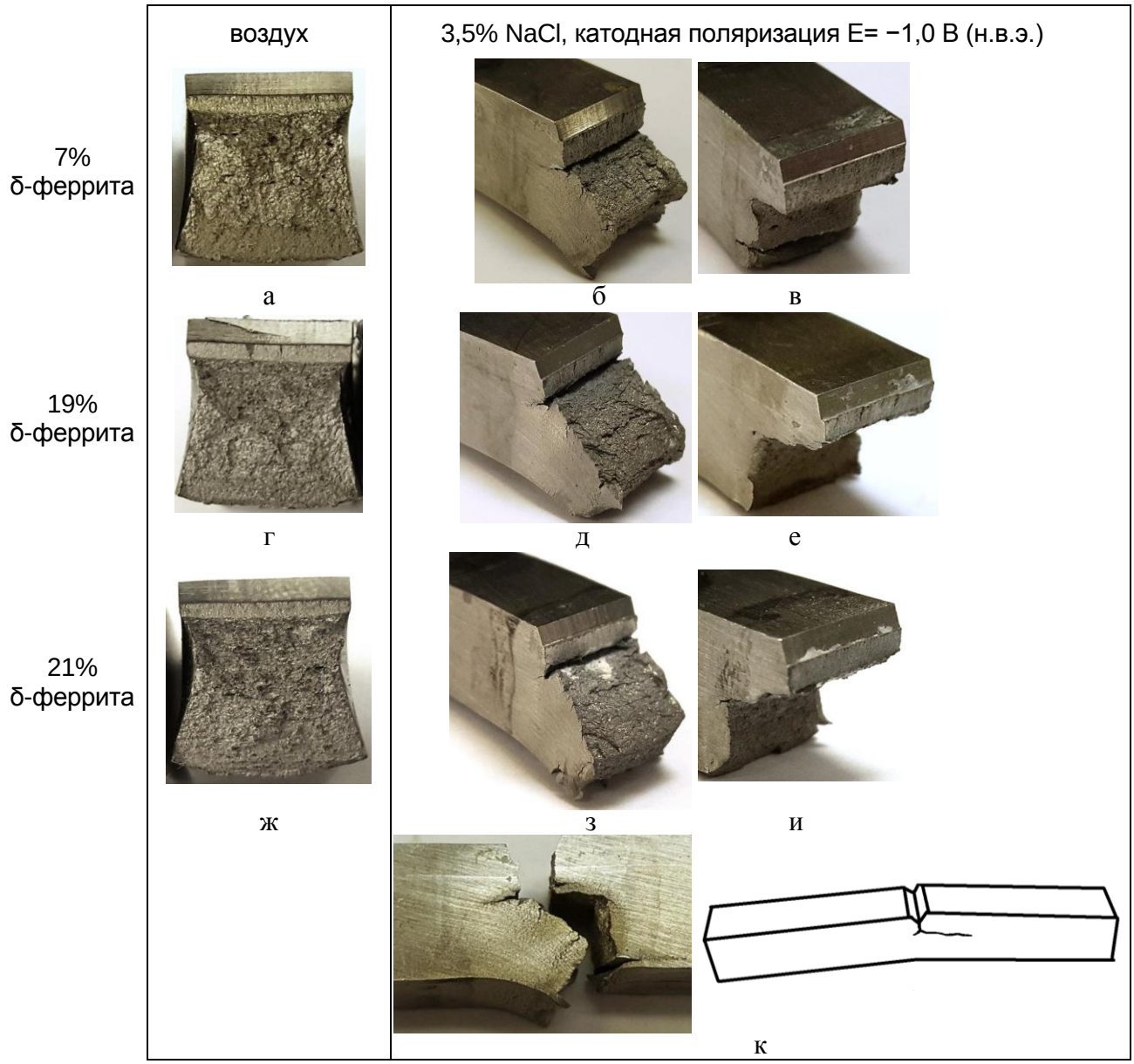
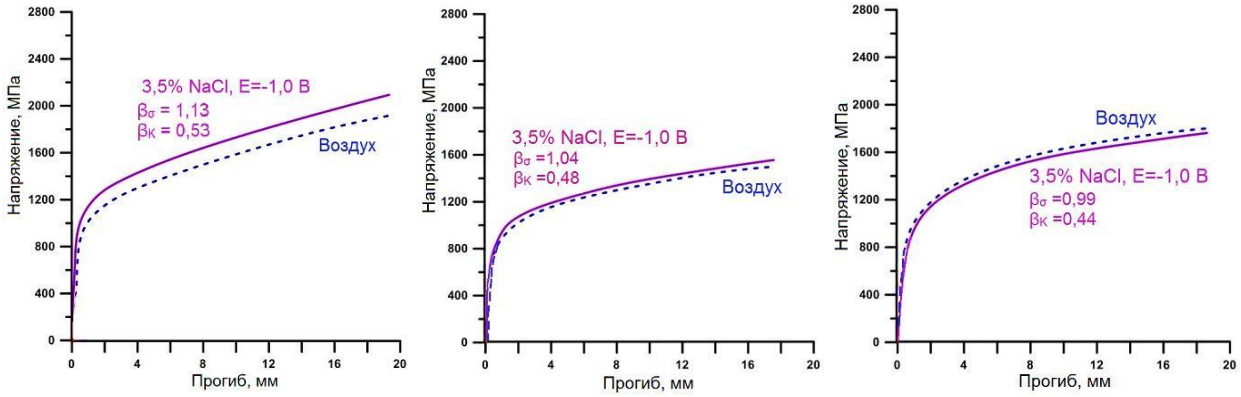



Рисунок 5.29 – Схема разрушения (к) и вид образцов стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с 7% (а, б, в), 19% (г, д, е) и 21% δ-феррита (ж, з, и), испытанных методом ступенчатого нагружения при консольном изгибе на воздухе (а, г, ж) и в 3,5% NaCl при катодной поляризации $E$= −1,0 В (б, в, д, е, з, и); надрез с поверхности проката

При катодной поляризации $E$= −1,0 В величина показателя $\beta_\sigma$ ~ 1 и одинаковый с воздухом характер кривых деформирования (рисунок 5.30) на первый взгляд свидетельствовали об отсутствии склонности к КР. Разрушение во всех случаях происходило после длительного нагружения (~700 ч) по достижению значительных величин прогиба образцов $f_{max}$, составляющих 18÷19 мм, в отличие от полученных ранее низких значений $f_{max}^{30\%Ф}$ ~ 1,5мм (рисунок 5.22 а) и $f_{max}^{8\%Ф}$ ~ 3,5 мм (рисунок 5.26) для образцов, надрез в которых был нанесен по толщине проката. Различался и вид изломов образцов (рисунки 5.23; 5.27; 5.29), что свидетельствовало о взаимосвязи ориентации зерен δ-феррита по отношению к фронту коррозионной трещины. Так при визуальном осмотре изломов образцов с 7-21% δ-феррита обнаружен рост трещины в направлении длины образца (рисунок 5.29 б, в, з, и, к) подобно слоистым разрушениям материалов с неоднородной структурой, что делало некорректным применение стандартной процедуры расчета разрушающих напряжений, описанной в п.5.1.2.




а б в

Рисунок 5.30 – Диаграммы деформирования, полученные при ступенчатом нагружении методом консольного изгиба образцов стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с 7% (а), 19% (б) и 21% (в) δ-феррита; надрез с поверхности проката

С целью количественной обработки экспериментальных данных был проведен расчетный анализ, позволяющий оценить действительную трещиностойкость материала при выраженном отклонении плоскости распространения трещины от исходной. Для оценки критических значений *КИН* для предельного случая разворота трещины в плоскость прокатки были выполнены расчеты методом конечного элемента (МКЭ) в упругой постановке (так как по виду разрушенных образцов можно было заключить, что значительные пластические деформации реализуются уже после разворота плоскости трещины). Расчеты выполнялись совместно со специалистом НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» – Мизецким А.В. Величина *КИН* определялась по методу регистрации изменения потенциальной энергии системы «образец – нагружающее устройство» при виртуальном продвижении трещины в заданном направлении. Рассматривались случаи распространения трещины в сторону консольного закрепления, в противоположную сторону, а также в

обе стороны с образованием излома Т-образного вида. Задачи решались в предположении о выполнении условий плоской деформации. Величина *КИН* (*K*) определялась по формуле:

$$K = \sqrt{\frac{GE}{(1-\upsilon^2)}} \qquad (5.20),$$

где $E$ – модуль упругости,

$\nu$ - коэффициент Пуассона,

$G$ – интенсивность высвобождения упругой энергии, приближенно определяемая по формуле:

$$G = -\frac{\Pi_{i+1} - \Pi_i}{a_{i+1} - a_i} \qquad (5.21),$$

где $\Pi_{i+1}$, $\Pi_i$ – потенциальные энергии тела при длине трещины $a_{i+1}$ и $a_i$, соответственно, определяемые средствами программного комплекса ANSYS как сумма плотности работы деформирования во всех элементах сеточной аппроксимации задачи.

Шаг трещины был принят равным 0,025 мм. Калибровка используемого метода определения $K$ при распространении трещины в исходной плоскости показала, что полученные результаты с точностью до 5% совпадают с известными решениями, что позволяет считать примененную методику достаточно точной. Была выполнена серия расчетов, в которой варьировалась исходная длина трещины $a_0$ до ее разворота и направления развития трещины в плоскости прокатки. Во всех случаях определялась зависимость $K(a_0+a_l)$ при варьировании протяженности участка трещины $a_l$ в плоскости прокатки. Получены следующие результаты:

– значения $K(a_0+a_l)$ резко снижаются на участке разворота трещины, и далее, при увеличении $a_l$ остаются практически постоянными или слабо убывающими.

– величина максимального значения $K$ может быть определена по формуле:

$$(K(a_0+a_l))\max \approx 0.5K(a_0) \qquad (5.22),$$

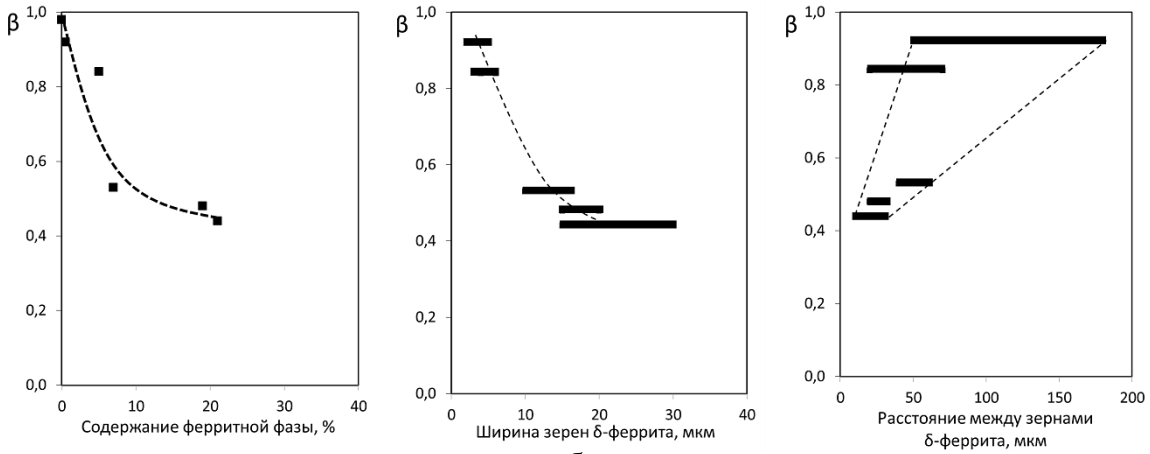
где значения $K(a_0)$ могут быть найдены по формулам (5.8), (5.9), (5.11) для исходной, нормально ориентированной трещины.

Введение таких поправок позволяет считать значение *КИН* при страгивании трещины в сторону критическим для анизотропного материала. Формальные значения разрушающего *КИН*, полученные для условий испытаний с катодной поляризацией и определенные по формуле (5.22) в виде значения $K_{QSCC}$, значительно ниже аналогичных характеристик $K_{QC}$ при испытаниях на воздухе (таблица 5.4). В свою очередь существенное снижение показателя $\beta_K = K_{QSCC}/ K_{QC}$ до значений 0,44÷0,53 свидетельствует о коррозионном растрескивании при наводораживании азотсодержащей стали с 7÷21 % δ-феррита.

Таблица 5.4 – Результаты испытаний азотсодержащей стали с δ-ферритом методом ступенчатого консольного изгиба (надрез с поверхности проката)

| Условия испытаний | $\sigma_c$ ($\sigma_{scc}$) МПа | $\beta_\sigma = \sigma_{scc}/\sigma_c$ | $K_{QC}$ ($K_{QSCC}$), МПа√м | $\beta_K = K_{QSCC}/K_{QC}$ |
|---|---|---|---|---|
| 21 % δ-феррита | | | | |
| воздух | 1620 | 1,00 | 89,6 | 1,00 |
| 3,5 % NaCl без поляризации | 1619 | 0,99 | - | - |
| 3,5 % NaCl, $E$ = – 1,0 В | 1606 | 0,99 | 39,4 | 0,44 |
| 19 % δ-феррита | | | | |
| воздух | 1423 | 1,00 | 78,7 | 1,00 |
| 3,5 % NaCl, $E$ = – 1,0 В | 1487 | 1,04 | 38,1 | 0,48 |
| 7 % δ-феррита | | | | |
| воздух | 1826 | 1,00 | 101,1 | 1,00 |
| 3,5 % NaCl, $E$ = – 1,0 В | 2060 | 1,13 | 53,6 | 0,53 |
| 5 % δ-феррита | | | | |
| воздух | 1850 | 1,00 | - | |
| 3,5 % NaCl, $E$ = – 1,0 В | 1535 | 0,83 | | |
| 0,5 % δ-феррита | | | | |
| воздух | 1400 | 1,00 | - | |
| 3,5 % NaCl, $E$ = – 1,0 В | 1285 | 0,92 | | |

В результате обработки данных таблицы 5.4 установлено не только отрицательное влияние наличия δ-феррита, но и построен график зависимости показателя склонности к КР $\beta$ от количества ферритной фазы (рисунок 5.31 а).



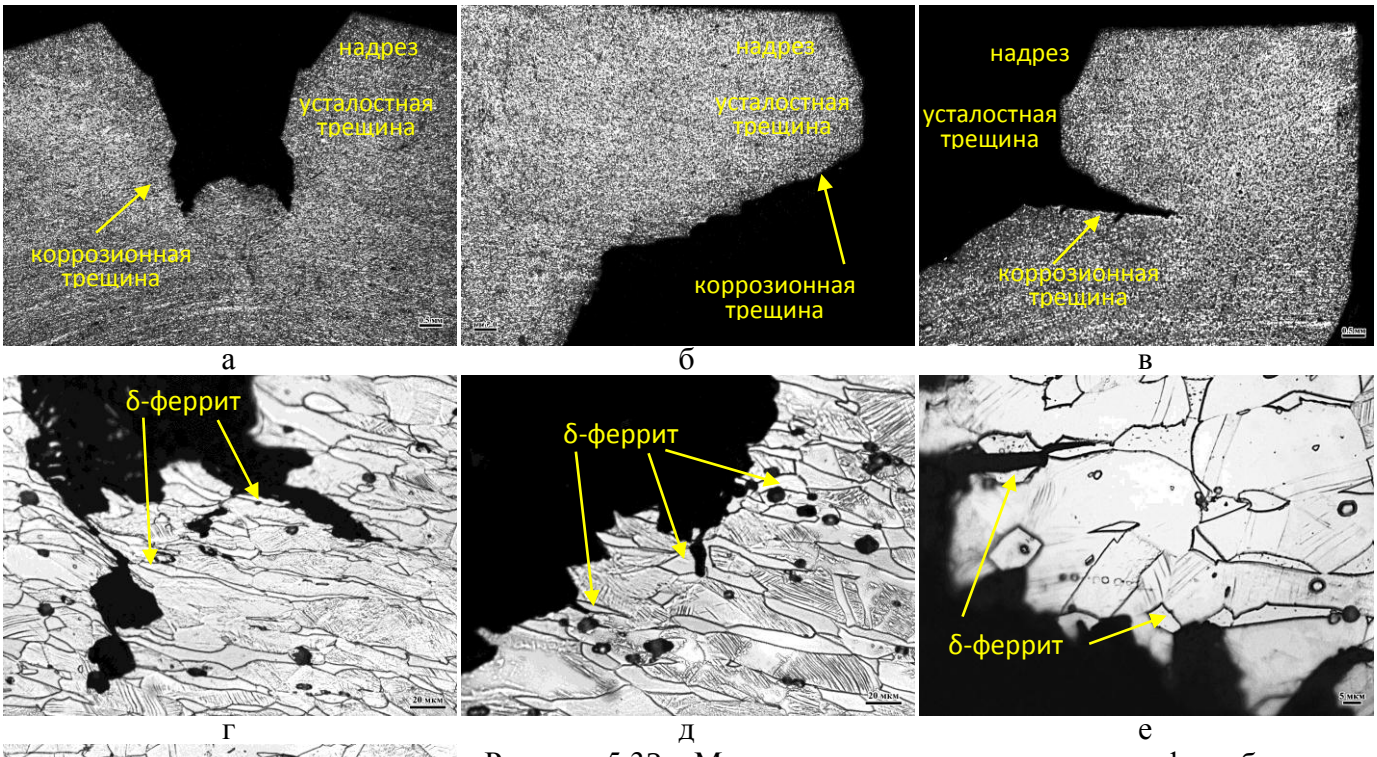

а б в

Рисунок 5.31 – Зависимость показателя склонности к КР $\beta$, полученного при испытании методом консольного изгиба при ступенчатом нагружении в 3,5% NaCl, $E$=−1,0 В образцов стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ от содержания δ-феррита (а), ширины (б) и расстояния (в) между зернами ферритной фазы; надрез с поверхности проката

С целью объяснения наблюдаемых эффектов исследована морфология феррита. Показано, что при горячей деформации ферритные зерна вытягиваются вдоль плоскости проката. В результа-

те последующей высокотемпературной закалки от 1200 ºС размер ферритных зерен увеличивается, а расстояние между ними, заполненное аустенитом, уменьшается (см. Приложение Б, рисунок 2). При этом сохраняется их ориентированность вдоль направления прокатки. Для стали с 5% δ-феррита средняя ширина ферритных зерен составляет 4-6 мкм, а расстояние между ними – 20-70 мкм; для стали с 7 %: 10-16 мкм и 40-60 мкм; в случае 19÷21% δ-феррита: 15-30 мкм и 10-30 мкм соответственно (рисунок 5.31 б, в).

В образцах двухфазных сталей, имеющих надрез с поверхности проката согласно рисунку 5.21 б, усталостная трещина поочередно прорезает слои аустенита и δ-феррита при выращивании на вибрационной установке. При испытании в наводороженном растворе в начальный момент под действием изгибающих трехосных напряжений трещина начинает ветвиться (рисунок 5.32 а), а затем при больших напряжениях отклоняется от направления, обусловленного приложенной нагрузкой, и растет по длине образца (рисунок 5.32 б, в).




а б в

г д е

ж

Рисунок 5.32 – Микроструктура продольных шлифов образцов стали 04Х20Н6Г11М2АФБ с 19-21% δ-феррита, испытанных методом ступенчатого нагружения при консольном изгибе в 3,5% NaCl с катодной поляризацией $E$=−1,0 В; надрез с поверхности проката

а – образец, не доведенный до разрушения;
б, в – левая и правая части разрушенного при испытании образца (изображенного на рисунке 5.29 е и д соответственно;
г – е – инициирование трещин КР в ферритных зернах;
ж – рост трещины КР преимущественно по δ-ферриту, огибая аустенитные зерна

При этом, не наблюдается единственного места старта трещины, инициирование разрушения по механизму водородного охрупчивания происходит на многочисленных участках δ-феррита, расположенных у вершины усталостной трещины (рисунок 5.32 г-е). В связи с этим страгивание трещины в сталях с более высокой долей ферритной фазы происходит при меньших напряжениях. Дальнейшая прямолинейная траектория роста трещины обеспечивается наличием довольно протяженных цепочек ферритных зерен, криволинейная − достаточно большим объемным содержанием δ-феррита, создающем условия практически непрерывного развития трещины, огибающей аустенитные зерна (рисунок 5.32 ж).

Таким образом, испытаниями консольным изгибом образцов аустенитной азотсодержащей стали с δ-ферритом при катодной поляризации продемонстрировано существенное влияние взаимной ориентации вытянутых ферритных зерен и имеющегося дефекта (трещины). Наибольшая опасность хрупкого разрушения возникает при их однонаправленности. В случае, когда трещина ориентирована перпендикулярна цепочкам δ-феррита, наиболее вероятен сценарий медленного развития трещины аналогично трещинам расслоения.

#### 5.2.1.2 Исследование влияния δ-феррита на сопротивляемость КР при испытании методом SSRT

Аналогичная тенденция существенного снижения сопротивляемости КР в 3,5% NaCl при катодной поляризации $E$ = −1,0 В по мере увеличения содержания δ-феррита была получена и при испытании гладких цилиндрических образцов (вырезанных поперек направления прокатки) методом одноосного растяжения с малой постоянной скоростью деформирования (SSRT).

Объектом исследований служил тот же металл Cr-Ni-Mn композиции легирования, ранее испытанный при консольном изгибе (с базовым составом стали 04Х20Н6Г11М2АФБ и переменным содержанием азота). Результаты испытаний (рисунок 5.33), представленные в виде зависимости

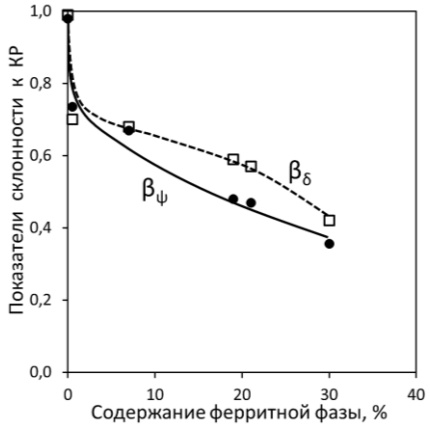



Рисунок 5.33 – Влияние содержания ферритной фазы в стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ на показатели склонности к КР $\beta_\psi$ и $\beta_\delta$ при испытании методом SSRT в 3,5% NaCl, $E$ = −1,0 В

показателей склонности к КР $\beta_\psi=\psi_{SCC}/\psi_C$ *и* $\beta_\delta=\delta_{SCC}/\delta_C$ от содержания ферритной фазы, демонстрируют снижение указанных характеристик, наиболее резкое на начальном участке от 0 до 0,5% δ-феррита, где параметры пластичности падают на 24-28 % (от $\beta_\delta^{100\%A}=\beta_\psi^{100\%A}$=0,98 до $\beta_\delta^{0,5\%Ф}$=0,70; $\beta_\psi^{0,5\%Ф}$=0,73). В сталях, содержащих 19-21 %, указанные показатели находятся на еще более низком уровне: $\beta_\delta^{19\text{-}21\%Ф}$=0,57-0,59; $\beta_\psi^{19\text{-}21\%Ф}$=0,47-0,48. А при 30% ферритной фазы значения $\beta_\delta$ и $\beta_\psi$ составляют 0,42 и 0,36 соответственно. На воздухе и в 3,5 % NaCl при потенциале свободной коррозии (диаграммы деформирования совпадают) все исследуемые образцы двухфазных сталей разрушаются после большой пластической деформации (рисунок 5.34) с образованием шейки.

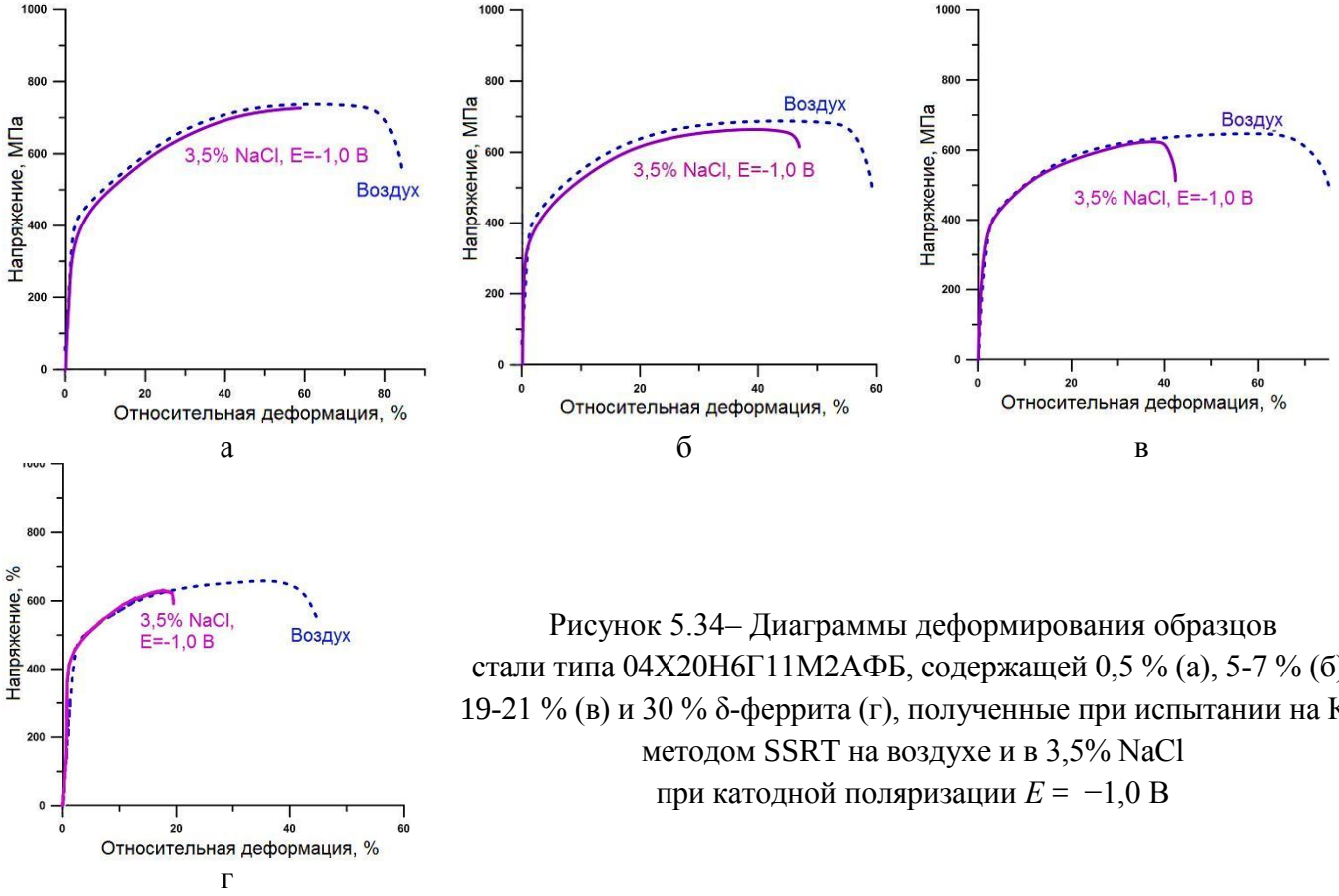



Рисунок 5.34– Диаграммы деформирования образцов стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ, содержащей 0,5 % (а), 5-7 % (б), 19-21 % (в) и 30 % δ-феррита (г), полученные при испытании на КР методом SSRT на воздухе и в 3,5% NaCl при катодной поляризации $E$ = −1,0 В

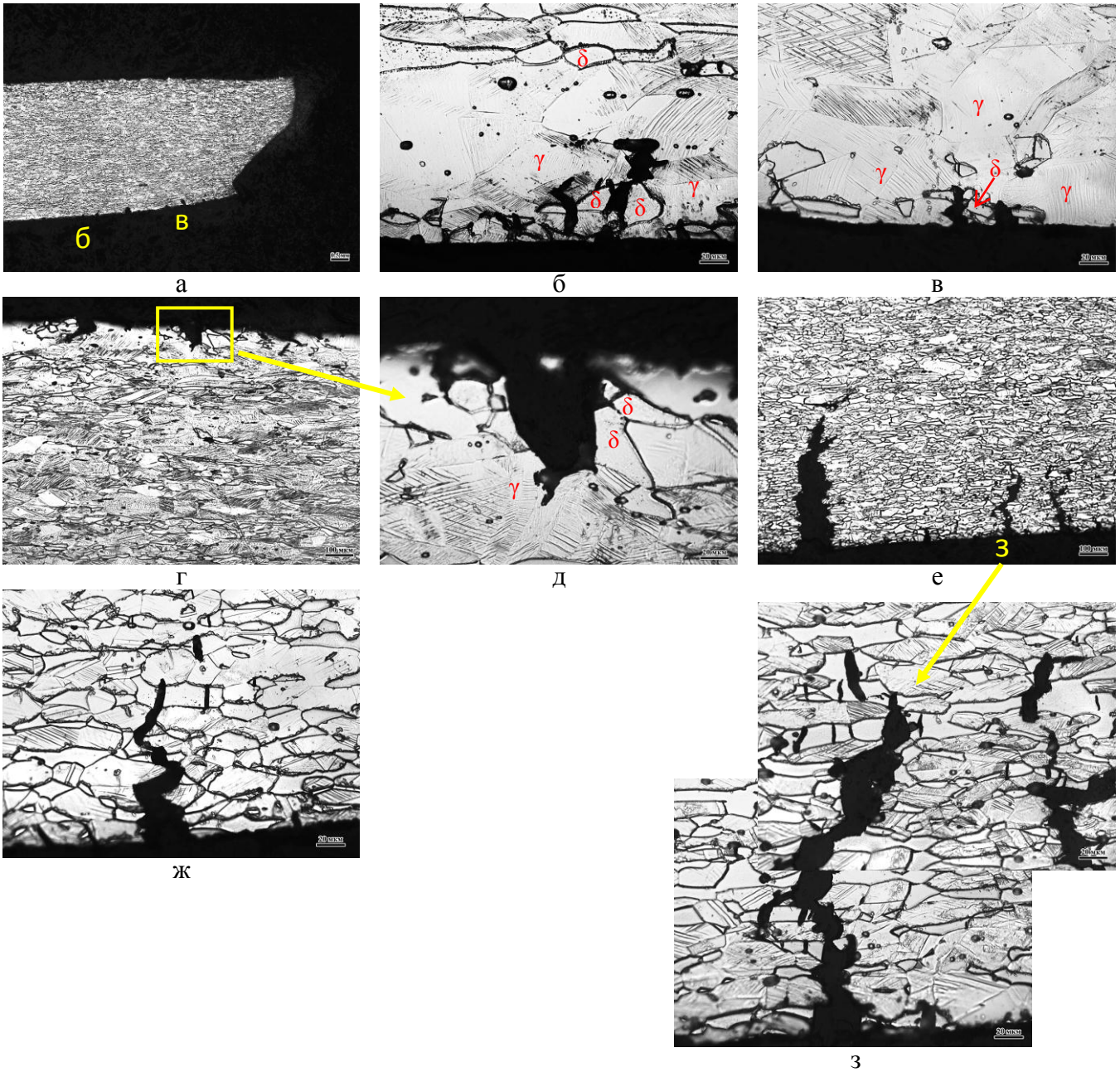
Характер разрушения образцов при катодной поляризации изменяется в зависимости от количества ферритной фазы, но при этом все изломы хрупкие (рисунок 5.35). На поверхности образцов с 19÷30 % ферритной фазы наблюдается несколько крупных трещин длиной от 120 до 450 мкм, одна из которых становится очагом разрушения (рисунки 5.35 д, ж, и; 5.36 е-к). На образцах с 0,5 и 5-7 % δ-феррита имеются множественные мелкие надрывы глубиной 15÷100 мкм с участками их объединения в более крупные дефекты (рисунки 5.35 а, в; 5.36 а-д). На изломах образцов сталей с большим количеством ферритной составляющей (рисунок 5.35 е, з, к) выявлен полосчатый рельеф чередующихся областей вязкого и хрупкого разрушения подобно изгибным образцам (рисунки 5.23 в-д; 5.27 в).



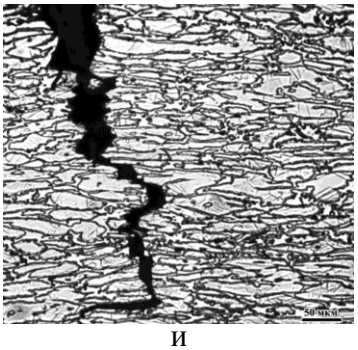

Рисунок 5.35 – Вид образцов стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ
с 0,5% (а, б), 7% (в, г), 19% (д, е), 21% (ж, з) и 30% (и, к) δ-феррита,
испытанных методом SSRT в 3,5% NaCl при катодной поляризации $E$ = –1,0 В

При проведении металлографических исследований показано, что под действием нагрузки после пластической деформации в ферритных зернах поверхностных слоев металла по механизму водородного охрупчивания зарождаются трещины, которые распространяются в направлении перпендикулярном действию растягивающих напряжений с дальнейшим переходом в аустенит, где вязнут (рисунок 5.36 б, в, д). Очевидно, что высокое содержание δ-феррита создает благоприятные условия для непрерывно продолжающегося роста первых трещин. При этом первоначально образованные трещины становятся концентраторами напряжений и препятствуют развитию новых дефектов. И, наоборот, при небольшом количестве ферритной фазы следует ожидать максимальную

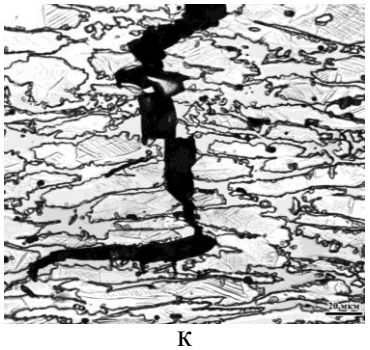
плотность поверхностных трещин, так как окружающие δ-феррит аустенитные зерна (в подповерхностных слоях металла) тормозят развитие многочисленных трещин, постоянно инициируемых при медленном растяжении в наводороженной среде.




а б в г д е ж з



и



к

Рисунок 5.36 – Образование и продвижение коррозионных трещин в азотсодержащей стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с δ-ферритом при медленном растяжении в 3,5% NaCl с катодной поляризацией $E = -1{,}0$ В: а-д – 7%; е-з – 19%; и, к – 30 % δ-феррита

Результаты проведенных экспериментов с применением методов консольного изгиба и медленного растяжения (SSRT) указывают на необходимость тщательной подготовки к испытаниям образцов аустенитных сталей, содержащих δ-феррит, при определении склонности к коррозионному растрескиванию в хлоридсодержащих водных растворах при катодной поляризации. Варианты вырезки образцов из металлургических полуфабрикатов и способы нагружения при проведении испытаний оказывают существенное влияние на заключение о коррозионно-механической прочности.

### 5.2.1.3 Анализ влияния нитридной фазы на сопротивляемость КР

При детальном рассмотрении случаев КР (таблица 5.3) в наводороженной катодной поляризацией среде хлористого натрия образцов аустенитных Cr-Mn-Ni-Mo-N-V-Nb сталей, не содержащих ферритную фазу и полученных по различным режимам ВТМО и закалки (аустенитизации), выявлены отличительные особенности, способные привести к появлению склонности к КР (рисунок 5.37). К ним относятся существенные структурные изменения, вызванные высокой концентрацией азота (превышающей максимальную растворимость [N]) или повышенным количеством ниобия и ванадия, в сочетании с достаточно низкими значениями температуры окончания прокатки при ВТМО ($T_{кп}$ < 900 °С), температуры нагрева под закалку (960 ÷ 1050°С) с последующим медленным охлаждением (на воздухе).

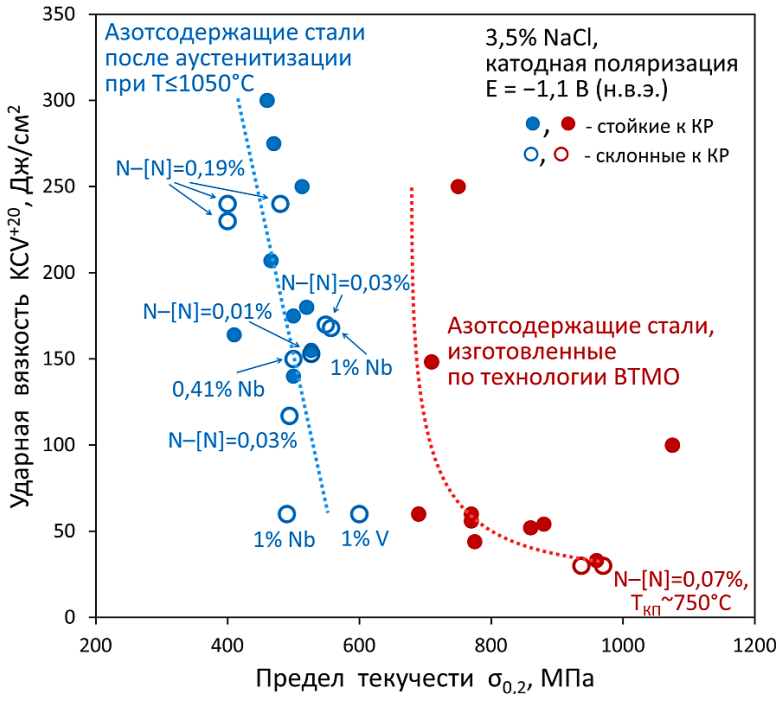



Рисунок 5.37 – Высокое и низкое сопротивление КР (соответственно темные и светлые точки) в 3,5% NaCl при $E$ = −1,1 В в зависимости от значений предела текучести и ударной вязкости азотсодержащих хромомарганцевоникелевых сталей (с указанием содержания азота, ванадия и ниобия), полученных по различным режимам ВТМО и закалки (аустенитизации)

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

В структуре сталей, подверженных КР, выявлено большое количество зернограничных и внутризеренных нитридов ванадия, ниобия и хрома. Связывая характер разрушения металла (преимущественно хрупкий межкристаллитный и транскристаллитный излом с фасетками скола) (рисунок 5.20 г, з) с присутствием нитридов, можно сделать вывод, что именно нитриды ответственны за появление склонности к КР при наводораживании [562]. Избыточные фазы являются и «ловушками» водорода, и концентраторами напряжений, что вызывает охрупчивание стали в водородсодержащей среде.

Из результатов коррозионно-механических испытаний тех же сталей в 3,5% NaCl без наложения катодной поляризации следует, что, несмотря на повышенную склонность к питтинговой коррозии (рисунки 4.22, 4.24 б, 4.35), они демонстрируют высокую устойчивость к коррозионному растрескиванию в хлоридном растворе при комнатной температуре (рисунок 5.17 а).

### 5.2.2 Коррозионное растрескивание состаренных азотсодержащих сталей

Изучение коррозионно-механического поведения проводилось на металле предварительно закаленных от 1200°С (в воду), а затем состаренных при 700 °С трех вариантов стали типа Х20Н6Г11М2АФБ (таблица 5.5).

Таблица 5.5 – Особенности химического, структурно-фазового состава и коррозионной стойкости исследуемых состаренных сталей

| № | Номер плавки | Особенности исследуемого металла | Содержание элементов, масс. % | | | | Структурно-фазовый состав | | Продолжительность старения при 700°С, час | $\sigma_{0,2}$, МПа | $KCV^{+20}$ Дж/см$^2$ | Стойкость к МКК |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | C | N | V | Nb | после закалки | в состаренном состоянии | | | | |
| 1 | 191180 заводская | Высокоуглеродистая, низкое содержание V и Nb | 0,09 | 0,45 | 0,12 | 0,08 | 100% А | 100% А + внутризеренные нитриды V и Nb + сплошные цепочки зернограничных хромсодержащих карбидов $Me_{23}C_6$ | 2<br>10 | 470<br>480 | 190<br>50 | стойкая<br>не стойкая |
| 2 | 126 лабораторная | Низкоуглеродистая, повышенное содержание N и сильных нитридообразующих элементов V и Nb | 0,04 | 0,50 | 0,54 | 0,24 | 100% А | 100% А + внутризеренные нитриды V и Nb + сплошные цепочки зернограничных нитридов хрома | 20 | 775 | 30 | стойкая при 1ч провоц. нагрева, не стойкая после 20ч |
| 3 | 181 лабораторная | Низкоуглеродистая, пониженное содержание N и повышенное – V и Nb | 0,04 | 0,41 | 0,70 | 0,27 | 92% А +8%Ф | 100% А + продукты распада δ-феррита (карбонитриды Cr, V и Nb) | 20 | 845 | 12 | стойкая |

Как показано выше (см. пп. 2.2.2; 3.3.2; 4.2.3), основные проблемы азотсодержащих аустенитных сталей, упрочняемых при старении, заключаются в: резком падении ударной вязкости (см. рисунок 2.21 б), снижении стойкости к питтинговой и щелевой коррозии (рисунок 4.41) и возникновении склонности к межкристаллитной коррозии. Указанные эффекты являются следствием формирования цепочек нитридов и карбидов хрома по границам зерен (см. таблицы 2.3, 5.5; рисунок 2.22 в, г) и появления сенсибилизации (обеднения приграничных областей зерен по хрому), присущей высокоазотистым сталям после термической обработки в «опасном» интервале температур. Требовалось исследовать влияние этих факторов на склонность к коррозионному растрескиванию.

### 5.2.2.1 Влияние сенсибилизации при выделении карбидов хрома

Сопротивляемость КР рассмотрена с позиции эволюции структуры и основных механических свойств ($\sigma_{0,2}$ и *KCV*), происходящих на различных технологических стадиях получения каждого варианта стали: горячая деформация с закалкой с прокатного нагрева, аустенитизация, старение.

Для первого варианта (плавка 191181, таблица 5.5) – с повышенным содержанием углерода (0,09%), превышающим допустимую марочную концентрацию стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, и низким содержанием элементов-стабилизаторов ванадия и ниобия – состояние максимального упрочнения ($\sigma_{0,2}$=730 МПа) достигается при ВТМО в результате образования смешанной структуры (субзеренная + рекристаллизованная + дислокационная) с выделениями карбонитридов на субграницах. Аустенитизация с полной рекристаллизацией аустенитных зерен и растворением вторичных фаз приводит к разупрочнению ($\sigma_{0,2}$=450 МПа). Последующая выдержка при температуре 700°С слабостареющей стали (из-за низкого содержания карбидо- и нитридообразующих элементов V и Nb, таблица 5.5) не обеспечивает значительного увеличения прочностных характеристик, всего на 20÷30 МПа до значений $\sigma_{0,2}$=470÷480 МПа. При этом вследствие особенности плавки 191181, а именно, высокого содержания углерода (0,09%), выделение упрочняющих мелкодисперсных внутризеренных частиц вторичных фаз сопровождается образованием зернограничных карбидов хрома (рисунок 2.22 в, г), вызывающих сенсибилизацию стали.

Результаты коррозионно-механических испытаний стали типа Х20Н6Г11М2АФБ (0,09 % С) методом медленного растяжения SSRT ($\beta_\psi$, $\beta_\delta$) и при консольном изгибе ступенчатым нагружением ($\beta_\sigma$) и с постоянной нагрузкой ($\sigma_{SCC}$, $\sigma_{SCC}/\sigma_C$), а также структура изломов образцов представлены на рисунках 5.38, 5.39, 5.40.

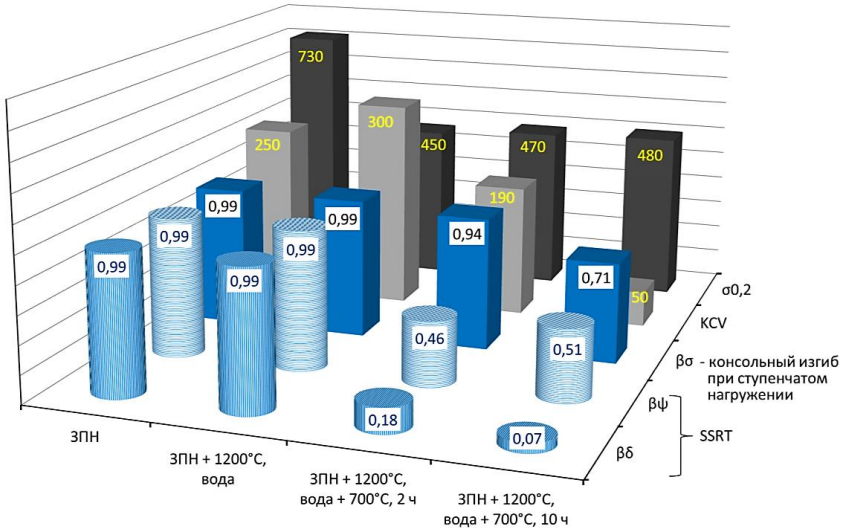
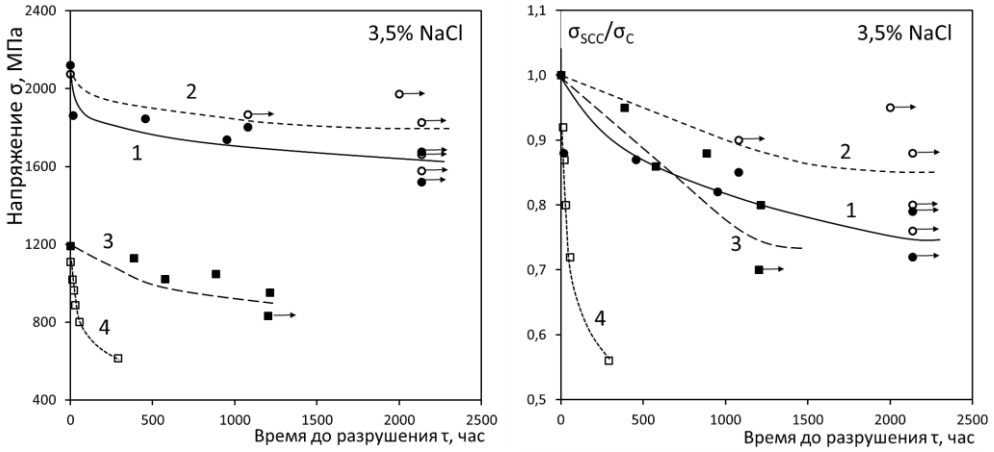


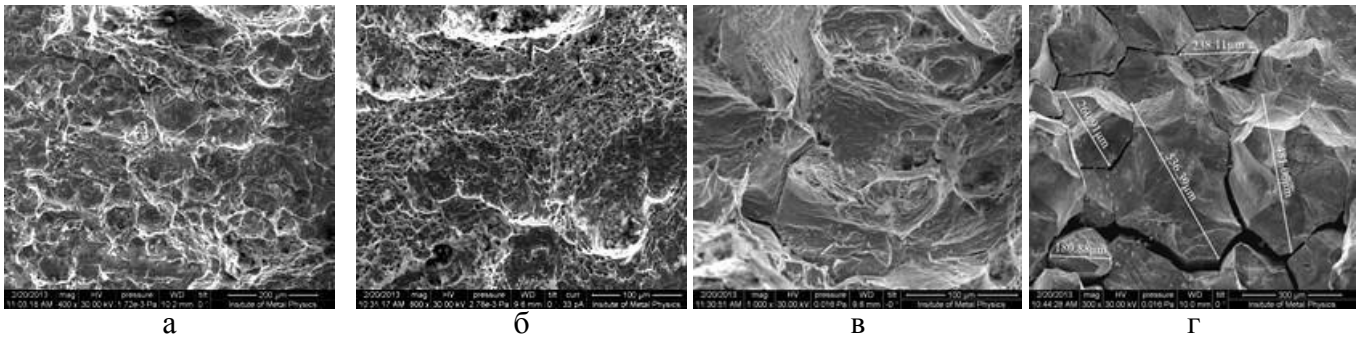

Рисунок 5.38 – Показатели сопротивляемости КР, полученные при испытании в 3,5% NaCl методом консольного изгиба при ступенчатом нагружении ($\beta_\sigma$) и методом SSRT ($\beta_\psi$, $\beta_\delta$) и механические свойства в зависимости от технологии получения стали типа Х20Н6Г11М2АФБ с 0,09 % С




а б

1 – ЗПН;
2 – ЗПН + 1200°С, вода;
3 – ЗПН + 1200°С, вода + 700°С, 2 часа;
4 – ЗПН + 1200°С, вода + 700°С, 10 часов

Рисунок 5.39 – Кривые длительной коррозионной прочности, полученные при испытании стали типа Х20Н6Г11М2АФБ (0,09 % С) в 3,5% NaCl методом консольного изгиба с постоянной нагрузкой в абсолютных (а) и относительных единицах (б) [563].



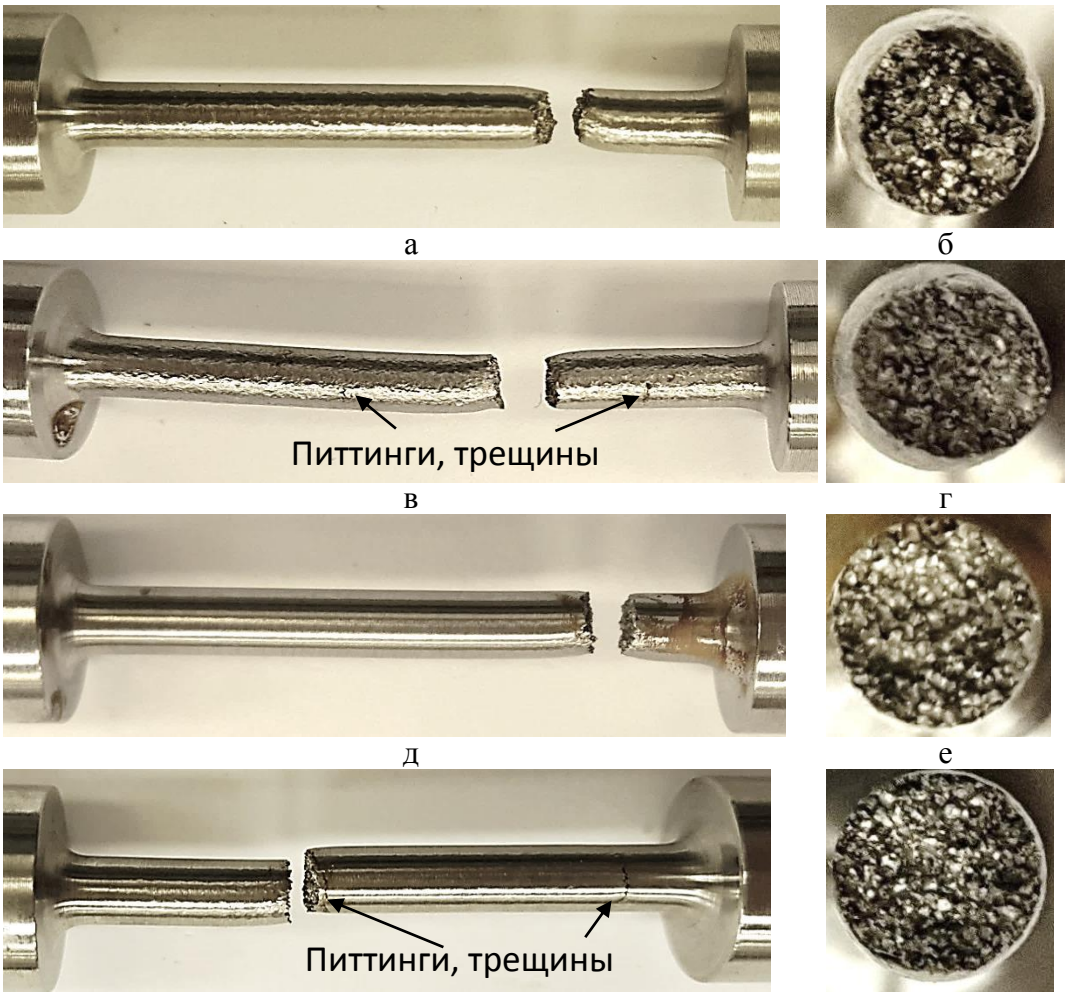
а б в г

Рисунок 5.40 – Структура изломов образцов стали типа Х20Н6Г11М2АФБ (0,09 % С), испытанных методом консольного изгиба с постоянной нагрузкой в 3,5% NaCl:

а – ЗПН; б – ЗПН + аустенитизация при 1200°С;
в – ЗПН + аустенитизация при 1200°С + старение при 700°С, 2 ч;
г – ЗПН + аустенитизация при 1200°С + старение при 700°С, 10 ч

Из экспериментальных данных следует, что высокоуглеродистая азотсодержащая аустенитная сталь типа Х20Н6Г11М2АФБ (0,09 % С), полученная по технологии ВТМО и в аустенитизированном состоянии, устойчива к межкристаллитной коррозии и коррозионному растрескиванию в растворе 3,5% NaCl (значения $\beta_\sigma$, $\beta_\psi$, $\beta_\delta$ близки к единице (рисунок 5.38); $(\sigma_{SCC}/\sigma_C)^{ЗПН}$>0,80; $(\sigma_{SCC}/\sigma_C)^{аустенитиз}$>0,95 (рисунок 5.39 б)). После длительных испытаний образцы разрушаются с образованием вязкого чашечного излома (рисунок 5.40 а, б).

Старение при 700 °С в течение 2 часов еще не приводит к МКК, но уже вызывает появление склонности к КР в 3,5% NaCl, выявляемой при испытании методом SSRT, значения показателей $\beta$ составляют $\beta_\psi$=0,46 и $\beta_\delta$=0,18. Характер излома гладких образцов, деформируемых с малой постоянно скоростью растяжения, – межкристаллитный, с инициированием трещины из питтинга (рисунок 5.41 а, б).



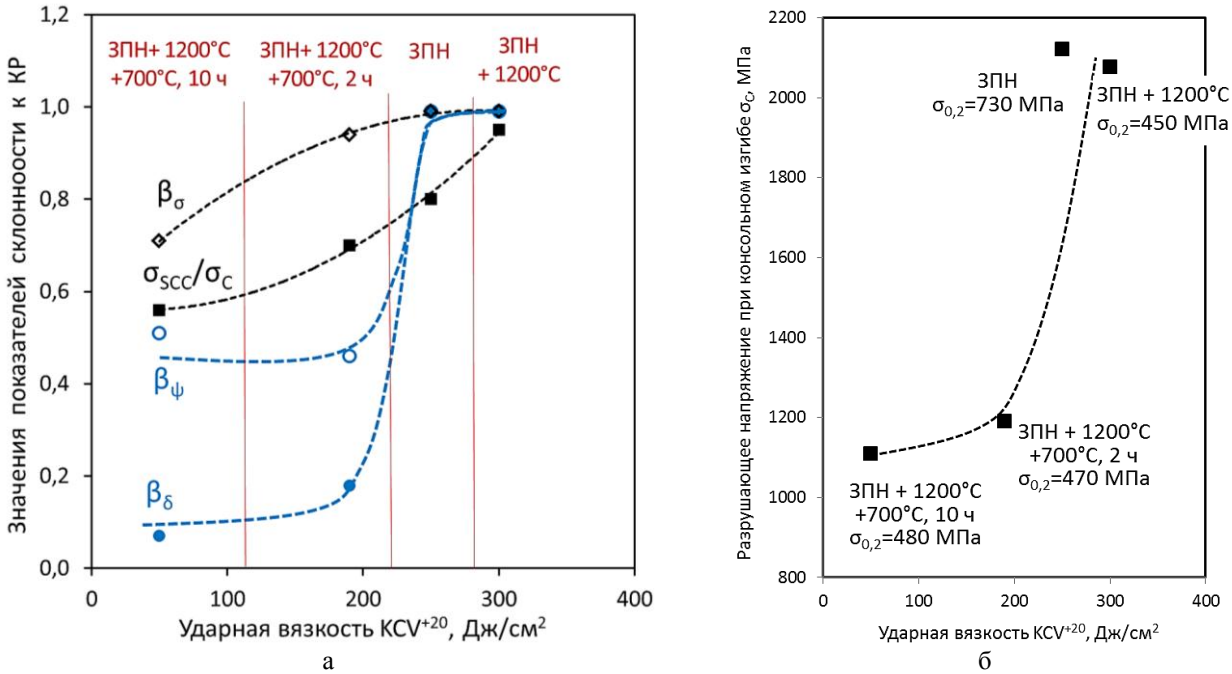

а б в г д е ж з

Рисунок 5.41 – Внешний вид образцов и изломов состаренной в течение 2-х (а-г) и 10-ти часов (д-з) стали типа Х20Н6Г11М2АФБ (0,09 % С) после испытаний методом SSRT в 3,5% NaCl (а, б, д, е) и 25% $CaCl_2$ (в, г, ж, з)

При испытании образцов состаренной при 700 °С в течение 2 часов стали методом консольного изгиба со ступенчатым нагружением не обнаруживается склонности к КР ($\beta_\sigma$=0,94), но в экспериментах с постоянной нагрузкой условный пороговый предел коррозионной прочности $\sigma_{SCC}/\sigma_C$ снижается до 0,70; при этом разрушенные образцы имеют вязкий ямочный излом с хрупкими сколами по границам зерен (рисунок 5.40 в).

Увеличение продолжительности старения до 10 часов способствует появлению чувствительности к МКК и катастрофической склонности к КР в 3,5% NaCl, определяемой всеми применяемыми методами испытаний: SSRT ($\beta_\psi$=0,51 и $\beta_\delta$=0,07), консольным изгибом при ступенчатом нагружении ($\beta_\sigma$=0,71) и с постоянной нагрузкой ($\sigma_{SCC}/\sigma_C$ < 0,56). Для всех образцов характерен хрупкий межкристаллитный излом (рисунки 5.40 г; 5.41 д, е).

При сопоставлении показателей сопротивляемости КР с основными механическими свойствами выявлена корреляция склонности к КР исследуемых сталей со значениями ударной вязкости: чем ниже KCV, тем меньше сопротивляемость КР; и, в то же время, не обнаружено влияния предела текучести (рисунки 5.38, 5.42 а).




а б

Рисунок 5.42 – Влияние ударной вязкости стали типа Х20Н6Г11М2АФБ (0,09 % С) на показатели склонности к КР в 3,5% NaCl (а) при испытании методом SSRT ($\beta_\psi$, $\beta_\delta$), консольным изгибом при ступенчатом нагружении ($\beta_\sigma$), с постоянной нагрузкой ($\sigma_{SCC}/\sigma_C$) и значения разрушающего изгибного напряжения $\sigma_C$ при быстром нагружении на воздухе (б)

Применительно к методологии эксперимента, показано, что при определении стойкости к КР состаренных азотсодержащих сталей наиболее эффективным является метод SSRT (рисунок

5.42 а). Испытания при консольном изгибе образцов с трещиной показательны только в случае экстремальной склонности к КР, например, высокоуглеродистой стали, состаренной в течение 10 часов. Меньшая чувствительность этого метода, возможно, связана со значительным снижением разрушающего изгибного напряжения $\sigma_C$ при нагружении на воздухе (рисунок 5.42 б) и сложной траекторией медленного роста коррозионной трещины вдоль извилистых границ аустенитных зерен.

По результатам сопоставления параметров сопротивляемости КР со структурными особенностями стали типа Х20Н6Г11М2АФБ (0,09 % С), формирующимися на различных технологических стадиях термической обработки, установлен доминирующий фактор, определяющий появление склонности к КР и заключающийся в наличии цепочек зернограничных частиц хромсодержащей фазы типа $Me_{23}C_6$, выделяющихся при старении в температурной области МКК и приводящих к сенсибилизации (рисунок 2.22 в, г). Выделение карбонитридных частиц на дислокациях и субзеренных границах при ВТМО не вызывает КР в 3,5% NaCl.

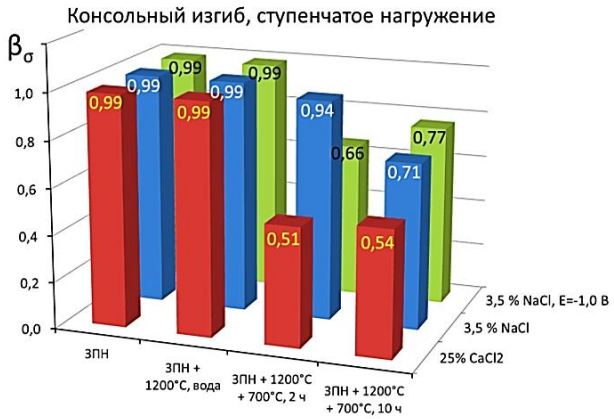
На основании проведенных исследований структуры и коррозионно-механических свойств в 3,5% NaCl предложен механизм коррозионного растрескивания высокоуглеродистой азотсодержащей стали типа Х20Н6Г11М2АФБ (0,09 % С) в сенсибилизированном состоянии, связанный преимущественно с анодным растворением. С целью подтверждения предложенного механизма исследована сопротивляемость КР в различных коррозионных условиях:

- в 25% растворе $CaCl_2$, усиливающем локальное растворение металла за счет увеличения концентрации хлоридов и подкисления испытательного раствора при гидролизе соли (п. 5.1.6);
- при катодной поляризации в области «перезащиты» ($E$ = −1,0 В), полностью предотвращающей анодное растворение, но способствующей интенсивному наводораживанию металла.

Обобщенные результаты испытаний при консольном изгибе и медленном растяжении в различных коррозионных средах представлены на рисунке 5.43, из которых следует, что сталь типа Х20Н6Г11М2АФБ (0,09 % С), полученная по схеме ВТМО (ЗПН) и в аустенитизированном состоянии, не подвергается КР ни в 25% $CaCl_2$, ни при значительной катодной поляризации.

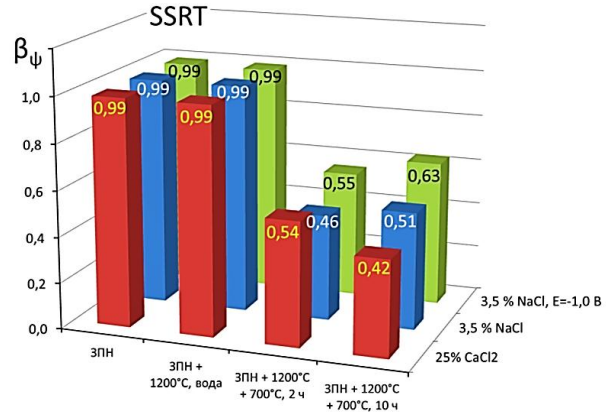
Наиболее существенные изменения показателей стойкости к КР при переходе от нейтрального раствора 3,5% NaCl к более агрессивному 25% $CaCl_2$ обнаружены при испытании стали после 2-х часового старения методом консольного изгиба при ступенчатом нагружении ($\beta_\sigma^{NaCl}$=0,94; $\beta_\sigma^{CaCl2}$=0,51) (рисунки 5.43 а; 5.44 а).

Таким образом, испытания консольным изгибом в 25% растворе $CaCl_2$ при комнатной температуре позволяют выявлять чуствительность к КР низкопрочной сенсибилизированной азотсодержащей стали.

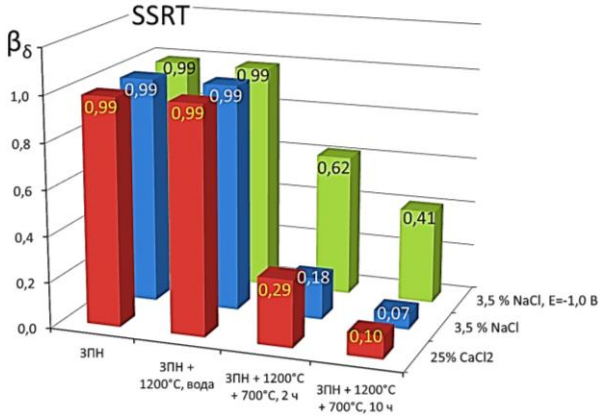



а

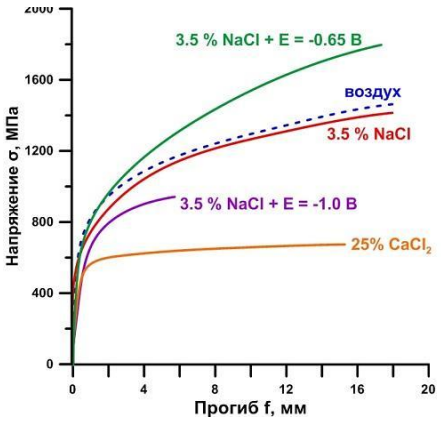
Рисунок 5.43 – Показатели сопротивляемости КР образцов стали типа Х20Н6Г11М2АФБ (0,09 % С), полученные при испытании в различных средах методом консольного изгиба при ступенчатом нагружении (а) и методом SSRT (б, в)



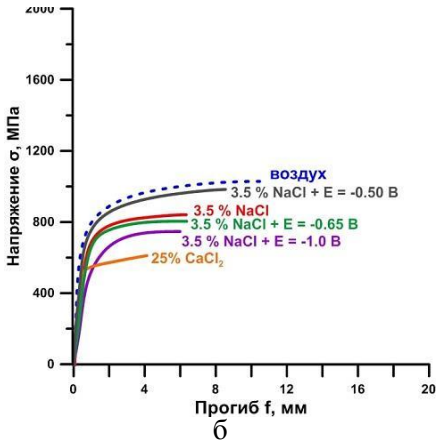

б



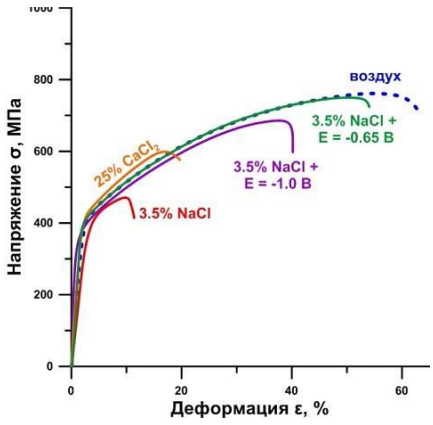

в



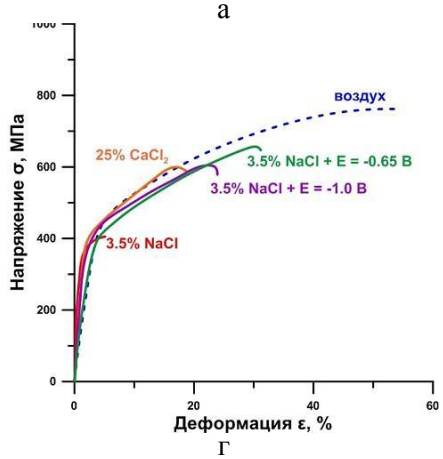

а




б




в

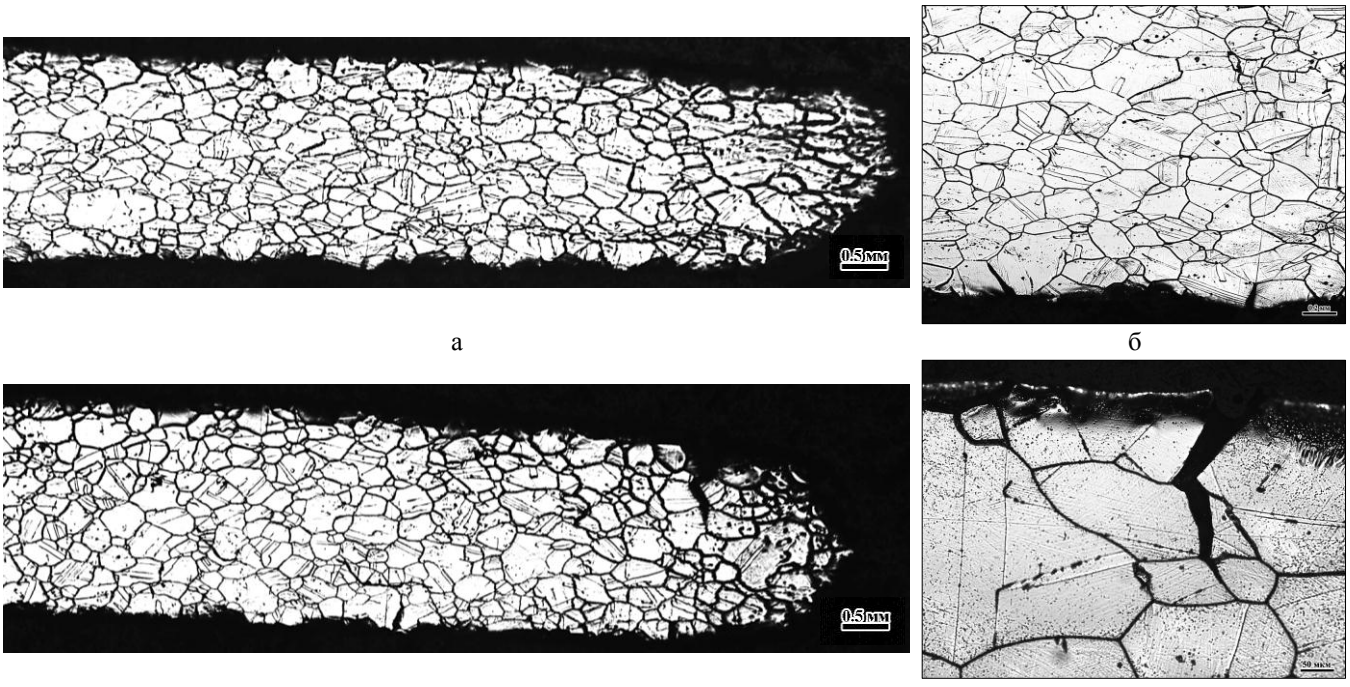



г

Рисунок 5.44 – Диаграммы деформирования образцов стали типа Х20Н6Г11М2АФБ (0,09 % С), состаренной при 700°С в течение 2-х (а, в) и 10-ти часов (б, г), полученные при испытании на КР методом консольного изгиба при ступенчатом нагружении (а, б) и методом SSRT (в, г)

При испытании образцов состаренных сталей методом SSRT установлено, что показатели склонности к КР $\beta_\delta$ и $\beta_\psi$ в двух растворах хлоридов (Na и Ca) и межкристаллитная природа изломов существенно не отличаются (рисунки 5.43 б, в; 5.41 б, г, е, з). Однако изменение характера кривых деформирования (рисунок 5.44 в, г) и появление питтингов и трещин в растворе хлористого кальция (по сравнению с наличием одной магистральной трещины в 3,5% NaCl) (рисунок 5.41 а, в, д, ж) свидетельствуют о более интенсивном протекании в 25% $CaCl_2$ конкурирующих процессов: коррозионного растрескивания и питтинговой коррозии.

Судя по низким показателям $\beta$ (рисунок 5.43) и диаграммам деформирования (рисунок 5.44) наложение значительной катодной поляризации ($E$ = -1,0 В) также способствует коррозионному растрескиванию сенсибилизированной азотсодержащей стали, обнаруживаемому двумя применяемыми методами. На блестящей поверхности деформированных образцов SSRT наблюдается сетка неглубоких трещин (рисунок 5.46 а, д), преимущественно связанных с границами зерен (рисунок 5.45). На изломах консольных образцов под усталостной трещиной видна темная область роста трещины водородного охрупчивания (рисунок 5.46 и, л).




а б в г

Рисунок 5.45 – Микроструктура продольных шлифов гладких цилиндрических образцов состаренной в течение 2-х (а, б) и 10-ти часов (в, г) стали типа Х20Н6Г11М2АФБ (0,09 % С) после испытаний на КР методом SSRT в 3,5% NaCl, $E$= −1,0 В

Снижение уровня катодной поляризации до значения штатного защитного потенциала $E$=−0,65 В не уменьшает риск возникновения КР азотсодержащей стали типа Х20Н6Г11М2АФБ (0,09 % С) после 10-ти часового старения ($\beta_\sigma^{-1,0B}$=0,77 и $\beta_\sigma^{-0,65B}$=0,78; $\beta_\psi^{-1,0B}$=0,63 и $\beta_\psi^{-0,65B}$=0,66;

$\beta_\delta^{-1,0B}$=0,41 и $\beta_\delta^{-0,65B}$=0,58) (рисунок 5.44 б, г) аналогично дисперсионнотвердеющей стали аустенитного класса 25Г26М3Ф2 (рисунок 5.11 в). Рабочая поверхность образцов SSRT, испытанных при катодной поляризации, независимо от ее уровня, покрыта сеткой мелких трещин, а изломы состаренных образцов – хрупкие межкристаллитные (рисунок 5.46 а-з). Изломы консольных образцов также имеют выраженную область хрупкого межзеренного разрушения под усталостной трещиной (рисунок 5.46 и-м).

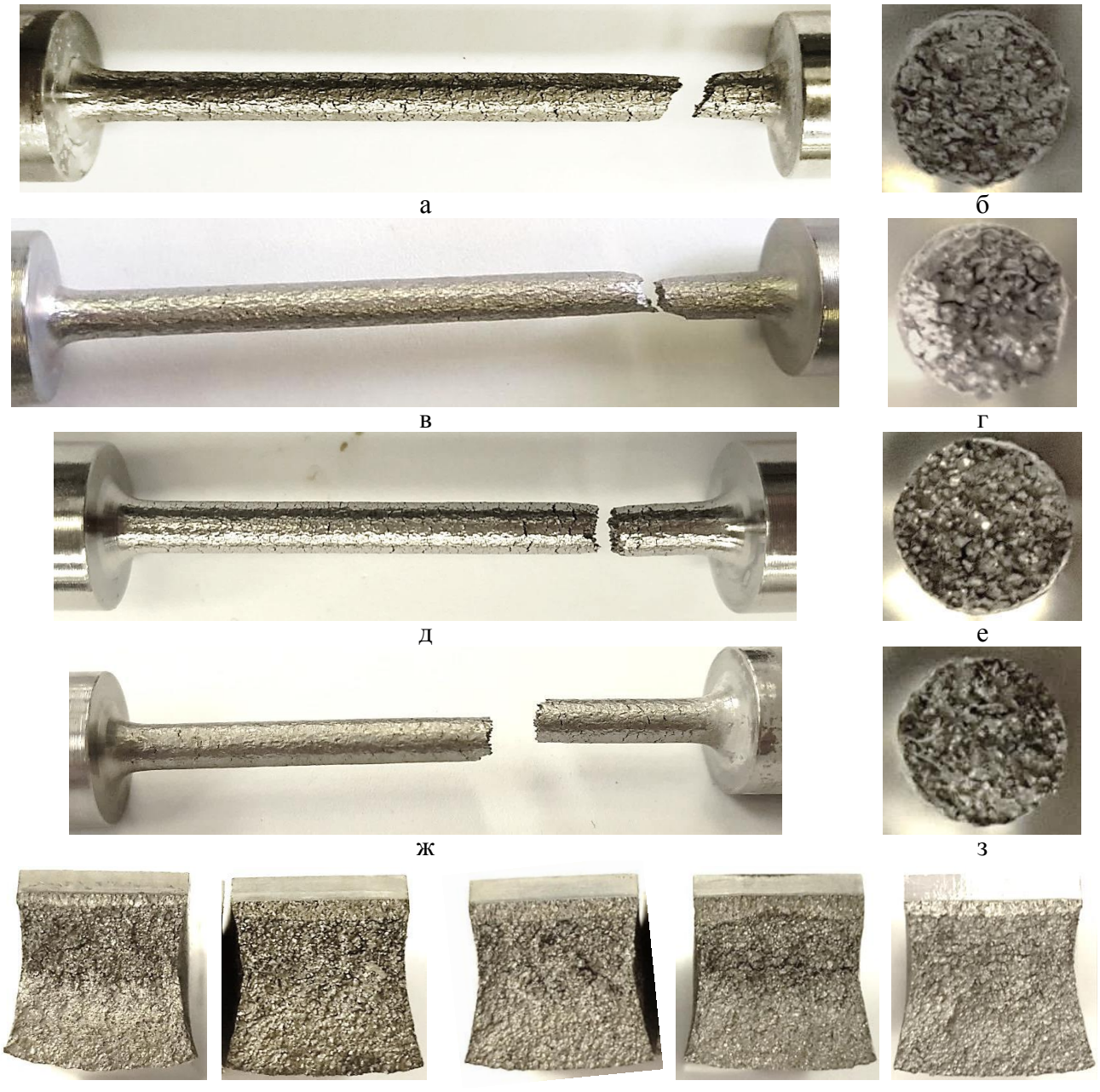



Рисунок 5.46 – Внешний вид образцов и изломов состаренной в течение 2-х (а-г, и-к) и 10-ти часов (д-з, л-н) стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ (0,09 % С) после испытаний на КР методом SSRT (а-з) и консольным ступенчатым изгибом (и-н) в 3,5% NaCl
при катодной поляризации $E$= −1,0 В (а, б, д, е, и, л), $E$= −0,65 В (в, г, ж, з, к, м) и $E$= −0,50 В (н)

Только применение в качестве протектора стержня из стали марки 45Г17Ю3, обеспечивающего потенциал контактной пары, равный $E$ = –0,50 В, позволяет предотвратить межкристаллитное коррозионное растрескивание сенсибилизированной стали ($\beta_\sigma^{-0,50В}$=0,93) (рисунок 5.44 б), излом образца становится аналогичным испытаниям на воздухе (рисунок 5.46 н). Стойкость к КР в этом случае обусловлена меньшим сдвигом электродного потенциала состаренной стали в отрицательную область, не достигающего величины потенциала начала выделения водорода $E$ = –0,59 В [558].

### 5.2.2.2 Влияние сенсибилизации при выделении нитридов хрома

Благодаря повышенной концентрации азота (0,50% N) и высокому суммарному содержанию ванадия и ниобия V+Nb=0,78% значения предела текучести второго варианта стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ (плавка 126, таблица 5.5) на всех технологических переделах значительно превышают аналогичные характеристики слабостареющей стали первого варианта (рисунки 5.38 и 5.47). Как показывают исследования структуры стали (раздел 2.2.2), повышение прочности обеспечивается, главным образом, выделением мелкодисперсных нитридов ванадия и ниобия на субграницах в процессе ВТМО, неполным их растворением при нагреве под закалку и формированием наноразмерных частиц VN и (Nb,V)N в теле рекристаллизованных зерен при последующем старении (см. рисунок 2.22 а, б; таблицу 2.3). Кроме того, установлено, что при длительном старении в течение 20 часов по границам зерен также образуются сплошные цепочки вторичных фаз, но в отличие от высокоуглеродистой стали первого варианта, они состоят из нитридов хрома (CrN, $Cr_2N$, $Cr_7N_3$).

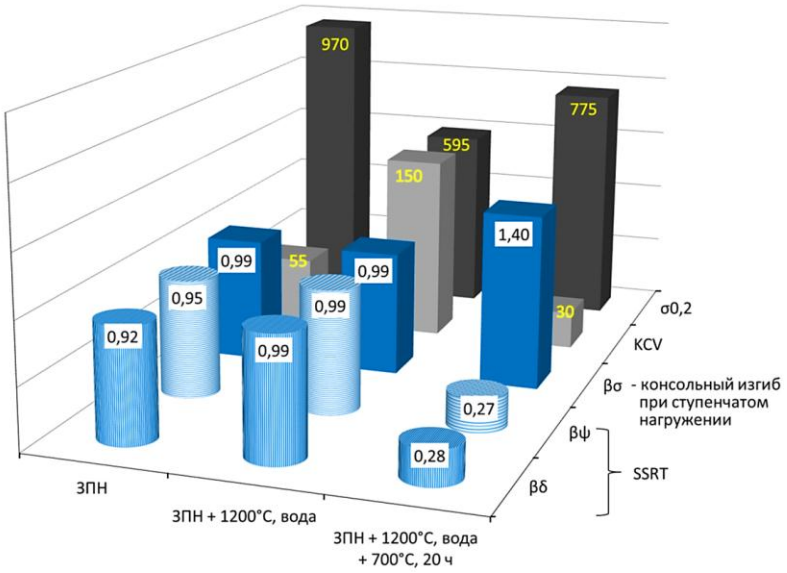
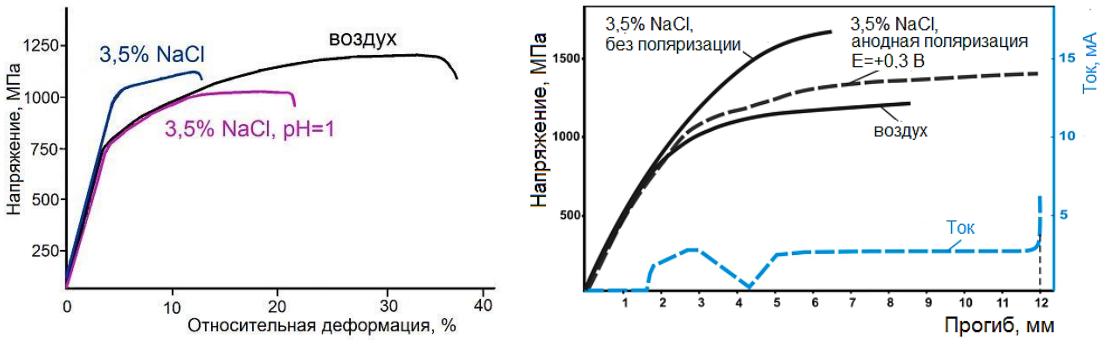



Рисунок 5.47 – Показатели сопротивляемости КР, полученные при испытании в 3,5% NaCl методом консольного изгиба при ступенчатом нагружении ($\beta_\sigma$) и методом SSRT ($\beta_\psi$, $\beta_\delta$) и механические свойства в зависимости от технологии получения стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с высоким содержанием N, V, Nb (плавка 126; таблица 5.5)

Наиболее важным научным результатом данной серии испытаний является экспериментально полученный факт высокой сопротивляемости КР стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, изготовленной по технологии ВТМО (ЗПН) и имеющей большое количество частиц нитридной фазы на дислокациях и субграницах вследствие повышенного содержания ванадия, ниобия и азота. Несмотря на низкую ударную вязкость ($KCV^{+20}$=55 Дж/см$^2$) и высокий предел текучести ($\sigma_{0,2}$=970 МПа), при испытании в 3,5% NaCl как при ступенчатом нагружении консольным изгибом, так и методом SSRT, сталь ВТМО имеет хорошие показатели сопротивляемости КР ($\beta_\sigma$=0,99; $\beta_\psi$=0,95, $\beta_\delta$=0,92; рисунок 5.47).

В отличие от металла, полученного при ВТМО, менее прочная ($\sigma_{0,2}$=775 МПа) состаренная сталь подвергается КР в 3,5% NaCl: при растяжении (SSRT) в среде характеристики пластичности резко снижаются ($\beta_\psi$=0,27; $\beta_\delta$=0,28, рисунки 5.47, 5.48 а). Растрескивание сопровождается медленным межзеренным ростом единственной трещины (рисунок 5.49 а–г), при этом на остальной поверхности образца практически подавляются процессы локального растворения металла и образования концентраторов напряжений.



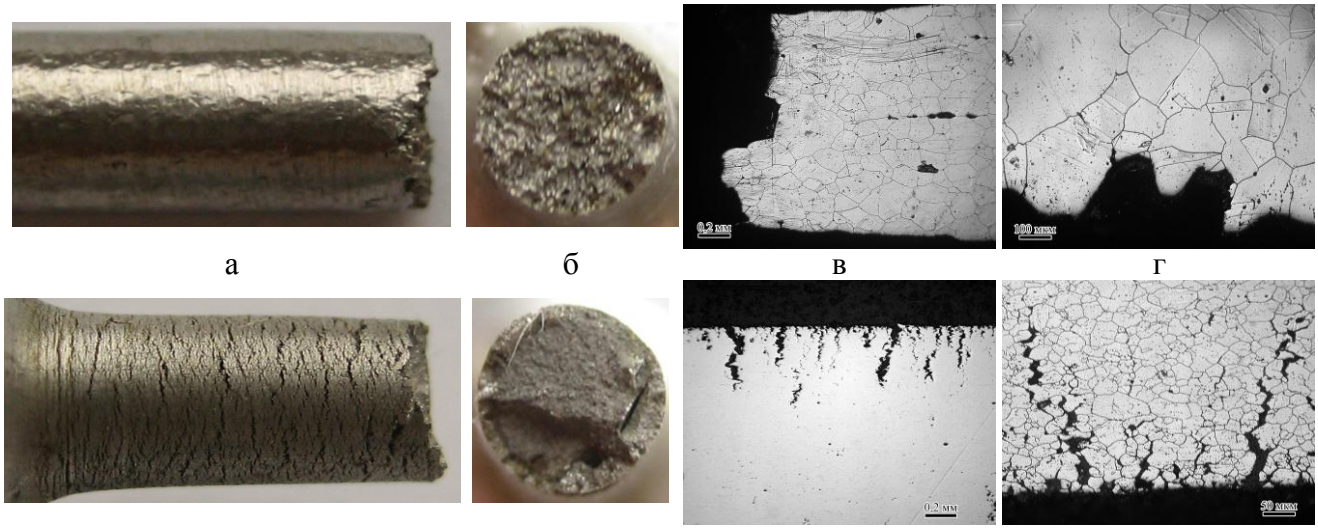

а б

Рисунок 5.48 – Диаграммы деформирования образцов состаренной стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с высоким содержанием N, V, Nb (плавка 126) при испытании методом SSRT (а) консольным изгибом при ступенчатом нагружении (б)

Хрупкий межкристаллитный излом наблюдается и у образцов состаренной стали, испытанных в 3,5% NaCl при консольном изгибе (рисунок 5.50 а–г). Однако в этом случае разрушающее напряжение намного превышает аналогичную характеристику, полученную на воздухе ($\beta_\sigma$=1,4) (рисунки 5.47; 5.48 б). Сравнение вида диаграмм деформирования в 3,5% NaCl (рисунок 5.48) с известной графической зависимостью (рисунок 5.5 б), на которой деформационная кривая в среде показывает меньшую пластичность и повышенные (или равные) значения разрушающих напряжений по сравнению с воздухом, позволяет предположить механизм КР состаренной стали в 3,5% NaCl, сочетающий анодное растворение с водородным охрупчиванием.

Повышение агрессивности коррозионных условий с целью ускорения локальных процессов растворения металла, а именно применение анодной поляризации (в области питтингообразования

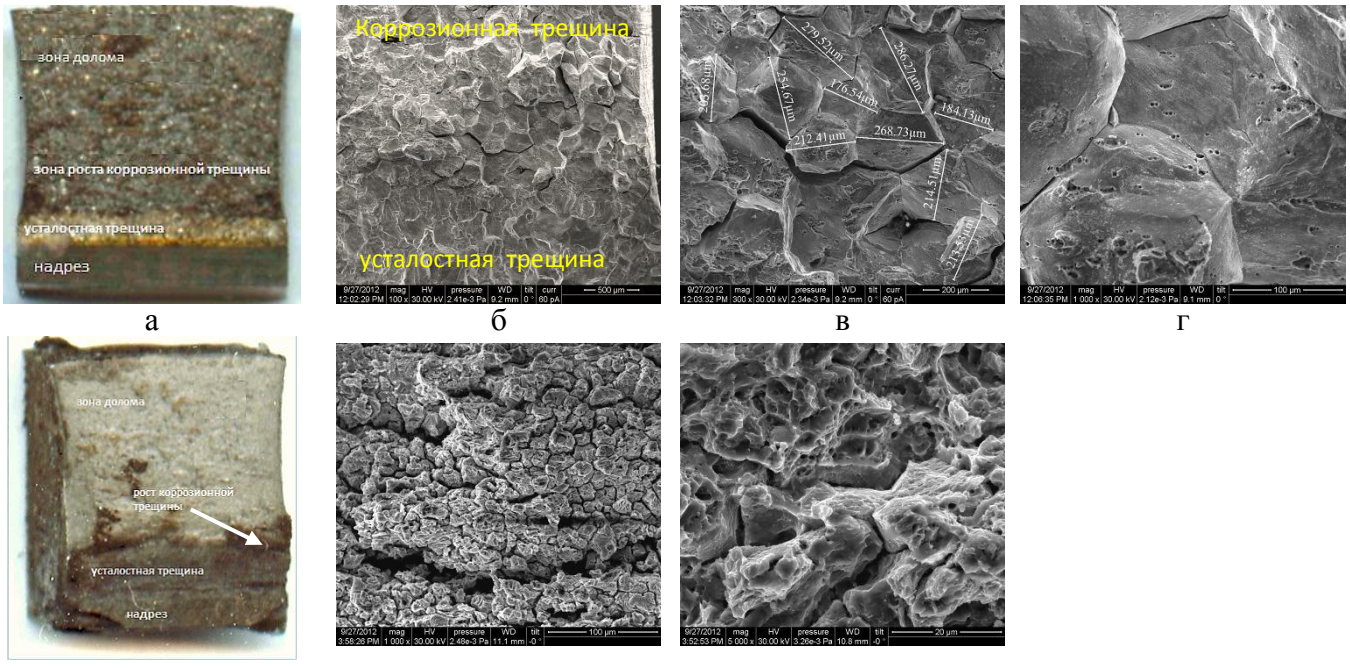
стали) – при изгибе образцов с трещиной и подкисление хлоридного раствора до pH=1 – при растяжении гладких образцов, изменяют вид диаграмм деформирования (рисунок 5.48).




а б в г

д е ж з

Рисунок 5.49 – Общий вид разрушенных образцов и продольных шлифов, полученных при испытании на КР методом SSRT стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ (плавка 126) в состаренном состоянии в нейтральном (а–г) и подкисленном до pH=1 растворе 3,5% NaCl (д–з)




а б в г

д е ж

Рисунок 5.50 – Общий вид и структура изломов, полученных при испытании состаренных образцов стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ (плавка 126) на КР методом консольного изгиба в растворе 3,5% NaCl без поляризации (а-г) и с анодной поляризацией $E$ = + 0.3 В (н.в.э.) (д-ж)

По отношению к испытаниям в нейтральном растворе NaCl без поляризации разрушающие напряжения снижаются ($\beta_{\sigma}^{анодн}{}^{поляр}$=1,14; рисунок 5.48 б), а пластичность увеличивается

($\beta_{\psi}^{pH1}$=0,48; $\beta_{\delta}^{pH1}$=0,55; рисунок 5.48 а). Меняется и характер разрушения: анодная поляризация инициирует интенсивную межкристаллитную коррозию в вершине усталостной трещины, протекание которой вызывает быстрый рост последней и дальнейший вязкий долом консольного образца (рисунок 5.50 д–ж). В подкисленном растворе NaCl после растяжения образца на его поверхности наблюдаются многочисленные поперечные трещины (рисунок 5.49 д), аналогичные по морфологии с коррозионными трещинами аустенитной стали 45Г17Ю3. Однако на металлографических продольных шлифах рабочей части образца видно, что трещины имеют межкристаллитный характер (рисунок 5.49 ж) в отличие от транскристаллитного – для стали 45Г17Ю3.

Таким образом, выявлена склонность состаренной низкоуглеродистой стали с высоким содержанием N, V и Nb к КР в растворе хлоридов при комнатной температуре. Коррозионное растрескивание имеет межкристаллитный характер и связано с сенсибилизацией вследствие выделения нитридов хрома по границам аустенитных зерен. Особенность КР в подкисленном 3,5% NaCl в отличие от нейтрального раствора состоит в образовании большего количества коррозионных очагов на растянутой поверхности металла (т.е. инициирование локальной коррозии наблюдается практически на всех стыках зеренных границ) и развития множества коротких трещин (рисунок 5.49 д–з) до потери механической устойчивости образца. Аналогичная ситуация обнаружена и при консольном изгибе образцов с анодной поляризацией (рисунок 5.50 е).

### 5.2.2.3 Влияние продуктов распада δ-феррита

В третьем варианте исследуемой стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ (таблица 5.5, плавка 181) из-за пониженной концентрации азота (0,41 % N) и повышенного суммарного содержания ванадия и ниобия (V+Nb=0,97 %) присутствует δ-феррит. После высокотемпературной термомеханической обработки с закалкой с прокатного нагрева в структуре стали имеется 5 % δ-феррита. В результате нагрева под закалку до 1200 °С количество ферритной фазы увеличивается до 8 %, а при последующем старении при 700 °С в течение 20 часов δ-феррит почти полностью распадается на аустенит и карбонитридную фазу согласно реакции: δ → γ′ + σ + карбонитриды (см. рисунок 2.5 д, е) , одновременно в аустенитной матрице происходит выделение внутризеренных упрочняющих частиц. Большое количество карбонитридов аналогично второму варианту стали (рисунок 5.47) определяет комплекс механических свойств: высокие значения предела текучести и низкие – ударной вязкости (рисунок 5.51).

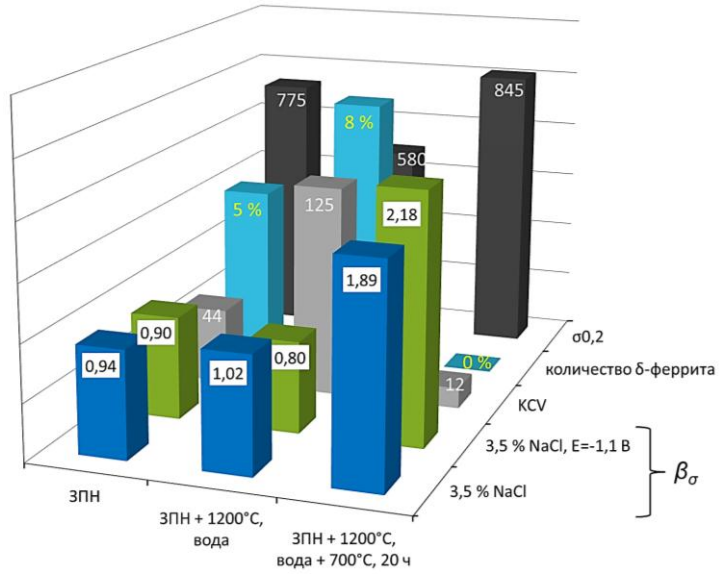



Рисунок 5.51– Показатели сопротивляемости КР ($\beta_\sigma$), полученные при испытании в 3,5% NaCl методом консольного изгиба при ступенчатом нагружении, механические свойства ($\sigma_{0,2}$, $KCV^{+20}$) и содержание δ-феррита в зависимости от технологии получения стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (плавка 181)

Показатели сопротивляемости КР ($\beta_\sigma^{NaCl}$=0,94) (рисунок 5.51) и вид диаграмм деформирования (рисунок 5.52 а) образцов стали, полученной при ВТМО (ЗПН), свидетельствуют о стойкости к коррозионному растрескиванию в 3,5% NaCl, в т.ч. при катодной поляризации ($\beta_\sigma^{-1,1B}$=0,90), несмотря на наличие 5% δ-феррита. С увеличением количества ферритной фазы до 8% (после высокотемпературной закалки) несколько снижается сопротивляемость КР при катодной «перезащите» ($\beta_\sigma^{-1,1B}$=0,80) (рисунки 5.51; 5.52 б; 5.27 в, е, и; 5.28).

Распад δ-феррита при 20-часовом старении вызывает КР в 3,5% NaCl не только при потенциале свободной коррозии, но и при катодной поляризации. В обоих случаях зафиксировано хрупкое разрушение металла при значительном превышении разрушающих напряжений ($\beta_\sigma^{NaCl}$= 1,89; $\beta_\sigma^{-1,1B}$=2,18) из-за низкого порогового навпряжения на воздухе (рисунок 5.52 в). Аналогичная ситуация обнаружена ранее при испытании в 3,5% NaCl образцов состаренной стали, сенсибилизированной вследствие выделения нитридов хрома ($\beta_\sigma^{NaCl}$=1,40) (рисунки 5.47; 5.48).

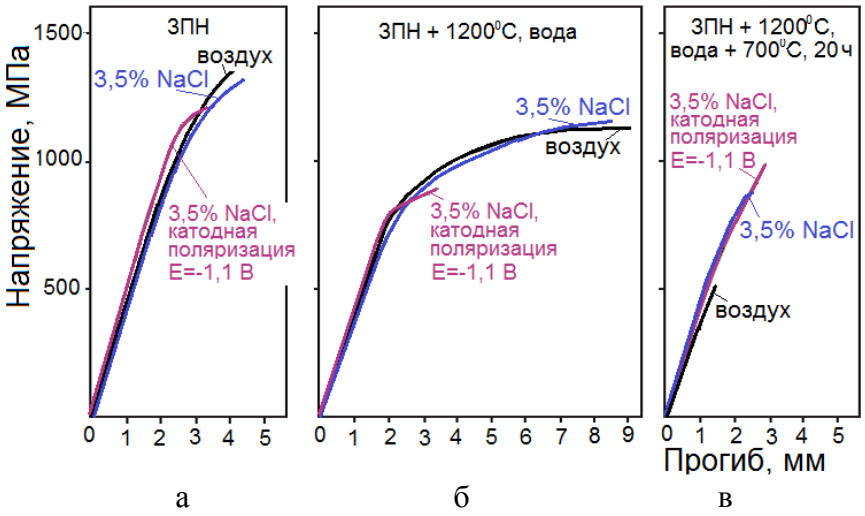



Рисунок 5.52 – Диаграммы деформирования при ступенчатом нагружении консольным изгибом образцов стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с пониженным содержанием N и повышенным количеством V и Nb (плавка 181)

а – ЗПН;
б – ЗПН + закалка от 1200°С в воду;
в – ЗПН + закалка от 1200°С в воду + старение при 700°С, 20 ч

Исследование влияния менее длительной выдержки в опасной области температур (1 час при 800 °С) выполнено на образцах стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с исходным высоким содержанием δ-феррита (19 %) после высокотемпературной закалки. Магнитная проницаемость данной стали в закаленном состоянии составляет $\mu$ = 1,28 Гс/Э. После часового провоцирующего нагрева сталь становится немагнитной ($\mu$ < 1,01 Гс/Э) вследствие распада ферритной фазы (рисунок 5.53 а).

При испытании методом медленного растяжения (SSRT) образцы двухфазной стали, подвергнутые провоцирующему нагреву, не проявляют склонность к коррозионному растрескиванию в растворе хлористого натрия без поляризации. При этом на образцах, разрушенных в 3,5% NaCl и на воздухе, отсутствует шейка (рисунок 5.53 б).

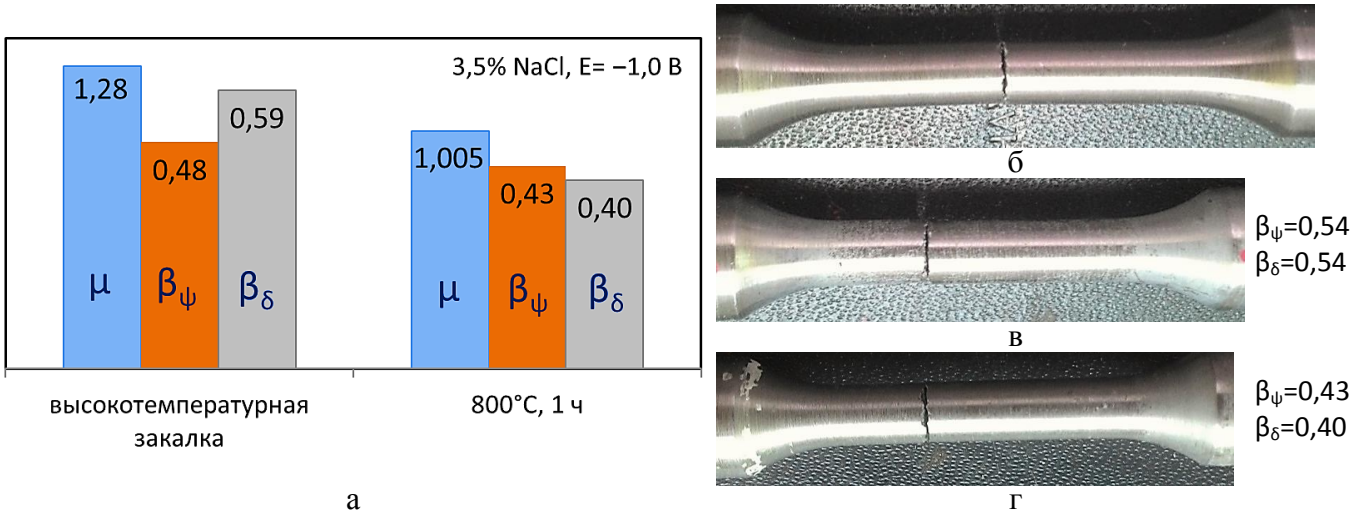



Рисунок 5.53 – Влияние провоцирующего нагрева при 800 °С на магнитную проницаемость ($\mu$) и показатели склонности к КР ($\beta_\psi$ и $\beta_\delta$), полученные при испытании (SSRT, 3,5% NaCl, $E$ = –1,0 В) стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с 19 % δ-феррита в закаленном состоянии (а); внешний вид образцов, разрушенных на воздухе (б), в 3,5% NaCl при катодной поляризации $E$ = –0,65 В (в) и $E$ = –1,0 В (г)

Наложение катодной поляризации $E$ = –1,0 В при растяжении образцов с распавшейся ферритной фазой приводит к КР ($\beta_\psi^{провоц}$=0,43 и $\beta_\delta^{провоц}$=0,40) (рисунок 5.53), сопоставимому и даже более выраженному в сравнении со сталью в закаленном состоянии ($\beta_\psi^{закален}$=0,48 и $\beta_\delta^{закален}$=0,59) (рисунки 5.33; 5.34 в). Менее жесткие условия катодной поляризации при $E$ = –0,65 В также не обеспечивают стойкости к коррозионному растрескиванию (рисунок 5.53 в).

Следовательно, распад ферромагнитного δ-феррита способствует снижению магнитной проницаемости, но не повышает сопротивляемость КР в условиях наводораживания катодной поляризацией. Изменяется механизм КР: вместо водородного охрупчивания ферритных зерен закаленной стали развивается водородное охрупчивание, вызванное продуктами распада δ-феррита (карбонитридов).

Из проведенных экспериментов следует, что состаренные при температуре 700 °С в течение 2-20 часов азотсодержащие аустенитные стали подвергаются коррозионному растрескиванию в хлоридных растворах при комнатной температуре. Причиной КР является сенсибилизация границ зерен за счет выделения нитридов и карбидов хрома при изотермической выдержке и распад насыщенного азотом (0,41-0,50 %N) твердого раствора аустенита и δ-феррита. Показано, что катодная поляризация ($E$=–1,1 В) состаренных азотсодержащих сталей не предотвращает КР.

В части методологии испытаний установлено, что при использовании критерия стойкости к КР $\beta_\sigma$>0,85, разработанного ранее для высокопрочных низко- и среднелегированных сталей (п. 5.1.2), необходимо учитывать специфику кинетики медленного разрушения аустенитных стареющих сталей и возможность существенного увеличения $\beta_\sigma$>>1. Поэтому при оценке склонности к КР требуется обязательный визуальный осмотр образцов и анализ изломов.

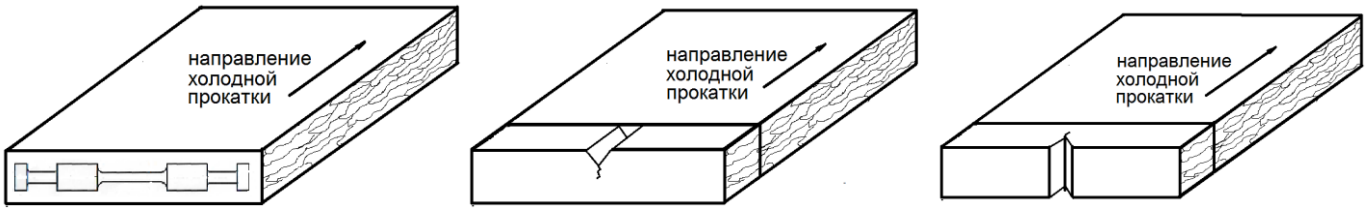
### 5.2.3 Коррозионное растрескивание сталей, упрочняемых при холодной деформации

Необходимость подробного изучения склонности к коррозионному растрескиванию холоднодеформированных азотсодержащих сталей обусловлена, во-первых, низкими значениями ударной вязкости и высоким уровнем достигаемых прочностных характеристик, сопоставимых с показателями высокопрочных сталей (см. рисунок 2.31 а), и, во-вторых, широким распространением данного вида упрочнения для высокомарганцевых сталей аустенитного класса.

Выше (см. п. 2.4.2) показано, что холодная прокатка пластин (с исходной толщиной 30 мм) предварительно закаленной азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ открытой выплавки до степени деформации ~47 %, повышает предел текучести в 2,7 раза до $\sigma_{0,2}^{47\%хд}$=1330 МПа. При этом не изменяются ее парамагнитные свойства, и нет образования ферромагнитного мартенсита, способного привести к появлению склонности к КР. Применяемая для сравнения традиционная хромоникелевая сталь марки 08Х18Н10Т, холоднокатаная в тех же условиях, имеет меньшее значение предела текучести ($\sigma_{0,2}^{46\%хд}$=1030 МПа) также без протекания мартенситного превращения.

Получение однородной структуры и равенство степени упрочнения по толщине проката обеих сталей (см. рисунок 2.29) позволили изготовить из холоднокатаного металла (со степенью деформации от ~15 до ~47 %) полноценные образцы для исследования сопротивляемости КР: гладкие цилиндрические – для испытаний методом SSRT (рисунок 5.54 а), и два типа призматиче-

ских – с усталостной трещиной, выращенной из надреза, нанесенного с поверхности (рисунок 5.54 б), и из надреза по толщине проката (рисунок 5.54 в).




а б в

Рисунок 5.54 – Способы вырезки образцов для испытаний на КР методом SSRT (а) и консольным изгибом (б, в)

Целесообразность различной вырезки призматических образцов холоднокатаных сталей была продиктована выявленным в п. 5.2.1.1 существенным влиянием вытянутости зерен δ-феррита (в направлении деформации) на характер излома и процедуру расчета параметров стойкости к КР.

### 5.2.3.1 Испытания холоднокатаных сталей на КР методом SSRT

Объектами исследования служили образцы, вырезанные из пластин азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ и безазотистой стали марки 08Х18Н10Т, подвергнутых холодной пластической деформации со степенью обжатия от 15 до 47 % (п. 2.4.2, значения степени деформации округлены). Испытания методом SSRT в 3,5% NaCl без поляризации, продемонстрировали отсутствие склонности обеих холоднокатаных сталей к КР (показатели $\beta_\delta$ и $\beta_\psi$ были близки к единице).

Катодная поляризация ($E$ = –1,0 В и $E$ = –0,85 В) холоднодеформированной стали 04Х20Н6Г11М2АФБ привела к некоторому уменьшению параметра $\beta$ до значений $\beta_\delta$=0,84 и $\beta_\psi$=0,80 (рисунок 5.55 а). При испытании в 25% $CaCl_2$ характеристики сопротивляемости КР также снижались до $\beta_\delta$=0,81 и $\beta_\psi$=0,82 (рисунок 5.55 б). Разрушение образцов во всех случаях происходило с образованием шейки: на воздухе, в 25% $CaCl_2$ и в 3,5% NaCl при потенциале свободной коррозии и при двух уровнях катодной поляризации (рисунок 5.56). Снижение значений $\psi$ при катодной поляризации (рисунок 5.55 а) объяснялось наводораживанием металла в зоне сосредоточенной пластической деформации и появлением многочисленных трещин в области шейки (рисунок 5.56 б, в). При медленном растяжении в 25% $CaCl_2$ поверхность образцов подвергалась ПК, а на последних стадиях пластической деформации из-за наводораживания металла в местах локальной коррозии происходило разрушение образцов по типу «срез» под углом ~45º (рисунок 5.56 г).

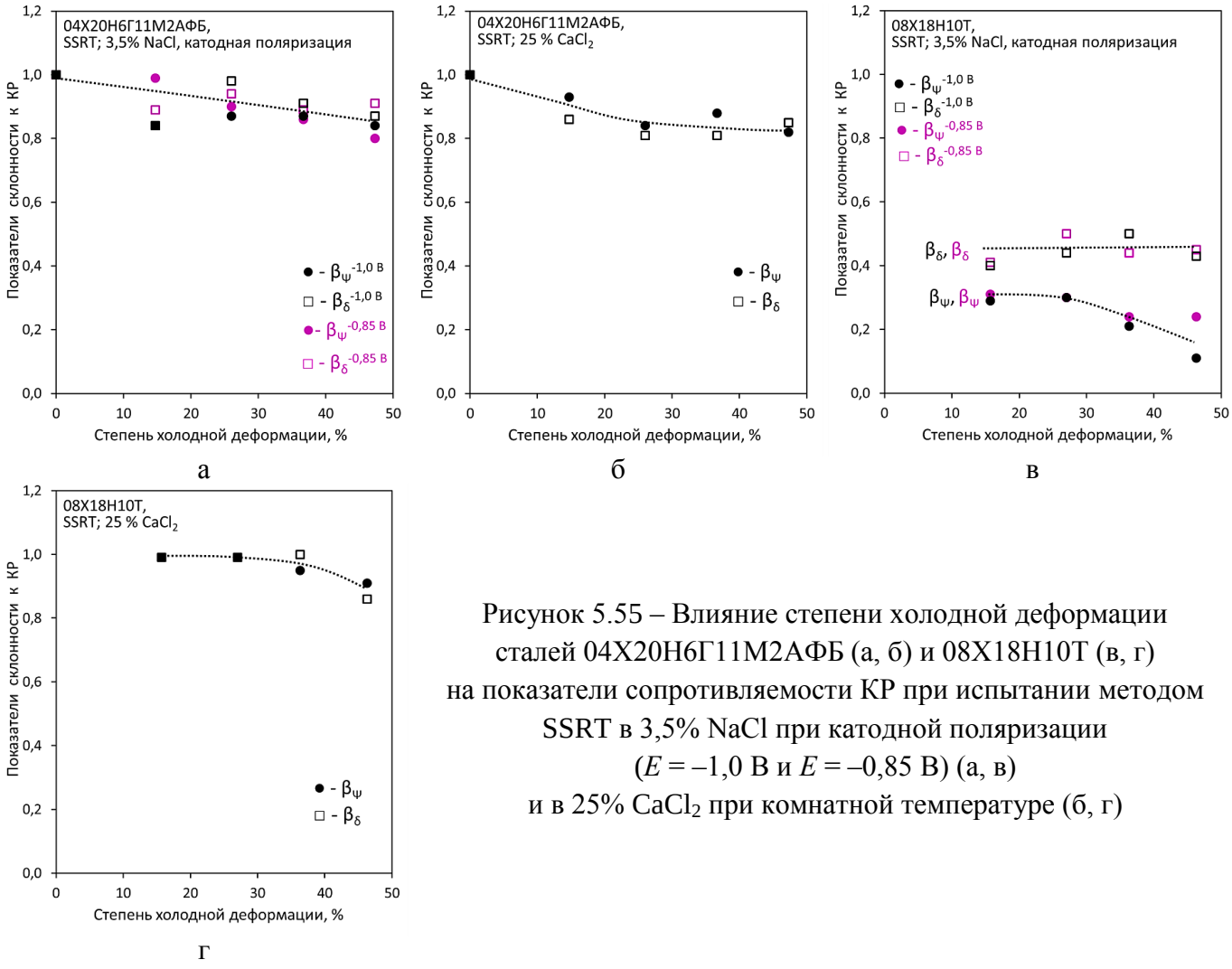



Рисунок 5.55 – Влияние степени холодной деформации сталей 04Х20Н6Г11М2АФБ (а, б) и 08Х18Н10Т (в, г) на показатели сопротивляемости КР при испытании методом SSRT в 3,5% NaCl при катодной поляризации ($E$ = –1,0 В и $E$ = –0,85 В) (а, в) и в 25% $CaCl_2$ при комнатной температуре (б, г)

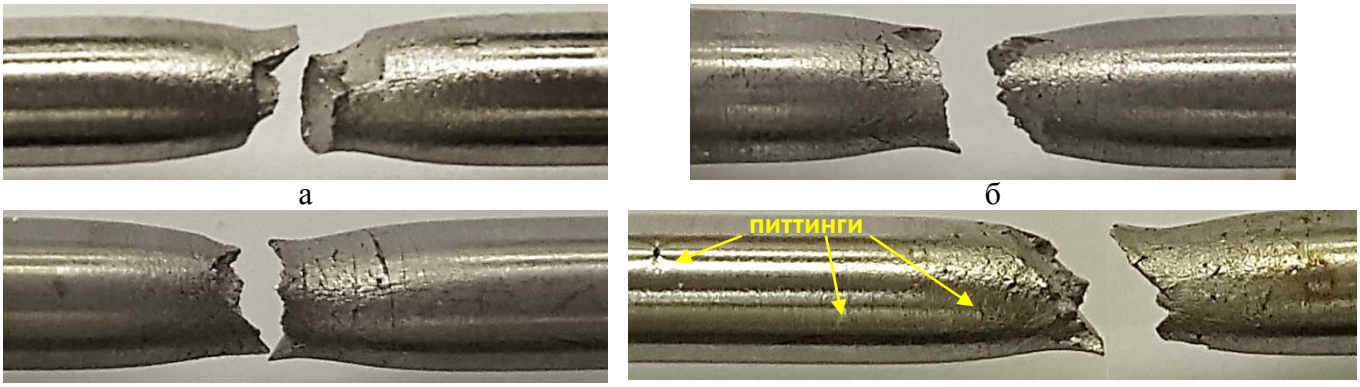



Рисунок 5.56 – Вид образцов холоднокатаной ($\varepsilon$= 47 %) стали 04Х20Н6Г11М2АФБ после испытаний методом SSRT в 3,5% NaCl без поляризации (а), при катодной поляризации $E$ = −1,0 В (б) и $E$ = −0,85 В (в); в 25% $CaCl_2$ (г)

Характер хода кривых деформации холоднокатаных образцов стали 04Х20Н6Г11М2АФБ не претерпевал значительных изменений (от воздуха) во всех исследованных средах (рисунок 5.57).

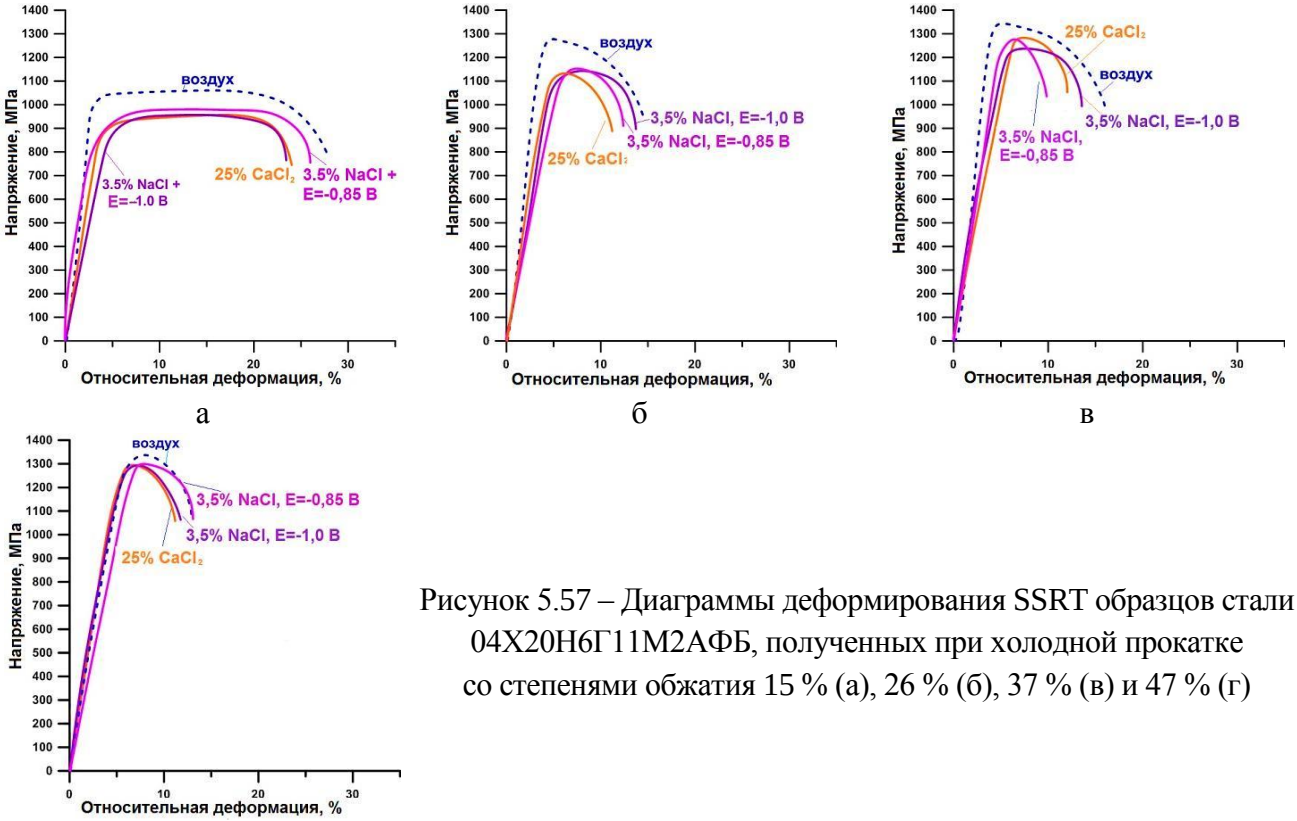



Рисунок 5.57 – Диаграммы деформирования SSRT образцов стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, полученных при холодной прокатке со степенями обжатия 15 % (а), 26 % (б), 37 % (в) и 47 % (г)

В отношении холоднокатаной стали 08Х18Н10Т влияние катодной поляризации оказалось более существенным (рисунок 5.58).

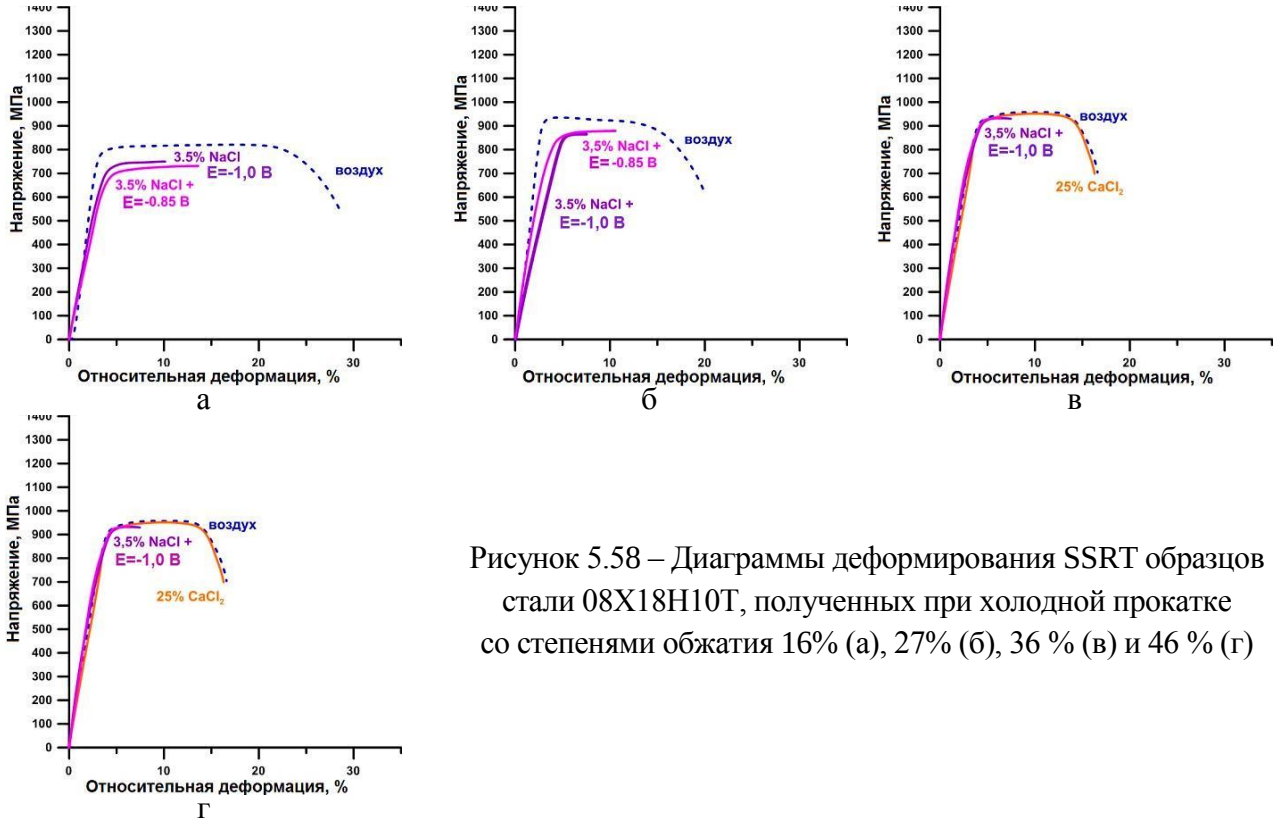
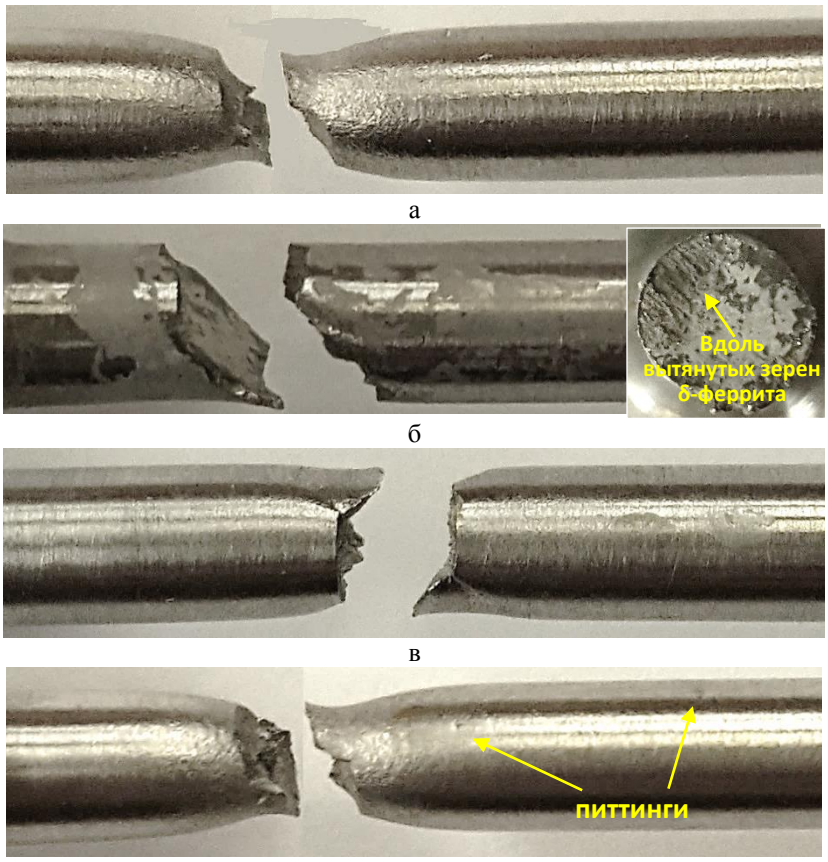



Рисунок 5.58 – Диаграммы деформирования SSRT образцов стали 08Х18Н10Т, полученных при холодной прокатке со степенями обжатия 16% (а), 27% (б), 36 % (в) и 46 % (г)

В условиях наводораживания катодной поляризацией образцы холоднокатаной стали 08Х18Н10Т разрушались при гораздо меньшей пластической деформации, чем на воздухе (рисунок 5.58), с образованием хрупких изломов по типу «срез» под углом ~45º (рисунок 5.59 б). Это вызывало резкое падение значений относительного удлинения и сужения до $\beta_\delta$=0,40 и $\beta_\psi$=0,10 (рисунок 5.55 в).

В применяемом для сравнительных исследований металле (стали 08Х18Н10Т) присутствовало более 10% δ-феррита. Именно это и явилось причиной катастрофической склонности к КР при катодной поляризации. На изломах, в зоне развития коррозионной трещины, наблюдалась полосчатость рельефа (рисунок 5.59 б), подобная обнаруженной выше для катодно-наводораживаемых двухфазных азотсодержащих сталей (рисунок 5.35).




а

б

в

г

Рисунок 5.59 – Вид образцов холоднокатаной ($\varepsilon$= 46 %) стали 08Х18Н10Т после испытаний методом SSRT в 3,5% NaCl без поляризации (а), при катодной поляризации $E$ = −1,0 В (б) и $E$ = −0,85 В (в); в 25% $CaCl_2$ (г)

В растворе хлористого кальция холоднокатаная хромоникелевая сталь (рисунок 5.55 г), несмотря на большое содержание ферритной фазы, обладала высокой сопротивляемостью КР. Образцы разрушались после длительной пластической деформации (рисунок 5.58), аналогично испытаниям на воздухе, с образованием шейки (рисунок 5.59 г).

Следовательно, в ходе испытаний методом медленного растяжения гладких цилиндрических образцов (в отсутствие концентратора напряжений) склонность к коррозионному растрескиванию холоднокатаных образцов азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ не выявлена ни при наводораживании катодной поляризацией, ни при локальном анодном растворении в 25 % $CaCl_2$ при комнатной температуре. Холоднокатаная сталь 08Х18Н10Т продемонстрировала низкую стойкость к КР при катодном наводораживании из-за высокого содержания ферритной фазы.

### 5.2.3.2 Испытания холоднокатаных сталей на КР методом консольного изгиба при ступенчатом нагружении

Испытания холоднокатаных сталей 04Х20Н6Г11М2АФБ и 08Х18Н10Т на КР методом консольного изгиба при ступенчатом нагружении проведены на образцах с надрезом, нанесенным с поверхности и по толщине проката (рисунок 5.54 б, в). Показано значительное влияние резко выраженной структурной неоднородности металла в Z-направлении, связанной как с наклепом аустенита при холодной прокатке (в сталях 04Х20Н6Г11М2АФБ и 08Х18Н10Т), так и с наличием в структуре металла вытянутых зерен δ-феррита (только для стали 08Х18Н10Т) (рисунки 5.60; 5.61).

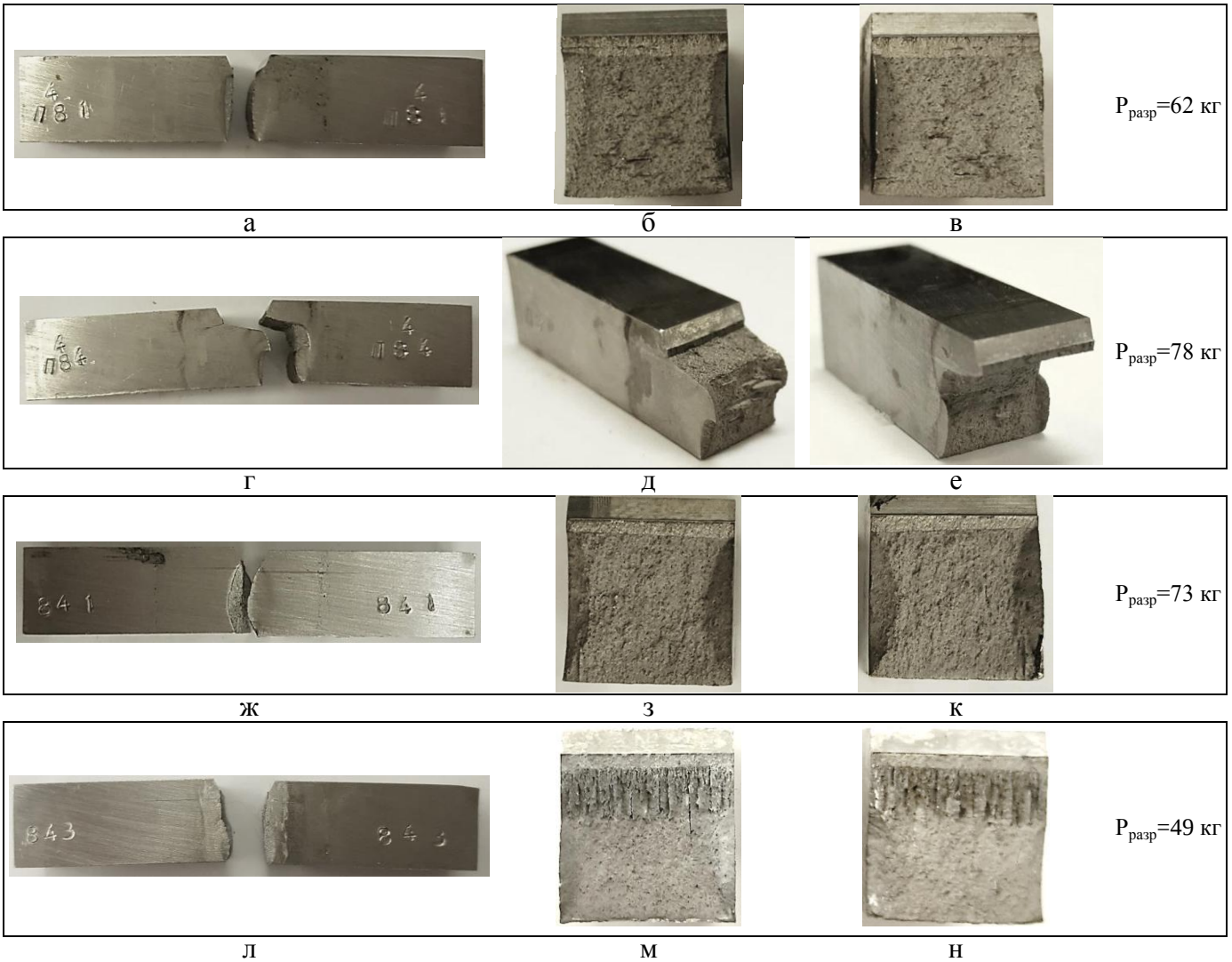



Рисунок 5.60 – Вид образцов холоднокатаной ($\varepsilon$=47 %) стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, испытанных методом ступенчатого нагружения при консольном изгибе на воздухе (а-в, ж-к) и в 3,5% NaCl при катодной поляризации $E$ = −1,0 В (г-е, л-н); надрез с поверхности (а-е) и по толщине проката (ж-н). $Р_{разр}$ − разрушающая нагрузка

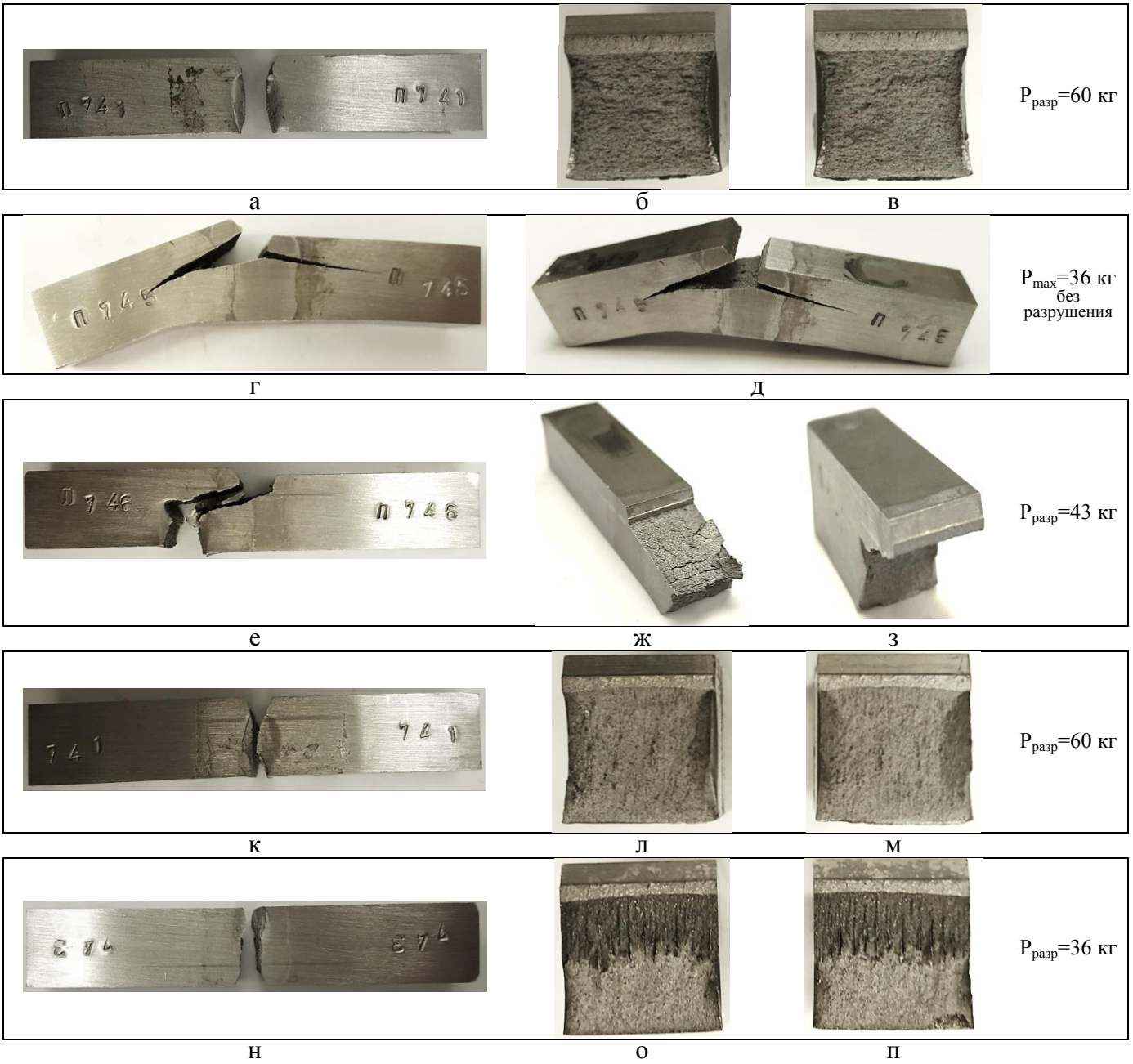



Рисунок 5.61 – Вид образцов холоднокатаной ($\varepsilon$=46 %) стали 08Х18Н10Т, испытанных методом ступенчатого нагружения при консольном изгибе на воздухе (а-в, к-м) и в 3,5% NaCl при катодной поляризации $E$= −1,0 В (г, д, н-п) и $E$= −0,85 В (е-з); надрез с поверхности (а-з) и по толщине проката (к-п); $P_{разр}$− разрушающая нагрузка

В ходе испытаний холоднокатаных сталей образцы с надрезом по толщине проката во всех средах разрушались по схеме нормального отрыва, и плоскость изломов была перпендикулярна нормальным напряжениям (рисунки 5.60 ж-н; 5.61 к-п; 5.62 г-е, к-м).

На образцах с надрезом с поверхности проката аналогичные изломы получены при испытании на воздухе и в 3,5% NaCl без поляризации (рисунки 5.60 а-в; 5.61 а-в). Однако при катодной

поляризации (рисунки 5.60 г-е; 5.61 г-з) и в концентрированном растворе хлористого кальция (рисунок 5.62 ж-и) на таких образцах наблюдалось ветвление трещины, сопровождающееся отклонением от направления, обусловленного приложенной нагрузкой. Это создавало трудности с обработкой данных вследствие некорректности применения стандартной процедуры расчета разрушающего напряжения $\sigma_{SCC}$. Поэтому для образцов, имеющих надрез с поверхности проката, был произведен расчет разрушающего коэффициента интенсивности напряжений $K_{QSCC}$ методом конечного элемента (МКЭ) в упругой постановке аналогично случаю ветвления трещины для двухфазной азотсодержащей стали (по формуле 5.22, см. п. 5.2.1.1).

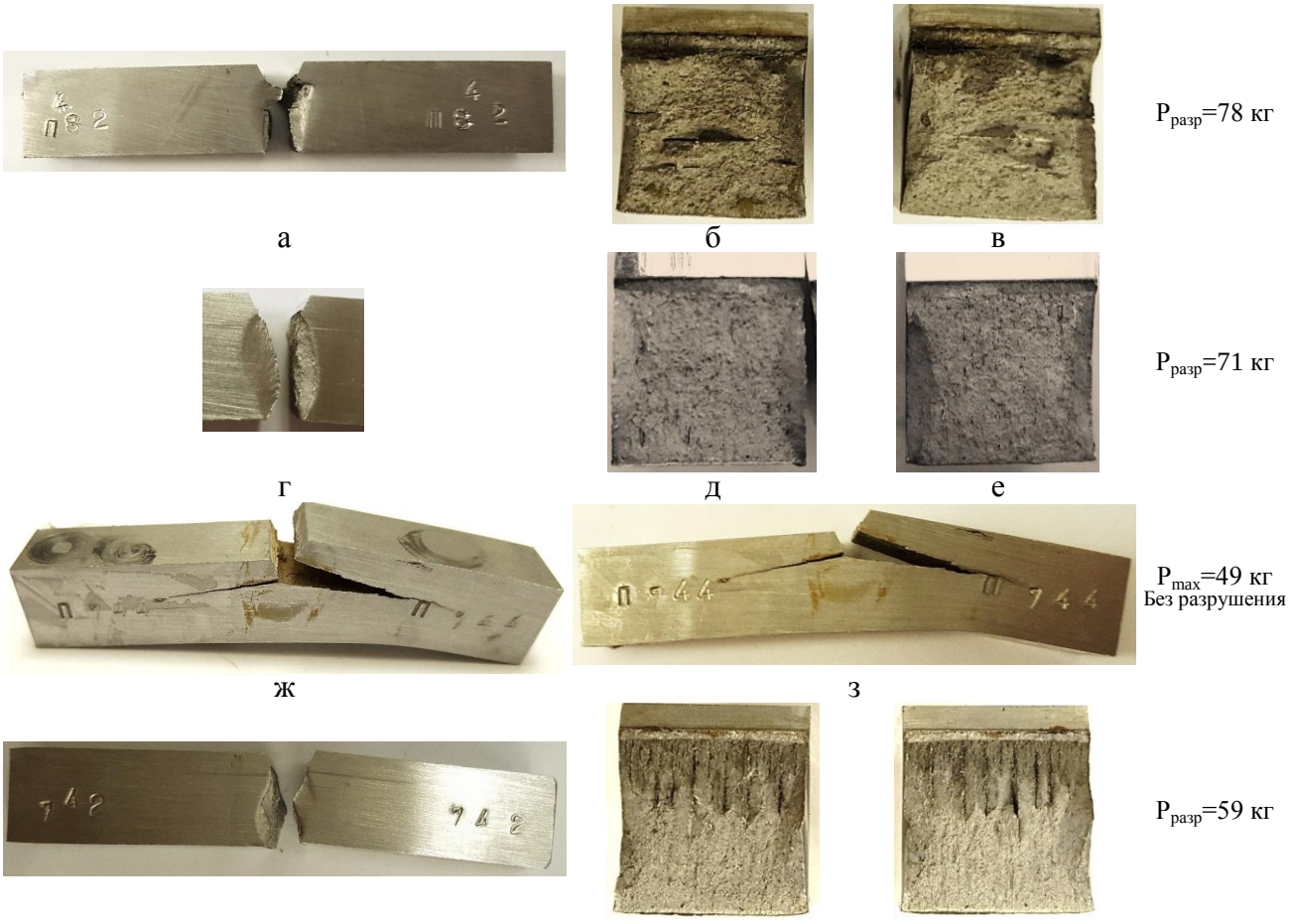



Рисунок 5.62 – Вид образцов холоднокатаных ($\varepsilon$=46÷47%) сталей 04Х20Н6Г11М2АФБ (а-е) и 08Х18Н10Т (ж-м), испытанных в 25% $CaCl_2$ методом ступенчатого нагружения при консольном изгибе; надрез с поверхности (а-в, ж-и) и по толщине проката (г-е, к-м); $P_{разр}$– разрушающая нагрузка

Исходя из значений разрушающих напряжений $\sigma_{SCC}$ и $\beta_\sigma$ = 0,66-0,81, представленных в таблице 5.6, образцы азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ со степенью холодной деформации $\varepsilon$ = 37-47 % и надрезом, расположенным по толщине проката, проявляют склонность к КР в 3,5 % NaCl при катодной поляризации $E$ = –1,0 В. Еще ниже величина КИН, определенная методом МКЭ

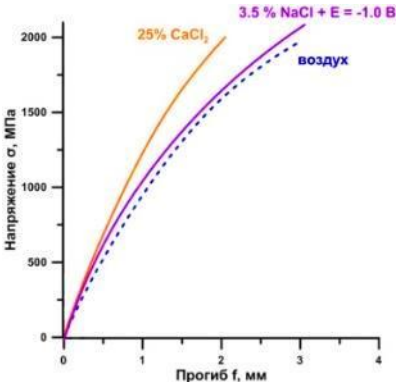
для условий с катодной поляризацией: $\beta_K=K_{QSCC}/K_{QC}$=0,48-0,52 (таблица 5.6). В целом, это согласуется с наблюдаемым характером разрушения образцов и свидетельствует о КР. На образцах менее наклепанной стали (степень деформации 15 и 26 %) ветвление трещины при катодной поляризации отсутствует, величина показателя $\beta_\sigma$ составляет от 0,81 до 0,99 (таблица 5.6).

Таблица 5.6 – Результаты испытаний консольным изгибом со ступенчатой нагрузкой стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, холоднокатаной с различной степенью обжатия

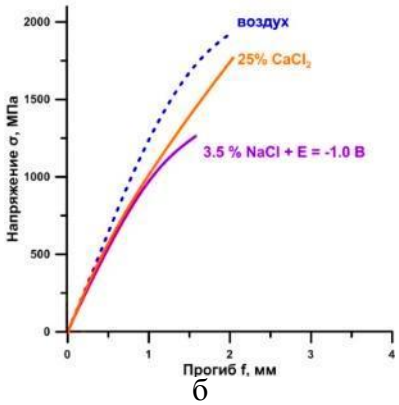
| Расположение трещины | Условия испытаний | $\sigma_c$ ($\sigma_{scc}$), МПа | $\beta_\sigma = \sigma_{scc}/\sigma_c$ | $K_{QC}$ ($K_{QSCC}$) МПа√м | $\beta_K = K_{QSCC}/ K_{QC}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\varepsilon$ = 47 % | | | | | |
| Надрез с поверхности проката | воздух | 1574 | 1,00 | 87,1 | 1,00 |
| | 3,5 % NaCl | 1677 | 1,06 | - | |
| | 3,5 % NaCl, $E$ = –1,0 В | 1775 | 1,13 | 45,4 | 0,52 |
| | 25 % $CaCl_2$ | 1769 | 1,14 | - | |
| Надрез по толщине проката | воздух | 1728 | - | - | |
| | 3,5 % NaCl, $E$ = –1,0 В | 1148 | 0,66 | | |
| | 25 % $CaCl_2$ | 1624 | 0,94 | | |
| $\varepsilon$ = 37 % | | | | | |
| Надрез с поверхности проката | воздух | 1869 | 1,00 | 103,1 | 1,00 |
| | 3,5 % NaCl, $E$ = –1,0 В | 1919 | 1,03 | 49,1 | 0,48 |
| Надрез по толщине проката | воздух | 1901 | 1,00 | - | |
| | 3,5 % NaCl, $E$ = –1,0 В | 1450 | 0,76 | | |
| $\varepsilon$ = 26 % | | | | | |
| Надрез с поверхности проката | воздух | 2090 | 1,00 | - | |
| | 3,5 % NaCl, $E$ = –1,0 В | 1997 | 0,95 | | |
| Надрез по толщине проката | воздух | 2065 | - | - | |
| | 3,5 % NaCl, $E$ = –1,0 В | 1671 | 0,81 | | |
| $\varepsilon$ = 15 % | | | | | |
| Надрез с поверхности проката | воздух | 1874 | 1,00 | - | |
| | 3,5 % NaCl, $E$ = –1,0 В | 1854 | 0,99 | | |
| Надрез по толщине проката | воздух | 1954 | 1,00 | - | |
| | 3,5 % NaCl, $E$ = –1,0 В | 1833 | 0,94 | | |

Оценка склонности к КР по кривым деформирования информативна только для образцов холоднокатаной стали с надрезом и трещиной по толщине проката (рисунок 5.63 а, б).

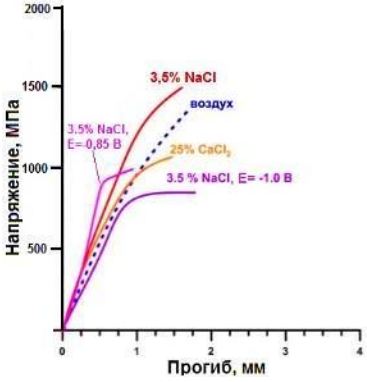
Из металлографических исследований следует, что при наводораживании катодной поляризацией трещина продвигается преимущественно по телу аустенитного зерна. Однако присутствуют области межзеренного разрушения, приводящие к образованию разрывов за счет участков интеркристаллитного разрушения при наводораживании скоплений дислокаций по границам аустенитных зерен (рисунок 5.64).



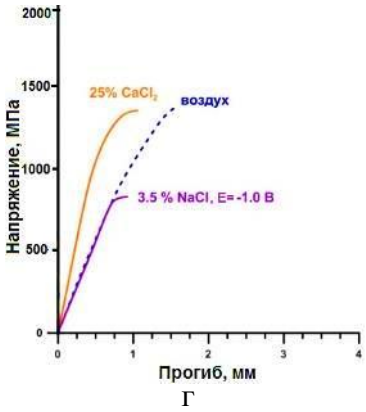

а




б

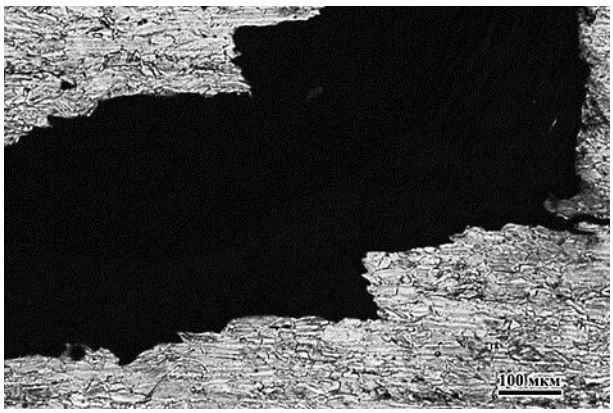


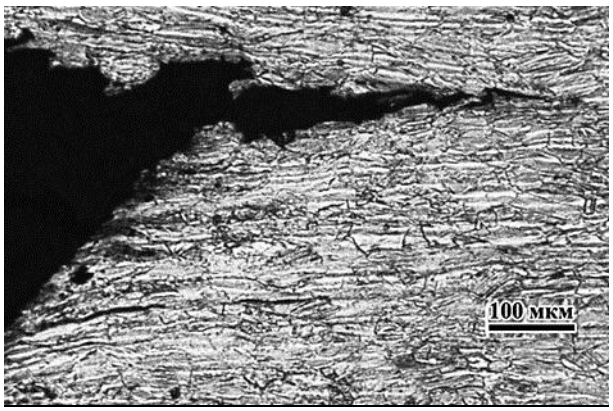

в

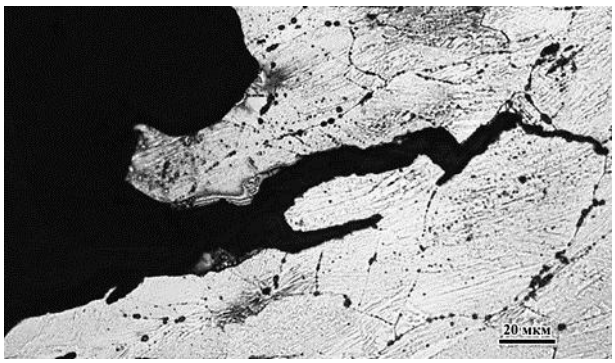



г

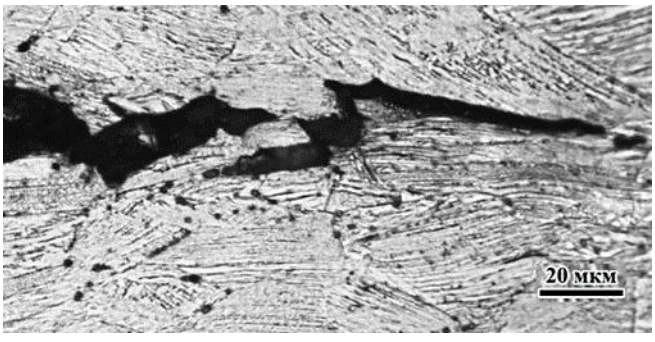
Рисунок 5.63 – Диаграммы деформирования при испытании на КР методом ступенчатого нагружения при консольном изгибе холоднокатаных ($\varepsilon$=46÷47%) образцов стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (а, б) и 08Х18Н10Т (в, г) с надрезом с поверхности (а, в) и по толщине проката (б, г)




Ветвление трещины




Образование разрывов на областях межзеренного разрушения

Рисунок 5.64 – Характер продвижения трещины в образцах холоднокатаной азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ при катодной поляризации

С увеличением степени холодной деформации стали 04Х20Н6Г11М2АФБ склонность к КР при наводораживании увеличивается (рисунок 5.65), что связано в первую очередь с повышением плотности дислокаций (см. рисунок 2.27, п. 2.4.1), служащих водородными «ловушками».

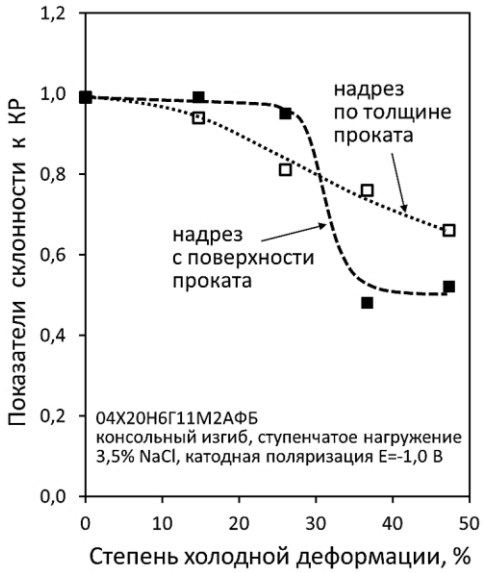



Рисунок 5.65 – Влияние степени холодной деформации стали 04Х20Н6Г11М2АФБ на показатель сопротивляемости КР $\beta$ при испытании методом консольного изгиба со ступенчатым нагружением в 3,5% NaCl при катодной поляризации $E$= –1,0 В

Сопоставление показателей стойкости к КР, полученных при испытании разными методами, показывает, что наличие концентратора напряжений в случае применения образцов с трещиной при консольном изгибе наиболее эффективно выявляет склонность к коррозионному растрескиванию в условиях катодной поляризации (рисунок 5.65), чем медленное растяжение гладких образцов (рисунок 5.55 а).

В концентрированном растворе хлористого кальция при комнатной температуре образцы холоднокатаной стали 04Х20Н6Г11М2АФБ продемонстрировали устойчивость к КР (рисунки 5.62 а-е; 5.63 а, б; таблица 5.6). И, наоборот, хромоникелевая сталь 08Х18Н10Т после холодной деформации со степенью обжатия $\varepsilon$=46 % подвергалась коррозионному растрескиванию в 25 % $CaCl_2$ (рисунки 5.62 ж-м; 5.63 в, г; 5.66 б, д; таблица 5.7).

Таблица 5.7 – Результаты испытаний консольным изгибом со ступенчатой нагрузкой холоднокатаной стали 08Х18Н10Т ($\varepsilon$ = 46 %)

| Марк. образца | Условия испытаний | $\sigma_c$ ($\sigma_{scc}$) МПа | $\beta_\sigma = \sigma_{scc}/\sigma_c$ | $K_{QC}$ ($K_{Qscc}$) МПа$\sqrt{м}$ | $\beta_K = K_{QSCC}/K_{QC}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Надрез с поверхности проката | воздух | 1554 | 1,00 | 86,0 | 1,00 |
| | 3,5% NaCl | 1609 | 1,04 | 89,1 | 1,04 |
| | 3,5 % NaCl, $E$ = –1,0 В | - | | 21,5 | 0,25 |
| | 3,5 % NaCl, $E$ = –0,85 В | - | | 29,1 | 0,34 |
| | 25% $CaCl_2$ | - | | 37,9 | 0,44 |
| Надрез по толщине проката | воздух | 1436 | 1,00 | | |
| | 3,5 % NaCl, $E$ = –1,0 В | 863 | 0,60 | | |
| | 25% $CaCl_2$ | 1298 | 0,90 | | |

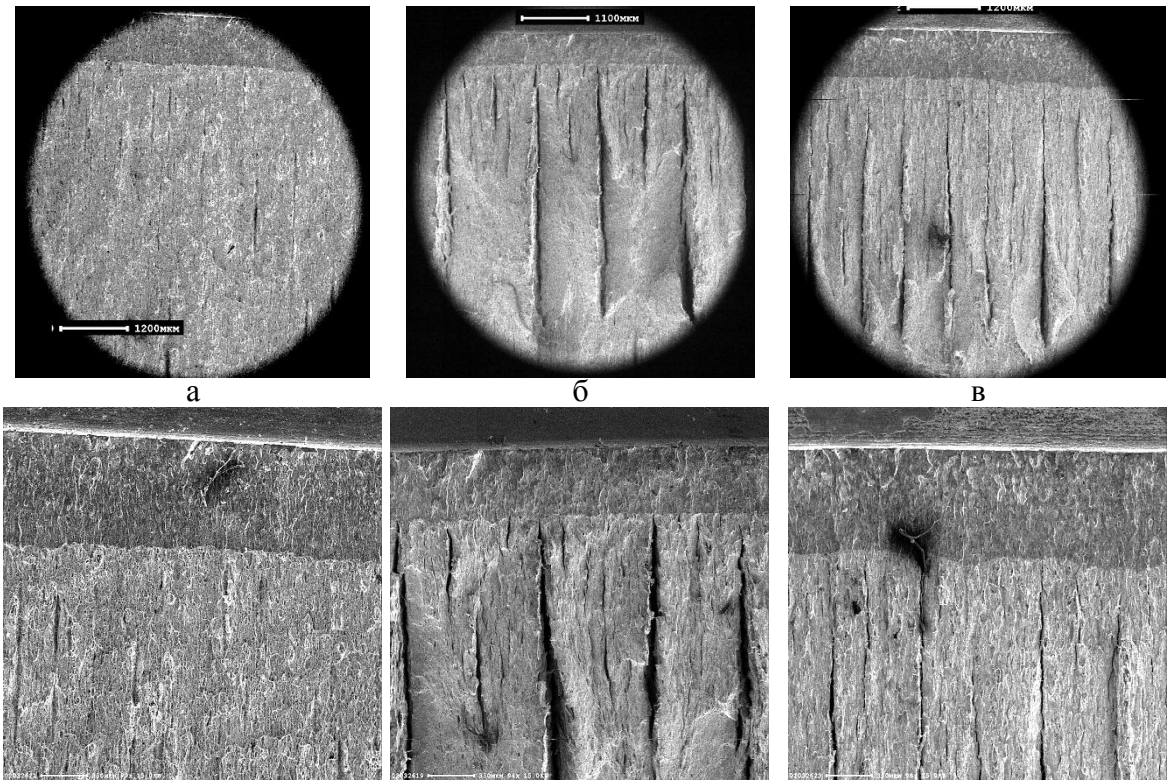



Рисунок 5.66 – Структура изломов холоднокатаных ($\varepsilon$=46 %) образцов стали 08Х18Н10Т (надрез по толщине проката) после испытаний на КР методом консольного ступенчатого изгиба на воздухе (а, г); в 25 % $CaCl_2$ (б, д); в 3,5% NaCl при катодной поляризации $E$ = –1,0 В (в, е)

При расположении усталостной трещины по толщине проката на изломе образцов стали 08Х18Н10Т появлялись разрывы, менее заметные при испытании на воздухе (рисунок 5.66 а, г), более рельефные – в 25 % $CaCl_2$ и в 3,5% NaCl при катодной поляризации (рисунки 5.61 о, п; 5.62 л, м; 5.66 б, в, д, е). На образцах с надрезом с поверхности проката в тех же средах наблюдалось ветвление трещины (рисунки 5.61 г-з; 5.62 ж, з).

В итоге холоднокатаная сталь 08Х18Н10Т проявила бóльшую склонность к коррозионному растрескиванию при катодной поляризации и в 25 % $CaCl_2$ ($\beta$=0,25-0,60) по сравнению с азотсодержащей сталью 04Х20Н6Г11М2АФБ ($\beta$=0,48-0,81) (закрашенные ячейки в таблицах 5.6 и 5.7). Применительно к условиям катодной поляризации это объясняется наличием ферритной фазы в стали 08Х18Н10Т. В растворе $CaCl_2$ повышенная склонность хромоникелевой стали к КР связана с меньшей стойкостью к питтинговой коррозии ($PRE_{08Х18Н10Т}$ = 18; $PRE_{04Х20Н6Г11М2АФБ}$ = 31).

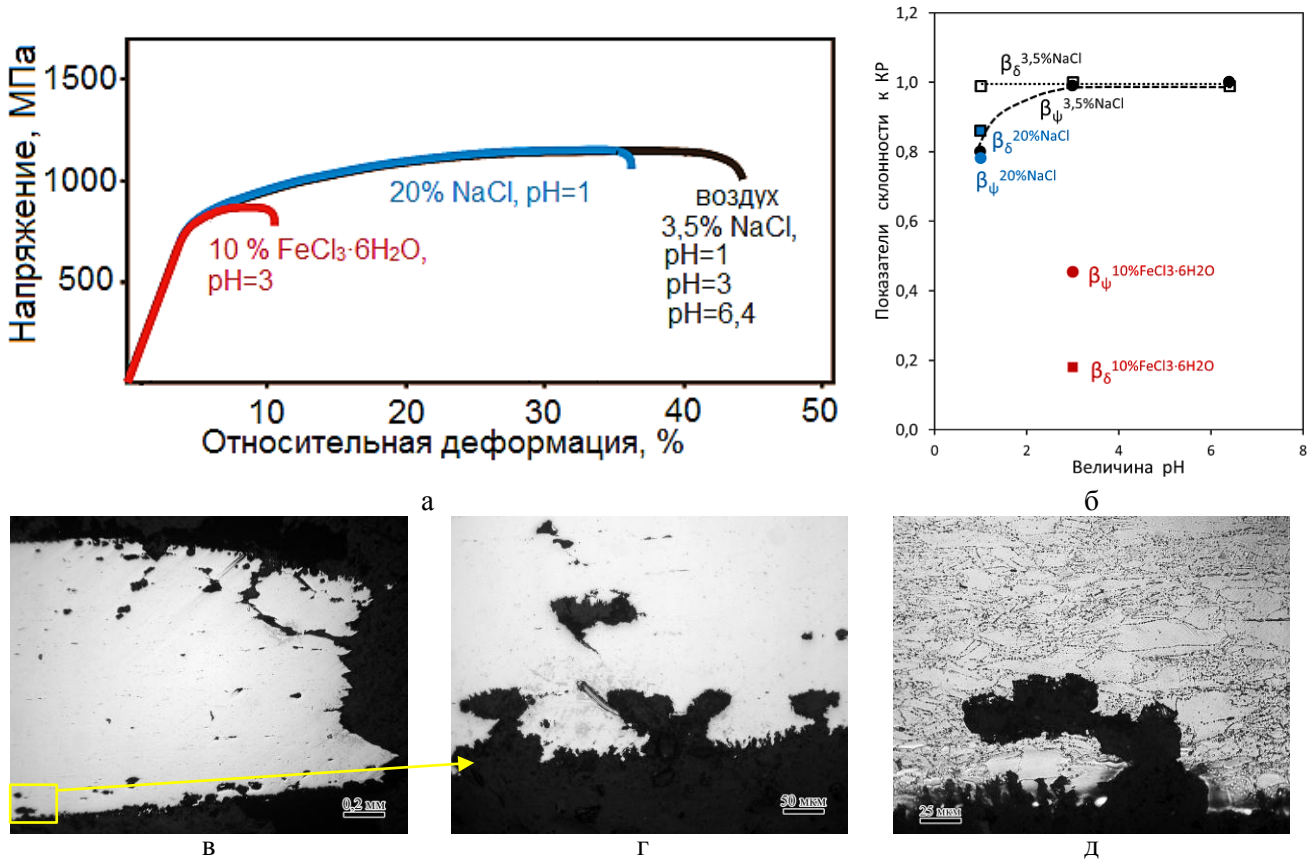
Таким образом, с увеличением степени холодной пластической деформации нержавеющих аустенитных сталей склонность к КР в условиях наводораживания катодной поляризацией возрастает, наиболее интенсивно при наличии ферритной фазы.

## 5.3 Коррозионное растрескивание азотсодержащих сталей в условиях питтингообразования

Из литературных данных [564] следует, что часто местами зарождения коррозионных трещин являются питтинги на поверхности нагруженных конструкций из нержавеющих сталей. Исходя из того, что даже длительная выдержка образцов исследуемых азотсодержащих сталей в течение нескольких тысяч часов в 3,5 % растворе NaCl (традиционно применяемом для испытаний на КР) не приводит к появлению питтинговой коррозии, для инициирования питтингообразования непосредственно в ходе коррозионно-механических испытаний, кроме использованного выше раствора хлорида кальция (25% $CaCl_2$) применялись: подкисление и концентрирование раствора хлористого натрия (снижение pH), испытания в растворе хлорного железа ($FeCl_3$) и анодная поляризация.

Подкисление и концентрирование раствора хлористого натрия

Результаты испытаний на КР методом SSRT образцов чисто аустенитной азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ ($\sigma_{0,2}$=690 МПа) в нейтральных (*pH*~6,4) и подкисленных до *pH*=1 и *pH*=3 растворах 3,5 % NaCl и 20 % NaCl приведены на рисунке 5.67.




а б

в г д

Рисунок 5.67 – Диаграммы деформирования SSRT образцов стали 04Х20Н6Г11М2АФБ ($\sigma_{0,2}$=690 МПа) (а); зависимости показателей склонности к КР от величины pH хлоридных растворов (б); продольные металлографические шлифы образцов после испытаний в 20 % NaCl при *pH*=1 (в - д)

Как следует из представленных данных, металл сохраняет стойкость против КР в хлористом натрии до *pH*=3. Снижение *pH* до 1 вызывает некоторое уменьшение пластических характеристик, наиболее явно это выражено для 20% раствора NaCl ($\beta_\delta^{3,5\%NaCl,\ pH1}$=0,99; $\beta_\psi^{3,5\%NaCl,\ pH1}$=0,80; $\beta_\delta^{20\%NaCl,pH1}$=0,86; $\beta_\psi^{20\%NaCl,\ pH1}$=0,78) (рисунок 5.67 б). Однако разрушение происходит после большой пластической деформации $\varepsilon \geq 30$ % (рисунок 5.67 а), на поверхности рабочей части образцов имеются мелкие питтинги (глубиной до 0,1 мм), количество которых возрастает с уменьшением *pH*, металлографические исследования продольных шлифов показывают, что питтинги имеют сферическую форму и не инициируют развитие трещин (рисунок 5.67 в-д).

Испытания в растворах хлорного железа

При испытаниях образцов азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ ($\sigma_{0,2}$=560 МПа) методом SSRT в специальном растворе, разработанном специалистами ЦНИИ КМ «Прометей» для выявления склонности к КР корпусных судостроительных сталей и содержащем 35 г/л NaCl + 10 г/л $FeCl_3$ + 0,1 г/л NaF (pH=3) (п. 5.1.6), получены высокие значения $\beta_\delta^{FeCl3}$~0,99 и $\beta_\psi^{FeCl3}$~0,98, свидетельствующие об устойчивости к КР.

В более агрессивной среде – концентрированном растворе хлорного железа (10%$FeCl_3 \cdot 6H_2O$), применяемом для ускоренных испытаний на питтинговую и щелевую коррозию (п. 4.1.2.), – в результате медленного растяжения гладких цилиндрических образцов стали 04Х20Н6Г11М2АФБ ($\sigma_{0,2}$=690 МПа), получена диаграмма деформирования, представленная на рисунке 5.67 а (выделена красным цветом). Из сравнения диаграмм на воздухе и в $FeCl_3$ следует, что отклонение кривой в $FeCl_3$ начинается после превышения предела текучести и небольшой пластической деформации $\varepsilon_{кр}$=1,8 %. Согласно [44] данный тип диаграммы (рисунок 5.5 б) характерен при проявлении склонности к КР по механизму анодного растворения. Однако при изучении морфологии коррозионных повреждений на рабочей части образцов (рисунок 5.68) обнаружено наличие щелевых разъеданий (в присутствии щелевых зазоров, созданных с помощью эластичной нитки, обмотанной вокруг образца) и питтингов сферической формы без следов развития трещин. Очевидно, протекание конкурирующих процессов ПК и ЩК подавляло развитие коррозионного растрескивания. А ускоренное (по сравнению с воздухом) вязкое разрушение образцов в 10%$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ происходило в результате уменьшения площади их поперечного сечения, вызванного питтинговой или щелевой коррозией.

При этом по сравнению с испытаниями в подкисленном растворе хлористого натрия ($h_{NaCl} \leq$0,1 мм, рисунок 5.67 в-д) количество питтингов в 10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ меньше, но их глубина больше ($h_{FeCl3}$=0,4÷1,8 мм, рисунок 5.68 б).

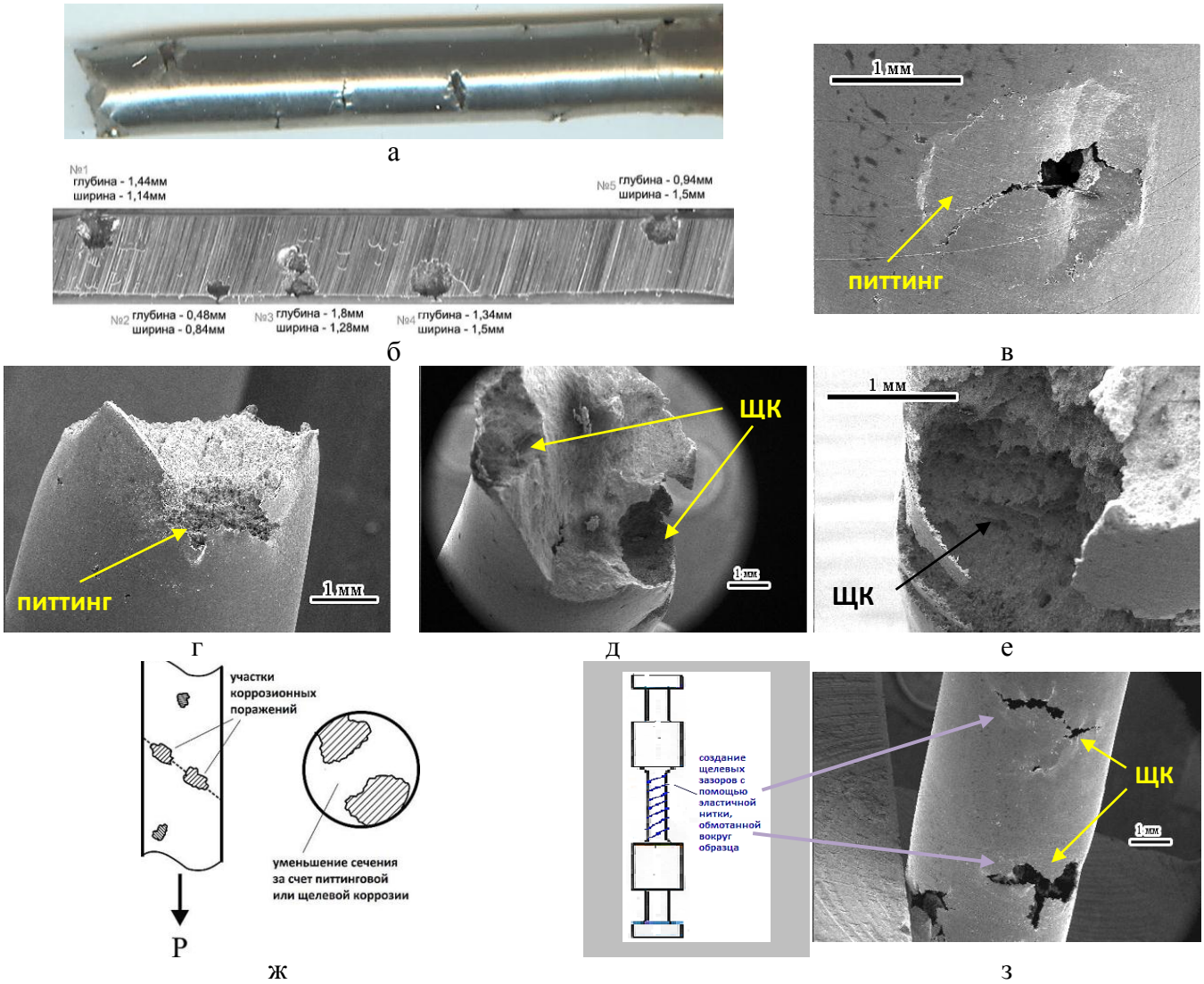
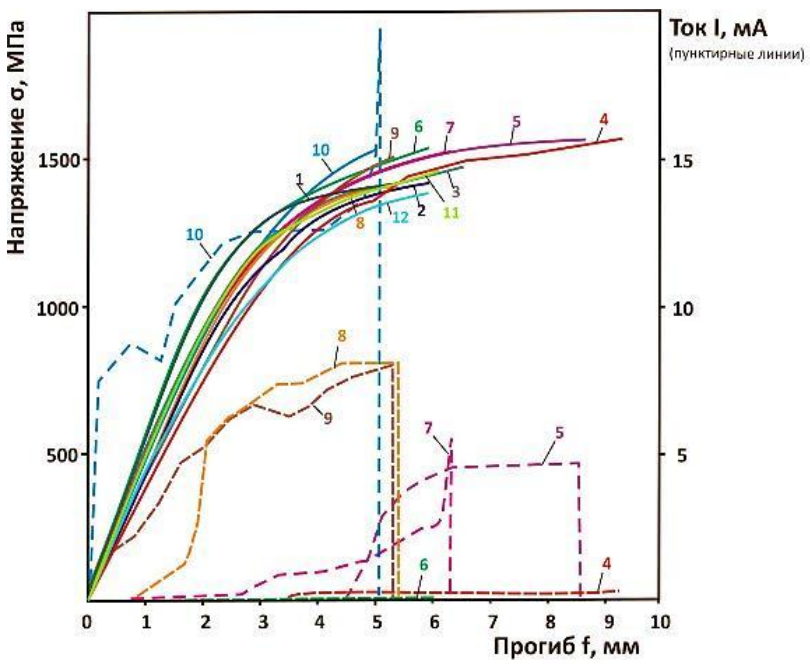



Рисунок 5.68 – Схема разрушения (ж) и характерные виды повреждаемости при протекании питтинговой (а - г) и щелевой коррозии (д, е, з) в ходе испытаний на КР методом SSRT в 10 % $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

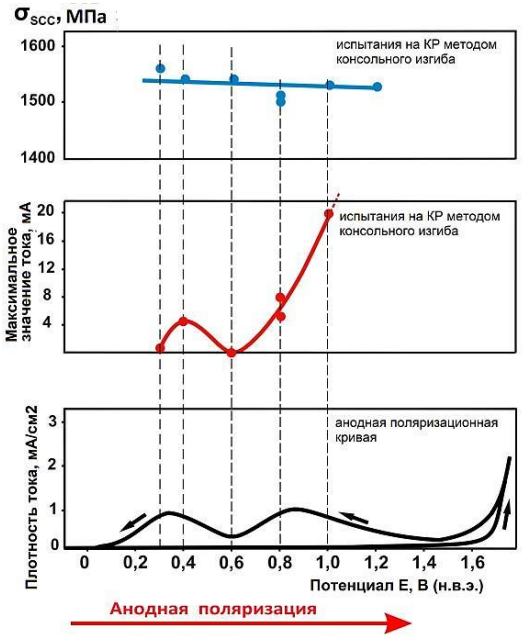
Наложение анодной поляризации

При испытании образцов стали 04Х20Н6Г11М2АФБ ($\sigma_{0,2}$=690 МПа) на КР методом ступенчатого нагружения при консольном изгибе заданные уровни анодной поляризации (смещение потенциала металла от потенциала коррозии в область положительных значений, в направлении к потенциалу питтингообразования $E_{ПО}$) поддерживались с помощью потенциостата вплоть до разрушения образцов. Показано, что диаграммы деформирования «$\sigma$ – $f$» при всех исследованных уровнях поляризации в интервале от +0,3 В до +1,2 В (н.в.э.) практически совпадают с кривыми на воздухе и в 3,5 % NaCl (при потенциале свободной коррозии) (рисунок 5.69 а). Разрушающие напряжения лежат в области $\sigma_{SCC}$=1450÷1550 МПа (рисунок 5.69 б). Некоторое отличие в наклоне

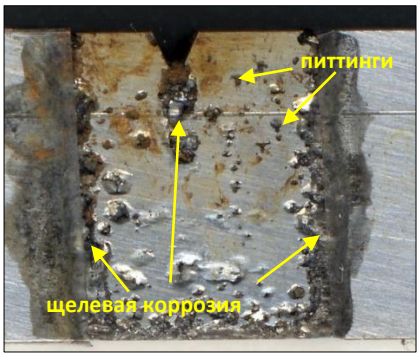
кривых объясняется разбросом длины усталостной трещины образцов и различием жесткости конструкций испытательных установок.




а




б




в

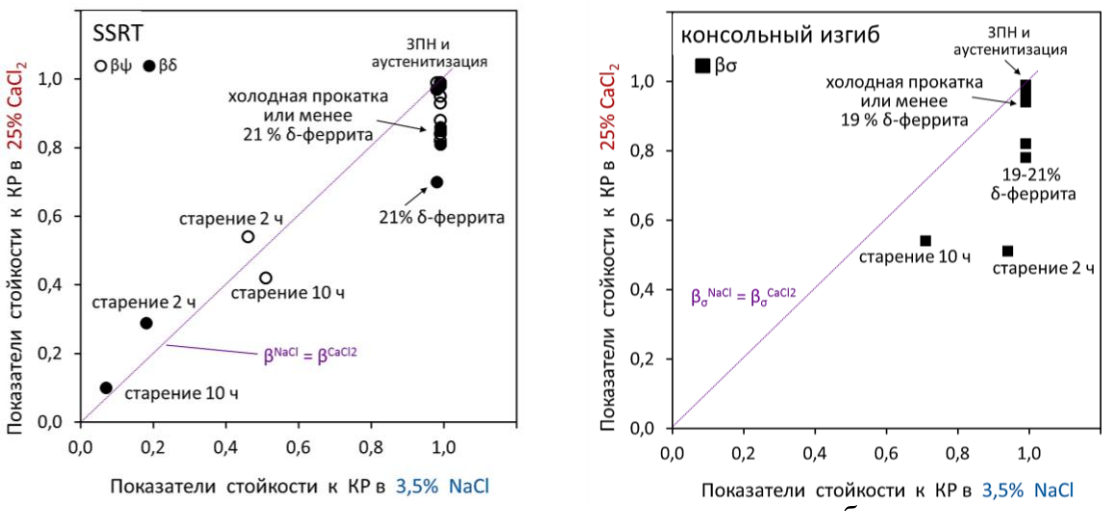
Рисунок 5.69 – Диаграммы деформирования (а) методом консольного изгиба при ступенчатом нагружении образцов стали 04Х20Н6Г11М2АФБ ($\sigma_{0,2}$=690 МПа) с одновременной фиксацией анодного тока $I$ (а, пунктирные линии); б – сопоставление вличины $\sigma_{SCC}$ и максимального значения тока $I$ при испытаниях на КР с анодной поляризационной кривой; в – вид боковой поверхности образца после испытаний на КР при $E$=+1,0 В

Интересная особенность отмечена при сопоставлении максимальных значений анодного тока $I$, зафиксированного при многочасовых испытаниях на КР, с анодной поляризационной кривой этой же стали в 3,5 % NaCl, снимаемой не более, чем за 3 часа: положение экстремумов на графиках зависимостей «$E$ – $I$» практически совпадают (рисунок 5.69 б). Их повторяемость подтверждает существование ранее [510, 511] обнаруженной тенденции ускорения локального растворения азотсодержащей стали при определенных потенциалах.

Из анализа характера коррозионных поражений следует, что при значениях потенциалов $E$=+1,0 В и $E$=+1,2 В (рисунок 5.69 а, кривая 10) наблюдается интенсивная ($I \geq 20$ мА) питтинговая коррозия на всей поверхности образцов, находящейся в растворе; щелевая коррозия – в местах крепления ячейки, в области усталостной трещины и внутри надреза (рисунок 5.69 в). При потенциалах $E$=+0,4 В и $E$=+0,8 В локальная коррозия протекает внутри надреза, токи не выше значения 8 мА (рисунок 5.69 а, кривые 5, 7, 8, 9). При анодной поляризации $E$=+0,3 В и $E$=+0,6 В незначительная коррозия с очень малыми токами (рисунок 5.69 а, кривые 4, 6) сосредоточена в вершине усталостной трещины, затупляя её.

Применение концентрированного раствора хлорида кальция

Обобщенные результаты испытаний стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (с вариациями структурно-фазового состава) в 25% $CaCl_2$ и 3,5% NaCl при комнатной температуре представлены на рисунке 5.70. Азотсодержащая сталь после закалки с прокатного нагрева и в аустенитизированном состоянии не подвергалась КР в указанных средах. При медленном растяжении гладких образцов (SSRT) выявлена явная склонность к коррозионному растрескиванию в обеих средах с сопоставимыми значениями $\beta_\psi$ и $\beta_\delta$ только для стали в сенсибилизированном состаренном состоянии (рисунок 5.70 а). Но на поверхности испытанных в 25% $CaCl_2$ состаренных образцов (в отличие от 3,5% NaCl) имелись питтинги, свидетельствующие об интенсификации протекания конкурирующего процесса – питтинговой коррозии (рисунок 5.41). Хрупкие изломы и некоторое снижение пластичности, вызванные питтингообразованием, отмечены при испытании на КР в 25% $CaCl_2$ холоднодеформированной стали и стали с δ-ферритом (рисунок 5.56 г).




а б

Рисунок 5.70 – Сопоставление результатов испытаний на КР в 3,5% NaCl и 25% $CaCl_2$ при комнатной температуре методом SSRT (а) и консольным изгибом (б) образцов стали 04Х20Н6Г11М2АФБ в различном структурно-фазовом состоянии

Эффективность применения раствора хлористого кальция подтверждена испытаниями сенсибилизированных сталей методом консольного изгиба при ступенчатом нагружении (рисунок 5.70 б). Показатель $\beta_\sigma$ при 10-ти часовом старении снизился с $\beta_\sigma^{NaCl}$=0,71 до $\beta_\sigma^{CaCl2}$=0,54, а при 2-х часовом старении – с $\beta_\sigma^{NaCl}$=0,94 до $\beta_\sigma^{CaCl2}$=0,51, т.е. приблизился к величинам $\beta_\psi$ и $\beta_\delta$, определяемым при SSRT.

Стали с 19-21 % δ-феррита также проявили некоторую чувствительность к КР в 25% $CaCl_2$: значения $\beta_\sigma$=0,78÷0,82; на изломах отчетливо виден подрост коррозионной трещины (а также следы щелевой коррозии в зоне усталостной трещины) (рисунок 5.71 а-в). Плоскость изломов перпендикулярна нормальным напряжениям, т.е. трещины развивались не вдоль раскатанных зерен δ-феррита (как при катодной поляризации), а пересекали межфазные границы γ–δ (рисунок 5.71 г).




а б в г

Рисунок 5.71 – Вид образцов стали 04Х20Н6Г11М2АФБ с 19% (а), 21% (б) и 7% δ-феррита (в), испытанных методом консольного изгиба в 25% $CaCl_2$;
микроструктура двухфазной стали на продольном шлифе образца (г)

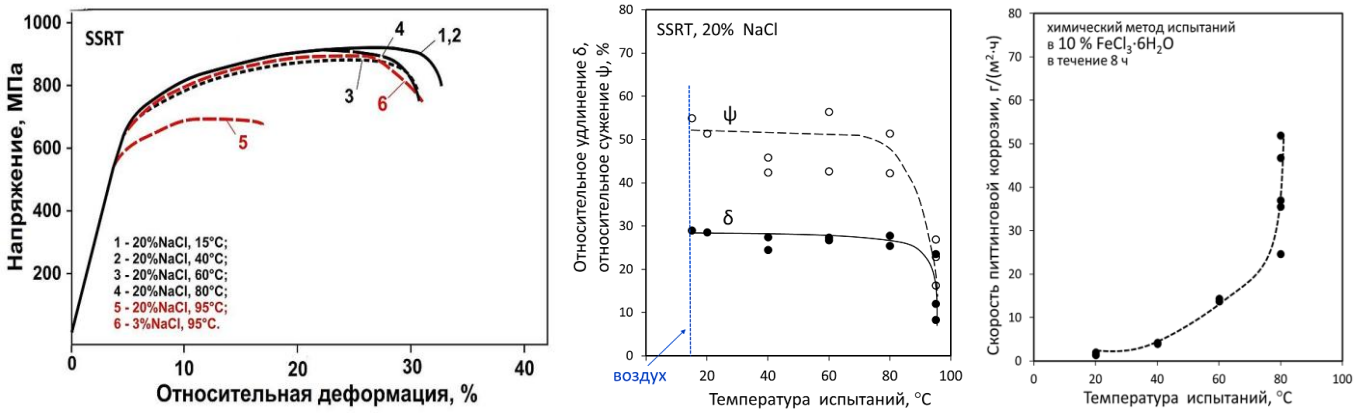
Таким образом, попытки выявить склонность несенсибилизированной азотсодержащей стали с различным структурно-фазовым составом к КР, вызывая питтингообразование в растворах хлоридов при комнатной температуре за счет подкисления, введения сильного окислителя ($Fe^{+3}$), анодной поляризации и использования концентрированных растворов хлоридов натрия и кальция, не были успешными. Если небольшие изменения коррозионной среды не приводили к появлению склонности ни к КР, ни к локальной коррозии, то существенные – интенсифицировали протекание питтинговой и щелевой коррозии, препятствуя развитию конкурирующего коррозионного процесса – коррозионного растрескивания. Во втором случае ускоренное разрушение образцов было обусловлено потерей механической устойчивости, связанной с уменьшением поперечного сечения образца за счет локального растворения металла при ПК или ЩК.

Учитывая изложенное выше, было принято решение об исследовании влияния ещё одного внешнего фактора, снижающего сопротивляемость КР аустенитных нержавеющих сталей, – повышения температуры испытаний с одновременным применением в качестве коррозионной среды концентрированных хлоридных растворов.

## 5.4 Исследование влияния структурно-фазового состава азотсодержащих сталей на стойкость к КР в хлоридных растворах при повышенных температурах

### 5.4.1 Испытания в растворах хлористого натрия

Первая серия испытаний на коррозионное растрескивание осуществлена на гладких цилиндрических образцах стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (открытая выплавка, ВТМО, $\sigma_{0,2}$=690 МПа, $KCV^{+20}$=60 Дж/см$^2$) методом SSRT – при одноосном растяжении с малой постоянной скоростью ($\dot{\varepsilon}$=2·10$^{-7}$ с$^{-1}$) в 3 % и 20 % NaCl в температурном интервале 15 ÷ 95 °С. Судя по резкому изменению характера диаграммы деформирования и падению значений разрушающих напряжений $\sigma_{max}$ и характеристик пластичности $\delta$, $\psi$ (рисунок 5.72), склонность стали к КР проявляется только при температуре 95 ºС в 20 % растворе хлористого натрия.




а б в

Рисунок 5.72 – Диаграммы деформирования SSRT образцов стали 04Х20Н6Г11М2АФБ в 3 % и 20 % NaCl при различных температурах (а); зависимости пластических свойств (б) и скорости питтинговой коррозии (в) от температуры испытаний

Сравнительный анализ результатов фрактографических исследований образцов, испытанных в 20 % NaCl при различных температурах (рисунок 5.73), свидетельствует о различиях в структуре изломов. Первый исследуемый образец разрушен с образованием шейки после длительного 155-часового деформирования в 20% NaCl при 40 ºС (кривая 2 на рисунке 5.72 а). Характер излома – смешанный, вязко-хрупкий. При большом увеличении хорошо видны ямки вязкого отрыва и сколы хрупкого разрушения вблизи небольших участков расслоения вдоль направления прокатки по строчечной структуре (рисунок 5.73 б); имеются зоны с пересекающимися полосами, что,

возможно, связано с разрушением в области микродвойников деформации (рисунок 5.73 в). Как показывают исследования, полученная структура характерна для изломов образцов азотсодержащей стали с преимущественно деформированной структурой после растяжения на воздухе при определении механических свойств. Менее деформированный образец (кривая 5 на рисунке 5.72 а), испытанный в 20 % NaCl при 95 ºС в течение 80 часов, не имеет шейки, и, хотя характер излома преимущественно вязкий, чашечки вязкой составляющей крупнее, по сравнению с предыдущим образцом, кое-где заметны хрупкие области межзеренного разрушения (рисунок 5.73 е).

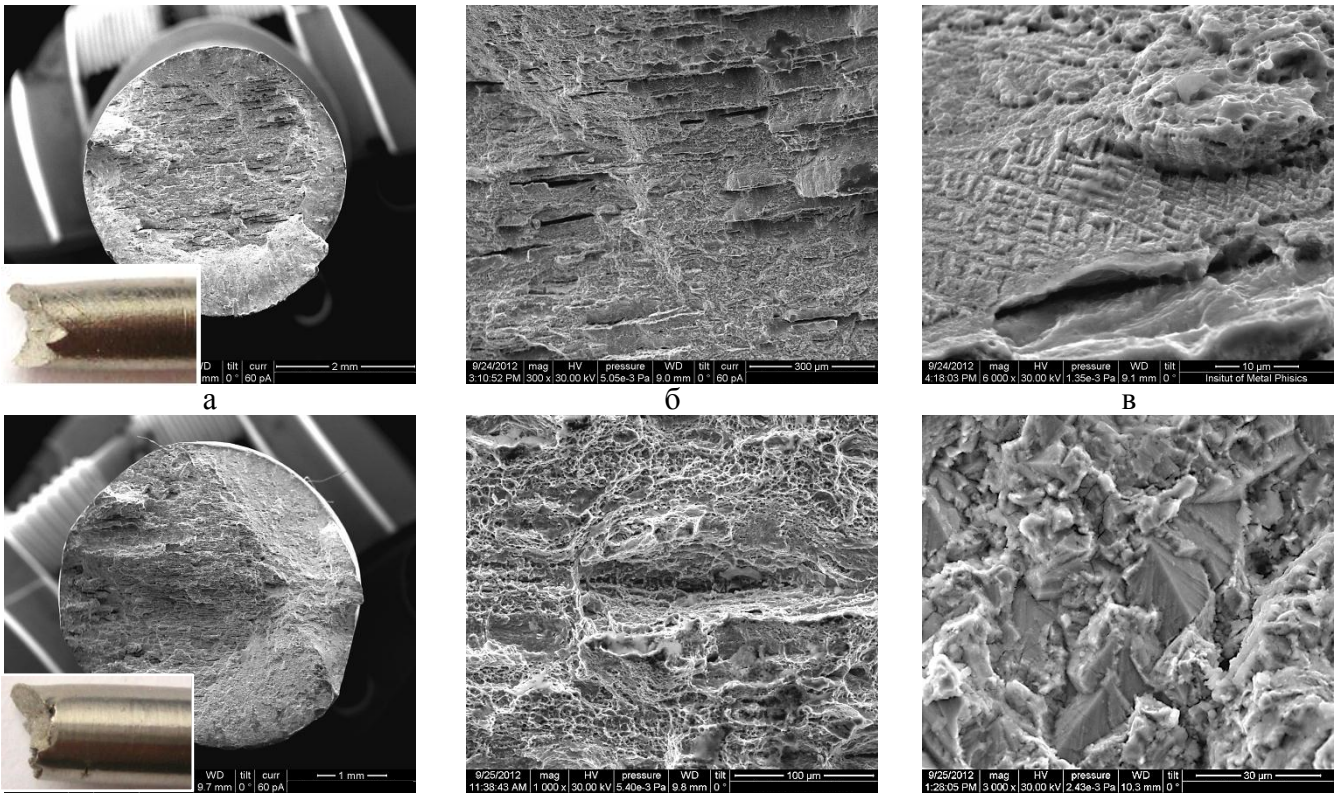



Рисунок 5.73 – Структура изломов образцов стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, испытанных на КР методом SSRT в 20 % NaCl при температуре 40 °С (а - в) и 95 °С (г - е)

Сходство температурных зависимостей пластичности на SSRT-диаграммах (рисунок 5.72 б) и скорости питтинговой коррозии (рисунок 5.72 в), характеризующихся резким изменением показателей при температуре 80÷95 ºС, позволяет предположить, что сопротивляемость нержавеющих сталей хлоридному коррозионному растрескиванию при повышенных температурах определяется главным образом питтингообразованием (локальным анодным растворением). В связи с этим для дальнейших исследований и проведения экспериментов в более агрессивной среде, не требующей высоких температур (менее 100 °С) и использования автоклавов, выбран концентрированный раствор хлористого кальция (см. п. 5.1.6).

### 5.4.2 Испытания в растворах хлористого кальция

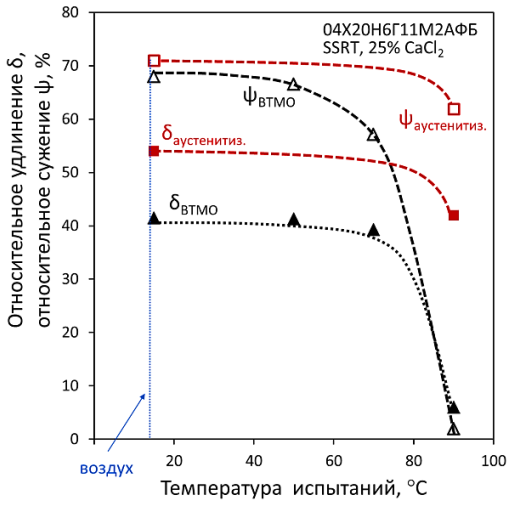
Выбор испытательного раствора – 25 % $CaCl_2$ осуществлен на основании:

- анализа литературных данных (см. п. 1.2.3) и нормативной документации (Приложение Г), касающихся применения водных растворов NaCl, $MgCl_2$ и $CaCl_2$ для определения склонности нержавеющих сталей к КР;
- изучения физико-химических свойств: растворимости соли и кислорода при различных температурах, способности к гидролизу (см. п. 5.1.6);
- экспериментальных исследований на базе азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (ЭШП, ВТМО, $\sigma_{0,2}$=850 МПа, $KCV^{+20}$=210 Дж/см$^2$) (рисунок 5.16)

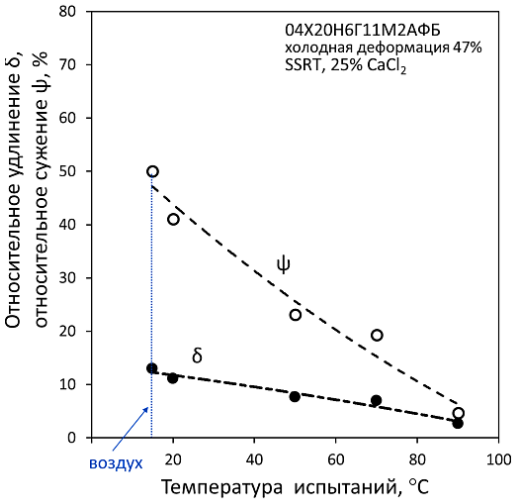
В 25 % растворе $CaCl_2$ выполнены испытания на КР азотсодержащих сталей, полученных с применением описанных в главе 2 способов упрочнения и различающихся по структурно-фазовому составу. Для каждого варианта стали основная экспериментальная процедура состояла в проведении испытаний при различных температурах, начиная от 90 °С, и последовательном снижении её на ~20 °С до комнатной температуры или до примерного равенства величины относительного удлинения $\delta$ и сужения $\psi$ к соответствующим значениям пластических характеристик на воздухе ($\psi_{SCC} \sim \psi_C$; $\delta_{SCC} \sim \delta_C$). Результаты экспериментов в виде графиков зависимости $\delta$ и $\psi$ от температуры испытаний представлены на рисунке 5.74.

Как следует из рисунка 5.74 а, низкопрочная сталь 04Х20Н6Г11М2АФБ ($\sigma_{0,2}$=460 МПа, $KCV^{+20}$=300 Дж/см$^2$) с рекристаллизованной структурой аустенита, полученной в результате высокотемпературной закалки, устойчива к КР в 25% $CaCl_2$ во всем диапазоне исследуемых температур, включая 90 °С. Высокопрочная сталь ВТМО ($\sigma_{0,2}$=850 МПа, $KCV^{+20}$=210 Дж/см$^2$) со смешанной структурой (субзеренная + деформированная + рекристаллизованная) ещё не склонна к КР при 70 °С, но хрупко разрушается при 90 °С (рисунок 5.74 а). В состаренном сенсибилизированном состоянии ($\sigma_{0,2}$=480 МПа, $KCV^{+20}$=50 Дж/см$^2$) сталь подвергается КР уже при комнатной температуре (рисунок 5.74 в).

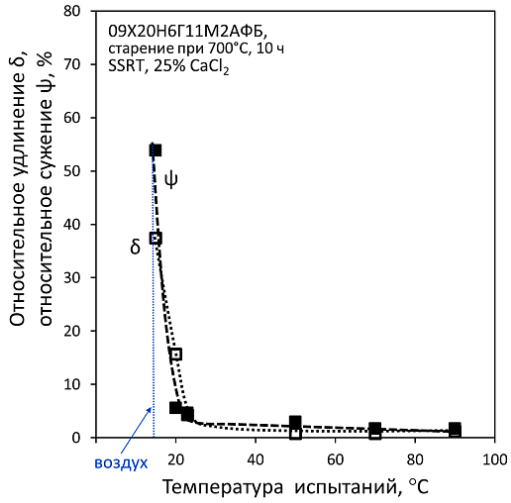
Сопротивляемость КР образцов, упрочненных при холодной прокатке ($\sigma_{0,2}$=1330 МПа, $KCV^{+20}$=26 Дж/см$^2$), снижается монотонно: $\beta_\psi^{+20°C}$=0,82; $\beta_\psi^{+50°C}$=0,46; $\beta_\psi^{+70°C}$=0,39; $\beta_\psi^{+90°C}$=0,09 (рисунок 5.74 б), в отличие от стали ВТМО, для которой наблюдается плато устойчивости к КР до некоторой критической температуры $T_{крит}^{KP}$, когда происходит резкое снижение пластических свойств.



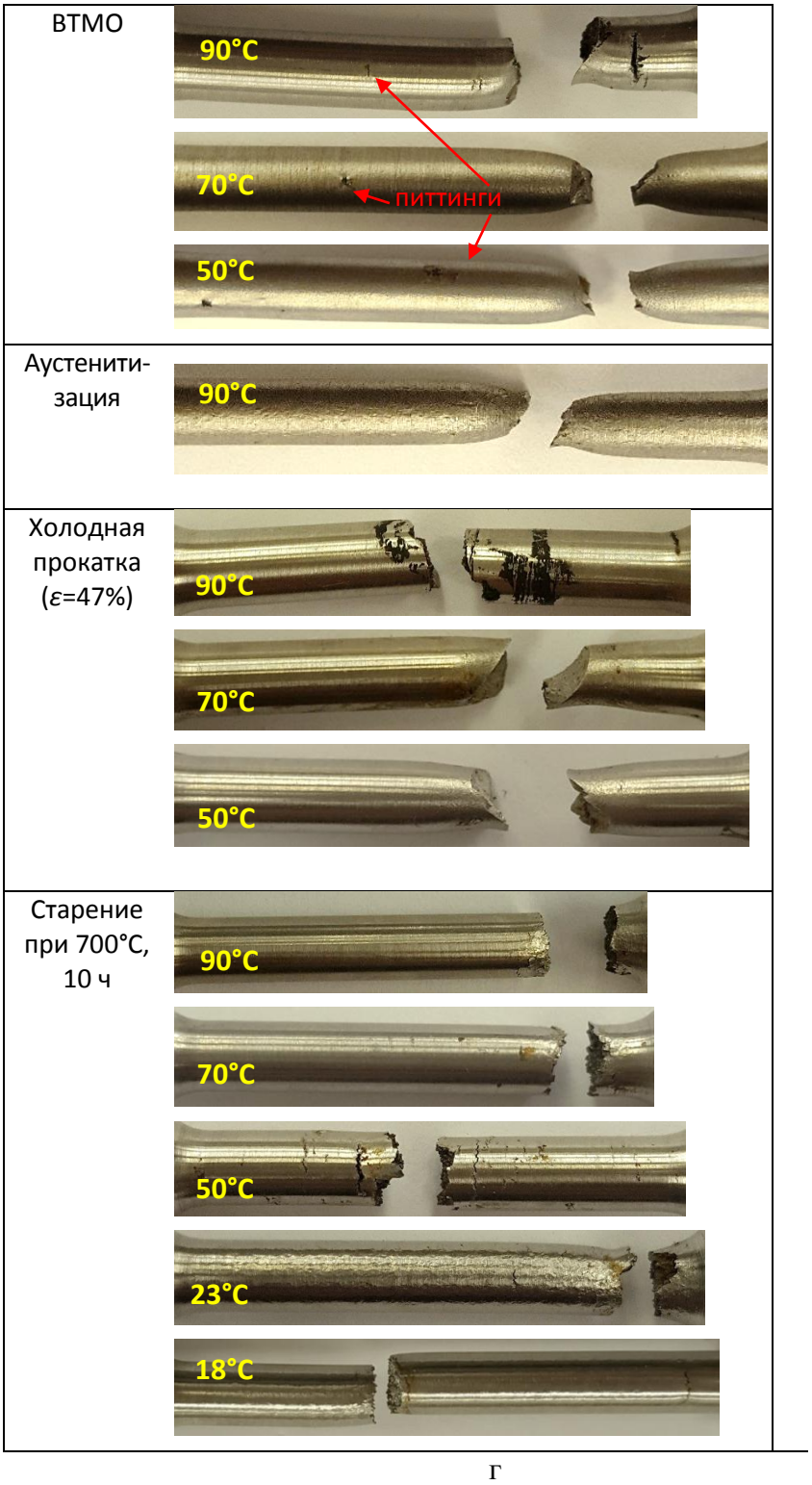

а




б




в




г

Рисунок 5.74 – Зависимости характеристик пластичности $\delta$ и $\psi$ от температуры испытаний на КР методом SSRT в 25 % $CaCl_2$ при различных способах упрочнения стали типа Х20Н6Г11М2АФБ: ВТМО и твердорастворное при аустенитизации (а), холодная деформация (б), старение (в); вид образцов после испытаний (г)

Графики изменения пластических свойств холоднокатаной безазотистой менее прочной стали 08Х18Н10Т ($\sigma_{0,2}$=1020 МПа, $KCV^{+20}$=30 Дж/см$^2$) от температуры испытаний в 25% $CaCl_2$ практически полностью совпадают с аналогичными зависимостями холоднодеформированной стали 04Х20Н6Г11М2АФБ ($\sigma_{0,2}$=1330 МПа, $KCV^{+20}$=26 Дж/см$^2$) (рисунок 5.75).

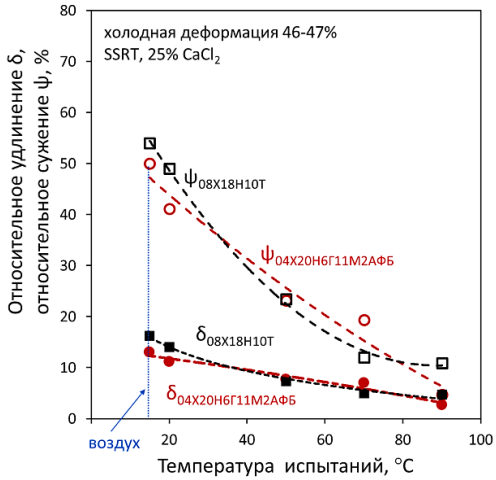
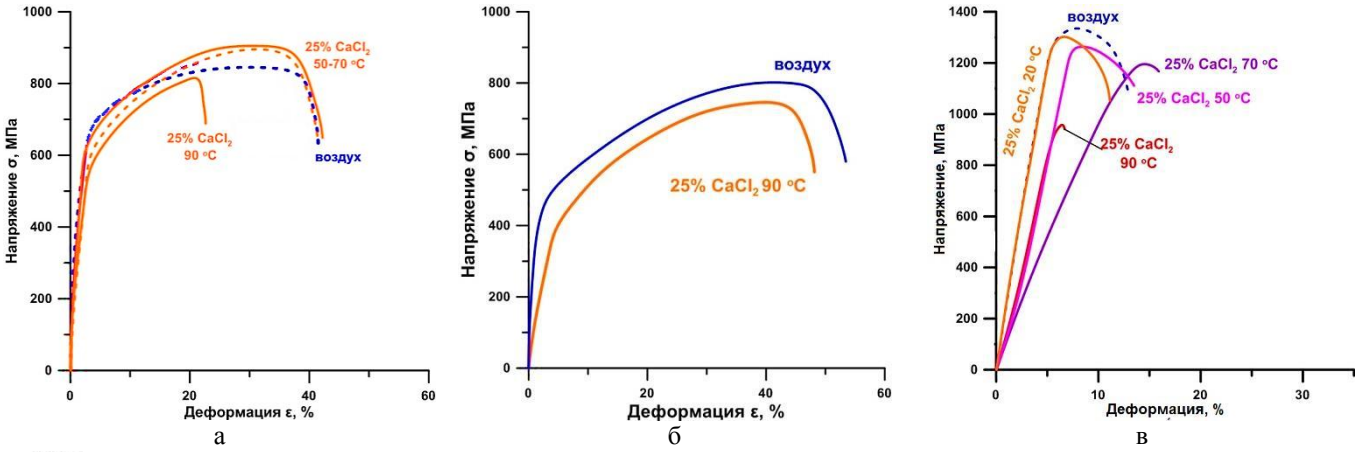
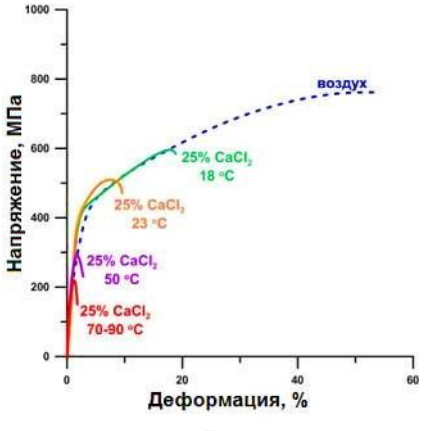



Рисунок 5.75 – Сравнение графиков зависимости δ и ψ от температуры испытаний на КР в 25 % $CaCl_2$ (методом SSRT) холоднокатаных сталей 08Х18Н10Т и 04Х20Н6Г11М2АФБ

Для каждого из исследуемых вариантов азотсодержащей стали наряду со снижением пластичности при некоторой критической температуре $T_{крит}^{KP}$ наблюдается резкое изменение характера диаграмм растяжения SSRT (рисунок 5.76).



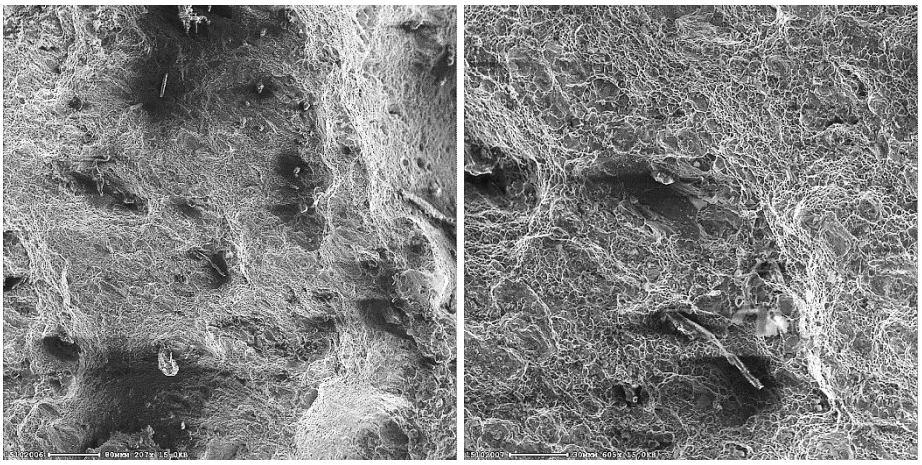

г

Рисунок 5.76 – Диаграммы растяжения образцов стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, упрочненных при ВТМО (а), аустенитизации (б), холодной деформации ($\varepsilon$=47%) (в) и старении при 700 °С в течение 10 ч (г) и испытанных на КР методом SSRT в 25 % $CaCl_2$ при различных температурах

В ходе металлографических исследований показано, что воздействие концентрированного хлоридного раствора $CaCl_2$ при температуре 90 °С активно способствует локальной коррозии стали, полученной при ВТМО, что приводит к зарождению и последующему транскристаллитному росту коррозионных трещин из питтингов (рисунки 5.74 г; 5.78 а-в). Снижение температуры испытаний до 50-70 °С не останавливает полностью процесс питтингообразования – единичные локальные коррозионные поражения присутствуют на рабочей части образцов, но трещины из них не развиваются.

Образцы стали 04Х20Н6Г11М2АФБ в аустенитизированном состоянии, несмотря на некоторое снижение величины относительного удлинения (рисунки 5.74 а; 5.76 б) в 25 % $CaCl_2$ при температуре 90 $^oC$, обладают вязким изломом с выраженной шейкой, при этом локальные коррозионные поражения отсутствуют (рисунок 5.74 г).

Характер разрушения образцов холоднокатаной стали 04Х20Н6Г11М2АФБ изменяется в зависимости от температуры хлоридного раствора. При 90 $^oC$ на рабочей поверхности наблюдается несколько коррозионных трещин, утяжка образцов минимальная (рисунок 5.74 г). Очагом разрушения является одна из трещин, распространившаяся (преимущественно транскристаллитно) на большую глубину образца (рисунок 5.78 ж, з). При сниженной до 50-70 $^oC$ температуре раствора трещины отсутствуют, но имеются питтинги, пластичность также низкая – сужение рабочей части небольшое. Очагом разрушения в этих случаях являются одиночные глубокие питтинги, растущие с поверхности приблизительно до центра образца. Характер разрушения холоднокатаной азотсодержащей стали в концентрированном хлоридном растворе при повышенных температурах – квазихрупкий. На изломе присутствует большое количество фасеток квазискола и межзеренных трещин с расслоениями (рисунок 5.77).



а б

Рисунок 5.77 – Фрактографическое изображение изломов образцов холоднокатаной азотсодержащей стали после испытаний методом SSRT в горячем растворе 25 % $CaCl_2$

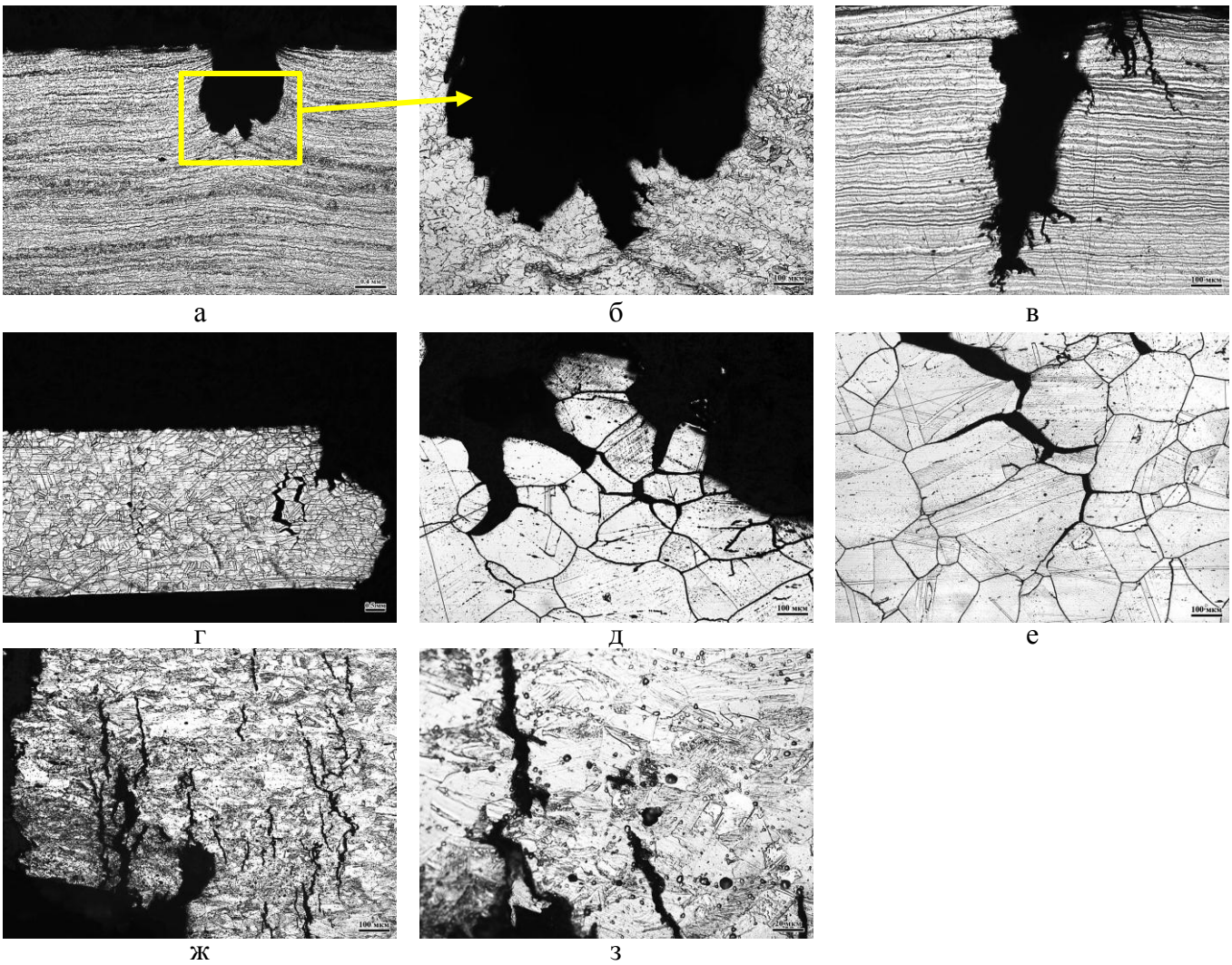



Рисунок 5.78 – Металлография продольных шлифов образцов стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, упрочненных при ВТМО (а-в), старении при 700°С в течение 10 часов (г-е) и холодной прокатке ($\varepsilon$=47%) (ж, з) и испытанных на КР методом SSRT в 25% $CaCl_2$ при температуре 90 °С (а-в, ж, з) и 50°С (г-е)

В отличие от уже описанных вариантов азотсодержащей стали (ВТМО и холоднодеформированной) сенсибилизированное состояние стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с повышенным содержанием углерода (0,09 %) после десятичасового старения приводит к межкристаллитному КР при комнатной температуре. На поверхности образцов наблюдаются явно выраженные коррозионные трещины и питтинги (рисунки 5.74 г; 5.78 г-е), характер излома – хрупкий межкристаллитный.

Обобщенные данные испытаний на КР в 25 % $CaCl_2$ закаленных от 1200°С образцов стали 04Х20Н6Г11М2АФБ с различным содержанием δ-феррита (вследствие варьирования концентрации азота) приведены на рисунках 5.79 - 5.82. Показано, что при увеличении содержания ферритной фазы в интервале от 0 до 21 % ниспадающие ветви кривых температурных зависимостей пластических характеристик сдвигаются влево – в сторону пониженных температур (рисунок 5.79).

Вид разрушенных образцов после испытаний в 25% $CaCl_2$ изменяется в зависимости от количества ферритной фазы. У образцов с 19-21 % δ-феррита, испытанных при 70 и 90 °С, на рабочей поверхности имеются крупные коррозионные трещины, шейка практически отсутствует (рисунок 5.80). При 50 °С и менее локальные повреждения на поверхности образцов отсутствуют, формируется утяжка. Для образцов с 5 % δ-феррита при 90 °С также характерны поверхностные трещины и небольшое сужение рабочей части (рисунок 5.80). Снижение температуры раствора до 70 °С приводит к разрушению с выраженной шейкой и единичными локальными коррозионными поражениями на поверхности образцов.

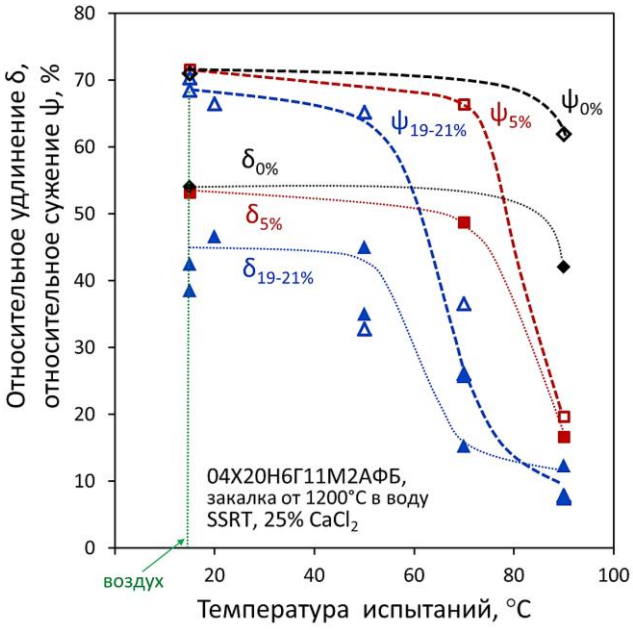



Рисунок 5.79 – Влияние содержания δ-феррита в стали 04Х20Н6Г11М2АФБ на температурные зависимости δ и ψ (а) в 25 % $CaCl_2$ (метод SSRT)

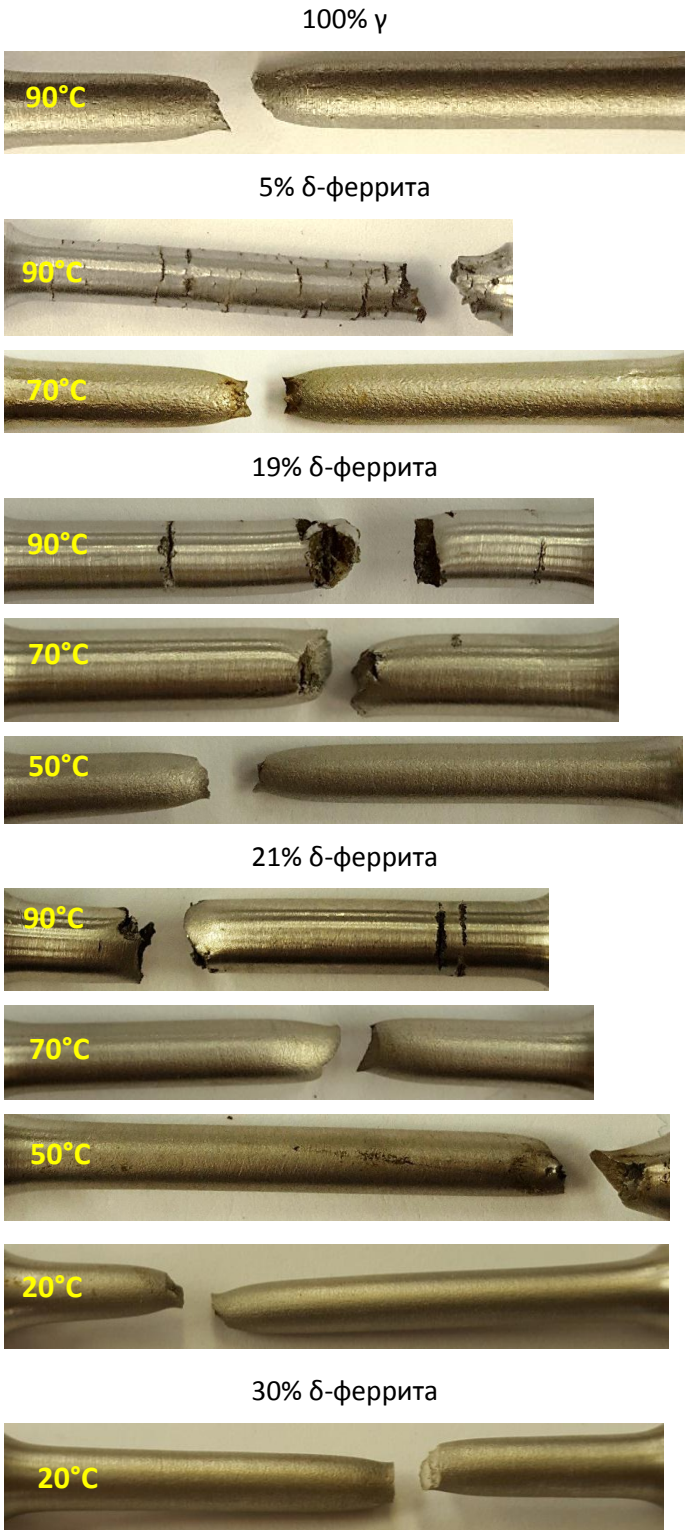
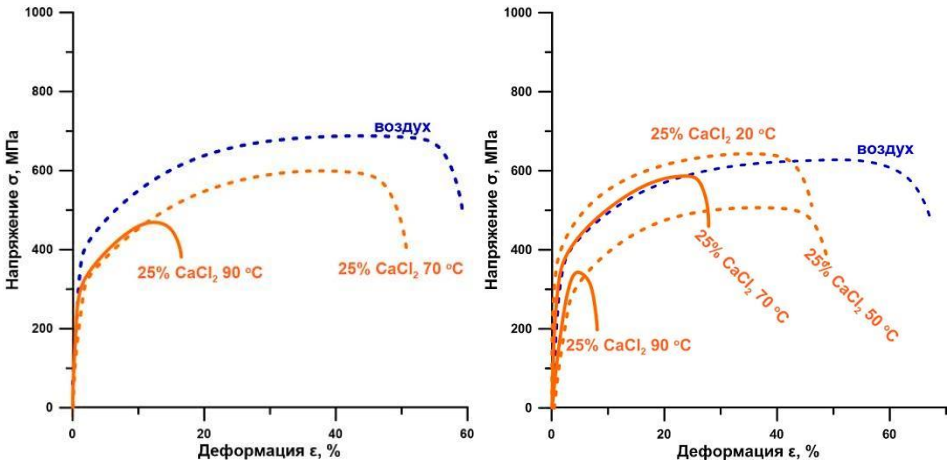



Рисунок 5.80 – Вид образцов стали 04Х20Н6Г11М2АФБ с различным содержанием δ-феррита, испытанных на КР методом SSRT в 25 % $CaCl_2$ при повышенных температурах

Диаграммы медленного растяжения образцов азотсодержащей стали с ферритной фазой при высоких температурах раствора хлористого кальция: 90 °С (5 % δ-феррита, рисунок 5.81 а) и 70-90°С (19-21 % δ-феррита, рисунок 5.81 б) характерны для металлов, которые подвергаются КР по анодному механизму (рисунок 5.5 б).



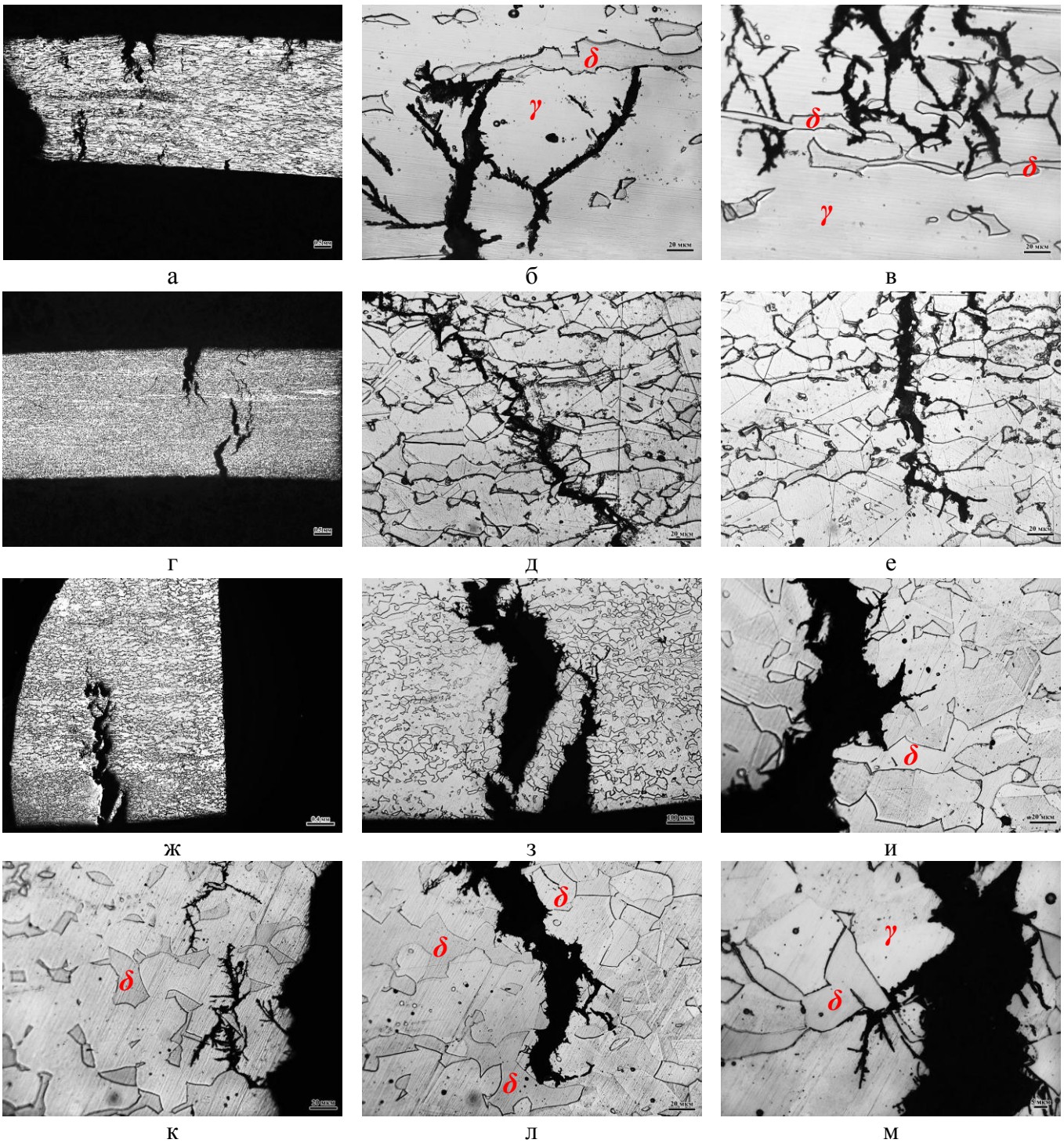

а б

Рисунок 5.81 – Характер диаграмм деформирования образцов стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, содержащих 5 % (а), 19-21 % (б) δ-феррита и испытанных на КР методом SSRT в 25 % $CaCl_2$ при повышенных температурах

Металлографический анализ показывает транскристаллитное продвижение коррозионных трещин, растущих из очагов локальной коррозии через аустенит и феррит с множественными ответвлениями (рисунок 5.82). Трещины пытаются огибать участки δ-феррита, развиваясь преимущественно по аустенитной фазе (рисунок 5.82 б, в, к-м).

При исследовании стойкости к питтинговой коррозии тех же двухфазных сталей с базовым составом 04Х20Н6Г11М2АФБ установлено, что по мере уменьшения содержания азота и увеличения количества δ-феррита скорость ПК возрастает (рисунок 4.24 г). Это вызвано перераспределением легирующих элементов между аустенитом и δ-ферритом и обеднением аустенита хромом и молибденом (рисунок 4.29). Вследствие снижения величины индекса питтингостойкости γ-фазы PRE=%Cr+ 3,3·%Mo+16·%N питтинг развивается в менее коррозионностойкой аустенитной матрице (рисунок 4.31).

Идентичность характера протекания процессов питтинговой коррозии в растворе хлорного железа при повышенных температурах и коррозионного растрескивания в горячих концентрированных растворах хлорида кальция (преимущественно по γ-фазе, рисунок 5.82 б, в, к-м) и согласующиеся зависимости показателя $\beta_\psi$ и скорости ПК от $PRE_{аустенита}$ (рисунок 5.83 б, в) указывают на механизм КР, обусловленный локальным анодным растворением. Из экспериментов следует, что азотсодержащая сталь, имеющая до 21 % δ-феррита (включительно) не склонна к хлоридному КР в 25 % растворе $CaCl_2$ при температуре 50 °С и менее (рисунок 5.83 а).




а б в

г д е

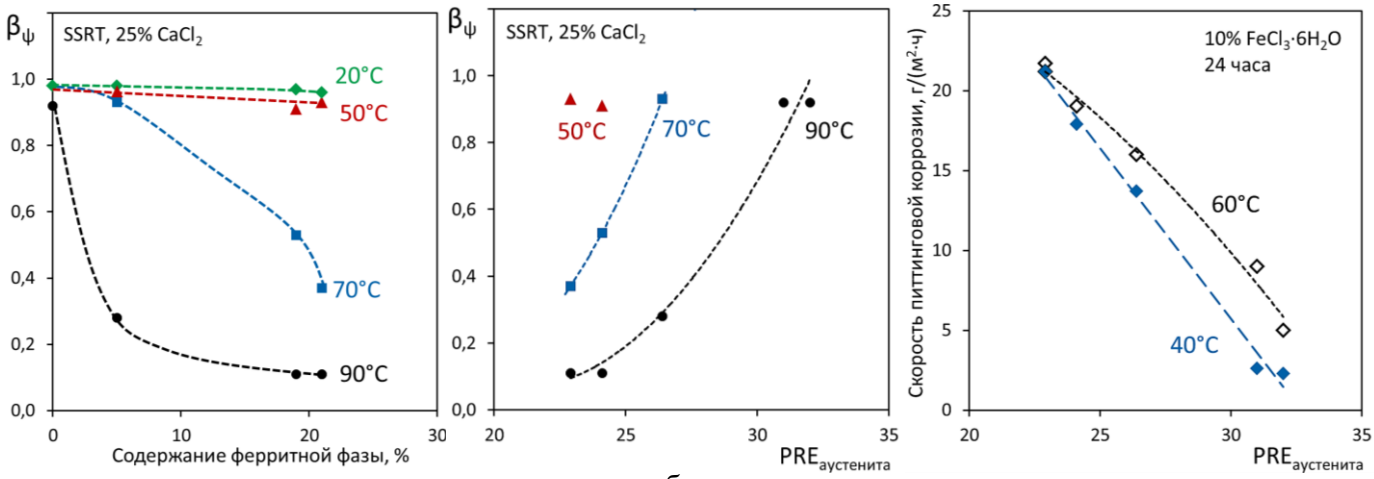
ж з и

к л м

Рисунок 5.82 – Металлография продольных шлифов образцов стали 04Х20Н6Г11М2АФБ с содержанием 5 % (а-в), 19 % (г-е) и 21 % (ж-м) δ-феррита, испытанных на КР методом SSRT в 25 % $CaCl_2$ при температуре 90 °С

Обнаружено резкое снижение сопротивляемости коррозионному растрескиванию образцов стали, содержащей 5 % ферритной фазы, по отношению к чисто аустенитной, полученное при испытании в 25 % $CaCl_2$ при температуре 90 °С ($\beta_\psi^{5\%Ф}$=0,28; $\beta_\psi^{0\%Ф}$=0,92; рисунок 5.83 а). И затем по-

степенное уменьшение показателя склонности к КР ($\beta_\psi^{19\%Ф}$= $\beta_\psi^{21\%Ф}$=0,11). Данную тенденцию можно связать с размером прослойки из аустенитных зерен между зернами δ-феррита. Для стали с 5 % ферритной фазы она в 2 раза длиннее, чем у стали, содержащей 19-21 % δ-феррита. Следовательно, больше и траектория активного движения коррозионной трещины по аустенитной матрице (рисунок 5.82 б, в).




а б в

Рисунок 5.83 – Зависимости показателя сопротивляемости КР $\beta_\psi$ в 25 % $CaCl_2$ при повышенных температурах (а, б) и скорости питтинговой коррозии в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (в) от содержания δ-феррита (а) и индекса питтингостойкости PRE аустенитной фазы (б, в) в стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ

Анализ результатов испытаний образцов стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ (после аустенитизации, ВТМО, холодной прокатки и старения) в 25 % $CaCl_2$ при различных температурах, учитывающий:

- темп снижения δ и ψ при повышении температуры (рисунки 5.74 а-в; 5.75; 5.79);
- характер изломов образцов, преобладание хрупкой составляющей, наличие трещин и надрывов по длине образца (рисунки 5.74 г; 5.77; 5.78; 5.80; 5.82);
- изменение вида кривых деформирования (рисунки 5.76, 5.81) с увеличением температуры

позволяет оценить стойкость к КР в виде параметра критической температуры коррозионного растрескивания $T_{крит}^{КР}$, как минимальной температуры испытаний, при которой наблюдается КР.

Значения $T_{крит}^{КР}$ (рисунок 5.84 а), полученные на базе комплексного подхода, были сопоставлены с механическими свойствами азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, упрочненной различными способами. Показано, что величина критической температуры КР в определенной мере коррелирует со значениями ударной вязкости (за исключением состояния после холодной прокатки), и обратно пропорциональна уровню прочности (кроме случая сенсибилизации слабостареющей стали) (рисунок 5.84 а).

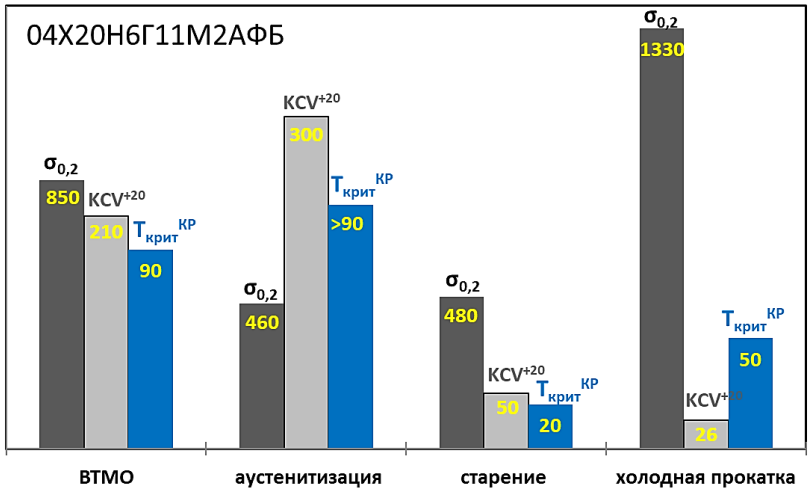



Рисунок 5.84 – Сопоставление значений $T_{крит}^{КР}$ (°С), полученных при испытании стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ, упрочненной различными способами, на КР в 25 % $CaCl_2$ (метод SSRT), с механическими свойствами:
– $\sigma_{0,2}$, МПа;
– $KCV^{+20}$, Дж/см$^2$

Согласно экспериментальным данным (рисунки 5.84; 5.85), максимальным значением критической температуры КР обладает гомогенная азотсодержащая сталь в аустенитизированном состоянии ($T_{крит}^{КР}$ > 90 °С). Упрочнение металла снижает величину $T_{крит}^{КР}$, при этом основные структурные составляющие, уменьшающие критическую температуру КР, по степени увеличения отрицательного эффекта можно выстроить в следующий ряд:

структура, содержащая до 5% δ-феррита → структура, формирующаяся при ВТМО → двухфазная структура (более 5 % δ-феррита) → деформационная структура холодной прокатки (47 %) → сенсибилизированные границы зерен при выделении зернограничных карбидов и нитридов хрома.

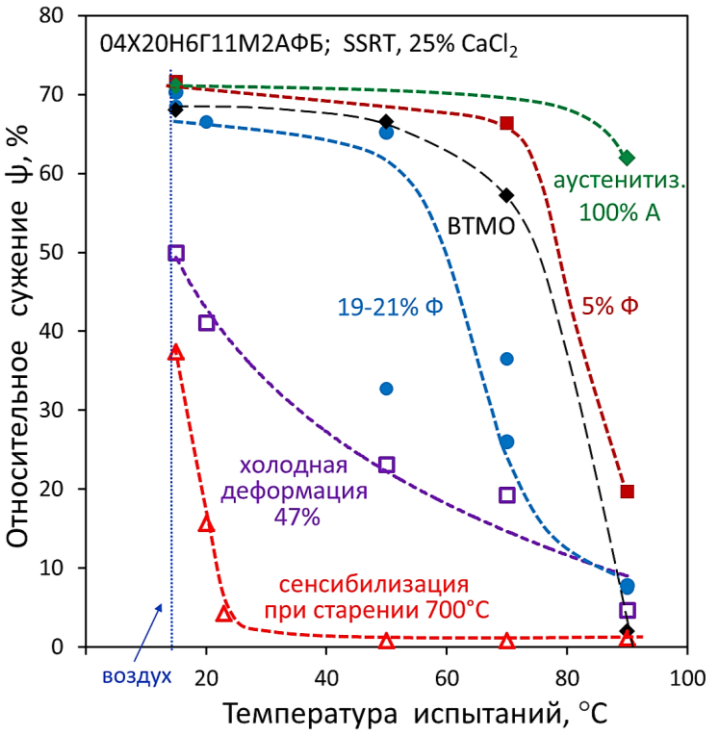
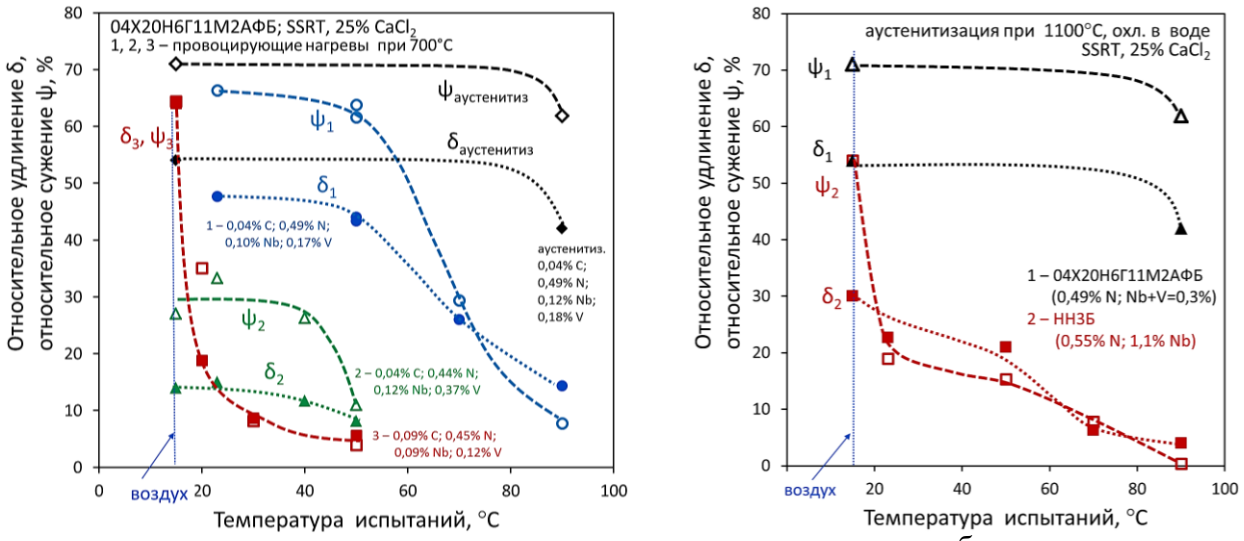



Рисунок 5.85 – Сравнение температурных зависимостей пластичности $\psi$, полученных при испытании на КР в 25% $CaCl_2$ стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с различным структурно-фазовым составом

Неблагоприятное действие карбидной и нитридной фаз проявляется и в отсутствие сенсибилизации. Например, из температурных зависимостей значений относительного сужения $\psi$ и удлинения $\delta$ трех азотсодержащих сталей, подвергнутых провоцирующему нагреву при 700 °С в течение 1-2 часов и стойких к МКК при испытании по ГОСТ 6032, следует:

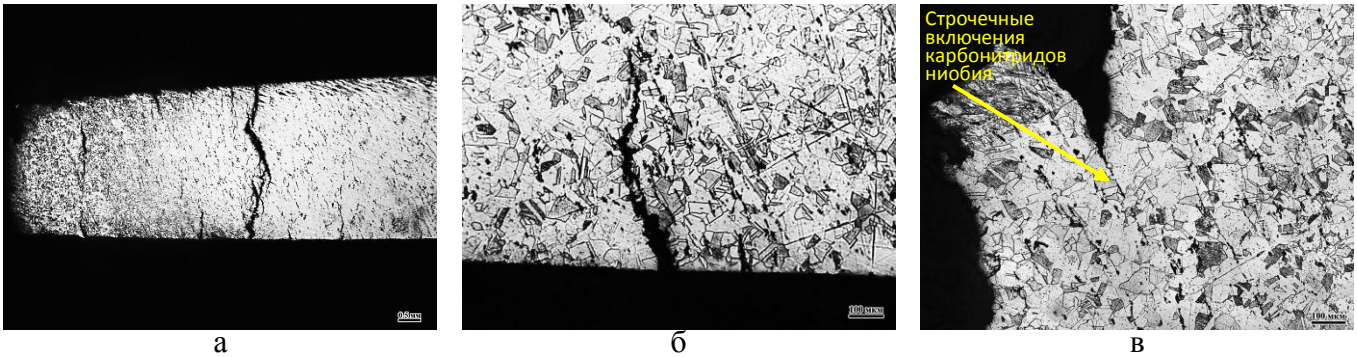
- провоцирующий нагрев предварительно аустенитизированной высокоазотистой (0,49 %N), но низкоуглеродистой (0,04 %C) стали снижает критическую температуру КР с (>90 °С) до 70 °С (рисунок 5.86 а, кривые 1);
- при высоком содержании нитридообразующих элементов ванадия и ниобия (0,37%V + 0,12%Nb) наблюдается еще большее уменьшение $T_{крит}^{KP}$ до 50 °С (рисунок 5.86 а, кривые 2);
- наиболее негативно влияет повышенная концентрация углерода (0,09 %C) – после двухчасового провоцирующего нагрева сталь подвергается КР при комнатной температуре (рисунок 5.86 а, кривая 3); но при этом показатели пластичности несколько выше тех же характеристик при десятичасовом старении (рисунок 5.74 в).




а б

Рисунок 5.86 – Температурные зависимости характеристик пластичности, полученные в 25% $CaCl_2$ при испытании на КР (SSRT) азотсодержащей стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ после провоцирующего нагрева при 700 °С в течение 1-2 часов (а) и после аустенитизации (б)

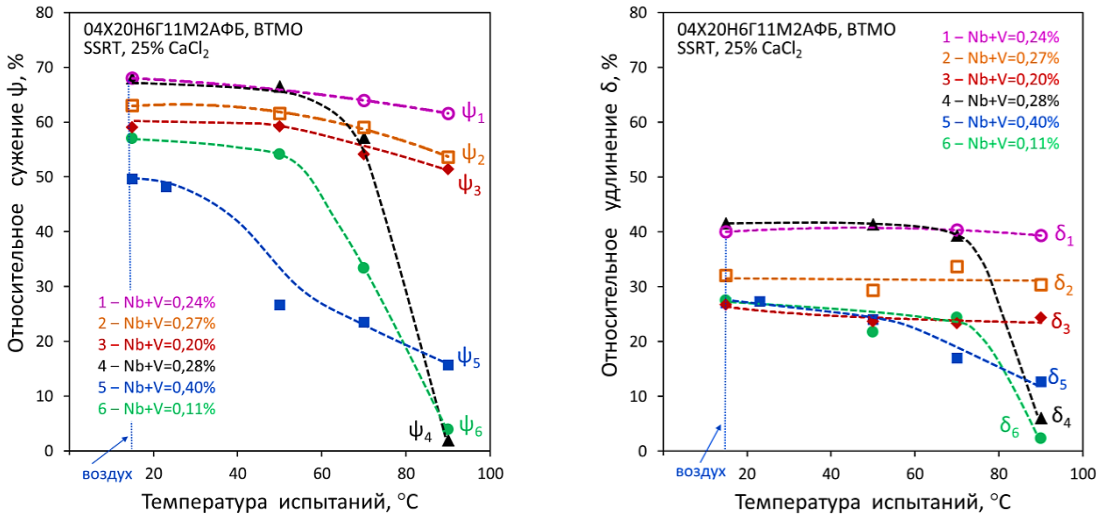
Большое содержание нитридообразующих элементов (например, ~1 %Nb) и азота (0,55 %N) в сочетании с недостаточно высокой температурой нагрева под закалку оказывают отрицательное влияние на сопротивляемость КР сталей даже в аустенитизированном состоянии (рисунок 5.86 б, кривые 2). Анализ характера разрушения на металлографических шлифах демонстрирует сонаправленность траектории коррозионных трещин с вытянутыми строчечными включениями карбонитридов ниобия (рисунок 5.87 в).




а б в

Рисунок 5.87 – Металлография продольных шлифов образцов стали 08Х18Н5Г12АБ1 (НН3Б), испытанных на КР методом SSRT в 25 % $CaCl_2$ при температуре 70 °С

Оценив неблагоприятный эффект нитридообразования на сопротивляемость КР азотсодержащих сталей в аустенитизированном состоянии и после провоцирующих нагревов, представляло интерес исследовать коррозионно-механическое поведение проката, изготовленного по технологии ВТМО, в процессе которой возможно выделение вторичных фаз. Испытания в горячих концентрированных растворах $CaCl_2$ показали, что стали с суммарным содержанием V+Nb=0,20-0,27 % (рисунок 5.88, кривые 1-3) по стойкости к КР сопоставимы со сталью в аустенитизированном состоянии. При величине V+Nb = 0,28 % критическая температура КР снижается до 90 °С (рисунок 5.88, кривая 4), дальнейшее увеличение V+Nb до 0,40 % вызывает падение $T_{крит}^{КР}$ до 50 °С (рисунок 5.88, кривая 5). С другой стороны, пониженные концентрации ванадия и ниобия V+Nb = 0,11 %, не обеспечивающие достаточную стойкость к МКК, увеличивают склонность к КР, несколько снижая $T_{крит}^{КР}$ до 70 °С (рисунок 5.88, кривая 6).




а б

Рисунок 5.88 – Влияние суммарного содержания ванадия и ниобия в образцах стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ, изготовленных по технологии ВТМО, на температурные зависимости относительного сужения (а) и удлинения (б)

Таким образом, факторы, способствующие увеличению количества выделяющихся карбонитридов, а именно: чрезмерное легирование азотсодержащих сталей сильными нитридообразующими элементами и азотом, пониженные температуры горячей деформации и медленное охлаждение после прокатки (при использовании ВТМО), а также недостаточно высокая температура нагрева под закалку – снижают критическую температуру КР.

Рассматривая в совокупности результаты испытаний в концентрированном растворе хлористого кальция при повышенных температурах и сопоставляя их с величиной скорости питтинговой коррозии тех же вариантов стали в растворе хлорного железа, получена фактически линейная зависимость $T_{крит}^{КР} = 115 - 2{,}3\ V_{ПК}$ (рисунок 5.89). Исходя из этого, можно заключить, что механизм коррозионного растрескивания связан с анодным растворением.

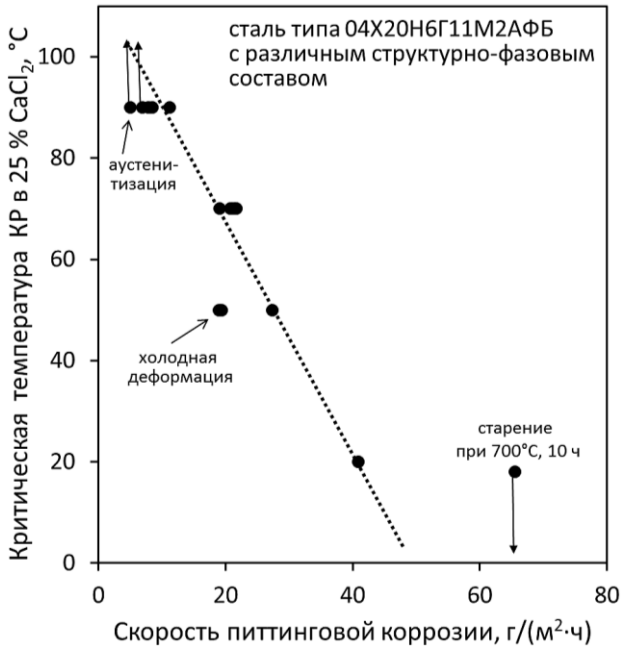



Рисунок 5.89 – Сопоставление значений критической температуры коррозионного растрескивания в 25 % $CaCl_2$ ($T_{крит}^{КР}$) со скоростью питтинговой коррозии ($V_{ПК}$) в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (при 60°С, 24 ч) образцов стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с различным структурно-фазовым составом

При многочасовой экспозиции образцов в концентрированном горячем растворе $CaCl_2$ на поверхности металла происходит инициирование питтинговой коррозии. В сенсибилизированной стали локальное растворение (в виде питтинга или МКК) активируется вдоль обедненных хромом границ зерен. В стали с δ-ферритом питтинги возникают в аустените, характеризующемся более низким индексом питтингостойкости PRE по сравнению с ферритной фазой. В несенсибилизированных аустенитных азотсодержащих сталях процессы питтингообразования могут облегчаться вследствие уменьшения концентрации азота и хрома в твердом растворе аустенита при выделении нитридов и карбидов хрома, ванадия и ниобия. Принимая во внимание увеличение дефектности аустенитной структуры при холодной пластической деформации, для холоднокатаного металла

также характерна интенсификация локального анодного растворения. То есть начальный этап КР в горячих хлоридных растворах (питтингообразование) для азотсодержащих сталей с отличающимся структурно-фазовым составом реализуется по-разному.

В условиях нагружения, когда металл подвергается непрерывному медленному деформированию, питтинг является концентратором напряжений, в котором инициируется трещина. Рост трещины может осуществляться двумя способами:

- анодным растворением металла в вершине трещины, протекающим в условиях затрудненного доступа кислорода, необходимого для репассивации, повышения концентрации хлоридов и подкисления внутрипитингового раствора;
- механическим разрушением в зоне сильно локализованной пластической деформации в вершине трещины, усиленным за счет наводораживания металла ионами водорода, образующимися при гидролизе продуктов коррозии.

Подтверждением первого механизма (анодного растворения) можно считать получение вязких изломов образцов, проявивших склонность к КР (рисунки 5.73; 5.74 г; 5.78 в; 5.82), и визуально наблюдаемый фронт роста коррозионной трещины (рисунок 5.71 а-в). В пользу второго механизма (водородного охрупчивания) свидетельствуют хрупкие транскристаллитные и межкристаллитные изломы со сколами и квазисколами (рисунки 5.73 е; 5.77). Наличие изломов, обладающих и вязкой, и хрупкой составляющими, указывает на возможность стадийно протекающих процессов с чередованием анодного растворения и водородного охрупчивания.

В зависимости от структурного состояния азотсодержащей стали один из механизмов может доминировать над другим. В первую очередь преобладание механизма водородного охрупчивания характерно для холоднокатаной стали, сопротивляемость которой коррозионному растрескиванию, а именно значение $T_{крит}^{КР}$ находится ниже обобщенной линейной зависимости, представленной на рисунке 5.89, т.е. склонность к КР выше, чем это обусловлено чувствительностью к ПК. Холоднодеформированный металл значительно отличается уровнем прочности от других вариантов стали, а высокая плотность дислокаций и наличие двойников являются своего рода ловушками для диффундирующего из коррозионной среды водорода.

Также очевидно преобладание механизма водородного охрупчивания при коррозионном растрескивании несенсибилизированного металла, содержащего нитридную и карбидную фазу. В соответствии с морфологией выделения карбонитридов (внутризеренных или зернограничных) растрескивание имеет транскристаллитный или межкристаллитный характер, трещина также может расти по строчечным включениям вторичной фазы (рисунок 5.87 в).

Экспериментально установлено, что при испытании методом SSRT в горячих хлоридных растворах практически все исследуемые образцы азотсодержащей стали подвергались питтинговой коррозии в интервале температур 50-90 °С. Однако только при определенной (для каждого варианта) температуре наблюдалось растрескивание, т.е. скорость роста трещины превышала скорость развития ПК согласно Цудзикаве (рисунок 1.1 а) [96, 97]. Отрицательный эффект от повышения температуры можно объяснить:

- с позиции питтингообразования – увеличением скорости локальной коррозии металла в вершине трещины с одновременным снижением способности к репассивации за счет уменьшения растворимости кислорода в электролите;
- с позиции водородного механизма – увеличением скорости диффузии водорода в аустенитную сталь и более ранним насыщением металла водородом в вершине трещины.

С учетом обнаруженной склонности к водородному охрупчиванию высокопрочных азотсодержащих сталей аустенитного класса требовалось оценить сопротивляемость исследуемых сталей к сульфидному растрескиванию, также обусловленному вредным действием водорода.

## 5.5 Исследование влияния структурно-фазового состава азотсодержащих сталей на стойкость к коррозионному растрескиванию в сероводородсодержащей среде

Необходимость оценки склонности к сульфидному (или сероводородному) коррозионному растрескиванию под напряжением (СКРН) была продиктована потенциальной опасностью формирования обширных зон сероводородного заражения придонных областей относительно мелководных морей (в т.ч. Черного, Каспийского, Баренцева и Карибского) [565], вызванного близким соседством с промышленно развитыми регионами и обусловленного, в первую очередь, жизнедеятельностью сульфатредуцирующих бактерий.

Объектом исследований на СКРН являлись варианты азотсодержащей аустенитной стали 04Х20Н6Г11М2АФБ в различных структурно-фазовых состояниях, ранее испытанные на КР в растворах хлоридов. Испытания проводились по стандарту NACE TM 0177, метод А (см. Приложение Г), сущность которого заключается в определении порогового напряжения, при котором гладкие цилиндрические образцы после испытаний при постоянной растягивающей нагрузке в кислом хлоридном растворе, насыщенном газообразным сероводородом, не разрушаются в течение 720 часов. Во всех случаях образцы начинали испытывать при уровне приложенных напряжений 0,9 от пре-

дела текучести соответствующего варианта стали. Если образцы разрушались ранее установленной базы испытаний (720 часов) или на них были обнаружены трещины, следующая партия образцов испытывалась при более низком значении растягивающего напряжения ($0{,}7\sigma_{0,2}$, $0{,}5\sigma_{0,2}$,…), пока образцы исследуемой стали не выдержат требуемую временную базу 720 ч без разрушения. Результаты испытаний приведены на рисунке 5.90 и в таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Влияние структурно-фазового состояния азотсодержащей аустенитной стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ на сульфидное коррозионное растрескивание

| Описание варианта стали | | Механические свойства | | Результаты испытаний на сульфидное коррозионное растрескивание (NACE TM 0177, метод А) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Особенности хим. состава и технологии получения | Особенности структуры | $\sigma_{0.2}$, МПа | $KCV^{+20}$, Дж/см$^2$ | Приложенное напряжение | Время до разрушения, час | Состояние поверхности образцов после испытаний |
| ЭШП, ВТМО 0,44% N | Структура ВТМО | 755 | 250 | $0{,}9\ \sigma_{0.2}$ | 720 ч, без разрушения | Многочисленные питтинговые поражения с зарождающимися трещинами |
| | | | | | 720 ч, без разрушения | |
| | | | | $0{,}7\ \sigma_{0.2}$ | 720 ч, без разрушения | |
| | | | | | 720 ч, без разрушения | |
| ЭШП, ВТМО + аустенитизация (закалка от 1200°С в воде), 0,44% N | Гомогенная рекристаллизованная структура аустенита | 460 | 300 | $0{,}9\ \sigma_{0.2}$ | 720 ч, без разрушения | Без коррозионных повреждений |
| | | | | | 720 ч, без разрушения | |
| Открытая выплавка, закалка, повышенное содержание азота 0,50%N | Аустенитная структура с избыточным выделением нитридов | 480 | 115 | $0{,}9\ \sigma_{0.2}$ | 720 ч, без разрушения | На поверхности трещины |
| Открытая выплавка, ВТМО+1200°С, охл. в воде + старение 700°С, 2 ч, повышенное содержание углерода (0,09%) | Частично сенсибилизированная структура | 470 | 190 | $0{,}9\ \sigma_{0.2}$ | 720 ч, без разрушения | На поверхности трещины |
| | | | | | 720 ч, без разрушения | |
| | | | | $0{,}7\ \sigma_{0.2}$ | 720 ч, без разрушения | На поверхности трещины |
| | | | | | 720 ч, без разрушения | |
| Открытая выплавка, ВТМО+1200°С, охл. в воде + старение 700°С, 10 ч, повышенное содержание углерода (0,09%) | Сенсибилизированная структура | 480 | 50 | $0{,}9\ \sigma_{0.2}$ | 181 | Хрупкий межкристаллитный излом |
| | | | | | 628 | |
| | | | | $0{,}7\ \sigma_{0.2}$ | 362 | |
| | | | | | 338 | |
| | | | | $0{,}5\ \sigma_{0.2}$ | 720 ч, без разрушения | Без трещин |
| | | | | | 720 ч, без разрушения | Без трещин |
| Открытая выплавка, закалка, пониженное содержание азота 0,05- 0,34% N | 0,5÷30 % δ-феррита | 440-510 | 50-150 | $0{,}9\ \sigma_{0.2}$ | 720 ч, без разрушения | Без трещин |
| Открытая выплавка, закалка, холодная прокатка со степенью деформации 47 % | Аустенитная структура после холодной деформации | 1300 | 26 | $0{,}9\ \sigma_{0.2}$ | 14 | |
| | | | | $0{,}8\ \sigma_{0.2}$ | 201 | |
| | | | | $0{,}7\ \sigma_{0.2}$ | 279 | |

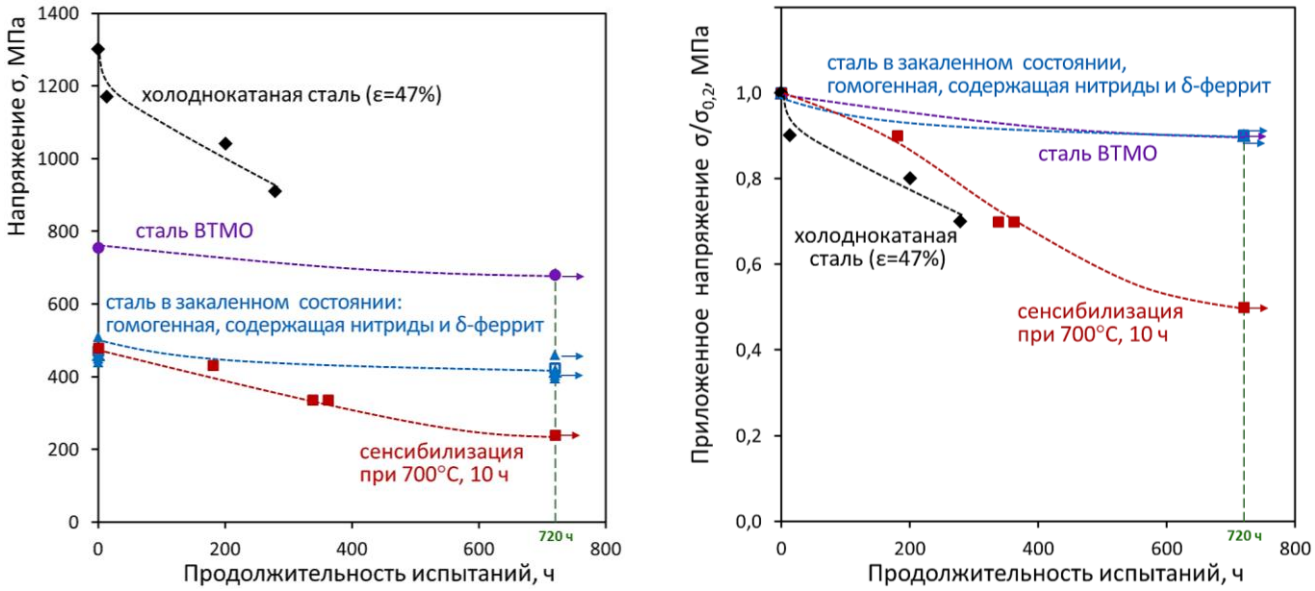



Рисунок 5.90 – Кривые длительной коррозионной прочности, полученные при испытании стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ на сульфидное коррозионное растрескивание с постоянной растягивающей нагрузкой в абсолютных (а) и относительных единицах (б)

Установлено, что образцы высокопрочной азотсодержащей аустенитной стали 04Х20Н6Г11М2АФБ ($\sigma_{0,2}$=750 МПа), полученной по технологии ВТМО (в результате закалки с прокатного нагрева), не разрушились за время испытаний в течение 720 часов при приложенных растягивающих напряжениях 70% и 90% от предела текучести. Но вся поверхность образцов была покрыта многочисленными очагами питтинговой коррозии, причем из некоторых начали развиваться транскристаллитные коррозионные трещины длиной 300÷600 мкм (рисунок 5.91).

На поверхности образцов стали в аустенитизированном состоянии (рисунок 5.92 б) после испытаний не обнаружено ни трещин, ни следов питтинговой коррозии аналогично хромоникелевой стали 08Х18Н10Т (рисунок 5.92 а). Однако повышение содержания азота в стали до 0,50 % приводит к избыточным выделениям нитридов по границам и в теле аустенитных зерен, что снижает стойкость к сульфидному растрескиванию: образец за время испытаний не разрушается, но на поверхности возникают многочисленные очаги локальной коррозии, из которых растут трещины (рисунок 5.92 е, ж).

Появление в структуре высокотемпературного феррита в количестве от 0,5 до 30 % также не приводит к ускоренному разрушению или появлению трещин при приложенных напряжениях, равных 0,9$\sigma_{0,2}$ (таблица 5.8). Но из-за перераспределения легирующих элементов между γ и δ и обеднения аустенитной матрицы хромом и молибденом поверхность образцов двухфазных сталей подвергается коррозии (рисунок 5.92 д).

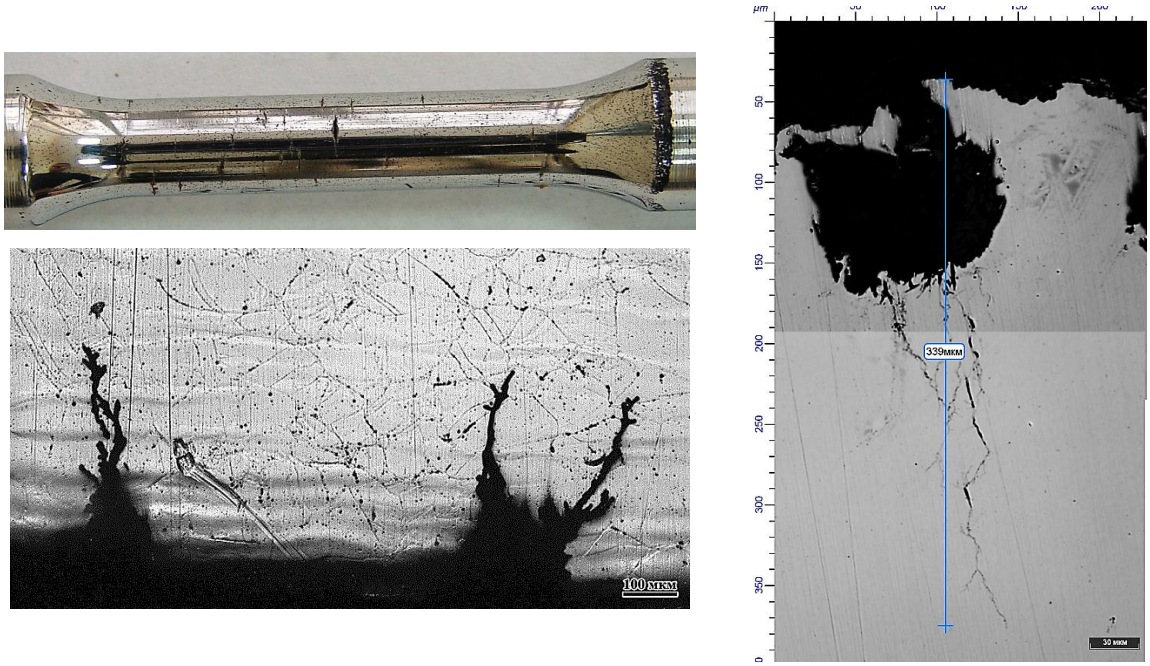



Рисунок 5.91 – Коррозионные трещины, образованные при испытании в сероводородной среде на поверхности образцов азотсодержащей стали, полученной по технологии ВТМО

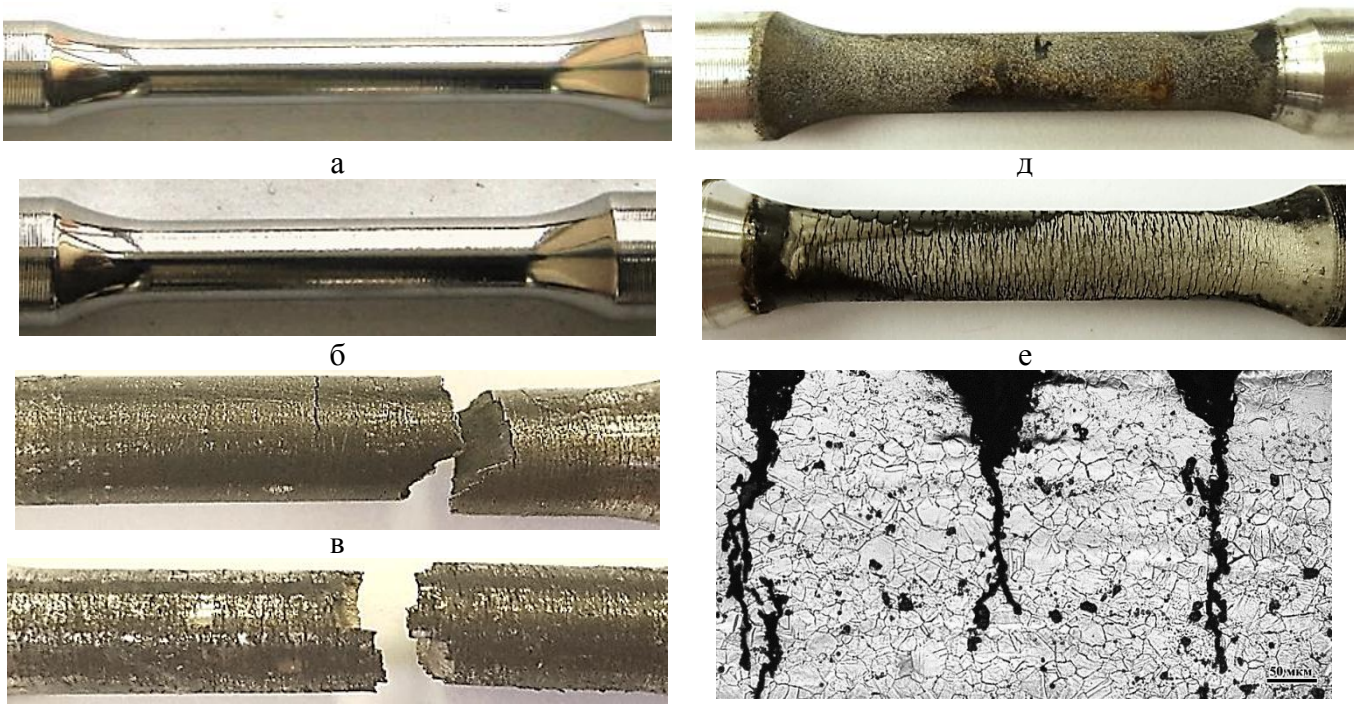
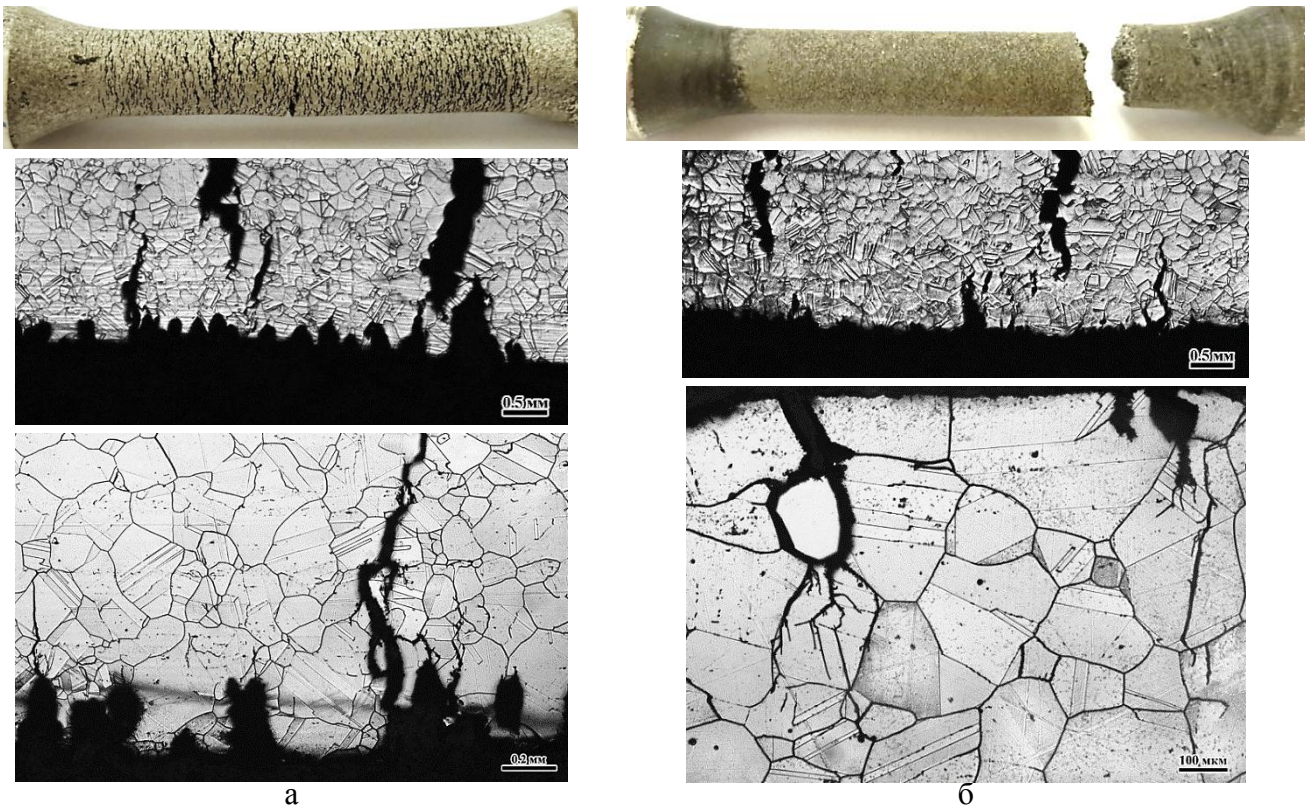



Рисунок 5.92 – Вид поверхности испытанных на СКРН образцов стали 08Х18Н10Т (а) и стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с гомогенной аустенитной структурой (б), с δ-ферритом (д), со структурой холоднодеформированного аустенита (в, г), с избыточным выделением нитридов (е); и характер образования и роста коррозионных трещин в образцах с повышенным содержанием азота (ж)

В отличие от описанных выше вариантов азотсодержащей стали значительное увеличение плотности дислокаций, достигаемое при холодной деформации на 47 %, вызывает коррозионное растрескивание даже при напряжениях 0,7 $\sigma_{0.2}$ (таблица 5.8). В результате локальной коррозии в местах скопления дислокаций образуются трещины, одна из которых, стремительно развиваясь за счет проникающего в металл водорода, становится магистральной (рисунок 5.92 в, г).

Старение при 700 °С азотсодержащей стали с повышенным до 0,09 % содержанием углерода приводит к выделению хромсодержащих нитридов и карбидов по границам зерен, сенсибилизации и повышению склонности к сульфидному растрескиванию. При двухчасовом старении зернограничные выделения еще не образуют непрерывных цепочек, и образцы выдерживают базу испытаний 720 часов, несмотря на возникновение и рост межкристаллитных трещин (рисунок 5.93 а). Десятичасовая провоцирующая термообработка повышает количество зернограничных частиц, образующих в данном случае уже цепочки вокруг аустенитных зерен, что приводит к сероводородному растрескиванию с межкристаллитным разрушением при напряжениях, составляющих более 50% от предела текучести. Исходя из результатов металлографического исследования, межкристаллитные трещины длиной до 1000-1300 мкм растут из множества питтингов, образующихся на начальном этапе (рисунок 5.93 б).




а б

Рисунок 5.93 – Вид образцов после испытаний на СКРН и распространение трещины в азотсодержащей стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ с повышенным содержанием углерода (0,09 %), сенсибилизированной при старении в течение 2-х (а) и 10-ти (б) часов

Кривые длительной коррозионно-механической прочности (рисунок 5.90) демонстрируют наличие склонности к СКРН азотсодержащей стали при сенсибилизации и холодной прокатке. В остальных случаях повышение степени неоднородности структуры стали (выделение частиц нитридов и карбидов как в теле, так и по границам зерен, образование двухфазной аустенитно-ферритной структуры) приводит к появлению трещин, но не вызывает сульфидного растрескивания (на базе 720 часов).

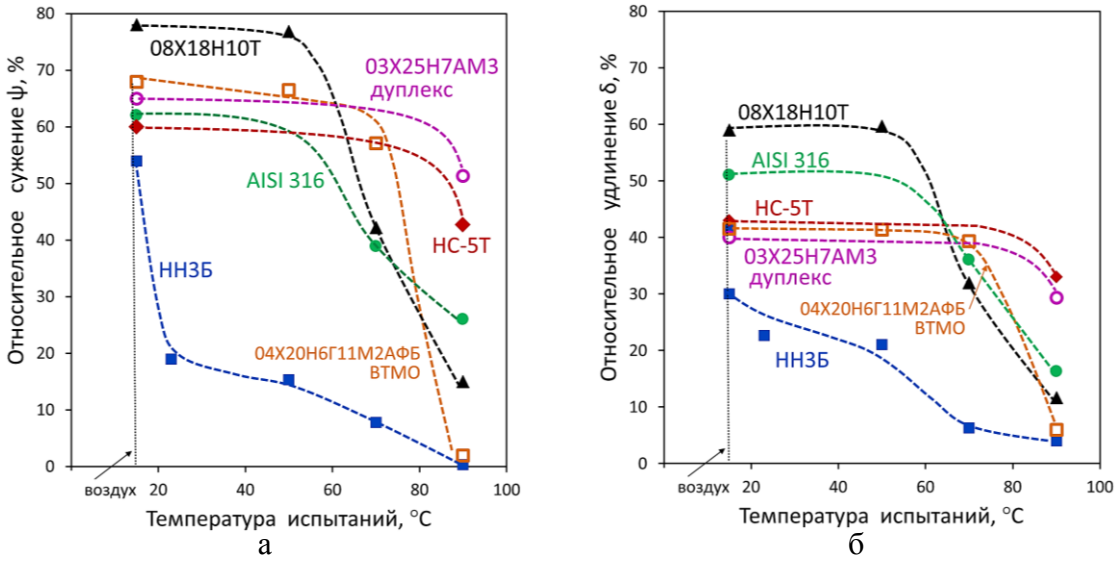
На начальной стадии процесса растрескивания нержавеющих сталей в подкисленном уксусной кислотой 5% NaCl происходит образование питтингов, репассивация которых затруднена из-за вытеснения из раствора пассиватора-кислорода вследствие первоначальной продувки испытательной ячейки инертным газом, а затем непрерывного пропускания через неё газообразного сероводорода. В указанных условиях создаются максимально благоприятные условия для развития локальной питтинговой коррозии, а при наличии сенсибилизированных границ зерен – межкристаллитной. В свою очередь образующиеся питтинги являются концентраторами напряжений. Непосредственно при участии сероводорода на поверхности освобожденного от пассивной пленки металла протекают реакции (5.16) и (5.17), приводящие к образованию атомарного водорода, водород образуется также в результате гидролиза продуктов коррозии во внутрипиттинговом пространстве (п. 5.1.6). Устремляющийся из вершины питтинга атомарный водород проникает в близлежащие слои металла, вызывая его охрупчивание.

Таким образом, механизм сероводородного растрескивания нержавеющих сталей аустенитного класса − двухстадийный, обусловленный локальным анодным растворением на первом этапе, и водородным охрупчиванием – на втором, в отличие от испытаний при катодной поляризации, где отсутствует стадия анодного растворения.

Следовательно, сопротивляемость сульфидному коррозионному растрескиванию определяется как стойкостью сталей к питтинговой (и межкристаллитной) коррозии, так и степенью чувствительности структуры металла к водородному охрупчиванию. Чем выше дефектность структуры металла, тем ниже стойкость к СКРН. При этом скорость распространения трещин в высокопрочной азотсодержащей стали аустенитного класса намного меньше, чем у низколегированных сталей с бейнитно-мартенситной структурой такого же уровня прочности, и базы испытаний в 720 часов недостаточно для полного разрушения образцов. Возможно, это связано с большей (~ в 100 раз) растворимостью водорода в сталях с ГЦК кристаллической решеткой, чем в сталях с ОЦК-решеткой.

## 5.6 Сравнение стойкости к КР исследуемых азотсодержащих материалов с применяемыми в судостроении нержавеющими сталями

Принимая во внимание перспективы применения азотсодержащих материалов в судостроении, представляется важным сравнение их и используемых в настоящее время нержавеющих сталей по сопротивляемости к КР. В связи с этим образцы дуплекс-стали 03Х25Н7АМ3 (PRE=38) и сталей аустенитного класса: 08Х18Н10Т (PRE=18), AISI 316 (PRE=24), 08Х18Н5Г12АБ1 (НН3Б, PRE=26), 04Х20Н14Г5М2АСБ (НС-5Т, PRE=31,5) – в состоянии поставки (после закалки в воду) – испытывались в тех же условиях (SSRT, 25% $CaCl_2$, 20-90°С), что и аустенитная сталь 04Х20Н6Г11М2АФБ (PRE=32), изготовленная по технологии ВТМО. Установлено, что снижение пластических свойств высокопрочной стали 04Х20Н6Г11М2АФБ происходит при более высокой температуре, чем для образцов сталей 08Х18Н10Т и AISI 316, но ниже, чем для сталей НС-5Т и 03Х25Н7АМ3 (рисунок 5.94). Температурные зависимости азотсодержащих сталей НС-5Т и 04Х20Н6Г11М2АФБ в аустенитизированном состоянии практически совпадают (рисунки 5.74 а, 5.94).




а б

Рисунок 5.94 – Температурные зависимости характеристик пластичности $\psi$ (а) и $\delta$ (б), полученные в 25% $CaCl_2$ при испытании на КР (SSRT) нержавеющих сталей

Учитывая рекомендации по ограничению температуры эксплуатации аустенитных сталей 08Х18Н10Т и AISI 316 – не выше 50 и 60 °С соответственно, а также 90÷110 °С – для дуплекс-сталей с 25 % Cr (п. 1.2.3), следует ожидать, что стойкость сталей 04Х20Н6Г11М2АФБ и НС-5Т к КР в хлоридных средах будет обеспечена до 60÷90 °С. Однако при наличии значительного количества карбонитридной фазы (как в стали НН3Б) азотсодержащие стали будут уступать по стойкости КР менее легированным хромоникелевым сталям.

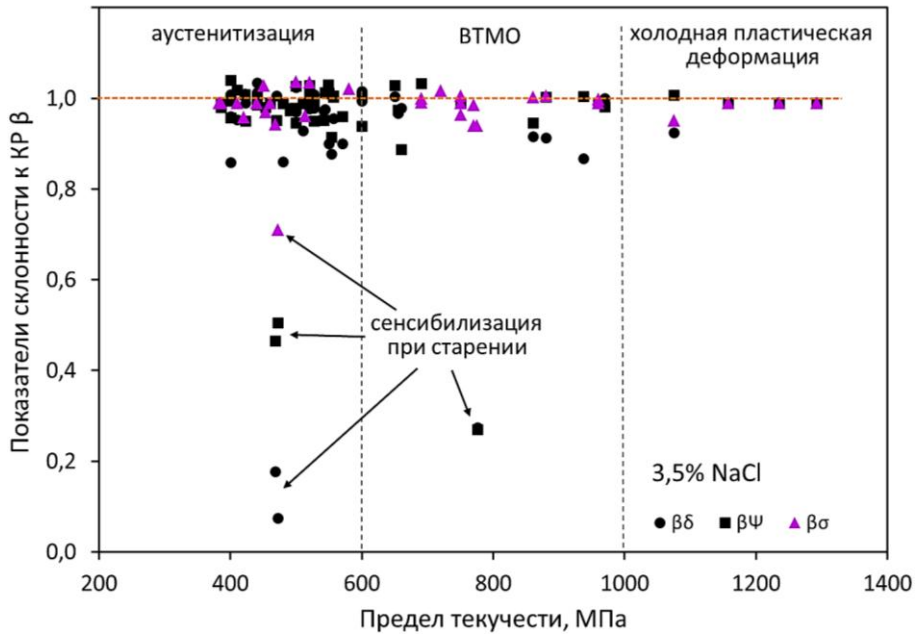
## 5.7 Сравнительный анализ коррозионных сред и схем нагружения образцов, используемых при испытании на КР азотсодержащих сталей

Для обоснования высокой сопротивляемости коррозионно-механическим разрушениям в морской воде и аргументированного применения конструкционных сталей и сплавов в судостроении принято проводить испытания на вязкость разрушения. В связи с этим образцы азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, изготовленной по технологии ВТМО и имеющей предел текучести 750 МПа, дополнительно испытывались методом трехточечного изгиба при медленном деформировании с определением значений вязкости разрушения на воздухе и в 3,5 % NaCl при комнатной температуре (без поляризации). Эксперименты выполнялись в Крыловском ГНЦ по методике, описанной в п. 5.1.4. Для экспериментов применялись две скорости перемещения плунжера испытательной машины: $v_1$=2 мм/мин и $v_2$=0,02 мм/мин. Испытывались полнотолщинные образцы габаритными размерами 33х66х300 мм и боковой трещиной (тип 4 по ГОСТ 25.506-85), вырезанные из листового проката толщиной 35 мм. Учитывая, что даже такая большая толщина образца не обеспечивала условия применимости методов линейной механики разрушения (корректности оценки силовых характеристик: расчетных значений коэффициента интенсивности напряжений $K_Q$ и условного критического коэффициента интенсивности напряжений $K^*_C$), определялись энергетические и деформационные характеристики сопротивления росту трещины (значения *J*-интеграла и раскрытия в вершине трещины $\delta$ *(CTOD)*) (таблица 5.9).

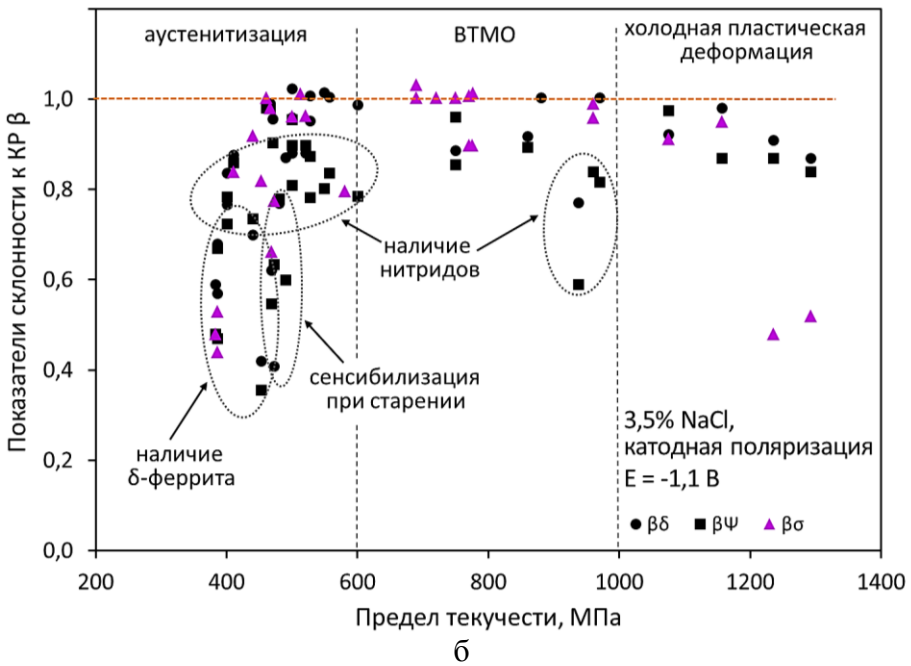
Таблица 5.9 – Критические значения характеристик трещиностойкости азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, полученные при медленном деформировании методом трехточечного изгиба

| Характеристики вязкости разрушения | воздух | | 3,5 % NaCl | |
|---|---|---|---|---|
| | $v_1$=2 мм/мин | $v_2$=0,02 мм/мин | $v_1$=2 мм/мин | $v_2$=0,02 мм/мин |
| $\boldsymbol{K_Q}$, расчетное значение критического коэффициента интенсивности напряжений, Н/мм$^{3/2}$ | | 2956 | | 2924 |
| $\boldsymbol{K^*_C}$, условный критический коэффициент интенсивности напряжений, рассчитанный по максимальной нагрузке, Н/мм$^{3/2}$ | | 6004 | | 6037 |
| $\boldsymbol{J_{0,2}}$, значение J-интеграла (сопротивление росту трещины при подросте глубины трещины на 0,2 мм, включая затупление), Н/мм | 499 | 492 | 598 | 534 |
| $\boldsymbol{J_{0,2BL}}$, значение J-интеграла (сопротивление росту трещины при подросте глубины трещины на 0,2 мм от линии затупления), Н/мм | 730 | 692 | 952 | 644 |
| $\boldsymbol{\delta_{0,2}}$, раскрытие вершины трещины *(CTOD)* (сопротивление росту трещины при подросте глубины трещины на 0,2 мм, включая затупление), мм | 0,35 | 0,33 | 0,39 | 0,24 |
| $\boldsymbol{\delta_{0,2BL}}$, раскрытие вершины трещины *(CTOD)* (сопротивление росту трещины при подросте глубины трещины на 0,2 мм от линии затупления), мм | 0,51 | 0,48 | 0,63 | 0,36 |

Представленные в таблице 5.9 данные, полученные при трехточечном изгибе, свидетельствуют о стойкости к КР в 3,5 % NaCl высокопрочной стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, изготовленной по технологии ВТМО. Анализ комплекса экспериментальных результатов для всех исследованных вариантов азотсодержащей стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ однозначно показывает, что испытания в 3,5% NaCl без поляризации позволяют обнаружить чувствительность к КР только сильно сенсибилизированных, склонных к межкристаллитной коррозии материалов (рисунок 5.95 а).




а




б

Рисунок 5.95 – Влияние предела текучести стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ, упрочненной различными способами, на показатели склонности к КР $\beta_\delta$, $\beta_\psi$ (SSRT) и $\beta_\sigma$ (консольный изгиб при ступенчатом нагружении) в 3,5 % NaCl без поляризации (а) и при катодной поляризации $E$ = –1,1 В

Использование повышенных температур и концентрированного раствора 25% $CaCl_2$ позволяет ранжировать азотсодержащие стали практически одного химического состава (PRE=const), но различающиеся структурно-фазовым составом (рисунки 5.85, 5.86, 5.88).

Наложение значительной катодной поляризации $E$ = −1,1 В в области «перезащиты» вызывает склонность к КР состаренных вариантов; сталей, содержащих δ-феррит и нитридную фазу; холоднокатаных материалов, имеющих предел текучести выше 1150 МПа (рисунок 5.95 б). При этом сопротивляемость коррозионному растрескиванию азотсодержащих аустенитных сталей в 3,5%NaCl при потенциале свободной коррозии и при катодной поляризации не определяется уровнем прочности (рисунок 5.95) подобно немагнитным высокомарганцовистым сталям (рисунок 5.2). В этом заключается их отличие от низко- и среднелегированных сталей, которые начинают подвергаться КР в 3,5 % NaCl при достижении величины предела текучести 1000 МПа, а при катодной перезащите – при $\sigma_{0,2} \geq 750$ МПа (рисунки 5.1 б, 5.96) [531, 532].

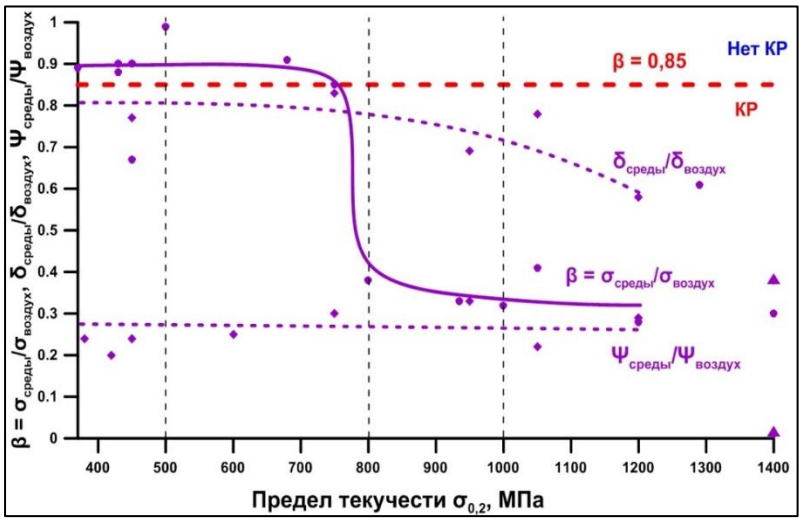



Рисунок 5.96 – Влияние предела текучести судостроительных низко- и среднелегированных сталей на показатели склонности к КР при испытании методом консольного изгиба ($\beta$) образцов с трещиной и медленного растяжения ($\delta$, $\psi$) гладких цилиндрических образцов в 3,5 % NaCl при катодной поляризации $E$ = –1,1 В

При сопоставлении результатов испытаний при комнатной температуре в различных коррозионных средах, рассмотренных с позиций применяемых способов нагружения и типов образцов, показано, что для стойких к КР азотсодержащих сталей наблюдается достаточно хорошее совпадение значений показателей $\beta_\delta \approx \beta_\psi \approx 0{,}86 \div 1{,}04$ и $\beta_\sigma \approx 0{,}91 \div 1{,}04$ (рисунок 5.95).

Для состаренных азотсодержащих сталей в растворах 3,5% NaCl и 25% $CaCl_2$ показатели склонности $\beta_\delta$ и $\beta_\psi$ (SSRT) к коррозионному растрескиванию, протекающему по преимущественно анодному механизму, значительно ниже величин параметра $\beta_\sigma$, определяемого при консольном изгибе (рисунок 5.38). Наиболее резкое расхождение данных получено при испытаниях образцов с двухчасовым старением, которые не проявили склонности к КР при консольном изгибе ($\beta_\sigma$=0,94), в то время, как параметры SSRT составляли $\beta_\psi$=0,46 и $\beta_\delta$=0,18. Обнаруженное различие связано со

схемой нагружения и типом образцов: при медленном одноосном растяжении вся поверхность гладких цилиндрических образцов подвергается агрессивному действию среды, в результате чего происходит пробой пассивной пленки и образование питтингов, из которых развиваются трещины вдоль сенсибилизированных границ зерен в плоскости, нормальной растягивающей нагрузке (рисунок 5.41). Непрерывный характер деформирования образцов препятствует релаксации напряжений, а низкая скорость растяжения ($\dot{\varepsilon}=2\cdot10^{-7}c^{-1}$) (см. п. 5.1.3) способствует постепенному росту межкристаллитных трещин без перетравливания и затупления. При ступенчатом нагружении консольным изгибом локальное разрушение пассивной пленки и зарождение коррозионной трещины происходит в вершине предварительно выращенной усталостной трещины, в этой области площадь соприкосновения металла с испытательным раствором невелика, кроме того, в узком щелевом зазоре (надрез и усталостная трещина) в условиях периодических остановок (без подгружения) возможна интенсификация процессов щелевой коррозии, приводящая к притуплению трещины КР.

В случае КР по механизму водородного охрупчивания (при катодной поляризации состаренной стали) значения параметра $\beta_\sigma$ (при консольном изгибе) также превышают характеристики пластичности $\beta_\delta$ и $\beta_\psi$, определяемые при SSRT (рисунок 5.43), возможно, благодаря меньшей плотности «ловушек» водорода на поверхности напряженного металла из-за пониженной площади контактирования с коррозионной средой.

Аналогичные тенденции превышения величины $\beta_\sigma$ над значениями $\beta_\delta$ и $\beta_\psi$ были обнаружены при испытании на КР немагнитных высокомарганцовистых сталей: дисперсионнотвердеющей аустенитной стали 25Г26М3Ф2 и двухфазной (γ+ε-мартенсит) стали 08Г20С2Т; для гомогенной аустенитной стали 45Г17Ю3 показатели склонности к КР $\beta_\sigma$, $\beta_\delta$ *и* $\beta_\psi$ практически совпадали (таблицы 5.2, 5.3). Следовательно, можно заключить, что метод медленного растяжения SSRT является более жестким видом испытаний на КР по сравнению с консольным изгибом для сталей аустенитного класса, гетерогенных по структурно-фазовому составу. Кроме того, метод консольного изгиба обнаруживает существенные различия в оценке стойкости к КР анизотропных материалов (имеющих вытянутые зерна ферритной фазы или структуру наклепа) при наведении усталостных трещин различной ориентации (вдоль и поперек плоскости проката). Наличие неоднородности структуры по толщине проката слоистой геометрии в присутствии наводораживающих факторов приводит к ветвлению коррозионной трещины и ослаблению влияния концентратора напряжений. В таких случаях необходим формальный расчет *КИН*.

Наоборот, коррозионное растрескивание среднелегированных сталей феррито-перлитного, бейнитного и мартенситного классов наиболее полно выявляется при консольном изгибе (рисунки 5.1, 5.96). Указанные стали из-за отсутствия пассивности в 3,5% NaCl в меньшей степени подвер-

жены щелевой коррозии в районе надреза и усталостной трещины, что не приводит к сильному растравливанию вершины трещины и её притуплению. С другой стороны, наличие щелевого зазора позволяет накапливать продукты коррозии, которые подвергаются гидролизу с образованием атомарного водорода, впоследствии охрупчивающего металл в области концентратора напряжений (в вершине трещины). Испытания на растяжение гладких образцов в растворе хлористого натрия сопровождаются равномерной коррозией, без формирования концентраторов напряжений, а при катодной поляризации происходит наводораживание всей поверхности цилиндрических образцов, их упрочнение, и катастрофическое снижение относительного сужения, не позволяющее оценивать склонность к КР. В отличие от вышеописанных коррозионных условий, в сероводородсодержащей среде на образцах среднелегированных сталей возможно образование хрупкой сульфидной пленки, при повреждении которой в ходе растяжения образуются концентраторы напряжений, способствующие появлению чувствительности к КР.

Аналогично судостроительным сталям коррозионное растрескивание при катодной поляризации высокопрочной холоднодеформированной азотсодержащей стали выявляется также методом консольного изгиба (рисунок 5.97).

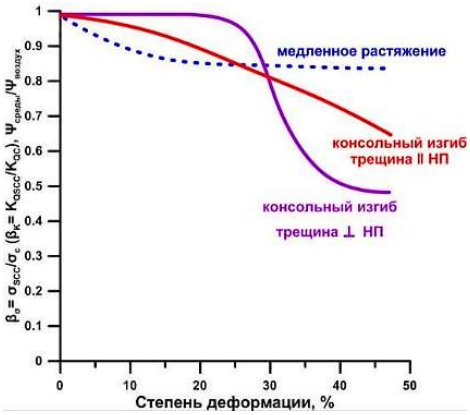



Рисунок 5.97 – Сопоставление склонности к КР холоднокатаной азотсодержащей стали при испытании методами медленного растяжения (SSRT) и консольного изгиба в 3,5 % NaCl при катодной поляризации $E$=-1,0 В

При этом в случае образцов с надрезом с поверхности листа происходит ветвление трещины при высоких степенях холодной деформации, что делает необходимым дополнительный расчет для определения показателя склонности к КР $\beta$. У образцов с надрезом по толщине проката ветвления трещин нет, что делает указанные образцы более предпочтительными для оценки влияния наводораживания на растрескивание наклепанной аустенитной стали. В свою очередь, испытания на растяжение гладких образцов не обнаруживают склонности к данному виду разрушения. Это связано с тем, что поверхность металла наводораживается равномерно и, несмотря на высокую плотность дислокаций, сталь не охрупчивается в значительной степени с образованием концентратора напряжения, а только претерпевает некоторое снижение пластичности (рисунок 5.97). Для образцов с трещиной атомарный водород диффундирует преимущественно к напряженному металлу вершины

трещины, препятствуя пластическому течению и способствуя ее продвижению в т.ч. по зернограничным дислокационным скоплениям. На образцах холоднодеформированной азотсодержащей стали с надрезом по толщине проката склонность к КР при наводораживании выявляется при степени деформации 26 %, тогда как на образцах с надрезом с поверхности листа – при 37 % (рисунок 5.97).

Таким образом, для прогнозирования сопротивляемости КР в морских условиях сталей аустенитного класса рекомендуется применять оба метода: SSRT и консольный изгиб. Причем SSRT рассматривать как основной, а испытание на трещиностойкость при консольном изгибе использовать в качестве дополнительного. Учитывая наличие структурной анизотропии металла, предусматривать вырезку поперечных призматических образцов с надрезом как с поверхности, так и ориентированным вдоль толщины листового проката в Z-направлении.

## Выводы по главе 5

По результатам экспериментальных и аналитических исследований стойкости к коррозионному растрескиванию образцов стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ, отличающихся содержанием азота (от 0,01 до 0,56 %), углерода (от 0,03 до 0,09 %), ванадия (от 0,02 до 1 %) и ниобия (от 0,01 до 1 %) и способом упрочнения:

1. Разработаны методики ускоренных испытаний на КР применительно к морским условиям. При апробации методик на образцах немагнитных высокомарганцовистых сталей 45Г17Ю3, 08Г20С2Т, 25Г26М3Ф2 ($\sigma_{0,2}$ = 390÷850 МПа) показано, что они эффективно выявляют склонность к КР в 3,5 % NaCl при потенциале свободной коррозии и при катодной поляризации. Полученные в работе высокие значения показателей стойкости к КР образцов нержавеющей аустенитной стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ (за исключением сенсибилизированного состояния) указывают на существенные преимущества азотсодержащей стали перед известными немагнитными материалами по параметру сопротивляемости КР. Разработанные методики выпущены в виде нормативно-технической документации (НТД), рекомендованы и внедрены в практику проведения сдаточных и исследовательских испытаний:

- Руководящий документ РД5.АЕИШ.3635-2013 «Определение склонности сталей и сварных соединений к коррозионному растрескиванию методом консольного изгиба при ступенчатом нагружении. Методика»; методика включена в правила проведения аттестационных испытаний Крыловского ГНЦ.

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

2. Установлена эффективность применения разработанных методик испытаний на КР в зависимости от структурно-фазового состава азотсодержащих сталей и типа коррозионной среды:

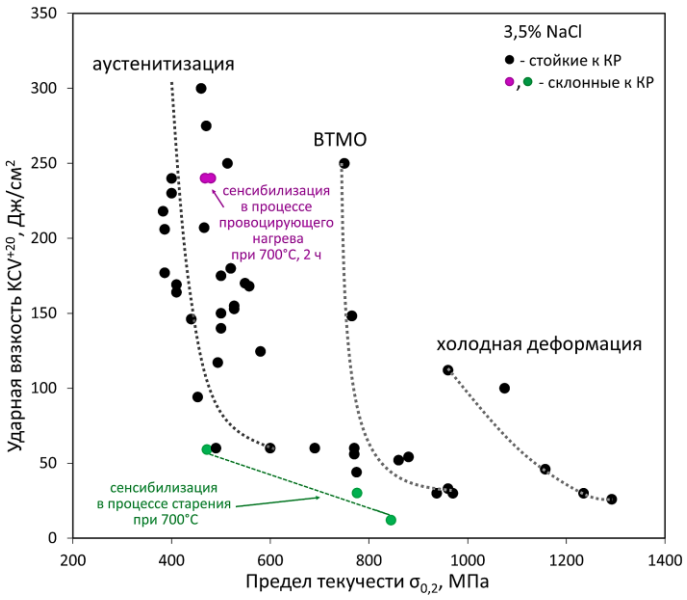
– при испытании малогабаритных образцов (10×11×60 мм) с трещиной методом консольного изгиба со ступенчато возрастающей нагрузкой в 3,5 % NaCl, несмотря на невыполнение условий линейной механики разрушения из-за высокой вязкости сталей аустенитного класса, обнаруживается склонность к КР сильно сенсибилизированного металла, а при катодной поляризации – сенсибилизированной, холоднокатаной ($\varepsilon \geq 26$ %) и двухфазной стали (с 5÷30% δ-феррита). Учитывая возможность слоистого характера разрушения, связанного с ростом трещины в направлении приложенной нагрузки и обусловленного наличием анизотропной структуры по толщине листа (вытянутыми зернами δ-феррита или деформационной структуры, сформированной холодной прокаткой), рекомендуется проведение испытаний двух типов образцов: с надрезом и трещиной по толщине и с поверхности листа.

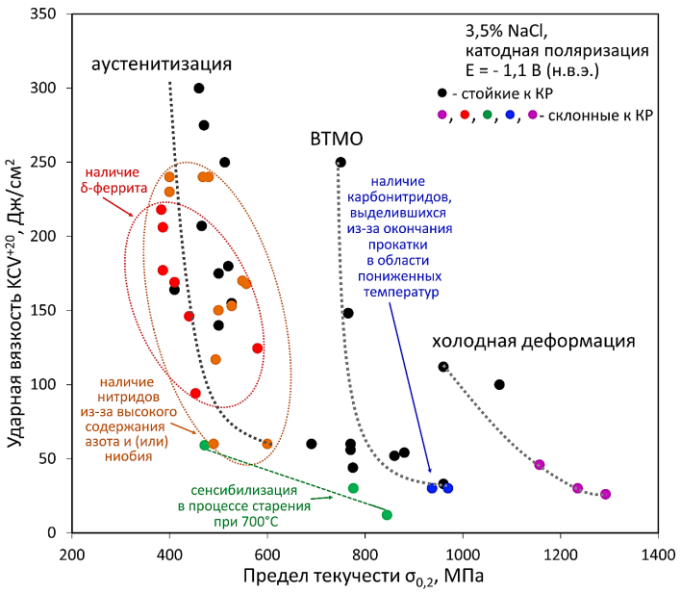
– испытания методом медленного растяжения гладких цилиндрических образцов (SSRT, $\dot{\varepsilon}=10^{-7}$ $с^{-1}$) в 3,5 % NaCl при катодной поляризации в области «перезащиты» обладают преимуществом по сравнению с консольным изгибом образцов с трещиной благодаря выявлению КР азотсодержащих сталей с незначительными изменениями структурно-фазового состава (имеющих 0,5% δ-феррита или выделения частиц карбонитридной фазы); а испытания в 3,5% NaCl без поляризации – обнаруживают склонность к КР сталей даже со слабой степенью сенсибилизации, не проявляющейся при определении восприимчивости к МКК;

– наиболее информативной оценкой склонности нержавеющих сталей к КР является проведение серии испытаний гладких образцов при медленном растяжении в 25 % $CaCl_2$ при различных температурах, начиная от 90 °С с последовательным снижением на ~20 °С до комнатной температуры или до равенства величины пластических характеристик $\delta$ и $\psi$ в коррозионной среде и на воздухе. Определяемая в результате таких испытаний минимальная температура, при которой наблюдается коррозионное растрескивание, принята за критическую температуру хлоридного КР $T_{крит}^{КР}$. Значения $T_{крит}^{КР}$, полученные по разработанной методике для коррозионностойких материалов морского применения (AISI 316 и дуплекс-стали), полностью согласуются с граничными температурами эксплуатации указанных сталей, приведенными в зарубежных нормативных документах по выбору материалов: ISO 21457:2010 и NORSOK standard M-001 (см. Приложение Г, пп. 8, 10). Показано, что испытания в горячем концентрированном растворе

хлорида кальция позволяют ранжировать по стойкости к КР азотсодержащие стали, упрочненные различными способами.

3. Экспериментальным путем установлено, что в отличие от низко- и среднелегированных сталей, имеющих четкую зависимость склонности КР от величины предела текучести (в 3,5% NaCl без поляризации −при $\sigma_{0,2} \geq 1000$ МПа, и в условиях катодной «перезащиты» ($E = -1{,}1$ В) – при $\sigma_{0,2} \geq 750$ МПа), сопротивляемость КР азотсодержащих сталей не определяется уровнем прочности и является сильно выраженной структурно чувствительной характеристикой (рисунок 5.98). Показано, что существует принципиальная возможность получения высокопрочных ($\sigma_{0,2} = 800 \div 1100$ МПа) азотсодержащих сталей с гомогенной аустенитной структурой, обладающих высокой стойкостью к КР.



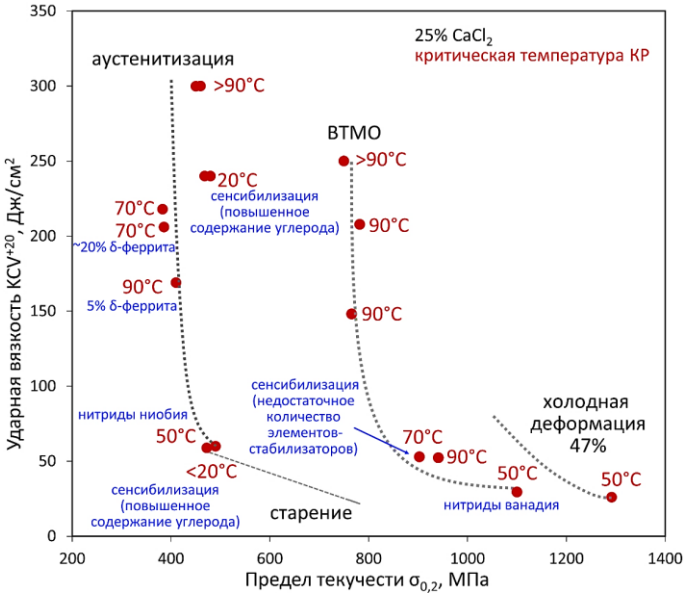




Рисунок 5.98 – Сопоставление механических свойств ($\sigma_{0,2}$ и $KCV^{+20}$) стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ, упрочненной различными способами, со склонностью к КР в 3,5 % NaCl при потенциале свободной коррозии (а) с катодной поляризацией $E = -1{,}1$ В (б); и критической температурой КР в 25 % $CaCl_2$ (в)

4. Достижение наиболее высоких значений показателей стойкости к КР в 3,5% NaCl при потенциале свободной коррозии и при катодной поляризации $E$ = –1,1 В, определяемых методами консольного изгиба ($\beta_\sigma=\sigma_{SCC}/\sigma_C$) и SSRT ($\beta_\psi=\psi_{среда}/\psi_{возд;}\ \beta_\delta=\delta_{среда}/\delta_{возд}$), а также максимальной величины критической температуры в 25 % $CaCl_2$ $T_{крит}^{КР} \geq 90$ °С, обеспечивается в азотсодержащих сталях, полученных по технологии ВТМО ($\sigma_{0,2}$ = 650÷970 МПа) с окончанием горячей пластической деформации при температуре $T_{кп} \geq 850$ °С и с ускоренным охлаждением в воде и после высокотемпературной аустенитизации ($T_{аust} \geq 1100$ °С) ($\sigma_{0,2}$ = 380÷600 МПа). Выявлены особенности структурного состояния сталей, снижающие сопротивляемость КР:

- образование δ-феррита в стали вызывает КР в условиях катодной поляризации $E$ = –1,1 В; инициирование и рост трещин происходит в ферритной фазе, более подверженной водородному охрупчиванию из-за повышенной диффузии водорода в феррит, но меньшей растворимости в нем по сравнению с аустенитом; увеличение доли ферритных зерен от 0,5 до 30 %, возрастание их размеров до 30 мкм и уменьшение аустенитной прослойки между ними до 10 мкм способствуют снижению показателей склонности к КР до значений $\beta_\sigma^{21\%}$ = 0,44; $\beta_\psi^{30\%}$ = 0,36 и $\beta_\delta^{30\%}$ = 0,42; сонаправленность вытянутых цепочек ферритных зерен с действием нормальных растягивающих напряжений создает условия для быстрого продвижения транскристаллитных трещин;
- присутствие ~20 % δ-феррита снижает критическую температуру КР до 70 °С; при высоких температурах концентрированного раствора $CaCl_2$ (70-90 °С) на поверхности двухфазного металла в зернах γ-фазы, имеющей пониженные значения индекса питтингостойкости PRE вследствие перераспределения ферритообразующих элементов Cr и Mo, зарождаются питтинги, из которых стартуют коррозионные трещины, продолжающие расти по менее коррозионностойкой аустенитной фазе;
- еще более сильное снижение сопротивляемости КР азотсодержащих сталей в горячих растворах хлорида кальция до $T_{крит}^{КР}$ = 50 °С обусловлено выделением частиц нитридов хрома, ванадия и ниобия по границам и в объеме аустенитных зерен и связано с влиянием одного или одновременно нескольких факторов: высокой концентрации азота, превышающей максимальную растворимость; большого количества Nb и V (Nb + V ≥ 0,40 %); пониженных температур окончания прокатки ($T_{кп}$ <850 °С) и аустенитизации ($T_{аust} \leq 1050$ °С), недостаточных для растворения нитридов; или медленного охлаждения после горячей деформации (на воздухе); очагами межкристаллитных или транскристаллитных трещин (в зависимости от морфологии нитридной фазы) являются питтинги, инициирование которых облегчается благодаря обеднению азотом и хромом твердого раствора аустенита при образовании нитридов;

– неблагоприятное влияние нитридной фазы обнаружено и при испытании образцов на КР в 3,5% NaCl при наводораживании катодной поляризацией $E$ = –1,1 В ($\beta_{\psi}^{min}$ = 0,59 и $\beta_{\delta}^{min}$ = 0,77), объясняемое образованием негомогенной структуры металла с большим количеством «ловушек» водорода и потенциальных концентраторов напряжений;

5. Показано, что упрочнение старением при 700 °С в течение 10-20 часов ($\sigma_{0,2}$ = 460÷480 МПа):

– отрицательно влияет на коррозионно-механические свойства, вызывая межкристаллитное КР, протекающее по анодному механизму при комнатной температуре в 3,5% NaCl ($\beta_{\psi}$ = 0,27-0,51 и $\beta_{\delta}$ = 0,07-0,28) и в 25 % $CaCl_2$ ($T_{крит}^{КР} \leq$ 20 °С) за счет сенсибилизации сталей карбидами хрома (при повышенном содержании углерода), нитридами хрома (в низкоуглеродистых сталях) и образования продуктов распада δ-феррита (в двухфазных сталях);

– применение стандартных для судостроения средств протекторной защиты от коррозии, в т.ч. от межкристаллитной, ($E$ = –1,1÷–0,65 В) приводит к водородному охрупчиванию состаренных азотсодержащих сталей; однако использование жертвенного анода из стали марки 45Г17Ю3, обеспечивающее потенциал контактной пары, равный $E$ = –0,50 В (положительнее потенциала выделения водорода $E$ = –0,59 В), позволяет предотвратить КР;

6. Кратковременные выдержки (1-2 часа) в опасной области температур 700-800 °С (провоцирующие нагревы), вызывающие нитридо- и карбидообразование:

– снижают $T_{крит}^{КР}$ в 25 % $CaCl_2$ при повышенном содержании азота – до 70 °С, ванадия и ниобия (V+Nb=0,5%) – до 50 °С, углерода – до 20 °С;

– склонность к водородному охрупчиванию при катодной поляризации зависит от приложенного электродного потенциала: значительное смещение потенциала в отрицательную область $E$=–1,1 В способствует развитию межкристаллитного КР, а традиционно применяемый протектор из алюминиевого сплава с потенциалом $E$=–0,65 В не приводит к хрупкому разрушению;

– на примере азотсодержащей стали с 19 % ферромагнитного δ-феррита показано, что часовой провоцирующий нагрев при 800 °С вызывает распад ферритной фазы с образованием вторичного аустенита и карбонитридов, при этом магнитная проницаемость снижается с $\mu^{закален}$=1,28 Гс/Э до $\mu^{провоц}$=1,005 Гс/Э, однако склонность к КР в 3,5% NaCl при катодной поляризации не устраняется; при $E$ = –1,1 В: $\beta_{\psi}^{закален}$=0,48; $\beta_{\delta}^{закален}$=0,59; $\beta_{\psi}^{провоц}$=0,43; $\beta_{\delta}^{провоц}$=0,40; при $E$=–0,65В: $\beta_{\psi}^{провоц}$=0,54; $\beta_{\delta}^{провоц}$=0,54; при этом происходит смена механизма КР: взамен водородного охрупчивания ферритных зерен закаленной стали наблюдается водородное охрупчивание, вызванное продуктами распада δ-феррита (карбонитридов);

7. При исследовании влияния степени холодной пластической деформации от 15 до 47 %

предварительно аустенитизированной и не претерпевающей мартенситного превращения при холодной прокатке азотсодержащей стали ($\sigma_{0,2}$ =960-1330 МПа) установлено следующее:

- по мере накопления дефектности аустенитной структуры: 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; хрупкое транскристаллитное разрушение обнаруживается только при испытаниях образцов с трещиной методом консольного изгиба;
- критическая температура КР в 25 % $CaCl_2$ высокопрочной холоднокатаной стали ($\varepsilon$=47 %) с пределом текучести $\sigma_{0,2}$ =1330 МПа составляет 50 $^{o}$C; транскристаллитные трещины в горячем хлоридном растворе растут из очагов питтинговой коррозии;

8. Выполнено ранжирование азотсодержащих сталей с различным структурно-фазовым составом по степени склонности к сульфидному (сероводородному) растрескиванию, оцениваемому по стандарту NACE TM 0177, метод А; показана высокая сопротивляемость СКРН гомогенной аустенитизированной стали; образцы стали с δ-ферритом, нитридами и карбидами (при повышенных концентрациях азота и углерода соответсвенно), 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 ($\varepsilon$=47%) и сенсибилизированной при 10-часовом старении стали продемонстрировали сильную склонность к сульфидному растрескиванию при нагрузке 0,7$\sigma_{0,2}$;

9. На основе обобщения экспериментальных данных (показателей склонности к КР), металлографического и фрактографического исследования траекториии роста коррозионных трещин, сопоставления с особенностями структурно-фазового состава и со стойкостью к питтинговой и межкристаллитной коррозии предложены возможные механизмы КР азотсодержащих сталей:

- при катодной поляризации – водородный механизм КР металла с пределом текучести $\sigma_{0,2}$ = 380÷970 МПа, обладающего не гомогенной структурой, включающей частицы карбонитридной фазы («ловушки» водорода) и зерна δ-феррита (чувствительные к водородному охрупчиванию); для выявления КР не требуется создание концентратора напряжений – благодаря большой площади гладкого образца с неоднородной структурой, контактируемой с наводороженной средой, КР хорошо определяется методом медленного растяжения (SSRT);
- при катодной поляризации – водородный механизм КР холоднокатаного металла с $\sigma_{0,2}\geq$1150 МПа, имеющего кроме повышенной плотности дислокаций, двойники деформации; аналогично высокопрочным среднелегированным сталям мартенситного класса, КР холоднодеформированной

аустенитной стали обнаруживается только методом консольного изгиба на образцах с трещиной;

- в горячих концентрированных растворах хлоридов без поляризации – стадийно протекающие процессы с чередованием анодного растворения и водородного охрупчивания; подтверждением анодного механизма служит экспериментально полученная линейная зависимость критической температуры КР от скорости питтинговой коррозии $T_{крит}^{КР} = 115 – 2{,}3\ V_{ПК}$; т.е. КР начинается с нарушения пассивности и инициирования питтингов или межкристаллитной коррозии (при сенсибилизации), далее под действием растягивающих напряжений в вершине коррозионного поражения (в зоне сильно локализованной пластической деформации, усиленной за счет наводораживания металла ионами водорода, образующимися при гидролизе продуктов коррозии) происходит механическое разрушение; показано, что для холоднокатаной высокопрочной стали анодный механизм КР не является основным;
- в сероводородной среде – механизм СКРН также двухстадийный, обусловленный локальным анодным растворением в подкисленном хлоридном растворе на первом этапе, и водородным 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.

# ГЛАВА 6 ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СТАЛЕЙ. РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ К ВЫСОКОПРОЧНЫМ АЗОТСОДЕРЖАЩИМ СТАЛЯМ АУСТЕНИТНОГО КЛАССА ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ВЫСОКОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ И СОПРОТИВЛЯЕМОСТИ КОРРОЗИОННОМУ РАСТРЕСКИВАНИЮ В МОРСКИХ УСЛОВИЯХ

Рассматривая реальные условия эксплуатации, встречающиеся в судостроении, следует отметить, что в большинстве случаев металлические материалы применяются в составе сварных конструкций, поэтому при прогнозировании коррозионных свойств некорректно ограничиваться исследованиями азотсодержащих сталей, выступающих исключительно в качестве основного металла. В связи с этим закономерным продолжением работ явилось изучение коррозионной стойкости и коррозионно-механической прочности их сварных соединений.

В шестой главе представлены результаты испытаний сварных соединений азотсодержащей стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ, изготовленных с использованием ряда сварочных материалов и технологий сварки. На основе обобщения всех полученных данных и сопоставления потенциалов коррозии в морской воде металла шва, зоны термического влияния (ЗТВ) и основного металла (упрочненного разными способами), сформулированы принципы выбора азотсодержащей стали и сварочных материалов для морских конструкций и изделий судового машиностроения. Разработаны рекомендации по предотвращению коррозионного растрескивания, межкристаллитной и питтинговой коррозии, учитывающие выявленные в работе неблагоприятные структурные состояния металла. С акцентированием области эксплуатации (при полном погружении в морскую воду, в районе ватерлинии, в атмосферных условиях) предложены способы защиты от коррозии. В целях прогнозирования коррозионной стойкости и коррозионно-механической прочности азотсодержащих сталей сформирован перечень необходимых аттестационных испытаний. Представлено внедрение разработанных методик.

## 6.1 Исследование коррозионных свойств сварных соединений азотсодержащих сталей

Учитывая неоднородность структуры и электрохимических характеристик различных зон металла сварных соединений нержавеющей азотсодержащей стали, обусловленную разницей химического состава металла шва и основного металла, диффузионным перемешиванием

по линии сплавления, образованием вторичных фаз и наличием остаточных локальных микронапряжений в зоне термического влияния (ЗТВ), необходимо было оценить стойкость сварных соединений к межкристаллитной и питтинговой коррозии, коррозионному растрескиванию.

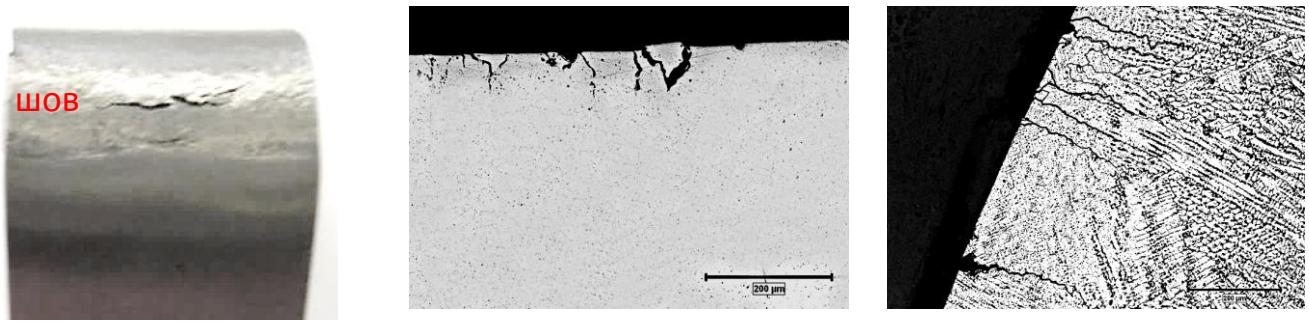
Сварка азотсодержащей стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ выполнялась по технологии, разработанной специалистами НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» [463-466], с использованием отечественных и зарубежных сварочных материалов (см. п. 1.4).

### 6.1.1 Стойкость сварных соединений к межкристаллитной коррозии

При нагреве аустенитных нержавеющих сталей в опасной области температур, в которой начинается выделение нитридов и карбидов хрома и происходит обеднение границ хромом, металл приобретает склонность к межкристаллитной коррозии (МКК). Наиболее вероятны такие нагревы в ЗТВ сварного соединения. Испытанию на МКК подвергались образцы сварных соединений листового проката азотсодержащей стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ (толщиной 8÷60 мм и с концентрацией углерода 0,04÷0,07 % С), выполненные с применением различных способов сварки и сварочных материалов [463-466]: проволокой марки Св-10Х19Н23Г2М5ФАТ (ЭП-868) при автоматической сварке под флюсом; проволокой марок Св-09Х16Н25М6АФС (ЭП-16/25), Св-10Х20Н18М3АФС и Св-03Х20Н16Г7М3АФС – при механизированной сварке в защитном газе; отечественными электродами ЭА-868/20 и зарубежными электродами фирмы ESAB – при ручной дуговой сварке.

Содержание углерода и ванадия в сварочных материалах отечественного производства составляло 0,09÷0,12 % С и 0,8÷1,2 % V соответственно. Сварочные материалы зарубежного производства (ESAB) отличались более низким углеродом 0,04÷0,06 % С.

Испытания проводились по ГОСТ 6032-2017 (метод А). Продолжительность выдержки образцов в испытательном растворе составляла 15 часов. После кипячения образцы изгибались на 90 °, и фиксировалось наличие трещин на изогнутой части. Исследования показали различную степень стойкости металла шва к МКК в зависимости от содержания углерода и толщины свариваемого листового проката. С увеличением количества термических циклов при многопроходной сварке плавлением толстолистового металла (45 и 60 мм) высокоуглеродистыми сварочными материалами (0,09÷0,12 % С) в сварных соединениях, выполненных автоматической и механизированной сваркой, наблюдалось появление склонности к МКК металла шва (рисунок 6.1). При этом большие концентрации элемента-стабилизатора ванадия не обеспечивали сопротивляемость МКК. Кроме того, при повышенном до 0,06-0,07 % содержании углерода в основном металле в ряде случаев отмечено появление чувствительности к МКК металла ЗТВ.




а б в

Рисунок 6.1 – Общий вид изогнутого образца из сварного соединения стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (лист 60 мм), выполненного механизированной сваркой в защитном газе проволокой марки Св-09Х16Н25М6АФС (ЭП-16/25) с содержанием углерода 0,12 % (а); трещины МКК по металлу шва на нетравленном шлифе (б) и после травления (в).

По результатам испытаний рекомендовано снижение содержания углерода в сварочных материалах, особенно применяемых для сварки листов толщиной 40 мм и более.

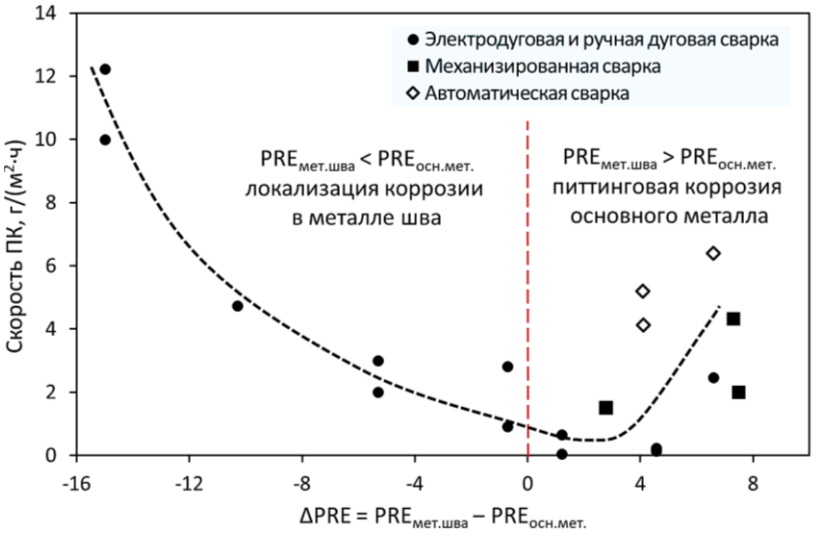
### 6.1.2 Стойкость сварных соединений к питтинговой коррозии

С целью исключения гальванической коррозии металлы, находящиеся в непосредственном контакте, должны быть максимально близки по своим электрохимическим характеристикам, которые в свою очередь обеспечиваются схожестью химического состава. При этом в сварном соединении из-за меньшей площади металл шва должен быть более коррозионностойким (катодным) по отношению к основному металлу (анодному). Исходя из этого положения, а также из-за невозможности введения высокой концентрации азота (обычно не выше 0,35 % N), нержавеющие сварочные материалы легируют большим количеством молибдена (до 6 % Mo). В то же время для сохранения аустенитной структуры и обеспечения других необходимых свойств (равнопрочности, ударной вязкости, сопротивляемости образованию горячих трещин, технологичности и т.д.) содержание остальных легирующих элементов (Cr, Ni, Mn, V, Nb) может также заметно отличаться от марочного состава стали. Очевидно, для металла шва изменяется и показатель питтингостойкости PRE = %Cr + 3,3·%Mo + 16·%N.

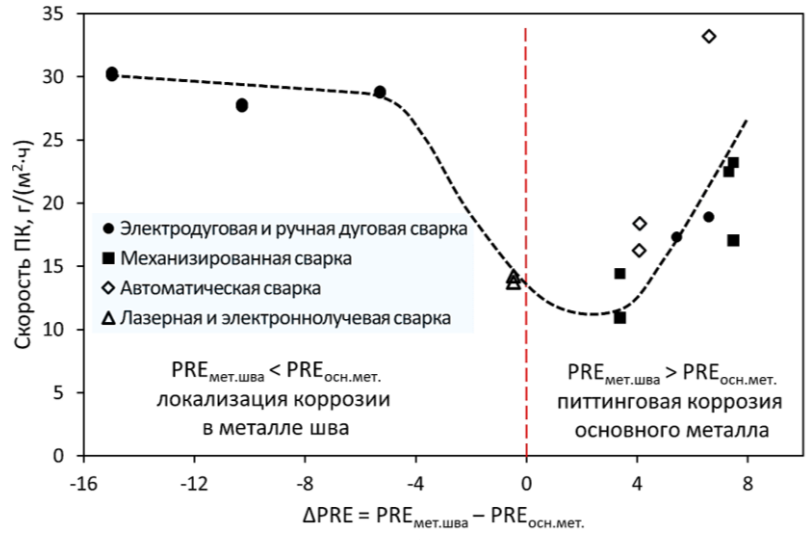
Исследование влияния индекса PRE металла шва, точнее разницы этих показателей $\Delta PRE = PRE_{мет.шва} - PRE_{осн.мет.}$, проводилось на образцах сварных соединений стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, выполненных механизированной сваркой в защитном газе, автоматической сваркой под флюсом 48А2 сплошной проволокой, ручной дуговой и аргонодуговой сваркой покрытыми электродами. В качестве сварочных материалов применялась проволока марок ЭП-868 (Св-10Х19Н23Г2М5ФАТ, PRE=35,1-37,6); ЭП-16/25 (Св-09Х16Н25М6АФС, PRE=38,3-

39,4); Св-10Х20Н18М3АФС (PRE=32,4-35,2); Св-03Х20Н16Г7М3АФС (PRE = 33,8); отечественные электроды ЭА-868/20 (10Х19Н23Г2М5ФАТ, PRE=37,1-37,9); ЭА-981/15 (09Х15Н25М6АФ, PRE=38,0) и зарубежные электроды 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). Также при апробации перспективных видов сварки (лазерной и электронно-лучевой) на пластинах азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (толщиной 10-15 мм) получены опытные образцы сварных соединений, в которых индекс питтингостойкости PRE проплавленного металла практически не отличался от $PRE_{осн.мет.}$~ 31.

Испытания сварных соединений на ПК осуществлялись аналогично экспериментам с азотсодержащей сталью: в растворе хлорного железа при комнатной температуре продолжительностью 72 часа и при 60 °С в течение 5 и 24 часов. Обобщенные результаты испытаний в виде графиков скорости питтинговой коррозии от величины разницы индекса питтингостойкости металла шва и основного металла $\Delta PRE = PRE_{мет.шва} - PRE_{осн.мет.}$ представлены на рисунке 6.2.



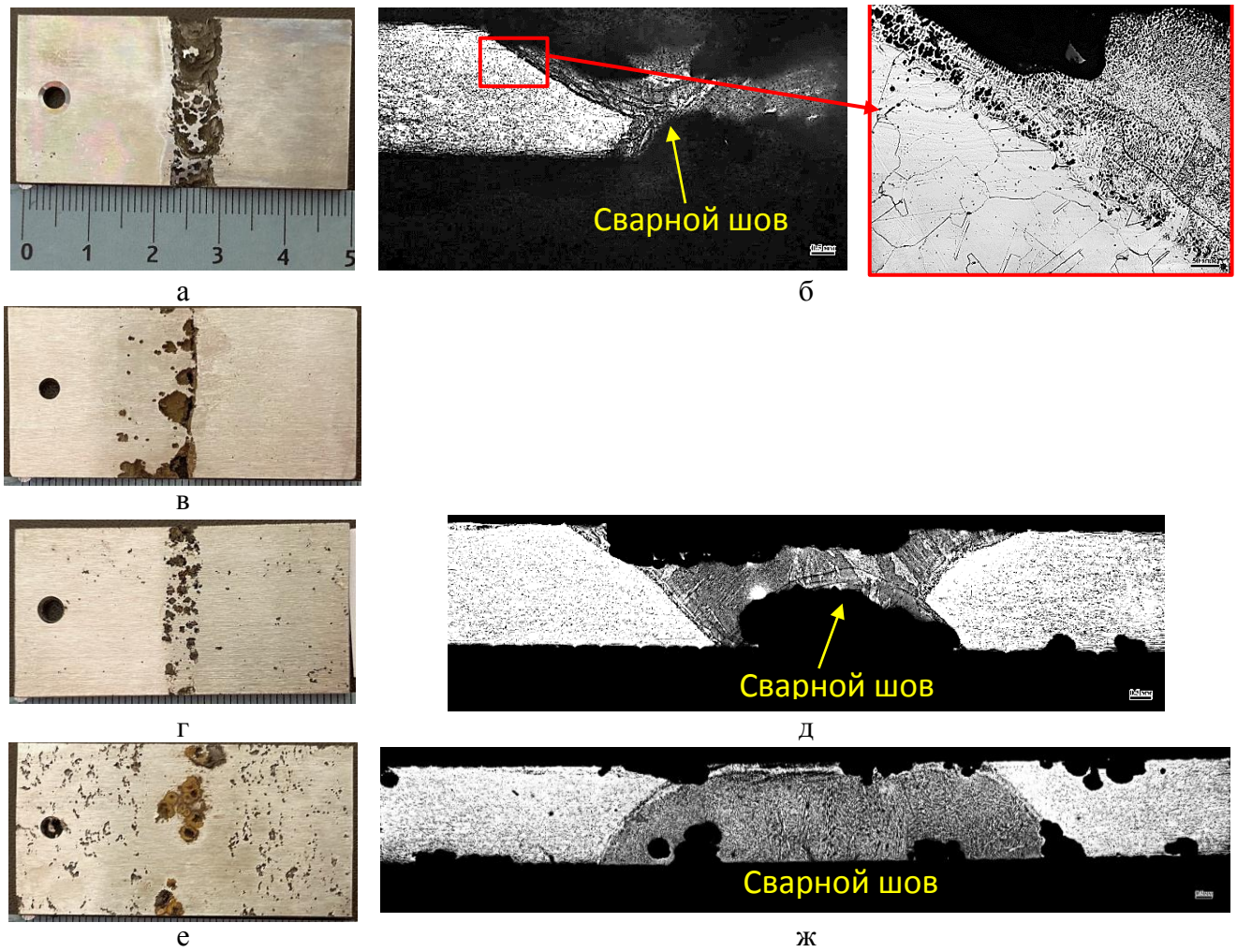

а




б

Рисунок 6.2 – Влияние разницы индекса питтингостойкости металла шва и основного металла ΔPRE на скорость ПК в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 22 °С, 72 ч (а) и при 60 °С, 24 ч (б)

В случаях, когда сварочный материал являлся менее коррозионностойким ($PRE_{мет.шва}$ << $PRE_{осн.мет.}$), питтинговой коррозии подвергался металл шва (рисунок 6.3) со скоростью $V_{ПК}^{60°C}$ = 27,7-30,4 г/(м$^2$·ч) (рисунок 6.2 б) и зарождением очагов коррозии у линии сплавления (рисунок 6.3 в). При этом большая разница значений ΔPRE = –15 приводила практически к сквозной общей коррозии металла шва (рисунок 6.3 а, б), а при меньшем отклонении (ΔPRE = –5,3) питтинги образовывались по всей поверхности образца, но более крупные и глубокие – в сварном шве (рисунок 6.3 е, ж).




а б в г д е ж

Рисунок 6.3 – Вид образцов после испытаний в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 60 °С, 24 ч (а, г, е) и 22 °С, 72 ч (в) и характер развития ПК в сварных соединениях стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, выполненных ручной дуговой сваркой с использованием электродов ESAB с пониженной коррозионной стойкостью:
13 4, ΔPRE = –15 (а, б, в); 19 9 L, ΔPRE = –10,3 (г, д); 19 12 3 L, ΔPRE = –5,3 (е, ж)

При испытании сварных соединений, в которых металл шва практически не отличался по химическому составу от основного металла ($PRE_{мет.шва}$ ~ $PRE_{осн.мет.}$ = –0,7÷1,2), образование неглубоких питтингов происходило по всей поверхности образцов (рисунок 6.4 а, б). При этом скорость ПК приближалась к скорости коррозии основного металла, стали 04Х20Н6Г11М2АФБ $V_{ПК}^{60°C}$ = 11-13 г/(м$^2$·ч) и $V_{ПК}^{22°C}$ = 0,05-2,8 г/(м$^2$·ч) (рисунок 6.2).

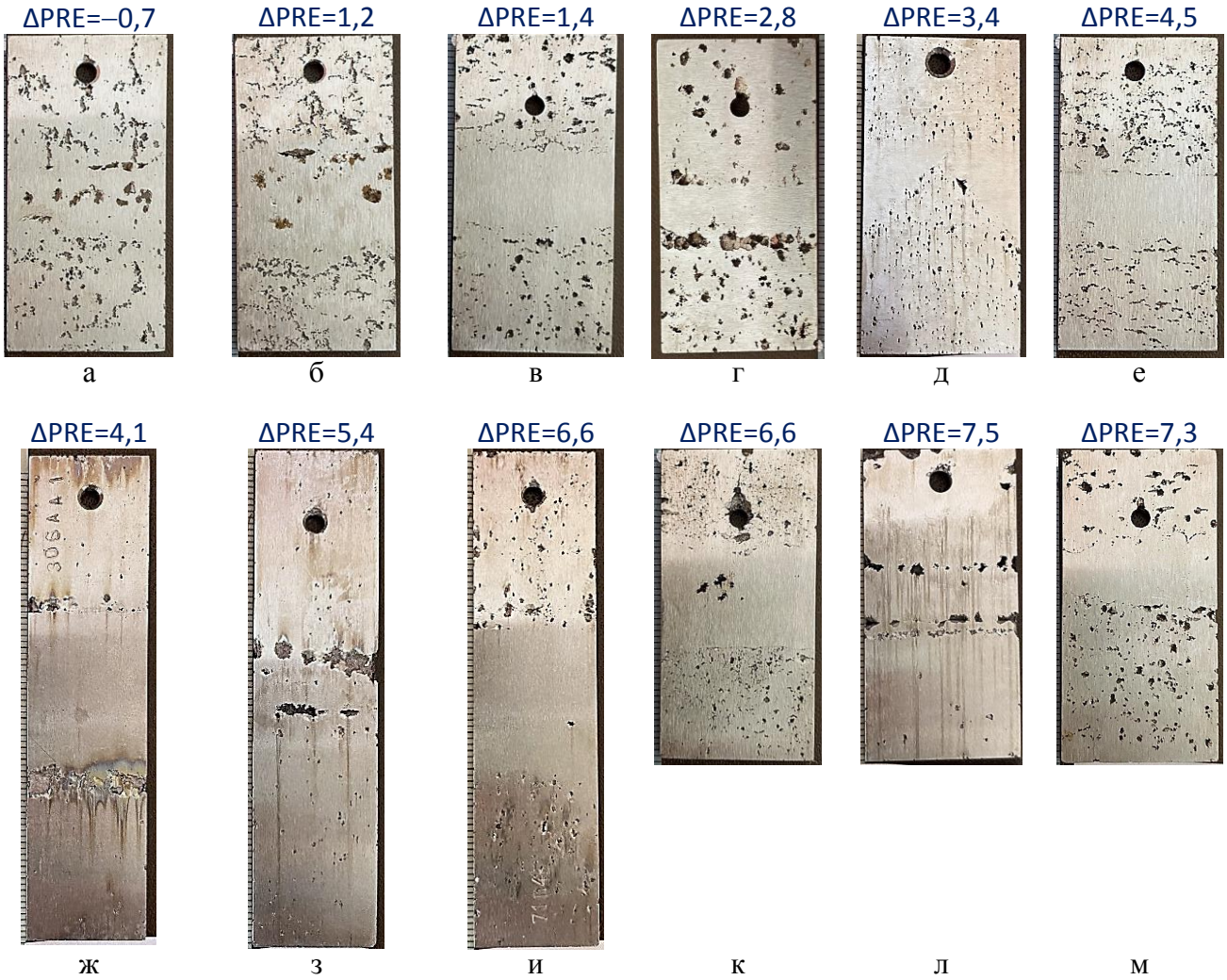
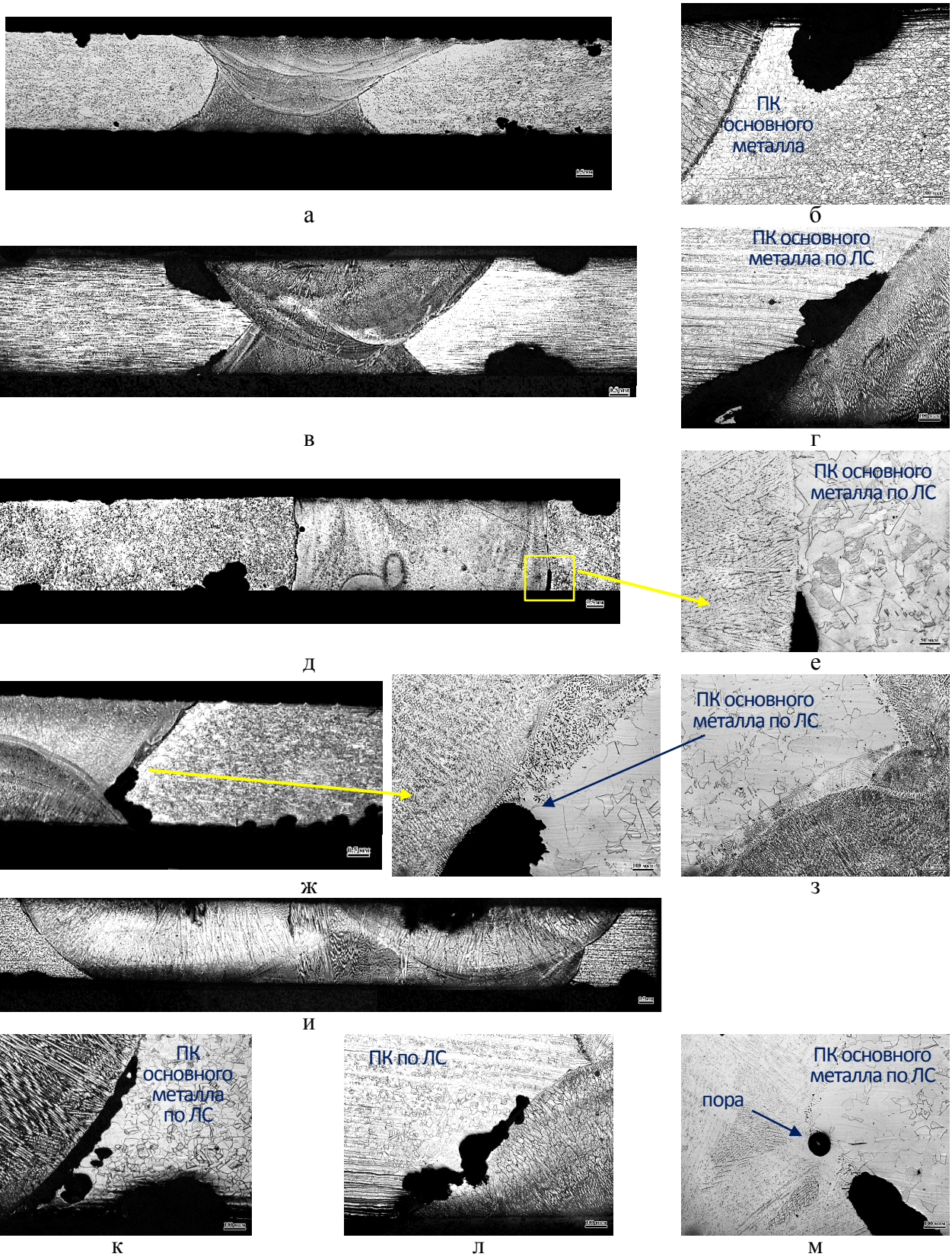



Рисунок 6.4 – Вид образцов сварных соединений стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, выполненных ручной дуговой (а, б, е, и) и аргонодуговой (з) сваркой покрытыми электродами, механизированной сваркой в защитном газе (в-д, л, м) и автоматической сваркой под флюсом сплошной проволокой (ж, к) с использованием сварочных материалов с более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с основным металлом ($PRE_{мет.шва} > PRE_{осн.мет.}$). Шов расположен посередине вдоль короткой стороны. Испытания на ПК в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 60 °С, 24 ч.

Показано, что при использовании сварочных материалов с более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с основным металлом ($PRE_{мет.шва} > PRE_{осн.мет.}$) локальные коррозионные поражения сосредотачиваются преимущественно в основном металле (рисунок 6.5). В образцах сварных соединений с разницей индекса питтингостойкости ΔPRE = 1,4 питтинги обнаружены на расстоянии ~150 мкм от линии сплавления, и их глубина составляет 300-500 мкм (рисунки 6.4 в; 6.5 а, б). Начиная с величины ΔPRE=2,8 наиболее глубокие локальные повреждения основного металла (750-1250 мкм) наблюдаются по линии сплавления (рисунок 6.5 в-л), в то время как глубина питтингов на удалении от линии сплавления остается на том же уровне – не более 500 мкм.

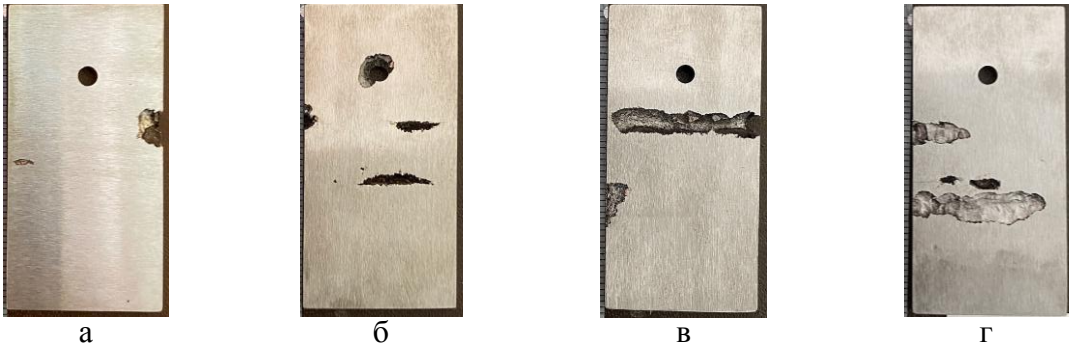



а б в г д е ж з и к л м

Рисунок 6.5 – Характер коррозионных поражений образцов сварных соединений стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, выполненных механизированной сваркой в защитном газе (а-е, к, л), автоматической сваркой под флюсом сплошной проволокой (и), ручной дуговой сваркой покрытыми электродами (ж, м). Испытания на ПК в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 60 °С, 24 ч. ΔPRE = 1,4 (а, б); ΔPRE = 2,8 (в, г); ΔPRE = 3,4 (д, е); ΔPRE = 4,5 (ж, з); ΔPRE = 6,6 (и, к); ΔPRE = 7,3 (л); ΔPRE = –0,7 (м). Толщина листового проката 8 мм (ж, з, м); 13 мм (а-г, л) и 45 мм (д, е, и, к)

Испытания образцов в достаточно «мягких» условиях: при меньшей продолжительности выдержки в растворе хлорного железа (60 °С, 5 часов) или при комнатной температуре (22 °С, 72 часа) – способствовали более четкому дифференцированному распределению коррозионных поражений по зонам металла сварных соединений (рисунки 6.3 в; 6.6).

Измерения максимальной глубины локальной коррозии в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 60 °С в течение 5 часов (рисунок 6.7) фактически подтвердили описанные выше результаты 24-часовых испытаний. При $PRE_{мет.шва} \leq PRE_{осн.мет.}$ корродирует металл шва. Из-за большей площади поверхности основной металл подвержен питтингообразованию начиная с величины $\Delta PRE = -10{,}3$. С увеличением $|\Delta PRE|$ возрастают значения глубины питтингов и протяженность цепочек локальных коррозионных повреждений по линии сплавления (рисунки 6.6; 6.7).



а б в г

Рисунок 6.6 – Локальная коррозия по линии сплавления на поверхности образцов сварных соединений стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (механизированная сварка в защитном газе). $\Delta PRE = 2{,}8$ (а); $\Delta PRE = 6{,}6$ (б, в); $\Delta PRE = 7{,}3$ (г). Испытания на ПК в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 22 °С, 72 ч

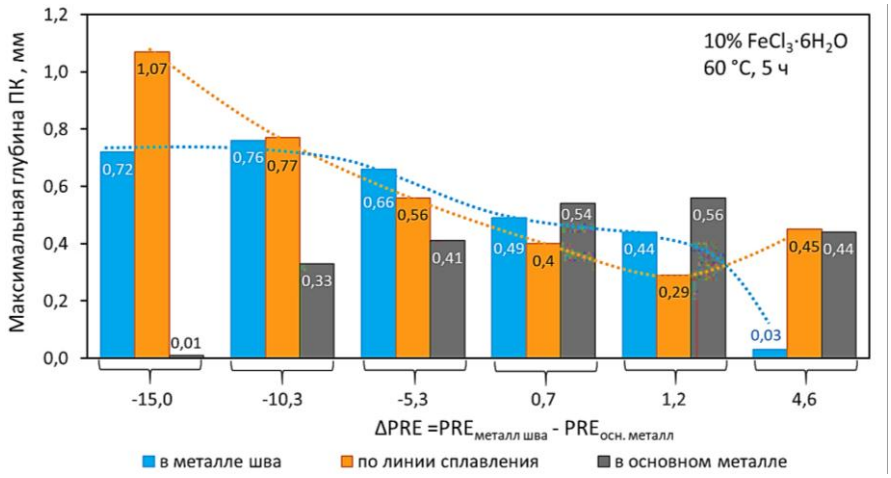



Рисунок 6.7 – Влияние разницы индекса питтингостойкости $\Delta PRE$ на максимальную глубину ПК в металле различных зон сварных соединений стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (ручная дуговая сварка низкоуглеродистыми сварочными материалами ESAB). Испытания в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 60 °С, 5 ч

Для объяснения преимущественного развития ПК по линии сплавления требовалось проанализировать строение сварного соединения азотсодержащей стали. С этой целью выполнено пошаговое (через 100 мкм) измерение микротвердости и локальное определение химического состава металла в околошовной зоне (рисунок 6.8).

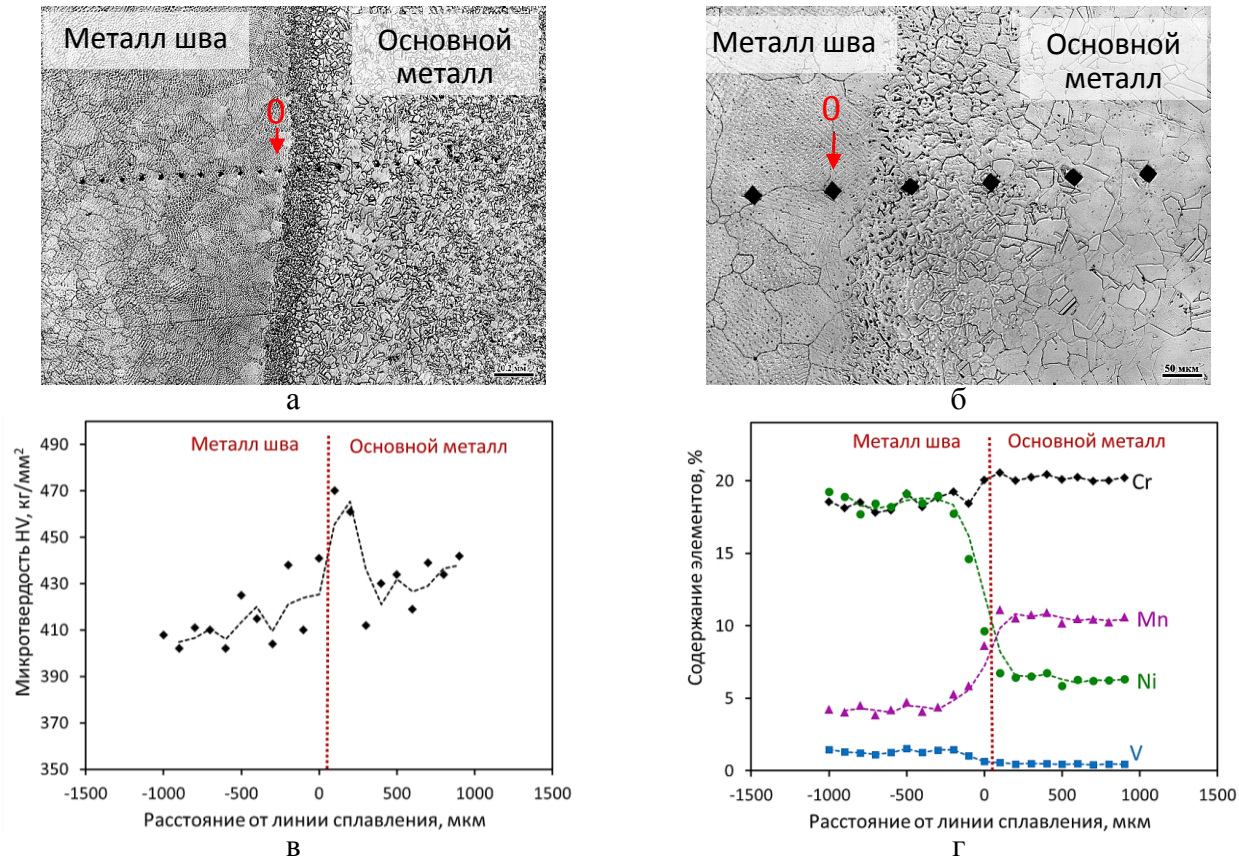



Рисунок 6.8 – Микроструктура (а, б), микротвердость (в) и содержание основных легирующих элементов (г) в металле околошовной зоны сварного соединения стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (механизированная сварка в защитном газе)

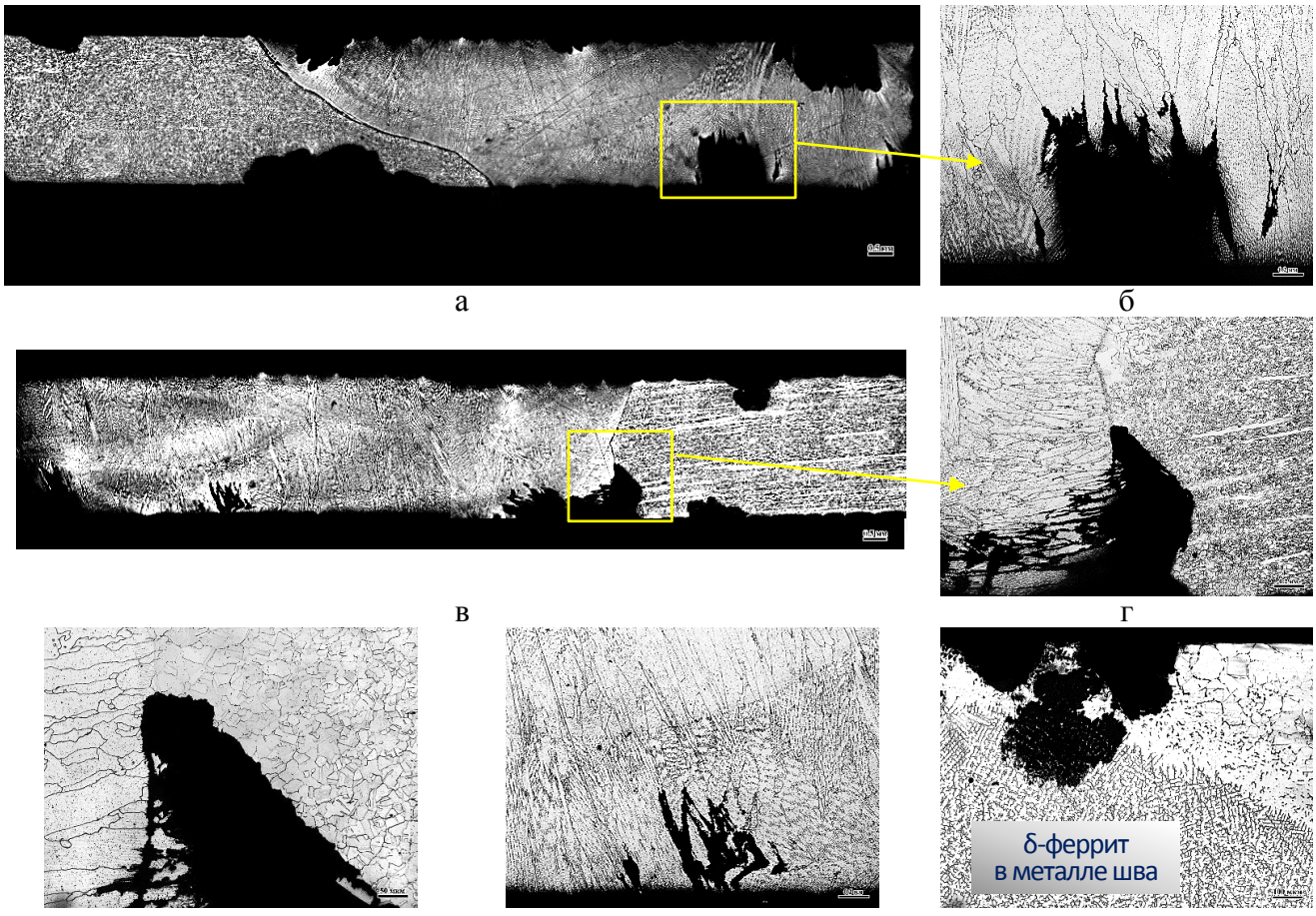
Исследования показали, что линия сплавления ЛС (повышенной травимости и твердости) расположена в зоне переходного состава, образованного при смешении (сплавлении) металла шва и основного металла и взаимной диффузии легирующих элементов (рисунок 6.8). Ширина данной зоны (или линии сплавления) в зависимости от технологии сварки и толщины проката для исследованных образцов составляет от 20 до 300 мкм (рисунки 6.3 б; 6.5 б, г, е-м; 6.8 а, б). По сравнению со следующим участком - зоной собирательной рекристаллизации аустенита, структура оплавленного основного металла неоднородна, содержит феррит или продукты его распада, а также поры вследствие выделения азота при кристаллизации расплавленного металла (рисунок 6.8 б).

Из сказанного вытекает, что сосредоточение ПК по линии сплавления можно объяснить дефектностью этой зоны. Однако в сварных соединениях с разницей индекса $\Delta PRE < 2,8$ питтинги образуются вне ЛС даже при сильно выраженной зоне сплавления (рисунки 6.3 б; 6.5 б). Следовательно, в большей степени скорость ПК зависит от разницы индекса $\Delta PRE$ металла шва и основного металла: чем выше $|\Delta PRE|$, тем больше скорость локальной коррозии (рисунок 6.2).

Кроме того, при исследовании распределения очагов ПК в образцах сварных соединений установлено, что достаточно «жесткие» испытания в хлорном железе при температуре 60 °С вызывают коррозионные процессы практически на всей поверхности основного металла за исклю-

чением зоны собирательной рекристаллизации аустенита (участка шириной 150-500 мкм, характеризующего рост зерна) (рисунки 6.3 д, ж; 6.5 а, б, в, ж, з). При этом обнаружено, что довольно часто зарождение питтингов происходит в зоне распада аустенита (T < 850 °C), следующей за зоной рекристаллизации (T > 1200 °C) (рисунки 6.3 ж; 6.5 а, б, в, д, и, к). В связи с этим скопления питтингов по ЛС и по зоне распада γ-фазы формируют две парные линии коррозионных поражений в виде параллельных канавок (рисунок 6.4 л; 6.6 г).

Склонность к ПК основного металла на участке распада аустенита определяется содержанием углерода и временем нахождения в опасной области температур, в свою очередь зависящим от технологии сварки и толщины проката. Наиболее значительные повреждения вследствие развития питтинговой коррозии обнаружены при наличии чувствительности к МКК. Существенное влияние на характер ПК оказывает содержание углерода в сварочном материале. Установлено, что при концентрации углерода 0,09-0,12 %C в сварочном шве в сочетании с большой толщиной свариваемого проката (45 мм) питтинги зарождаются в коррозионностойком металле шва несмотря на большую разницу ΔPRE = 4,1÷7,5 (рисунки 6.4 к; 6.5 и; 6.9 а, в).




а б в г д е ж

Рисунок 6.9 – Локальная коррозия высоколегированного металла шва ($PRE_{мет.шва} > PRE_{осн.мет.}$), обусловленная повышенным содержанием углерода (0,09-0,12 % C) в сочетании с большой толщиной листового проката (45 мм) (а-е) и наличием δ-феррита (ж). Автоматическая сварка под флюсом сплошной проволокой (а, б), механизированная сварка в защитном газе (в-е), ручная дуговая сварка (ж). Испытания на ПК в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 60 °C, 24 ч.

Рост питтингов происходит по границам дендритов сенсибилизированного литого металла (рисунок 6.9 б, г, д, е). Одновременная склонность к МКК металла шва и основного металла является причиной образования практически сквозных питтингов. Кроме того, развитию ПК металла шва способствует образование δ-феррита (рисунок 6.9 ж) и наличие пор (рисунок 6.5 м).

Отрицательное влияние формирования пор и образования ферритной фазы (вследствие выделения азота), а также псевдоперлитного распада твердого раствора (при выделении нитридов) на стойкость к ПК обнаружено при испытании образцов стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, подвергнутых лазерной и электронно-лучевой сварке (рисунок 6.10).

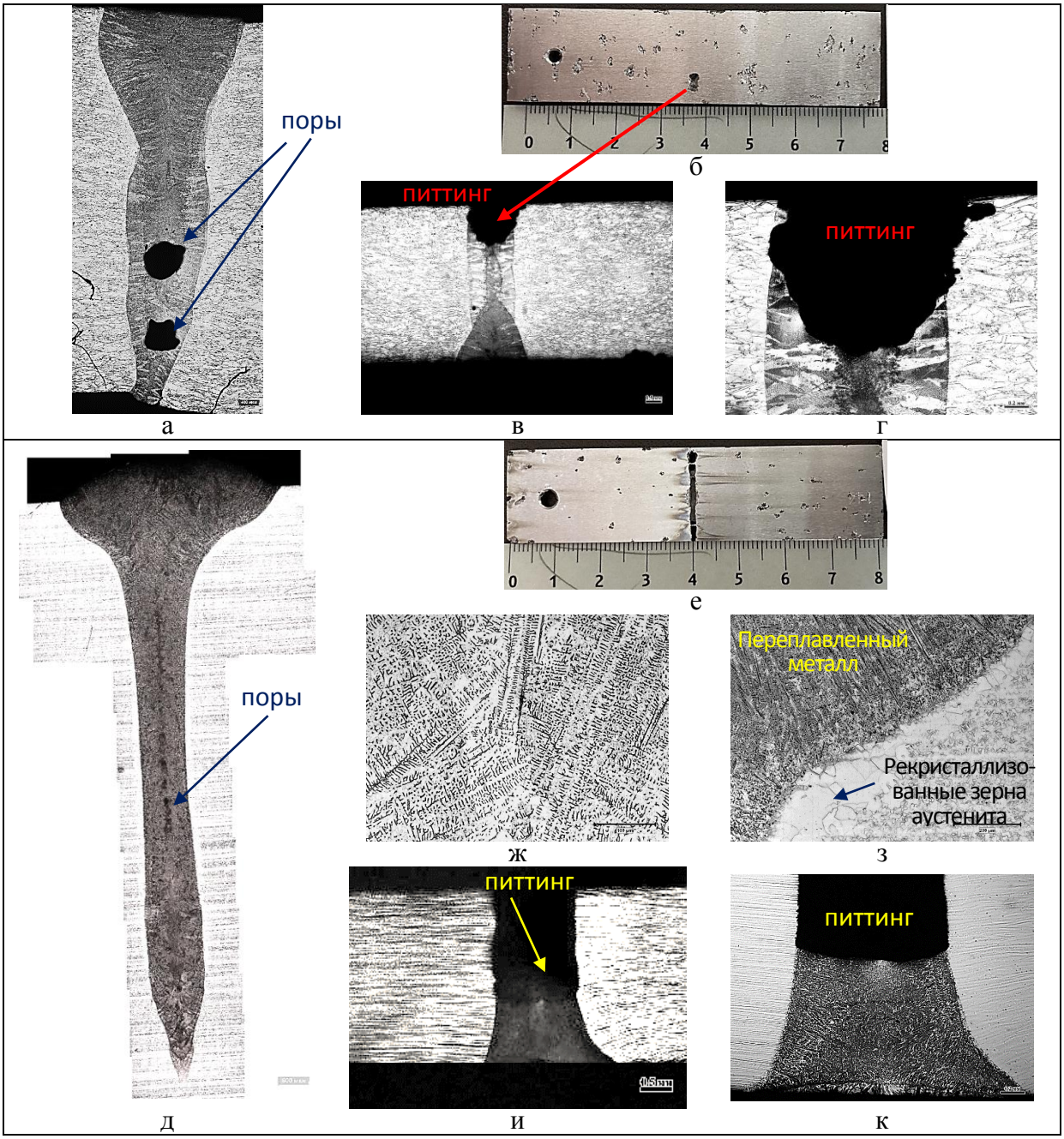


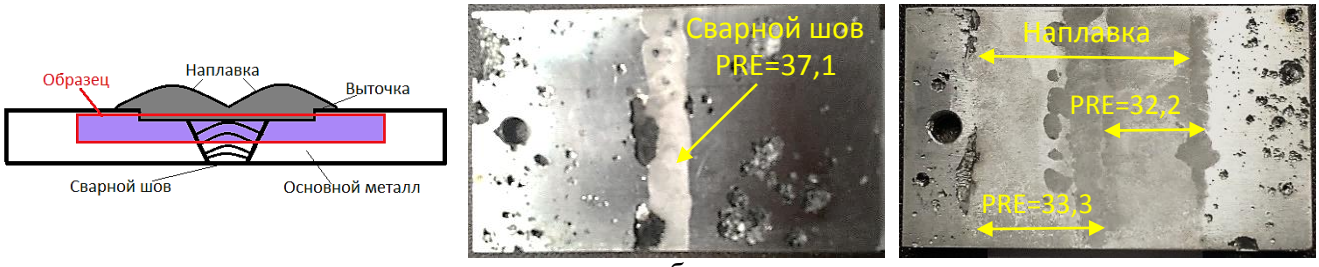

Рисунок 6.10 – Характер коррозионных поражений образцов сварных соединений стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, выполненных лазерной (б-г) и электронно-лучевой сваркой (е, и, к). Испытания на ПК в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 60 °С, 24 ч.
Общий вид проплавленного металла на металлографических шлифах до испытаний (а, д, ж, з)

Отмечено, что несмотря на небольшую скорость ПК $V_{ПК}^{60°C}$ ~ 14 г/(м$^2$·ч) (рисунок 6.2 б), обусловленную незначительной разницей ΔPRE, существенную опасность представляет узко локализованный характер питтинговой коррозии, сосредоточенной преимущественно в области переплавленного высокоазотистого металла (~0,45 % N) (рисунок 6.10). Очевидно, сильная структурная неоднородность по довольно тонкой линии прохождения луча вызывает интенсивную локальную коррозию глубиной до 1,8 мм (рисунок 6.10 е, и, к).

Таким образом, из результатов проведенных экспериментов следует целесообразность:

1. применения сварочных материалов с уменьшенной разницей индексов питтингостойкости ΔPRE между металлом шва и основным металлом;
2. проведения послесварочной термической обработки, способствующей гомогенизации металла по ЛС и в зоне распада аустенита.

Реализация первого условия опробована при проведении эксперимента с наплавкой. В сварном соединении стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (PRE=31), выполненном с применением сварочного материала, обеспечивающего требуемые механические свойства, но имеющего высокое значение PRE=37,1, с одной стороны была вырезана выточка и наплавлен металл с пониженной величиной PRE=32,2 (рисунок 6.11 а). Образцы со сварным швом (с лицевой стороны) и наплавкой (с обратной стороны) испытаны в растворе хлорного железа при 60 °С в течение 72 часов. По линии сплавления с металлом основного сварного шва обнаружены глубокие питтинги, образованные вследствие большой разницы ΔPRE=6,1 (рисунок 6.11 б). Из-за некоторого перемешивания с металлом шва два валика наплавки несколько отличались индексом питтингостойкости. При меньшем отклонении ΔPRE=1,2 питтинги зарождались на поверхности основного металла, со стороны большей разницы ΔPRE=2,3 наблюдалась неглубокая локальная коррозия по линии сплавления (рисунок 6.11 в). Следовательно применение наплавки (облицовки) сварного шва с меньшей разницей ΔPRE=$PRE_{мет.шва}$ – $PRE_{осн.мет.}$ благоприятно влияет на характер ПК сварных соединений, снижает локализацию по линии сплавления и способствует более равномерному распределению питтингов.



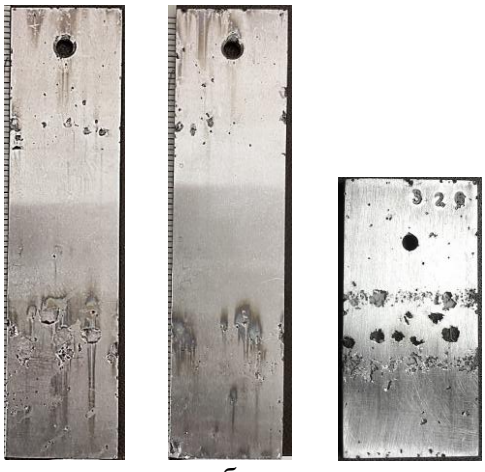

а б в

Рисунок 6.11 – Схема вырезки (а) и вид образцов из сварного соединения стали 04Х20Н6Г11М2АФБ с наплавкой после испытаний в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 60 °С, 72 ч (б, в)

При исследовании влияния послесварочной термической обработки применялись два температурных режима:

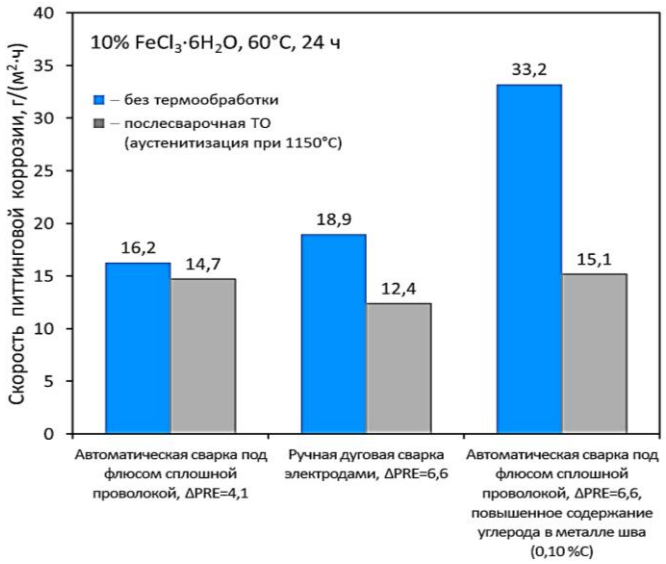
- высокотемпературная гомогенизация металла шва и основного металла при температуре нагрева до 1150 °С в течение 40 минут;
- изотермическая выдержка при 600 °С в течение 1 часа, способствующая снижению остаточных сварочных напряжений и уменьшению деформации сварных конструкций нержавеющих азотсодержащих сталей.

Установлено, что высокотемпературная гомогенизирующая термическая обработка при 1150 °С благодаря повышению коррозионной стойкости металла шва и зоны распада аустенита (в основном металле) позволяет снизить скорость ПК на 10-35 %, а в случае сварочного материала с повышенным содержанием углерода – на 55 % (рисунок 6.12 ж). После аустенитизации зарождение отдельных мелких питтингов происходит исключительно на поверхности основного металла без формирования протяженных коррозионных поражений в виде «канавок» (рисунки 6.12 а-е).



а б в

г д е




ж

Рисунок 6.12 – Влияние высокотемпературной послесварочной термической обработки (1150°С) сварных соединений стали 04Х20Н6Г11М2АФБ на характер (а-е) и скорость ПК (ж) в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 60 °С, 24 ч

- автоматическая сварка под флюсом сплошной проволокой, ΔPRE=4,1 без термообработки (а) и после аустенитизации (г);
- ручная дуговая сварка электродами, ΔPRE=6,6 без термообработки (б) и после аустенитизации (д);
- автоматическая сварка под флюсом сплошной проволокой, ΔPRE=6,6, повышенное содержание углерода в металле шва (0,10 %С); без термообработки (в) и после аустенитизации (е)

Аналогичные результаты получены при испытании сварных соединений стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, выполненных лазерной и электронно-лучевой сваркой и термообработанных при температуре 1150 °С. Показано, что высокотемпературная аустенитизация устраняет

локализацию питтинговой коррозии по линии сварки, хотя не исключает инициирование питтингов в местах выхода пор (рисунок 6.13).

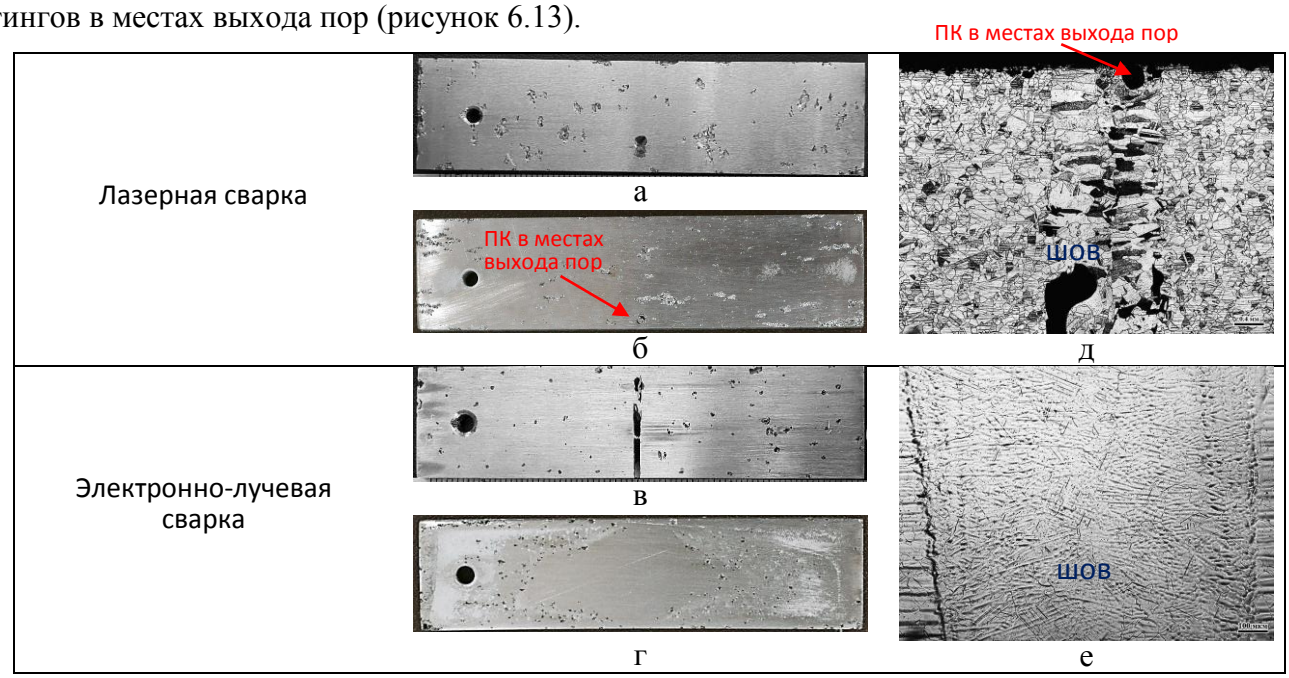



Рисунок 6.13 – Внешний вид образцов и микроструктура сварных соединений стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, выполненных лазерной (а, б, д) и электронно-лучевой сваркой (в, г, е) после испытаний на ПК в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 60 °С, 24 ч.:
а, в - без термообработки; б, г, д, е - после аустенитизации при 1150 °С

На образцах сварных соединений стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, полученных с применением сварочных материалов с различным содержанием углерода, продемонстрировано влияние изотермической выдержки при 600 °С в течение 1 часа, предназначенной для устранения остаточных сварочных напряжений и снижения деформаций сварных конструкций. Показано, что при использовании низкоуглеродистого сварочного материала скорость и характер ПК не изменяются (рисунок 6.14 а, г). В случае сварки высокоуглеродистыми сварочными материалами усиливается локальная коррозия в околошовной зоне и в металле шва (рисунок 6.14 б, в, д, е).

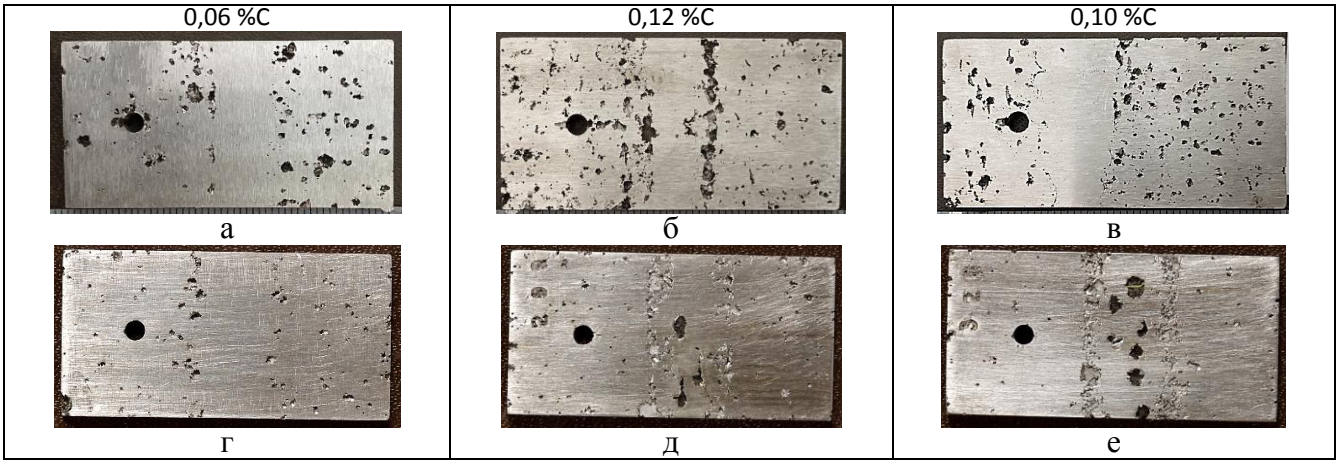



Рисунок 6.14 – Вид образцов сварных соединений стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, выполненных механизированной сваркой в защитном газе проволокой Св-03Х20Н16Г7М3АФС (а, г), Св-10Х20Н18М3АФС (б, д), Св-09Х16Н25М6АФС (в, е) без послесварочной обработки (а-в) и после термической обработки для снятия остаточных напряжений при 600 °С, 1 час (г-е). Испытания на ПК в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 60 °С, 24 ч.

Влияние разницы химического состава на стойкость к ПК также исследовано на примере разнородного сварного соединения азотсодержащей стали 04Х20Н14Г6М2АСБ (НС-5Т, PRE = 32) и хромоникелевой AISI 304 (PRE = 18). Установлено, что потери массы (в г/см$^2$) образцов сварного соединения 04Х20Н14Г6М2АСБ + AISI 304 (ΔPRE = 14) вследствие протекания питтинговой коррозии в растворе хлорного железа увеличиваются на 7 % (при 5 °С) или 21-27 % (при 10-22 °С) по сравнению с гомогенным материалом AISI 304 (рисунок 6.15). Учитывая то, что коррозионные поражения концентрируются на поверхности только одной половины образца (в стали AISI 304) (рисунок 6.16 г) можно утверждать о возрастании скорости ПК на ~15 % и ~50 % соответственно. При этом питтингообразование наблюдается как по линии сплавления, так и на удалении от неё (рисунок 6.16 г).

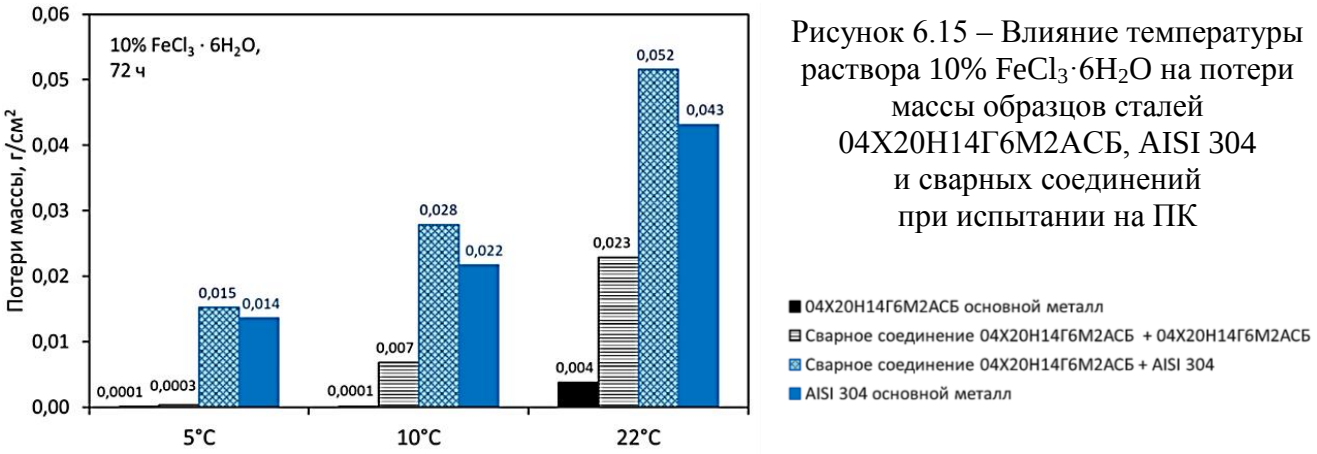
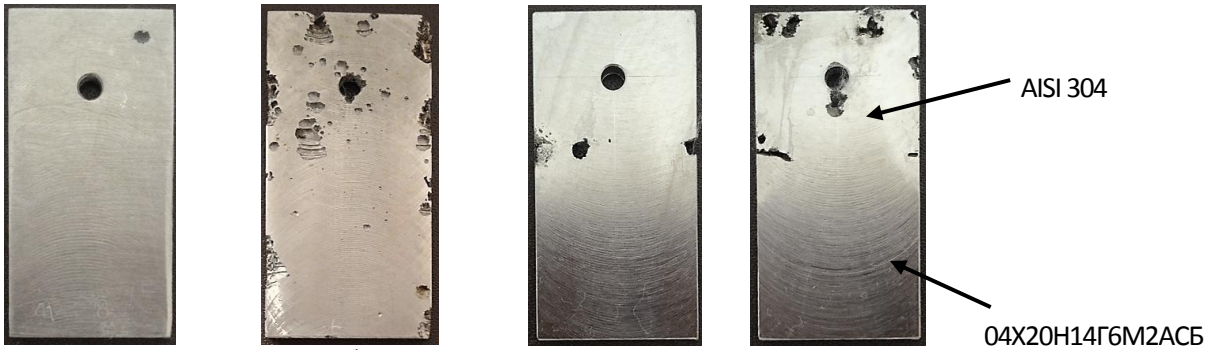



Рисунок 6.15 – Влияние температуры раствора 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ на потери массы образцов сталей 04Х20Н14Г6М2АСБ, AISI 304 и сварных соединений при испытании на ПК




а б в г

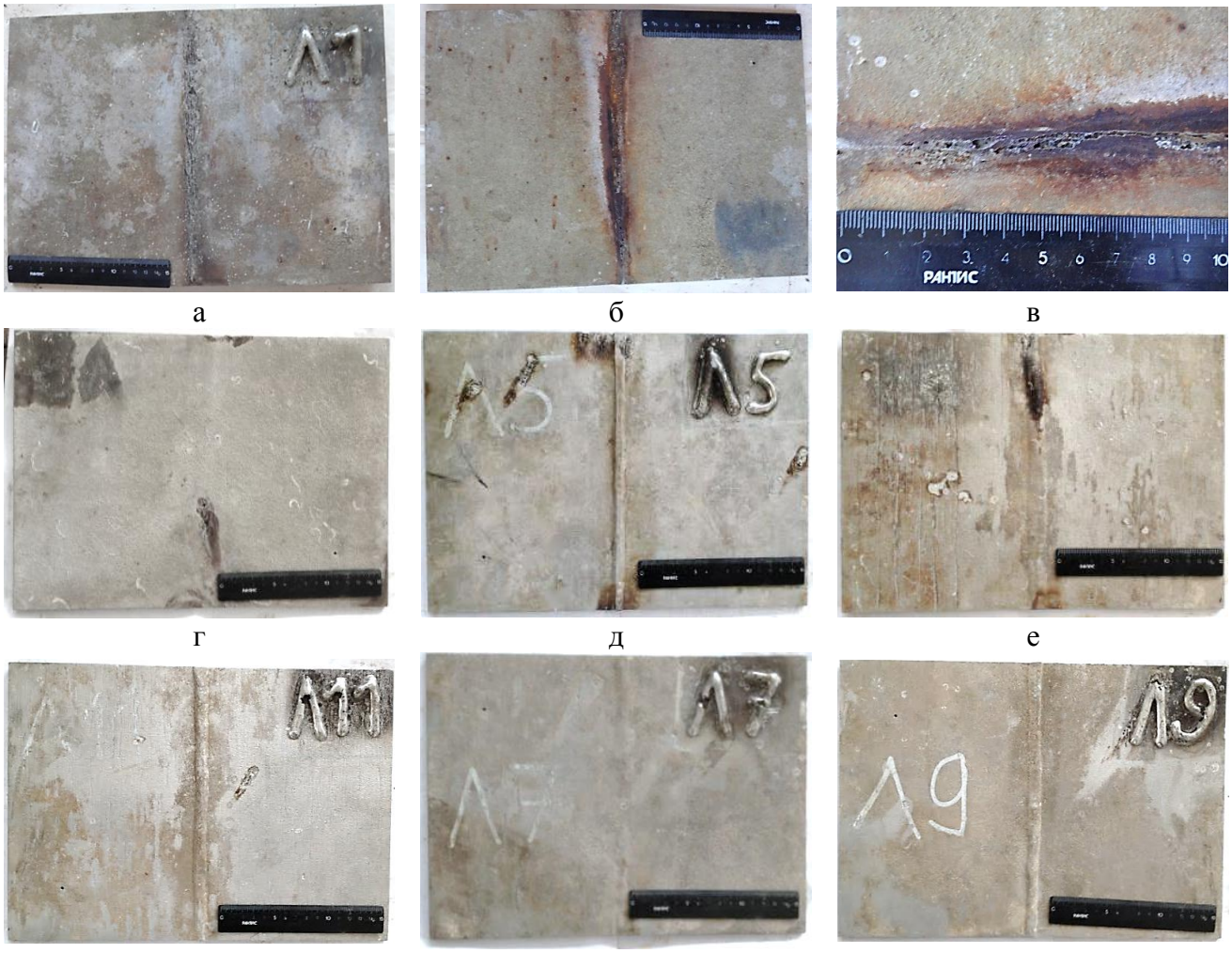
Рисунок 6.16 – Вид образцов сталей 04Х20Н14Г6М2АСБ (а), AISI 304 (б) и сварных соединений 04Х20Н14Г6М2АСБ + 04Х20Н14Г6М2АСБ (в) и 04Х20Н14Г6М2АСБ + AISI 304 (г) Испытания на ПК в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 22 °С, 72 ч.

На основании выполненных лабораторных ускоренных испытаний в растворе хлорного железа установлена повышенная склонность отдельных зон сварных соединений азотсодержащих сталей к ПК: применительно к металлу зоны сплавления – при большой разнице в легировании металла шва и основного металла; основному металлу – в зоне распада аустенита (ЗТВ); металлу шва – при высоком содержании углерода. Следующей задачей является оценка коррозионной стойкости сварных соединений в натурных условиях при погружении в природную морскую воду.

### 6.1.3 Коррозионная стойкость сварных соединений в природной морской воде

Закономерным продолжением работ по исследованию питтингостойкости сварных соединений в части выявления зон металла, наиболее восприимчивых к локальной коррозии, и факторов, определяющих сопротивляемость ПК, являлись испытания при полном погружении в природную морскую воду. Образцы размерами 6÷10×250×350 мм со стыковым швом, расположенным посередине, вдоль короткой стороны, испытывались по разработанной методике (п. 4.1.3) в Черном море (г. Севастополь) и Южно-Китайском море (Вьетнам).

Двухгодичные испытания в Черном море образцов сварных соединений стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, выполненных ручной дуговой сваркой электродами ESAB с разной степенью несхожести химического состава низкоуглеродистого металла шва и основного металла (рисунок 6.17), подтвердили сформулированные выше основные положения (в п. 6.1.2).



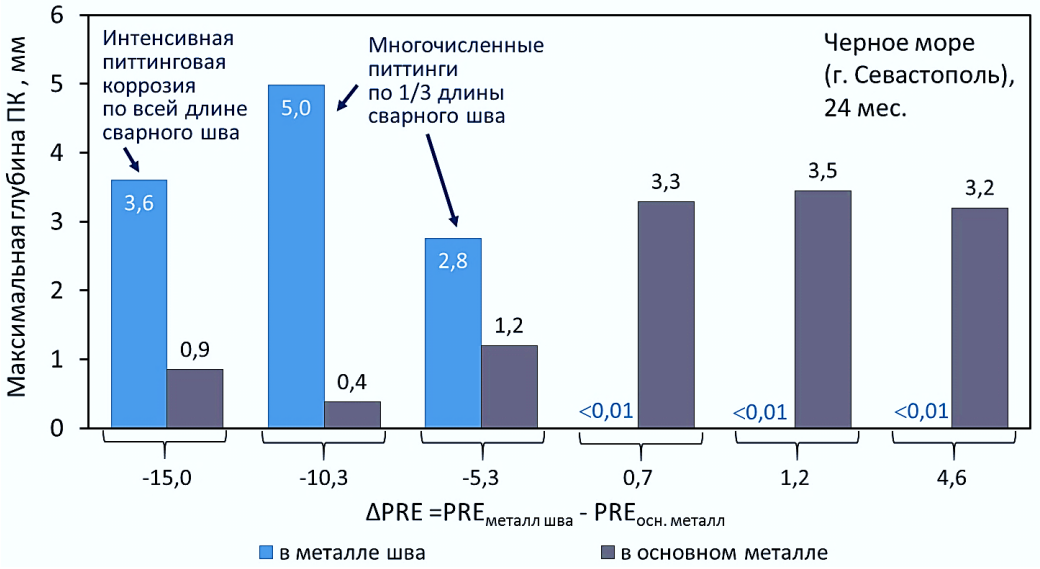

а б в

г д е

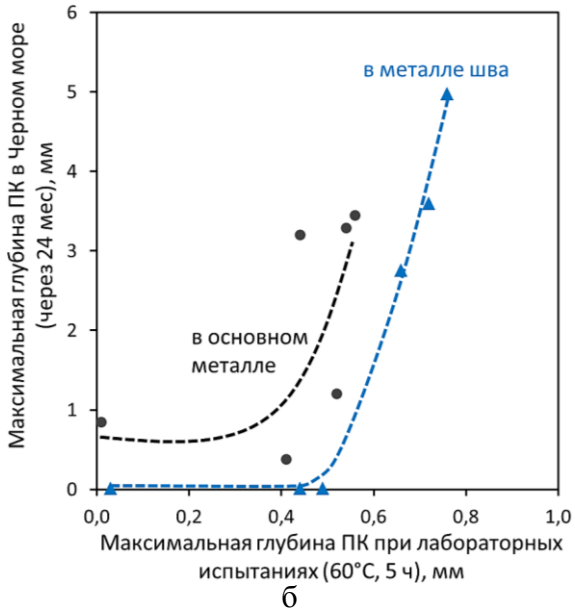
ж з и

Рисунок 6.17 – Вид образцов сварных соединений стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, выполненных ручной дуговой сваркой электродами ESAB: 13 4, ΔPRE = –15 (а, б, в); 19 9 L, ΔPRE = –10,3 (г); 19 12 3 L, ΔPRE = –5,3 (д, е); 20 16 3 Mn N L, ΔPRE = –0,7 (ж); 22 9 3 N L, ΔPRE = 1,2 (з); 25 9 4 N L, ΔPRE = 4,6 (и) через 12 (а-в) и 24 (г-и) месяца экспозиции в Черном море

И в лабораторных, и в натурных условиях по мере возрастания показателя коррозионной стойкости $PRE_{мет.шва}$ интенсивность коррозионного разрушения металла шва снижается, а максимальная глубина питтингов в основном металле - увеличивается (рисунки 6.7, 6.17, 6.18 а). Результатом сопоставления данных, полученных в ходе ускоренных лабораторных экспериментов в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 60°С в течение 5 часов (рисунок 6.7), и длительных натурных – в Черном море (рисунок 6.18 а), являются зависимости, позволяющие давать предварительную оценку ожидаемой максимальной глубины питтингов в металле шва и основном металле (рисунок 6.18 б).




а




б

Рисунок 6.18 – Зависимость максимальной глубины питтингов в металле шва и основном металле сварных соединений стали 04Х20Н6Г11М2АФБ через 24 месяца экспозиции в Черном море от величины ΔPRE (а); сопоставление максимальной глубины питтингов, образованных при экспозиции образцов сварных соединений в Черном море и при ускоренных лабораторных испытаниях в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 60 °С в течение 5 часов (б)

Испытания в течение 28 месяцев в Черном море сварных образцов стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, выполненных ручной дуговой сваркой электродами ЭА-981/15 (09Х15Н25М6АФ, ΔPRE ~ 7), продемонстрировали те же тенденции преимущественного развития питтинговой коррозии, что и в растворе хлорного железа: в околошовной зоне (зоне распада аустенита) (рисунок 6.19 г-ж) и в основном металле (рисунок 6.19 а-в). Отличительной особен-

ностью натурных испытаний являлась интенсивная щелевая коррозия в местах крепления образцов к кассете (рисунок 6.19 б, в) и ПК в зоне термического влияния наплавленной теми же электродами маркировки (рисунок 6.19 е).

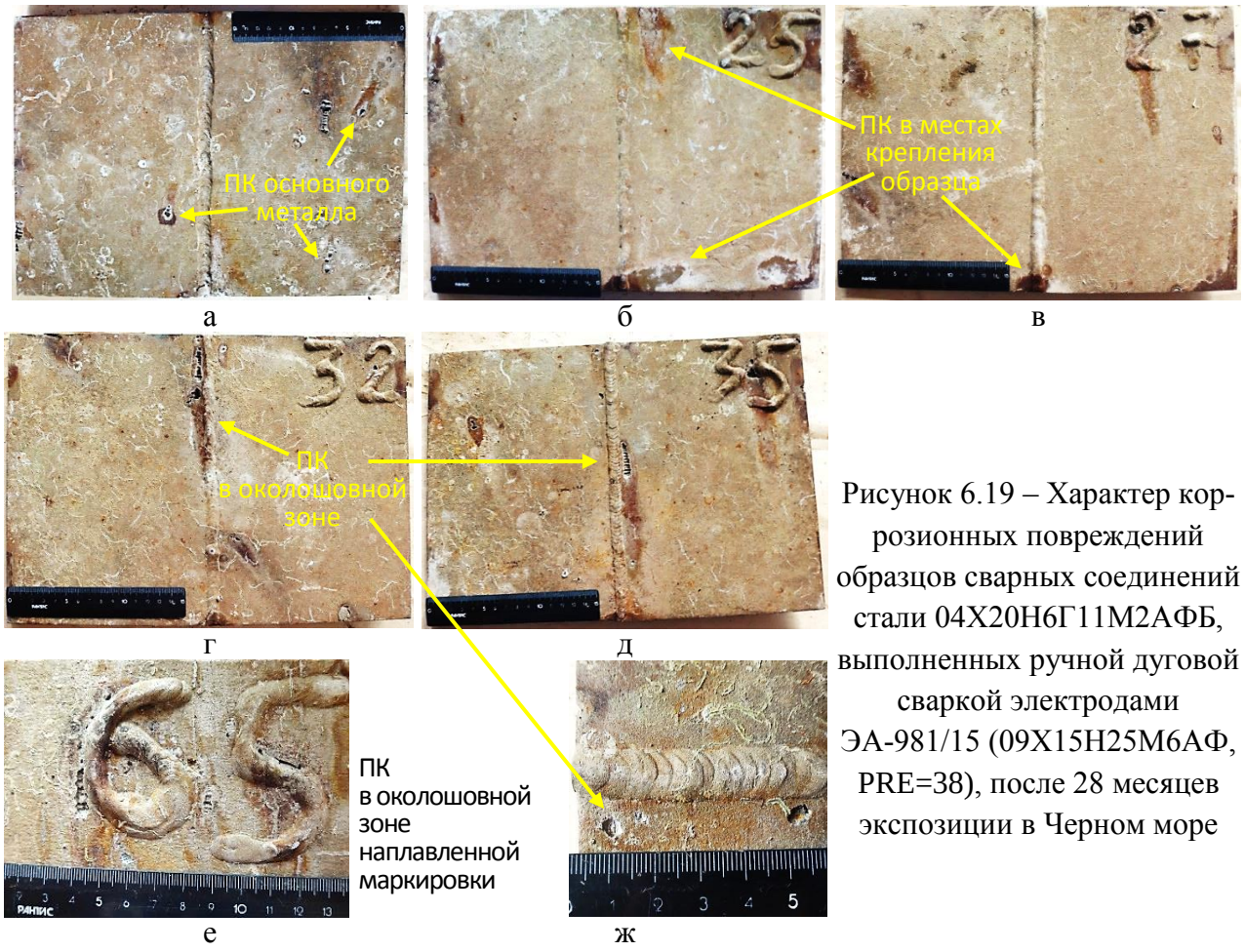



Рисунок 6.19 – Характер коррозионных повреждений образцов сварных соединений стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, выполненных ручной дуговой сваркой электродами ЭА-981/15 (09Х15Н25М6АФ, PRE=38), после 28 месяцев экспозиции в Черном море

Еще большей электрохимической гетерогенностью обладали образцы разнородных сварных соединений азотсодержащей стали. Многоэлектродная система была сформирована при ручной дуговой сварке стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (PRE ~ 32) со сталью 08Х18Н10Т (PRE ~ 18), 10Х17Н13М2Т (PRE ~ 23,5), 20Х23Н18 (PRE ~ 24,5) с использованием электродов ЭА-981/15 (09Х15Н25М6АФ, PRE ~ 38). Экспозиция сварных образцов в Черном море продолжительностью 28 месяцев выявила сильную склонность к питтинговой коррозии нержавеющих сталей, менее легированных по сравнению со сталью 04Х20Н6Г11М2АФБ. Коррозионные поражения вытянутой формы представляли собой скопления питтингов, возникших в местах строчечных включений (рисунок 6.20 а, б, д). Они располагались как в околошовной зоне, так и по всей поверхности менее коррозионностойких сталей. Таким образом, не обнаружено четко выраженной «канавочной» коррозии, развивающейся при сварке непассивных материалов, значительно отличающихся величиной электродных потенциалов. Образование протяженных коррозионных поражений вблизи сварного шва объяснялось выделением карбида хрома и, воз-

можно, сенсибилизацией высокоуглеродистого металла (20Х23Н18) в ЗТВ (рисунок 6.20 ж-к).

На поверхности стали 04Х20Н6Г11М2АФБ в разнородных сварных соединениях (рисунок 6.20) наблюдались лишь отдельные неглубокие питтинги, при этом щелевые зазоры в местах установки образцов в кассету не вызывали развития локальной коррозии.

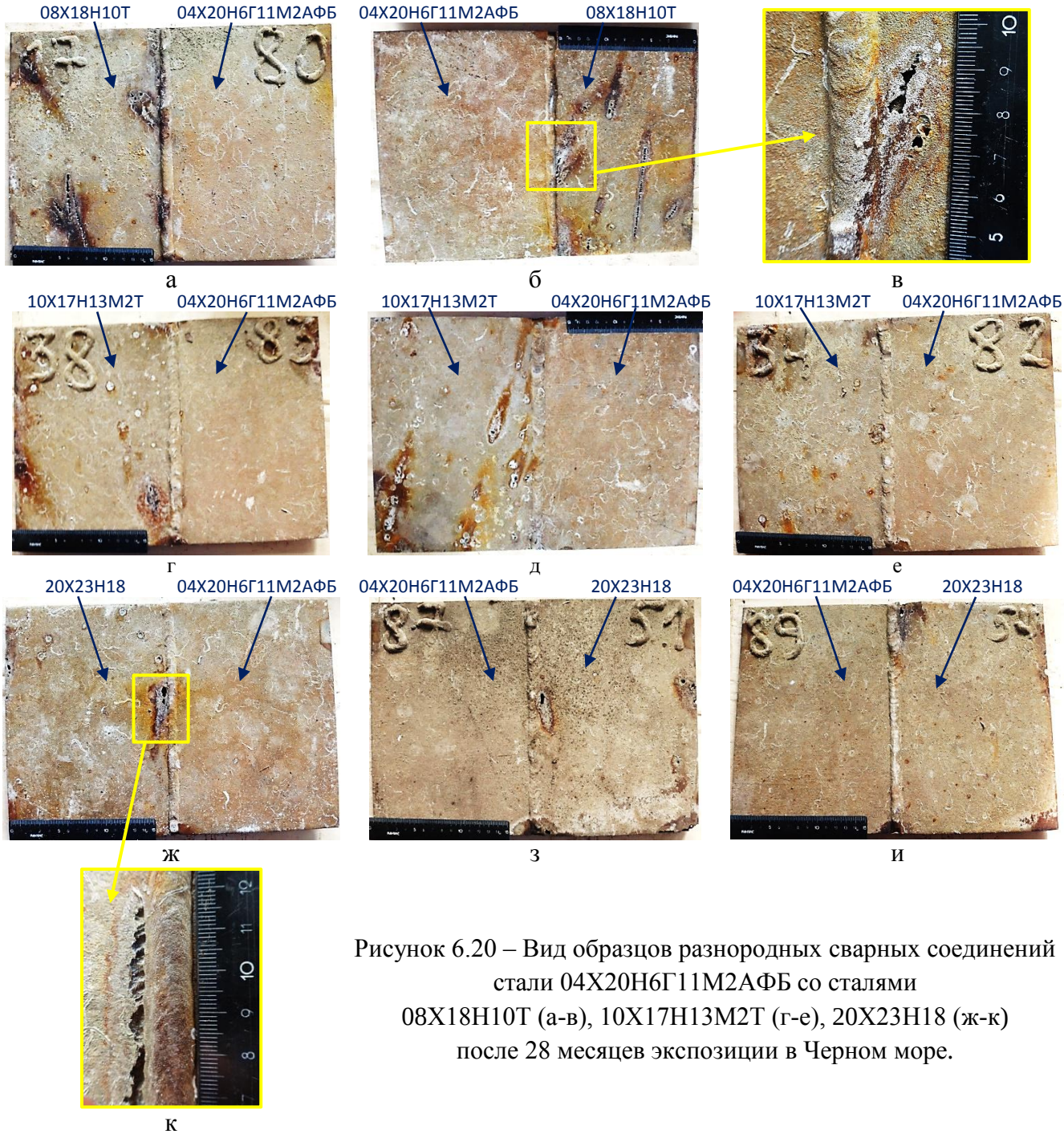
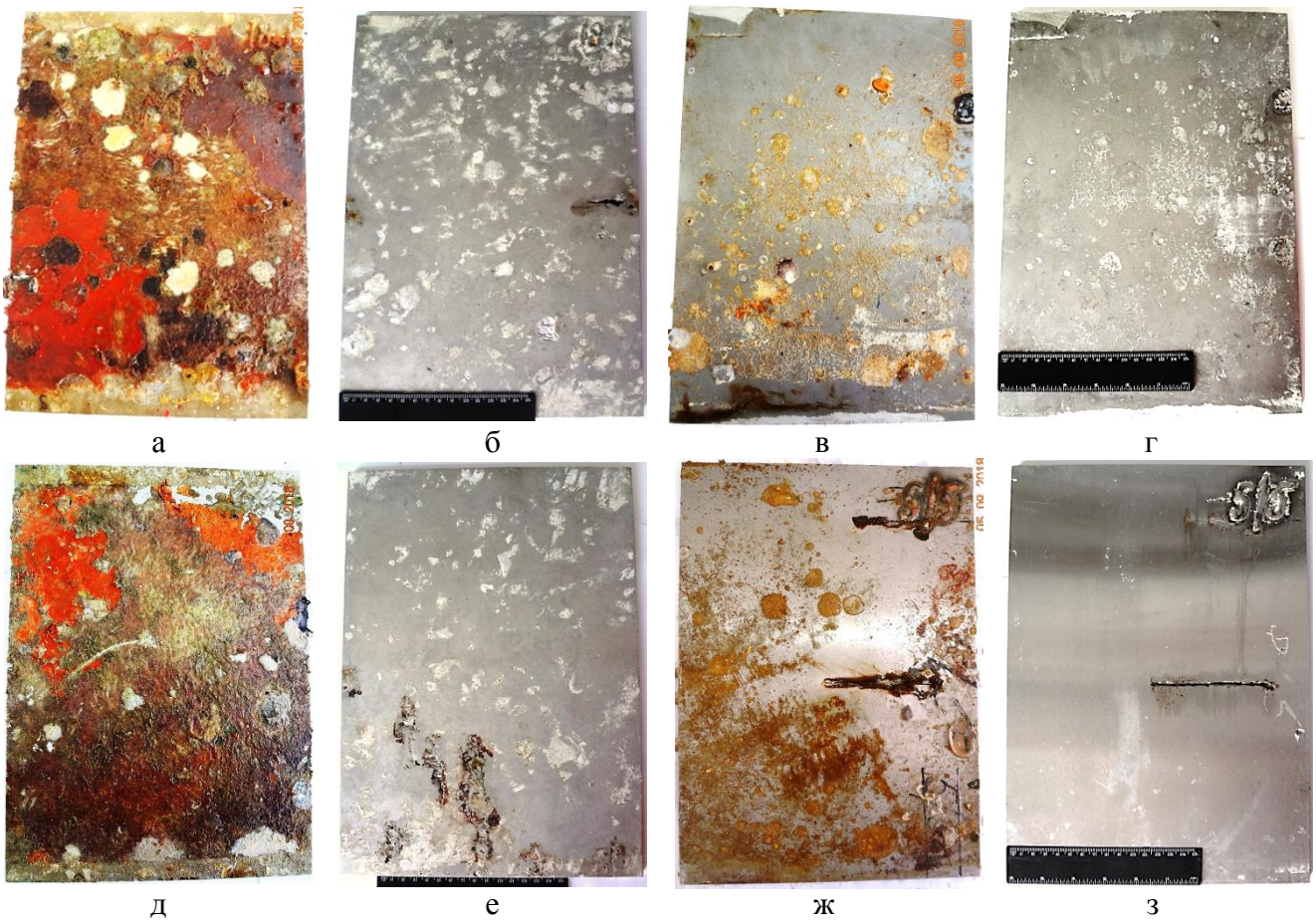



Рисунок 6.20 – Вид образцов разнородных сварных соединений стали 04Х20Н6Г11М2АФБ со сталями 08Х18Н10Т (а-в), 10Х17Н13М2Т (г-е), 20Х23Н18 (ж-к) после 28 месяцев экспозиции в Черном море.

Показано, что характер коррозии образцов сварных соединений стали 04Х20Н14Г6М2АСБ (НС-5Т, PRE~32), выполненных ручной дуговой сваркой электродами ЭА-981/15 (09Х15Н25М6АФ, PRE~38) и установленных на испытания в Южно-Китайском море (Вьетнам) (рисунок 6.21 б, г), аналогичен коррозионным разрушениям в черноморских условиях (рисунок 6.19). Отличие заключается в биомассе обрастателей (рисунок 6.21 а, в).



а б в г

д е ж з

Рисунок 6.21 – Вид образцов сварных соединений через 12 (в, г, ж, з) и 48 (а, б, д, е) месяцев экспозиции в Южно-Китайском море (Вьетнам) с обрастанием (а, в, д, ж) и после удаления биобрастателей (б, г, е, з): 04Х20Н14Г6М2АСБ (НС-5Т) + 04Х20Н14Г6М2АСБ (НС-5Т) (а-г); 04Х20Н14Г6М2АСБ (НС-5Т) + AISI 304 (д, е); AISI 304 + 10Х17Н13М2Т (ж, з).

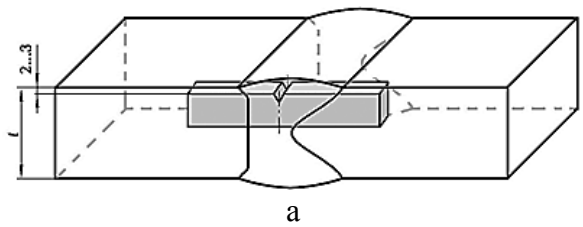
Через год после погружения сварных образцов стали 04Х20Н14Г6М2АСБ (НС-5Т) + 04Х20Н14Г6М2АСБ (НС-5Т) в щелевых зазорах в районе крепления к кассете глубина локальной коррозии достигает 4 мм (рисунок 6.21 в). А глубина отдельных питтингов, разбросанных по всей поверхности, независимо от расстояния от сварного шва – не более 0,5 мм. После четырехлетней экспозиции в Южно-Китайском море максимальная глубина питтингов составляет уже 1,5 мм. Кроме того, в околошовной зоне обнаружено вытянутое коррозионное повреждение длиной 37 мм и глубиной 4,2-4,7 мм (рисунок 6.21 б).

В разнородном сварном соединении 04Х20Н14Г6М2АСБ (НС-5Т) + AISI 304 через 4 года погружения менее легированная хромоникелевая сталь подвергается интенсивной язвенной коррозии глубиной 2-3 мм (рисунок 6.21 е). У сварного соединения сталей AISI 304 (PRE~19) + 10Х17Н13М2Т (PRE~24), полученного при сварке электродами ЭА-400/10У (07Х19Н11М3Г2Ф, PRE~29), после годичной экспозиции наблюдается сквозная (до 7 мм) коррозия «канавочного» типа протяженностью до 100 мм (почти половина длины сварного шва) (рисунок 6.21 ж, з).

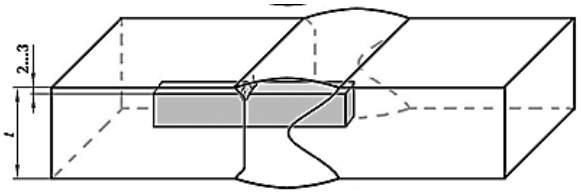
По результатам совместного анализа лабораторных экспериментов в растворе хлоридов и натурных испытаний в природной морской воде сварных соединений нержавеющих аустенитных сталей предложен следующий механизм локальной коррозии: структурная неоднородность высокоуглеродистого металла шва или основного металла вблизи линии сплавления, сформировавшаяся вследствие выделения карбидов, способствует питтингообразованию на данных участках околошовной зоны. Далее в образовавшихся питтингах в условиях затрудненной репассивации развивается интенсивная контактная (гальваническая) коррозия, вызванная разницей значений PRE металла шва и основного металла (или двух). При использовании низкоуглеродистых сталей и сварочных материалов инициирование питтингов происходит на поверхности менее легированного металла, без связи с линией сплавления.

### 6.1.4 Исследование сопротивляемости сварных соединений коррозионному растрескиванию

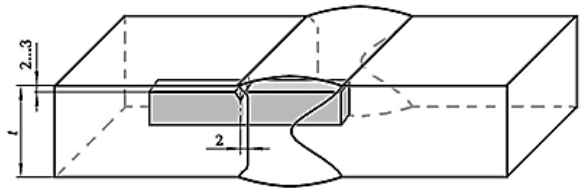
Необходимость испытаний на коррозионное растрескивание обусловлена значительной структурной неоднородностью и возможностью присутствия остаточных напряжений в металле сварных соединений азотсодержащей стали. Эксперименты осуществлены в 3,5 % NaCl в соответствии с разработанной методикой (см. п. 5.1.2) при консольном изгибе образцов с надрезом и предварительно выращенной усталостной трещиной. Исходя из различия структурного состояния металла в области сварного шва, по линии сплавления и в зоне термического влияния (в 2 мм от линии сплавления), применены три варианта нанесения надреза (рисунок 6.22).




а




б




в

Рисунок 6.22 – Схема вырезки образцов с трещиной из сварных соединений для испытаний на коррозионное растрескивание методом консольного изгиба:
а – надрез по металлу шва;
б – надрез по линии сплавления;
в – надрез в ЗТВ (на расстоянии 2 мм от линии сплавления)

Испытания проведены на образцах сварных соединений толстолистового проката (20-60 мм) стали 04Х20Н6Г11М2АФБ различного уровня прочности ($\sigma_{0,2}$=510, 660 и 760 МПа), полученных при ручной дуговой сварке электродами ЭА-868/20 и механизированной сваркой в защитном газе проволокой ЭП-16/25, устойчивых к межкристаллитной коррозии. Для задания направления траектории движения трещины в определенной зоне сварного соединения выполнена К-образная разделка (рисунок 6.22).

Результаты испытаний, представленные в таблице 6.1, свидетельствуют о высокой стойкости к коррозионному растрескиванию в 3,5 % растворе NaCl при потенциале свободной коррозии металла всех исследованных зон сварных соединений вне зависимости от значений ударной вязкости ($\beta_\sigma$ = 0,91-0,98).

Таблица 6.1 – Результаты испытаний на коррозионное растрескивание сварных соединений азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ методом консольного изгиба образцов с трещиной

| Сварное соединение | Место расположения надреза | Ударная вязкость металла в области расположения надреза $KCV^{+20}$, Дж/см$^2$ | Разрушающее напряжение на воздухе $\sigma_C$, МПа | Разрушающее напряжение в 3,5 % NaCl $\sigma_{SCC}$, МПа | Показатель склонности к КР $\beta_\sigma = \sigma_{SCC} / \sigma_C$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Основной металл – сталь 04Х20Н6Г11М2АФБ ($\sigma_{0,2}$=510 МПа), ручная дуговая сварка электродами ЭА-868/20 | шов | 80 | 1335 | 1283 | 0,96 |
| | линия сплавления | 186 | 1610 | 1513 | 0,94 |
| | ЗТВ (2 мм от линии сплавления) | 200 | 1878 | 1705 | 0,91 |
| | основной металл | 200 | 1684 | 1616 | 0,96 |
| Основной металл – сталь 04Х20Н6Г11М2АФБ ($\sigma_{0,2}$=660 МПа), механизированная сварка в защитном газе проволокой ЭП-16/25 | шов | 70 | 1287 | 1245 | 0,97 |
| | линия сплавления | 84 | 1437 | 1307 | 0,91 |
| | ЗТВ (2 мм от линии сплавления) | 184 | 1465 | 1420 | 0,96 |
| | основной металл | 140 | 1424 | 1385 | 0,97 |
| Основной металл – сталь 04Х20Н6Г11М2АФБ ($\sigma_{0,2}$=760 МПа), ручная дуговая сварка электродами ЭА-868/20 | шов | 85 | 1580 | 1550 | 0,98 |
| | линия сплавления | 96 | - | - | - |
| | ЗТВ (2 мм от линии сплавления) | 146 | 1600 | 1550 | 0,97 |
| | основной металл | 66 | 1420 | 1400 | 0,98 |

Экспериментально установлено, что, несмотря на различие структурного состояния, связанное с выделением вторичных фаз, наличием литого металла шва, зоны сплавления и термического влияния, сопротивляемость металла сварного соединения к коррозионному растрескиванию в морской воде находится на уровне основного металла.

## 6.2 Разработка рекомендаций к структурно-фазовому составу высокопрочных азотсодержащих сталей аустенитного класса для обеспечения высокой стойкости к ПК, МКК, КР в морских условиях

На основе обобщения и анализа результатов систематических исследований стойкости к питтинговой и межкристаллитной коррозии, коррозионному растрескиванию под напряжением сформулированы рекомендации к структурно-фазовому составу нержавеющих азотсодержащих сталей аустенитного класса, направленные на обеспечение безопасной и длительной эксплуатации изделий морской техники. В зависимости от области применения сталей (при полном погружении в морскую воду, в зоне переменного смачивания – по ватерлинии, в условиях морской атмосферы) требования к ним несколько различаются, как и способы защиты от коррозии.

### 6.2.1 Рекомендации для применения азотсодержащих сталей при полном погружении в морскую воду. Влияние способа упрочнения сталей на потенциал коррозии

Наиболее простой и очевидной оценкой коррозионной стойкости сталей и сплавов в морской воде является величина потенциала коррозии, определяющая термодинамическую возможность процессов анодного растворения. Учитывая это обстоятельство, для образцов азотсодержащей стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ, полученных с применением различных способов упрочнения, были определены установившиеся в течение 1000 часов испытаний в 3,5 % NaCl, так называемые стационарные потенциалы коррозии (таблица 6.2).

Таблица 6.2 – Стационарные потенциалы коррозии в 3,5 % NaCl образцов азотсодержащей стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ, полученных с применением различных способов упрочнения

| Способ упрочнения | Потенциал коррозии, В (н.в.э.) |
|---|---|
| Твердорастворное упрочнение (после высокотемпературной закалки) | +0,25 ÷ +0,35 |
| Высокотемпературная термомеханическая обработка (ВТМО) | +0,20 ÷ +0,25 |
| Дисперсионное упрочнение при старении | |
| − слабо сенсибилизированное состояние (2 часа при 700 °С) | –0,03 ÷ –0,04 |
| − сильно сенсибилизированное состояние (10 часов при 700 °С) | –0,07 ÷ –0,08 |
| Теплая деформация | |
| − при 600 °С | +0,18÷ +0,25 |
| − при 800 °С | +0,13÷ +0,20 |
| Холодная пластическая деформация | +0,17 ÷ +0,18 |

Также были установлены значения потенциала коррозии металла различных зон сварного соединения стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (таблица 6.3).

Таблица 6.3 – Стационарные потенциалы коррозии в 3,5 % NaCl сварных соединений азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ

| Вид сварки | $\Delta PRE = PRE_{мет.шва} - PRE_{осн.мет.}$ | Потенциал коррозии, В (н.в.э.) | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Металл шва | Линия сплавления | Зона термического влияния (2 мм от линии сплавления) |
| Механизированная сварка в защитном газе проволокой ЭП-16/25 (Св-09Х16Н25М6АФС) | 7,3 | +0,20 ÷ +0,22 | +0,24 ÷ +0,25 | +0,30 ÷ +0,35 |
| Автоматическая сварка под флюсом сплошной проволокой ЭП-868 (Св-10Х19Н23Г2М5ФАТ) | 6,6 | +0,20 | +0,22 ÷ +0,25 | +0,30 |
| Ручная дуговая сварка электродами ЭА-868/20 (10Х19Н23Г2М5ФАТ) | 6,6 | +0,20 | +0,32 | +0,26 |

Согласно ГОСТ 9.005-72 «Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, металлические и неметаллические неорганические покрытия. Допустимые и недопустимые контакты с металлами и неметаллами» стационарные потенциалы коррозии в морской воде хромоникелевых сталей Х18Н9, Х18Н12М3 и Х18Н10Т составляют +0,17; +0,20 и +0,25 В (н.в.э.) соответственно. Таким образом, значения потенциалов азотсодержащей стали при всех способах упрочнения (за исключением старения) (таблица 6.2) сопоставимы и даже несколько превышают электрохимические характеристики известных марок нержавеющих сталей. Это относится и к металлу различных зон сварных соединений (таблица 6.3) несмотря на большую разницу индекса PRE. Только сталь в сенсибилизированном состоянии после старения обладает потенциалом коррозии, пониженным даже в сравнении с экономнолегированной сталью типа Х13 (+0,03 В).

Следовательно, отдельные узлы и конструктивные элементы, изготовленные из несенсибилизированной и упрочненной различными способами стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, не должны подвергаться контактной коррозии в морской воде.

По результатам анализа структурных факторов, неблагоприятно влияющих на коррозионные свойства азотсодержащих сталей, сформулированы рекомендации по предотвращению коррозионного растрескивания, межкристаллитной и питтинговой коррозии (таблица 6.4). Они содержат систему 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).

Таблица 6.4 – Рекомендации по обеспечению стойкости к коррозионному растрескиванию, межкристаллитной и питтинговой коррозии Cr-Mn-Ni-N-V-Nb сталей аустенитного класса

| Вид коррозионного разрушения / Способ упрочнения | Обеспечение стойкости к межкристаллитной коррозии | Обеспечение стойкости к питтинговой коррозии | Обеспечение сопротивляемости хлоридному коррозионному растрескиванию | | | Обеспечение сопротивляемости сульфидному коррозионному растрескиванию |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | при комнатной температуре | | при повышенных температурах | |
| | | | 3,5 % NaCl без поляризации | 3,5 % NaCl с катодной поляризацией | 25 % $CaCl_2$ | |
| Твердорастворное упрочнение (после высокотемпературной закалки)<br><br>$\sigma_{0,2}$ = 380-600 МПа | –Ограничение содержания углерода C≤0,06 %;<br>–Легирование элементами-стабилизаторами ниобием и ванадием в соответствии с формулой расчета:<br>%Nb + 0,4·%V·≥ 7·(%C – 0,02) | Максимальная стойкость обеспечивается при создании гомогенной аустенитной структуры, не содержащей вторичных фаз (карбидов, нитридов, δ-феррита).<br>Способы обеспечения:<br>–Ограничение содержания азота не выше расчетного значения максимальной растворимости в стали;<br>–Ограничение суммарного содержания V+Nb≤0,4%;<br>–Одновременное легирование высокоазотистых (≥ 0,30 %N) сталей марганцем и никелем с поддержанием концентрации одного из них – на уровне 6÷7%, а второго – ~11%, например, 7 %Ni + 11÷12 %Mn или 11÷12 %Ni + 6÷7 %Mn;<br>–При образовании δ-феррита – снижение разницы ΔPRE за счет целенаправленного легирования Cr, Mo и N, приводящего к равенству значений $PRE_\delta$ и $PRE_\gamma$;<br>–Соблюдение режимов аустенитизации (>1050°C; 4,5 мин/мм) и быстрой скорости охлаждения (в воду). | – | Максимальная стойкость к наводораживанию катодной поляризацией вплоть до $E$ = –1,1 В обеспечивается при формировании гомогенной аустенитной структуры, не содержащей вторичных фаз (карбидов, нитридов, δ-феррита).<br>Пути решения:<br>–Ограничение уровня катодной поляризации $E$ > –1,1 В сталей с содержанием азота выше расчетного значения максимальной растворимости или повышенным количеством ниобия и ванадия V+Nb>0,4%;<br>–Ограничение уровня катодной поляризации $E$ > –1,1 В сталей, содержащих ≥0,5% δ-феррита | Создание гомогенной аустенитной структуры, не содержащей вторичных фаз (карбидов, нитридов, δ-феррита), не приводит к КР при температуре хлоридного раствора ≤ 90°C.<br>Пути решения:<br>–Ограничение температуры эксплуатации в хлоридном растворе <50°C при наличии зернограничных и внутризеренных частиц нитридов Cr, V и Nb;<br>–Ограничение температуры эксплуатации в хлоридном растворе <90°C при содержании ≥5% δ-феррита и <70°C при содержании ≥20% δ-феррита. | Создание гомогенной аустенитной структуры, не содержащей вторичных фаз (карбидов и нитридов) обеспечивает сопротивляемость к сульфидному коррозионному растрескиванию. |
| Высокотемпературная термомеханическая обработка (ВТМО)<br><br>$\sigma_{0,2}^{откр.выпл.}$=520÷800 МПа,<br>$\sigma_{0,2}^{ЭШП.}$=630÷980 МПа | –Ограничение содержания углерода C≤0,06%;<br>–Легирование элементами-стабилизаторами ниобием и ванадием в соответствии с | Максимальная стойкость обеспечивается при создании гомогенной аустенитной структуры с выделением мелкодисперсных частиц карбидов и нитридов ванадия и ниобия, равномерно распределенных в теле зерна.<br>Сталь, полученная методом ЭШП, обладает преимуществом по стойкости к ПК в сравнении со сталью открытой выплавки. | – | Максимальная стойкость к наводораживанию при катодной поляризации вплоть до $E$ = –1,1 В обеспечивается при формировании гомогенной аустенитной структуры, не содержащей вторичных фаз (карбидов и нитридов).<br>Пути решения:<br>–Ограничение уровня катод- | Создание гомогенной аустенитной структуры, не содержащей вторичных фаз (карбидов и нитридов), не приводит к КР при температуре хлоридного раствора ≤ 70°C.<br>Пути решения:<br>–Ограничение темпера- | Создание гомогенной аустенитной структуры, не содержащей вторичных фаз (карбидов и нитридов) обеспечивает сопротивляемость к сульфидному коррозионному рас- |

| Вид коррозионного разрушения / Способ упрочнения | Обеспечение стойкости к межкристаллитной коррозии | Обеспечение стойкости к питтинговой коррозии | Обеспечение сопротивляемости хлоридному коррозионному растрескиванию | | | Обеспечение сопротивляемости сульфидному коррозионному растрескиванию |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | при комнатной температуре | | при повышенных температурах | |
| | | | 3,5 % NaCl без поляризации | 3,5 % NaCl с катодной поляризацией | 25 % $CaCl_2$ | |
| | формулой расчета:<br>–%Nb + 0,4·%V·≥ 7·(%C – 0,02) | <u>Способы обеспечения:</u><br>–Исключение выделения карбидов и нитридов (главным образом хрома) по границам аустенитных зерен за счет повышения температуры конца прокатки $T_{КП}$ > 850 °С и ускоренного охлаждения в воде (ЗПН). | | ной поляризации<br>$E$ > –1,1 В сталей с содержанием азота выше расчетного значения максимальной растворимости или полученных при ВТМО с температурой окончания прокатки $T_{кп}$ ниже 900°С. | туры эксплуатации в хлоридном растворе <50°С при V+Nb=0,4%. | трескиванию. |
| Дисперсионное упрочнение при старении<br>$\sigma_{0,2}$ = 480÷860 МПа | –Ограничение содержания углерода С≤0,06%;<br>–Ограничение температурного режима старения не выше 600°С | –Ограничение содержания углерода С≤0,06 %;<br>–Ограничение содержания азота не выше расчетного значения максимальной растворимости в стали;<br>–Ограничение температурного режима старения не выше 600°С. | –Исключение сенсибилизации стали при старении | –Ограничение уровня катодной поляризации<br>$E$ > –0,59 В при наличии сенсибилизированной структуры и $E$ ≥ –0,65 В в отсутствие сенсибилизации;<br>–Ограничение уровня катодной поляризации при образовании продуктов распада δ-феррита | –Ограничение температуры эксплуатации в хлоридном растворе <70 °С (при повышенном содержании азота); <50°С (при легировании ванадием и ниобием V+Nb ≥ 0,5%); <20°С (при сенсибилизации, вызванной высоким углеродом) | –Для сенсибилизированной стали ограничение уровня приложенных напряжений ≤0,5$\sigma_{0,2}$ |
| Теплая деформация со степенью обжатия ε =11-70 %<br>$\sigma_{0,2}$ = 850÷1250 МПа | –Ограничение температурных режимов теплой прокатки не выше 600°С. | –Ограничение температурных режимов теплой прокатки не выше 650°С. | – | – | – | – |
| Холодная пластическая деформация со степенью обжатия $\varepsilon$ =14,7 ÷47 %<br>$\sigma_{0,2}$ = 960÷1360 МПа | – | –Холоднокатаная сталь, изначально полученная методом ЭШП, обладает преимуществом по стойкости к ПК в сравнении с холоднокатаной сталью открытой выплавки.<br>–Максимальная стойкость к ПК, сопоставимая со стойкостью стали в аустенитизированном состоянии, обеспечивается при степени холодной деформации $\varepsilon$=33 - 40 %. | – | –Ограничение уровня катодной поляризации<br>$E$ > –1,0 В при степени холодной деформации<br>$\varepsilon$ ≥ 26% ($\sigma_{0,2}$ ≥ 1150 МПа) | –Ограничение температуры эксплуатации в хлоридном растворе <50 °С при степени холодной деформации $\varepsilon$=47% ($\sigma_{0,2}$ = 1330 МПа) | –Ограничение уровня приложенных напряжений <0,7$\sigma_{0,2}$ при степени холодной деформации $\varepsilon$=47% ($\sigma_{0,2}$ = 1330 МПа) |

Таким образом, выбор нержавеющей азотсодержащей стали для конкретных условий эксплуатации морских конструкций рекомендовано осуществлять исходя из регламентируемого уровня прочности, сформулированных в таблице 6.4 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 нержавеющих 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.

### 6.2.2 Рекомендации для применения азотсодержащих сталей в районе переменного смачивания морской водой. Коррозионная стойкость плакирующего слоя биметалла из азотсодержащих сталей

Огромные потенциальные возможности применения азотсодержащих сталей в районе переменного смачивания морской водой (по ватерлинии) обусловлены:

- высокой сопротивляемостью питтинговой коррозии в движущейся морской воде, продемонстрированной в ходе натурных испытаний на трубном стенде (см. п.4.3.3);
- быстрым восстановлением окисной пленки на поверхности азотсодержащих сталей (репассивацией) после ее механического повреждения при абразивном трении, в 1,5 раза превышающем скорость восстановления пассивного слоя хромоникелевой стали 08Х18Н10Т (определенным при измерении электрохимического потенциала) [566].

Установлено, что в дополнение к коррозионной стойкости преимуществами являются хладо- и износостойкость, а также высокие прочностные свойства, позволяющие рекомендовать азотсодержащие материалы в качестве альтернативы судостроительным сталям для строительства морской техники арктического применения («ледового пояса» корпусов мощных атомных ледоколов и морских ледостойких буровых установок) [497-500, 566, 567]. Кроме того, показана эффективность использования стали 04Х20Н6Г11М2АФБ в качестве плакирующего слоя (толщиной 5-10 мм) при изготовлении биметалла с основным слоем из хладостойкой корпусной судостали АБ2-2 [567-570].

Основной проблемой, возникающей при эксплуатации двухслойного проката в морских условиях, является возможность проявления склонности к межкристаллитной коррозии. Вос-

приимчивость к МКК может быть спровоцирована в процессе производства биметалла вследствие разницы регламентированных режимов термической обработки для основного и плакирующего слоев: температурный интервал закалки легированных судостроительных сталей (~900 °С) совпадает с областью выделения нитридов в азотсодержащей стали, а многочасовой отпуск при температуре 600÷640°С опасен с точки зрения образования в ней карбидов хрома.

Несмотря на вышесказанное из результатов экспериментов следует, что низкоуглеродистый (0,04-0,05 %С) металл плакирующего слоя из стали 04Х20Н6Г11М2АФБ устойчив к МКК. Однако в случае вырезки образцов вплотную к плоскости соединения основного и плакирующего металлов (на расстоянии менее 1 мм от границы сплавления) при испытании на МКК обнаруживаются трещины (на изогнутой части), а при определении склонности к ПК – интенсивное питтингообразование (рисунок 6.23 а).

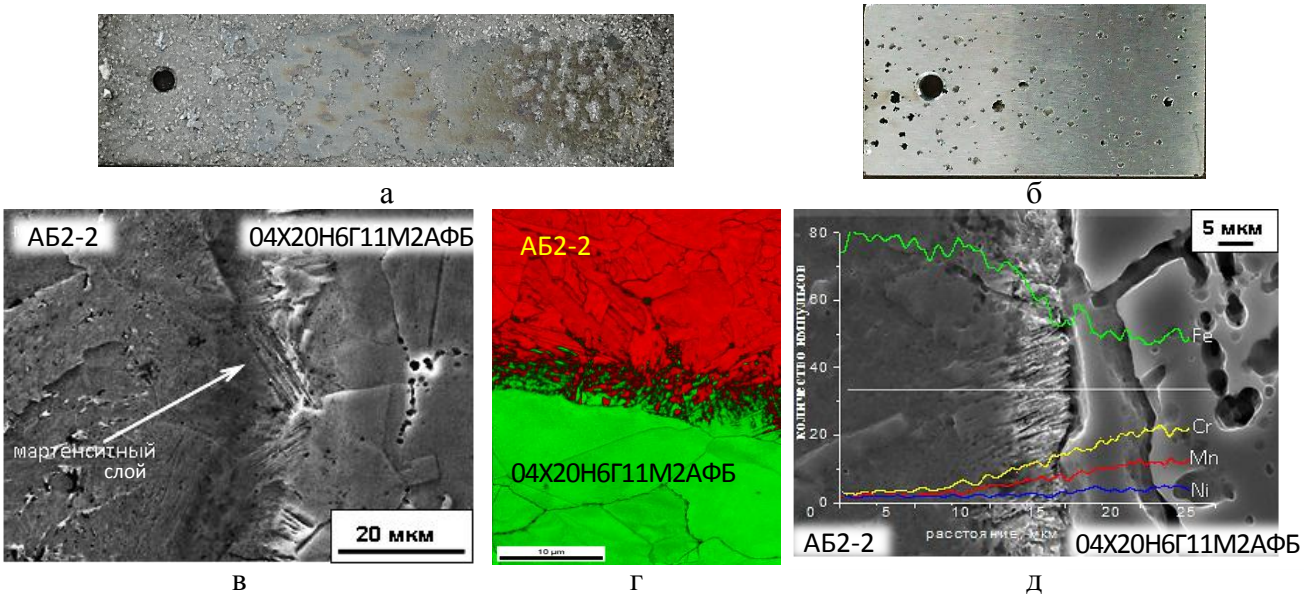



Рисунок 6.23 – Вид образцов, вырезанных из плакирующего слоя (сталь 04Х20Н6Г11М2АФБ) и испытанных на питтинговую коррозию в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ при 60 °С, 24 часа (а, б); образование мартенсита в переходном слое при плакировании методами сварка взрывом + прокатка (в, г) и пакетная прокатка (д)

Причиной расхождения уровня стойкости к МКК и ПК двух поверхностей одного образца является различие химического и структурно-фазового состава. Одна поверхность образца представляет внешний плакирующий слой из аустенитной стали 04Х20Н6Г11М2АФБ (PRE~31). Для второй поверхности плоского образца характерен слой толщиной 25÷30 мкм с мартенситной структурой, сформированной при технологических нагревах и в ходе горячей пластической деформации в переходной зоне биметалла вследствие взаимной диффузии и перераспределения легирующих элементов в сторону выравнивания концентраций (рисунок 6.23 в-д). Это неизбежно приводит к снижению коррозионной стойкости металла нержавеющей стали вблизи линии соединения (PRE~16).

Исходя из полученных результатов (с учетом контроля вырезки образцов для аттестационных испытаний), рекомендовано применение азотсодержащей стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ в качестве конструкционного или плакирующего металла для изготовления корпусов изделий морского арктического назначения, подвергающихся коррозионному и эрозионному воздействию агрессивной среды в районе переменного смачивания.

### 6.2.3 Рекомендации для применения азотсодержащих сталей в морских атмосферных условиях

При эксплуатации судостроительных конструкций в морской атмосфере, в условиях отсутствия штатной электрохимической защиты (протекторной или катодной), рекомендуется применять следующие способы повышения коррозионной стойкости азотсодержащих сталей:

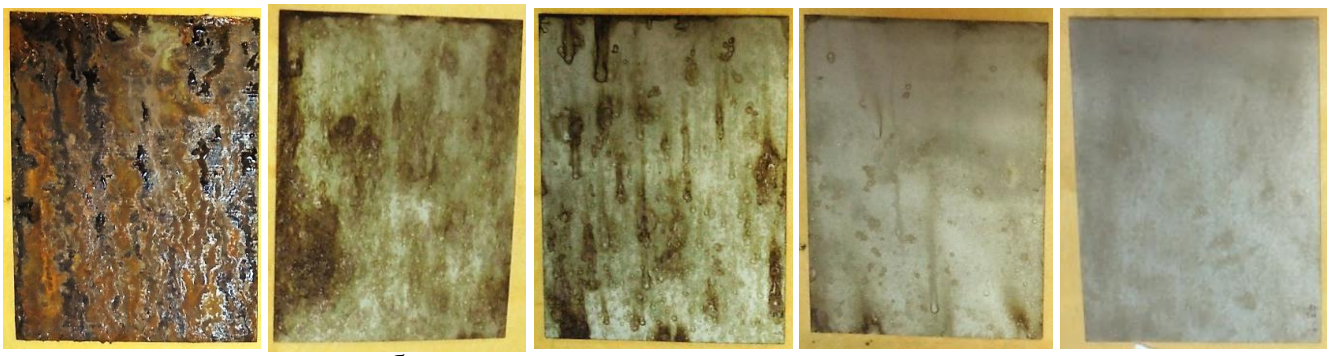
- обеспечение максимально возможной величины индекса питтингостойкости PRE за счет экономически обоснованного легирования хромом, молибденом, азотом и никелем;
- исключение сенсибилизации при провоцирующих нагревах (путем ограничения содержания углерода, стабилизации ниобием и ванадием, проведения высокотемпературной гомогенизирующей термической обработки с ускоренным охлаждением в воде);
- оптимизация структурно-фазового состояния стали (исключение или ограничение содержания ферритной и мартенситной фаз, выделения частиц карбидов и нитридов по границам зерен);
- механическая обработка поверхности, снижающая дефектность и обеспечивающая стабильность защитных свойств пассивного слоя.

В ходе испытаний на общую коррозионную стойкость по ГОСТ 9.308 «Покрытия металлические и неметаллические. Методы ускоренных коррозионных испытаний» (метод 1) в камере солевого (или соляного) тумана, моделирующих условия морской тропической атмосферы, выявлены преимущества азотсодержащей стали 04Х20Н14Г6М2АСБ (НС-5Т, PRE=32) и её сварных соединений по сравнению с известными нержавеющими марками. На поверхности образцов стали НС-5Т размерами 2÷4×100×150 мм, размещенных в камере соляного тумана КСТ-35 наклонно (под углом 20 ° к вертикали) и подвергающихся воздействию периодически распыляемого 5 % NaCl при температуре 35 ºС и влажности 98 %, через месяц после начала эксперимента следы коррозии не обнаруживаются (рисунки 6.24 д, 6.25 д). Только трехмесячные испытания приводят к образованию питтингов, равномерно распределенных по всей поверхности, о чем свидетельствуют бурые пятна продуктов коррозии (рисунок 6.26 а).

Из сравнительного анализа с результатами испытаний тех же марок стали и разнородных сварных соединений в лабораторных условиях в 10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (рисунки 4.5, 4.7, 6.16) и при

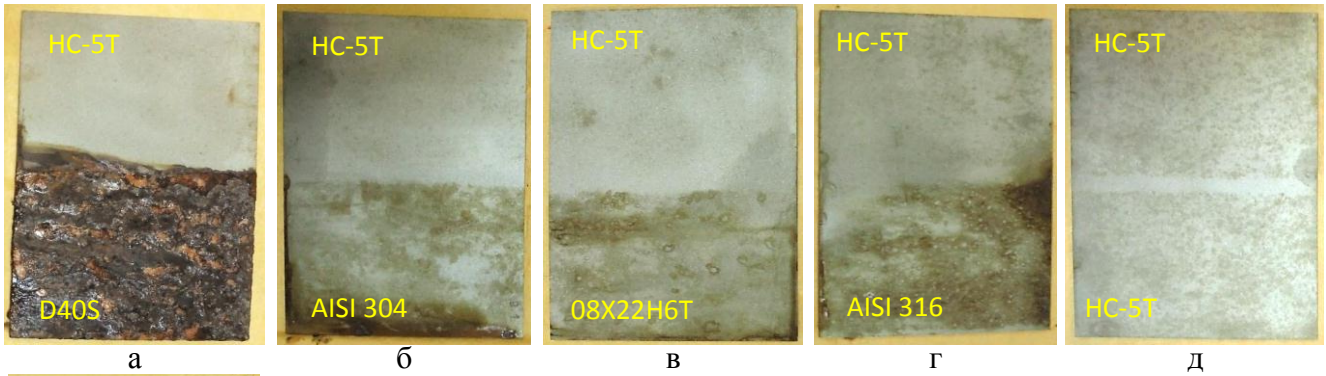
полном погружении в акватории Черного (рисунки 4.56, 6.20) и Южно-Китайского морей (рисунки 4.63, 6.21) следует, что при экспериментах в камере соляного тумана:

- в наибольшей степени выражена тенденция положительного влияния показателя PRE на сопротивляемость ПК нержавеющих сталей (рисунок 6.24);
- наблюдается увеличение количества питтингов и уменьшение их глубины;
- в сварных соединениях нет локализации коррозии по линии сплавления (рисунок 6.25).

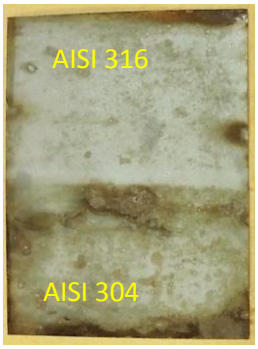


а б в г д

Рисунок 6.24 – Коррозионное состояние образцов сталей через 1 месяц испытаний в камере соляного тумана: 08Х13, PRE=13,5 (а); AISI 304, PRE=18 (б); 08Х18Н5Г12АБ (НН3Б), PRE=26 (в); AISI 316, PRE=24 (г); 04Х20Н14Г6М2АСБ (НС-5Т), PRE=32 (д)




а б в г д

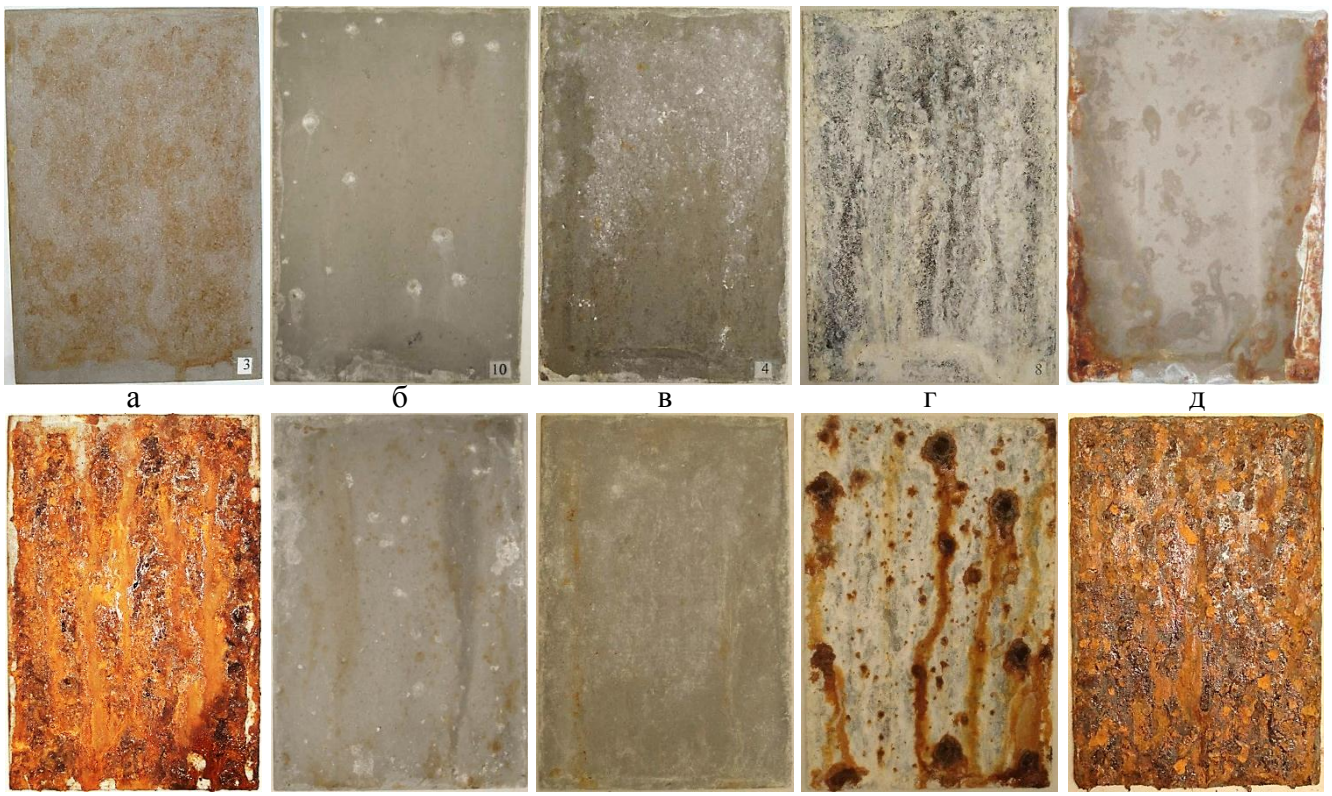



е

Рисунок 6.25 – Вид образцов сварных соединений сталей через 1 месяц испытаний в камере соляного тумана:

а - 04Х20Н14Г6М2АСБ (НС-5Т) + D40S;
б - 04Х20Н14Г6М2АСБ (НС-5Т) + AISI 304;
в - 04Х20Н14Г6М2АСБ (НС-5Т) + 08Х22Н6Т;
г - 04Х20Н14Г6М2АСБ (НС-5Т) + AISI 316;
д - 04Х20Н14Г6М2АСБ (НС-5Т) + 04Х20Н14Г6М2АСБ (НС-5Т);
е - AISI 304 + AISI 316

Для изучения перспективы применения металлических покрытий в качестве противокоррозионной защиты азотсодержащей стали в камере соляного тумана в течение 3 месяцев испытывались образцы с покрытиями анодного (протекторного) типа на основе алюминия (А-20-01), цинка (Z-00-11), алюминия и цинка (А-80-13) и катодного типа ПТОМ-1, содержащее титан (рисунок 6.26). Покрытия наносились методом холодного газодинамического напыления.



а б в г д

е ж з и к.

Рисунок 6.26 – Вид образцов сталей 04Х20Н14Г6М2АСБ (НС-5Т) (а-д) и 08Х13 (е-к) через 3 месяца испытаний в камере соляного тумана: без покрытия (а, е); покрытие на основе алюминия А-20-01 (б, ж); покрытие на основе алюминия и цинка А-80-13 (в, з); покрытие на основе цинка Z-00-11 (г, и); покрытие на основе титана ПТОМ-1 (д, к)

Установлено, что покрытие на основе алюминия А-20-01 эффективно защищает поверхность азотсодержащей стали от коррозионного воздействия морской влажной атмосферы с аэрозолями хлоридов, при этом коррозионная активность самого алюминиевого слоя (в виде белых продуктов коррозии) минимальна (рисунок 6.26 б). На образцах стали 08Х13 из-за её низкой питтингостойкости наблюдается более быстрое прекращение протектирующего действия алюминиевого покрытия (рисунок 6.26 ж).

Ускоренная коррозия цинксодержащих покрытий не обеспечивает защищенность нержавеющих сталей в камере соляного тумана (рисунок 6.26 в, г, з, и). Подтеки продуктов коррозии значительно ухудшают внешний декоративный вид поверхности. Вследствие пористости титанового покрытия создаются гальванические пары «титан – сталь». Это вызывает контактную коррозию на всей поверхности образцов экономнолегированной стали 08Х13 (рисунок 6.26 к) и в щелевых зазорах (в местах крепления образцов) стали 04Х20Н14Г6М2АСБ (рисунок 6.26 д).

Таким образом, показана принципиальная возможность применения покрытий на основе алюминия для защиты от коррозии высокопрочных азотсодержащих сталей при условии получении сплошного качественного слоя и постоянного мониторинга его сохранности на изделии при эксплуатации в морской атмосфере.

## 6.3. Разработка перечня необходимых коррозионных испытаний и соответствующих методик, обеспечивающих длительную эксплуатацию высокопрочных нержавеющих сталей аустенитного класса в морских условиях

С целью корректного выбора высокопрочной нержавеющей стали аустенитного класса для изготовления ответственных изделий морской техники разработана соответствующая методология проведения аттестационных, сертификационных и исследовательских испытаний, обеспечивающая всестороннюю и надежную оценку коррозионных свойств в морской воде. Методология включает комплекс испытаний по оценке стойкости к локальным видам коррозии (характерным для нержавеющих сталей) и по определению сопротивляемости коррозионному растрескиванию (присущему для высокопрочных сталей и сплавов). Данная система состоит как из стандартных (на МКК), так и новых, разработанных в работе методик коррозионных и коррозионно-механических испытаний, гармонизированных с современными зарубежными стандартами. Кроме того, она объединяет исследования в лабораторных (в модельных средах) и натурных стендовых условиях (в природной морской воде).

Для выполнения коррозионных испытаний разработан ряд Руководящих документов (РД), регламентирующих проведение экспериментов (в т.ч. содержащих основные технические требования к подготовке образцов, процедуре испытаний, способам оценки результатов и т.д.):

Оценка стойкости к питтинговой и щелевой коррозии (с учетом рекомендаций, изложенных в выводах к главе 4)

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

Оценка стойкости к контактной коррозии (при наличии контактирующих металлов)

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

Оценка сопротивляемости коррозионному растрескиванию под напряжением (с учетом рекомендаций, изложенных в выводах к главе 5)

- 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».

Оценка коррозионной стойкости в природной морской воде в условиях, близких к естественным условиям эксплуатации корпусных конструкций или изделий судового машиностроения

- 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 натурных коррозионных испытаний судовой арматуры и элементов трубопроводов в движущейся морской воде. Методика».

Оценка стойкости к межкристаллитной коррозии (в соответствии с ГОСТ 6032 и с учетом рекомендаций, изложенных в главе 3 по режиму провоцирующего нагрева).

Относительно металла сварных соединений нержавеющих сталей рекомендуется изготовление сварных образцов при максимальной погонной энергии, предусмотренной нормативной документацией для данного технологического процесса сварки. Для коррозионных испытаний целесообразно применение стыковых соединений с К-образной разделкой кромок (для корректного выращивания усталостной трещины по линии сплавления и в зоне термического влияния). О стойкости к коррозионным повреждениям в морской воде свидетельствуют результаты испытаний на межкристаллитную коррозию (по ГОСТ 6032); питтинговую и щелевую коррозию (согласно разработанному РД5.АЕИШ.3639-2013 «Определение стойкости сварных соединений нержавеющих сталей к питтинговой и щелевой коррозии химическим методом. Методика») и коррозионное растрескивание (методом консольного изгиба при ступенчатом нагружении в соответствии с РД5.АЕИШ. 3635-2013).

Следует учитывать, что коррозионные испытания (за исключением МКК) являются главным образом сравнительными и проводятся в режиме сопоставления с заменяемыми известными материалами, уже апробированными в составе морских конструкций.

## Выводы по главе 6

1. Показано, что металл шва сварных соединений толстолистового проката (45 и 60 мм) высокопрочной стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, полученных при многопроходной автоматической, механизированной и ручной дуговой сварке сварочными материалами, содержащими 0,09÷0,12 % углерода (электродами ЭА-868/20 и проволокой Св-10Х19Н23Г2М5ФАТ (ЭП-868), Св-09Х16Н25М6АФС (ЭП-16/25), Св-10Х20Н18М3АФС), может проявлять склонность к межкристаллитной коррозии. Также подвержен МКК высокоуглеродистый (0,06÷0,07 % С) металл зоны термического влияния (ЗТВ).
2. В ходе лабораторных испытаний химическим методом установлены наиболее уяз-

вимые по отношению к питтинговой коррозии участки металла сварных соединений азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ:

- зона (или линия) сплавления шириной от 20 до 300 мкм (в зависимости от технологии сварки и толщины листового проката); подверженность металла зоны сплавления инициированию питтингов обусловлена особенностями кристаллизации расплавленной высокоазотистой стали (формированием δ-феррита или продуктов его распада, а также пор выделяющегося азота); дальнейшее интенсивное анодное растворение металла во внутренней полости питтингов протекает по механизму контактной коррозии и обеспечивается за счет создания гальванической пары «металл шва – основной металл» при разнице значений индекса $\Delta PRE = PRE_{мет.шва} - PRE_{осн.мет.} \geq 4{,}5$;
- питтингообразование на участке распада аустенита в ЗТВ связано со снижением показателя PRE из-за обеднения твердого раствора Cr и N при выделении карбидов и нитридов; наиболее существенные коррозионные поражения вызваны сенсибилизацией в процессе термического цикла при многопроходной сварке высокоуглеродистой стали;
- при использовании сварочных материалов менее легированных по сравнению с основным металлом ($PRE_{мет.шва} \leq PRE_{осн.мет.}$) питтинговая коррозия сосредоточена преимущественно в металле шва; однако применение высоколегированных сварочных материалов ($\Delta PRE$ = 4,1÷7,5) также не исключает ПК в зоне шва при сенсибилизации границ дендритов литого металла, если в нем повышена концентрация углерода (0,09-0,12 % С), или при образовании продуктов распада δ-феррита – в случае сварки аустенитно-ферритными материалами.

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

3. Установлено влияние послесварочной термической обработки сварных соединений на питтингостойкость:

- высокотемпературный нагрев (~1150 °С) способствует гомогенизации металла шва, линии сплавления, зоны термического влияния 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 нержавеющих азотсодержащих сталей, безопасна при использовании низкоуглеродистых сварочных материалов и интенсифицирует ПК в металле шва и околошовной зоне – при сварке высокоуглеродистыми материалами.

4. Результаты испытаний на стойкость к ПК, выполненные в лабораторных условиях, подтверждены при экспонировании сварных образцов в природной морской воде Черного и Южно-Китайского морей; получена корреляционная зависимость значений максимальной глубины питтингов в металле шва при двухгодичном размещении сварных соединений в Черном море ($h_{max}^{Черн.море}$) и при пятичасовой выдержке аналогичных образцов в растворе хлорного железа при 60 °С ($h_{max}^{лабор.}$): $h_{max}^{Черн.море}$ =22,2·$h_{max}^{лабор.}$–11,9; показано, что в отличие от «канавочной» (гальванической) коррозии по линии сплавления в сварных соединениях низколегированных сталей вследствие применения сварочных материалов, отличающихся величиной электродного потенциала от основного металла, для разнородных сварных соединений нержавеющих азотсодержащих сталей ($PRE_{мет.шва}$ >> $PRE_{осн.мет.}$) отдельные коррозионные поражения в околошовной зоне характерны только в случае сенсибилизации высокоуглеродистых материалов.

5. Показано, что металл сварных соединений азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ устойчив к коррозионному растрескиванию в 3,5 % NaCl при испытании методом консольного изгиба образцов с надрезом и трещиной, выращенной в металле шва, по линии сплавления и в зоне термического влияния.

6. Высокая сходимость величин потенциала коррозии ($E_{корр}$ = +0,13 ÷ +0,35) образцов азотсодержащей стали 04Х20Н6Г11М2АФБ, упрочненных различными способами, а также металла разных зон сварных соединений, свидетельствует об исключении риска возникновения контактной коррозии при их совместной эксплуатации в морской воде и, таким образом, принципиальной возможности применения отдельных элементов из них (кроме сенсибилизированных при старении материалов) при сборке единой конструкции. Следовательно, выбор способа упрочнения азотсодержащей стали для изготовления конкретных составных частей морских конструкций и изделий судового машиностроения регламентируется заданными механическими свойствами и требуемым уровнем стойкости к коррозионному растрескиванию, межкристаллитной и питтинговой коррозии.

7. Разработан комплекс рекомендаций по предотвращению коррозионного растрескивания, межкристаллитной и питтинговой коррозии азотсодержащих сталей, дифференцированных по области эксплуатации в морских условиях:

- при полном погружении в морскую воду главным образом требуется соблюдать ограничение по содержанию углерода (С ≤ 0,06 %), азота (не выше расчетного значения максимальной растворимости в стали) и суммарного количества ниобия и ванадия (%V+%Nb ≤ 0,4%; %Nb + 0,4·%V·≥ 7·(%C – 0,02)); рекомендовано создание гомогенной аустенитной структуры, достигаемой за счет совместного легирования никелем и марганцем (в свою очередь обеспечивающих максимально возможную концентрацию азота) и высоких значений температуры аустенитизации (>1050 °С при выдержке 4,5 мин/мм) и температуры

конца прокатки при ВТМО (>850 °С); для снижения количества вторичных карбонитридных фаз (в худшем случае – сенсибилизации) необходимо ускоренное охлаждение металла при закалке и ВТМО, а также проведение теплой прокатки и старения при температуре не выше 600°С; холодную пластическую деформацию целесообразно осуществлять со степенью обжатия 33-40 %; при несоблюдении описанных выше условий рекомендуется обеспечить равные значения индекса питтингостойкости $PRE_\delta = PRE_\gamma$ (при образовании δ-феррита), ограничить эксплуатационную температуру хлоридной среды до 50-90 °С (в зависимости от структурного состояния металла) и уровень обязательно применяемой в морской воде катодной поляризации ($E > -1{,}0$ В);

- для надежной эксплуатации в районе переменного смачивания морской водой (по ватерлинии) азотсодержащих сталей в качестве корпусного материала или плакирующего слоя биметалла требуется ограничение содержания углерода (не более 0,04-0,05 %) вследствие применения режимов термической обработки (закалка от ~900°С и отпуск при 600÷640°С), регламентированных для основного слоя из судостроительной стали и неоптимальных для нержавеющей стали (вызывающих межкристаллитную коррозию);
- при использовании азотсодержащих сталей в морских атмосферных условиях перечисленные рекомендации по оптимизации структурно-фазового состояния металла дополняются требованиями по механической обработке поверхности для исключения накопления солевых отложений, задержки влаги и конденсата на дефектах; показана принципиальная возможность применения покрытий на основе алюминия при обязательном условии получения качественного сплошного слоя и регулярного контроля его целостности при эксплуатации;
- применительно к сварным соединениям азотсодержащих сталей рекомендовано использование низкоуглеродистых сварочных материалов (С ≤ 0,06 %), в особенности для сварки толстолистового проката (40 мм и более); целесообразно соблюдение разницы значений индекса питтингостойкости $1{,}4 < PRE_{мет.шва} - PRE_{осн.мет.} < 4{,}5$ или выполнение облицовки сварных швов сварочными материалами, менее легированными Cr, Mo и N; совершенствование технологий сварки для снижения структурной неоднородности на участке распада аустенита в ЗТВ; проведение обязательной послесварочной аустенитизации сварных соединений, полученных при лазерной и электронно-лучевой сварке и других особо ответственных изделий; ограничение температуры (менее 600 °С) послесварочной термической обработки, направленной на снижение уровня остаточных сварочных напряжений и уменьшение деформации сварных конструкций.

8. Разработана методология проведения аттестационных, сертификационных и исследовательских испытаний нержавеющих, в т.ч. азотсодержащих сталей, применительно к мор-

ским условиям, включающая методики испытаний на коррозионное растрескивание, питтинговую и щелевую коррозию, гармонизированные с современными зарубежными стандартами. Комплекс ускоренных лабораторных испытаний (в модельных средах) дополнен натурными стендовыми испытаниями в природной морской воде.

Методики выпущены в виде 8 Руководящих документов (нормативно-технической документации) и внедрены в практику проведения сдаточных испытаний нержавеющих сталей, осуществляемых в Испытательной лаборатории конструкционных материалов «ПРОМТЕСТ КМ», аккредитованной в Российском морском регистре судоходства.

Процедура выполнения испытаний на питтинговую и щелевую коррозию опробована и внедрена в испытательных центрах металлургического (ООО «ОМЗ-Спецсталь») и судостроительных (АО «Адмиралтейский завод», ООО «Балтийский завод – Судостроение») предприятий. Методики испытаний на коррозионное растрескивание включены в перечень методик, применяемых ФГУП «Крыловский государственный научный центр» для проведения аттестационных испытаний (РД5.ИМЯН.218-2014 «Технология проведения аттестационных испытаний металлических корпусных материалов»). Разработанные методики позволяют оптимизировать выбор нержавеющих сталей (в части химического состава и технологии производства), а также их сварных соединений для элементов морских конструкций на стадии эскизного проектирования. Методики длительных стендовых испытаний прошли проверку при экспозиции образцов нержавеющих сталей и сварных соединений в природной морской воде Черного моря и Южно-Китайского моря.

Акты внедрения АО «Адмиралтейские Верфи», ООО «ОМЗ-Спецсталь», ФГУП «Крыловский государственный научный центр» и АО «ЦКБ МТ «Рубин» представлены в Приложении Д.

# 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 нержавеющих сталей аустенитного класса, легированных азотом (≥ 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 нержавеющих азотсодержащих сложнолегированных Cr-Mn-Ni-N-Mo-Nb-V сталей аустенитного класса с твердорастворным упрочнением после закалки ($\sigma_{0,2}$ = 380÷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·%Mo + 16·%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 $CaCl_2$ превышает 90 °C;
- обоснована необходимость ограничения содержания азота в стали не выше расчетного значения максимальной растворимости, исключающего связывание его 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 марганца (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 ΔPRE = $=PRE_{\delta}– PRE_{\gamma}$ и количеством ферритной фазы: при ΔPRE = 5 и незначительном количестве δ-феррита (0,5 %) повышение скорости ПК составляет до 20 %, при ΔPRE = 4 ÷ 10 и доле

феррита 5 ÷ 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 сенсибилизацией границ зерен при преимущественном выделении карбидов хрома, несмотря на различие до 25 раз в содержании азота (0,30÷0,50 %) и углерода (0,02÷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÷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÷900 °С до более узкого 700÷800 °С; граничные температуры (700 °С и 800 °С) рекомендованы для проведения провоцирующих нагревов при испытании на МКК;
- разработана формула $Nb + 0{,}4 \cdot V \cdot \geq 7 \cdot (C - 0{,}02)$ 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 04Х20Н6Г11М2АФБ в зависимости от структуры, сформированной при различных режимах высокотемпературной термомеханической обработки ($\sigma_{0,2}$ = 520÷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 Х18Н10Т 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 04Х20Н6Г11М2АФБ, после старения в течение 10-20 часов при 700 °С ($\sigma_{0,2}$ = 480÷860 МПа) и теплой прокатки при 800 °С со степенью обжатия от 11 до 70 % ($\sigma_{0,2}$ = 850÷1250 МПа), обусловленная существенным снижением концентрации азота и хрома в твердом растворе аустенита из-за образования внутризеренных частиц нитридов VN и (V,Nb)N, зернограничных карбидов типа $Me_{23}C_6$ (при > 0,06 %С) и нитридов хрома CrN, $Cr_2N$, $Cr_7N_3$. Снижение температуры термической или термодеформационной 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 04Х20Н6Г11М2АФБ, упрочненной холодной пластической деформацией без мартенситного превращения ($\sigma_{0,2}$ = 960÷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 немонотонной 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) обусловлено 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 04Х20Н6Г11М2АФБ, 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 04Х20Н6Г11М2АФБ 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 → сенсибилизированное состояние.

8. Установлено, что коррозионная стойкость сварных соединений азотсодержащей стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ 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 и коррозионных испытаний сталей и их сварных соедине-

ний, объединяющая лабораторные исследования и натурные стендовые испытания и обеспечивающая рациональный выбор высокопрочных нержавеющих 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 нержавеющих 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 ~900°С и отпуска при 600–640 °С) для обеспечения свойств основного металла (судостроительной 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 (≥ 0,30 %N) хромомарганцевоникелевой композиции легирования получать высокопрочные нержавеющие аустенитные стали, упрочненные с помощью различных способов термической и термодеформационной 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 ÷ +0,35 В по н.в.э.) исключат контактную (гальваническую) коррозию.

# ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВАС (HNS) – высокоазотистые стали (high nitrogen steels)
ВО – водородное охрупчивание
ВТМО – высокотемпературная термомеханическая обработка
$E_{ПО}$ – потенциал питтингообразования
$E_{РП}$ – потенциал репассивации
$E_{КОРР}$ – потенциал коррозии
ЗПН – закалка с прокатного нагрева
ЗТВ – зона термического влияния
КИН – коэффициент интенсивности напряжений
КР – коррозионное растрескивание
ЛМР – линейная механика разрушения
ЛС – линия сплавления
МКК – межкристаллитная коррозия
МКЭ – метод конечного элемента
н.в.э. – нормальный водородный электрод
х.с.э. – хлорсеребряный электрод сравнения
НЛМР – нелинейная механика разрушения
НП – направление проката
НС – нержавеющие стали
НТД – нормативно-техническая документация
ПК – питтинговая коррозия
ПНД (TWIP) – пластичность, наведенная двойникованием (twinning induced plasticity)
ПНП (TRIP) – пластичность, наведенная превращением (transformation induced plasticity)
СКРН – сульфидное (сероводородное) коррозионное растрескивание под напряжением
СРТ – скорость роста трещины
$T_{крит}^{КР}$ – критическая температура коррозионного растрескивания
ЩК – щелевая коррозия
ХД – холодная (пластическая) деформация
ЭДУ – энергия дефектов упаковки
ЭШП – электрошлаковый переплав
CPT – critical pitting temperature, критическая температура питтингообразования
CCT – critical crevice temperature, критическая температура щелевой коррозии
CTOD – crack tip open displacement, раскрытие в вершине трещины
HELP – hydrogen enhanced localized plasticity, водородно-стимулированная локализованная пластичность
HISC – hydrogen induced stress cracking, водородное охрупчивание
MARC – measure of alloying for resistance to corrosion, степень легирования нержавеющих сталей, определяющая стойкость к локальной коррозии
pH – показатель кислотности
PRE – pitting resistance equivalent, эквивалент сопротивления питтинговой коррозии
PREN – pitting resistance equivalent number, эквивалентное число сопротивления питтинговой коррозии
SCC – stress corrosion cracking, коррозионное растрескивание
SSRT – slow strain rate testing, деформирование с малой постоянной скоростью
β – параметр трещиностойкости, выявляющий склонность к КР
$K_{ISCC}$ – трещиностойкость в коррозионной среде или вязкость разрушения в коррозионной среде
$K_{IC}$ – критический коэффициент интенсивности напряжений
$K_{QSCC}$ – условная вязкость разрушения в коррозионной среде
$K_{QC}$ – условная вязкость разрушения на воздухе
$\sigma_{SCC}$ – разрушающее напряжение в коррозионной среде
$\sigma_C$ – разрушающее напряжение на воздухе
$l_{надр}$ – длина надреза образца прямоугольного сечения типа Шарпи
$l_{уст.\ тр.}$ – длина усталостной трещины, выращенной на вибрационной установке
M – разрушающий изгибающий (консольный) момент
$W_n$ – момент сопротивления нетто-сечения образца
L – плечо консольного момента (длина консольного рычага)
$P_w$ – разрушающая гиревая нагрузка
b – ширина образца
h – начальная высота (толщина) образца
$l$ – длина трещины

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ


1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. - М.: Физматлит, 2002. – 336 с.

2. Koch, G.H. Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States [Электронный ресурс] / G.H. Koch, M.P.H. Brongers, N.G. Thompson, Y.P. Virmani, J.H. Payer // Appendix A, FHWA-RD-01-156, Federal Highway Administration, U.S. Department of Transportation, Washington, D.C., March 2002. – 12 p. – Режим доступа: http//www.nace.org (дата обращения 24.08.2020).

3. Schmitt, G. Global Needs for Knowledge Dissemination, Research, and Development in Materials Deterioration and Corrosion Control [Электронный ресурс] / G. Schmitt, M. Schütze, G. F. Hays, W. Burns, E-H. Han, A. Pourbaix, G. Jacobson//World Corrosion Organization. U.S.A. New York, 2009. - 44p. – Режим доступа: http//www.corrosion.org›wco media/whitepaper (дата обращения 24.08.2020).

4. Herzberg, E.F. The Annual Cost of Corrosion for Army Ground Vehicles and Navy Ships [Электронный ресурс] / E.F. Herzberg, E.D. Ambrogio, C.L. Barker, E.F. Harleston, W.M. Haver, N.T. O'Meara, R.J. Marafioti, G.L. Stimatze, A. Timko, J.C. Tran. - Report SKT50T1, april 2006. - 206 p. – Режим доступа: http//www.nace.org (дата обращения 24.08.2020).

5. Baddoo, N.R. Stainless steel in construction: A review of research, applications, challenges and opportunities / N.R. Baddoo // Journal of Constructional Steel Research. - 2008. - 64(11), P.1199-1206.

6. Ganesh, R. Stainless steel - a metal par excellence / R. Ganesh // Minerals & Metals Review - June 2014. - P. 28-31.

7. Dong, H. The Recent Progress of Product Technologies of High Nitrogen Stainless Steels in China / H. Dong, Y. Lang, F. Rong, J. Su // Proceedings of the 10th Intern. Conference on High Nitrogen Steels (HNS 2009), Moscow, Russia. MISIS. 2009. - P.21-23.

8. Dusart, A. Life cycle costing analysis on stainless steel: Final Report ISSF Workshop / A. Dusart, H. El-Deeb, N. Jaouhari, D. Ka, L. R., Supervised by R. Greenstein and P. Pech. - Université Paris 1 Panthéon-Sorbonne, 2011. – 100 p.

9. Karlsson, L. Stainless steels. Past, Present and Future / L. Karlsson. - Svetsaren, ESAB AB. - 2004. - V.59, №1. - P. 47-52.

10. Stainless Steel For a Sustainable Future [Электронный ресурс] / Team Stainless. - 40 p. – Режим доступа: http//www.teamstainless.org (дата обращения 24.08.2020).

11. Sustainable steel: At the core of a green economy [Электронный ресурс] / World Steel Association, 2012. - 40 p. – Режим доступа: http//worldsteel.org (дата обращения 07.04.2020).

12. Stainless Steel for Coastal and Salt Corrosion Applications [Электронный ресурс] / Designer Handbook. Specialty Steel Industry of North America, 2012. - 18p. – Режим доступа: http://www.ssina.com/publications/salt_corrosion.html (дата обращения 25.08.2020).

13. Omura, K. Product Development on Market Trends of Stainless Steel and Its Future Prospects / K. Omura, S. Kunioka, M. Furukawa / Nippon Steel Technical Report No. 99, September 2010. - P.9-

19.

14. Henzel, M. Pedestrian bridges in stainless steel / M. Henzel, I. Taylor / Euro Inox, Building series, 2004. - V.7. - 24p.

15. Pedeferri, P. Behaviour of stainless steels in concrete. Repair and rehabilitation of reinforced structures: the state of the art / P.Pedeferri et al.; Ed: S. Arya. - W.F. American Society of Civil Engineers, 1998. - P.192-206.

16. Schiegg, Y. Initiation and Corrosion Propagation of Stainless Steel Reinforcements in Concrete Structures / Y. Schiegga, C.-H. Voûtea, H. Peter, S. Hasler, U. Urlau / Eurocorr 2004, France, Nizza. Conference Proceedings - 2004. - P. 1-11.

17. Olsson, J. Stainless steels for SWRO plants high-pressure piping, properties and experience / J. Olsson, K. Cosic // Acom - AvestaPolarit AB. - 2003. - №4.- P.1-98.

18. Farrell, R. Modern Chemical Tankers / R. Farrell, C. Barras, R. A. Goodwin // SNAME Transactions. - 1994. - V.102. - P.325-365.

19. Yuasa, K. Key Technologies of Mitsubishi LNG Carriers - Present and Future / K. Yuasa, K. Uwatoko, J. Ishimaru. - Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Technical Review, 2001. - V.38, №2. - P.47-51.

20. Newson, T. Stainless Steels - Applications, Grades and Human Exposure / T. Newson. - AvestaPolarit Oyj Abp, Doc. 38, 2001. - 31p.

21. Легостаев, Ю.Л. Освоение морского пути по Северному Ледовитому океану и создание корпусных материалов и средств их коррозионно-эрозионной защиты при эксплуатации ледоколов и стационарных морских ледостойких буровых установок / Ю.Л. Легостаев // Вопросы материаловедения. - 2012. - №2 (70). - С. 224-226.

22. Цой, Л. Ледокол XXI века или ржавый утюг? / Л. Цой, Ю. Легостаев, Ю. Кузьмин // Морской флот. - 2014. - №4. - С.42-52.

23. Кузьмин, Ю.Л. Особенности расчета систем катодной защиты судов ледового плавания и ледоколов / Ю.Л. Кузьмин // Технология судостроения. - 1990. - №3. - С.72.

24. Кузьмин, Ю.Л. Ледостойкие анодные узлы для систем катодной защиты от коррозии / Ю.Л. Кузьмин, В.Н. Трощенко, Т.Е. Медяник, Г.В. Тарандо // Судостроение. - 2001. - №6. - С. 48-49.

25. Stainless Steel New Applications in Shipbuilding [Электронный ресурс] / Shipbuilding - Режим доступа: http://www.worldstainless.org/transport_applications/shipbuilding (дата обращения 26.08.2020).

26. Рекламный проспект фирмы ArcelorMittal: UR™64: A non magnetic high strength stainless steel. [Электронный ресурс] - 2016. - Режим доступа: http://industeel.arcelormittal.com (дата обращения 26.08.2020).

27. Magnetische Eigenschaften nichtrostender Stähle / Düsseldorf [Электронный ресурс] / Informationsstelle Edelstahl Rostfrei Merkblatt 827. - 2013. - 22p. - Режим доступа: www.edelstahl-rostfrei.de (дата обращения 26.08.2020).

28. Sedriks, A.J. Corrosion Resistance, Coating, and Magnetic Property Issues of Nonmagnetic Austen-

itic Stainless Steel for Ship Hulls / A.J. Sedriks, P.J. Dudt // Corrosion. - 2001. - V.57, №1. - P. 84-91.

29. Материалы для судостроения и морской техники. Справочник в 2-х т. / под ред. Горынина И.В. - СПб: НПО «Профессионал», 2009. - Т.1. - 776 с.

30. Малигас, М. Выбор материалов для шельфовой арматуры / М. Малигас // Арматуростроение. - 2011. - №3 (72). - С.67-71.

31. Богорад, И.Я. Коррозия и защита морских судов / И.Я. Богорад, Е.В. Искра, В.А. Климова, Ю.Л. Кузьмин - Л.: Судостроение, 1973. - 392с.

32. Люблинский, Е.Я. Коррозия и защита судов: Справочник / Е.Я. Люблинский, В.Д. Пирогов, Е.П. Куцевалова, Ю.Л. Кузьмин и др. [Под ред. Е.Я. Люблинского и В.Д. Пирогова]. - Л.: Судостроение, 1987. - 376с.

33. Люблинский, Е.Я. Протекторная защита морских судов и сооружений от коррозии / Е.Я.Люблинский. - Л.: Судостроение, 1979. - 188с.

34. Новая технология защитит гребные винты судов от коррозии [Электронный ресурс] / Крыловский государственный научный центр - 2013. - Режим доступа: http://krylov-center.ru (дата обращения 26.08.2020)

35. Byrne, G. The Selection Of Superduplex Stainless Steel For Oilfield application / G. Byrne, R. Francis, G. Warburton // Corrosion. - 2004. - Paper № 041233. - 10p.

36. McGuire, M.F. Stainless Steels for Design Engineers / M.F. McGuire. - ASM International, 2008. - 310p.

37. Скорчеллети, В.В. Теоретические основы коррозии металлов / В.В. Скорчеллети - Л.: Химия, 1971. - 284с.

38. Розенфельд, И. Л. Атмосферная коррозия металлов / И.Л. Розенфельд - М.: Наука, 1960. - 371с.

39. Розенфельд, И. Л. Коррозия и защита металлов (локальные коррозионные процессы) / И.Л. Розенфельд - М.: Металлургия, 1970. - 448с.

40. Структура и коррозия металлов и сплавов: Атлас. Справ. Изд./ Сокол И.Я., Ульянин Е.А., Фельдгандлер Э.Г. и др. - М.: Металлургия, 1989.-400с.

41. Томашов, Н.Д. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова - М.: Металлургия, 1986. - 359с.

42. ASM Specialty Handbook Stainless Steels / Ed. J. R. Davis. The materials information society. USA, 1994. - 584p.

43. Corrosion: Understanding the Basics / Ed. J.R. Davis. ASM International. 2000. - 563 p.

44. Metals Handbook. Ninth Edition. Volume 13. Corrosion / Ed. L.J. Korb, D.L. Olson. - USA: ASM International, 1994. - 500p.

45. Stainless Steels: An Introduction and Their Recent Developments / Ed. J.K.L. Lai, K.H. Lo, C.H. Shek // Bentham Books Publishers. - 2012. - 173p.

46. Lo, K.H. Recent Developments in Stainless Steels / K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai // Materials Science and Engineering R. - 2009. - 65. - P.39-104.

47. Handbook of Stainless Steel / Outokumpu Oyj. - 2013. - 92p.

48. Leffler, B. Stainless steels and their properties / B. Leffler // Outokumpu Technical article, 2005. - 45p.

49. Hashimoto, K. 2002 W.R. Whitney award lecture: in persuit of new Corrosion-Resistant Alloys / K. Hashimoto // Corrosion. - 2002. - V.58, №9. - P.715-722.

50. Морская коррозия: Справ. изд. под ред. Шумахера М.М. - М.: Металлургия, 1983. - 512с.

51. Marcus, P. Corrosion Mechanisms in Theory and Practice / P. Marcus, CRC Press, 2011. - P.941.

52. Кузьмин, Ю. Л. Электрохимическая протекторная защита от питтинговой, язвенной и щелевой коррозии в морской воде судостроительных нержавеющих 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.

53. Kamachi Mudali, U. Pitting corrosion of austenitic stainless steels and their weldments / U. Kamachi Mudali, M.G. Pujar // Corrosion of austenitic stainless steels: mechanism mitigation and monitoring / Ed. H. S. Khatak, Baldev Raj. - Woodhead Publishing Ltd., Cambridge. - 2002. - P.74-105.

54. Corrosion Test and Standards: Application and Interpretation / Ed. R. Baboian. - USA: ASTM - 1995. - 764p.

55. Jarglius-Petterson, R.F.A. Application on the Pitting Resistance Equivalent Concept to Some Highly Alloyed Austenitic Stainless Steels / R.F.A. Jarglius-Petterson // Corrosion. - 1998. - V.54, №2. - P.162-168.

56. Ogawa, T. Effect of Composition Profiles on Metallurgy and Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steels Weld Metals / T. Ogawa, T. Koseki // Welding journal. - 1989. - V.68, №5. - P.181-191.

57. Perren, R.A. Corrosion Resistance of Super Duplex Stainless Steels in Chloride Ion Containing Environments: Investigation by Means of a New Microelectrochemical Method. Pt. I. Precipitation-Free States / R.A. Perren, T.A. Suter, P.J. Uggowitzer, L. Weber, R. Magdowski, H. Böhni, M.O. Speidel // Corros.Sci. - 2001. - V.43, №4. - P.707-726.

58. Uggowitzer, P.J. Nickel Free High Nitrogen Steels / P.J. Uggowitzer, R. Magdowski, M.O. Speidel // ISIJ International. - 1996. - V.36, №7. - P.901-908.

59. Reynders, B. Effect of Nitrogen on the Passivity and Passivity Breakdown of High Nitrogen Austenitic Steels / B. Reynders, M. Stratman // Proc. of the 7th. Internat. Symp. on Passivity. Passivation of Metals and Semiconductors / Switzerland-Germany-UK-USA: Trans. Tech. Publications. - 1994. - P.731-740.

60. Menzel, J. High Nitrogen Ni-Free Austenitic Steels for Medical Applications / J. Menzel, W. Kirchner, G. Stein // ISIJ International. - 1996. - V.36, №7. - P.893-900.

61. Steinsmo, U. Critical Crevice Temperature for High-Alloyed Stainless Steels in Chlorinated Seawater Applications / U. Steinsmo, T. Rogne, J.M. Drugli, P.O. Gartland // Corrosion. - 1997. - V.53, №1. - P.26-32.

62. Steinsmo, U. Aspects of Testing and Selecting Stainless Steels for Seawater Applications / U. Steinsmo, T. Rogne, J.M. Drugli // Corrosion. - 1997. - V.53, №12. - P.955-964.

63. Bernhardsson, S. Performance of a Highly Alloyed Stainless Steel in Marine Environments / S. Bernhardsson, R. Mellstrom, et al. // Anti-Corrosion Methods and Materials. - 1985. - V.32, №4. - P.11.

64. Oldfield, J.W. Crevice Corrosion Resistance of Commercial and High Purity Experimental Stainless Steels in Marine Environments / J.W. Oldfield // Corrosion. - 1990. - V.46, №7. - P.574-581.

65. Улиг, Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г.Г. Улиг, Р.У. Реви - Л.: Химия, 1989. - 456с.

66. Кеше, Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы / Г. Кеше -М.: Металлургия, 1984. - 400с.

67. Чигал, В. Межкристаллитная коррозия нержавеющих сталей / В. Чигал - Л.: Химия, 1969. - 232с.

68. Погодин, В.П. Межкристаллитная коррозия и коррозионное растрескивание нержавеющих сталей в водных средах / В.П. Погодин, В.Л. Богоявленский, В.П. Сентюрев. - М.: Атомиздат, 1970. - 424с.

69. Каспарова, О.В. Нарушение пассивного состояния границ зерен и межкристаллитная коррозия нержавеющих сталей / О.В. Каспарова // Защита металлов. - 1998. - Т.34, № 6. - С.585-591.

70. Каховский, Н.И. Сварка высоколегированных сталей / Н.И. Каховский. - Изд. Техніка, 1975. - 376с.

71. Паршин, А.М. Материаловедение. Технология конструкционных материалов. Радиационное материаловедение / А.М. Паршин, А.Н. Тихонов, Ю.С. Васильев, Н.Б. Кириллов, М.И. Криворук. - СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. - 331с.

72. Cho, K.-W. Galvanic Corrosion Behavior between Duplex and Austenitic Stainless Steels / K.-W. Cho, K.-T. Kim, S.-K. Ahn,. J.-S. Lee, J.-S. Kim // 218th ECS (The Electrochemical Society) Meeting. - 2010. - Abstract #1250.

73. Кемхадзе, В.С. Коррозия и защита металлов во влажных субтропиках / В.С. Кемхадзе. - М.: Наука, 1983. - 107с.

74. Frankel, G.S. Pitting Corrosion of Metals. A Review of the Critical Factors / G.S. Frankel // Journal of the Electrochemical Society. - V.145, №6. - 1998. - P.2186-2198.

75. Davis, J.R. Corrosion of Weldments / ASM International, 2006. - 230p.

76. Gooch, T.G. Corrosion behaviour of welded stainless steel / T.G. Gooch // Supplement to the Welding Journal, 05/1996. - P.135-154.

77. ASM Handbook. Volume 6: Welding, Brazing, and Soldering / Publisher: ASM International, 1993. - 1299p.

78. Липпольд, Д. Металлургия сварки и свариваемость нержавеющих сталей / Д. Липпольд, Д. Котеки // Изд. Политехн. ун-та, 2011. - 467с.

79. Shankar, V. Solidification cracking in austenitic stainless steel welds / V. Shankar, T.P.S. Gill, S.L. Mannan, S. Sundaresan // Sādhanā. - V.28, Parts 3 & 4, June/August 2003, P.359 - 382.

80. Brooks, J.A. A fundamental study of the beneficial effects of δ-ferrite in reducing weld cracking / J.A. Brooks, A.W. Thompson., J.C. Williams // Weld. J. - 1984. - №63. - P.71-83.

81. Materials in Marine Systems and Structures. / Treatise on Materials Science and Technology. / Ed. D.F. Hasson, C.R. Crowe. - 1988. - V.28. - P.102-108.

82. Latanision, R.M. Aqueous Corrosion Resistance / R.M. Latanision, A.J. Sedriks // Journal of Metals. - 1987. - V.39, №12. - P.20-24.

83. ISO 8249:2000 Welding - Determination of Ferrite Number (FN) in austenitic and duplex ferritic-austenitic Cr-Ni stainless steel weld metals

84. ASTM E562-08 Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count.

85. ГОСТ Р 53686-2009 Сварка. Определение содержания ферритной фазы в металле сварного шва аустенитных и двухфазных феррито-аустенитных хромоникелевых коррозионностойких сталей.

86. РМД 2730.300.08-2003 Руководящий методический документ. Определение содержания ферритной фазы магнитным методом в хромоникелевых сталях аустенитного класса.

87. Cragnolino, G. Environmental Factors in the Stress Corrosion Cracking of Type 316L Stainless Steel and Alloy 825 in Chloride Solutions / G. Cragnolino, D.S. Dunn, N. Sridha // Corrosion. - 1996. - V.52 (3). - P.194-203.

88. Богоявленский, В.Л. Коррозия сталей на АЭС с водным теплоносителем. - М.: Энергоатомиздат, 1984. - 168с.

89. Hurley, M.F. Transgranular Stress Corrosion Cracking of 304L Stainless Steel Pipe Clamps in Direct Use Geothermal Water Heating Applications / M.F. Hurley, C.R. Olson, L.J. Ward, B.J. Jaques, K.A. Johnson, J.K. Gunnerson, D.P. Butt // Engineering Failure Analysis. - 2013. - V.33 - P.1-21. http://scholarworks.boisestate.edu/mse_facpubs/164

90. Wintle, J. Investigations on the susceptibility to atmospheric-induced stress corrosion cracking of austenitic Stainless Steel nuclear structures / J. Wintle, Y.J. Janin, S. Lyon // 22nd Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology (SMiRT 22) San Francisco, California, USA - August 18-23, 2013. - V.1. - P.1652-1661.

91. Malik, A.U. An overview of the localized corrosion problems in seawater desalination plants - Some recent case studies / A.U. Malik, I. Andijani, M. Mobin, S. Al-Fozan, F. Al-Muaili, M. Al-Hajiri // Desalination and Water Treatment. - 2010. - V.20. - P.22-34.

92. Карзов, Г.П. Физико-механическое моделирование процессов разрушения / Г.П. Карзов, Б.З. Марголин, В.А. Швецова // СПб.: Политехника, 1993. - 391с.

93. Карзов, Г.П. Зарождение и развитие коррозионного растрескивания в металле теплообменных труб парогенераторов типа ПГВ-1000 в стояночных и нестационарных режимах эксплуатации / Г.П. Карзов, С.А. Суворов, В.А. Федорова // Материалы 8-го межд. семинара по горизонтальным парогенераторам. - ОАО ОКБ «Гидропресс», г. Подольск Моск. обл. - 19-20 мая 2010.- С.1-11.

94. Speidel, M.O. Applications and Services / M.O. Speidel // High Nitrogen Steels and Stainless Steels (manufacturing, properties and applications) / Eds. B. Raj and U. K. Mudali, Alpha Science International Ltd., Pangbourne, UK; Copiraight Narosa Publishing House, New Delhi, 2004. - P.243-255.

95. Prosek, T. Low Temperature Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels in the Atmosphere in Presence of Chloride Deposits / T. Prosek, A. Iversen, C. Taxen, D. Thierry // Corrosion. - V.65, №2. - 2009. - P.105-117.

96. Che-Sheng Chen, P. Applicability of the Competition Concept in determining the Stress Corrosion Cracking Behaviour of Austenitic Stainless Steels in Chloride Solutions / P. Che-Sheng Chen, T. Shinohara, S. Tsujikawa // Zairyo-to-Kankyo. - 1997. - №46, №5. - P.313-320.

97. Parrott, R. Chloride stress corrosion cracking in austenitic stainless steel / R. Parrott, H. Pitts // Health and Safety Laboratory, Buxton, Derbyshire, UK. - 2011. - 62p.

98. Pettersson, R. Stress Corrosion Resistance of Duplex Grades / R. Pettersson, E. Johansson // ACOM, Outokumpu Stainless AB. - 2011. - №1. - P.10-22.

99. Pettersson, R. Avoiding catastrophic corrosion failure of stainless steels (CORINOX) / R. Pettersson, E. Johansson, J. Flyg, B. Zhu, V. Matres, G. Pimenta, H. Leinonen, U. Kivisäkk, G. Hochörtler, L. Nikupeteri, T. Ohligschläger, I. Skalski // Final report, Contract No RFSR-CT-2006-00022, EUR 25003 EN, (Luxembourg: Office for Official Publications of the European Communities, RFCS publications, 2011. - 92 p.

100. Manchet, S.L. Resistance to Stress Corrosion Cracking of Duplex Stainless Steels / S.L. Manchet, A. Fanica, C. Lojewski // NACE International, Paper No. 2086. – 2013. - P. 1-11.

101. Ward, C.T. Intergranular Attack of Sensitized Austenitic Stainless Steel by Water Containing Fluoride lons / C.T. Ward, D. L. Mathis, R.W. Staehle // Corrosion. - 1969. - V. 25,№ 9. - P. 394-396.

102. Steigerwald, R. F. Intergranular Corrosion of Stainless Alloys / R. F. Steigerwald. - ASTM International STP 656, 1978. – 256 p.

103. Zucchi, F. The intergranular stress corrosion cracking of a sensitized AISI 304 IN NaF and NaCl solutions / F. Zucchi, G. Trabanelli, G. Demertzis // Corrosion Science. - 1988. - V.28, №1. - P. 69-79.

104. Almubarak, A. Corrosion Behavior of the Stressed Sensitized Austenitic Stainless Steels of High Nitrogen Content in Seawater / A. Almubarak, W. Abuhaimed, A. Almazrouee // International Journal of Electrochemistry. – 2013. - P.1-7. http://dx.doi.org/10.1155/2013/970835.

105. Макарова, Н.А. Стойкость низкосенсибилизированной стали 08Х18Н10Т к коррозионному растрескиванию при температурах, близких к комнатной / Н.А. Макарова, А.А. Назаров // Защита металлов. - 1997. - Т.33, №5. - С.489-492.

106. Gnanamoorthy, B. Stress Corrosion Cracking of Unsensitised Stainless Steels in Ambient-Temperature Coastal Atmosphere / B. Gnanamoorthy // Materials Performance. - 1990. - № 12. - P.63-65.

107. Cook, A.B. Assessing the risk of under-deposit chloride-induced stress corrosion cracking in austenitic stainless steel nuclear waste containers / A. B. Cook, S. B. Lyon, N. P. C. Stevens, M. Gunther, G. McFiggans, R. C. Newman, D. L. Engelberg // Corrosion Engineering, Science and Technolo-

gy. - 2014. - V. 49, N. 6. - P.529-534.

108. Kolman, D. G. An Assessment of the Corrosion, Stress Corrosion Cracking, and Embrittlement Susceptibility of 3013 Storage Containers / D. G. Kolman // Los Alamos National Laboratory report LA-UR-98-5762, Revision 1, July 1999.

109. Kain, R.M. Marine Atmosphere Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel / R.M. Kain // Material Performance. - 1990. - V.29, №12. - P.60-62.

110. Fairweather, N.D. Stress-Corrosion Crack Initiation of Type 304 Stainless Steel in Atmospheric Environments Containing Chloride: Influence of Surface Condition, Relative Humidity, Temperature and Thermal Sensitization / N.D. Fairweather, N. Platts, D.R. Tice // Corrosion/2008 paper number 485, NACE International, Houston, Texas. - 2009. - P.4277-4292.

111. Hayashibara, H. Effects of Temperature and Humidity on Atmospheric Stress Corrosion Cracking of 304 Stainless Steel / H. Hayashibara, M. Mayuzumi, Y. Mizutani, J. Tani // Corrosion/2008 paper number 492, NACE International, Houston, Texas. - 2009. - P.4375-4383.

112. Bayssie, M. Evaluation of Austenitic Stainless Steel Dry Storage Cask Stress Corrosion Cracking Susceptibility / M. Bayssie, D. Dunn, A. Csontos, Le. Caseres, T. Mintz // 14th International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactors 2009. American Nuclear Society. - V.1. - P.1452-1461.

113. Sender, U. Stress Corrosion Cracking on stainless steel in Swedish swimming pool buildings / U. Sender // Stainless Steel World. - 2002. - V.14. - P.56-59.

114. Oldfield, J.W. Room temperature stress corrosion cracking of stainless steels in indoor swimming pool atmospheres / J.W. Oldfield., B. Todd // Br. Corros. J. - 1991. - V.26, №3. - P.173-182.

115. Heselmans, J. Fatal Accident in Dutch Swimming Pool caused by Environmentally Cracked Bolts / J. Heselmans P. Vermeij // Corrosion/2013 paper number 2331, NACE International, Houston, Texas. - 2013. - P.1-13.

116. Sjong, A. Marine Atmospheric SCC of Unsensitized Stainless Steel Rock Climbing Protection / A. Sjong, L. Eiselstein // Journal of Failure Analysis and Prevention. - 2008. - V.8. - P.410-418.

117. Малышев, В.Н. Коррозионное растрескивание стали Х18Н10Т в однонормальном растворе соляной кислоты при комнатной температуре, инициируемое наводораживанием / В.Н. Малышев // Вопросы материаловедения. - 2010. - №1 (61). - С.117-125.

118. Малышев, В.Н. Особенности наводораживания поверхностных слоев металла при коррозии стали Х18Н10Т в растворе соляной кислоты при комнатной температуре / В.Н. Малышев // Вопросы материаловедения. - 2011. - №4 (68). - С.116-123.

119. Малышев, В.Н. Оценка элементного состава металла стенок микротрещин, образующихся при коррозионном растрескивании стали Х18Н10Т в хлоридных растворах, по данным рентгеноспектрального микроанализа / В.Н. Малышев, С.Н. Петров // Вопросы материаловедения. - 2013. - №3 (75). - С.94-99.

120. Popoola, L.T. Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation / L.T. Popoola, A.S. Grema, G.K. Latinwo, B. Gutti, A.S. Balogun // International Journal of Industrial Chemis-

try. Springer Open Journal 4. - 2013. - 15p. http://www.industchem.com/content/4/1/35

121. Бибиков, Н.Н. Электрохимическая защита морских судов от коррозии / Н.Н. Бибиков, Е.Я. Люблинский, Л.В. Поварова - Л.: Судостроение, 1971. - 264с.

122. Кузьмин, Ю.Л. Катодная защита наложенным током – современный высокоэффективный способ долговременной защиты судов и морской техники от коррозии / Ю.Л. Кузьмин, О.А. Ставицкий // Судостроение. - 2012. - №4. - С.46-51.

123. Кузьмин, Ю.Л. Коррозия и электрохимическая защита морских судов / Ю.Л. Кузьмин, А.С. Орыщенко - СПб: Изд-во АНО ЛА Профессионал, 2017. - 288с.

124. ГОСТ 26251-84. Протекторы для защиты от коррозии. Технические требования.

125. ГОСТ 26501-85 Корпуса морских судов. Общие требования к электрохимической защите.

126. РД 5.9042-80. Единая система защиты от коррозии и старения. Защита протекторная корпусов судов. Правила и нормы проектирования.

127. РД 5.9149-83. Единая система защиты от коррозии и старения. Защита катодная корпусов судов. Правила и нормы проектирования.

128. РД 31.28.10-97. Комплексные методы защиты судовых конструкций от коррозии. ЦНИИМФ.

129. РД 31.35.07-83. Руководство по электрохимической защите от коррозии металлоконструкций морских гидротехнических сооружений в подводной зоне. «Ленморниипроект».

130. Uhlig, H.H. The Role of Nitrogen in 18-8 Stainless Steel / H.H. Uhlig // Trans. Am. Soc. Met. - 1942. - V.30. - P.947.

131. Rapatz, F. Verwendungsmöglichkeiten von nichtrostenden und hitzebeständigen Ståhlen mit Stickstoffzusatz / F. Rapatz // Stahl und Eisen. - 1941. - №61 (48). - P.1073-1078.

132. Приданцев, М.В. Высокопрочные аустенитные стали / М.В. Приданцев, Н.П. Талов, Ф.Л. Левин // М.: Металлургия, 1969. - 248с.

133. Gavriljuk, V.G. High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications / V.G. Gavriljuk, H. Berns // Springer - Verlag Berlin Heidelberg, 1999. - 378p.

134. Гаврилюк, В.Г. Физические основы азотистых сталей / В.Г. Гаврилюк // Перспективные материалы. Т. II. Конструкционные материалы и методы управления их качеством. - Тольятти: ТГУ, МИСИС, 2007. - Глава 1. - С.5-74.

135. Lula, R.A. High Manganese Austenitic Steels: Past, Present and Future // High Manganese High Nitrogen Austenitic Steels. Proceeding of Two Conferences. Cincinnati Ohio, 10-15 October 1987 and Chicago, Illinois, 2-4 November 1992 / Ed. Lula R.A. - ASM International, USA. - 1993. - P.1-12.

136. Balachandran, G. Stainless Steel Processing to Meet Advanced Applications / G. Balachandran, V. Balasubramanian // Advanced Materials Research. - 2013.- V.794. - P.135-158.

137. Balachandran, G. Developments in the Manufacture of High Nitrogen Stainless Steels / G.Balachandran // High Nitrogen Steels and Stainless Steels (manufacturing, properties and applica-

tions) / Eds. B. Raj and U.K. Mudali, Alpha Science International Ltd., Pangbourne, UK; Copiraight Narosa Publishing House, New Delhi, 2004. - P.40-93.

138. Postle, M. Manganese, The Global Picture – A Socio Economic Assessment / M. Postle, T. Nwaogu, S. Upson, C. Clark, A. Heinevetter // Rapport préparé par Risk & Policy Analysts Ltd (RPA) pour l'Institut International du Manganèse - Disponible en ligne. - 2015. - 58p.

139. Freshser, J. Metallurgie und Eigenschaften unter hohem Druck erschmolzenerstickstoffhaltiger Stähle / J. Freshser, Ch. Kubisch // Berg und Hüttenmännische Monatshefte. - 1963. - Bd.108 (11). - S.369-380.

140. Irvine, K.J. The strength of austenitic stainless steels / K.J. Irvine, T. Gladman, F.B. Pickering // J. Iron Steel Inst. - 1969. - V.207. - P.1017-1028.

141. Raj, B. Historical Evolution of HNS Alloys / B. Raj, U.K. Mudali / High Nitrogen Steels and Stainless Steels (manufacturing, properties and applications) / Eds. B. Raj and U. K. Mudali, Alpha Science International Ltd., Pangbourne, UK; Copiraight Narosa Publishing House, New Delhi, 2004. - P.1-9.

142. Speidel, M.O. Nichtmagnetisierbare Stähle fur Generator-Kappenringe, ihr Widestand gegen Spannungsrisskorrosion und Wasserstoffversprődung / VGB Kraftwerkstechnik. - V.61. - 1981. - P.417-427.

143. Pat. 4493733 USA, Int.Cl. 3 C22C38/58. Corrosion-Resistant Non-Magnetic Steel Retaining Ring for a generator / M. Yamamoto, T. Yebisuya, M. Kamai, K. Tajima. - Publ. 15.01.85.

144. Balyts'kyi, O.I. Corrosion-mechanical characteristics of the materials of nonmagnetic retaining rings of turbogenerators. II. High-nitrogen 18Mn−18Cr steels / O.I. Balyts'kyi // Materials Science. - 1998. - V.34, №1. - P. 97-109.

145. Науменко, В.В. Азот в аустенитных нержавеющих сталях различных систем легирования / В.В. Науменко, А.П. Шлямнев, Г.А. Филиппов // Металлург. - 2011. - №6. - С.46-53.

146. Stein, G. Manufacturing and operation of retaining rings made out of stress corrosion resistant steels / G. Stein, J. Menzel, W. Kirschner // MaTeh' 1996: Proc. 1-st Int. Conf. «Development , Testing and Application of Materials» (Opatija, Croatia, 2 - 5 Oct., 1996). - P.203-208.

147. Геллер, А.Л. Новые конструкционные стали в Европе и новые подходы к их разработке (по материалам европейской печати) / А.Л. Геллер // Изд.: Донецький національний технічний університет. - 2011. http://ea.donntu.edu.ua

148. Ritzenhoff, R. Corrosion resistance of high nitrogen steels / R. Ritzenhoff, A. Hahn // Corrosion Resistance, Ed. H. Shih, chapter 3. - InTech, Shanghai, China, 2012. - 28p.

149. Shytov, E.V. Problems of P-900 steel retaining rings production / E.V. Shytov, E.Y. Kolpishon, M.V. Ivanova, Y.J. Utochkin, Y.M. Batov // Materials of International Conference on High Nitrogen Steels 2006, August 29-31,2006, Jiuzhaigou Valley, China.- P.290-294.

150. Nonmagnetic stainless steels Amagnit / brochure Schmolz+Bickenbach. http://dew-stahl.com

151. Drilling Tools General Catalog / ThyssenKrupp Materials France. – 2003. 19p.

152. Drilling Tools Catalog / Oilfield Services and Supplies Pte Ltd, Singapore, 1999. - 44p.

http://www.ossapi.com

153. Ishizaka, J. Development and production of 18Cr-18Mn non-magnetic retaining ring with high yield strength / J. Ishizaka // ISIJ Int. - 1990. - V.30 (8). - P.587–593.

154. Сводный каталог / SMF International Marketing Division. - 1999. - 36p.

155. Saller, G. High Nitrogen Alloyed Steels for Nonmagnetic Drill Collars. Standard Steel Grades and Latest Developments / G. Saller, H. Aigner // Materials and Manufacturing Processes. – 2004. - V.19, №1. - P.41-49.

156. Просвирин, В.И. Влияние азота на свойства стали с высоким содержанием хрома / В.И. Просвирин, Н.П. Агапова // Сб. трудов ЦНИИТМАШ «Азот в стали» - М.: Машгиз, 1950. - вып.29. - С.5.

157. Самарин, А.М. Замена никеля азотом в жароупорной стали / А.М. Самарин // Известия АН СССР. ОТН - 1944. - № 1-2. - 230с.

158. Бабаков, А.А. Замена никеля марганцем и азотом в нержавеющих сталях / А.А. Бабаков // МиТОМ. - 1961. - № 11. - С.25-30.

159. Шапиро, М.Б. Новая коррозионно-стойкая сталь с азотом для химического машиностроения / М.Б. Шапиро, А.П. Горленко // Химическое машиностроение. - 1975. - №4. - С.19-21.

160. Еспер, Г. Прочностные свойства нержавеющих сталей с повышенным содержанием азота и возможности их применения / Г. Еспер, В. Веслинг, Я. Ахтелик // Черные металлы. - 1966. - № 21. - С.73-85.

161. Блинов, В.М. Структура и механические свойства стареющих немагнитных нержавеющих сталей / В.М. Блинов, О.А. Банных, Л.Л. Стремина // Изв. АН СССР. Металлы, 1978. - №1.- С.177-181.

162. Банных, О.А. Дисперсионно-твердеющие немагнитные ванадийсодержащие стали / О.А. Банных, В.М. Блинов. - М.: Наука, 1980. - 190с.

163. Владимиров, В.Ф. Опыт производства отливок из сталей, легированных азотом / В.Ф. Владимиров, Я.Е. Чивиксин. - Ленинград: ЛДНТП, 1972. - 24с.

164. Ригина, Л.Г. Легирование стали азотом / Л.Г. Ригина, Я.М. Васильев, В.С. Дуб, Э.Ю. Колпишон, С.Ю. Афанасьев // Электрометаллургия. - 2005. - №2. - С.15-21.

165. Колпишон, Э.Ю. Высокоазотистая сталь / Э.Ю. Колпишон // Электрометаллургия. - 2006. - №2. - С.41-46.

166. Колпишон, Э.Ю. Азотосодержащие стали эквивалентного состава / Э.Ю. Колпишон, М.В. Иванова, Е.В. Шитов // Черные металлы. - 2007. - №2. - С.10-12.

167. Колпишон, Э.Ю. Возможности сокращения содержания хрома и марганца в азотсодержащей аустенитной стали / Э.Ю. Колпишон, М.В. Иванова, Е.В. Шитов // Электрометаллургия. - 2007. - №5. - С.23-28.

168. Войнов, В.В. Технология производства заготовок немагнитных бандажных колец для турбогенераторов из коррозионностойкой высокоазотистой стали / В.В. Войнов, Ю.Н. Гойхенберг, Л.Г. Журавлев и др. // Высокоазотистые стали: Тр. I всесоюз. конф., Киев, 18—20 апр.

1990. – Киев, 1990. - С.411-412.

169. А. с. 1488352 СССР, МКИ4 С22С 38/38. Коррозионностойкая немагнитная сталь / А.И. Балицкий, В.И. Похмурский, В.Г. Макаренко, И.А. Повышев. - Опубл. 23.06.89; Бюл. №23.

170. Гойхенберг, Ю.Н. Разработка аустенитных сталей с высоким сопротивлением коррозионному растрескиванию и методов их комбинированного упрочнения: автореф. дис. … д-ра техн. наук: 05.16.01 / Гойхенберг Юрий Нафтулович. - Челябинск, 1995. - 38с.

171. Внуков, В.Ю. Структура и свойства хромо-марганцевых аустенитных сталей для бандажных колец турбогенераторов: автореф. дис. … канд. техн. наук: 05.16.01 / Внуков Вадим Юрьевич. - Челябинск, 1990. - 20с.

172. Ригина, Л.Г. Исследование и разработка технологии ЭШП и ЭШПД хромомарганцевых сталей, легированных азотом: дисс. … канд. техн наук: 05.16.02 / Ригина Людмила Георгиевна. - Москва, 2005. - 26с.

173. Шитов, Е. В. Повышение эффективности металлургического производства азотсодержащих сталей с целью стабилизации их служебных характеристик: автореф. дис. … канд. техн. наук: 05.16.02 / Шитов Егор Викторович. - СПб, 2007. - 18с.

174. Балицкий, А.И. Некоторые проблемы производства материалов для современного энергомашиностроения / А.И. Балицкий, Л.Б. Медовар // Современная электрометаллургия. - 2011. - №1 (102). - С.12-16.

175. Sedriks, J. 1989 Speller Award Lecture: New Stainless Steels for Seawater Service / J. Sedriks // Corrosion. - 1989. - V.45(6). - P.510-518.

176. Nilsson, J.-O. Super duplex stainless steels / J.-O. Nilsson // Materials Science and Technology // 1992. - V.8. - P.685-700.

177. Duplex Stainless Steels: Microstructure, Properties and Applications / ed. R.N. Gunn. - Woodhead Publishing, 1997. - 204с.

178. Рашев, Ц.В. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением / Ц. Рашев. - София: Изд-во БАН Проф. Марин Дринов, 1995. - 268с.

179. Рашев, Ц.В. Процессы выделения и межкристаллитная коррозия высокоазотистых Cr-Mn - сталей после изотермического отжига / Ц.В. Рашев, Л.П. Джамбазова, Р.Ст. Ковачёва, Ч.А. Андреев // Металловедение и термическая обработка металлов. - 1981. - №5. - С.13-15.

180. Устиновщиков, Ю.И. Структура высокоазотистых сплавов Fe-18%Cr / Ю.И. Устиновщиков, А.В. Рац, О.А. Банных, В.М. Блинов // Металлы. - 1996. - №1. - С.67-73.

181. Устиновщиков, Ю.И. Структура и свойства высокоазотистых аустенитных сплавов Fe-18%Cr, содержащих до 2%Ni / Ю.И. Устиновщиков, А.В. Рац, О.А. Банных, В.М. Блинов, М.В. Костина, Е.И. Морозова // Металлы. - 1998. - №2. - С.38-43.

182. Фельдгандлер, Э.Г. Азот в коррозионностойких сталях / Э.Г. Фельдгандлер, Л.Я. Савкина // Черная металлургия. - 1990. - Вып.11 (1099), С.24-34.

183. Фельдгандлер, Э.Г. Структура и свойства низкоуглеродистых азотсодержащих аустенитно-ферритных коррозионностойких сталей / Э.Г. Фельдгандлер, А.П. Шлямнев // Металлове-

дение и термическая обработка металлов. - 1995. - №9. - С.10-15.

184. Сорокина, Н.А. Коррозионно-стойкие Cr-Mn-стали повышенной прочности – альтернатива Cr-Ni-сталям / Н.А. Сорокина, А.П. Шлямнев // Металловедение и термическая обработка металлов. 1999. - № 6. - С.26-31.

185. Писаревский, Л.А. Влияние термической обработки азотсодержащей коррозионностойкой стали на её структуру и локальную коррозию / Л.А. Писаревский, И.И. Капуткин // Оптимизация легирования и термич. обработ. качеств. сталей / Минчермет, СССР, ЦНИИ ЧерМет. - 1987. - С.31-33.

186. Свяжин, А.Г. Анализ перспективных технологий производства азотсодержащих сталей / А.Г. Свяжин, С.П. Ефименко, Л.М. Капуткина // Сталь. - 1997. - №9. - С.14-18.

187. Коршунов, Л.Т. Износостойкость и структура поверхностного слоя азотсодержащих нержавеющих аустенитных сталей при трении и абразивном воздействии / Л.Т. Коршунов, Ю.Н. Гойхенберг, Н.А. Терещенко, А.И. Уваров, А.В. Макаров, Н.Л Черненко // Физика металлов и металловедение. - 1997. - Т.84, вып.5. - С.75-87.

188. Чигал, В. О влиянии легирования нержавеющих сталей азотом на их коррозионную стойкость / В. Чигал, В.М. Княжева, Я. Питтер, С.Г. Бабич, С.Д. Боголюбский // Защита металлов. - 1986. - Т.XXII, №2. - С.196-211.

189. Дубовик, Н.А. Эволюция дислокационной структуры в высокоазотитых аустенитных сталях / Н.А. Дубовик, Л.Б. Зуев // Известия вузов. Чёрная металлургия. - 1992. - №4. - С.34-37.

190. Дубовик, Н.А. Влияние режимов механотермической обработки на коэффициент деформационного упрочнения аустенитных сталей с азотом / Н.А. Дубовик, Л.Б. Зуев, В.Е. Пак // Известия ВУЗов. Черная металлургия. - 1997. - №12. - С.35-37.

191. Дубовик, Н.А. Исследование влияния холодной прокатки на структуру высокоазотистых сталей / Л.Б. Зуев, Н.А. Дубовик // Высокоазотистые стали. Тр.1 Всесоюзной конференции, Киев,18-20 апреля 1990. - С.329-331.

192. Козлов, Э.В. Роль твёрдорастворного упрочнения и взаимодействий в дислокационном ансамбле в формировании напряжения течения азотсодержащей аустенитной стали / Э.В. Козлов, Л.В. Теплякова, Н.А. Конева, В.Г. Гаврилюк, Н.А. Попова, Л.Н. Игнатенко, Г.Л. Федосеева, С.Ю. Смук, А.В. Пауль, В.П. Подковка // Известия ВУЗов. Физика. - 1996. - Вып.3. - С.33-56.

193. Petrov, Y.N. Nitrogen Partitioning Between Matrix, Grain Boundaries and Precipitates in High-Alloyed Austenitic Steels / Y.N. Petrov, V.G. Gavriljuk, H. Berns, C. Escher // Scripta Materialia. - 1999. - V.36, №6. - P.669-674.

194. Гаврилюк, В.Г. Влияние азота на структуру и свойства γ- и α-железа и перспективные направления разработки высокоазотистых сталей / В.Г. Гаврилюк, С.П. Ефименко // Труды I Всесоюзной конф. «Высокоазотистые стали». Киев, 18-20 апреля 1990 г. - С.5-26.

195. Gavriljuk, V.G. Nitrogen in Iron and Steel / V.G. Gavriljuk // ISIJ International. - 1996. - V.36, №7. - P.738-745.

196. Афанасьев, Н.Д. Структурные изменения при холодной пластической деформации азотсодержащих нержавеющих сталей / Н.Д. Афанасьев, В.Г. Гаврилюк, В.А. Дузь, В.М. Надутов, В.Л. Свечников // Физика металлов и металловедение. - 1990. - №8. - С.121-127.

197. Mudali, U.K. Influence of metallurgical and chemical variables on the pitting corrosion behaviour of nitrogen-bearing austenitic stainless steels / U.K. Mudali, S. Ningshen, A.K. Tyagi, R.K. Dayal // 5-th Int. Conf. on High Nitrogen Steels. Espoo-Finnland. may 24-26. 1998. Stockholm-Sweden. May 27-28. 1998. Abstracts. P. 44.

198. Mudali, U.K. Pitting Corrosion Studies on Nitrogen-Bearing Austenitic Stainless Steels / U.K. Mudali, R.K. Dayal, J.B. Gnanamoorthy, P. Rodriguez // Mater. Trans. JIM. - 1996. - 37, №10. - P.1568-1573.

199. Misawa, T. In situ Observation of Dynamic Reacting Species at Pit Precursors of Nitrogen-Bearing Austenitic Stainless Steels / T. Misawa, H. Tanabe // ISIJ International. - 1996. - V.36, №7. - P.787-792.

200. Tanabe, H. In situ pH Measurements during Localized Corrosion of Type 316LN Stainless Steel Using Scanning Electrochemical Microscopy / H. Tanabe, K. Togashi, T. Misawa // J. Mater. Sci. Lett. - 1998. - 17, №7. - P.551-553.

201. Ha, H.Y. Effects of $Cr_2N$ on the Pitting Corrosion of High Nitrogen Stainless Steels / H.Y. Ha, H. Kwon // Electrochim. Acta. - 2007. - 52(5). - P.2175–2180.

202. Sadoygh Vanini, A. The Role of Nitrogen in the Passivity of Austenitic Stainless Steel / A. Sadoygh Vanini, J.-P. Audouard, P. Marcus // Corros.Sci. - 1994. - V.36, №11. - P.1825-1834.

203. Grabke, H.J. Role of nitrogen in the corrosion of iron and steels / H.J. Grabke // Iron and Steel Institute of Japan International. - 1996. - V.36, №7. - P.777-786.

204. Voigt, C. Zum Stickstoff Einfluß auf Korrosionseigenschaften von CrNiMoN 17.13.5 Stahlen / C. Voigt, H. Werner, M. Gunzel // Korrosion (Dresden). - 1991. - Bd. 22, №1. - S.3-10.

205. Hänninen, H. Corrosion properties of HNS / H. Hänninen // Abstracts of the 5th International Conf. On High Nitrogen Steels. May 24-29 1998. Finland. Sweden. - P.40.

206. Werner, H. Korrosionseigenschaften des stahles X2CrNiMoN22.5 / H. Werner, C. Voigt, G. Riedel // Korrosion (Dresden). - 1990. - Bd. 21. - S.71-87.

207. Simmons, J.W. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels/ J.W. Simmons // Materials Science and Engineering. Ser. A. - 1996. - V.207. - P.159 - 169.

208. Ono, A.A. Corrosion resistance of nitrogen bearing martensitic stainless steels / A.A. Ono, N. Alonso, A.P. Tschiptschin // Iron and Steel Institute of Japan International. - 1996. - V.36. №7. - P.813-817.

209. Olefiord, I. The Role of N in Passivation of Austenitic Stainless Steel / I. Olefiord, F. Falkenberg, L. Wegrelius, A. Velon // EUROCORR'96: Pap. present. Sess. 8. Mech. Localized Corros. Nice, Sept.24-26, 1996: Extend. Abstr. / cent. fr. anticorros. Soc. chim. ind. - Nice, 1996. - C.20/1-20/4.

210. Ikegami, Y. Effect of Thermo-mechanical Treatment on Mechanical Properties of High-nitrogen containing Cr-Mn-Ni Austenitic Stainless Steel / Y. Ikegami, R. Nemoto // ISIJ International. - 1996. - V.36, №7. - P.855-861.

211. Beneke, R. The Influence of Nitrogen and Molybdenum on the Sensitization Properties of Low-Carbon Austenitic Stainless Steels/ R. Beneke, R.F. Sandenbergh // Corr. Sci. - 1989. - V.29, №5. - P.543-555.

212. Masahiro, M. Effect of Nitrogen Addition on Localized Corrosion Behavior in SUS316L Stainless Steels / M. Masahiro, S. Hideo, S. Hideo, T. Yo. // Tetsu to hagane = J. Iron and Steel Inst. Jap. - 1998. - V.84, №7. - P.46-51.

213. Azuma, Sh. Effect of Alloying Nitrogen on Crevice Corrosion of Austenitic Stainless Steels / Sh. Azuma, H. Miyuki, T. Kudo // ISIJ International. - 1996. - V.36, №7. - P.793-798.

214. Патон, Б.Е. О месте электрошлаковой технологии в производстве сверхазотистых сталей / Б.Е. Патон, Б.И. Медовар, В.Я. Саенко, В.А. Тихонов // Проблемы спец. электрометаллургии. - 1990. - №3. - С.4-13.

215. Speidel, M.O. Proc. of Intnl. Conf. on High Nitrogen Steels HNS-88, (Org.) Inst. Of Met. & Soc. Francaise Metallurgies, France, (Edited by Foct J. and Henry A.), (Pub.) North Am. Publ. Centre, Brookfield, US, 1989. - P.92.

216. Speidel, M.O. From high-nitrogen steels (HNS) to high-interstitial alloys (HIA) / M.O. Speidel // «HNS-2003». Institute of Metallurgy ETH. Zurich. 2003. - P.1-8.

217. Speidel, H. High Nitrogen High Nickel Austenitic Stainless Steels / H. Speidel, M.O. Speidel / High Nitrogen Steels and Stainless Steels (manufacturing, properties and applications) / Eds. B. Raj and U. K. Mudali, Alpha Science International Ltd., Pangbourne, UK; Copiraight Narosa Publishing House, New Delhi, 2004. - P.231-242.

218. Speidel, M.O. Commercial low nickel and high nitrogen steels / M.O. Speidel, H.J. Speidel // Proceedings of the 10th Intern. Conference on High Nitrogen Steels (HNS 2009), Moscow, Russia. MISIS. 2009. - P.121-128.

219. Шпайдель, М.О. Новые азотсодержащие аустенитные нержавеющие стали с высокими прочностью и пластичностью / М.О. Шпайдель // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2005. - №11. - С.9-13.

220. Cobelli, P. Developement of ultrahigh strength austenitic stainless steels alloyed with nitrogen / PhD, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, 2003. - 124 p.

221. Катада, Я. Стали с повышенным содержанием азота, разработанные в Национальном институте материаловедения / Я. Катада, Н. Вашицу, Х. Баба // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2005. - №11. - С.14-16.

222. Костина, М.В. Особенности сталей, легированных азотом / М.В. Костина, О.А. Банных, В.М. Блинов // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2000. - № 12. - С.3-6.

223. Банных, О.А. Структура и свойства высокоазотистых аустенитных сталей для высоконагруженных сварных конструкций / О.А. Банных, В.М. Блинов, М.В. Костина, С.А. Чорнаморян // Металлы. - 2001. - №5. - С.79-89.

224. Костина, М.В. Легированные азотом хромистые коррозионно-стойкие стали нового поколения / М.В. Костина, О.А. Банных, В.М. Блинов, А.А. Дымов // Материаловедение. - 2001. -

№2. - С.35-44.

225. Банных, О.А. О возможности экономии никеля в стали типа ОХ17Н12М2 (AISI 316) за счет легирования азотом / О.А. Банных, В.М. Блинов, М.В. Костина, Е.В. Блинов // Металлы. - 2006. - №5. - С.7-14.

226. Блинов, В.М. Структура и свойства жаропрочных аустенитных низкоуглеродистых сталей 01Х15Н22АГ2В4ТЮ и 02Х18Н12АГ11МФБ / В.М. Блинов, М.В. Костина, Е.В. Блинов, М.С. Хадыев // Металлы. - 2011. - №5. - С.17-32.

227. Свяжин, А.Г. Стали, легированные азотом / А.Г. Свяжин, Л.М. Капуткина // Известия вузов. Черная металлургия. - 2005. - № 10. - С. 36–46.

228. Свяжин, А.Г. Структура стали Х18Н10АТ и распределение азота между фазами после кристаллизации / А.Г. Свяжин, Е.С. Шайдурова, Е. Сивка, Л.М. Капуткина, В.Г. Прокошкина // Изв. Вузов. Чёрная металлургия. - 2005. - № 5. - С.40-42.

229. Капуткина, Л.М. Растворение и выделение избыточных фаз и распределение азота между твердым раствором и нитридами в коррозионно-стойкой стали / Л.М. Капуткина, А.Г. Свяжин, В.Г. Прокошкина // Металлы. - 2006. - №5. - С.88-94.

230. Капуткина, Л.М. Влияние легирования азотом на упрочнение и стабильность аустенита стали типа Х18Н10 / Л.М. Капуткина, М.Г. Медведев, В.Г. Прокошкина, И.В. Смарыгина, А.Г. Свяжин // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. - 2014. - № 7. - С.43-50.

231. Капуткина, Л.М. Влияние добавки азота на физико-химические свойства и сопротивление коррозии коррозионно-стойких сталей / Л.М. Капуткина, И.В. Смарыгина, Д.Е. Капуткин, А.Г. Свяжин, Т.В. Бобков // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2015. - № 7 (721). - С.29-35.

232. Капуткина, Л.М. Коррозионная стойкость в разных средах высокопрочной аустенитной азотистой хромоникельмарганцевой стали / Л.М. Капуткина, А.Г. Свяжин, И.В. Смарыгина, Т.В. Бобков // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. - 2016. - Т.59, № 9. - С.663-670.

233. Капуткина, Л.М. Легированная азотом высокопрочная коррозионностойкая криогенная сталь / Л.М. Капуткина, А.Г. Свяжин, И.В. Смарыгина, В.Э. Киндоп, В.Е. Баженов // Металлург. - 2016. - № 8. - С.42-48.

234. Шлямнев, А.П. Азотсодержащие нержавеющие стали – структура, свойства, перспективы производства и применения / А.П. Шлямнев // Проблемы черной металлургии и материаловедения. - 2007. - № 1. - С.53–60.

235. Шахматов, А.В. Поиск оптимальных составов высокопрочных коррозионностойких сталей в зависимости от требований заказчиков / А.В. Шахматов, А.А. Казаков, Э.Ю. Колпишон // Тяжелое машиностроение. - 2014. - № 2-3. - С.3-6.

236. Меркушкин, Е.А. Прогнозирование коррозионных свойств высокоазотистых аустенитных сталей на основе корреляционного уравнения потенциала питтингообразования / Е.А. Меркушкин, В.В. Березовская, М. Шпайдель // Материаловедение. - 2016. - № 10. - С.3-5.

237. Березовская, В.В. Исследование структуры, механических и коррозионных свойств новых высокоазотистых Cr-Mn-сталей с молибденом / В.В. Березовская, Р.А. Саврай, Е.А. Меркушкин, А.В. Макаров // Металлы. - 2012. - № 3. - С.31-39.

238. Тонышева, О.А. Перспективные высокопрочные коррозионностойкие стали, легированные азотом (сравнительный анализ) / О.А. Тонышева, Н.М. Вознесенская // Авиационные материалы и технологии. - 2014. - № 3 (32). - С.27-32.

239. Кудрявцев, А. С. Влияние элементов внедрения на питтинговую и межкристаллитную коррозию аустенитной хромоникелевой стали / А.С. Кудрявцев, К.А. Охапкин, С.А. Суворов // Вопросы материаловедения. - 2017. - № 1 (89). - С.177-186.

240. Janik-Gzachor, M. Effect of Nitrogen Content in a 18Cr-5Ni-10Mn Stainless Steel on the Pitting Susceptibility in Chloride Solutions / M. Janik-Gzachor, E. Lunarska, Z. Szklarska-Smialowska // Corrosion. - 1975. - V.31, №11. - P.394-398.

241. Willenbruch, R.D. An XPS and electrochemical study of the influence of molybdenum and nitrogen on the passivity of austenitic stainless steel / R.D. Willenbruch, C.R. Clayton, M. Oversluizen, D. Kim, Y. Lu // Corros.Sci. - 1990. - V.31, №2. - P.179-190.

242. Mudali, U.K. Corrosion Properties of Nitrogen Bearing Stainless Steels / U.K. Mudali, S. Ningshen / High Nitrogen Steels and Stainless Steels (manufacturing, properties and applications) / Eds. B. Raj and U. K. Mudali, Alpha Science International Ltd., Pangbourne, UK; Copiraight Narosa Publishing House, New Delhi, 2004. - P. 133-181.

243. Ningshen, S. Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels / S. Ningshen, U.K. Mudali, V.K. Mittal, H.S. Khatak // Corrosion Science. - 2007. - V.49 (2). - P.481-496.

244. Pujar, M.G. Electrochemical noise studies of the effect of nitrogen on pitting corrosion resistance of high nitrogen austenitic stainless steels / M.G. Pujar, U.K. Mudali, S. Sekhar Singh // Corrosion Science. - 2011. - V.53 (12). - P.4178-4186.

245. Qiao, Y.X. Electrochemical behaviour of high nitrogen stainless steel in acidic solutions / Y.X. Qiao, Y.G. Zheng, W. Ke, P.C. Okafor // Corrosion Science. - 2009. - V.51 (5). - P.979-986.

246. Baba, H. Effect of nitrogen on crevice corrosion in austenitic stainless steel / H. Baba, Y. Katada // Corrosion Science. - 2006. - V.48 (9). - P.2510-2524.

247. Baba, H. Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steels / H. Baba, T. Kodama, Y. Katada // Corrosion Science. - 2002. - V.44 (10). - P.2393-2407.

248. Lim, Y.S. The influences of microstructure and nitrogen alloying on pitting corrosion of type 316L and 20 wt.% Mn-substituted type 316L stainless steels / Y.S. Lim, J.S. Kim, S.J. Ahn, H.S. Kwon, Y. Katada // Corrosion Science. - 2001. - V.43 (1). - P.53-68.

249. Ohno, H. Pitting Resistance and In-Situ Raman Study of Nitrogen-Compounds in a Pit of High Nitrogen-Bearing Austenitic Stainless Steels / H. Ohno, H. Tanabe, A. Sakai, T. Misawa // Zairyo-to-Kanyo / Corros. Eng.. - 1998. - V.47 (9). - P.584–590.

250. Olsson, C.-O. A. The influence of nitrogen and molybdenum on passive films formed on the

austenoferritic stainless steel 2205 studied by AES and XPS / C.-O. A. Olsson // Corrosion Science. - 1995. - V.37 (3) - P.467-479.

251. Olefjord, I. The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels / I. Olefjord, L. Wegrelius // Corrosion Science. - 1996. - V.38 (7). - P.1203-1220.

252. Jargelius-Pettersson, R.F.A. Electrochemical investigation of the influence of nitrogen alloying on pitting corrosion of austenitic stainless steels / R.F.A. Jargelius-Pettersson // Corrosion Science. - 1999. - V.41 (8). - P.1639-1664.

253. Jargelius-Petterson, R.F.A. Sensitization behaviour and corrosion resistance of austenitic stainless steels alloyed with nitrogen and manganese / R.F.A. Jargelius-Pettersson // Iron and Steel Institute of Japan International. - 1996. - V. 36, № 7. - P.818-824.

254. Ha, H.Y. Effects of nitrogen on the passivity of Fe–20Cr alloy / H.Y. Ha, H.J. Jang, H.S. Kwon, S.J. Kim // Corrosion Science. - 2009. - V.51 (1). - P.48-53.

255. Normand, B. Electrochemical and surface studies of the passive layers grown on sputter-deposited nitrogen-stainless steel alloys in 1M $H_2SO_4$ solution / B. Normand, A. Pierre, J. Pagetti // Corrosion Science. - 1995. - V.37 (10). - P.1537-1549.

256. Metikoš-Huković, M. High corrosion resistance of austenitic stainless steel alloyed with nitrogen in an acid solution / M. Metikoš-Huković, R. Babić, Z. Grubač, Ž. Petrović, N. Lajçi // Corrosion Science. - V.53 (6). - 2011. - P.2176-2183.

257. Wang, Q. Eliminating detrimental effect of cold working on pitting corrosion resistance in high nitrogen austenitic stainless steels / Q. Wang, B. Zhang, Y. Ren, K. Yang // Corrosion Science. - 2017. - V.123. - P.351-355.

258. Osazawa, K. Effect of alloying elements, especially nitrogen, on the initiation of pitting in stainless steel / K. Osazawa, N. Okato // In: Passivity and Its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys. eds. by R. Steahle, H. Okada, USA, NACE, Houston, TX, 1976. - P.135.

259. Galvele, J.R. Pitting Corrosion / Galvele J.R. // Treatise Material Science and Technology. - Academic Press, 1983. - V.23. - P.1-57.

260. Clayton, C.R. Passivity of Austenitic Stainless Steels / Corrosion Mechanisms in Theory and Practice / C.R. Clayton, I. Olefjord // Eds. P. Marcus, J. Oudar. - Marcel Dekker, Inc. New York (USA). 1995. - P.177-191.

261. McIntyre Paul Mechanisms of Localized Corrosion / Pap. EUROCORR’96, Nice, 24-26 Sept.,1996 // Brit.Corros.J. - 1997. - V.32, №1. - P.32-37.

262. Mudali,U.K. Influence of nitrogen addition on microstructure and pitting corrosion resistance of austenitic weld metals / U.K. Mudali, R.K. Dayal, T.P.S. Gill, J.B. Gnanamoorthy // Werkst Korros. - 1986. -V.37 (12). - P.637–643.

263. Lu, T.C. A Bipolar Model of the Passivity of Stainless Steels - II. The Influence of Aqueous Molybdate / T.C. Lu, C.R. Clauton, A.R. Brooks // Corros.sci. - 1989. - V.29, №7. - P.863-880.

264. Clauton, C.R. A Bipolar Model of the Passivity of Stainless Steel: The Role of Mo Addition / C.R. Clauton, T.C. Lu // J. Electrochem. Soc. - 1986. - V.133, №12. - P.2465-2473.

265. Jarglius-Petterson, R.F.A. Localized Corrosion of Stainless Steel – Ranking, Alloying and Microstructure Effects / R.F.A. Jarglius-Petterson // Skand.J.Met. - 1995. - 24, №5-6. - P.5-6.

266. Halada, G.P. Influence of Nitrogen on Electrochemical Passivation of High-Nickel Stainless Steel and Thin Molybdenum-Nickel Films / G.P. Halada, D. Kit, C. R. Clayton // Corrosion. - 1996. - 52, №1. - P.36-46.

267. Olefjord, I. The Role of N in Passivation of Austenitic Stainless-Steels / I. Olefjord, F. Falkenberg, L. Wegrelius, A. Velon // Analusis. - 1997. - 25, №5. - P.M16-M18.

268. Mudali, U.K. Influence of Nitrogen Addition on the Crevice Corrosion Resistance of Nitrogen-Bearing Austenitic Stainless Steels / U.K. Mudali, R.K. Dayal // J.Mater.Sci. - 2000. - 35, №7. - P.1799-1803.

269. Lu, Y.C. Synergism of alloying elements and pitting corrosion resistance of stainless steels / Y.C. Lu, M.B. Ives, C.R. Clayton // Corrosion Science. - 1993. - V.35, № 1-4. - P.89-96.

270. Kim, Y.S. Synergistic Effect of Nitrogen and Molybdenum on Localized Corrosion of Stainless Steels / Y.S. Kim // Corrosion Science and Technology. - 2010. -V.9, №1. - P.20~28.

271. Speidel, M.O. High-Nitrogen austenitic stainless steels / M.O. Speidel, M. Theng-Cui // High Nitrogen Steels 2003 Conference proceedings, Vdf Hochschulverlag AG ETH Zürich, Switzerland, 2003, P.63-73.

272. Pedrazzoli, R. Korrosion und Spannungsrisskorrosion von stickstoffhaltigen Stählen / R. Pedrazzoli, M.O. Speidel // Ergebnisse der Werkstoffforschung, Verlag Thubal-Kain, Schweiz, Zürich, 1991. - P.103-121.

273. Реформатская, И.И. Сульфидные включения в сталях и их роль в процессах локальной коррозии / И.И. Реформатская // Чтения в память о Я.М. Колотыркине. 3-я юбил. научн. сессия. Т.1. Сб. докл. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова. - 2000. - С.66-77.

274. Materials in Marine Systems and Structures / Treatise on Materials Science and Technology / Ed. D.F. Hasson, C.R. Crowe. - 1988. - V.28. - P.102-108.

275. Маркова, Т.П. Критическое произведение концентраций серы и марганца в низкоуглеродистой ферритной стали с 17%Cr / Т.П. Маркова, Л.И. Фрейман, А.Е. Волков, Е.А. Пикус, Н.М. Пахомова // Защита металлов. - 1988. - Т.24, №5. - С.832-835.

276. Фрейман, Л.И. Повышение эффективности легирования нержавеющей стали молибденом путём снижения содержания в ней примесей серы и марганца / Л.И. Фрейман, Я.М. Колотыркин, И.И. Реформатская и др. // Защита металлов. - 1992. - Т.28, №2. - С.179-185.

277. Реформатская, И.И. Образование сульфидных включений в структуре сталей и их роль в процессах локальной коррозии / И.И. Реформатская, Л.И. Фрейман // Защита металлов. - 2001. - Т.37, №5. - С.511-516.

278. Ito Kenjiro. Tetsu-to-Hagane Тэцо то хаганэ = Iron and Steel Inst.Jap. - 1987. - V.73, №13. - С.181.

279. Балицький, О.І. Пітингова корозія сталі 12Х18АГ18Ш у розчинах хлоридів / О.І. Балицький, О.О. Крохмальний // Фізико-хімічна механіка матеріалів. - 1999. - 35, №3. - С.81-85.

280. Raja, V.S. Electron-Spectroscopy for Chemical-Analysis Study of Corrosion Films Formed on Manganese Stainless Steels / V.S. Raja, A. Devasenapathi, P. Veluchamy, H. Minoura // Corrosion. - 1999. - V.55, №12. - P.1119-1126.

281. Devasenapathi, A. Passivation and Stress-Corrosion Cracking Tendency of Manganese Stainless Steels / A. Devasenapathi, R.C. Prasad, V.S. Raja // J. Mater.Sci. - 1996. - V.31, №15. - P.3989-3993.

282. Химушин, Ф.Ф. Нержавеющие стали / Ф.Ф. Химушин. - Москва: Металлургия, 1967. - 800с.

283. Гольдштейн, М.И. Специальные стали / М.И. Гольдштейн, С.В. Грачев, Ю.Г. Векслер // Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1985. - 408 с.

284. Muwila, A. A more corrosion resistant Hercules™ alloy / A. Muwila, M.J. Papo // The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. - 2007. - V. 107. - P.155-159.

285. Мельников, Д. Новые металлические материалы для российской промышленности / Д. Мельников // Арматуростроение. - 2008. - №2 (53). - С.70-71.

286. Tsaneva, B. Corrosion of chromium-manganese-nitrogen steels in chloride media / B.Tsaneva, L.Fachikov, Y. Marcheva, M. Lukajcheva, B. Kostadinov // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. - 2007. - №42 (2).- P.163-168.

287. Oshima, T. Efforts to Save Nickel in Austenitic Stainless Steels / T. Oshima, Y. Habara, K. Kuroda // ISIJ International. - 2007. - V.47, №3. - P.359-364.

288. Гутарева, А.С. Перспективные материалы для труб конденсаторов паровых турбин АЭС взамен медноникелевых сплавов / А.С. Гутарева, И.Л. Харина, А.С. Зубченко, А.В. Дуб // Материалы 13-й научно-техн. конф. молодых спец. ОКБ «ГИДРОПРЕСС», 2011. - С.1-10.

289. Харина, И.Л. Сравнительные исследования условий возможного использования аустенитных нержавеющих сталей для конденсаторных труб теплообменников АЭС / И.Л. Харина, А.С. Зубченко, А.С. Гутарева, И.А. Сафонов, Е.Г. Иванова, Н.В. Давыдова, А.В. Дуб // Коррозия: материалы, защита. - 2014. - №3. - С.6-13.

290. Сагарадзе, В.В. Упрочнение и свойства аустенитных сталей / В.В. Сагарадзе, А.И. Уваров. - Екатеринбург, РИО УрО РАН, 2013. - 720с.

291. Бернштейн, М.Л. Термомеханическая обработка стали / М.Л. Бернштейн, Том 2. М.: Металлургия, 1968. - 576с.

292. Коджаспиров, Г.Е. Коррозионно-стойкая азотсодержащая сталь и некоторые проблемы ее термомеханического управления / Г.Е. Коджаспиров // Электрометаллургия. - 2004.-№ 1.- С.8-13.

293. Коджаспиров, Г. Е. Влияние температурно-деформационных условий на упрочнение и разупрочнение азотсодержащих коррозионно-стойких сталей / Г. Е. Коджаспиров, Р. В. Сулягин, Л. П. Карьялайнен // Металловедение и термическая обработка металлов. -2005. - №11. - С.22-26.

294. Косицына, И.И. Аустенитные стали разных систем легирования с карбидным упрочне-

нием / И.И. Косицына, В.В. Сагарадзе // Металлы. - 2001. - №6. - С.65-73.

295. Блинов, В.М. Влияние пластической деформации под давлением на структуру, упрочнение и разрушение высокоазотистых аустенитных сталей / В.М. Блинов, А.С. Домарева, А.А. Добриков // Металлы. - 1995. - № 4. - С.42.

296. Мальцева, Л.А. Структура и прочностные свойства коррозионно-стойкой аустенитно-ферритной стали медицинского назначения после термопластической деформации / Л.А. Мальцева // Деформация и разрушение материалов. - 2010. - № 1. - С.1-8.

297. Мальцева, Л.А. Развитие высокотехнологичных коррозионностойких сталей для медицинского инструмента / Л.А. Мальцева, С.Ю. Митропольская, А.Н. Левина // Diagnostics, Resource and Mechanics of materials and structures. - 2015. - Issue 2. - С.44-56.

298. Гаврилюк, В.Г. Углерод, азот и водород в сталях: пластичность и хрупкость / В.Г. Гаврилюк // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. - 2015. - Т.58, № 10. - С.761-768.

299. Гаврилюк, В.Г. Физические основы конструирования азотистых сталей / В.Г. Гаврилюк // Известия РАН. Серия физическая. - 2005. - Т.69, № 10. - С.1470-1474.

300. Gavriljuk, V.G. Carbon, Nitrogen, and Hydrogen in Iron-Based Solid Solutions: Similarities and Differences in Their Effect on Structure and Properties / V.G. Gavriljuk // Металлофиз. новейшие технол. / Metallofiz. Noveishie Tekhnol. - 2016. - Т.38, № 1, С.67-98.

301. Костина М.В. Развитие принципов легирования Cr-N сталей и создание коррозионностойких сталей нового поколения со структурой азотистого мартенсита и аустенита для высоконагруженных изделий современной техники : автореф. дис. … д-ра техн. наук: 05.16.01 / Костина Мария Владимировна. - Москва, 2003. - 43с.

302. Berns, H. Manutacture and Application of High Nitrogen Steels / H. Berns // ISIJ International. - 1996. - V.36, №7. - P.909-914.

303. Ritzenhoff, R. Manufacturing of HNS at Energietechnik Essen GmbH. P-ESR process overview / R. Ritzenhoff // Proceedings of 10-th Intern. Conference on High Nitrogen Steels (HNS 2009), Moscow, Russia, MISIS. 2009. - P.243-248.

304. Rashev, Ts. Problems of High Nitrogen Steel Development / Ts. Rashev, Ch. Andreev, L. Jekova // Proceedings of 10-th Intern. Conference on High Nitrogen Steels (HNS 2009), Moscow, Russia, MISIS. 2009. - P.221-232.

305. Рашев, Ц.В. О развитии металлургии под давлением / Ц.В. Рашев, Л.Ц. Жекова, П.В. Богев // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. - 2017. - Т.60, № 1. - С.60-66.

306. Balachandran, G. Processing Nickel Free High Nitrogen Austenitic Stainless Steels through Conventional Electroslag Remelting Process / G. Balachandran, M.L. Bhatia, N.B. Ballal, P. Krishna Rao // ISIJ International. - 2000. - V.40, № 5, P.478–483.

307. Stein, G. Manufactoring and appliucftion of high nitrogen steels / G.Stein, I. Hucklenbroich // «HNS-2003». Institute of Metallurgy ETH. Zurich. 2003. - P.21-30.

308. Попович, А.А. Механохимический синтез высоколегированных порошковых сплавов системы Fe-Cr-Ni-Mn-N / А.А. Попович, Н.Г. Разумов, А.О. Силин, Е.Л. Гюлиханданов // Изве-

стия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. - 2012. - №1. - С.18-22.

309. Разумов, Н.Г. Получение перспективных криогенных азотосодержащих порошковых аустенитных сталей с нанокристаллической структурой / Н.Г. Разумов, А.А. Попович, А.О. Силин // Научно-техн. ведомости Санкт-Петербургского госуд. политехн. Университета, 2012. № 147-2. - С.128-132.

310. Крылов, С.А. Новая электрошлаковая печь под давлением ДЭШП-0,1: освоение и перспективы развития // С.А. Крылов, А.Г. Евгенов, А.И. Щербаков, А.А. Макаров // Труды ВИАМ. - 2016. - №5 (41). - С.28-35.

311. Mozhi, T.A. The Effect of Nitrogen on the Sensitization of AISI 304 Stainless Steel / T.A. Mozhi, W.A.T Clark, K. Nishimoto, W.B. Johnson, D.D. Macdonald // Corrosion. - 1985. - V.41, №10. - P.555-559.

312. Mozhi, T.A. Thermodynamic Modeling of Sensitization of AISI 304 Stainless Steels Containing Nitrogen / T.A. Mozhi, H.S. Betrabet, V. Jagannathan, B.E. Wilde, W.A.T. Clark // Scripta Metallurgica. - 1986. - V.20. - P.723-728.

313. Mudali, U.K. Relationship between Pitting and Nitrogen-bearing Austenitic Stainless Intergranular Steels / U. K. Mudali, R.K. Dayal, J.B. Gnanamoorthy, P. Rodriguez // ISIJ International. - 1996. - V.36, №7. - P.799–806.

314. Каспарова, О.В. Нарушение пассивного состояния границ зёрен и межкристаллитная коррозия нержавеющих сталей / О.В. Каспарова // Защита металлов. - 1998. - Т.34, №6. - С.585-591.

315. Ghiban, B. The Nitrogen on Silicon Influence on the intergranular Corrosion of the Austenitic Stainless Steel / B. Ghiban, G. Cosmeleată // Bull Cerele Etud Metaux. - 1995. - 16, №10. - С.1-11.

316. Oh, Y.J. Carbon and Nitrogen Effects on Sensitization Resistance of Type 347 Stainless Steels / Y.J. Oh, J.H. Yoon, J.H. Hong // Corrosion. - 2000. - V.56, №3. - P.289-297.

317. Vehovar, L. The Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steels, Alloyed with Nitrogen / L. Vehovar, A. Vehovar, M. Tandler // Metalurgija. - 2001. - V.40, №4. - P.195-200.

318. Simmons, J.W. Sensitization of High-Nitrogen Austenitic Stainless Steels by Dichromium Nitride Precipitation / J.W. Simmons, D.G. Atteridge, J.C. Rawers // Corrosion. - 1994. - V.50, №7. - P.491-501.

319. Морозова, Е.И. Исследование и разработка высокопрочных коррозионностойких экономнолегированных сталей со структурой высокоазотистого аустенита и мартенсита для изделий машиностроения и медицины: дисс. … кандидата техн. наук: 05.16.01 / Морозова Елена Ивановна. - Москва, 1999. - 149с.

320. Karas, A. A Method of Testing Stainless Stabilized Steels for their Resistance to Intergranular Corrosion / A. Karas, V. Čihal, V. Vaněk, V. Čihal // Corrosion. - 1990. - V.46 (3). - P.254-255.

321. Parvathavarthini, N. Influence of chemical composition, prior deformation and prolonged thermal aging on the sensitization characteristics of austenitic stainless steels / N. Parvathavarthini,

R.K. Dayal // Journal of Nuclear Materials. - 2002. - V.305 (2–3). - P.209-219.

322. Beltran, R. Effects of strain and grain size on carbide precipitation and corrosion sensitization behavior in 304 stainless steel / R. Beltran, J.G. Maldonado, L.E. Murr, W.W. Fisher // Acta Materialia. - 1997. - V.45 (10). - P.4351-4360.

323. Грютцнер, Г. Межкристаллитная коррозия аустенитных хромоникелевых сталей / Г. Грютцнер // Черные металлы. - 1973 - №1 - С.10–20.

324. Simmons, J.W. Effect of nitride ($Cr_2N$) precipitation on the mechanical, corrosion, and wear properties of austenitic stainless steel / J.W. Simmons, B.S. Covino, J.A. Hawk, J.S. Dunning // ISIJ International. - 1996. - V.36, №7. - P.846–854.

325. Blazejak, D. Der Einfluß von Stickstoff auf die korrosionschemischen Eigenschaften lösungsgeglühter und angelassener austenitischer 18/10 Chrom-Nickel - und 18/10 Chrom-Nickel-Molybdän-Stähle. - I. Ausscheidungsverhalten der Stähle / D. Blazejak, G. Herbsleb, K-J. Westerfeld // Werkstoffe und Korrosion - 1976. - №27 (6). - P.398-403.

326. Herbsleb, G. Der Einfluß von Stickstoff auf die korrosionschemischen Eigenschaften lösungsgeglühter und angelassener austenitischer 18/10 Chrom-Nickel- und 18/12 Chrom-Nickel-Molybdän-Stähle - II. Interkristalline Korrosion in Kupfersulfat-Schwefelsäure-Lösungen und in siedender 65% iger Salpetersäure / G. Herbsleb, K.J. Westerfeld // Werkstoffe und Korrosion - 1976. - №27 (6). - P.404-415.

327. Каспарова, О.В. Определение стойкости стали Х20Н20 против межкристаллитной коррозии методом потенциодинамической реактивации / О.В. Каспарова // Практика противокоррозионной защиты. - 2014. - №1 (71). - С.37-42.

328. Uggowitzer, P. Ultrahochfeste austenitische Stähle, Ergebnisse der Werkstoffforschung / P. Uggowitzer // Verlag Thubal-Kain, Schweiz, Zürich. - 1991. - P.87-101.

329. Вейнгартен, А.М. Устойчивость против коррозионного растрескивания высокопрочных дисперсионнотвердеющих нержавеющих сталей / А.М. Вейнгартен, И.И. Гринвальд, Г.А. Лаансон // Физико-химическая механика материалов. - 1970. - №4. - С.39-44.

330. Chihal, V. Austenitische Gegen Spannugsrißkorrosion in Konzentrierten Chloridlősungen Beständige Manganchromstähle / V. Chihal, F. Poboril // Werkst. und Korros. - 1975. - V.26, №11. - P.843-858.

331. Chihal, V. The influence of nitrogen, phosphorus, sulphur and nickel on the stress corrosion cracking of austenitic Fe-Ni-Cr alloys / V. Chihal // Corrosion Science. -1985. - V.25 (8–9). - P.815-819.

332. Herbsleb, G. Der Einfluß von Stickstoff auf die korrosionschemischen Eigenschaften lösungsgeglühter und angelassener austenitischer 18/10 Chrom-Nickel-und 18/12 Chrom-Nickel-Molybdän-Stähle III. Loch-und Spannungsrißkorrosionsverhalten in wässerigen Lösungen von NaCl und $MgCl_2$ / G. Herbsleb, K.-J. Westerfeld // Werkstoffe und Korrosion - 1976. - №27 (7). - P.479-486.

333. Truman, J.E. Effects of Nitrogen Alloying on Corrosion Behavior of High Alloy Steels / J.E. Truman // High Nitrogen Steels 1988 Conference Proceedings, The Institute of Metals, London, 1989, P.225-239.

334. Коррозия / Справ. изд. под ред. Шрайера Л.Л. - М.: Металлургия, 1981. - 632с.

335. Туфанов, Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющих сталей, сплавов и чистых металлов / Справочник. - М.: Металлургия. - 1990. - 320с.

336. Достижения науки о коррозии и технологии защиты от нее. Коррозионное растрескивание металлов / Под. ред. Фонтана М., Стэйла Р.: пер. с англ. под ред. Синявинского В.С. М.: Металлургия. 1985, 488с.

337. Speidel, H.J.C. Nickel and chromium based high nitrogen alloys / H.J.C. Speidel, M.O. Speidel // «HNS-2003». Institute of Metallurgy ETH. Zurich. 2003. - P.101-112.

338. Tsai, W.-T. The effect of applied potential on the stress corrosion cracking behavior of high nitrogen steels / W.-T. Tsai, B. Reynders, M. Stratmann, H.J. Grabke // Corrosion Science. - 1993. - V.34 (10). - P.1647-1656.

339. Newman, R.C. Stress-Corrosion Cracking Mechanisms // Corrosion Mechanisms in Theory and Practice / Eds. Markus P., Oudar J. - USA: Marcel Dekker, 1995. - P.311-368.

340. Shehata, M.F. Influence of Hydrogen on Mechanical Properties of Nitrogen Supersaturated Austenitic Stainless Steels / M.F. Shehata, S. Schwarz, J.-J. Engelnann, M. Uhlemann // Mater.Sci. and Technol. - 1997. - V.13, №12. - P.1016-1022.

341. Ефименко, С.П. Некоторые физико-химические предпосылки для разработки конструкционных высокоазотистых сталей, устойчивых против водородной коррозии / С.П. Ефименко, В.И. Алексеев, Е.М. Лещинская, В.М. Пановко // Материаловедение. - 1997. - №4. - С.24-26.

342. Гаврилюк, В.Г. Физические механизмы водородного охрупчивания сталей / В.Г. Гаврилюк, В.Н. Шиванюк // XIV Петербургские чтения по проблемам прочности, посв. 300-летию С-Петербурга, 12-14 марта, 2003. - С.110.

343. Ningshen, S. Diffusion Behavior of Hydrogen in Nitrogen Containing Austenitic Alloys / S. Ningshen, M. Uhlemann, F. Schneider, H.S. Khatak // Corros. Sci. - 2001. - V.43, №12. - P.2255-2264.

344. Yoon, Y.-S. Comparative study of stress corrosion cracking susceptibility of Fe18Cr10Mn- and Fe18Cr10Mn1Ni-based high nitrogen stainless steels / Y.-S. Yoon, H.-Y. Ha, T.-H. Lee, S. Kim // Corrosion Science. - 2014. - V. 88. - P.337-348.

345. Новичкова, О.В. Пути улучшения коррозионно-механических свойств аустенитных сталей для теплообменных труб с повышенным сроком службы / О.В. Новичкова, Л.А. Писаревский, Г.А. Филиппов, В.А. Углов // Матер. 8-й межд. научно-техн. конф. «Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР», 2013 г., ОКБ «ГИДРОПРЕСС». - 14с.

346. Tseng, C.-M. Effect of nitrogen content on the environmentally-assisted cracking susceptibility of duplex stainless steels / C.-M. Tseng, W.-T. Tsai, H.-Y. Liou // Metallurgical and Materials Transactions. - 2003. - V.34 (1). - P.95-103.

347. Toppo, A. Effect of Nitrogen on Stress Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steels Using Electrochemical Noise Technique / A. Toppo, M.G. Pujar, C. Mallika, U.K. Mudali, R.K. Dayal // Journal of Materials Engineering and Performance. - 2015. - V.24(3). - P.1140-1149.

348. Науменко, В. В. О механизмах коррозионного растрескивания легированных сталей / В.В.

Науменко, Г.А. Филиппов, А.П. Шлямнев, И.П. Шабалов // Сталь. - 2011. - № 12. - С.42-47.

349. Wollmann, M. Structural Integrity: stress corrosion cracking, corrosion fatigue / M. Wollmann // Universidad Polytecnica de Madrid, May 2012. - P.1-48.

350. Hannula, S.-P. Influence of nitrogen alloying on hydrogen embrittlement in AISI 304-type stainless steels / S.-P. Hannula, H. Hänninen, S. Tähtinen // Metallurgical and Materials Transactions A. - 1984. - V.15 (12). - P.2205-2211.

351. Rozenak, P. Effects of nitrogen on hydrogen embrittlement in AISI type 316, 321 and 347 austenitic stainless steels / P. Rozenak // Journal of Materials Science. - 1990. - V.25 (5). - P.2532-2538.

352. Gavriljuk, V.G. Effects of nitrogen on hydrogen-induced phase transformations in stable austenitic steel / V.G. Gavriljuk, H. Hanninen, A.S. Tereshchenko, K. Ullakko // Scripta Metall. et Mater. - 1993. - V.28, №2. - P.247-252.

353. Kivisäkk, U. Influence of hydrogen on corrosion and stress induced cracking of stainless steel: Doctoral Thesis / Kivisäkk Ulf. - Division of Corrosion Science School of Chemical Science and Engineering Royal Institute of Technology, AB Sandvik Materials Technology R&D Sandviken, Sweden. - 2010. - 47p.

354. Marsh, J. Influence of Hydrogen Induced Stress Cracking on Subsea Design / J. Marsh // NACE Corrosion 2013, Conference Paper C2013-2787, March 2013. - P.1-12.

355. Chang, W. Effect of Cathodic Polarization Potential on Hydrogen Induced Stress Cracking of Duplex Stainless Steel / W. Chang, L. Zhang, J. Wang, P. Yang, X. Wang, M. Lu // NACE Corrosion 2013, Conference Paper C2013-2384, March 2013. - P.1-7.

356. Chai, G. Progress in High Alloyed Duplex Stainless Steels / G. Chai, U. Kivisäkk, S. Ronneteg // Proceedings of 10-th Intern. Conf. on High Nitrogen Steels, HNS 2009, Moscow, Russia. - P.67-76.

357. Сергеев, Н.Н. Механизмы водородного растрескивания металлов и сплавов, связанные с усилением дислокационной активности / Н.Н. Сергеев, С.Н. Кутепов, А.Е. Гвоздев, Е.В. Агеев // Известия Юго-Западного госуд. университета, Курск. - 2017. - Т.21. - №2 (71). - С.32-47.

358. Birnbaum, H.K. Hydrogen-enhanced localized plasticity – a mechanism for hydrogen-related fracture / H.K. Birnbaum, P. Sofronis // Mater. Sci. & Eng. A. - 1994. - V.176. - P.191–202.

359. Ferreira, P.J. Hydrogen effects on the interaction between dislocations / P.J. Ferreira, I.M. Robertson, H.K. Birnbaum // Acta Mater. - 1998. - V.46. - P.1749-1757.

360. Ramamurthy, S. Stress corrosion cracking of high-strength steels / S. Ramamurthy, A. Atrens // Corros. Rev. - 2013. - №31(1). - P.1–31.

361. Gunn, R.N. Duplex Stainless Steels. Microstructure, Properties and Applications / Abington Publishing, Cambridge. - 2003. - 219p.

362. Wallén, B. Corrosion of Duplex Stainless Steels in Seawater / B. Wallén // ACOM, Avesta Sheffield AB. - 1998. - № 1. - P.1-11.

363. Sedriks, A.J. Corrosion of Stainless Steels / A.J. Sedriks. - New York: Hardcover Wiley & Sons Ltd, 1996. - 464 p.

364. Hsu, J.W. Hydrogen Embrittlement of SAF 2205 Duplex Stainless Steels / J.W. Hsu, S.Y. Tsai, H.C. Shih // Corrosion. - 2002. - V.58, №10. - P.858-862.

365. Kim, K.Y. Electrochemical and Stress Corrosion Properties of Duplex Stainless Steels Modified with Tungsten Addition / K.Y. Kim, T.H. Zhang, Y.H. Lee // Corrosion. - 1998. - V.54, №11. - P.910-921.

366. Łabanowski, J. The influence of welding thermal cycles on corrosion resistance of duplex stainless steel / J. Łabanowski, K. Krzysztofowicz // Advances in Materials Science. - 2005. - V.5, №2 (7). P.55-61.

367. Pettersson. R.F.A. Critical evaluation of the effect of alloyed nitrogen on the susceptibility of stainless steels to environmentally induced cracking (EiC-nitrogen) / R.F.A. Pettersson, J. Flyg, S. Wessman et al // Report EUR 21802 EN. - 2005. - 140p.

368. Örnek, C. SKPFM measured Volta potential correlated with strain localisation in micro-structure to understand corrosion susceptibility of cold-rolled grade 2205 duplex stainless steel / C. Örnek, D.L. Engelberg // Corrosion Science. - 2015. - V.90. - P.164-171.

369. Örnek, C. Towards understanding the effect of deformation mode on stress corrosion cracking susceptibility of grade 2205 duplex stainless steel / C. Örnekn, D.L. Engelberg // Materials Science & Engineering A 666. - 2016. - P.269-279.

370. Shimodaira, S. Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys / S. Shimodaira, M. Takano, Y. Takizawa, H. Kamide // NACE International: Houston, TX, USA. - 1977. - P.524-600.

371. Kowaka, M. High Stress Corrosion Cracking Resistance of Duplex Stainless Steels in Boiling $MgCl_2$ Solution / M. Kowaka, H. Nagano, T. Kudo, K. Yamanaka // Boshoku Gijutsu. - 1981. - V.30 (4). - P.218-226.

372. Moverare, J.J. Influence of elastic and plastic anisotropy on the flow behavior in a duplex stainless steel / J.J. Moverare, M. Odén // Metallurgical and Materials Transactions. - A 33 (1). - 2002. - P.57-71.

373. Tsai, W.-T. Stress corrosion cracking behavior of 2205 duplex stainless steel in concentrated NaCl solution / W.-T. Tsai, M.-S. Chen // Corrosion Science. - 2000. - V.42 (3). - P.545-559.

374. Johansson, E. Stress Corrosion Cracking Properties of UNS S32101—A New Duplex Stainless Steel with Low Nickel Content / E. Johansson, T. Prosek // Proceedings of the NACE Corrosion Conference, Nashville, 11-15 March 2007, Paper №07475. - P.1-13.

375. Hinds, G. Threshold temperature for stress corrosion cracking of duplex stainless steel under evaporative seawater conditions / G. Hinds, A. Turnbull // Corrosion. - 2008. - V.64 (2). - P.101-106.

376. Miyasaka, A. Critical Stress for Stress Corrosion Cracking of Duplex Stainless Steel in Sour Environments / A. Miyasaka, T. Kanamaru, H. Ogawa // Corrosion. - 1996. - V.52 (8). - P.592-599.

377. Старосветский, Д.И. Параметрические границы склонности хромоникелевых сталей аустенитного и аустенитно-ферритного классов к коррозионному растрескиванию / Д.И. Старосветский, Р.Л. Бару, А.И. Бондаренко, В.Л. Богоявленский, В.А. Тимонин // Защита металлов. - 1990. -Т.26, №5. - С.729-733.

378. Березовская, В.В. Влияние термической обработки на структуру и свойства высокоазоти-

стой аустенитной коррозионностойкой стали 03Х20АГ11Н7М2 / В.В. Березовская, О.А. Банных, М.В. Костина, В.М. Блинов, А.И. Шестаков, Р.А. Саврай // Металлы. - 2010. - №2. - С.34–43.

379. Косицына, И.И. Коррозионно-стойкая аустенитная сталь с нитридным упрочнением / И.И. Косицына, В.В. Сагарадзе, О.Н. Хакимова, Ю.И. Филиппов // Физика металлов и металловедение. - 1991. - №7. - С.179-183.

380. Коршунов, Л.Г. Влияние легирования и термической обработки на структуру и трибологические свойства азотсодержащих нержавеющих аустенитных сталей при абразивном и адгезионном изнашивании / Л.Г. Коршунов, Ю.Н. Гойхенберг, Н.Л. Черненко // Металловедение и термическая обработка металлов. - 2007. - №5. - С.9-18.

381. Блинов, Е.В. Развитие систем легирования высокоазотистых аустенитных сталей для тяжелонагруженных изделий криогенной техники: диссерт. … д-ра техн. наук: 05.16.01 / Блинов Евгений Викторович. - Москва, 2018. - 329с.

382. Косицына, И.И. Закономерности формирования структуры и свойств высокопрочных аустениных сталей разных систем легирования с карбидным упрочнением: автореф. дис. … д-ра техн. наук: 05.16.01/ Косицына Ирина Игоревна. - Екатеринбург, 2004. - 40с.

383. Гойхенберг, Ю.Н. Влияние распада аустенита на коррозионное растрескивание и свойства хромомарганцевых сталей с азотом / Ю.Н. Гойхенберг, Л.Г. Журавлев, В.Ю. Внуков, Д.А. Мирзаев, В.А. Мирмельштейн, Т.Г. Лобанова // Физика металлов и металловедение. - 1990. - №1. - С.99-106.

384. Li, J.-y. Effects of Pre-precipitation of $Cr_2N$ on Microstructures and Properties of High Nitrogen Stainless Steel / J.-y. Li, H.-n. Liu, P.-w. Huang // Journal of Central South University. - 2012. - V.19 (5). - P.1189–1195.

385. Dutta, R.S. The sensitization and stress corrosion cracking of nitrogen-containing stainless steels / R.S. Dutta, P.K. De, H.S. Gadiyar // Corrosion Science. - 1993. - V.34 (1). - P.51-60.

386. Мальцева, Л.А. Научные основы и технологические решения получения высокопрочных алюминийсодержащих коррозионностойких сталей для мединструмента: автореф. дис. … д-ра техн. наук: 05.16.01 / Мальцева Людмила Алексеевна. - Екатеринбург, 2008. - 37с.

387. Engineered Materials Handbook: V. 1 / ed. by M.M. Gauthier. - Desk Edition; ASM International, 1995. - 1317p.

388. Лопатина, Е.С. Механические свойства металлов / Е.С. Лопатина, А.А. Ковалева, А.А. Перебоева. - Красноярск: ФГОУ ВПО «СибФУ», 2008. - 82с.

389. Глезер, А.М. Влияние криогенной деформации на структуру и свойства хромоникелевых сталей / А.М. Глезер, В.В. Русаненко, О.П. Жуков, М.А. Либман, А.Д. Клиппенштейн // Деформация и разрушение материалов. - 2011. - №10. - С.23-26.

390. Fréchard, S. Mechanical behaviour of nitrogen-alloyed austenitic stainless steel hardened by warm rolling / S. Fréchard, A. Redjaïmia, E. Lach, A. Lichtenberger // Materials Science and Engineering A. - 2006. - V. 415. - P.219-224.

391. Уваров, В.В. Структура и свойства листовых сталей для холодной штамповки: Учебное

пособие / В.В. Уваров, Е.А. Носова // под общ. ред. Ф.В. Гречникова. - Самара: Самар.гос.аэрокосм.ун-т., 2003. - 74с.

392. Богачев, И.Н. Структура и свойства железомарганцевых сплавов / И.Н. Богачев, В.Ф. Еголаев. - М.: Металлургия, 1973. - 295с.

393. Karjalainen, L.P. Some Strengthening Methods for Austenitic Stainless Steels / L.P. Karjalainen, T. Taulavuori M. Sellman, A. Kyröläinen // Steel Research Int. - 2008. - V.79, No.6. - P.404-412.

394. Jekova, L. investigation on the effect of cold plastic deformation on the structure and properties of high nitrogen stainless austenitic nickel-free steels / L. Jekova // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. - 2009. - V.44 (3). - P.301-306.

395. Takahashi, F. Effect of Nitrogen Content on Cold Working Properties of High-strength Mn–Cr–N Steels Made Using Pressurized ESR / F. Takahashi, Y. Momoi, K. Kajikawa, H. Yamada // ISIJ International. - 2015. - V.55, No.3. - P.578–585.

396. Березовская, В.В. Механизм пластичности и фазовая стабильность легированного азотом аустенита в Cr-Mn-Mo-стали при интенсивной пластической деформации / В.В. Березовская, Р.З. Валиев, Ю.А. Соколовская // Вестник ТГУ. - 2013. - Т.18, вып.4. - С.1961-1962.

397. Tsuchiyma, T. Surface-layer microstructure control for metastable austenitic stainless steel to prevent hydrogen permeation / T. Tsuchiyma, H. Takebe, K. Tsuboi, S. Takaki // Scripta Materialia. - 2010. - V.62. - P.731–734.

398. Герасимов, В.В. Коррозионное растрескивание аустенитных нержавеющих сталей / В.В. Герасимов, В.В. Герасимова. – М., Металлург, 1976. - 176с.

399. Родников, С.Н. Вопросы металловедения в гальванотехнике и коррозии: учебное пособие / С.Н. Родников, В.А. Лихачев, С.В. Шишкина, В.М. Кондратов. - Горький: ГГУ, 1989. - 104с.

400. Shao, G. Effects of content of ferromagnetic phases on pit corrosion behavior of austenite stainless steel / G. Shao, C. Yang, X. Qin, Q. Jing, R. Liu // Ползуновский вестник. - 2002. - № 2. - P.33-37.

401. Яровчук, А.В. Влияние мартенсита деформации на стойкость к питтинговой коррозии нержавеющей стали 12Х18Н10Т / А.В. Яровчук, Т.А. Доронина, О.В. Тиванова // Ползуновский альманах. - 2007. - №1-2. - С.190-196.

402. Яровчук, А.В. Питтинговая коррозия холоднодеформированной нержавеющей стали 12Х18Н10Т / А.В. Яровчук, О.П. Максимкин, К.В. Цай, С.В. Рубан // Вестник НЯЦ РК. - 2014. - вып.1 - С.38-44.

403. Mudali, U.K. On the pitting corrosion resistance of nitrogen alloyed cold worked austenitic stainless steels / U.K. Mudali, P. Shankar, S. Ningshen, K. Dayal, H.S. Khatak, Baldev Raj // Corros. Sci. - 2002. - V.44 (10). - P.2183-2198.

404. Wu, Xinqiang Roles of Nitrogen, Cold Work and Sensitization Treatment on Electrochemical Corrosion Behavior of Nickel Free High Nitrogen Stainless Steels / Xinqiang Wu,Yao Fu,En-Hou Han, Wei Ke // The 10th Intern. Conf. on High Nitrogen steels, «HNS 2009». - Moscow, MISIS, 2009. - P.294-299.

405. Barbucci, A. Effect of cold-working in the passive behavior of 304 stainless steel in sulfate media/ A. Barbucci, G. Cerisola, P.L. Cabot // Journal of the Electrochemical Society. - 2002. - V.149, №12. - P.534-542.

406. Phadnis, S.V. Comparison of rolled and heat treated SS304 in chloride solution using electrochemical and XPS techniques / S.V. Phadnis, A.K. Satpati, K.P. Muthe, J.C. Vyas, R.I. Sundaresan // Corros. Sci. 2003. - V.45, №11. - P.2467-2483.

407. Kumar, B.R. Effect of texture on corrosion behavior of AISI 304L stainless steel / B.R. Kumar, R. Singh, B. Mahato, P.K. De, N.R. Bandyopadhyay, D.K. Bhattacharya // Mater. Charact. - 2005. - V.54, №2. - P.141-147.

408. Ben Rhouma, A. Effects of surface preparation on pitting resistance, residual stress, and stress corrosion cracking in austenitic stainless steels / A. Ben Rhouma, C. Braham, M.E. Fitzpatrick, J. Ledion, H. Sidhom // Journal of Materials Engineering and Performance. - 2001. - V.10 (5). - P. 507-514.

409. Takakuwa, O. Effect of Residual Stress on the Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steel / O. Takakuwa, H. Soyama // Advances in Chemical Engineering and Science. - 2015. - V.5 - P.62-71.

410. Колбасников, Н.Г. Теория обработки металлов давлением. Физические основы прочности и пластичности металлов: учебное пособие / Н.Г. Колбасников. - СПб: СПбГПУ, 2004. - 268с.

411. Рыбин, В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов / В.В. Рыбин. М.: Металлургия, 1986. - 224с.

412. Tanhaei, S. Effect of cold rolling on the microstructural, magnetic, mechanical, and corrosion properties of AISI 316L austenitic stainless steel / S. Tanhaei, Kh. Gheisari, S.R. Alavi Zaree // International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials. - 2018. - V.25 (6). - P. 630-640.

413. Савкина, Л.Я. Влияние пластической деформации на склонность к межкристаллитной коррозии стали 03Х16Н20 / Л.Я. Савкина, Э.Г. Фельдгандлер // Качественные стали и сплавы: Сб. трудов. М.: Металлургия, 1980. - №5. - С.56-58.

414. Singh, R. The Effects of Cold Working on Sensitization and Intergranular Corrosion Behavior of AISI 304 Stainless Steel / R. Singh, B.R. Kumar, A. Kumar, P.K. Dey, I. Chattoraj // Metallurgical and Materials Transactions A - 2003. - V.34A, - P.2441-2447.

415. Kain, V. Stress corrosion cracking (SCC) in stainless steels / V. Kain // in volume Stress Corrosion Cracking. Theory and Practice / Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering / Ed. by V.S. Raja, Tetsuo Shoji / Woodhead Publishing, 2011. - P.199-244.

416. Корнеев, А.Е. Влияние деформационного мартенсита на свойства аустенитной стали AISI 316L / А.Е. Корнеев, И.Л. Харина // Тяжелое машиностроение. - 2014. - № 11-12. - С.14-20.

417. Bruemmer, S.M. Novel concepts for damage-resistant alloys in next generation nuclear power systems / S.M. Bruemmer, E. Simonen, J. Gan et al. // Final Report Pacific Northwest National Laboratory, Project Number 99-0280. - 2002. - 180p.

418. Muraleedharan, P. Effect of cold work on stress corrosion cracking behavior of types 304 and 316 stainless steels / P. Muraleedharan, H.S. Khatak, J.B. Gnanamoorthy, P. Rodriguez // Metallurgical

and Materials Transactions A. - 1985. - V.16, №1. - P.285-289.

419. Magdowski, R. Effect of Cold Work on the Growth Rates of Stress Corrosion Cracks in Structural Materials of Nuclear Systems / R. Magdowski, M.O. Speidel // Corrosion 96, Conference and Exhibition, NACE International, 1996: Houston, TX, Paper №112. - 13p.

420. Lee, E.U. High Nitrogen Stainless Steel / E.U. Lee, R. Taylor // Technical Report. - Naval Air Warfare Center Aircraft Division. - 2011. - 29p.

421. Magee, J.H. Product improvements in non-magnetic drill collars / J.H. Magee // in «High manganese high nitrogen austenitic steels». 1987. - - P.155–159.

422. Коджаспиров, Г.Е. Физические основы и ресурсосберегающие технологии изготовления изделий пластическим деформированием: Учебн. пособие / Г.Е. Коджаспиров, А.И. Рудской, В.В. Рыбин. - СПб: Наука. - 2006. - 350с.

423. Тихонова, М.С. Эволюция микроструктуры аустенитной нержавеющей стали в процессе многократной ковки при температурах 500 и 800°С / М.С. Тихонова, А.Н. Беляков // Фундаментальные исследования. - 2013. - № 1 (часть 2) - С.468-472.

424. Капуткина, Л. Термомеханическое упрочнение микролегированных азотом конструкционных сталей / Л. Капуткина, В. Прокошкина, Г. Хадеев, А. Коновалов // Scientific Proceedings IX International congress «Machines, technologies, materials» 2012. - year XX, V.3. - P.51-54.

425. Behjati, P. Design of a new Ni-free austenitic stainless steel with unique ultrahigh strength-high ductility synergy / P. Behjati, A. Kermanpur, A. Najafizadeh, H. Samaei Baghbadorani, L.P. Karjalainen, J.-G. Jung, Y.-K. Lee // Materials and Design. - 2014. - V.63. - P.500-507.

426. Новиков, И.И. Теория термической обработки металлов / И.И. Новиков. - М: Металлургия, 1974. - 392 с.

427. Бернштейн, М.Л. Термомеханическая обработка металлов и сплавов, Т.1/ М.Л. Бернштейн. - М.: Металлургия, 1968. - 596с.

428. Бернштейн, М.Л. Термомеханическая обработка / М.Л. Бернштейн, В.Л. Займовский, Л.М. Капуткина. - М.: Металлургия, 1983. - 480с.

429. Бернштейн, М.Л. Диаграммы горячей деформации, структура и свойства сталей: справ. изд. / М.Л. Бернштейн, С.В. Добаткин, Л.М. Капуткина, С.Д. Прокошкин. - М.: Металлургия, 1989. - 544с.

430. Капуткина, Л.М. Механические свойства азотсодержащих нержавеющих сталей после термической и термомеханической обработки / Л.М. Капуткина, Д.Ю. Улунцев, Д.Г. Прокошкина // Известия ВУЗов. Черная металлургия. - 1995. - № 7. - С.45-46.

431. Капуткина, Л.М. Влияние термической и термомеханической обработок на структуру и свойства конструкционных азотсодержащих сталей / Л.М. Капуткина, В.Г. Прокошкина, А.Г Свяжин // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка металлов давлением. - 2009. - № 9. - С.12–16.

432. Капуткина, Л.М. Влияние высокотемпературной термомеханической обработки на механические свойства конструкционных азотсодержащих сталей / Л.М. Капуткина, В.Г. Прокош-

кина, А.Г. Свяжин, Д.В. Кремянский, М.Г. Медведев, Г.Е. Хадеев // Металловедение и термическая обработка. – 2010. - № 7. - С.46-49.

433. Kodjaspirov, G.E. Thermomechanical Strengthening of Nitrogen-bearing Austenitic and Duplex Stainless Steels / G.E. Kodjaspirov, L.P. Karjalainen, M.O. Speidel // Materials and Manufacturing Processes. – 2004. - V.19, №1. - P.87–94.

434. Банных, О.А. Исследование эволюции структуры азотистой коррозионно-стойкой аустенитной стали 06Х21АГ10Н7МФБ при термодеформационном и термическом воздействии / О.А. Банных, В.М. Блинов, М.В. Костина // Вопросы материаловедения. - 2006. - №1 (45). - С.9–22.

435. Блинов, В.М. Влияние температуры прокатки на структуру и механические свойства высокоазотистых аустенитныхсталей 05Х21Г9Н7АМФ и 04Х22Г12Н4АМФ / В.М. Блинов, Н.М. Вознесенская, И.О. Банных, О.А. Тонышева // Деформация и разрушение материалов. - 2015. - № 2. - С.26–30.

436. Tendo, M. Effects of Nitrogen, Niobium and Molybdenum on Strengthening of Austenitic Stainless Steel Produced by Thermo-Mechanical Control Process / M. Tendo, Y. Tadokoro, K. Suetsugu, T. Nakazawa // ISIJ International. - 2001. - V.41, №3. - P.262–267.

437. Терещенко, Н.А. Влияние деформационных двойников на упрочнение хромомарганцевых аустенитных сталей / Н.А. Терещенко, А.И. Уваров, И.Л. Яковлева // Деформация и разрушение материалов. – 2010. – № 3. – С. 1-5.

438. Малышевский, В.А. Особенности формирования структуры азотсодержащей стали при термодеформационном воздействии и ее связь с механическими свойствами / В.А. Малышевский, Г.Ю. Калинин, О.В. Фомина, Т.В. Вихарева, А.А. Круглова // Электрометаллургия. - 2014. - № 9. - С.23–31.

439. Фомина, О.В. Формирование структуры высокопрочной азотсодержащей стали в процессе горячей деформации / О.В. Фомина // Известия ВУЗов. Черная металлургия. - 2017. - Т.60. - № 3. - С.216-222.

440. Фомина, О.В. Формирование структуры листового проката из высокопрочной азотсодержащей аустенитной стали 04Х20Н6Г11М2АФБ при многопроходной горячей деформации / О.В. Фомина, Т.В. Вихарева // Тяжелое машиностроение. - 2018. - № 6. - С.2–8.

441. Коджаспиров, Г.Е. Коррозионно-стойкая азотсодержащая сталь и некоторые проблемы ее термомеханического управления / Г.Е. Коджаспиров // Электрометаллургия. - 2004. - №1. - С.8-13.

442. Сагарадзе, В.В. Упрочнение аустенитных сталей / В.В. Сагарадзе, А.И. Уваров. - М.: Наука, 1989. - 270с.

443. Гойхенберг, Ю.Н. Влияние высокотемпературной термомеханической обработки на коррозионное растрескивание углеродистой аустенитной стали / Ю.Н. Гойхенберг, М.А. Смирнов, В.Ю. Внуков // Защита металлов. - 1992. - т.28, №2. - С.303-306.

444. Cobelli, P. Development of ultrahigh strength austenitic stainless steels alloyed with nitrogen:

Diss. … of doctor of technical sciences: Swiss federal institute of technology in Zurich, 2003. - 124 p.

445. Гойхенберг, Ю.Н. Сопротивление коррозионному растрескиванию высокоазотистой аустенитной стали после высокотемпературной термомеханической обработки / Ю.Н. Гойхенберг, Л.Г. Журавлев, М.А. Смирнов // Физика металлов и металловедение. - 1998. - т.86, вып.1. - С.154-161.

446. Кархин, В.А. Тепловые процессы при сварке: монография. / В.А. Кархин. - СПб: Изд-во СПбГПУ, 2013. - 646с.

447. Паршин, А.М. Коррозия металлов в ядерном энергомашиностроении / А.М. Паршин, А.Н. Тихонов. – СПб.: Политехника, 1994. – 96с.

448. Максимец, Н.А. Технология сварки специальных сталей: учебное пособие / Н.А. Максимец, Е.Н. Негода. - Владивосток: ДВГТУ, 2007. – 149с.

449. Corrosion of Weldments: handbook / Ed. J.R. Davis. ASM International. 2006. - 230p.

450. Gooch, T.G. Welding new stainless steels for the oil and gas industry / T.G. Gooch // Corrosion NACE Expo 2000, March 2000, Orlando, USA. - P.26-31.

451. Karfoul, M.K. The Susceptibility of Molybednum and Vanadium-Bearing Austenitic Stainless Steel Weldments to Intergranular Corrosion / M.K. Karfoul // in book Industrial Corrosion and Corrosion Control Technology, Ed. H.M. Shalaby et al., Kuwait Institute for Scientific Research, 1996. - P.431-439.

452. Медовар, Б.И. О методике испытаний на межкристаллитную коррозию сварных соединений кислотостойкой стали / Б.И. Медовар, Н.А. Лангер // Автоматическая сварка. - 1951. - №5. - С.37-42.

453. Malik, A.U. Investigations on the failure of steel weldments in seawater desalination plants / A.U. Malik, S. Ahmed, I. Andijani // Desalination Process in Saudi Arabia, June 4-6, 1994, Riyadh. - P.1024-1039.

454. Stainless welding products [Электронный ресурс] / Sandvik Materials Technology. - – Режим доступа: http://www.smt.sandvik.com (дата обращения 25.08.2020).

455. Sato, Y. Welding / Joining of high nitrogen steels / Y. Sato // Quarterly journal of the Japan Welding Society. - 2007. - V.1 (24). - P.131-139.

456. Tate, S.B. Solidification behavior of laser welded type 21Cr-6Ni-9Mn stainless steel / S.B. Tate, S. Liu // Science and Technology of Welding & Joining. - 2014. - V.19 (4). - P.310-317.

457. Harzenmoser M. Welding of High Nitrogen Steels, in HNS 2003 (High-Nitrogen Steels) / Harzenmoser M.; ed. by M.O. Spiedel, C. Kowanda and M. Diener // Institute of Metallurgy ETH. Zurich. 2003. - P.179-188.

458. Du, Toit M. Nitrogen control during the autogenous arc welding of stainless steel - Part 1: Experimental observations / Toit M. Du, P.C. Pistorius // Welding Journal. - 2003. - V.82 (8). - P.219/S-224/S.

459. Zhao, L. Porosity and Nitrogen Content of Weld Metal in Laser Welding of High Nitrogen Austenitic Stainless Steel / L. Zhao, Z. Tian, Y. Peng // ISIJ International. - 2007. - V.47(12). - P.1772-

1775.

460. Iamboliev, T. Laser beam welding of high-nitrogen-containing austenitic stainless steel / T. Iamboliev, A. Zumbilev, S. Christov, L. Kalev, V. Ianev, R.G. Stang // Welding Journal. - 1999. - V.78 (7). - P.245-252.

461. Ogawa, M. Nitride Precipitation Behavior of High Nitrogen-bearing Stainless Steel HAZ and its Corrosion Resistance. Study on Properties of Welded Joints for High Nitrogen bearing Stainless Steels. 2nd report / M. Ogawa, K. Hiraoka, Y. Katada, C. Siga // Quarterly journal of the Japan Welding Society. - 2002. - V.20 (1). - P.106-113.

462. Mudali, U.K. Pitting corrosion resistance of as welded and thermally aged nitrogen containing type 316 stainless steel weld metal / U.K. Mudali, R.K. Dayal // Materials Science and Technology. - 2000. - V.16 (4). - P.393-398.

463. Баранов, А.В. Высоколегированные азотистые стали. Области применения и особенности сварки / А.В. Баранов, Р.В. Бишоков, П.В. Мельников, В.А. Могильников, Л.А. Березовская, Л.Н. Алексеева // Мир сварки. - 2010. - №13. - С.20-22.

464. Калинин, Г.Ю. Разработка и исследование материала для механизированной сварки корпусных конструкций из немагнитной высокопрочной азотистой стали / Г.Ю. Калинин, Р.В. Бишоков, П.В. Мельников, Л.А. Березовская, В.А. Могильников, С.А. Волков // Вопросы материаловедения. - 2010. - №2 (62). - С.75-82.

465. Патент 2268128 Российская Федерация. МПК B23K35/365. Электрод марки ЭА-868/20 для сварки высокопрочных сталей перлитного и аустенитного класса / Малышевский В.А., Баранов А.В., Леонов В.П., Бишоков Р.В., Гежа В.В., Барышников А.П., Юркинский С.В., Аввакумов Ю.В., Москалев И.Д.; заявитель и патентообладатель ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». - № 2004125217/02; заявл. 17.08.2004; опубл. 20.01.2006, Бюл. № 02. - с.5.

466. Патент 2437746 Российская Федерация. МПК B23K35/30 / C22C38/58. Состав проволоки для механизированной сварки / Орыщенко А.С., Малышевский В.А., Бишоков Р.В., Мельников П.В., Березовская Л.А., Могильников В.А. // патентообладатели: РФ (Минобрнауки РФ) и ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». - № 2010139101/02; заявл. 22.09.2010; опубл. 27.12.2011, Бюл. № 36. - С.9.

467. Рабкин, Д.М. Сварка разнородных металлов / Д.М. Рабкин, В.Р. Рябов, С.М. Гуревич. - Техніка, 1975. - 208с.

468. Блинов, В.М. Влияние легирования на предельную растворимость азота в коррозионностойких низкоуглеродистых сплавах Fe-Cr-Mn-Ni-Mo / В.М. Блинов, О.А. Банных, М.В. Костина, Л.Г. Ригина, Е.В. Блинов // Металлы. - 2004. - № 4. - С.42-49.

469. Сокол, И.Я. Двухфазные стали / И.Я. Сокол. - М.: Металлургия, 1964. - 215с.

470. Костин, С.К. Влияние содержания азота на механические свойства и структуру аустенитной нержавеющей азотсодержащей стали / С.К. Костин, **С.Ю. Мушникова** / XL Неделя науки СПбГПУ: материалы межд. научно-практ. конф.. Ч. VI. - СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. - 2011. - С.80-81.

471. Ильин, А.В. Влияние содержания азота, термической и деформационной обработки на структуру и коррозионно-механическую прочность аустенитной хромомарганцевоникелевой стали / А.В. Ильин, **С.Ю. Мушникова**, С.К. Костин // Сб. материалов «Механические свойства современных конструкционных материалов», Научные чтения им. чл.-корр. РАН И.А. Одинга. - ИМЕТ РАН Москва. - 6-7 сентября, 2016 г. - С.70.

472. Калинин, Г.Ю. Новая коррозионно-стойкая азотсодержащая аустенитная сталь НС-5Т / Г.Ю. Калинин, Ю.Л. Легостаев, В.А. Малышевский, А.А. Харьков, **С.Ю. Мушникова** // Вопросы материаловедения. - 1996. - № 3(6). - С.5-15.

473. Калинин, Г.Ю. Новая коррозионно-стойкая азотсодержащая аустенитная сталь НС-5Т / Г.Ю. Калинин, Ю.Л. Легостаев, **С.Ю. Мушникова** // Сб. трудов XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, посвящ. 250-летию отечеств. химич. науки. - Санкт-Петербург, 25-29 мая 1998г. - Т.2. - С.323-324.

474. Калинин, Г.Ю. Влияние режима горячей пластической деформации на механические свойства и структуру высокопрочных коррозионностойких аустенитных сталей легированных азотом / Г.Ю. Калинин, В.А. Малышевский, **С.Ю. Мушникова**, В.Д. Ямпольский // Вопросы материаловедения. - 2002. - №2 (30). - С.5-11.

475. Калинин, Г.Ю. Влияние степени горячей пластической деформации на микроструктуру и механические свойства аустенитной высокопрочной коррозионно-стойкой стали 05Х19Н5Г12АМ2БФ / Г.Ю. Калинин, В.А. Малышевский, **С.Ю. Мушникова**, С.Н. Петров, В.Д. Ямпольский // Вопросы материаловедения. - 2003. - №4 (36). - С.1-7.

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

477. Горынин, И.В. 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.

478. Rybin, V.V. 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.Y. Mushnikova** // Proceedings of 10-th International Conf. «High Nitrogen Steel» (HNS), July 6-8, 2009. - Moscow, Russia. - P.106-111.

479. Калинин, Г.Ю. Исследования структуры и свойств высокопрочной коррозионно-стойкой азотистой стали 04Х20Н6Г11М2АФБ / Г.Ю. Калинин, **С.Ю. Мушникова**, Е.В. Нестерова, О.В. Фомина, А.А. Харьков // Вопросы материаловедения. - 2006. - №1 (45). - С.45-54.

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

481. Патент 2456365 Российская Федерация. МПК C22C38/00/C21C 5/52. Аустенитная вы-

сокопрочная коррозионно-стойкая сталь и способ её выплавки / В.А. Малышевский, Г.Ю. Калинин, В.В. Цуканов, **С.Ю. Мушникова**, Е.Р. Гутман, А.С. Тынтарев, Н.В. Малахов, В.Д. Ямпольский, А.А. Харьков, В.М. Блинов, А.С. Тепленичева, О.Г. Попов; заявитель ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», патентообладатель Минпромторг России. - № 2011101316/02; заявл. 13.01.2011; опубл. 20.07.2012, Бюл. № 20. - 8с.

482. Парменова, О.Н. Влияние различных режимов термической обработки и пластической деформации на стабильность структуры хромомарганцевой стали со «сверхравновесным» содержанием азота / О.Н. Парменова, **С.Ю. Мушникова** // Материалы всеросс. научн. конф. с межд. участием, «II Байкальский материаловедческий форум»: ФГБУН «Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН», 29 июня - 5 июля 2015г. - С.222-223.

483. Коджаспиров, Г.Е. Роль мезоструктуры при термомеханической обработке / Г.Е. Коджаспиров // Вопросы материаловедения. - 2002. - №1 (29). - С.193-199.

484. Патент 2405840 Российская Федерация. МПК C21D6/00/ C21D8/04. Способ упрочнения аустенитной немагнитной стали / В.В. Сагарадзе, А.И. Уваров, Н.Л. Печеркина, Г.Ю. Калинин, В.А. Малышевский, **С.Ю. Мушникова**, В.Д. Ямпольский; заявитель ИФМ УрО РАН, патентообладатель Минпромторг России. - № 2009140508/02; заявл. 02.11.2009; опубл. 10.12.2010, Бюл. № 34. - 6с.

485. Сагарадзе, В.В. Влияние скорости охлаждения в интервале 1100-800°С 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.

486. Зотов, О.Г. Изменение структуры азотсодержащей стали в условиях двухосевой деформации при помощи комплекса «Gleeble-3800» / О.Г. Зотов, **С.Ю. Мушникова**, С.Ф. Соколов, О.В. Фомина // Сборник трудов XVI научно-техн. межд. конф. «Проблемы ресурса и безопасной эксплуатации материалов и конструкций», 1-2 марта 2011 г., г.Санкт-Петербург, СПБГУНиПТ. - С.136-140.

487. Калинин, Г.Ю. Физическое моделирование процессов термодеформационной 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.

488. Патент 2392348 Российская Федерация. МПК C22C 38/58/ C21D 8/02/ C21D 8/12. Коррозионно-стойкая высокопрочная немагнитная сталь и способ её термодеформационной обработки / И.В. Горынин, В.В. Рыбин, В.А. Малышевский, Ю.В. Голуб, Е.Р. Гутман, Г.Ю. Калинин, Н.В. Малахов, **С.Ю. Мушникова**, О.В. Фомина, А.А. Харьков, В.В. Цуканов, В.Д. Ямпольский, В.А. Дурынин, С.Ю. Афанасьев, С.Ю. Баландин, Ю.М. Батов, А.А. Немтинов, А.А. Степанов, А.Н. Луценко; заявители и патентообладатели ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», ОАО «Северсталь», ООО «ОМЗ-Спецсталь». - № 2008134279/02; заявл. 20.08.2008; опубл. 20.06.2010, Бюл. № 17. - 11с.

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

490. Панин, В.Е. Структурные уровни пластической деформации и разрушения / В.Е. Панин, Ю.В. Гриняев, В.И. Данилов и др. - Новосибирск: Наука, 1990. - 255с.

491. Горелик, С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов / С.С. Горелик, С.В. Добаткин, Л.М. Капуткина. - М.: МИСИС, 2005. - 432с.

492. Патент 2366728 Российская Федерация. МПК C21D8/04/C21D6/00. Способ получения толстолистового проката из аустенитной немагнитной стали / В.В. Сагарадзе, А.И. Уваров, Н.Л. Печеркина, В.А. Малышевский, Г.Ю. Калинин, **С.Ю. Мушникова**; заявитель ИФМ УрО РАН, патентообладатель Минпромторг России. - № 2008127048/02; заявл. 02.07.2008; опубл. 10.09.2009, Бюл. № 25. - 5с.

493. Пикеринг, Ф.Б. Физическое металловедение и разработка сталей / Ф.Б. Пикеринг. - М.: Металлургия, 1982. - 182с.

494. Sjoberg, J. Influence of Analysis on the Properties of Stainless Spring Steel / J. Sjoberg // Wire. - 1973. - V.23. - P.155-158.

495. Herrera, C. Design of a novel Mn-based 1 GPa duplex stainless TRIP steel with 60% ductility by a reduction of austenite stability / C. Herrera, D. Ponge, D. Raabe // Acta Materialia. - 2011. - V.59. - P.4653–4664.

496. Сагарадзе, В.В. Влияние упрочняющей обработки на структуру и механические свойства закаленной азотсодержащей аустенитной стали 04Х20Н6Г11АМ2БФ / В.В. Сагарадзе, А.И. Уваров, Н.Л. Печеркина, Г.Ю. Калинин, **С.Ю. Мушникова** // МиТОМ. - 2008. - №10 (610). - С.33-38.

497. Саврай, Р.А. Механические характеристики азотистой аустенитной стали 04Х20Н6Г11М2АФБ при статическом растяжении в интервале температур от -70 до +140ºС / 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 госуд. университета. - 2015. - № 4 (34).- С.100-107.

498. Горкунов, Э.С. 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.

499. Коршунов, Л.Г. Структура и трибологические свойства азотсодержащих нержавеющих 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.

500. Завалишин, В.А. Изменение магнитных свойств азотсодержащей аустенитной стали

04Х20Н6Г11АМ2БФ 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.

501. Казаков, А.А. Основы металлургической экспертизы. Численное моделирование фазовых превращений в жидкой и затвердевающей стали: учеб. пособие / А.А. Казаков, С.В. Рябошук - СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. - 110с.

502. Practical Guidelines for the Fabrication of High Performance Austenitic Stainless Steels / First edition, The International Molybdenum Association (IMOA), London, UK. - 2010. - 72p.

503. Блинов, В.М. Влияние режимов термопластической обработки аустенитной азотосодержащей стали на стойкость к межкристаллитной коррозии / В.М. Блинов, М.В. Костина, **С.Ю. Мушникова**, А.А. Харьков, Г.Ю. Калинин // Труды второй межд. конф. DFMN 2007 «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», 8-11 октября 2007г., г. Москва, ИМЕТ РАН. - С. 177.

504. Kivisäkk, U. Methodology of crevice corrosion testing for stainless steels in natural and treated seawater / U. Kivisäkk, B. Espelid, D. Féron // Report EFC 60, Maney Publishing, Leeds, UK, 2010.

505. Garner, A. Crevice Corrosion of Stainless Steels in Sea Water: Correlation of Field Data with Laboratory Ferric Chloride Tests / A. Garner // Corrosion. - 1981. - V.37, №3. - P.178-184.

506. Stainless Steel and Corrosion [Электронный ресурс] // ArcelorMittal - Stainless Europe. - 2010. - 6p. - Режим доступа: www.arcelormittal.com/stainlesseurope. (дата обращения 25.08.2017).

507. Карпов, В.А. Комплексный подход к защите от морского обрастания и коррозии / В.А. Карпов, Ю.Л. Ковальчук, О.П. Полтаруха, И.Н. Ильин. - М.: Т-во научных изданий КМК, 2007. - 156с.

508. Харченко, У.В. Влияние аэробных морских бактерий на катодное поведение некоторых сплавов в морской воде / У.В. Харченко // Коррозия: материалы, защита. - 2005. - №5. - С.46-48.

509. Compere, C. Behaviour of stainless steel in natural seawater / C. Compere, N. Lebozec // Conference: The First Stainless Steel Congress in Thailand, At Bangkok, Thailand. - December 1997. - https://www.researchgate.net/publication/280531007

510. **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.

511. **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. - 2009. - V.1. - P.30-35.

512. **Мушникова, С.Ю.** Исследование влияния холодной деформации нержавеющих аустенитных сталей на стойкость к питтинговой коррозии / С.Ю. Мушникова, О.Н. Парменова // VIII Межд. научно-техн. конф. «Низко-температурные и пищевые технологии в XXI веке» (Санкт-Петербург,15–17 ноября 2017 г.). Материалы конф. – СПб.: Университет ИТМО, 2017. - С.92-95.

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

514. Ramirez, A.H. Cold rolling effect on the microstructure and pitting resistance of the NBR ISO 5832-1 austenitic stainless steel / A.H. Ramirez, C.H. Ramirez, I. Costa // Electrochemical science. - 2013. - №8. - P.12801-12815.

515. Патент 2425905 Российская Федерация. МПК С22С38/38. Высокопрочная коррозионностойкая высокоазотистая немагнитная сталь / А.С. Орыщенко, В.А. Малышевский, Г.Ю. Калинин, **С.Ю. Мушникова**, О.А. Харьков, Е.Р. Гутман, О.А. Банных, В.М. Блинов, Т.Н. Зверева, Е.В. Блинов, И.О. Банных; заявитель ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», патентообладатель Минпромторг России. - № 2009144484/02; заявл. 02.12.2009; опубл. 10.08.2011, Бюл. № 22. - 4с.

516. Monrrabal, G. Influence of the cold working induced martensite on the electrochemical behavior of AISI 304 stainless steel surface / G. Monrrabal, A. Bautista, S. Guzman [et al.] // Journal of materials research and technology. - 2019. - № 8 (1). - P.1335-1346.

517. Орыщенко, А.С. 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** // Сборник: Коррозия, старение и биостойкость материалов в морском климате, Материалы III межд. научно-техн. конф. - 2018. - С.56-62.

518. Карпов, В.А. Биокоррозия в морской среде и основы применения защитных покрытий: автореф. дис…докт. техн. наук: 05.17.03 / Карпов Валерий Анатольевич. - Москва, 2012. - 47с.

519. Brown, B.F. Stress-Corrosion Cracking. A Perspective Review of the Problem. / B.F. Brown // Naval Research Laboratory Report 7130 - 1970. - 27p.

520. Scully, J.C. Stress corrosion crack propagation: A constant charge criterion / J.C. Scully // Corrosion Science. - 1975. - V.15. - P.207-224.

521. Логан, Х.Л. Коррозия металлов под напряжением / Х.Л. Логан. - Москва: Металлургия, 1970. - 340с.

522. Newman, R.C. Stress Corrosion Cracking: 1965-1990 / R.C. Newman, R.P.M. Procter // British Corrosion Journal. - 1990. - V.25, №4. - P.259-269.

523. Ажогин, Ф.Ф. Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей / Ф.Ф. Ажогин. - Москва: Металлургия, 1974. - 256с.

524. Арчаков, Ю.И. Водородоустойчивость стали / Ю.И. Арчаков. - М.: Металлургия, 1978. - 150с.

525. Карпенко, Г.В. Коррозионное растрескивание сталей / Г.В. Карпенко, И.И. Василенко. - Киев: Техника, 1971. - 190с.

526. Василенко, И.И. Коррозионное растрескивание сталей / И.И. Василенко, Р.К. Мелехов.- Киев: Наукова думка, 1977. - 265с.

527. Романив, О.Н. Механика коррозионного разрушения конструкционных сплавов / О.Н. Романив, Г.Н. Никифорчин. - Москва: Металлургия, 1986. - 294с.

528. Малышев, В.Н. Исследования коррозионного растрескивания высокопрочных сталей в нейтральных растворах хлоридов / В.Н. Малышев, А.А. Харьков, Г.Н. Иванов, И.А. Навяжская // Тезисы докл. II научно-техн. совещания по проблеме «Состояние и перспективы создания и внедрения коррозионностойких материалов, средств и методов противокоррозионной защиты судов», 1982. - 2с.

529. Харьков, А.А. Оценка склонности сталей к коррозионному растрескиванию при испытании с медленной скоростью деформирования / А.А. Харьков, Л.Г. Немчикова, А.П. Михневич, С.Ю. Билина // Технология судостроения. - 1990. - № 3. - С.10-13.

530. Wang, Z.F. A joint action mechanism of anodic dissolution and hydrogen entrance during environment cracking / F. Wang, J. Li, Z.Y. Zhu, W. Ke // Scripta Metallurgica et Materialia. – 1994. - V.31, № 5. - P.625–629.

531. **Mushnikova, S.** Prediction of Steel Resistance to Stress Corrosion Cracking in Seawater Based on Accelerated Tests and Structural Studies / S. Mushnikova, O. Kharkov // E3S Web of Conferences: Corrosion in the Oil&Gas Industry. - 2019. - V. 121. - № 04009. – P.1-5.

532. Костин, С.К. Коррозионное растрескивание в морской воде высокопрочных сталей различного структурно-фазового состава: автореф. дис. … канд. техн. наук: 05.16.09 / Костин Станислав Константинович. - Санкт-Петербург, 2018. - 24 с.

533. Сагарадзе, В.В. Коррозионное растрескивание аустенитных и ферритоперлитных сталей / В.В. Сагарадзе, Ю.И. Филиппов, А.Ф. Матвиенко, Б.И. Мирошниченко, В.Е. Лоскутов, В.А. Канайкин - Екатеринбург: УрО РАН, 2004. - 228с.

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

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

536. Scully, J.C. The interaction of strain-rate and repassivation rate in stress corrosion crack propagation / J.C. Scully // Corrosion Science. - 1980. - V.20. - P.997-1016.

537. Акользин, П.А. Коррозия и защита металла теплоэнергетического оборудования / П.А. Акользин. - М.: Энергоиздат, 1982. - 303с.

538. Харина, И.Л. Коррозионно-механические повреждения трубных систем конденсаторов паровых турбин и коллекторов парогенераторов аэс с реакторами ввэр-1000 / И.Л. Харина, А.Г. Казанцев, А.С. Зубченко, Н.В. Давыдова, С.А. Харченко, С.Л. Лякишев // Тяжелое машиностроение. - 2015 - № 1-2. - С.2-11.

539. Паркинс, Р.Н. Методы испытания на коррозию под напряжением / Р.Н. Паркинс, Ф. Мацца, Ж.Ж. Ройела, Ж.К. Скалли // Защита металлов.- 1973. - Т.IX, №5. - С.515-540.

540. Черепанов, Г.П. Механика хрупкого разрушения / Г.П. Черепанов. - М.: Наука, 1974. - 640с.

541. Райс, Д. Математические методы в механике разрушения / Разрушение (под ред. Г. Либовица). Т. 2. Математические основы теории разрушения. М.: Мир, 1975. - С.204-335.

542. Терентьев, В.Ф. Основы механики разрушения / В. Ф. Терентьев. - М.: Интерконтакт Наука, 2009. - 47с.

543. Рыбакина, О.Г. Некоторые проблемы статической и циклической трещиностойкости конструкционных металлов / О.Г. Рыбакина // XXI Петербургские чтения по проблемам прочности. К 100-летию со дня рождения Л.М. Качанова и Ю.Н. Работнова. Сборник материалов. - СПб.: Соло, 2014.- С.51-58.

544. Zhu, X.-K. Review of fracture toughness (G, K, J, CTOD, CTOA) testing and standardization / X.-K. Zhu, J.A. Joyce // Engineering Fracture Mechanics. - 2012. - V.85. - P.1-46.

545. Ильин А.В., Применение расчетных оценок прочности с использованием механики разрушения для сварных конструкций глубоководной техники / А.В. Ильин, В.Ю. Филин // Деформация и разрушение материалов. - 2012. - № 2. - С.9-15.

546. Ильин, А.В. Обеспечение конструктивно-технологической прочности судов и морских технических сооружений / А.В. Ильин, В.П. Леонов // в книге: Материалы для судостроения и морской техники. Справочник. - СПб: НПО «Профессионал», 2009. - Т.1. - 776 с.

547. Никитин, В.И. Коррозионное растрескивание металлов при постоянном напряжении и постоянной скорости деформирования / В.И. Никитин // ФХММ. - 1987. - Т.25, №1. - С.31-38.

548. Serebrinsky, S.A. Effect of Strain Rate on Stress Corrosion Crack Velocity: Difference between Intergranular and Transgranular Cracking / S.A. Serebrinsky, G.S. Duffo, J.R. Galvele // Corros. Sci. - 1999. - V.41, №1. - P.191-195.

549. Toshinori Ozaki Stress Corrosion Cracking Susceptibility and Cracking of 13Cr Martensitic Stainless Steels in Neutral Chloride Solution at Room Temperature / Toshinori Ozaki, Juichi Ishikawa // Journal of the Iron and Steel Institute of Japan. - 1989. - V.75, №7. - P.1201-1216.

550. Марголин, Б.З. Влияние скорости деформирования на характер разрушения при статическом и циклическом нагружении. Сообщение 1. Формулировка общих подходов / Б.З. Марголин, В.А. Швецова // Проблемы прочности. - 1991. - №2. - С.3-14.

551. Hsu, J.W. Hydrogen Embrittlement of SAF 2205 Duplex Stainless Steel / J.W. Hsu, S.Y. Tsai, H.C. Shih // Corrosion. - 2002. - V.58, №10. - P.858-862.

552. Mikhailov, E.Y. The time effect on crack resistance of construction materials in presence of corrosion environment / E.Y. Mikhailov, V.I. Nigmatullin, O.G. Rybakina, O.A. Strogonova // International Conference «Corrosion in the Oil & Gas Industry» - CORROSION Oil&Gas 2019. - St. Petersburg, Russia - Book of abstracts: Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 2019. - P.47.

553. Леонов, В.П. Определение критической скорости нагружения при испытаниях на коррозионно-механическую прочность титановых сплавов / В.П. Леонов, В.Ф. Щербинин, Д.А. Паноцкий, Ю.Ю. Малинкина // Сб. докл. Всеросс. конф. по испытаниям и исследованиям свойств

материалов. ТестМат - 2013. ВИАМ. - 2013. - электронный ресурс.

554. Хесин, Ю.Д. Влияние скорости деформирования на коррозионно-механическую прочность сплавов титана в водном растворе NaCl / Ю.Д. Хесин, В.Ф. Щербинин, П.А. Кулаженков // Вопросы материаловедения. - 1998. - №2(15). - С.93-97.

555. **Мушникова, С.Ю.** Определение склонности к коррозионному растрескиванию судостроительных сталей / С.Ю. Мушникова, А.А. Харьков, В.И. Попов, Г.Ю. Калинин // Материалы межд. конф. «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии», посв. 110-летию со дня рожд. члена-корр. АН СССР, проф. Г.В. Акимова, г. Москва, ИФХЭ РАН, ФГУП ВИАМ. - 2011. - С.38.

556. **Мушникова, С.Ю.** Методы оценки коррозионно-механической прочности конструкционных материалов и стенды для их испытаний / С.Ю. Мушникова, О.А. Харьков, С.К. Костин // Сб. докл. Всеросс. конф. по испытаниям и исследованиям свойств материалов ТестМат - 2013. ВИАМ. - 2013. - С.18.

557. Шрейдер, Л.В. Влияние водорода на нефтяное и химическое оборудование / Л.В. Шрейдер, И.С. Шпарбер, Ю.И. Арчаков - Москва: Машиностроение, 1976. - 80с.

558. Малышев, В.Н. Влияние катодной поляризации на наводораживание и коррозионно-механическую прочность сталей / В.Н. Малышев, И.А. Степанов, В.Н. Трощенко // Тр. III Межд. научно-техн. конф. по проблеме СЭВ. Варшава - 1980. - Т.2, Секц.1. - С.140-144.

559. Amaya, H. Effect of pH and Activity Coefficient of Proton in High Concentration Brines on Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels / H. Amaya, T. Kudo, M. Ueda, M. Sagara, K. Noda // NACE International, Paper No. 05458.- 2005. - P.1-13.

560. Prosek, T. Low-Temperature Stress Corrosion Cracking of Stainless Steels in the Atmosphere in the Presence of Chloride Deposits / T. Prosek, A. Iversen, C. Taxen, D. Thierry // Corrosion. - 2009. - V.65, №2. - P.105-117.

561. Xi, Y. Corrosion effects of magnesium chloride and sodium chloride on automobile components / Y. Xi, Z. Xie // Final Report for the Colorado Department of Transportation Research Branch, Report No. CDOT-DTD-R-2002-4. - 2002. - P.1-92.

562. **Мушникова, С.Ю.** Сравнительный анализ коррозионного растрескивания аустенитных сталей с разным содержанием азота в хлоридных и водородсодержащих средах / С.Ю. Мушникова, В.В. Сагарадзе, Ю.И. Филиппов, Н.В. Катаева, В.А. Завалишин, В.А. Малышевский, Г.Ю. Калинин, С.К. Костин // Физика металлов и металловедение. - 2015. - Т.116, № 6. - С.663-671.

563. Филиппов, Ю.И. 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.

564. Tsujikawa, S. Initiation of Cl-SCC Cracks from Crevice Rather that from Pits / S. Tsujikawa // Abstr. 130th Annual International Meeting and Exhibition of TMS, New Orleans, La. - JOM:

J.Miner., Metals and Mater.Soc. - 2000. – V.52, №11. - P.100.

565. Корнеева, В.А. Биоразнообразие сульфатредуцирующих бактерий в кислород-содержащих водах Черного и Балтийского морей: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.02.03 / Корнеева Валерия Алексеевна. - Москва, 2015. - 25с.

566. Харьков, О.А. 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.

567. Сагарадзе, В.В. 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.

568. Патент 2487959 Российская Федерация. МПК C22C 38/58/C22C 38/46/B32B 15/01/B32B 15/18. Двухслойный стальной прокат / В.А. Малышевский, Е.И. Хлусова, Г.Ю. Калинин, С.А. Голосиенко, **С.Ю. Мушникова**, О.В. Фомина, В.Д. Ямпольский, О.А. Харьков, Т.В. Вихарева, Ю.В. Голуб, А.А. Харьков, Т.А. Рубинчик; заявитель ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», патентообладатель Минпромторг России. - № 2011140793/02; заявл. 03.10.2011; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 10. - 9с.

569. Сагарадзе, В.В. 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. - Т.83, №3. - С.14-25.

570. Калинин, Г.Ю. Новая двухслойная сталь 10ХН3МД-04Х20Н6Г11М2АФБ с равнопрочными основным и плакирующими слоями / Г.Ю. Калинин, С.Н. Петров, Э.А. Ушанова, **С.Ю. Мушникова**, О.А. Харьков, Г.Д. Мотовилина, Ю.М. Маркова // Материаловедение. - 2018. - №12. - С.3-11.

# Приложения

# ПРИЛОЖЕНИЕ А

## Приложение А – Международные и национальные стандарты, руководства и правила выбора нержавеющих сталей для применения в конструкциях морской техники и шельфовых сооружений

| № п/п | Наименование стандарта (перевод на русский язык) | Описание |
|---|---|---|
| 1 | **EN 1993-1-4:2015**<br>Eurocode 3<br><br>**Design of steel structures - Part 1-4: General rules - Supplementary rules for stainless steels**<br>(Проектирование стальных конструкций – Часть 1.4 - Основные правила. Дополнительные правила для нержавеющих сталей) | В части 1.4 европейского стандарта EN 1993 приведены дополнительные положения, касающиеся проектирования инженерных сооружений (в том числе мостов и высотных зданий) из нержавеющих аустенитных, аустенитно-ферритных и ферритных сталей.<br>На протяжении проектируемого срока эксплуатации в отношении коррозионных повреждений указывается необходимость учета следующих рисков:<br>− питтинговой коррозии;<br>− щелевой коррозии;<br>− гальванической (контактной) коррозии;<br>− коррозионного растрескивания под напряжением;<br>− общей коррозии (при воздействии химических веществ);<br>− межкристаллитной коррозии, в т.ч. сварных соединений.<br>Выделяются 3 уровня риска в зависимости от материалов, типа конструкции и условий окружающей среды:<br>1 уровень. В течение 50 лет проектного срока наблюдается только косметическое изменение внешнего вида стали (микропиттинги); для обеспечения конструкционной прочности не требуется техническое обслуживание, но оно может потребоваться для поддержания первоначального внешнего вида. Большинство стандартных нержавеющих сталей будут соответствовать этому требованию для легких или умеренно агрессивных атмосферных коррозионных условий.<br>2 уровень. В течение 50 лет проектного срока возможно развитие питтинговой или щелевой коррозии, вызывающих уменьшение сечения или сквозное поражение, что может потребовать проведение осмотров и ремонта. Актуален для морской и агрессивной промышленной атмосферы, или атмосферы внутри зданий, в которых выполняются химические процессы и операции.<br>3 уровень. Существует риск локального воздействия агрессивных веществ (например, отложений подкисленных хлоридов или жидкого металлического цинка), которые могут привести к снижению конструкционной прочности при возникновении коррозионного растрескивания под напряжением или межкристаллитной коррозии. Долговечность и частота осмотров определяется комбинацией факторов (выбором материалов и условиями воздействия агрессивных веществ). Например, подобные риски характерны для конструкций крытых бассейнов, где возможно накопление агрессивных отложений с высокой концентрацией хлоридов. А также в случае, если имеется опасность пожара конструкций, содержащих оцинкованные поверхности. При пожаре жидкий цинк не должен капать на нержавеющую сталь.<br>Для рисков 1 и 2 уровня даны общие рекомендации по выбору материалов. Для оценки пригодности в атмосферных условиях различной степени агрессивности известных марок нержавеющих сталей, выпускаемых в промышленном масштабе, приведена соответствующая таблица. Указана критическая концентрация хлоридов в воде бассейнов (250 мг/л), ниже которой можно применять суперустенитные стали с 4% Mo, и выше –с 6-7% молибдена. Применение других марок сталей возможно с учетом опыта использования подобных материалов в аналогичных средах.<br>В случае риска 3-го уровня указывается на необходимость проведения экспертных исследований. |
| 2 | **Euro Inox and The Steel Construction Institute**<br>(Third Edition) 2007.<br><br>**Design Manual For Structural Stainless Steel - Commentary**<br>(Руководство по проектированию из конструкционной нержавеющей стали) | Руководство, разработанное Институтом конструкционных сталей и фирмой Euro Inox, специализирующейся на производстве нержавеющих сталей, базируется на стандарте EN 1993-1-4:2006.<br>Рекомендации предназначены для применения при проектировании зданий, морских и др. сооружений, за исключением специальных конструкций, например, ядерных установок или сосудов под давлением, для которых существуют конкретные стандарты применения нержавеющих сталей.<br>Рекомендации касаются аспектов поведения аустенитных и дуплексных нержавеющих сталей, конструкций из них, в т.ч. из холоднодеформированных материалов и сварных соединений. Рекомендации сформулированы с использованием концепции предельных состояний.<br>В основе выбора материалов лежат требования по коррозионным и механическим свойствам, технологичности при изготовлении и стоимости. Причем коррозионная стойкость рассматривается в качестве основного фактора. |

| № п/п | Наименование стандарта (перевод на русский язык) | Описание |
|---|---|---|
| | | Ранжирование нержавеющих сталей по стойкости к питтинговой коррозии рекомендуется проводить на базе расчетных значений индекса PRE:<br>PRE = % wt Cr + 3,3(% wt Mo) + 30(% wt N) для аустенитных сталей<br>PRE = % wt Cr + 3,3(% wt Mo) + 16(% wt N) для дуплекс-сталей.<br>Оценивая содержание хрома, молибдена и азота, рассматривается стойкость к щелевой коррозии.<br>Применительно к гальванической (биметаллической) коррозии следует учитывать возрастание скорости коррозии цинка и алюминия, находящихся в контакте с нержавеющей сталью. Соединение с медью следует избегать.<br>Указывается, что электродуговая сварка низкоуглеродистых (≤0,03%) нержавеющих аустенитных сталей толщиной вплоть до 20 мм не приводит к межкристаллитной коррозии. |
| 3 | **NiDl**<br>A designer handbooks series №9014<br><br>**Design guidelines for the selection and use of stainless steel**<br>(Рекомендации по выбору и использованию нержавеющей стали при проектировании) | Руководство по проектированию, разработанное Институтом Никеля (A Nickel Development Institute - NiDl), международной некоммерческой организации, содействующей расширению применения никельсодержащих материалов.<br>Содержит обзор широкого спектра нержавеющих сталей: химсоставы, свойства, изготовление и использование. Предлагается осуществление выбора материала на основе сопоставления 4-х характеристик: коррозионных (ПК, ЩК, КР, МКК), механических и технологических свойств (горячей пластичности при ковке, обрабатываемости резанием, свариваемости и др.) и общей стоимости, включающей расходы по обслуживанию при эксплуатации. |
| 4 | **NiDl**<br>Reference Book<br>Kovach C.W., Paulus-Kinsman N. **Guide to the selection and use of high performance stainless steel. Metallurgy - Properties - Corrosion Performance – Fabrication** // Materials Workshop for Nuclear Power Plants, September 9, 1999. P.212. | Руководство NiDl по выбору и использованию высококачественной нержавеющей стали в отношении металлургии - свойств - коррозионной стойкости – изготовления. Включает информацию, аналогичную вышеуказанному пункту. |
| 5 | **NiDl**<br>Reference Book Series № 11 003, 1987<br><br>**Nickel stainless steels for marine environments, natural waters and brines. Guidelines for selection.**<br>(Никелевые нержавеющие стали для морских сред, природных вод и соляных растворов. Рекомендации по выбору) | Документ NiDl содержит рекомендации по выбору никельсодержащих нержавеющих сталей для морских сред, природных вод и соляных растворов на базе широко представленных данных по стойкости к щелевой и контактной коррозии, коррозионному растрескиванию и коррозионной усталости в зависимости от различных факторов среды.<br>Указывается на опасность контактной коррозии при сварке разнородных никельсодержащих нержавеющих сталей в то время, как их механическое соединение редко ускоряет коррозию. Наличие контакта с графитом, графитовые смазки, жировые и др. отложения, биопленки на поверхности вызывают усиление коррозии нержавеющих сталей. Наоборот, контакт со сплавами на основе меди ускоряет коррозию последних. Указано, что эффективным средством защиты от щелевой коррозии является применение цинковых и алюминиевых покрытий. |

| № п/п | Наименование стандарта (перевод на русский язык) | Описание |
|---|---|---|
| 6 | **ISO 15156-1:2015**<br><br>**NACE MR0175/ ISO 15156-1**<br>**BS EN ISO 15156-1:2015**<br>**ГОСТ Р 53679-2009**<br><br>**Petroleum and natural gas industries - Materials for use in $H_2S$ - containing environments in oil and gas production - Part 1: General principles for selection of cracking-resistant materials.**<br>(Нефтяная и газовая промышленность. Материалы для применения в средах, содержащих сероводород, при добыче нефти и газа. Часть 1. Общие принципы выбора материалов, стойких к растрескиванию) | Международный стандарт ISO 15156-1:2009 и национальные стандарты, разработанные на базе ISO 15156-1, устанавливают общие принципы, требования и рекомендации по выбору металлических материалов для изготовления оборудования, применяемого при добыче нефти и газа в средах, содержащих сероводород, а также оборудования для очистки высокосернистого природного газа. Настоящие стандарты могут применяться с целью недопущения коррозионного повреждения дорогостоящего оборудования. Требования настоящих стандартов дополняют, но не заменяют, требования к материалам, установленные соответствующими нормативными документами.<br>Приводятся следующие механизмы растрескивания, возможные в средах, содержащих сероводород:<br>- сульфидное растрескивание под напряжением (sulfide stress cracking, SSC);<br>- коррозионное растрескивание под напряжением (stress corrosion cracking, SCC);<br>- водородное охрупчивание (hydrogen-induced cracking, HIC);<br>- водородное растрескивание, ориентированное по напряжению (stress-oriented hydrogen-induced cracking, SOHIC);<br>- растрескивание мягких зон (soft-zone cracking, SZC);<br>- ступенчатое растрескивание (stepwise cracking, SWC);<br>- гальваническое водородное растрескивание под напряжением (galvanically induced hydrogen stress cracking, GHSC) – КР при катодной поляризации, создаваемой при соединении исследуемого металла с другим более электроотрицательным металлом, например для коррозионностойких сплавов (CRAs) – с углеродистой сталью.<br>Углеродистые и низколегированные стали, устойчивые к SSC выбираются из предварительно оцененных материалов, согласно Приложению А ISO 15156-2:2009, коррозионностойкие сплавы (CRAs) - в ISO 15156-3:2009 (Приложение А). Для оценки материалов, не вошедших в указанные стандарты, требуется проведение лабораторных испытаний с применением стандартных методов, регламентированных NACE TM0177-05 и NACE TM0284. |
| 7 | **ISO 15156-3:2020**<br><br>**NACE MR 0175/ISO 15156-3**<br>**BS EN ISO 15156-3:2015**<br><br>**Petroleum and natural gas industries – Materials for use in $H_2S$-containing environments in oil and gas production – Part 3: Cracking-resistant CRAs (corrosion-resistant alloys) and other alloys**<br>(Нефтяная и газовая промышленность. Материалы для применения в средах, содержащих сероводород, при добыче нефти и газа. Часть 3. Стойкие к растрескиванию коррозионностойкие и другие сплавы). | В третьей части международного стандарта ИСО 15156 рассматривается устойчивость коррозионностойких материалов, находящихся под нагрузкой, к повреждениям, которые могут быть вызваны сульфидным растрескиванием (SSC), коррозионным растрескиванием (SCC) и гальванически индуцированным растрескиванием под действием водорода (GHSC).<br>К коррозионностойким материалам CRAs (corrosion-resistant alloys) относятся нержавеющие стали аустенитного, мартенситного, ферритного класса и дуплекс-стали; дисперсионнотвердеющие нержавеющие стали; сплавы на основе никеля, титана, кобальта, меди и алюминия.<br>Показателем коррозионной стойкости нержавеющих сталей, характеризующим соответствие CRAs, является эквивалент питтингостойкости PREN:<br>$PREN = W_{Cr} + 3{,}3(W_{Mo} + 0{,}5W_W) + 16W_N$<br>Допускается применение различных вариантов расчета PREN, отражающих стойкость CRAs к питтингу в присутствии растворенных хлоридов и кислорода, в т.ч. в морской воде, но отмечается, что PREN не является прямым свидетельством коррозионной стойкости в средах нефтяных месторождений, содержащих $H_2S$.<br>Для выбора коррозионностойких материалов для изготовления конкретного типа оборудования нефтяной и газовой промышленности представлен большой объем данных об устойчивости известных марок к SSC, SCC, GHSC (в виде таблиц, Приложение А). Для отдельных коррозионностойких сплавов приведены допустимые пределы, в зависимости от условий окружающей среды, уровня pH, температуры и парциального давления сероводорода, содержания хлоридов.<br>Указано, что коррозионностойкие материалы, не вошедшие в Приложение А, требуется подвергать испытаниям на коррозионное растрескивание в соответствии со стандартами NACE TM0177-05 и EFC 17. Допускается применение альтернативных методов испытаний на КР в стандартных сероводородсодержащих средах: метода растяжения с малой скоростью деформирования (SSRT) и методов механики разрушения при использовании двухконсольных образцов. |

| № п/п | Наименование стандарта (перевод на русский язык) | Описание |
|---|---|---|
| 8 | **ISO 21457:2010**<br><br>**Petroleum, petrochemical and natural gas industries - Materials selection and corrosion control for oil and gas production systems**<br>(Нефтяная, нефтехимическая и газовая промышленности. Выбор материалов и коррозионный контроль систем добычи нефти и газа) | Международный стандарт ISO 21457 содержит общие требования и рекомендации по выбору материалов для систем и компонентов нефтяной, нефтехимической и газовой промышленности с учетом транспортируемых жидкостей и внешней среды. Указывается, что выбор материалов должен обеспечивать надежность работы оборудования на протяжении всего срока службы, особенно это касается морских установок, в т.ч. подводных, труднодоступных для технического обслуживания и ремонта.<br>При оценке устойчивости к воздействию внутренней среды рекомендуется определять склонность коррозионностойких материалов CRAs к локальной углекислотной и сероводородной коррозии; микробиологической коррозии; коррозионному растрескиванию без $H_2S$ (SCC) и сульфидному растрескиванию (SSC). В отношении внешней коррозии следует учитывать локальную коррозию, коррозионное растрескивание (SCC) и водородное растрескивание под напряжением (HSC).<br>Для применения в условиях морской атмосферы приводятся пороговые значения температуры, выше которой возможно КР: 50-60°С (для аустенитных сталей типа AISI 316), 100-120°С (для аустенитных сталей с 6% Mo), 80-100°С (для дуплекс-сталей с 22% Cr), 90-110°С (для дуплекс-сталей с 25% Cr).<br>Для элементов систем инжекции деаэрируемой морской воды (насосов, клапанов и др.) рекомендуется применять аустенитные стали типа AISI 316 и с 6% Mo, а также дуплексы; для необработанной морской воды – только дуплексы с 25% Cr или аустенитные стали с 6% Mo. Для предотвращения склонности к ПК приводятся температурные ограничения при использовании стали типа AISI 316 в пресной воде (питьевой, деминерализованной, деионизированной, обессоленной), которые составляют от 60°С (при содержании хлоридов до 200 мг/л) до 120°С (при содержании хлоридов менее 100 мг/л). |
| 9 | **EFC Publication 17**<br>2002г.<br><br>**Corrosion resistant alloys for oil and gas production: guidelines on general requirements and test methods for $H_2S$ service**<br>(Коррозионностойкие сплавы, используемые при нефте- и газодобыче: общие требования и методы испытаний для эксплуатации в средах, содержащих $H_2S$) | Рекомендации для Европейской федерации специалистов по борьбе с коррозией (European Federation of Corrosion, EFC) разработаны Институтом материалов (The Institute of Materials, Великобритания) для выбора при изготовлении оборудования нефтяных и газовых месторождений коррозионностойких материалов (CRA), т.е. материалов, полностью устойчивых к общей коррозии (благодаря пассивной оксидной пленке), или для которых скорости коррозии являются достаточно низкими в течение предполагаемого срока службы оборудования.<br>Основными параметрами окружающей среды, определяющими коррозионную стойкость CRA, являются: pH водной фазы, концентрация хлоридов и $H_2S$, кислорода, температура, присутствие элементарной серы. Испытательные среды необходимо выбирать в зависимости от уровня агрессивности условий эксплуатации. С учетом того, что материалы CRA должны быть устойчивы к питтинговой и щелевой коррозии, коррозионному растрескиванию, необходимо проводить испытания на локальную коррозию и КР.<br>Испытания на КР рекомендуется проводить согласно стандартам NACE TM0177 и ISO 7539-7 методами с постоянной нагрузкой (90% $\sigma_{0,2}$) или с постоянной деформацией (при 100% $\sigma_{0,2}$), в качестве дополнительного метода разрешается использовать SSRT. |
| 10 | **NORSOK standard M-001**<br>(2014г)<br><br>**Materials selection**<br>(Выбор материалов) | Стандарт NORSOK, разработанный Ассоциацией по стандартизации в нефтегазовой промышленности Норвегии, содержит квалификационные требования к выбору материалов (в т.ч. нержавеющих аустенитных сталей типа AISI 316, 6% Mo и дуплекс-сталей), предназначенных для использования в конструкциях морских нефтяных установок при разработке шельфовых месторождений и рассчитанных на эксплуатацию в течение 20 лет. Применение материалов рассматривается с позиций возможности внутренней и внешней коррозии различных систем, подвергающихся воздействию морской атмосферы (в т.ч. конденсата), морской воды, включая подводное положение.<br>Изготовление узлов и деталей для менее агрессивных водных сред разрешается выполнять из стали AISI 316, для морской воды – из дуплекс-сталей с 25% Cr или аустенитных сталей с 6% Mo в соответствии с ISO 21457. Материалы, коррозионностойкие в морской воде при температуре эксплуатации, следует применять без катодной защиты.<br>При выборе материалов необходимо учитывать, что большая часть морской воды, применяемая в системах, хлорирована. Для борьбы с коррозией на внутренней части трубопроводов и других компонентов из сталей с 6% Mo или дуплекс 25% Cr в системах с хлорированной морской водой может использоваться катодная защита при условии, что в ходе эксплуатации нет полного или частичного дренажа системы. |

| № п/п | Наименование стандарта (перевод на русский язык) | Описание |
|---|---|---|
| | | Указывается на необходимость нанесения покрытий на нержавеющие стали под изоляцией, под держателями трубопроводов (кроме PREN ≥ 40) и при эксплуатации в подводном положении, в остальных случаях покрытия не требуются.<br>Допускается применять сталь типа AISI 316 для крепежа, задвижек в трубопроводах с морской водой, при этом требуется обеспечение электрического контакта с катодной защитной системой. Это может быть достигнуто путем удаления любого лакокрасочного покрытия на поверхности контакта или использования зубчатых шайб. Если электрическая непрерывность системы катодной защиты не может быть гарантирована или задвижка намеренно изолирована, материал задвижки должен быть заменен на более стойкий в морской воде.<br>Для предотвращения КР болты и гайки из стали типа AISI 316 должны использоваться при максимальной рабочей температуре не выше 60° С в морской воде и в условиях влажной морской атмосферы.<br>Ферритно-аустенитные (дуплексные) нержавеющие стали считаются потенциально восприимчивыми к коррозионному растрескиванию по водородному механизму, независимо от предела текучести; при необходимости катодной защиты, уровень защитного потенциала требуется подбирать в соответствии со стандартом DNV-P-F112.<br>Для нагруженных материалов, работающих под давлением и в морской атмосфере, установлены максимальные температуры: 60°C (для аустенитных сталей типа AISI 316), 120°C (для аустенитных сталей с 6% Mo), 100°C (для дуплекс-сталей с 22% Cr), 110°C (для дуплекс-сталей с 25% Cr).<br>Для подводного использования обычно не рекомендуются стали типа 22Cr и дуплекс типа 25Cr после холодного изгиба, так как это может привести к остаточным напряжениям и увеличить риск КР. |
| 11 | **NORSOK standard M-630** (2010г)<br><br>**Material data sheets and element data sheets for piping** (Данные (паспорта) по материалам и элементам для трубопроводов) | Стандарт NORSOK, разработанный Ассоциацией по стандартизации в нефтегазовой промышленности Норвегии, содержит конкретные требования (в форме паспортов) к каждой марке материала и виду металлопродукции, выбранных для систем трубопроводов в соответствии с NORSOK M-001:<br>− листовой прокат, несварные и сварные трубы, кованая арматура, поковки и прутки из аустенитно-ферритной стали с 25% Cr должны поставляться после термообработки на твердый раствор с охлаждением в воду, химический состав должен обеспечивать значение PREN = % Cr + 3,3 % Mo + 16 % N ≥ 40,0. Для оценки стойкости к питтинговой коррозии требуется проведение испытаний в соответствии со стандартом ASTM G 48, температура испытания должна составлять 50°C, а время экспозиции - 24 часа. Испытания должны выявлять коррозионные повреждения на внешней и внутренней поверхности и поверхности поперечного сечения при полной толщине стенки, включая зону сварки. Критериями стойкости к ПК являются: отсутствие питтингов при увеличении х20 крат и потери массы не более 4,0 г/м$^2$. Для отливок дополнительным условием является ограничение по примесям: S≤0,025 и P≤0,030;<br>− те же металлоизделия из аустенитно-ферритной стали с 22% Cr должны поставляться после термообработки на твердый раствор с охлаждением в воду, требование по содержанию азота: N = 0,14 – 0,20%. Нет требований по проведению испытаний на ПК;<br>− те же металлоизделия из аустенитной стали с 6% Mo должны поставляться после термообработки на твердый раствор аустенита с охлаждением в воду, при проведении аналогичных испытаний на ПК по ASTM G 48 имеется требование по отсутствию питтингов при увеличении х20 крат и ограничение по потере массы не более 4,0 г/м$^2$. Для отливок дополнительным условием является ограничение по примесям: P≤0,030;<br>− те же металлоизделия из аустенитной стали типа 565 (25Cr-18Ni-5Mo-6Mn с химическим составом: ≤0,03 %C, 23−25% Cr, 16-19% Ni, 5-7% Mn, 4-5% Mo, 0,3-0,6% N, ≤0,15% Nb, ≤1,0% Si) должны поставляться после термообработки на твердый раствор аустенита (1120–1150ºC) с охлаждением в воду, при проведении аналогичных испытаний на ПК по ASTM G 48 имеется требование по отсутствию питтингов при увеличении х20 крат и ограничение по потере массы не более 4,0 г/м$^2$. Для отливок дополнительным условием является ограничение по примесям: P≤0,030. Сварочные материалы должны содержать C≤0,03% и S≤0,015%;<br>− те же металлоизделия из аустенитной стали типа AISI 316 должны содержать C≤0,03%, а в сварных трубах и листах имеется ограничение по сере S≤0,015%; поставляются после термообработки на твердый раствор аустенита с охлаждением в воду. Нет требований по проведению испытаний на ПК. |

| № п/п | Наименование стандарта (перевод на русский язык) | Описание |
|---|---|---|
| | | Для всех указанных нержавеющих сталей не допускается ремонт дефектов основного металла сваркой, при ремонте сварных соединений требуется проведение повторных испытаний.<br>Специально оговорены ограничения при проведении холодного изгиба металлоизделий, для каждой марки в соответствии с агрессивностью среды приводятся максимальные значения твердости.<br>В случае горячего индукционного изгиба требуется проведение дополнительных коррозионных испытаний. |
| 12 | **NORSOK standard M-503** (2016)<br><br>**Cathodic protection** (Катодная защита) | Стандарт NORSOK, разработанный Ассоциацией по стандартизации в нефтегазовой промышленности Норвегии, устанавливает требования к катодной защите погружных установок и отсеков, содержащих морскую воду.<br>Система катодной защиты должна обеспечивать поляризацию всей погруженной в морскую воду стальной конструкции с потенциалом от минус 800 мВ до минус 1050 мВ по Ag/AgCl электроду сравнения и поддерживать потенциал в этом интервале на протяжении всего срока службы конструкции. Указано, что для высокопрочных сталей с пределом текучести от 700 до 950 МПа требуется специальная оценка воздействия водорода в соответствии со стандартом EN 10002. |
| 13 | **DNV-OS-F101-2013**<br><br>**Submarine pipeline systems**<br><br>**ГОСТ Р 54382 - 2011** Подводные трубопроводные системы. Общие технические требования<br><br>**СТО Газпром 2-3.7-050-2006** Морской стандарт DNV-OS-F101. Подводные трубопроводные системы | Стандарт международного сертификационного и классификационного общества DNV (Det Norske Veritas) и отечественные стандарты, разработанные на его основе, устанавливают требования и правила на проектирование, изготовление, строительство, испытания, ввод в эксплуатацию, эксплуатацию, техническое обслуживание, переосвидетельствование и ликвидацию подводных морских трубопроводных систем, а также определяет минимальные требования к материалам и их изготовлению. Стандарт распространяется на жесткие трубопроводные системы, предназначенные для использования в нефтяной и газовой промышленности.<br>Системы трубопроводов могут подвергаться воздействию коррозии как изнутри, так и снаружи. Возможности защиты от коррозии включают применение коррозионностойких материалов, защитных покрытий, плакирование/футеровку, электрохимическую защиту (снаружи) и химическую обработку или ингибирование (изнутри).<br>Для проверки стойкости CRA к ПК и ЩК в окисляющих и хлоридсодержащих средах, например, в необработанной морской воде и других жидкостях, содержащих воду (включая обработанную морскую воду) с высоким остаточным содержанием кислорода и/ или активного хлора, применяются испытания по ASTM G 48 при температуре 50°C в течение 24 часов. Образцы испытывают с рабочими поверхностями без мехобработки, только после травления. Максимально допустимые потери массы образцов дуплексной нержавеющей стали с 25% Cr при испытании на питтинговую коррозию составляют 4,0 г/м$^2$. Дуплекс-стали типа 22% Cr и аустенитные стали AISI 316 не устойчивы к коррозии в необработанной морской воде, но применимы для компонентов, подвергающихся воздействию обработанной морской воды (дезоксигенированные, обескислороженные), поэтому для них испытания на коррозию обычно не входят в спецификации при производстве и изготовлении.<br>Трубопроводы для жидкостей, содержащих сероводород ($H_2S$), должны оцениваться как для «кислых сред» в соответствии с ISO 15156. Необходимо проведение испытаний на водородное охрупчивание по NACE TM0284 и сульфидное коррозионное растрескивание согласно NACE TM0177, в последнем случае минимальная нагрузка, выдерживаемая в течение 720 часов, должна быть не менее 0,72 $\sigma_{0,2}$.<br>Система катодной защиты должна обеспечивать значение электрохимического потенциала трубопровода в морской воде в диапазоне от минус 0,80 до минус 1,15 В относительно электрода Ag/AgCl/морская вода. При этом, трубы из дуплексных и мартенситных нержавеющих сталей и компоненты трубопроводов требуется проверять на восприимчивость к КР, в первую очередь HISC. Кроме того, введены ограничения для переходников труб из дуплексных и мартенситных 13%Cr нержавеющих сталей, чтобы локальные напряжения не превышали 0,8 $\sigma_{0,2}$. |
| 14 | **Российский морской регистр судоходства**<br>**Правила классификации и постройки морских подводных трубопроводов**<br><br>**НД N 2-020301-003** | Правила охватывают аспекты технического наблюдения при проектировании, строительстве и эксплуатации подводных трубопроводов и райзеров на шельфе. Указывается, что в случае использования нержавеющих сталей наряду с прочностными свойствами и технологичностью изготовления, включая свариваемость, следует учитывать коррозионную стойкость, в том числе к межкристаллитной коррозии. При этом для подводных трубопроводов из нержавеющих сталей надбавку на коррозионный износ вводить не требуется. Для обеспечения необходимой катодной защиты подводного трубопровода из нержавеющих сталей, величину поляризационного потенциала следует брать более, чем минус 0,55В. Для устранения возможности возникновения водородного растрескивания основного металла и сварных швов должен быть определен минусовый предел защитного потенциала. |

| № п/п | Наименование стандарта (перевод на русский язык) | Описание |
|---|---|---|
| | | Согласно документу, сталь может быть допущена к производству трубопроводов только после проведения специальных испытаний, включающих определение стойкости к сульфидному растрескиванию под напряжением и стойкости к водородно-индуцированному (ступенчатому) растрескиванию. При этом критерием стойкости к сульфидному растрескиванию для класса трубопровода L2 и G2 является отсутствие трещин после выдержки в растворе в течение 720 часов при напряжении 85 % минимального нормированного предела текучести. Критерий стойкости к водородо-индуцированному/ступенчатому растрескиванию: CLR ≤15%. |
| 15 | **DNV**<br>Technical report no. 2006-3496<br><br>Petroleum Safety Authority Norway (PSA)<br>**Material Risk - Ageing Offshore Installations**<br>(Материальный риск - старение морских сооружений) | Проектируемый срок морских оффшорных сооружений изначально составлял 20 лет. В настоящее время объекты, построенные в начале 70-х годов, достигли возраста более 30 лет, что значительно превышает первоначальный срок проектирования. Поэтому по требованию Управления по безопасности в нефтегазовой промышленности Норвегии (Petroleum Safety Authority Norway - PSA) международное сертификационное и классификационное общество DNV (Det Norske Veritas) подготовило технический доклад о возможных рисках стареющего оборудования и установок в нефтегазовой отрасли на шельфе. В докладе содержится информация о механизмах деградации материалов, вызванных эрозией, общей коррозией, внешней и внутренней коррозией, коррозионным растрескиванием, индуцированным водородом, усталостью и коррозионной усталостью. При этом коррозионные повреждения рассматриваются подробно для каждой из следующих областей применения материалов, где возможна их деградация, вызванная старением: несущие конструкции, подводные трубопроводы и оборудование, бурение и скважины, система швартовки.<br>Указывается, что некоторые коррозионностойкие материалы CRA могут применяться в Северном море без катодной защиты. Но в случае применения катодной защиты имеется опасность коррозионного растрескивания, индуцированного водородом (Hydrogen Induced Stress Cracking - HISC), которое является внезапным по своей природе, и ожидается, что оно будет происходить в течение первых лет жизни проекта при идеальных условиях. Высокопрочные стали с пределом текучести более 500 МПа, коррозионностойкие стали с 13% Cr и дуплекс-стали чувствительны к HISC, поэтому необходимо выполнение соответствующих требований DNV RP F-112. |
| 16 | **DNV-RP-F112**<br>Recommended practice (2008г)<br><br>**Design of duplex stainless steel for subsea equipment exposed to cathodic protection**<br>(Конструкция из дуплексной нержавеющей стали для подводного оборудования с катодной защитой) | На основе анализа имеющихся фактов разрушений элементов подводного оборудования из дуплекс-сталей типа 22% Cr и 25% Cr, эксплуатирующихся с катодной защитой, и результатов новых исследований DNV (Det Norske Veritas) разработаны рекомендации, обеспечивающие формирование общего согласованного подхода к проектированию компонентов из нержавеющих дуплексных сталей, подверженных водородному охрупчиванию при катодной поляризации (HISC).<br>Указывается, что некоторые детали конструкций требуют особого внимания или их следует избегать (сварные швы, острые кромки, концентраторы напряжений); необходимо учитывать как внешние нагрузки, так и остаточные напряжения, нанесение покрытия и менее отрицательный уровень катодной поляризации могут значительно снизить риск HISC. Считается, что восприимчивость к HISC уменьшается при повышении температуры.<br>Требования к материалу заключаются в необходимости термообработки на твердый раствор с закалкой в воду и оценки стойкости к питтинговой коррозии по ASTM G48. Кроме того, отмечено, что формирование определенной микроструктуры способствует предотвращению HISC. Трещины скола при HISC обычно распространяются по ферритной фазе. Трещина может тормозиться аустенитной фазой или распространяться через неё в зависимости от размера трещины и уровня напряжения. Следовательно, все технологии изготовления, которые приводят к уменьшению прослоек аустенита (свободного пути через феррит), являются благоприятными. Исследования подтверждают, что материалы с тонким интервалом фаз имеют большую устойчивость к HISC, чем материалы с крупным интервалом фаз.<br>Кроме того, установлено, что неблагоприятным является, когда зерна феррита ориентированы перпендикулярно основным напряжениям - может увеличиться восприимчивость к HISC. Для изделий с анизотропной зернистой структурой (кованый или катаный металл) следует пересмотреть маршрут производства, чтобы обеспечить благоприятное направление зерен. Расстояние между зернами аустенита определяется по ASTM E112-96 и считается небольшим, если оно составляет менее 30 мкм. |
| 17 | **IMO Resolution MSC.289(87)**<br><br>**Performance standard for alternative means of corrosion protection for cargo oil tanks** | Стандарт Международной морской организации (Maritime Safety Committee - MSC) содержит требования к альтернативным средствам защиты от коррозии внутренней части грузовых нефтяных танков для сырой нефти, иных чем защитные покрытия, а именно - применения коррозионностойких сталей.<br>Согласно данному документу, коррозионностойкие стали **не** относятся к коррозионностойким материалам CRA, они не являются нержавеющими сталями, а представляют собой судостроительные свариваемые стали с улучшенным химическим составом за счет |

| № п/п | Наименование стандарта (перевод на русский язык) | Описание |
|---|---|---|
| | **of crude oil tankers** (Стандарт качества альтернативных средств защиты от коррозии грузовых нефтяных танков танкеров для сырой нефти) | микролегирования. Такие стали аналогично традиционным судостроительным подвергаются общей коррозии в морской воде, но обладают повышенной стойкостью к питтинговой коррозии в нефти.<br>Стандарт предусматривает различные требования к процедуре проведения длительных коррозионных испытаний с целью использования таких сталей в верхней и нижней частях грузового танка для обеспечения срока эксплуатации в течение 25 лет. |
| 18 | **Lloyd's Register**<br>Book C Procedure 3-3<br>Revision 4, Sept 2015<br><br>**Materials and Qualification Procedures for Ships. Approval of works for the manufacture of corrosion resistant steel for cargo oil tanks of crude oil tanker in compliance with IMO Resolution MSC.289(87)** | Стандарт Регистра Ллойда (Lloyd's Register Materials & NDE Department) «Материалы и процедуры аттестации судов. Рассмотрение работ по производству коррозионностойкой стали для грузовых нефтяных танков нефтеналивного танкера в соответствии с Резолюцией ИМО MSC.289 (87)» содержит те же требования к коррозионностойким сталям, что и IMO Resolution MSC.289(87). |
| 19 | **Российский морской регистр судоходства**<br>**Общие положения по техническому наблюдению за контейнерами. Правила изготовления контейнеров.**<br>**НД № 2-090201-009** (2015) | Настоящие нормативные документы применяются в т.ч. к оффшорным контейнерам (перегружаемым в море).<br>В зависимости от типа контейнера-цистерны, рода перевозимого груза и условий эксплуатации в числе прочих могут применяться кислотостойкая и аустенитная сталь. Указывается, что высокопрочные стали с пределом текучести более 500 Н/мм$^2$ не должны использоваться в конструкции контейнера. При использовании соединений материалов с различным электрохимическим потенциалом необходимо обеспечить конструкцию, исключающую электрохимическую коррозию. |
| 20 | **Российский морской регистр судоходства**<br>**Правила технического наблюдения за постройкой судов и изготовлением материалов и изделий для судов**<br><br>**Часть III**<br>**Техническое наблюдение за изготовлением материалов**<br><br>**НД № 2-020101-139** | Настоящие положения определяют схему признания (первоначальное освидетельствование) Регистром процесса производства проката, поковок, кованых и катаных плит, а также штамповок и труб из коррозионно-стойкой (нержавеющей) стали. При первоначальном освидетельствовании производства для каждой марки стали, каждого вида полуфабриката, каждого технологического процесса проводятся испытания, включающие:<br>− испытания на стойкость к межкристаллитной коррозии (МКК);<br>− испытания на стойкость к питтинговой коррозии;<br>− испытания на стойкость к сульфидному коррозионному растрескиванию;<br>− определение величины зерна и содержания ферритной фазы (для аустенитных сталей);<br>− контроль шероховатости (для труб).<br>Отмечается, что испытания осуществляются в соответствии с требованиями признанных стандартов (без их указания).<br>При одобрении технологических процессов сварки судовых конструкций и изделий из аустенитно-ферритных нержавеющих сталей (дуплекс сталей) дополнительными требованиями являются:<br>− определение стойкости сварных соединений к межкристаллитной коррозии (МКК);<br>− образцы сварных соединений из дуплексных сталей с содержанием хрома 25% и более должны подвергаться испытаниям на стойкость к питтинговой коррозии в соответствии с указаниями стандарта ASTM G48 метод А или других аналогичных стандартов (например, ГОСТ 9.912-89 химический метод). Выдержка образцов осуществляется в водном 10% $FeC1_3 \cdot 6H_20$ (6% в пересчете на безводную соль $FeC1_3$) в течение 24 ч при температуре 40°С. О наличии ПК свидетельствует контроль поверхности с применением |

| № п/п | Наименование стандарта (перевод на русский язык) | Описание |
|---|---|---|
| | | стереомикроскопа при увеличении х 20 (для фиксации углублений может применяться иголка). Результаты испытаний считаются положительными, если не обнаружено следов ПК и общий коррозионный износ (потеря массы образца) должен быть меньше 4 г/м$^2$ площади контрольной пластины.<br>Дополнительные требования к одобрению технологических процессов сварки стальных конструкций н изделий из аустенитных нержавеющих сталей включают:<br>– определение стойкости сварных соединений к МКК по ASTM A262, Practice E; ИСО 3651-2; ГОСТ 6032, метод АМУ;<br>– определение ферритной фазы. Количество ферритной составляющей в облицовочном проходе/проходах должно находиться в пределах от 2% до 10% за исключением супераустенитных сталей 20% Cr-18% Ni- 6% Mo-0.2% N и 22% Cr-25% Ni- 4% Mo, где ее содержание должно быть номинально на нулевом уровне.<br>В соответствии с резолюцией ИМО MSC.289 (87) настоящий документ дополняет положения Стандарта качества альтернативных средств защиты от коррозии грузовых танков нефтеналивных судов, перевозящих сырую нефть. Коррозионно-стойкими сталями нормальной и повышенной прочности считаются стали, коррозионная стойкость которых в условиях, характерных для верхней и нижней частей внутреннего грузового нефтяного танка, была испытана и одобрена как отвечающая требованиям резолюции ИМО MSC.289 (87), наряду с другими требованиями к судостроительным материалам, конструктивной прочности и технологии постройки. Указывается, что по химическому составу и механическим свойствам коррозионно-стойкие стали аналогичны обычным судовым конструкционным сталям. |
| 21 | **Российский морской регистр судоходства**<br>**Правила классификации и постройки морских судов**<br><br>**Часть XIII**<br>**Материалы**<br><br>**НД № 2-020101-124** | Настоящий документ содержит требования по выбору и применению материалов и изделий для судов. В отдельном разделе (3.16) представлены требования на коррозионно-стойкую (нержавеющую) сталь, подлежащую освидетельствованию Регистром при ее изготовлении, согласно требованиям других частей Правил, и предназначенную для: конструкций грузовых и технологических емкостей под давлением и без давления, систем и трубопроводов для химикатов, нефтепродуктов, сжиженных газов или пресной воды, дезактивирующих растворов и т. п.; корпусных конструкций; систем и трубопроводов балластных, охлаждающих, измерительных, пожаротушения и т. п.; изделий машиностроения. Указывается, что для изделий из коррозионно-стойкой стали, контактирующих с морской водой, должна применяться электрохимическая защита.<br>Требования распространяются на листовой и сортовой прокат, поковки и трубы из коррозионно-стойкой стали мартенситного, мартенситно-ферритного, ферритного, аустенито-мартенситного; аустенитного и аустенитно-ферритного классов.<br>Отмечается, что в ходе процедуры признания предприятий-изготовителей коррозионно-стойкой стали, приведенной в Ш части Правил технического наблюдения за постройкой судов и изготовлением материалов и изделий для судов (п. 20 данной таблицы), должны проводиться испытания на стойкость к межкристаллитной, язвенной, щелевой и питтинговой коррозии, а также металлографические исследования, определение α-фазы и т. п., выполняемые по методикам признанных Регистром (но не перечисленных в документах Регистра) стандартов.<br>В табличном виде приведены химические составы и механические свойства ряда зарубежных и отечественных марок коррозионно-стойких сталей, а также перечислены испытания, которым должна подвергаться сталь при поставках под техническим наблюдением Регистра. В перечне испытаний указана необходимость определения склонности к МКК, и нет требований к проведению испытаний на питтинговую коррозию и коррозионное растрескивание.<br>Аналогичные требования предъявляются к коррозионно-стойким сталям, применяемым в системах хранения груза газовозов (п.3.18).<br>При рассмотрении (п.3.12) материалов для цельнолитых гребных винтов, лопастей и ступиц рекомендуются стали мартенситного (0,06-0,15% C; 11,.5-17,5% Cr; 2-6% Ni; 0,5-1,5% Mo; 2% Mn) и аустенитного классов (0,12% C; 16-21% Cr; 8-13% Ni; 4% Mo; 2% Mn). Требования по коррозионной стойкости не приводятся.<br>Настоящий документ содержит также положения (п.4.8), касающиеся одобрения и испытаний сварочных материалов для сварки коррозионно-стойкой (нержавеющей) стали и наплавки изделий судового машиностроения. В отношении коррозионных свойств обязательным является испытание металла шва на стойкость против МКК, а к дополнительным испытаниям относятся: определение стойкости против питтинговой коррозии под воздействием хлоридов (морская вода) и испытания на коррозионное растрескивание под напряжением в средах, содержащих сероводород, при комнатной и повышенной температурах и др. Отмечаются специфические особенности применения высоколегированных сварочных материалов, связанные с вероятностью ухудшения стойкости против |

| № п/п | Наименование стандарта (перевод на русский язык) | Описание |
|---|---|---|
| | | межкристаллитной коррозии в зоне термического влияния основного металла.<br>В разделе, посвященном коррозионно-стойким (нержавеющим) сталям, ошибочно приводится информация (п.3.16.1.2) по коррозионно-стойким сталям, применяемым в качестве альтернативных мер защиты от коррозии для грузовых танков нефтеналивных судов и удовлетворяющим требованиям резолюции ИМО MSC.289 (87). Указанные стали не являются нержавеющими. |
| 22 | **Materials Selection For Refineries and Associated Facilities**<br><br>NACE, USA, Houston, 1991г.<br>R.A. White, E.F. Ehmke | В правилах выбора материалов для нефтеперерабатывающей отрасли и соответствующего оборудования относительно аустенитных нержавеющих сталей указывается следующее:<br>В пресной воде температурная граница развития ПК зависит от содержания молибдена следующим образом:<br>$T_{ПК}$= 5 + 7% Mo (°C).<br>В соленой воде аустенитные нержавеющие стали могут использоваться при скорости потока более 0,9м/с; в спокойной воде скорость ПК - 1,78 мм/год, поэтому аустенитные нержавеющие стали рекомендуются для изготовления проточных частей насосов и т.д.<br>Приведены максимальные концентрации хлоридов (в ppm), не вызывающие ПК и ЩК в зависимости температуры: 180 и 500 (25°C); 100 и 220 (40°C), 60 и 150 (60°C), 40 и 90 (80°C) для сталей AISI 304 и AISI 316 соответственно.<br>Указана пороговая температура 60°C (для нейтральной пресной воды) и 50°C (для соленой воды), выше которой в щелевых зазорах может быть КР стали 18Cr-8Ni, опасность которого увеличивается с повышением содержания хлоридов и снижением pH. |
| 23 | **Web Report #4431**<br>http://www.waterrf.org/<br>2015г.<br><br>**Guidelines for the Use of Stainless Steel in the Water and Desalination Industries**<br>(Рекомендации по применению нержавеющих сталей в водоочистных и опреснительных установках) | Документ Фонда научных исследований в области водных ресурсов (Water Research Foundation - WRF), являющейся международной некоммерческой организацией, которая спонсирует исследования, позволяющие предоставлять безопасную и доступную питьевую воду потребителям.<br>Представлены данные по коррозионной стойкости аустенитных нержавеющих сталей (AISI 304 и AISI 316), супераустенитных, дуплекс и супердуплекс. Выбор нержавеющих сталей осуществляется с учетом эквивалента питтингостойкости PREN=%Cr+3.3×%Mo+16×%N и количества хлоридов и хлора в воде. Приводятся количественные показатели, демонстрирующие увеличение склонности к локальной коррозии в хлоридных растворах в присутствии хлора.<br>Для эксплуатации в морской воде (с содержанием хлоридов 18-20 г/л) рекомендуются аустенитные и дуплекс-стали с PREN > 40. |
| 24 | **MSFC-STD-3029**<br>REVISION A<br>February 25, 2005<br><br>**Guidelines for the Selection of Metallic Materials for Stress Corrosion Cracking Resistance in Sodium Chloride Environments**<br>(Рекомендации по выбору металлических материалов, устойчивых к коррозионному растрескиванию в средах, содержащих хлорид натрия) | Рекомендации разработаны Национальным управлением по аэронавтике и исследованию космического пространства (National Aeronautics and Space Administration, NASA).<br>Выбор материалов осуществляется по результатам коррозионно-механических испытаний образцов с постоянной нагрузкой 0,5; 0,75 и 0,9$\sigma_{0,2}$ методом переменного погружения в 3,5% NaCl (ASTM G44) или при распылении 5% раствора соли (ASTM B117) при комнатной температуре на базе 30 суток. В качестве альтернативных методов разрешается применение SSRT и медленного непрерывного или ступенчатого нагружения при изгибе образцов с трещиной.<br>Приведена классификация материалов по степени чувствительности к КР. К материалам с высоким сопротивлением к КР относятся те, которые в течение 30 суток не разрушаются в указанных средах при нагрузке 0,75$\sigma_{0,2}$; со средним уровнем сопротивляемости к КР - не разрушающиеся при 0,50$\sigma_{0,2}$; с низкой устойчивостью к КР - разрушающиеся при 0,50$\sigma_{0,2}$. При выполнении программ NASA рекомендуется использовать материалы первой группы, в случае невозможности – второй, материалы 3-й группы можно применять только в ненапряженном состоянии.<br>Известные марки материалов ранжированы по группам, нет необходимости испытывать их дополнительно, так нержавеющие аустенитные не сенсибилизированные стали 200-й, 300-й серий и более легированные, а также сварные соединения сталей AISI 321, 304L, 316L и 347 относятся к первой группе; Nitronic 60 (0,1%C, 16-18% Cr, 8-9% Ni, 7-9% Mn, 0,08-0,18% N, 3,5-4,5% Si) – ко второй группе. |

| № п/п | Наименование стандарта (перевод на русский язык) | Описание |
|---|---|---|
| 25 | **ISO 12473:2012(E)**<br><br>**General principles of cathodic protection in sea water**<br>(Общие принципы катодной защиты в морской воде) | Европейский стандарт содержит общие принципы катодной защиты металлических конструкций в морской воде, включая критерии защиты, экологические и конструктивные соображения, вторичные эффекты, вызванные катодной защитой.<br>Приведены значения защитных потенциалов для различных сталей и сплавов. Для нержавеющих сталей аустенитного класса, имеющих PREN≥40 минимальный защитный потенциал должен оставлять минус 0,30 В по Ag/AgCl электроду сравнения, при PREN<40 – минус 0,60 В, максимальный отрицательный потенциал – без ограничений. Указанные потенциалы обеспечивают противокоррозионную защиту и в щелевых зазорах.<br>Для дуплекс-сталей рекомендуется применять катодную защиту с минимальным потенциалом минус 0,60 В и максимальным отрицательным потенциалом минус 1,05 В. При отклонении от оптимальной микроструктуры (40-50% феррита и 60-50% аустенита), особенно в зоне термического влияния, из-за опасности коррозионного растрескивания рекомендуется избегать высоких отрицательных потенциалов. |
| 26 | **DNVGL-RP-B401-2017**<br><br>**Cathodic Protection Design Recommended Practice**<br>(Рекомендуемая практика проектирования катодной защиты) | Разработанные международным сертификационным и классификационным обществом DNVGL (Det Norske Veritas и Germanischer Lloyd) правила рекомендованы для применения при проектировании систем катодной защиты с помощью гальванических анодов на основе алюминия или цинка.<br>Указывается, что при значительной катодной поляризации вследствие интенсивно выделяющегося атомарного водорода возрастает вероятность коррозионного растрескивания (hydrogen induced stress cracking - HISC) высокопрочных сталей с мартенситной структурой (с $\sigma_{0,2}$>700 МПа), поэтому для этих материалов рекомендованы ограничения уровня катодной поляризации – до минус 1,05 В по Ag/AgCl электроду сравнения. Приведен количественный параметр катодной «перезащиты» (over-protection) − область потенциалов отрицательнее минус 1,15 В по Ag/AgCl электроду сравнения.<br>Отмечается, что нержавеющие стали аустенитного класса после аустенитизации не подвержены HISC. Умеренная холодная деформация аустенитных сталей не вызывает склонности к HISC, за исключением марок AISI 302 и AISI 304. То же самое касается сварки или регламентированной горячей деформации. Болты из стали AISI 316 с пределом текучести 640 МПа устойчивы к HISC.<br>Дуплексные нержавеющие стали являются потенциально восприимчивыми к HISC, независимо от предела текучести (обычно от 400 до 550 МПа).<br>Для контроля защитного потенциала в менее отрицательном диапазоне (например, от минус 0,80 до минус 0,90 В) предлагается использовать специальные методы, включая применение диодов и специальных анодных сплавов, но указывается на ограниченность подобного практического опыта. Основным недостатком такого подхода является то, что отдельный компонент или система должны быть электрически изолированы от соседних «нормальных» катодно защищаемых систем.<br>Потенциально чувствительные к HISC материалы должны быть предварительно испытаны на HISC с применением следующих методов: SSRT (в сравнении с другими сталями), или одноосного растяжения при постоянной нагрузке, или четырехточечного изгиба при постоянной деформации, или с применением методик измерения раскрытия трещины (CTOD). |
| 27 | **NACE RP 0176-2003**<br><br>**Standard Recommended Practice. Corrosion Control of Steel Fixed Offshore Structures Associated with Petroleum Production**<br>(Контроль коррозионного состояния стальных стационарных оффшорных сооружений, связанных с добычей нефти) | Стандарт содержит рекомендации по контролю коррозии на стальных стационарных морских сооружениях, предназначенных для добычи нефти, и связанного с ним нефтегазоперерабатывающего оборудования.<br>Рекомендовано поддержание величины защитного потенциала, равного минус 0,80 В по хлорсеребряному электроду сравнения или сдвиг потенциала в катодную область на 0,30 В от стационарного потенциала. |

# ПРИЛОЖЕНИЕ Б

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б Химические составы и механические свойства исследуемых сталей с переменным легированием

Таблица 1 – Химический состав сталей с переменным равновесным содержанием азота

| № плавки | Содержание элементов, масс. % | | | | | | | | | | | $Ni_{экв}/Cr_{экв}$ | $Cr_{экв}$-$Ni_{экв}$ | Ожидаемый структурно-фазовый состав | Максимальная растворимость азота, % | PRE= %Cr + 3,3·%Mo + 16·%N |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | **N** | Cr | Ni | Mn | Mo | Nb | V | Si | S | P | | | | | |
| Базовая композиция 17%Cr-5%Ni-13%Mn-1,5%Mo | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 174 | 0,03 | **0,33** | 17,7 | 4,93 | 12,8 | 1,53 | 0 | 0,16 | 0,53 | 0,007 | 0,04 | 0,55 | 9,21 | γ+δ | 0,43 | 28,0 |
| 175 | 0,03 | **0,35** | 16,6 | 5,08 | 13,2 | 1,64 | 0 | 0,17 | 0,6 | 0,006 | 0,023 | 0,60 | 7,88 | γ+δ или γ | | 27,6 |
| 178 | 0,03 | **0,37** | 15,07 | 4,32 | 10,83 | 1,38 | 0 | 0,15 | 0,49 | 0,01 | 0,017 | 0,67 | 5,93 | γ | | 25,5 |
| 176 | 0,04 | **0,48** | 17,0 | 4,82 | 13,6 | 1,58 | 0 | 0,18 | 0,56 | 0,011 | 0,027 | 0,71 | 5,88 | γ | | 29,9 |
| 177 | 0,03 | **0,49** | 17,1 | 5,05 | 12,9 | 1,59 | 0 | 0,18 | 0,63 | 0,01 | 0,031 | 0,71 | 5,81 | γ | | 30,2 |
| 179 | 0,03 | **0,60** | 18,24 | 5,11 | 12,6 | 1,66 | 0 | 0,19 | 0,53 | 0,01 | 0,024 | 0,77 | 4,94 | γ | | 33,3 |
| Базовая композиция 21%Cr-6%Ni-12%Mn-2%Mo | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 183 | 0,03 | **0,30** | 21,0 | 5,3 | 12,3 | 2,0 | 0 | 0,13 | 0,84 | 0,008 | 0,021 | 0,46 | 13,39 | γ+δ | 0,58 | 32,4 |
| 184 | 0,03 | **0,40** | 20,9 | 5,4 | 11,8 | 1,9 | 0 | 0,12 | 0,82 | 0,006 | 0,020 | 0,54 | 11,13 | γ+δ | | 33,6 |
| 185 | 0,03 | **0,50** | 20,7 | 5,1 | 8,6 | 1,5 | 0 | 0,13 | 0,90 | 0,005 | 0,013 | 0,64 | 8,56 | γ+δ | | 33,7 |
| 186 | 0,03 | **0,60** | 21,3 | 5,2 | 12,1 | 1,8 | 0 | 0,11 | 0,75 | 0,007 | 0,015 | 0,68 | 7,97 | γ | | 36,8 |
| 187 | 0,06 | **0,30** | 21,5 | 5,0 | 12,0 | 1,9 | 0 | 0,10 | 0,81 | 0,005 | 0,019 | 0,48 | 13,01 | γ+δ | | 32,6 |
| 188 | 0,06 | **0,40** | 20,9 | 4,9 | 11,4 | 1,9 | 0 | 0,10 | 0,80 | 0,006 | 0,015 | 0,56 | 10,62 | γ+δ | | 33,6 |
| 189 | 0,06 | **0,50** | 21,1 | 5,4 | 12,3 | 2,1 | 0 | 0,15 | 0,84 | 0,008 | 0,018 | 0,64 | 9,08 | γ+δ | | 36,0 |
| 190 | 0,06 | **0,60** | 21,3 | 4,7 | 9,1 | 1,9 | 0 | 0,12 | 0,90 | 0,006 | 0,017 | 0,70 | 7,48 | γ | | 37,2 |
| Базовая композиция 20%Cr-14%Ni-6%Mn-2%Mo | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1376 | 0,05 | **0,26** | 20,4 | 14,4 | 6,45 | 2,01 | 0,4 | 0,17 | 0,46 | 0,008 | 0,016 | 0,84 | 3,92 | γ | 0,35 | 31,2 |
| 1377 | 0,04 | **0,29** | 20,4 | 14,2 | 6,48 | 2,12 | 0,42 | 0,18 | 0,65 | 0,008 | 0,013 | 0,83 | 4,19 | γ | | 32,0 |
| 762 | 0,02 | **0,30** | 20,6 | 13,9 | 6,32 | 1,95 | 0,42 | 0,18 | 0,46 | 0,010 | 0,007 | 0,81 | 4,76 | γ | | 31,8 |
| 1255 | 0,06 | **0,34** | 20,9 | 14,3 | 5,35 | 2,16 | 0,32 | 0,20 | 0,40 | 0,003 | 0,019 | 0,89 | 2,88 | γ | | 33,5 |
| 1512 | 0,05 | **0,40** | 20,0 | 14,0 | 5,25 | 2,12 | 0,37 | 0,20 | 0,34 | 0,005 | 0,005 | 0,94 | 1,50 | γ | | 33,4 |
| 1370 | 0,04 | **0,43** | 20,1 | 14,3 | 6,23 | 1,45 | 0,34 | 0,18 | 0,44 | 0,010 | 0,007 | 1,00 | 0,02 | γ | | 31,8 |
| 1366 | 0,04 | **0,46** | 20,4 | 14,3 | 5,88 | 1,43 | 0,34 | 0,20 | 0,42 | 0,009 | 0,006 | 1,01 | -0,22 | γ | | 32,5 |
| 717 | 0,04 | **0,55** | 20,1 | 14,6 | 5,83 | 1,92 | 0,37 | 0,19 | 0,50 | 0,008 | 0,005 | 1,07 | -1,64 | γ | | 35,2 |
| 719 | 0,03 | **0,55** | 20,0 | 14,5 | 5,95 | 1,98 | 0,41 | 0,17 | 0,58 | 0,012 | 0,006 | 1,05 | -1,18 | γ | | 35,3 |
| 715 | 0,02 | **0,59** | 19,9 | 14,4 | 5,92 | 1,96 | 0,37 | 0,19 | 0,45 | 0,008 | 0,006 | 1,07 | -1,72 | γ | | 35,8 |
| Базовая композиция 20%Cr-6%Ni-11%Mn-1,5%Mo | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 10M | 0,031 | **0,01** | 19,2 | 7,37 | 11,06 | 1,41 | 0,17 | 0,23 | 0,26 | | | 0,37 | 14,08 | γ+δ | 0,52 | 23,9 |
| 11M | 0,045 | **0,05** | 19,1 | 7,42 | 11,40 | 1,22 | 0,17 | 0,24 | 0,24 | | | 0,39 | 13,28 | γ+δ | | 23,1 |
| 12M | 0,040 | **0,10** | 19,2 | 7,45 | 11,0 | 1,36 | 0,16 | 0,27 | 0,19 | | | 0,47 | 11,89 | γ+δ | | 25,3 |
| 13M | 0,044 | **0,20** | 19,0 | 7,3 | 10,2 | 1,34 | 0,16 | 0,24 | 0,15 | | | 0,56 | 9,71 | γ+δ | | 26,6 |
| 82 | 0,05 | **0,17** | 18,50 | 7,19 | 11,65 | 1,32 | 0,16 | 0,21 | 0,40 | 0,010 | 0,006 | 0,54 | 9,88 | γ+δ | | 25,6 |
| 83 | 0,05 | **0,34** | 19,65 | 6,94 | 11,70 | 1,28 | 0,16 | 0,24 | 0,38 | 0,009 | 0,006 | 0,64 | 8,22 | γ+δ | | 29,3 |
| 84 | 0,05 | **0,43** | 18,80 | 7,05 | 11,60 | 1,39 | 0,18 | 0,21 | 0,44 | 0,009 | 0,006 | 0,74 | 5,79 | γ | | 30,3 |
| 81 | 0,06 | **0,50** | 19,90 | 7,30 | 11,65 | 1,27 | 0,19 | 0,22 | 0,34 | 0,007 | 0,006 | 0,79 | 4,90 | γ | | 32,1 |

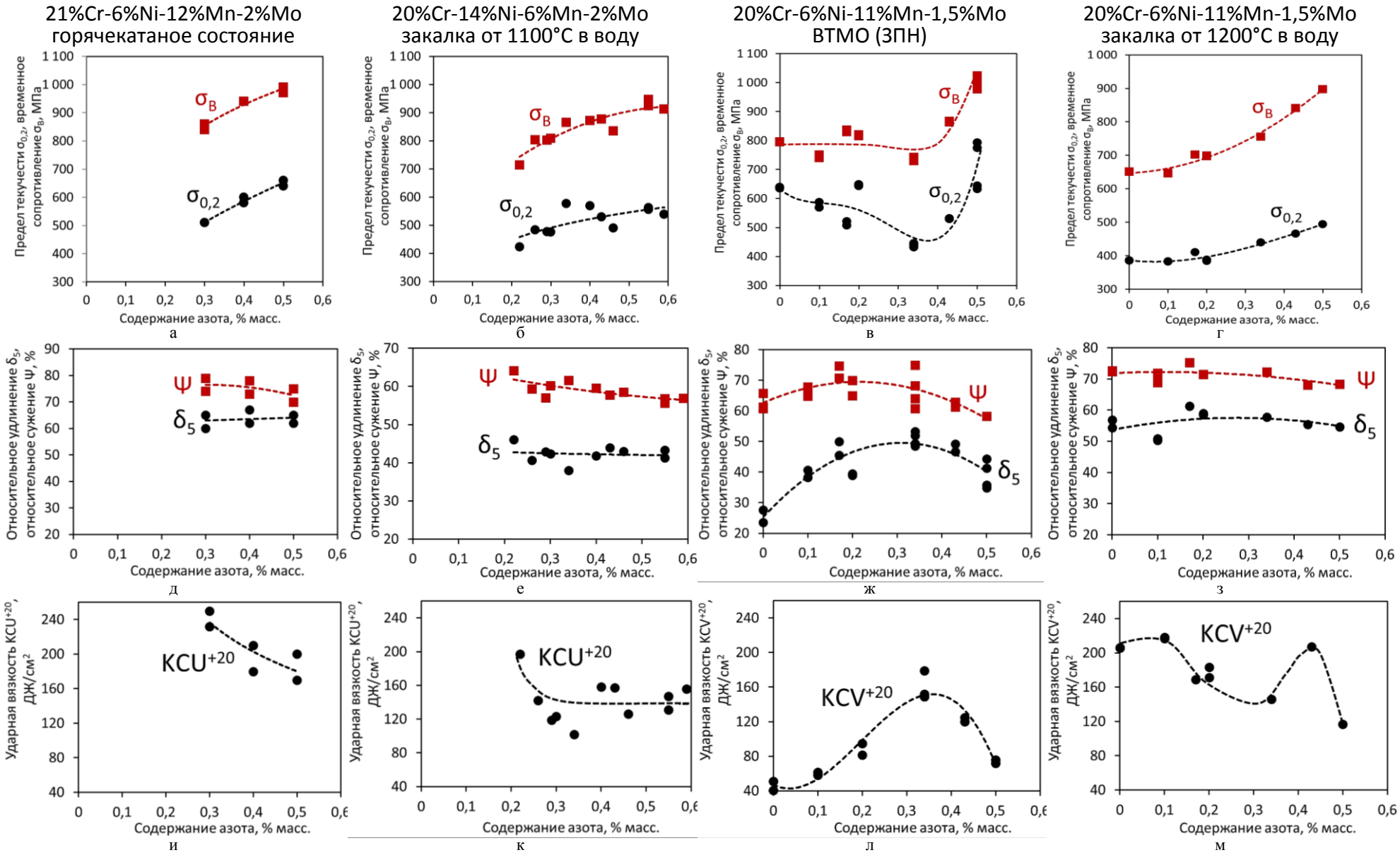



Рисунок 1 – Влияние равновесного содержания азота на механические свойства хромомарганцевоникелевых сталей: временное сопротивление $\sigma_B$, предел текучести $\sigma_{0,2}$, относительное удлинение $\delta_5$, относительное сужение $\psi$, ударную вязкость $KCV^{+20}$ и $KCU^{+20}$

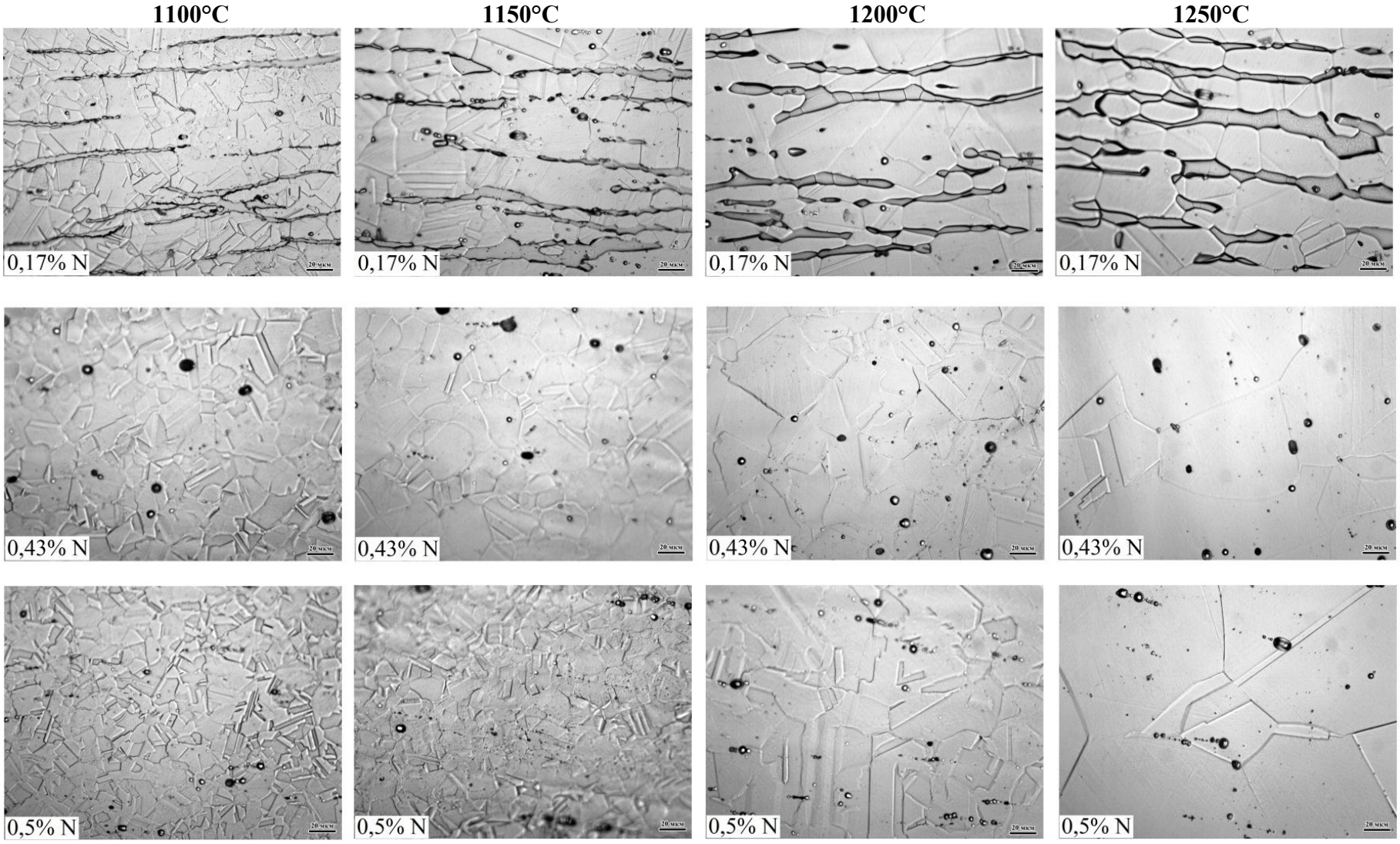
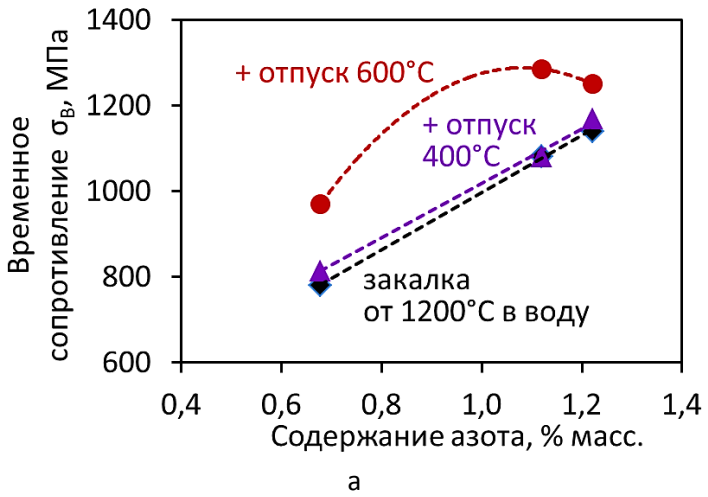



Рисунок 2 – Влияние содержания азота и температуры термической обработки (высокотемпературной закалки) на микроструктуру стали композиции 20%Cr-6%Ni-11%Mn-1,5%Mo

Таблица 2 – Химический и фазовый состав сталей со сверхравновесным содержанием азота

| № плавки | Содержание элементов, масс.% | | | | | | | Фазовый состав после закалки от 1200ºС в воду, % | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | N | Cr | Mn | Si | S | P | γ / параметр решетки | α-мартенсит / параметр решетки |
| 1 | 0,030 | 0,96 | 14,93 | 0,77 | 0,29 | 0,010 | 0,010 | 90% / 3,617 | 10% / a=в=2,876, c=2,955; c/a=1,027 |
| 2 | 0,030 | 0,42 | 18,20 | 0,21 | 0,40 | 0,010 | 0,015 | 5% (остаточный аустенит) | 95% / a=в=2,865, c=2,904; c/a=1,014 |
| 3 | 0,030 | 0,68 | 18,24 | 0,20 | 0,40 | 0,010 | 0,010 | 40% / 3,610 | 60%/ a=в=2,868, c=2,920; c/a=1,019 |
| 4 | 0,035 | 1,12 | 18,42 | 0,25 | 0,40 | 0,010 | 0,010 | 80% / 3,610 | 20%/ a=в=2,860, c=2,921; c/a=1,021 |
| 5 | 0,035 | 1,22 | 18,48 | 0,42 | 0,40 | 0,010 | 0,015 | 97% / 3,615 | 3% |
| 6 | 0,020 | 1,02 | 21,45 | 0,19 | 0,42 | 0,010 | 0,015 | 100% / 3,625 | 0% |



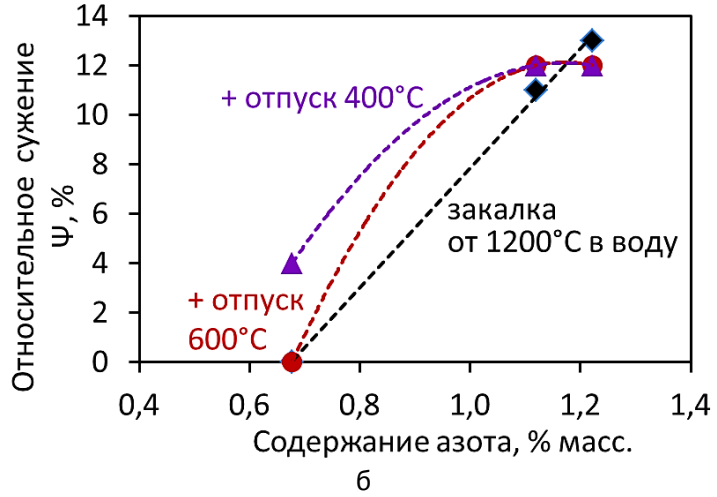



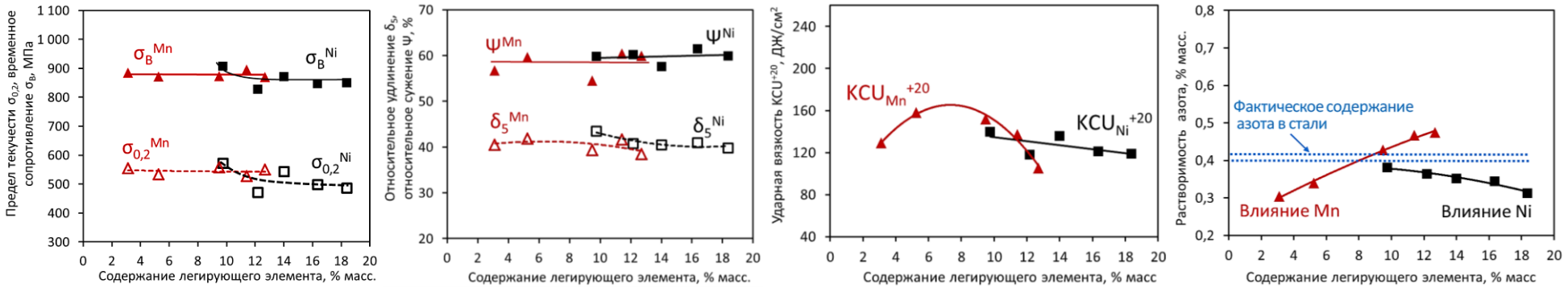

Рисунок 3 – Влияние сверхравновесного содержания азота на прочностные (а) и пластические (б) стали композиции 18Cr-N по данным [301]

Таблица 3 – Химический состав сталей с переменным содержанием никеля и марганца

| № плавки | Содержание элементов, масс. % | | | | | | | | | | | $Ni_{экв}/Cr_{экв}$ | $Cr_{экв}$-$Ni_{экв}$ | Ожидаемый структурно-фазовый состав | Максимальная растворимость азота, % | PRE= %Cr + 3,3·%Mo + 16·%N |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | **N** | Cr | Ni | Mn | Mo | Nb | V | Si | S | P | | | | | |
| Базовая композиция 17%Cr-5%Ni-13%Mn-1,5%Mo-0,4%N | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 167-1 | 0,05 | 0,40 | 17,4 | **3,32** | 12,43 | 0,38 | 0 | 0,18 | 0,69 | 0,01 | 0,032 | 0,63 | 7,00 | А+Ф | 0,46 | 25,1 |
| 167-2 | 0,03 | 0,40 | 17,53 | **4,28** | 12,10 | 1,51 | 0 | 0,18 | 0,7 | 0,009 | 0,024 | 0,59 | 8,42 | А+Ф | 0,43 | 28,9 |
| 168-1 | 0,04 | 0,42 | 17,95 | **5,21** | 12,73 | 1,53 | 0 | 0,18 | 0,67 | 0,009 | 0,035 | 0,65 | 7,36 | А+Ф | 0,44 | 29,7 |
| 171-1 | 0,03 | 0,45 | 17,3 | **10,3** | 12,80 | 1,57 | 0 | 0,19 | 0,59 | 0,007 | 0,009 | 0,93 | 1,43 | А | 0,46 | 29,7 |
| 804-1 | 0,03 | 0,33 | 17,5 | 4,65 | **8,35** | 1,52 | 0 | 0,15 | 0,9 | 0,01 | 0,016 | 0,57 | 8,93 | А+Ф | 0,39 | 27,8 |
| 159-1 | 0,04 | 0,45 | 17,8 | 5,24 | **10,73** | 1,56 | 0 | 0,16 | 0,6 | 0,011 | 0,032 | 0,70 | 6,33 | А | 0,36 | 30,1 |
| 800-1 | 0,03 | 0,36 | 17,9 | 4,85 | **12,50** | 1,50 | 0 | 0,20 | 0,8 | 0,006 | 0,008 | 0,57 | 9,08 | А+Ф | 0,41 | 28,6 |
| 790-1 | 0,03 | 0,43 | 17,1 | 4,8 | **17,95** | 1,58 | 0 | 0,19 | 0,83 | 0,009 | 0,022 | 0,59 | 8,29 | А+Ф | 0,45 | 29,2 |
| Базовая композиция 21%Cr-6%Ni-var%Mn-2%M-0,5%N о | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 776-1 | 0,02 | 0,36 | 20,85 | 5,41 | **5,40** | 2,00 | 0 | 0,10 | 0,75 | 0,006 | 0,02 | 0,52 | 11,70 | А+Ф | 0,42 | 33,2 |
| 780-1 | 0,02 | 0,47 | 21,1 | 5,60 | **7,60** | 1,99 | 0 | 0,10 | 0,9 | 0,008 | 0,021 | 0,60 | 9,90 | А+Ф | 0,47 | 35,2 |
| 778-1 | 0,02 | 0,51 | 21,18 | 5,60 | **10,95** | 1,93 | 0 | 0,10 | 0,85 | 0,005 | 0,02 | 0,62 | 9,44 | А+Ф | 0,55 | 35,7 |
| 786-1 | 0,03 | 0,56 | 21,2 | 5,20 | **14,20** | 3,10 | 0 | 0,10 | 0,9 | 0,007 | 0,024 | 0,59 | 10,93 | А+Ф | 0,66 | 40,4 |
| 789-1 | 0,03 | 0,57 | 21,4 | 5,48 | **17,10** | 2,10 | 0 | 0,10 | 0,89 | 0,009 | 0,02 | 0,61 | 9,78 | А+Ф | 0,74 | 37,5 |
| Базовая композиция 20%Cr-14%Ni-6%Mn-2%Mo-0,4%N | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1529 | 0,04 | 0,45 | 19,90 | **9,75** | 5,85 | 2,04 | 0,40 | 0,18 | 0,25 | 0,006 | 0,008 | 0,80 | 4,90 | А | 0,38 | 33,8 |
| 1293 | 0,04 | 0,39 | 20,30 | **12,17** | 5,40 | 2,00 | 0,37 | 0,18 | 0,32 | 0,005 | 0,015 | 0,84 | 3,88 | А | 0,37 | 33,1 |
| 1514 | 0,03 | 0,41 | 20,40 | **14,00** | 5,39 | 2,10 | 0,38 | 0,19 | 0,47 | 0,004 | 0,008 | 0,91 | 2,35 | А | 0,35 | 33,9 |
| 1294 | 0,03 | 0,35 | 20,30 | **16,35** | 6,30 | 1,97 | 0,40 | 0,18 | 0,43 | 0,005 | 0,020 | 0,97 | 0,79 | А | 0,35 | 32,4 |
| 1295 | 0,05 | 0,38 | 19,88 | **18,37** | 6,12 | 2,08 | 0,41 | 0,18 | 0,46 | 0,005 | 0,020 | 1,11 | -2,60 | А | 0,31 | 32,8 |
| 1265 | 0,05 | 0,40 | 20,00 | 14,52 | **3,12** | 2,10 | 0,38 | 0,20 | 0,30 | 0,004 | 0,015 | 0,96 | 0,98 | А | 0,30 | 33,3 |
| 1512 | 0,05 | 0,40 | 20,00 | 14,00 | **5,25** | 2,12 | 0,38 | 0,20 | 0,33 | 0,006 | 0,006 | 0,94 | 1,51 | А | 0,34 | 33,4 |
| 1267 | 0,02 | 0,40 | 20,30 | 14,15 | **9,50** | 2,22 | 0,44 | 0,20 | 0,35 | 0,003 | 0,021 | 0,88 | 3,03 | А | 0,43 | 34,0 |
| 753 | 0,03 | 0,42 | 20,50 | 14,07 | **11,42** | 1,94 | 0,42 | 0,19 | 0,47 | 0,006 | 0,009 | 0,90 | 2,44 | А | 0,47 | 33,6 |
| 1269 | 0,04 | 0,40 | 19,90 | 14,11 | **12,70** | 2,12 | 0,41 | 0,20 | 0,37 | 0,004 | 0,013 | 0,91 | 2,27 | А | 0,47 | 33,3 |

*Продолжение таблицы 3*

| № плавки | Содержание элементов, масс. % | | | | | | | | | | | $Ni_{экв}/Cr_{экв}$ | $Cr_{экв}$-$Ni_{экв}$ | Ожидаемый структурно-фазовый состав | Максимальная растворимость азота, % | PRE= %Cr + 3,3·%Mo + 16·%N |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | **N** | Cr | Ni | Mn | Mo | Nb | V | Si | S | P | | | | | |
| Базовая композиция 20%Cr- var %Ni- var %Mn-1,5%Mo- var %N | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3М | 0,04 | 0,06 | 18,66 | **0,00** | **0,30** | 1,23 | 0,158 | 0,197 | 0,22 | 0,014 | 0,008 | 0,10 | 19,21 | Ф | 0,32 | 23,6 |
| 4М | 0,04 | 0,40 | 20,40 | **0,07** | **6,36** | 1,48 | 0,217 | 0,252 | 0,22 | 0,017 | 0,007 | 0,36 | 15,05 | А+Ф | 0,50 | 31,7 |
| 5М | 0,04 | 0,43 | 19,30 | **0,07** | **10,86** | 1,40 | 0,193 | 0,255 | 0,20 | 0,011 | 0,007 | 0,40 | 13,42 | А+Ф | 0,56 | 30,8 |
| 6М | 0,04 | 0,14 | 18,00 | **6,80** | **1,62** | 1,27 | 0,176 | 0,214 | 0,24 | 0,014 | 0,007 | 0,50 | 10,34 | А+Ф | 0,27 | 24,4 |
| 7М | 0,04 | 0,20 | 19,10 | **6,90** | **5,90** | 1,41 | 0,177 | 0,214 | 0,26 | | | 0,54 | 10,29 | А+Ф | 0,37 | 26,9 |
| 9М | 0,05 | 0,14 | 18,90 | **11,87** | **10,60** | 1,34 | 0,144 | 0,188 | 0,17 | | | 0,73 | 5,95 | А | 0,41 | 25,6 |
| 84 | 0,05 | 0,45 | 18,80 | **7,05** | **11,60** | 1,39 | 0,180 | 0,210 | 0,44 | 0,009 | 0,006 | 0,74 | 5,79 | А | 0,46 | 30,3 |
| НС-5Т | 0,04 | 0,30 | 18,60 | **14,21** | **5,22** | 2,11 | 0,160 | 0,030 | 0,45 | 0,016 | 0,030 | 0,95 | 1,09 | А | 0,28 | 30,5 |
| Х17Н13М2Т | 0,10 | - | 17,00 | **12,00** | **0,20** | 2,00 | - | - | 0,55 | 0,009 | 0,020 | 0,80 | 3,98 | А | 0,20 | 23,6 |
| Композиции 17%Cr -7%Mn-0,43%N и 18%Cr-10%Ni | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 03Х17АГ7 | 0,03 | 0,47 | 16,9 | **0,05** | **6,80** | 0,58 | 0,05 | 0,20 | 0,19 | 0,004 | 0,018 | 0,52 | 8,78 | А | 0,36 | 26,3 |
| Х18Н10Т | 0,10 | - | 18,00 | **10,00** | **0,10** | - | - | - | 0,20 | 0,004 | 0,018 | 0,72 | 5,09 | А | 0,22 | 18,0 |




а б в г

Рисунок 4 – Влияние содержания никеля (при 5,4÷6,3 % Mn, линии черного цвета) и марганца (при 14,0÷14,5 % Ni, линии красного цвета) на механические свойства при растяжении (а, б), ударную вязкость (в) и на растворимость азота в стали базовой композиции 20%Cr-14%Ni-6%Mn-2%Mo-0,4%N (после закалки от 1100 °С в воду)

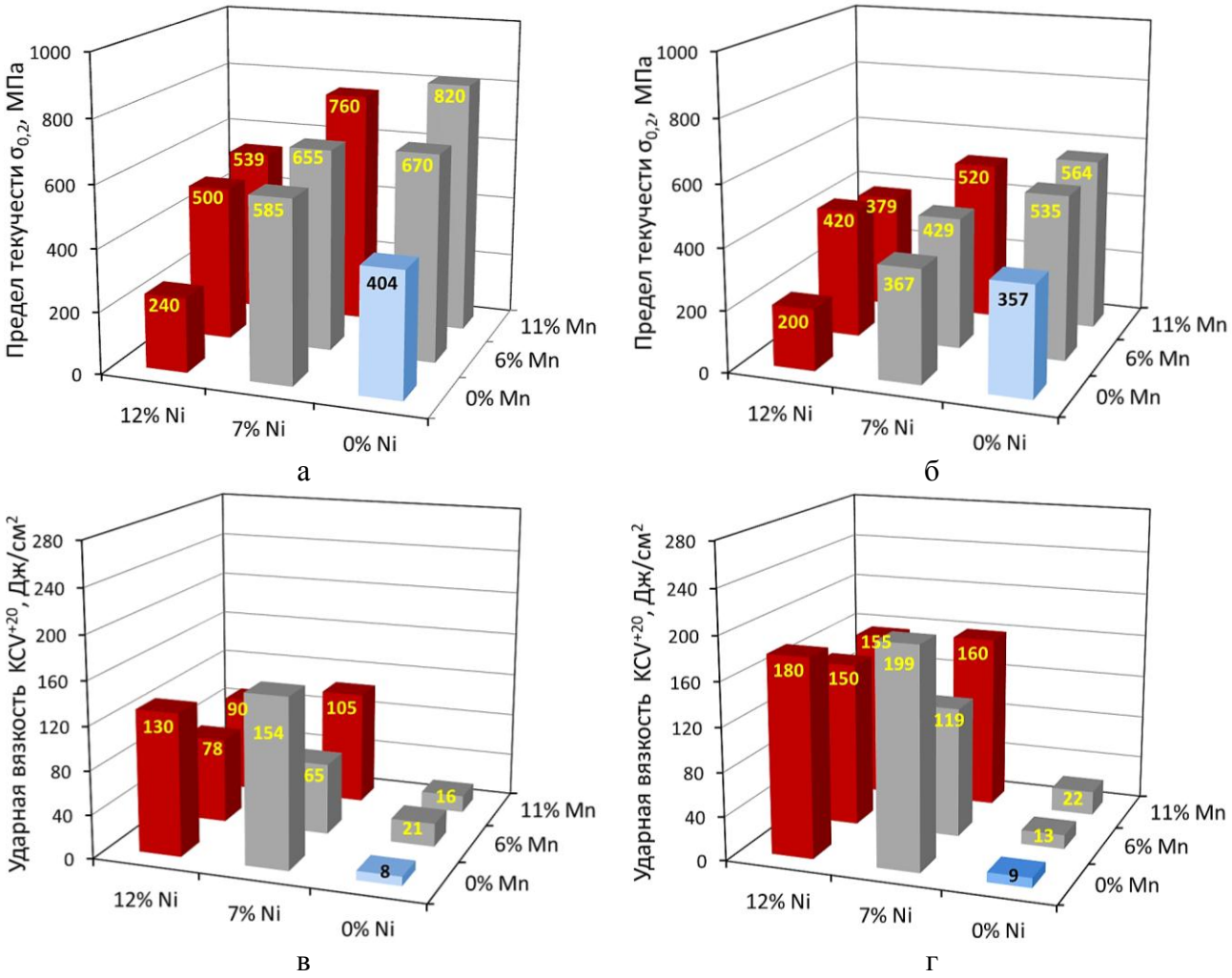



Рисунок 5 – Влияние Ni и Mn
на предел текучести (а, б)
и ударную вязкость (в, г) стали композиции
20%Cr-var%Ni-var%Mn-1,5%Mo-var%N
а, в – после ЗПН;
б, г – после высокотемпературной закалки

**- Аустенит**

**- Феррит**

**- Аустенит + Феррит**

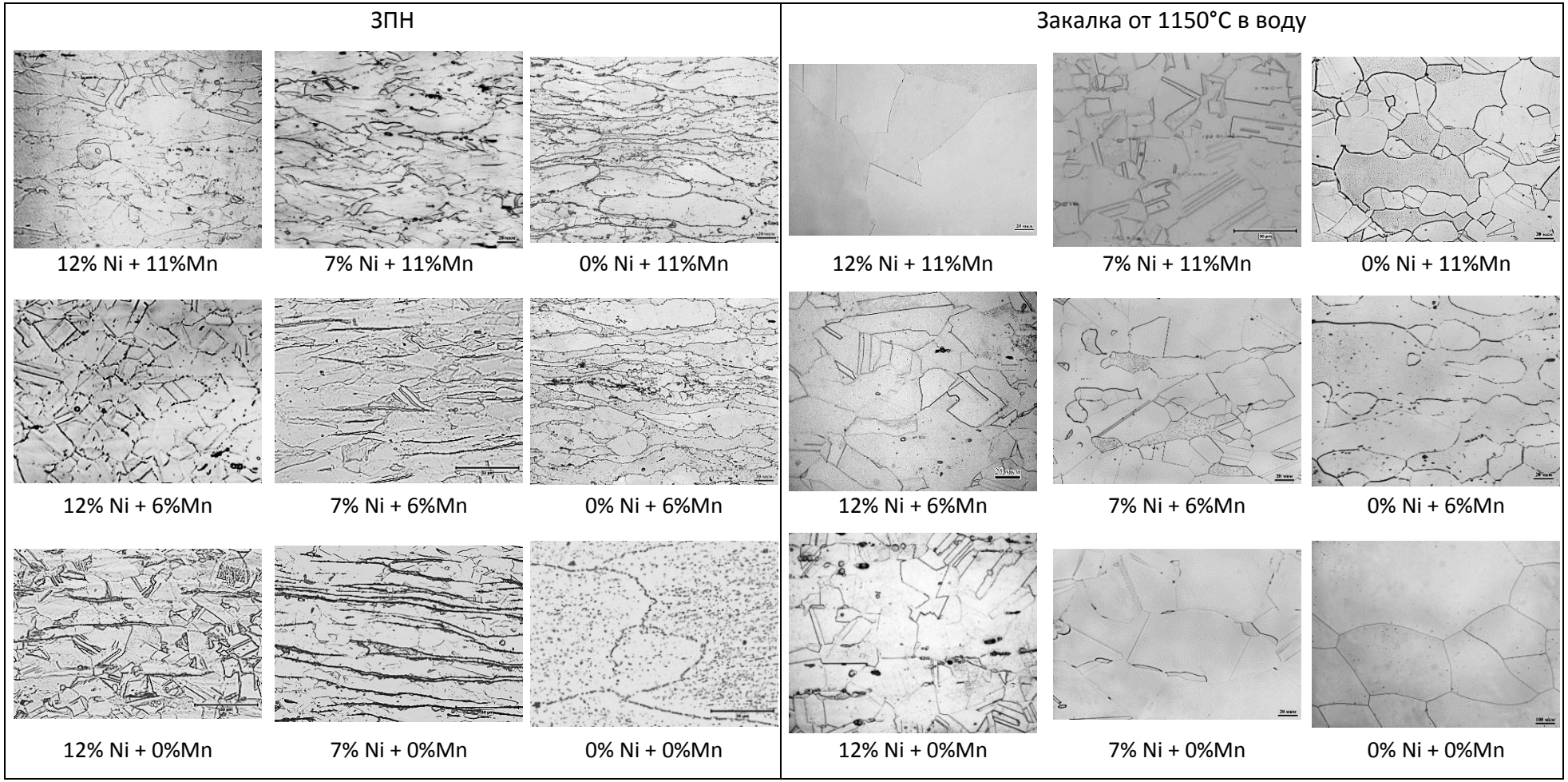



Рисунок 6 – Влияние содержания никеля и марганца на микроструктуру стали композиции 20%Cr-var%Ni-var%Mn-1,5%Mo-var%N

Таблица 4 – Химический состав сталей с переменным содержанием хрома и молибдена

| № плавки | Содержание элементов, масс. % | | | | | | | | | | | $Ni_{экв}/Cr_{экв}$ | $Cr_{экв}$-$Ni_{экв}$ | Ожидаемый структурно-фазовый состав | Максимальная растворимость азота, % | PRE= %Cr + 3,3·%Mo + 16·%N |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | **N** | Cr | Ni | Mn | Mo | Nb | V | Si | S | P | | | | | |
| Базовая композиция var%Cr-5%Ni-13%Mn- var %Mo-0,4%N | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 474-1 | 0,03 | 0,41 | 16,81 | 4,91 | 13,31 | 1,53 | 0,00 | 0,18 | 0,70 | 0,008 | 0,018 | 0,64 | 7,11 | А+Ф | 0,43 | 28,4 |
| 807-1 | 0,03 | 0,38 | 19,10 | 5,00 | 13,40 | 1,55 | 0,00 | 0,19 | 0,77 | 0,007 | 0,008 | 0,55 | 9,95 | А+Ф | 0,53 | 30,3 |
| 808-1 | 0,06 | 0,42 | 21,10 | 5,05 | 13,75 | 1,51 | 0,00 | 0,19 | 0,76 | 0,008 | 0,019 | 0,57 | 10,27 | А+Ф | 0,63 | 32,8 |
| 811-1 | 0,07 | 0,39 | 22,85 | 5,05 | 13,70 | 1,50 | 0,00 | 0,15 | 0,87 | 0,007 | 0,009 | 0,53 | 12,20 | А+Ф | 0,72 | 34,0 |
| 812-1 | 0,03 | 0,38 | 24,40 | 5,10 | 13,85 | 1,54 | 0,00 | 0,20 | 0,80 | 0,005 | 0,019 | 0,45 | 15,25 | А+Ф | 0,85 | 35,6 |
| 484-1 | 0,04 | 0,36 | 16,80 | 4,88 | 13,60 | 0,03 | 0,00 | 0,18 | 0,67 | 0,01 | 0,011 | 0,69 | 5,51 | А | 0,42 | 22,7 |
| 486-1 | 0,04 | 0,36 | 16,70 | 4,97 | 13,26 | 1,23 | 0,00 | 0,18 | 0,69 | 0,009 | 0,018 | 0,63 | 7,07 | А+Ф | 0,42 | 26,5 |
| 493-1 | 0,04 | 0,36 | 17,32 | 5,01 | 13,39 | 2,04 | 0,00 | 0,16 | 0,65 | 0,009 | 0,021 | 0,58 | 8,82 | А+Ф | 0,45 | 29,8 |
| 487-2 | 0,04 | 0,39 | 16,60 | 5,10 | 13,51 | 3,07 | 0,00 | 0,18 | 0,66 | 0,010 | 0,018 | 0,59 | 9,09 | А+Ф | 0,44 | 33,0 |
| Базовая композиция var%Cr-6%Ni-13%Mn-2%Mo-0,4%N | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 769-1 | 0,03 | 0,48 | 17,15 | 5,80 | 12,40 | 2,01 | 0,00 | 0,17 | 0,87 | 0,005 | 0,018 | 0,72 | 5,93 | А | 0,41 | 31,5 |
| 769-3 | 0,03 | 0,45 | 19,10 | 5,70 | 12,80 | 1,98 | 0,00 | 0,16 | 0,82 | 0,005 | 0,019 | 0,63 | 8,49 | А+Ф | 0,50 | 32,8 |
| 772-1 | 0,03 | 0,45 | 21,10 | 5,52 | 13,65 | 2,05 | 0,00 | 0,10 | 0,80 | 0,01 | 0,020 | 0,57 | 10,77 | А+Ф | 0,62 | 35,1 |
| 773-1 | 0,03 | 0,43 | 23,00 | 5,55 | 13,65 | 2,00 | 0,00 | 0,10 | 0,83 | 0,005 | 0,021 | 0,51 | 12,94 | А+Ф | 0,74 | 36,5 |
| 775-1 | 0,03 | 0,50 | 24,75 | 5,60 | 13,75 | 2,00 | 0,00 | 0,10 | 0,85 | 0,005 | 0,02 | 0,53 | 13,40 | А+Ф | 0,86 | 39,4 |
| Базовая композиция var%Cr-14%Ni-6%Mn- var %Mo-0,4%N | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1523 | 0,03 | 0,36 | 16,10 | 13,80 | 5,97 | 1,98 | 0,40 | 0,18 | 0,48 | 0,007 | 0,007 | 1,05 | -1,01 | А | 0,24 | 28,4 |
| 766 | 0,02 | 0,38 | 16,80 | 13,60 | 5,38 | 2,00 | 0,36 | 0,17 | 0,40 | 0,008 | 0,007 | 1,01 | -0,28 | А | 0,25 | 29,5 |
| 1272 | 0,05 | 0,30 | 17,35 | 14,40 | 5,80 | 2,02 | 0,42 | 0,20 | 0,30 | 0,003 | 0,016 | 0,99 | 0,18 | А | 0,27 | 28,8 |
| 1512 | 0,05 | 0,40 | 20,00 | 13,90 | 5,30 | 2,12 | 0,37 | 0,20 | 0,34 | 0,005 | 0,007 | 0,93 | 1,60 | А | 0,34 | 33,4 |
| 1296 | 0,04 | 0,52 | 23,00 | 13,70 | 6,25 | 2,00 | 0,42 | 0,18 | 0,59 | 0,005 | 0,013 | 0,89 | 2,94 | А | 0,46 | 37,9 |
| 1298 | 0,05 | 0,41 | 25,90 | 14,30 | 6,16 | 2,00 | 0,38 | 0,19 | 0,55 | 0,007 | 0,010 | 0,77 | 6,85 | А | 0,59 | 39,1 |
| 1369 | 0,05 | 0,39 | 20,60 | 14,35 | 6,36 | 0,05 | 0,38 | 0,21 | 0,53 | 0,010 | 0,010 | 1,05 | -1,02 | А | 0,35 | 27,0 |
| 193 | 0,04 | 0,40 | 20,00 | 14,10 | 6,12 | 1,01 | 0,42 | 0,20 | 0,45 | 0,005 | 0,005 | 0,99 | 0,19 | А | 0,34 | 29,7 |
| 1370 | 0,04 | 0,42 | 20,10 | 14,27 | 6,23 | 1,43 | 0,36 | 0,18 | 0,44 | 0,010 | 0,007 | 0,99 | 0,24 | А | 0,35 | 31,5 |
| 1514 | 0,03 | 0,41 | 20,40 | 13,90 | 5,39 | 2,10 | 0,38 | 0,19 | 0,46 | 0,004 | 0,008 | 0,90 | 2,44 | А | 0,35 | 33,9 |

*Продолжение таблицы 4*

| № Плавки | Содержание элементов, масс. % | | | | | | | | | | | $Ni_{экв}/Cr_{экв}$ | $Cr_{экв}$-$Ni_{экв}$ | Ожидаемый структурно-фазовый состав | Максимальная растворимость азота, % | PRE= %Cr + 3,3·%Mo + 16·%N |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | **N** | Cr | Ni | Mn | Mo | Nb | V | Si | S | P | | | | | |
| 1371 | 0,04 | 0,35 | 20,20 | 14,50 | 5,67 | 2,68 | 0,39 | 0,19 | 0,44 | 0,008 | 0,017 | 0,87 | 3,31 | A | 0,35 | 34,6 |
| 1527 | 0,04 | 0,45 | 19,80 | 14,35 | 5,83 | 2,97 | 0,42 | 0,18 | 0,51 | 0,006 | 0,012 | 0,93 | 1,76 | A | 0,34 | 36,8 |
| 1375 | 0,04 | 0,37 | 20,00 | 14,50 | 6,37 | 3,62 | 0,38 | 0,18 | 0,51 | 0,008 | 0,006 | 0,84 | 4,16 | A | 0,36 | 37,9 |
| 1521 | 0,06 | 0,33 | 17,80 | 10,00 | 16,80 | 2,40 | 0,41 | 0,14 | 0,50 | 0,004 | | 0,73 | 6,08 | A | 0,51 | 31,0 |
| 093 | 0,02 | 0,37 | 22,30 | 13,30 | 5,14 | 1,80 | 0,05 | 0,05 | 0,35 | 0,006 | 0,015 | 0,82 | 4,56 | A | 0,41 | 34,2 |
| 096 | 0,02 | 0,40 | 22,10 | 13,37 | 5,30 | 1,80 | 0,36 | 0,05 | 0,47 | 0,007 | 0,020 | 0,83 | 4,35 | A | 0,40 | 34,4 |
| 1512 | 0,03 | 0,38 | 22,50 | 16,00 | 7,80 | 2,40 | 0,42 | 0,14 | 0,80 | 0,007 | | 0,87 | 3,63 | A | 0,45 | 36,5 |
| 1513 | 0,04 | 0,38 | 22,30 | 18,00 | 9,18 | 2,90 | 0,40 | 0,13 | 0,55 | 0,005 | | 0,94 | 1,80 | A | 0,46 | 38,0 |
| 098 | 0,02 | 0,46 | 21,10 | 13,30 | 5,24 | 3,55 | 0,05 | 0,05 | 0,61 | 0,007 | 0,020 | 0,83 | 4,49 | A | 0,38 | 40,2 |

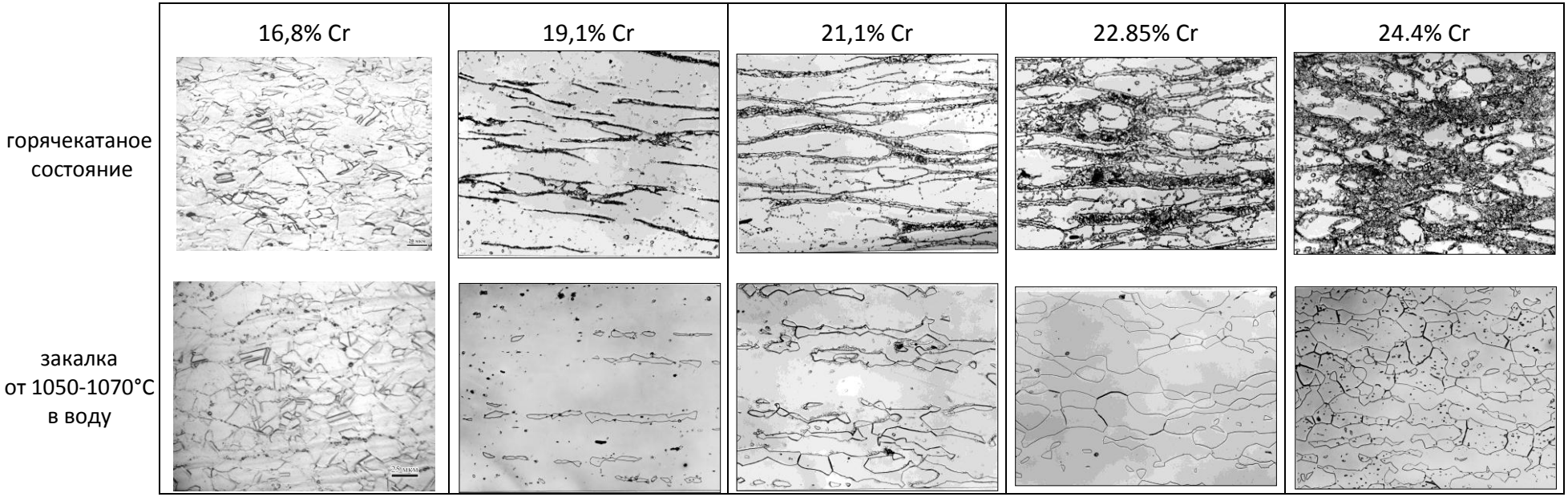



Рисунок 7 – Влияние содержания хрома на микроструктуру стали композиции var%Cr-5%Ni-13%Mn-1,5%Mo-0,4%N

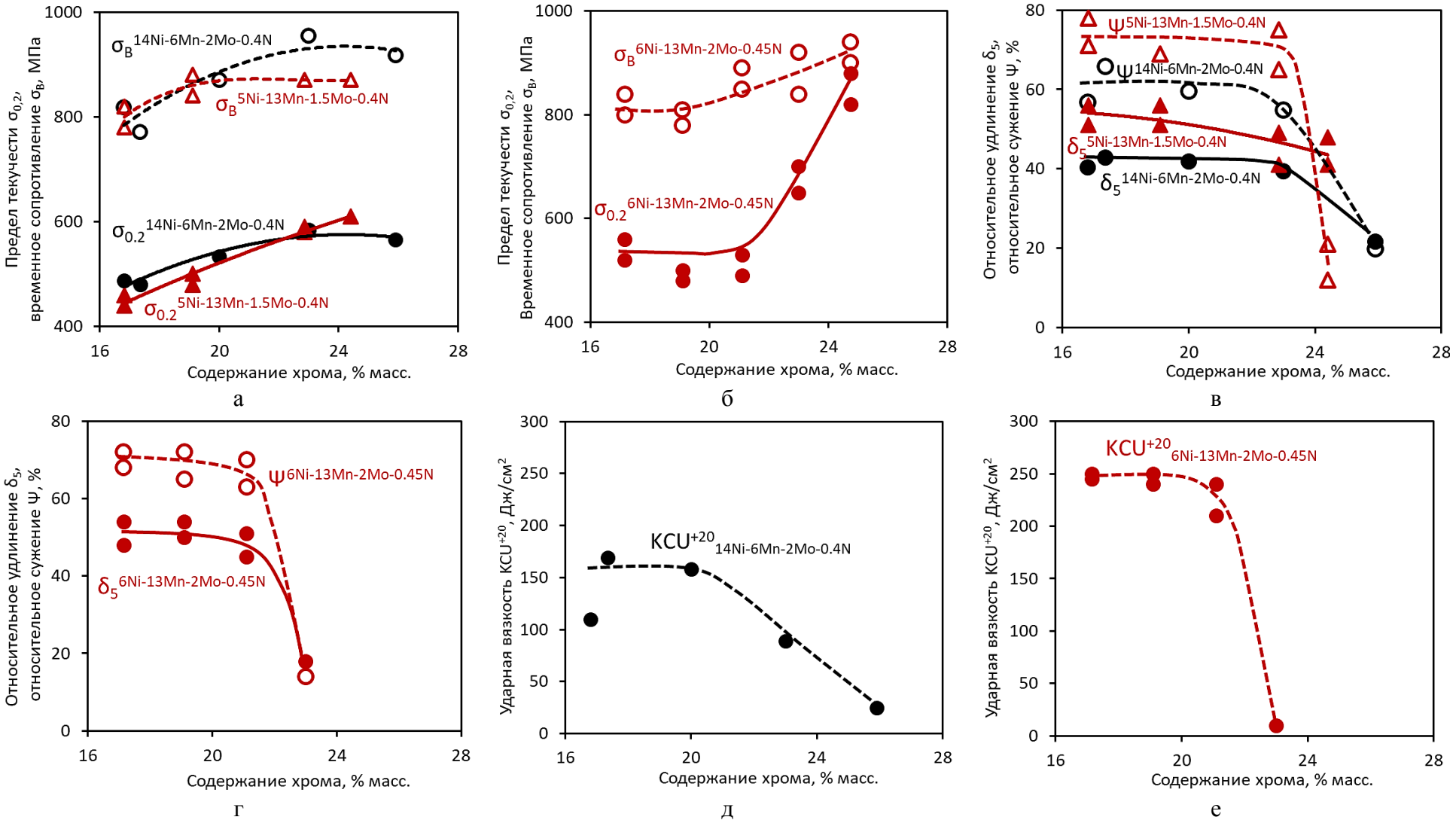



Рисунок 8 – Влияние хрома на механические свойства при растяжении (а-г) и ударную вязкость (д, е) стали композиций: var%Cr-14%Ni-6%Mn-2%Mo-0,4%N (а, в, д); var%Cr-5%Ni-13%Mn-1,5%Mo-0,4%N (а, в) и var%Cr-6%Ni-13%Mn-2%Mo-0,45%N (б, г, е)
а, в, д – закалка от 1050-1070°С в воду; б, г, е – горячекатаное состояние

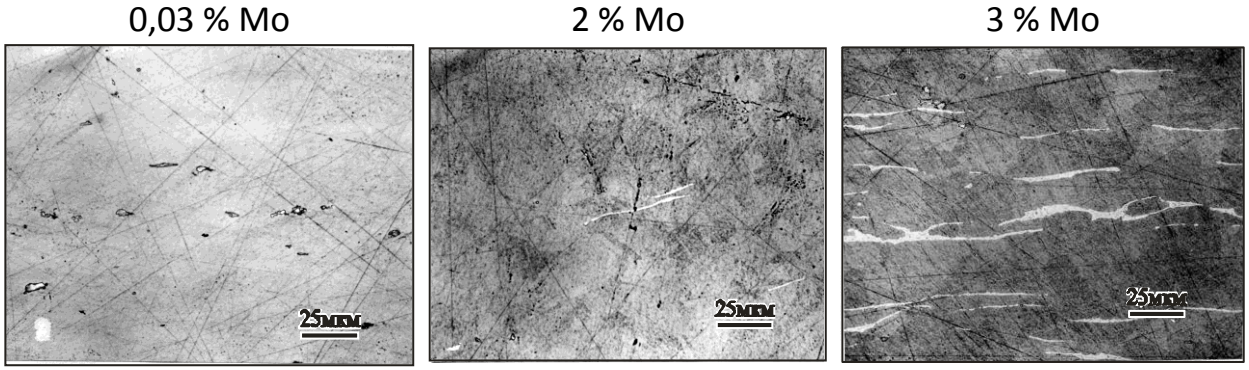
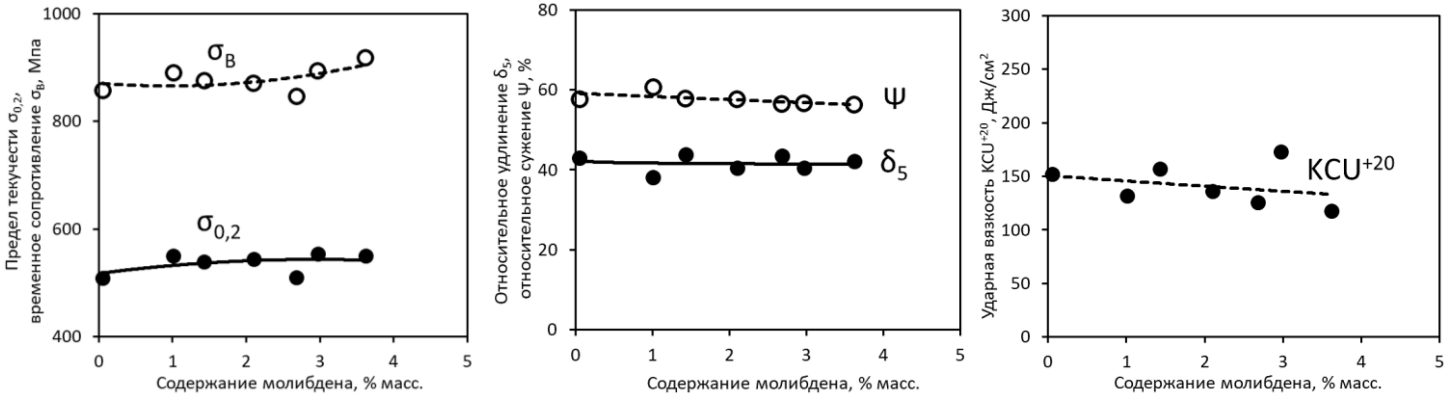



Рисунок 9 – Влияние содержания молибдена на микроструктуру стали композиции 17%Cr-5%Ni-13%Mn- var %Mo-0,4%N (горячекатаное состояние)




а б в

Рисунок 10 – Влияние молибдена на механические свойства при растяжении (а, б) и ударную вязкость (в) стали композиции 20%Cr-14%Ni-5%Mn-var%Mo-0,4%N после закалки от 1050÷1070°С в воду

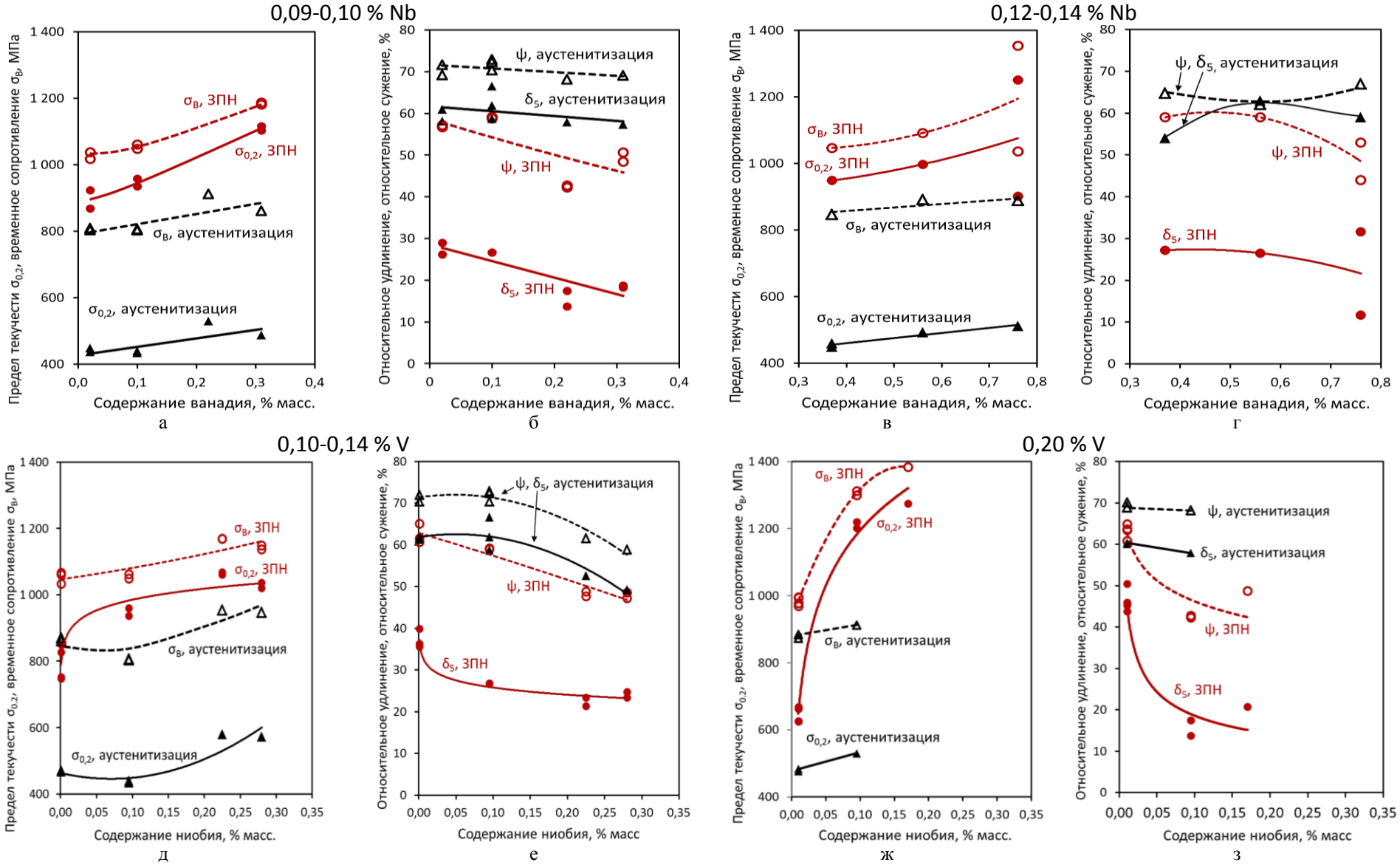



Рисунок 11 – Влияние содержания ванадия (а-г) и ниобия (д-з) на прочностные (а, в, д, ж) и пластические (б, г, е, з) свойства при растяжении азотсодержащей стали типа 04Х20Н6Г11М2АФБ

# ПРИЛОЖЕНИЕ В

## ПРИЛОЖЕНИЕ В – Сравнение ускоренных методов испытаний нержавеющих сталей на стойкость к питтинговой и щелевой коррозии

| № п/п | Нормативные документы, публикации | Сущность метода |
|---|---|---|
| | **Стандартизированные методы испытаний** | |
| 1 | **ГОСТ 9.912-89**<br>Единая система защиты от коррозии и старения. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии | Химический метод испытаний на ПК в хлорном железе<br>Выдержка плоских образцов размерами 0,8÷5×20×30 мм в 6% $FeCl_3$ (10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) при 20ºС в течение 5 часов. В отсутствие ПК продолжительность испытания увеличивают последовательно до 24, 48 и 72 ч, подбирая экспозицию, которая обеспечивает суммарную потерю массы образцов больше удвоенной погрешности взвешивания.<br>Показатели: средняя условная скорость ПК в г/($м^2 \cdot$ч), максимальная глубина ПК, среднее число питтингов на единицу площади поверхности. |
| | | Потенциодинамический метод испытаний на ПК в NaCl<br>Анодная поляризация образца с непрерывной разверткой потенциала со скоростью 0,5÷1,5 В/ч в прямом (анодном) и обратном (катодном) направлениях.<br>Испытательный раствор 1 (упрощенная модель морской воды) – 0,5 моль/$дм^3$ NaCl при температуре 25ºС.<br>Показатели: потенциал свободной коррозии $E_{cor}$, потенциал питтингообразования $E_b$, потенциал репассивации $E_{гр}$ и базисы питтингостойкости $\Delta E_{гр}=E_{гр}-E_{cor}$, $\Delta E_b=E_b-E_{cor}$ |
| | | Гальваностатический метод испытаний на ПК в NaCl<br>Выдержка в течение 0,5 ч при различных постоянных значениях плотности тока (начиная с 0,3; далее 0,6; 0,9; 1,2 и 1,5 А/$м^2$) с записью потенциала во времени.<br>Испытательный раствор 1 (упрощенная модель морской воды) – 0,5 моль/$дм^3$ NaCl при температуре 25ºС.<br>Показатели: минимальный гальваностатический потенциал питтинговой коррозии $E_{рс}$ (устанавливающийся при наименьшей плотности тока, при которой на основной рабочей поверхности образуются стабильные питтинги); потенциал свободной коррозии $E_{cor}$, базис питтингостойкости $\Delta E_{рс}=E_{рс}-E_{cor}$ |
| 2 | **ASTM G48-11 (2020)**<br>Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution (Стандартные методы испытаний на ПК и ЩК нержавеющих сталей и сплавов с использованием раствора хлорного железа) | Method A – Ferric Chloride Pitting Test (испытания на ПК в хлорном железе)<br>Выдержка плоских образцов размерами 25×50 мм в 6% $FeCl_3$ (10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$).<br>Рекомендуемые температуры 22 и 50°С и продолжительность испытаний – 72 часа.<br>Показатели: потери массы, максимальная глубина питтингов, среднее значение глубины 10-ти самых глубоких питтингов. |
| | | Method B – Ferric Chloride Crevice Corrosion Test (испытания на ЩК в хлорном железе)<br>Испытания плоских образцов размерами 25×50 мм с двумя фторопластовыми блоками (цилиндрами с основанием 12,7 мм и высотой 12,7 мм), присоединенными посередине плоских поверхностей с помощью резинки).<br>Испытательный раствор 6% $FeCl_3$ (10% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$).<br>Рекомендуемые температуры 22 и 50°С и продолжительность испытаний – 72 часа.<br>Показатели: потери массы; средняя глубина ЩК под тефлоновым блоком и в местах под резинкой. |
| | | Method E - Critical Pitting Temperature Test for Stainless Steels (определение критической температуры ПК нержавеющих сталей)<br>Испытания в 6% $FeCl_3$ при ступенчато возрастающей температуре с шагом 2,5ºС, начиная с 0ºС и заканчивая 85ºС, с изотермической выдержкой плоских образцов 25х50 мм при каждой температуре в течение 24 часов.<br>Критическая температура – минимальная, при которой глубина локальных поражений не менее 0,025 мм на плоской поверхности образца (на кромках не учитываются). |
| | | Method F-Critical Crevice Temperature Test for stainless steels (определение критической температуры ЩК нержавеющих сталей)<br>Испытания в 6% $FeCl_3$ при ступенчато возрастающей температуре с шагом 2,5ºС, начиная с (ССТ+5ºС) и заканчивая 85ºС, с изотермической выдержкой плоских образцов 3х25х50 мм при каждой температуре в течение 24 часов. |

| № п/п | Нормативные документы, публикации | Сущность метода |
|---|---|---|
| | | Начальная температура (CCT - Critical Crevice Temperature) рассчитывается по формуле:<br>CCT (°C) = (3,2×%Cr) + (7,6×%Mo) + (10,5×%N) – 81,0.<br>Показатели:<br>- критическая температура ЩК – минимальная температура, при которой глубина ЩК не менее 0,025 мм;<br>- количество коррозионных очагов на каждой плоскости образца;<br>- максимальная глубина коррозии. |
| 3 | **ASTM G46-94 (2018)**<br>Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion<br>(Стандартное руководство по исследованию и оценке питтинговой коррозии) | Стандарт содержит рекомендации по выбору процедур, которые можно использовать при идентификации и исследовании питтингов, а также при оценке ПК в части определения степени ее воздействия.<br>Показатели ПК:<br>– наличие питтингов, определяемое с помощью оптического микроскопа с увеличением ×20;<br>– глубина питтингов;<br>– плотность питтингов, определяемая с помощью пластиковой сетки, содержащей квадраты от 3 до 6 мм; при этом подсчитывается количество питтингов в каждом квадрате. |
| 4 | **ГОСТ 9.908-85**<br>Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости | Стандарт устанавливает основные показатели коррозии и коррозионной стойкости, в т.ч. при питтинговой коррозии и методы их определения.<br>При оценке коррозионного эффекта (интегрального показателя коррозии) требуется применять максимальную глубину питтинга; максимальный размер поперечника питтинга в устье и степень поражения поверхности питтингами.<br>В качестве скоростного (дифференциального) показателя коррозии – максимальную скорость проникновения питтинга.<br>К показателям коррозионной стойкости относятся: минимальное время проникновения питтингов на допустимую (заданную) глубину; минимальное время достижения допустимого (заданного) размера поперечника питтинга в устье; время достижения допустимой (заданной) степени поражения. |
| 5 | **ASTM G61-86 (2018)**<br>Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys<br>(Метод определения склонности к локальной коррозии сплавов на основе железа, никеля и кобальта на базе циклической потенциодинамической поляризации) | Описание процедуры потенциодинамической поляризации при определении относительной чувствительности сплавов на основе железа, никеля и кобальта к локальной коррозии (ПК и ЩК) в хлоридной среде. Рекомендованы испытания в 3,56 % NaCl при температуре 25°C. Образцы в форме дисков. Анодная поляризация осуществляется со скоростью развертки потенциала 0,6 В/ч до достижения величины тока 5 мА, после чего направление поляризации изменяется на обратное (в катодную сторону).<br>На анодной поляризационной кривой определяются два значения потенциала: потенциал пробоя, при котором по мере увеличения приложенного потенциала значительно возрастает анодный ток; и защитный потенциал, определяемый на обратной ветви поляризационной кривой в момент завершения петли гистерезиса. Чем положительнее защитный потенциал, тем меньше вероятность возникновения локальной коррозии. Указывается, что устойчивость к инициированию и распространению локальной коррозии возрастает с увеличением протяженности области пассивности (от потенциала коррозии ($E_{corr}$) до потенциала питтингообразования или ЩК).<br>В стандарте приведены эталонные графики анодных поляризационных кривых для нержавеющей хромоникелевой стали AISI 304 и сплава Hastelloy C-276 для проверки методик испытаний и оборудования отдельных лабораторий. |
| 6 | **ASTM G 78-20**<br>Standard Guide for Crevice Corrosion Testing of Iron-Base and Nickel-Base Stainless Alloys in Seawater and Other Chloride-Containing Aqueous Environments<br>(Руководство по испытанию на щелевую коррозию нержавеющих | Стандарт содержит требования к процедуре испытаний на щелевую коррозию при использовании многоэлементной щелевой сборки.<br>Стандарт распространяется на лабораторные испытания с использованием отфильтрованной природной морской воды или других хлоридсодержащих водных сред. Проведение испытаний осуществляется в резервуарах или ваннах с неподвижной или слабо движущейся водой (с низкой скоростью, например, 0,5 м/с).<br>Требований к размерам образцов нет, но рекомендованы образцы в виде пластин размерами 300×300 мм, если позволяет испытательное лабораторное оборудование.<br>Для создания многощелевых сборок используются металлические и неметаллические элементы (прокладки). |

| № п/п | Нормативные документы, публикации | Сущность метода |
|---|---|---|
| | сплавов на основе железа и никеля в морской воде и других хлоридсодержащих водных средах) | Для сборки «металл-металл» применяются плоские металлические шайбы или пластинки, которые крепятся к большему образцу. Все компоненты должны быть из одного материала и подготовлены к воздействию агрессивной среды одинаковым образом. При использовании металлических крепежных элементов (из других марок сталей и сплавов) они должны быть электрически изолированы от испытуемого образца.<br>Для сборки «металл-неметалл» в качестве прокладок используются неметаллические щелевые элементы, обладающие способностью к большей упругой деформации и создающие более плотные щели, которые, как правило, быстрее стимулируют возникновение щелевой коррозии. Чаще всего используют акриловый пластик, нейлон, полиэтилен, PTFE-фтороуглероды и т.д. Указанные элементы могут иметь как ровную, так и фигурную поверхность – для создания щелевых зазоров различной конфигурации и размера.<br>Продолжительность испытания должна быть достаточной для инициирования и развития щелевой коррозии. Рекомендуемая продолжительность – не менее 30 дней.<br>Показатели: рекомендовано проведение периодических визуальных осмотров и фотографирования для определения начала ЩК. Показательны потери массы и максимальная глубина коррозии для каждого щелевого участка, фиксация местоположения самых глубоких коррозионных поражений, например, на внешних участках щелевого разъедания. |
| 7 | **ASTM G100-89 (2015)**<br>Standard Test Method for Conducting Cyclic Galvanostaircase Polarization (Метод стандартных испытаний проведения циклической гальваностатической поляризации) | Стандарт содержит требования к проведению гальваностатической поляризации алюминиевого сплава 3003-H14 в растворе 0,0513 M NaCl при температуре 25ºC с целью определения относительной склонности к питтинговой и щелевой коррозии (защитного потенциала $E_{prot}$). Указывается, что согласно описанной процедуре можно проводить испытания других сплавов. |
| 8 | **ASTM G150-18**<br>Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels and Related Alloys (Стандартный метод электрохимических испытаний определения критической температуры питтинговой коррозии нержавеющих сталей и родственных сплавов) | Стандарт содержит требования к процедуре испытаний по определению критической температуры питтинговой коррозии (CPT – Critical Pitting Temperature) в растворе 1 M NaCl электрохимическим методом с помощью:<br>– потенциостата (обеспечивающего анодную поляризацию образца при постоянном значении 700 мВ по насыщенному каломельному электроду, sce);<br>– нагревателя раствора (увеличивающего температуру с постоянной скоростью 1°C / мин);<br>– специального держателя образца, исключающего щелевую коррозию.<br>Испытания рекомендуются для оценки CPT аустенитных нержавеющих сталей и других родственных сплавов с коррозионной стойкостью в диапазоне значений, соответствующих нержавеющим сталям в аустенитизированном состоянии, начиная со стали типа AISI 316 до стали с 6% Mo (типа 254). Указывается, что критическая температура ПК – самая низкая температура испытаний, при которой наблюдается устойчиво растущая питтинговая коррозия, о чем свидетельствует быстрое увеличение плотности анодного тока сверх установленного значения 100 мкА / $см^2$.<br>Определяемая данным методом CPT является независимой от потенциала, т.к. она измеряется выше потенциала ПК, но ниже транспассивного потенциала.<br>Процедура испытаний заключается в погружении образца в раствор, охлажденный до 0°C, далее после периода стабилизации температуры раствор нагревают со скоростью 1°C / мин. Примерно за 60 с до начала повышения температуры образец анодно поляризуется до потенциала выше диапазона потенциала ПК. В дальнейшем этот потенциал поддерживается постоянным в течение всего эксперимента. Величина потенциала составляет 700 мВ. Допускается использование 800 мВ или более низкого значения потенциала с возможной корректировкой испытательного раствора и при условии, что определяемая CPT не зависит от потенциала. Во время линейного роста температуры контролируется ток. В момент быстрого увеличения тока определяется критическая температура, если плотность тока превышает 100 мкА / $см^2$ в течение 60 с. Наличие питтингов на образце после испытания подтверждается визуально при 20-кратном увеличении согласно ASTM G 46.<br>В стандарте приведены средние значения CPT для ряда сталей: 19,5°C – для S31600; 51,9°C – для S31803; 54,1°C – для N08904; 82,7°C – для S31254. |

| № п/п | Нормативные документы, публикации | Сущность метода |
|---|---|---|
| 9 | **ASTM G192-08 (2020)**<br>Standard Test Method for Determining the Crevice Repassivation Potential of Corrosion-Resistant Alloys Using a Potentiodynamic-Galvanostatic-Potentiostatic Technique<br>(Стандартный метод испытаний по определению потенциала репассивации ЩК коррозионностойких сплавов с использованием потенциодинамического-гальваностатического-потенциостатического методов) | В стандарте приведен метод Tsujikawa-Hisamatsu Electrochemical (THE) для оценки стойкости к ЩК. Метод разработан для получения высоко воспроизводимых значений потенциалов репассивации ЩК коррозионностойких сплавов (например, сплава 22) в широком диапазоне сред от неагрессивных до высокоагрессивных.<br>При низкой агрессивности среды (при низкой температуре или низкой концентрации хлорида) коррозионностойкие сплавы, такие как сплав 22, будут стойкими к ЩК, а испытание методом циклической потенциодинамической поляризации (по ASTM G61) может не вызвать ЩК, главным образом потому, что приводит к транспассивному растворению вместо щелевой коррозии. Данный метод испытаний обеспечивает более контролируемый способ приложения поляризации к металлу, вызывающий ЩК, не переводя его к транспассивным потенциалам.<br>Метод испытания заключается в последовательном применении потенциодинамической, гальваностатической и потенциостатической поляризации для инициирования и последующей репассивации щелевой коррозии. Такой подход обеспечивает более медленный и более контролируемый метод применения анодной поляризации к образцу.<br>Концепция потенциала репассивации ЩК, применяемая в данном методе, аналогична концепции потенциала защиты, приведенной в ASTM G5. Этот метод испытаний является дополнением к испытаниям по ASTM G61. Чем более положительны определяемые потенциалы ЩК (ER, CREV), тем более устойчив сплав к ЩК в исследуемом электролите. |
| 10 | **ASTM F746-04 (201**<br>Standard Test Method for Pitting or Crevice Corrosion of Metallic Surgical Implant Materials<br>(Стандартный метод испытаний на питтинговую и щелевую коррозию металлических материалов для хирургических имплантов) | Стандарт разработан для определения стойкости к питтинговой или щелевой коррозии пассивных металлов и сплавов, из которых будут изготавливаться хирургические имплантаты. Это скрининг-тест, который используется для ранжирования сплавов хирургических имплантатов в порядке их устойчивости к локальной коррозии в разбавленном растворе хлорида натрия (NaCl) в специальных условиях испытаний.<br>С помощью этого метода сплавы ранжируются по критическому потенциалу питтингообразования; чем выше этот потенциал, тем более устойчив сплав к разрушению пассивной пленки и возникновению локальной коррозии.<br>По существу, метод является модифицированным потенциостатическим и заключается в приложении ряда потенциалов выше и ниже ожидаемого потенциала питтингообразования к исследуемому образцу.<br>Показатель: потенциал питтингообразования, выше которого активные питтинги не репассивируются. |
| 11 | **ISO 18089:2015**<br>Corrosion of metals and alloys - Determination of the critical crevice temperature (CCT) for stainless steels under potentiostatic control<br>(Коррозия металлов и сплавов. Определение критической температуры щелевой коррозии (CCT) нержавеющих сталей при потенциостатическом контроле) | Определение критической температуры щелевой коррозии (CCT) - самой низкой температуры на поверхности образца, при которой происходит стабильная щелевая коррозия при определенных условиях испытаний.<br>Критическая температура ЩК определяется как температура образца, при которой плотность тока превышает указанное (рекомендуемое) значение 10 мкА $см^{-2}$ в течение не менее 60 с, т.к. необходимо, чтобы наблюдаемое увеличение тока было вызвано стабильно развивающейся щелевой коррозией, а не кратковременным пиком тока.<br>Скорость изменения температуры - скорость, с которой температура поверхности образца увеличивается во время испытания. |
| | **Не стандартизованные электрохимические и химические методы** *(описанные в научных публикациях)* | |
| 12 | Metals Handbook. Ninth Edition. Volume 13. Corrosion / Ed. L.J. Korb, D.L. Olson. - USA: ASM International, 1994. - 500p. | Определение критического потенциала питтинговой коррозии методом царапания<br>Согласно данному методу, поверхность сплава царапается в потенциостатических условиях (при разных заданных значениях потенциала). Повреждение пассивной пленки может вызвать активацию коррозии (рост анодного тока) и последующую репассивацию (снижение тока). Поэтому после царапания производится запись изменения тока во времени (для различных потенциалов). Исходя из полученных зависимостей определяется критический потенциал питтинговой коррозии $E_c$, при этом $E_{rep} > E_c < E_{pit}$. |
| 13 | Kain, R.M. Electrochemical Measurement of the Crevice Corrosion | Определение скорости щелевой коррозии методом флажков (при дистанционной щелевой сборке)<br>Маленький образец в виде флажка, расположенный между пластиковыми полосами, соединяется через амперметр с образцом |

| № п/п | Нормативные документы, публикации | Сущность метода |
|---|---|---|
| | Propagation Resistance of Stainless Steels: Effect of Environmental Variables and Alloy Content / R.M. Kain // Materials Performance. - 1984. - V.23, № 2. - P.24-30. | в форме большого флажка.<br>Показатель: скорость ЩК, измеряемая амперметром. |
| 14 | Oldfield, J.W. New Technique for Predicting the Performance of Stainless Steels in Sea Water and Other Chloride-Containing Environments / J.W. Oldfield, W.H. Sutton // Brit. Corros. J. - 1980. - V.15, №1. - P.31-34. | Оценка склонности к щелевой коррозии при определении критического раствора (pH депассивации)<br>Проводятся испытания химическим или электрохимическим методами в деаэрированных подкисленных растворах с различными значениями pH.<br>Показатель: pH раствора, при котором происходит активно-пассивный переход; или значение pH, при котором плотность тока превышает 10 мкА/см$^2$. |
| 15 | Nishimoto, M. Simultaneous visualization of pH and $Cl^-$ distributions inside the crevice of stain-less steel / M. Nishimoto, J. Ogawa, I. Muto, Y. Sugawara, N. Hara // Corrosion Science. - 2016. - V.106. - P.298-302. | Определение склонности к щелевой коррозии по изменению pH и концентрации хлорид-иона в щелевом зазоре<br>На стеклянную пластину, используемую для создания щелевого зазора, с помощью золь-гель-метода наносился чувствительный слой, содержащий два флуоресцентных красителя и позволяющий таким образом одновременно измерять pH и концентрацию $Cl^-$.<br>В качестве чувствительных красителей сенсорной пластины применяли комплекс тербий-дипиколиновая кислота (Tb-DPA) (для измерения pH) и сульфат хинина - для измерения концентрации $Cl^-$. Далее, флуоресцентные микрофотографии были получены с использованием Olympus BX51 микроскоп, оснащенный объективом UPlanFL × 4 / 0,13 и системой камер CCD DP71. |
| 16 | Таранцева, К.Р.<br>К вопросу выбора критерия питтингостойкости нержавеющих сталей / К.Р. Таранцева, В.С. Пахомов // Физикохимия поверхности и защита материалов. -2010. - Т.46, №3. - С.301-307. | Оценка потенциала образования солевой пленки в качестве характеристического потенциала питтинговой коррозии<br>Формирование солевой пленки происходит в области метастабильных питтингов.<br>После выпадения солевой пленки, когда рост питтинга уже достаточно замедлен, на электрод от базового потенциала подавали секундные положительные и отрицательные импульсы потенциала с амплитудой от 0.1 до 1.0 В и измеряли отклонение плотности тока от соответствующей базовому потенциалу. Между импульсами соблюдали паузу 10 с для возвращения электрода в состояние устойчивого развития. Потенциал $E_{СП}$ определяли путем экстраполяции на $i \rightarrow 0$. |
| | **Не стандартизованные электрохимические и химические методы определения критической температуры ПК и ЩК** *(описанные в научных публикациях)* | |
| 17 | Brigham, R.J. Temperature as a Crevice Corrosion Criterion / R.J. Brigham // Corrosion. - 1974. - V.30, №11. - P.396-398.<br>Qvarfort R. Critical Pitting Temperature Measurements for Stainless Steels with an Improved Electrochemical Method / R. Qvarfort // Corrosion Science. - 1989. - V.29, №8. - P.987-993.<br>Laycock, N.J. Temperature Dependence of Pitting Potentials for Austenitic Stainless Steels above their Critical Pitting Temperature / N.J. Laycock, R.C. Newman // Corrosion Science. - 1998. - V.40, №6. - P.887-902. | Определение критической температуры ПК и ЩК (в статических условиях) при снятии анодных кривых<br>Снятие анодных поляризационных кривых при различных постоянных значениях температуры.<br>Показатель: температура, при которой происходит резкое снижение потенциалов питтингообразования и репассивации ($E_{pit}$ и $E_{rep}$). |

| № п/п | Нормативные документы, публикации | Сущность метода |
|---|---|---|
| 18 | ASM Specialty Handbook Stainless Steels / Ed. J. R. Davis. The materials information society. USA, 1994. - 584p. | Определение критической температуры ПК при ступенчатом её повышении (каждые 15-20 минут) с одновременной анодной поляризацией и регистрацией тока<br>При отключенной поляризации через 15-20 минут автоматически повышается температура на 5ºС. Каждый раз после установления заданной температуры, образец анодно поляризуется (Е=0,6 В) и регистрируется ток.<br>$T_{крит}$ - при которой I>1800мкА.<br>Для данного метода специально разработан программируемый потенциостат (Santron CTD400 potentiosat). |
| 19 | Corrosion Test and Standards: Application and Interpretation / Ed. R. Baboian. - USA: ASTM - 1995. - 730p.<br><br>Steinsmo, U. Critical Crevice Temperature for High-Alloyed Stainless Steels in Chlorinated Seawater Applications / U. Steinsmo, T. Rogne, J.M. Drugli, P.O. Gartland // Corrosion. - 1997. - V.53, №1. - P.26-32. | Определение критической температуры ЩК при ступенчатом её повышении (каждые 24 часа) с одновременной анодной поляризацией и регистрацией тока<br>Метод циклической термометрии: выдержка образцов в течение 24 часов при 20ºС без поляризации, затем анодная поляризация Е=0,6 В и ступенчатое повышение температуры на 4ºС каждые 24 часа.<br>$T_{крит}$ – это температура, при которой $i$>10мкА/см$^2$ в течение 4 часов. |
| 20 | Jarglius-Petterson, R.F.A. Application on the Pitting Resistance Equivalent Concept to Some Highly Alloyed Austenitic Stainless Steels / R.F.A. Jarglius-Petterson // Corrosion. - 1998. - V.54, №2. - P.162-168. | Определение критической температуры ПК при непрерывном её повышении с одновременной анодной поляризацией и регистрацией тока.<br>Метод циклической термометрии с непрерывным изменением температуры. Потенциостатическая или гальваностатическая анодная поляризация (от 50 до 200 мА/см$^2$) при одновременном непрерывном повышении температуры со скоростью 0,2–4ºС/мин (начиная с 0ºС, 20ºС, 30ºС).<br>$T_{крит}$ – это температура, при которой происходит резкое снижение потенциала (или достижение плотности тока 100 мкА/см$^2$ в течение 1минуты). |
| 21 | Salinas-Bravo, V.M. An Alternative Method to Determine Critical Pitting Temperature of Stain-less Steels in Ferric Chloride Solution / V.M. Salinas-Bravo, R.C Newman // Corrosion Science - 1994. - V 36, №1. - P.67-77. | Определение критической температуры ПК сварного соединения при непрерывном её повышении с одновременной анодной поляризацией и регистрацией тока (метод Ньюмена и Салинас-Браво).<br>Два образца: сварной и из основного металла (каждый площадью 15 см$^2$) соединяются через амперметр нулевого сопротивления и погружаются в 10% $FeCl_3$, после выдержки в течение 1 часа раствор нагревается со скоростью 0,2 ºС/мин или 0,72 ºС/мин.<br>$T_{крит}$ – это температура, при которой I ≥ 5мкА. |
| 22 | Hornus, E.C. Comparative Study of the Crevice Corrosion Resistance of UNS S30400 and UNS S31600 Stainless Steels in the Context of Galvele's Model / E.C. Hornus, M.A. Rodríguez, R.M. Carranza, R.B. Rebak // Corrosion. - 2017. - V.73, №1. - P.41-52. | Определение потенциала репассивации ЩК в растворе NaCl (с концентрацией 0,1 моль/л и 1 моль/л) и $CaCl_2$ (5 моль/л) при температуре от 0 до 90°С.<br>Для имитации внутрищелевой среды используется раствор 0,5 моль/л HCl. |

# ПРИЛОЖЕНИЕ Г

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г – Нормативные документы, содержащие требования к проведению испытаний сталей и сплавов на коррозионное растрескивание

| Наименование нормативного документа | Назначение нормативного документа | Испытываемые материалы, вид образцов, требования к образцам | Методы испытаний, способы нагружения образцов | Коррозионная среда | Продолжительность испытаний | Рекомендуемые характеристики оценки стойкости к КР |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **ГОСТ 9.901.1-89** (ИСО 7539/1-87) Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Общие требования к методам испытаний на коррозионное растрескивание. | Устанавливает общие требования к выбору, использованию и обработке результатов различных методов испытаний на КР. | Гладкие и образцы с предварительно созданной усталостной трещиной. | 1. Постоянная нагрузка (растяжение или изгиб).<br>2. Постоянная деформация (изгиб – для листового материала, растяжение или С-образные кольцевые образцы – для плит).<br>3. Деформация с малой скоростью (растяжение или изгиб). | Различные среды, в т.ч. кипящий 42% $CaCl_2$ – для нержавеющих сталей; кипящие нитратные растворы – для углеродистых сталей. | Не регламентируется. | 1. Пороговый коэффициент интенсивности напряжений.<br>2. Время до появления первой трещины.<br>3. Сравнение полученных в инертной и коррозионной среде:<br>– диаграмм «нагрузка- прогиб» или «нагрузка – удлинение»;<br>– времени до разрушения;<br>– относительного сужения;<br>– процентное отношение площади разрушения вследствие воздействия среды к пластическому разрушению. |
| **ГОСТ 9.901.2-89** (ИСО 7539/2-89) ЕСЗКС. Металлы и сплавы. Испытания на коррозионное растрескивание образцов в виде изогнутого бруса. | Устанавливает общие требования к подготовке и методы испытаний образцов в виде изогнутого бруса с целью определения сопротивления КР. | Материал листов, плит, прессованных изделий, обеспечивающих изготовление плоских образцов прямоугольного поперечного сечения, а также для литого материала, проволоки, прутков.<br>Образцы в виде бруса с прямоугольным или круглым сечением. | 1. Постоянная деформация, допускается постоянная нагрузка.<br>2. Изгиб по схемам двух-, трех-и четырехточечного нагружения.<br><br>Двойной брус, образец на сплошной опоре и образец, нагружаемый с помощью рычага, представляют собой специальные случаи четырехточечного нагружения. | В зависимости от целей испытания. | Не регламентируется. | 1. Пороговое напряжение, ниже которого трещины не появляются.<br>2. Время до появления трещин. |
| **ГОСТ 9.901.3-2007** (ИСО 7539-3:1989) ЕСЗКС. Металлы и сплавы. Общие требования к применению U-образных образцов для испытаний на коррозионное растрескивание. | Устанавливает общие требования к подготовке и применению U-образных образцов при испытаниях на КР. | Стали и сплавы. U-образные образцы прямоугольного или круглого сечения. | Изгиб. | Реальные рабочие среды и их модели (для лабораторных условий) | Не регламентируется. | Время до разрушения. |

| Наименование нормативного документа | Назначение нормативного документа | Испытываемые материалы, вид образцов, требования к образцам | Методы испытаний, способы нагружения образцов | Коррозионная среда | Продолжительность испытаний | Рекомендуемые характеристики оценки стойкости к КР |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **ГОСТ 9.901.4-89** (ИСО 7539/4-89) ЕСЗКС. Металлы и сплавы. Испытания на коррозионное растрескивание образцов при одноосном растяжении. | Устанавливает общие требования к подготовке и методы испытаний образцов при одноосном растяжении с целью определения сопротивления КР. | Материал прутков, плит, проволоки, листов, труб, сварных соединений.<br>– гладкие образцы на растяжение (с прямоугольным, круглым или кольцевым сечением);<br>– образцы с надрезом. | 1. Постоянная нагрузка.<br>2. Постоянная деформация.<br>3. Возрастающая нагрузка, деформация.<br><br>Одноосное растяжение. | В зависимости от целей испытания, должны имитировать превалирующие факторы в условиях фактического использования материала. | Не регламентируется. | 1. Пороговое напряжение.<br>2. Время до разрушения.<br>3. Количество трещин на единицу длины образца (для сравнительной оценки).<br>4. Средняя скорость развития трещин. |
| **ГОСТ 9.903-81**. ЕСЗКС. Стали и сплавы высокопрочные. Методы ускоренных испытаний на коррозионное растрескивание. | Устанавливает методы ускоренных испытаний на КР образцов с предварительно созданными усталостными трещинами. | Высокопрочные стали и титановые сплавы. Образцы прямоугольного сечения с предварительно созданной усталостной трещиной.<br>Минимальная толщина образцов $S_{min}$ вычисляется по формуле:<br>$S_{min} \geq 2.5 \cdot 10^3 \left(\frac{K_1}{\sigma_{0.2}}\right)^2$<br>где $K_1$ – коэффициент интенсивности напряжений при плоской деформации в интервале от $K_{1КР}$ до $K_{1С}$, МПа·м$^{-1/2}$;<br>$\sigma_{0,2}$ – условный предел текучести, МПа. | 1. Постоянная нагрузка.<br>2. Ступенчато изменяемая нагрузка (метод остановки трещины вне зоны пластической деформации у вершины исходной усталостной трещины).<br>3. Постоянная деформация.<br><br>Осевое растяжение, консольный изгиб, внецентренное растяжение. | 3% NaCl. | Продолжительность сравнительных испытаний – 40 суток. Допускается другая продолжительность. | Пороговый коэффициент интенсивности напряжений $K_{1КР}$. |
| **Методические рекомендации МР-185-86**. Расчеты и испытания на прочность. Методы испытаний на склонность к коррозионному растрескиванию сталей и сплавов в жидких средах. – М.: ВНИИН- | Распространяются на ускоренные лабораторные испытания по определению склонности к КР.<br>Содержит требования к типам, формам и размерам образцов, процедуре испытаний на КР, в т.ч. формулы расчета заданных напряжений и деформаций при различных | Стали и сплавы за исключением материалов для атомной энергетики.<br>Различные виды образцов:<br>– плоские для испытаний с заданной деформацией;<br>– цилиндрические гладкие и с кольцевым надрезом – для | 1. Постоянная деформация изгибом.<br>2. Постоянная нагрузка (одноосное растяжение).<br>3. Деформация гладких цилиндрических образцов с постоянной низкой скоростью (из нержавеющих сталей в хлоридных растворах – $10^{-6}$ с$^{-1}$; в воде – $10^{-7}$с$^{-1}$).<br>4. Воспроизведение теплосмен оборудования (синхронное изменение растягивающего | Жидкие среды. Для нержавеющих сталей:<br>- 44 % $MgCl_2$, 154°С;<br>- 30 % $MgCl_2$, 119°С;<br>- 40% $CaCl_2$, при температуре кипения;<br>- дистиллированная вода и вода | 1440÷3000 ч;<br>1440÷3000 ч;<br>1440÷3000 ч;<br>3000 ч; | 1. Время до разрушения при принятом уровне напряжений или до подрастания трещины до определенной глубины.<br>2. Пороговые напряжения $\sigma_{порог}$ – для гладких образцов; и пороговый условный коэффициент интенсивности напряжений $K_{SCC}(\rho)$ – для образцов с надрезом; допускается время до разрушения.<br>3. Изменение относительного сужения $\beta=(\psi_{инерт}-\psi_{SCC}) / \psi_{инерт}$; анализ диаграмм растяжения; время до разру- |

| Наименование нормативного документа | Назначение нормативного документа | Испытываемые материалы, вид образцов, требования к образцам | Методы испытаний, способы нагружения образцов | Коррозионная среда | Продолжительность испытаний | Рекомендуемые характеристики оценки стойкости к КР |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Маш. | схемах нагружения. | растяжения;<br>– кольцевые – для фиксированной деформации;<br>– трубчатые – на растяжение;<br>– С-образные – на внецентренное растяжение;<br>– прямоугольные компактные образцы с краевой трещиной - на внецентренное растяжение или нагружение болтом или клином;<br>– прямоугольные образцы с краевой трещиной – для осевого растяжения, консольного, 3-х и 4-х точечного изгиба;<br>– образцы в виде двухконсольной балки, нагружаемые болтом.<br>Для определения $K_{1SCC}$толщина образцов прямоугольного сечения *t* или рабочий диаметр *D* цилиндрических должны удовлетворять требованию:<br>t, $D \geq 2{,}5\cdot(K_{IO}/\sigma_{0,2})^2$. | напряжения, температуры и давления раствора в трубчатых образцах).<br>5. Постоянная нагрузка или деформация по пороговому коэффициенту интенсивности напряжений $K_{1SCC}$ образцов с предварительно созданными усталостными трещинами. | высоких параметров при 350°С;<br>- 0,5% NaCl, 100÷300°С (только при испытаниях по критерию $K_{ISCC}$;<br>- 25% NaCl + $K_2Cr_2O_7$, 200°С;<br>- 3% NaCl + 2% $FeCl_3$, 22°С.<br><br>Для низколегированных вторично-твердеющих сталей:<br>3% NaCl, 22°С. | 1440 ч;<br><br>1440 ч;<br><br>1440 ч;<br><br>3000 ч. | шения; наличие трещин;<br>4. Пороговый уровень растягивающего максимального напряжения $\sigma_{max}$, определяемого по кривой $\sigma_{max} - \tau$ или $\sigma_{max} - N$ (количество циклов);<br>5. Коэффициент интенсивности напряжений $K_{SCC}$ и коэффициент интенсивности напряжений при плоской деформации $K_{ISCC}$. |
| **Рекомендации Р-50-54-37-88.** Расчеты и испытания на прочность. Метод испытания на коррозионное растрескивание с посто- | Устанавливают требования к типам образцов, применяемому оборудованию, условиям испытаний и методам обработки результатов испытаний на КР с постоянной | –плоские образцы на растяжение,<br>–гладкие цилиндрические образцы;<br>–цилиндрические образцы с кольцевыми выточками и спиральным надре- | Растяжение с постоянной скоростью относительной деформации $2\cdot10^{-6}$ $с^{-1}$, которая обеспечивается скоростью движения подвижного захвата разрывной машины, равной $1{,}36\cdot10^{-7}$м/с при испытании плоских образцов и $7{,}2\cdot10^{-8}$ м/с | Сероводородсодержащая среда по NACE TM 0177 | До разрушения при медленном растяжении | Сравнение полученных на воздухе и в коррозионной среде значений:<br>– относительного сужения $\psi$;<br>– относительного удлинения $\delta$;<br>– предела прочности $\sigma_{вс}$ или работы корроз. разрушения: $A_c$;<br>Дополнительные характеристики:<br>– $K_\psi = \psi_c/\psi$; |

| Наименование нормативного документа | Назначение нормативного документа | Испытываемые материалы, вид образцов, требования к образцам | Методы испытаний, способы нагружения образцов | Коррозионная среда | Продолжительность испытаний | Рекомендуемые характеристики оценки стойкости к КР |
|---|---|---|---|---|---|---|
| янной скоростью деформирования. – М.: ВНИИНМаш. | скоростью деформирования. | зом. | при испытании цилиндрических образцов. | | | – $K_\delta = \delta_c/\delta$;<br>– $K_\sigma = \sigma_{вс}/\sigma_в$. |
| **ОСТ 108.901.01-79.** Металлы. Методы испытаний на коррозионное растрескивание применительно к атомной и тепловой энергетике. | Распространяются на методы лабораторных, стендовых и эксплуатационных испытаний по определению склонности к КР металлов, предназначенных для изготовления элементов энергетического оборудования, эксплуатирующихся в водной или паровой среде. | Стали и сплавы на железоникелевой, железохромоникелевой основе и их сварные соединения.<br>– цилиндрические, трубчатые и плоские образцы;<br>– плоские и кольцевые образцы;<br>– цилиндрические образцы;<br>– образцы по ГОСТ 9.903;<br>– дисковые образцы с кольцевым швом. | 1. Постоянная нагрузка при растяжении (0,90÷0,95 от $\sigma_B$).<br>2. Постоянная деформация изгибом (1,2; 1,0; 0,8; 0,5; 0,3 от $\sigma_{0,2}$).<br>3. Деформация с постоянной малой скоростью.<br>4. Испытания с предварительно созданными усталостными трещинами. | Вода высоких параметров: хлорионы (NaCl)+ кислород, 200÷350°С.<br>Ускоренные испытания:<br>- 44% $MgCl_2$, кипящий при 154°С;<br>- 25% NaCl + 0,5% $K_2Cr_2O_7$, автоклавы 200°С;<br>- 57% $Ca(NO_3)_2$, кипящий при 118°С;<br>- 34% $MgCl_2$, кипящий при 125°С;<br>- 3% NaCl + 2% $FeCl_3$, 20°С;<br>- 5 г-экв/кг $H_2SO_4$ + 0,5 г-экв/кг NaCl, 20°С<br>и другие эксплуатационные среды. | 3000 ч;<br>при ускоренных испытаниях – 500ч (кроме 3 метода);<br>метод 3 – не регламентируется;<br>метод 4 - 40 суток. | 1. Условный предел длительной коррозионной прочности на заданной базе испытаний.<br>2. Степень изменения механических свойств ($\psi$ и $\sigma_B$) образцов после их испытаний на КР без доведения до разрушения.<br>3. Время до появления первой трещины и время до разрушения.<br>4. Пороговый коэффициент интенсивности напряжений $K_{1КР}$.<br>5. Изменение полученных в коррозионной среде при медленном деформировании по сравнению с нейтральной средой значений:<br>– относительного сужения $\psi$: например:<br>$R_\psi = (\psi_{нейтр} - \psi_{корроз})/\psi_{нейтр}$ или $\bar{R}_\psi = \psi_{корроз}/\psi_{нейтр}$<br>– относительного удлинения $\delta$;<br>– временного сопротивления;<br>– работы разрушения, определяемой по площади кривой деформации. |
| **ОСТ 92-4395-86** Стали. Методы ускоренных коррозионных испытаний. | Устанавливает методы ускоренных испытаний на КР в дополнение к ГОСТ 9.903-81 для получения сравнительных данных. | Высокопрочные стали и их сварные соединения.<br>– плоские образцы на изгиб;<br>– плоские образцы на растяжение;<br>– гладкие цилиндрические образцы на растяжение. | 1. Постоянная деформация по схеме четырехточечного изгиба при растягивающем напряжении:<br>$\sigma_{расч} = 0,9\sigma_{0,2\ осн.\ м}$ при $\sigma_{0,2} < \sigma_{В\ св}$<br>$\sigma_{расч} = 0,9\sigma_{Всв}$ при $\sigma_{0,2} > \sigma_{В\ св}$<br>2. Постоянная растягивающая нагрузка гладких цилиндрических или плоских образцов.<br>3. Постоянная деформация по схеме четырехточечного изгиба при растягивающем напряжении $\sigma_{расч} = 0,9\sigma_{0,2}$ и чередующейся гальваностатиче- | – 3% NaCl;<br>– солевой туман, содержащий 3% NaCl;<br>– влажная атмосфера (96÷100%);<br>– влажная атмосфера (96÷100%) с добавлением 0,01% (объемн.) сернистого газа. | 90 сут. допускается до 180, 270 и 360 сут.<br><br>90 сут. допускается до 180, 270 и 360 сут.<br><br>24 ч. | Время до появления трещин<br><br>Время до появления трещин<br><br>Время до появления трещин:<br>– менее 2,5 ч – склонные к КР;<br>– 2,5÷24 ч – удовлетворительно стойкие к КР;<br>– 24 ч – не склонные к КР. |

| Наименование нормативного документа | Назначение нормативного документа | Испытываемые материалы, вид образцов, требования к образцам | Методы испытаний, способы нагружения образцов | Коррозионная среда | Продолжительность испытаний | Рекомендуемые характеристики оценки стойкости к КР |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | ской анодной и катодной поляризации (для сталей с $\sigma_{0,2} \geq 1400$ МПа).<br>4. Испытания кольцевого сварного соединения (с ребрами жесткости) под действием остаточных сварочных напряжений. | | 90 сут. допускается до 180, 270 и 360 сут | Время до появления трещин |
| **СТО Газпром 2-5.1-148-2007** Методы испытаний сталей и сварных соединений на коррозионное растрескивание под напряжением. | Распространяется на методы экспериментального определения сопротивления сталей и сварных соединений трубопроводов, аппаратов и нефтегазового оборудования коррозионному растрескиванию под напряжением. | Стали и их сварные соединения, в т.ч. с покрытиями.<br>– Стандартные гладкие образцы цилиндрической или плоской формы на одноосное растяжение.<br>– Сварные соединения оболочечных изделий (в виде модельных образцов и образцов-изделий). | 1. Постоянная растягивающая нагрузка.<br>2. Медленное растяжение образцов со скоростью $3{,}6 \cdot 10^{-8} \div 7{,}2 \cdot 10^{-8}$ м/с до разрушения.<br>3. Испытания модельных образцов посредством нагружения по схеме, двухосного изгиба.<br>4. Испытания образцов-изделий посредством гидравлического нагружения коррозионной средой. | Для легированных сталей:<br>– 5% NaCl + 0,5% $CH_3COOH$, насыщенный $H_2S$; pH=3.5, 24°C;<br>– 3% NaCl, 22°C;<br>– 3% NaCl + +1% $FeCl_3$+,5% NaF, pH =3.0, 22°C;<br>– 40% NaOH при температуре кипения;<br>– 57% $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ + 6 % $NH_4NO_3$ при температуре кипения;<br>– 6,5% $NaHCO_3$ + 6,5% $Na_2CO_3$; 101°C<br>– Растворы с ингибиторами. | 720 ч;<br>720÷3000ч;<br>720 ч;<br>720÷3000ч;<br>720÷3000ч;<br>3000 ч | 1. Для стандартных образцов:<br>при постоянной нагрузке:<br>– величина порогового напряжения;<br>– механические характеристики (временное сопротивление, предел текучести, относительное сужение и удлинение) при растяжении образцов, выдержавших базовое время испытаний.<br>2. При медленном растяжении:<br>– относительное сужение $\psi_c$;<br>– дополнительные характеристики:<br>$K_\psi = \psi_c/\psi_{воздух}$;<br>$K_\delta = \delta_c/\delta_{воздух}$;<br>обобщенный показатель:<br>$K = \frac{K_\psi \cdot K_\delta}{\sqrt{{K_\psi}^2 + {K_\delta}^2}} 100$ |
| **ASTM G 30-97** (2016) Standard Practice for Making and Using U-Bend Stress-Corrosion Test Specimens. | Описание изготовления, нагружения и использования U-образных образцов при испытании на КР. | Листы и полосы металлических сплавов. U-образные образцы (полосы металла, загнутые на 180° вокруг заданного радиуса). | Постоянная деформация при изгибе. | Не регламентируется. | Не регламентируется. | Время до появления трещин. |
| **ASTM G 38-01** (2013) Standard Practice for Making and Using C-Ring | Описание различных типов С-образных образцов, способов их нагружения и контроля при испытании на КР. | Различные виды металлопродукции из всех типов сплавов. С-образные кольцевые образцы. | Постоянная деформация при изгибе. | Любая коррозионная среда. | Не регламентируется. | Время до появления трещин. |

| Наименование нормативного документа | Назначение нормативного документа | Испытываемые материалы, вид образцов, требования к образцам | Методы испытаний, способы нагружения образцов | Коррозионная среда | Продолжительность испытаний | Рекомендуемые характеристики оценки стойкости к КР |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Stress-Corrosion Test Specimens. | | Не рекомендуется использование образцов с наружным диаметром < 16 мм. | | | | |
| **ASTM G 39-99** (2016) Standard Practice for Preparation and Use of Bent-Beam Stress-Corrosion Test Specimens. | Описание изготовления, нагружения и использования при испытании на КР образцов в виде изогнутого бруса. | Различные виды металлопродукции. Образцы в виде изогнутого бруса. Метод только для образцов, нагруженных в упругой области. | 1. Постоянная деформация.<br>2. Двух-, трех- и четырехточечный изгиб, двойной брус. | Газообразные и жидкие среды. | Не регламентируется. | Время до появления трещин. |
| **ASTM G 49-85** (2019) Standard Practice for Preparation and Use of Direct Tension Stress-Corrosion Test Specimens. | Описание изготовления образцов и способов их нагружения при испытании на КР методом осевого растяжения. Одноосное растяжение часто применяется для изучения механизмов КР. | Металлические материалы всех типов металлопродукции. Образцы на осевое растяжение (гладкие и с надрезом). Не рекомендуется использование образцов длиной рабочей части < 10 мм и диаметром < 3 мм. | 1. Постоянная нагрузка.<br>2. Постоянная деформация.<br>3. Непрерывно возрастающая деформация.<br><br>Осевое растяжение. | Не регламентируется | Не регламентируется. | 1. При постоянной нагрузке или деформации:<br>– наличие трещин или разрушение образцов.<br>2. При непрерывно возрастающей деформации:<br>– предел прочности;<br>– относительное сужение ψ;<br>– относительное удлинение δ;<br>– наличие трещин. |
| **ASTM G 168-17** Standard Practice for Making and Using Precracked Double Beam Stress Corrosion Specimens. | Описание изготовления, нагружения и использования при испытании на КР двухконсольных балочных образцов с предварительно выращенной усталостной трещиной. | Металлические материалы, особенно имеющие направленность зеренной структуры (листовой прокат, металлы, после экструзии и т.д.). Образцы вырезаются так, чтобы напряжения создавались в поперечном направлении. Двухконсольный балочный образец с предварительно выращенной усталостной трещиной. | 1. Постоянная деформация (с помощью клина или болтов).<br>2. Постоянная нагрузка (с помощью кольца). | Среда согласно ASTM G35, G36, G37, G44 или др. | До достижения скорости роста трещины CPT≤$10^{-9}$ см/с.<br><br>Временная база не регламентируется. | 1. Зависимости значений длины трещины во времени.<br>2. Зависимости значений скорости роста трещины от коэффициента интенсивности напряжений. |
| **ASTM G 58-85** (2015) Standard Practice for Preparation of Stress-Corrosion Test Specimens | Описание изготовления и использования образцов сварных соединений при испытаниях на КР различных зон (металла шва, ЗТВ, | Различные типы сварных швов (прямой, кольцевой и др.). С-образные кольцевые, U-образные, образцы в виде изогну- | Напряжения создаются за счет:<br>– остаточных сварочных напряжений;<br>– внешних напряжений совместно со сварочными; | Среда согласно ASTM G35, G36, G37, G44 или др. | Не регламентируется. | 1. Время до появления трещин.<br>2. Наличие или отсутствие трещин в течение заданной продолжительности испытаний.<br>3. Область расположения трещин (металла шва, ЗТВ, основного металла). |

| Наименование нормативного документа | Назначение нормативного документа | Испытываемые материалы, вид образцов, требования к образцам | Методы испытаний, способы нагружения образцов | Коррозионная среда | Продолжительность испытаний | Рекомендуемые характеристики оценки стойкости к КР |
|---|---|---|---|---|---|---|
| for Weldments. | основного металла). | того бруса, образцы на растяжение, балочные образцы с надрезом и предварительно выращенной усталостной трещиной и К-образной разделкой сварного шва. | – только внешних напряжений при снятии сварочных путем отжига | | | 4. Разрушающее напряжение или время до разрушения.<br>5. Микроструктура металла в области трещины.<br>6. Глубина и степень КР. |
| **ASTM G 36-94** (2018) Standard Practice for Evaluating Stress-Corrosion-Cracking Resistance of Metals and Alloys in a Boiling Magnesium Chloride Solution. | Распространяется на испытания на КР в кипящем растворе хлористого магния. Метод предназначен для выявления влияния химического состава, микроструктуры, режима термообработки, вида обработки поверхности и напряжений на КР. | Поковки, литье и сварные соединения нержавеющих сталей и сплавов Образцы любого типа по ASTM G1 или ASTM G 30. | В зависимости от типа образцов. | Кипящий 25% раствор $MgCl_2$ (155±1°C) (или других концентраций $MgCl_2$). | Длительные – в условиях эксплуатации и ускоренные – при лабораторных испытаниях. | 1. Время до появления трещин.<br>2. Скорость роста трещины.<br>3. Время до разрушения образцов. |
| **ASTM G 123-00** (2015) Standard Test Method for Evaluating Stress-Corrosion Cracking of Stainless Alloys with Different Nickel Content in Boiling Acidified Sodium Chloride Solution. | Распространяется на испытания на КР в кипящем 25% NaCl, подкисленном фосфорной кислотой до pH 1,5. Метод обеспечивает получение результатов, коррелирующих с эксплуатационными показателями нержавеющих сталей в химической промышленности, в большей степени, чем испытания по ASTM G 36. Позволяет осуществить сравнение менее легированных сталей (таких, как AISI 304 и 316), по сравнению с дуплексными сталями и высоконикелевыми сплавами. | Нержавеющие стали, включая дуплексные, и сплавы с содержанием никеля до 33%. Возможны испытания литья и сварных соединений. U-образные образцы или др. | Изгиб. | Кипящий 25% раствор NaCl, подкисленный до pH 1,5 фосфорной кислотой (106÷110°C). | До 6 недель (~1000 часов). | Время до появления трещин. |

| Наименование нормативного документа | Назначение нормативного документа | Испытываемые материалы, вид образцов, требования к образцам | Методы испытаний, способы нагружения образцов | Коррозионная среда | Продолжительность испытаний | Рекомендуемые характеристики оценки стойкости к КР |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **ASTM G 41-90** (2018) Standard Practice for Determining Cracking Susceptibility of Metals Exposed Under Stress to a Hot Salt Environment. | Распространяется на испытания по определению относительной склонности к охрупчиванию и КР в горячей солевой среде. Испытание заключается в периодическом распылении горячего солевого раствора и выдержки нагруженных образцов при температуре 230÷540°C для получения тонкого слоя соли на поверхности. Разрушение связано с водородным охрупчиванием, за счет попадания влаги из атмосферы или с гидратированной солью и протекания процессов коррозии с водородной деполяризацией. | Все металлические сплавы. Образцы любого типа, в т.ч. по ASTM G38, G39, G49. Рекомендуются гладкие образцы. | 1. Постоянная нагрузка.<br>2. Постоянная деформация. | Распыление NaCl или других солей, искусственной морской воды (230÷540°C). | Не регламентируется. | 1. Время до появления трещин.<br>2. Количество образцов, выдержавших испытания в течение заданной продолжительности теста. |
| **ASTM G129-00** (2013) Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking. | Распространяется на испытания на КР с малой постоянной скоростью деформирования:<br>– при осевом растяжении образцов;<br>– с использованием механики разрушения образцов с предварительно созданной усталостной трещиной.<br>Предназначен для сравнительной оценки влияния металлургических факторов и факторов среды. | Широкий спектр металлических материалов.<br>– гладкие образцы для осевого растяжения;<br>– образцы с надрезом для осевого растяжения;<br>– образцы с предварительно созданной усталостной трещиной. | Деформирование с постоянной скоростью в интервале: $2{,}54\ 10^{-3} \div 2{,}54\ 10^{-6}$мм/с. | Водные, неводные и газообразные среды при различных температурах и давлениях. | Скорость деформации д.б. достаточной для протекания коррозионных процессов, но, обеспечивая разумную длительность. | Отношение значений, полученных в коррозионной, к значениям в инертной среде (сухой воздух, He, Ar, $N_2$):<br>– времени до разрушения;<br>– относительного удлинения;<br>– относительного сужения;<br>– предела прочности (для образцов с надрезом);<br>– коэффициента интенсивности напряжений для условий плоской деформации $K_{IEAC}/K_{IC}$;<br>– порогового коэффициента интенсивности напряжений; $K_{EAC}/K_C$. |

| Наименование нормативного документа | Назначение нормативного документа | Испытываемые материалы, вид образцов, требования к образцам | Методы испытаний, способы нагружения образцов | Коррозионная среда | Продолжительность испытаний | Рекомендуемые характеристики оценки стойкости к КР |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **ASTM E 1681-03** (2013) Standard Test Method for Determining Threshold Stress Intensity Factor for Environment-Assisted Cracking of Metallic Materials. | Распространяется на испытания по определению пороговых коэффициентов интенсивности напряжений $K_{1EAC}$ и $K_{EAC}$ при коррозионном растрескивании металлических материалов под воздействием среды. После зарождения трещины может быть получена информация о скорости роста трещины, но способ получения этой информации не является частью данного метода испытаний. | Металлические материалы.<br>– изгибные образцы прямоугольного сечения с предварительно созданной усталостной трещиной;<br>– компактные образцы;<br>– компактные образцы, нагружаемые болтом.<br>Для корректного определения $K_{1EAC}$ необходимо выполнение условия: образца)<br>$W\text{-}a_0 \geq 2.5\ (K_{1EAC}/\sigma_{0,2})^2$<br>где B – ширина образца,<br>$a_0$ – начальная длина трещины;<br>W- высота образца.<br>Для корректного определения $K_{EAC}$ необходимо:<br>$W\text{-}a_0 \geq (4/\pi)(\ (K_{EAC}/\sigma_{0,2})^2$. | 1. Постоянная нагрузка.<br>2. Постоянная деформация. | Не регламентируется. | – временная база: для материалов с $\sigma_{0,2}$<1200 МПа – 10000 ч; $\sigma_{0,2}\geq$1200 МПа – 5000 ч;<br><br>– до начала субкритического роста трещины. | $K_{IEAC}$ и $K_{EAC}$ определяются как максимальное значение коэффициента интенсивности напряжений, при котором еще не происходит ни субкритического роста трещины, ни разрушения на протяжении базы испытаний. |
| **ISO 7539-1:2012** Corrosion of metals and alloys. Stress corrosion testing. Part 1: General guidance on testing procedures. | Общее описание различных методов испытаний, подходов к применяемым средам (состав, температура, pH, скорость течения, потенциал), сопутствующих видов коррозии. Требования к испытательным ячейкам, подготовке образцов. | Металлы и сплавы, сварные соединения. | 1. Постоянная нагрузка.<br>2. Постоянная деформация.<br>3. Непрерывно возрастающая деформация или напряжение. | Общее описание. | SSRT: 2-10 дней; постоянная нагрузка или деформация: 10-90 дней; на базе механики разрушения: 10-125 дней. | При постоянной деформации:<br>– наличие разрушения образцов;<br>– пороговое напряжение.<br>При постоянной нагрузке:<br>– пороговое напряжение;<br>– время до разрушения.<br>При SSRT:<br>– изменение относительного сужения и пластической деформации.<br>На базе механики разрушения:<br>– график скорости роста трещины от коэффициента интенсивности напряжений K, $K_{ISCC}$. |

| Наименование нормативного документа | Назначение нормативного документа | Испытываемые материалы, вид образцов, требования к образцам | Методы испытаний, способы нагружения образцов | Коррозионная среда | Продолжительность испытаний | Рекомендуемые характеристики оценки стойкости к КР |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **ISO 7539-2:1989** Corrosion of metals and alloys. Stress corrosion testing. Part 2: Preparation and use of bent-beam specimens. | Описание изготовления, нагружения и использования при испытании на КР образцов в виде изогнутого бруса. | Различные виды металлопродукции. Образцы в виде изогнутого бруса. Метод только для образцов, нагруженных в упругой области. | 1. При постоянной деформации (или постоянной нагрузке).<br>2. Изгиб по схемам двух-, трех- и четырехточечного изгиба, двойной брус, при нагружении рычагом. | Не регламентируется. | Не регламентируется. | 1. Время до появления трещин, определяемых с увеличением ×5÷10 крат.<br>2. При постоянной нагрузке – время до разрушения из-за быстрого роста трещин. |
| **ISO 7539-3:1989** Corrosion of metals and alloys. Stress corrosion testing. Part 3: Preparation and use of U-bend specimens. | Описание изготовления, нагружения и использования при испытании на КР U-образных образцов. | Листы и полосы металлических сплавов. U-образные образцы (полосы металла, загнутые вокруг заданного радиуса). | Постоянная деформация при изгибе. | Не регламентируется. | Обычно рекомендуется 5÷10 недель. | Время до появления визуально определяемых (или с помощью небольшого увеличения) трещин. |
| **ISO 7539-4:1995** Corrosion of metals and alloys. Stress corrosion testing. Part 4: Preparation and use of uniaxially loaded tension specimens. | Описание изготовления образцов и способов их нагружения при испытании на КР методом одноосного растяжения. | Металлические материалы всех типов металлопродукции. Образцы на осевое растяжение (гладкие и с надрезом). | 1. Постоянная нагрузка.<br>2. Постоянная деформация.<br>3. Возрастающая с постоянной скоростью нагрузка или деформация. | Не регламентируется. | Не регламентируется. | 1. Время до разрушения.<br>2. Количество трещин на единицу длины. |
| **ISO 7539-5:1989** (R 2015) Corrosion of metals and alloys. Stress corrosion testing. Part 5: Preparation and use of C-ring specimens. | Описание различных типов С-образных образцов, способов их нагружения и контроля при испытании на КР. | Различные виды металлопродукции из всех типов сплавов. С-образные кольцевые образцы, в т.ч. с надрезом. | Постоянная деформация или нагрузка, создаваемая болтом или клином. | Не регламентируется. | Не регламентируется. | 1. Время до появления трещин.<br>2. Пороговое напряжение. |
| **ISO 7539-6:2018** Corrosion of metals and alloys. Stress corrosion testing. Part 6: Preparation and use of pre-cracked specimens for tests under constant load or constant displacement. | Описание изготовления, нагружения и использования образцов с предварительно выращенной трещиной при испытании на КР с постоянной нагрузкой и постоянной деформацией. | Сплавы и сварные соединения. Образцы с надрезом разного типа. | 1. Постоянная нагрузка.<br>2. Постоянная деформация.<br>3. С увеличивающейся нагрузкой. | Не регламентируется. | Не регламентируется. | 1. Коэффициент интенсивности напряжений.<br>2. Скорость роста трещины.<br>3. Критические размеры дефектов, превышение которых может привести к КР. |

| Наименование нормативного документа | Назначение нормативного документа | Испытываемые материалы, вид образцов, требования к образцам | Методы испытаний, способы нагружения образцов | Коррозионная среда | Продолжительность испытаний | Рекомендуемые характеристики оценки стойкости к КР |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **ISO 7539-7:2005** Corrosion of metals and alloys. Stress corrosion testing. Part 7: Method for slow strain rate testing. | Распространяется на испытания с малой постоянной скоростью деформирования для достаточно быстрой оценки склонности к КР. Возможно проведение испытаний с периодическими остановками и осмотром образцов с увеличением ×500 с целью определения порогового значения напряжения или деформации, при котором трещин ещё не наблюдается, но выше которого наблюдается КР. | Стали и сплавы в виде пластин, стержней, проволоки, листа и труб, а также сварные соединения. Используются как образцы с надрезом, так и гладкие образцы. | Деформирование с постоянной скоростью при растяжении или изгибе. Начальные (максимальные скорости деформирования):<br>- $10^{-6}$ $c^{-1}$ – для нержавеющих сталей в растворах хлоридов и чистой воде;<br>- $10^{-7}$ $c^{-1}$ – для никелевых сплавов в высокотемпературной воде;<br>- $10^{-6}$ $c^{-1}$ – для ферритных сталей в растворах карбонатов, нитратов и гидроксидов. | Не регламентируется. | До разрушения. | 1. Время до разрушения.<br>2. Изменение полученных в коррозионной среде по сравнению с инертной средой значений:<br>– пластической деформации;<br>– относительного сужения или относительного удлинения;<br>– максимально достигаемой нагрузки;<br>– площади, ограниченной кривой деформирования;<br>– степень (в %) КР на поверхности разрушения. |
| **ISO 7539-9:2003** Corrosion of metals and alloys. Stress corrosion testing. Part 9: Preparation and use of pre-cracked specimens for tests under rising load or rising displacement. | Распространяется на испытания образцов с трещиной при непрерывно возрастающей деформации или напряжении. | Металлы и сплавы в виде листового проката, поковок и др., сварные соединения. | 1. Испытания с монотонно увеличивающейся деформацией или нагрузкой.<br>2. Медленное деформирование при растяжении или изгибе. | Не регламентируется. | До разрушения. | 1. Коэффициент интенсивности напряжений $K_{1SCC.}$<br>2. - Скорость роста трещины. |
| **NACE TM0198-2020** Standard Test Method Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion-Resistant Alloys (CRAs) for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service. | Распространяется на испытания с малой постоянной скоростью деформирования для достаточно быстрой оценки склонности к КР коррозионностойких сталей и сплавов и их ранжирования с целью применения в кислых средах нефтепромыслового оборудования при повышенных температурах. | Коррозионностойкие стали и сплавы.<br><br>Гладкие цилиндрические образцы для одноосного растяжения. | Деформирование с постоянной скоростью:<br>- 1 $10^{-6}$ $c^{-1}$ – для сталей с 13% Cr;<br>- 4 $10^{-6}$ $c^{-1}$ – для никелевых и аустенитных сплавов. | Коррозионная среда содержит жидкую (солевой раствор) и газообразную ($H_2S$, $CO_2$, водяной пар) фазы. При повышенной температуре (≥90°C) и давлении. | До разрушения | 1. Изменение полученных в коррозионной среде по сравнению с инертной средой значений:<br>– относительного сужения;<br>– пластической деформации.<br>2. Визуально наблюдаемые трещины. |

| Наименование нормативного документа | Назначение нормативного документа | Испытываемые материалы, вид образцов, требования к образцам | Методы испытаний, способы нагружения образцов | Коррозионная среда | Продолжительность испытаний | Рекомендуемые характеристики оценки стойкости к КР |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **NACE TM0177-2016** Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in $H_2S$ Environments. | Распространяется на испытания металлов, находящихся под действием растягивающих напряжений, на стойкость к КР в водной среде с низким pH и содержащих $H_2S$. | – гладкие цилиндрические образцы;<br>– образцы в виде изогнутого бруса;<br>– С- образные кольцевые образцы;<br>– двухконсольные образцы. | 1. Метод А – одноосное растяжение гладких цилиндрических образцов при постоянной нагрузке.<br>2. Метод В – испытания образцов в виде изогнутого бруса с постоянной деформацией.<br>3. Метод С - испытания С- образных кольцевых образцов с постоянной деформацией.<br>4. Метод D – испытания двухконсольных образцов с постоянным напряжением (при использовании клина). | Варианты растворов:<br>NaCl + $CH_3COOH$+ $CH_3COONa$ с низким pH, продуваемый $H_2S$. | 720 ч. | 1. Время до разрушения (A, B, C).<br>2. Коэффициент интенсивности напряжений $K_{ISCC}$ (D). |
| **NASA-MSFC-STD-3029A** (2005) Guidelines for the Selection of Metallic Materials for Stress Corrosion Cracking Resistance in Sodium Chloride Environments. | Устанавливает требования к процедуре выбора металлических материалов по критерию стойкости к коррозионному растрескиванию в средах, содержащих хлористый натрий. | Стали и сплавы и сварные соединения.<br>– гладкие цилиндрические образцы (по ASTM G 49);<br>– образцы в виде изогнутого бруса (по ASTM G39);<br>– С- образные кольцевые образцы (по ASTMG38);<br>– U-образные образцы (по ASTM G30). | 1. Постоянная нагрузка (50, 75 и 90% от $\sigma_{0,2}$).<br>2. Постоянная деформация.<br>3. Испытания цилиндрических образцов на растяжение с постоянной медленной скоростью деформирования (SSRT). | – погружение 3,5% NaCl, в т.ч. переменное;<br>– соляной туман (распыление 5% NaCl при 35°С);<br>– выдержка нагруженных образцов при влажности 97% и на морском побережье. | 90 дней;<br>для менее стойких к питтинговой коррозии – 30 дней. | 1. При постоянной нагрузке или деформации:<br>– время до разрушения;<br>– число разрушившихся образцов;<br>– снижение несущей способности (сравнение результатов механических испытаний на растяжение не разрушенных разгруженных образцов, ранее экспонированных в коррозионной среде, с испытанными там же не нагруженными образцами);<br>– результаты фрактографических и металлогрфических исследований изломов.<br>2. SSRT: сравнение полученных на воздухе и в коррозионной среде:<br>– времени до разрушения;<br>– относительного удлинения;<br>– относительного сужения;<br>– работы разрушения, определяемой по площади под кривой деформации. |

# Приложение Д

## Акты внедрения результатов работы

Акционерное общество
**«АДМИРАЛТЕЙСКИЕ ВЕРФИ»**
(АО «АДМИРАЛТЕЙСКИЕ ВЕРФИ»)
наб. реки Фонтанки, 203, Санкт-Петербург, 190121
тел.(812)494-79-43, факс(812)571-13-71; info@ashipyards.com
ИНН/КПП 7839395419/997450001 ОКПО 07521952 ОГРН 1089848054339

№ 99-200/480 от 25.03.2021
на № _____ _____

Главный инженер
АО «Адмиралтейские верфи»
_____А.А. Веселов
«25» марта 2021г.

**АКТ**
внедрения результатов диссертационной работы
Мушниковой С.Ю. на тему:

**«Сопротивление коррозионному растрескиванию и коррозионная стойкость в морских условиях высокопрочных азотсодержащих аустенитных сталей»,**
представленной на соискание ученой степени доктора технических наук
по специальности 05.16.09 «Материаловедение» (машиностроение)

Разработанные в рамках диссертационной работы методики коррозионных испытаний нержавеющих сталей опробованы в АО «Адмиралтейские верфи». С этой целью в лаборатории сварки изготовлены сварные соединения листового проката азотсодержащей стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ с применением ручной дуговой сварки покрытыми электродами, автоматической сварки под флюсом и полуавтоматической сварки в защитном газе порошковой и сплошной проволокой. Применение нескольких марок отечественных и импортных сварочных материалов и разных технологий сварки позволило получить сварные соединения, отличающиеся по величине электродного потенциала (металла шва и основного металла). Апробация методик испытаний образцов на питтинговую и щелевую коррозию с различной продолжительностью выдержки в растворе хлорного железа показало наличие зависимости коррозионной стойкости от электрохимической неоднородности металла различных зон сварных соединений. Испытания образцов на межкристаллитную коррозию продемонстрировали высокую сопротивляемость сварных соединений новой высокопрочной азотсодержащей стали МКК.

Специалисты центральной заводской лаборатории АО «Адмиралтейские верфи» полностью освоили методики оценки стойкости к локальным видам коррозии. Методики получили положительную оценку и рекомендованы к использованию при проведении коррозионных испытаний (при входном контроле металла и оценке качества сварных соединений) коррозионностойких

судостроительных сталей применительно к строящимся в АО «Адмиралтейские верфи» и перспективным заказам.

Заместитель начальника ИЦ,
кандидат технических наук В.А. Рогозин

Исполнитель: Рогозин В.А.
тел.:(812) 714-89-74

Общество с ограниченной ответственностью
«ОМЗ-Спецсталь»

Ижорский завод д. б/н, Санкт-Петербург, Колпино, 196650
Тел./факс: (812) 322-88-67, 322-80-07; E-mail: specsteel@omzglobal.com, www.omz-specialsteel.com
ОКПО 33902054 / ОГРН 1026605609348 / ИНН 6673089388 / КПП 783450001

УТВЕРЖДАЮ

Технический директор ООО «ОМЗ-Спецсталь»

_____ Р.Ю. Писарев

«23» 03 2021 г.

№ 2013100/234 от 24.03.2021

**АКТ**

**внедрения результатов диссертационной работы**

кандидата технических наук Мушниковой С.Ю. на тему:

«Сопротивление коррозионному растрескиванию и коррозионная стойкость в морских условиях высокопрочных азотсодержащих аустенитных сталей»,

представленной на соискание ученой степени доктора технических наук

по специальности 05.16.09 «Материаловедение (машиностроение)»

Результатом выполнения диссертационной работы Мушниковой С.Ю. явилась разработка методик коррозионных испытаний нержавеющих сталей. Методики оценки стойкости к питтинговой и щелевой коррозии в хлоридном растворе опробованы на металле производства ООО «ОМЗ-Спецсталь». От листового проката и крупногабаритных заготовок из коррозионностойких сталей различных систем легирования, уровня прочности и пластичности, отобраны пробы, из которых изготовлены образцы и проведены коррозионные испытания. Установлено, что разработанные методики позволяют получать количественные характеристики стойкости к локальным видам коррозии нержавеющих сталей в горячекатаном состоянии и после различных видов термической обработки, в том числе после провоцирующих нагревов, вызывающих межкристаллитную коррозию (МКК).

Применение методик эффективно для определения качества металлопродукции из нержавеющей стали, производимой в ООО «ОМЗ-Спецсталь», в части оценки коррозионной стойкости.

На основании проведенных Мушниковой С.Ю. комплексных исследований стойкости азотсодержащей стали марки 04Х20Н6Г11М2АФБ к межкристаллитной коррозии откорректировано и уточнено необходимое содержание элементов-стабилизаторов МКК (ниобия и ванадия) и ограничение по углероду. Предложенные в рамках диссертационной работы режимы провоцирующего нагрева стали 04Х20Н6Г11М2АФБ внесены в технологическую документацию, что обеспечивает корректное получение данных о склонности металла к МКК при испытании по ГОСТ 6032.

Главный специалист отдела термообработки

управления главного металлурга

технической дирекции А.Г. Павлова

19.03.2021 г.

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ**
**«КРЫЛОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР»**
(ФГУП «Крыловский государственный научный центр»)

УТВЕРЖДАЮ
Начальник 3 отделения, к.т.н.
В.М. Шапошников
«23» 03 2021 г.

**АКТ ВНЕДРЕНИЯ № 1 от 23.03.2021 г.**
**результатов диссертационной работы Мушниковой С.Ю.** на тему:
**«Сопротивление коррозионному растрескиванию и коррозионная стойкость в морских условиях высокопрочных азотсодержащих аустенитных сталей»,**
представленной на соискание ученой степени доктора технических наук
по специальности 05.16.09 «Материаловедение (машиностроение)»

На основании выполненного Мушниковой Светланой Юрьевной анализа требований зарубежных судостроительных классификационных обществ и Российского морского регистра судоходства, международных и национальных стандартов по коррозионным испытаниям, а также проведенных комплексных исследований стойкости высокопрочных азотсодержащих нержавеющих сталей к коррозионному растрескиванию и локальным видам коррозии разработан ряд методик испытаний образцов в коррозионных средах, моделирующих морскую воду. Разработанные методики регламентируют процедуру испытаний и характеристики сопротивляемости коррозионному растрескиванию под напряжением, питтинговой и щелевой коррозии.

Руководящие документы РД5.АЕИШ. 3635-2013 и РД5.АЕИШ. 3637-2013, содержащие методики испытаний на коррозионное растрескивание (при консольном изгибе со ступенчатым нагружением призматических образцов и при медленном одноосном растяжении гладких цилиндрических образцов), включены в перечень нормативно-технической документации ФГУП «Крыловский государственный научный центр, целенаправленно разработанный для определения характеристик работоспособности материалов в составе нагруженных конструкций (РД5.ИМЯН.218-2014 «Технология проведения аттестационных испытаний металлических корпусных материалов для кораблестроения»). Указанные РД внедрены в практику проведения исследовательских и сертификационных испытаний в ФГУП «КГНЦ» при проведении аттестации перспективных судостроительных материалов, сварных соединений и новых технологий их изготовления.

Начальник 32 лаборатории, к.т.н. Г.А. Тумашик

Начальник 324 сектора В.М. Баранов

«УТВЕРЖДАЮ»
Первый заместитель
генерального директора –
главный инженер
АО «ЦКБ МТ «Рубин»,
доктор технических наук
_____В.А. Фролов
«30» 03 2021 г.

АКТ
внедрения результатов диссертационной работы С.Ю. Мушниковой на тему: «Сопротивление коррозионному растрескиванию и коррозионная стойкость в морских условиях высокопрочных азотсодержащих аустенитных сталей», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук

В рамках диссертационной работы Мушниковой Светланы Юрьевны на основании всесторонних коррозионных и коррозионно-механических испытаний в лабораторных условиях и длительных натурных экспозиций в природной морской воде разработан комплекс методик коррозионных испытаний и рекомендаций по повышению коррозионно-механической прочности нержавеющих сталей различного назначения.

В диссертационной работе Мушниковой С.Ю. даны практические рекомендации по повышению коррозионно-механической прочности нержавеющих сталей различного назначения, такие как ограничение содержания ферритной фазы и уровня катодной поляризации аустенитных нержавеющих сталей. В работе исследовано влияние сварочных материалов на коррозионно-механическую прочность сварной конструкции из аустенитных нержавеющих сталей.

В целом выводы в диссертационной работе Мушниковой С.Ю. имеют практическую ценность и применяются АО «ЦКБ МТ «Рубин» при оценке возможности использования аустенитных нержавеющих сталей в объектах морской техники.

Главный конструктор по корпусу и
судовым устройствам –
зам. главного инженера М.В. Макаров

Начальник отдела В.Е. Баруев