

На правах рукописи



УДОД КИРИЛЛ АНАТОЛЬЕВИЧ

**УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ
КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ МАРТЕНСИТНОГО,
МАРТЕНСИТНО-АУСТЕНИТНОГО И ФЕРРИТНОГО
КЛАССОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ**

**05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка
металлов и сплавов»**

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Москва – 2016

Работа выполнена в Центре физической химии, материаловедения,
биметаллов и специальных видов коррозии
Федерального государственного унитарного предприятия «Центральный
научно-исследовательский институт черной металлургии имени И.П.Бардина»
(ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»)

Научный руководитель: **РОДИОНОВА Ирина Гавриловна,**
доктор технических наук

Официальные оппоненты: **КУДРЯ Александр Викторович,**
доктор технических наук, профессор
кафедры материаловедения и физики
прочности,
Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»

НАУМЕНКО Виталий Владимирович,
кандидат технических наук, главный
специалист по материаловедению и
термической обработке ИТЦ АО «ВМЗ»

Ведущая организация: Институт металлургии и
материаловедения им.А.А.Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Защита диссертации состоится «26» октября 2016 г. в 11 ч на заседании
диссертационного совета Д 217.035.01 ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Барди-
на» по адресу: 105005, Москва, ул. Радио, 23/9, стр. 2.

Отзывы на автореферат с указанием даты составления, заверенные пе-
чатью организации, просьба направлять по указанному адресу в двух экзем-
плярах на имя ученого секретаря диссертационного совета.

С диссертацией можно ознакомиться в технической библиотеке ФГУП
«ЦНИИчермет им. И.П. Бардина» и на сайте <http://www.chermet.net>.

Автореферат разослан «01» сентября 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 217.035.01,
доктор технических наук,
старший научный сотрудник



Н.М. Александрова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Активное расширение деятельности России при освоении арктического шельфа и других природных зон с экстремальными условиями эксплуатации требует разработки материалов, в частности сталей, обладающих уникальным сочетанием механических свойств, включая прочность, пластичность, хладостойкость, стойкостью против различных видов коррозионного и коррозионно-эрозионного разрушения, износостойкость. Такое сочетание свойств должно обеспечить высокую эксплуатационную надежность оборудования, конструкций различного назначения в рассматриваемых условиях, а также является важным для других видов техники, в том числе для нагруженных деталей, используемых в авиации, машиностроении, других отраслях.

Анализ мирового опыта свидетельствует, что перспективными для достижения указанного комплекса свойств являются коррозионностойкие хромистые стали мартенситного и/или мартенситно-аустенитного класса с низким содержанием углерода, дополнительно легированные азотом, а также карбонитридообразующими элементами. Такие стали отличаются высокой прочностью, износостойкостью, стойкостью против общей коррозии. Основными задачами при разработке оптимальных систем легирования и технологических параметров получения таких сталей являются повышение стойкости против питтинговой коррозии, которая представляет особую опасность при эксплуатации в морских условиях, а также характеристик пластичности, вязкости и хладостойкости. Кроме того, система легирования должна быть подобрана таким образом, чтобы обеспечить стабильную структуру и уровень свойств в широком температурном интервале.

Перспективной представляется также разработка новых ферритных сталей повышенной коррозионной стойкости, легированных алюминием, имеющие низкую плотность и в которых, при дополнительном легировании и использовании специальных технологических приемов, можно обеспечить высокую удельную прочность. Коррозионная стойкость таких сталей обеспечивается повышенным содержанием алюминия, который также, как и хром, образует стойкие защитные пленки на металлической поверхности. Сталь такого типа будет иметь стабильную ферритную структуру при всех возможных температурах эксплуатации, а следовательно, и стабильный комплекс свойств. Для повышения механических свойств и износостойкости таких сталей целесообразно опробовать её легированием элементами, вызывающими твердорастворное упрочнение, а также входящими в состав наноразмерных выделений избыточных фаз (титан, ниобий, ванадий).

Эти задачи определяют актуальность проведения исследований, направленных на разработку новых хромистых сталей мартенситного и/или мартен-

ситно-аустенитного классов, а также сталей ферритного класса, легированных алюминием.

Целью работы было установление закономерностей формирования структуры и свойств хромистых коррозионностойких сталей мартенситного и мартенситно-аустенитного классов, легированных азотом, а также сталей ферритного класса, легированных алюминием, и разработка рекомендаций по оптимальному химическому составу и технологическим режимам производства указанных сталей с наиболее высоким и стабильным комплексом механических свойств и коррозионной стойкости.

В соответствии с поставленной целью решались следующие основные задачи:

1. Теоретическое и экспериментальное исследование эволюции структурного состояния хромистых мартенситных и мартенситно-аустенитных сталей, легированных азотом, а также сталей, легированных алюминием, в зависимости от химического состава и технологических режимов, включая исследование характеристик основных и избыточных фаз.

2. Проведение комплексных механических испытаний проката из исследуемых сталей и установление закономерностей влияния химического состава и структурного состояния на показатели прочности, пластичности, вязкости и хладостойкости.

3. Проведение комплексных коррозионных испытаний проката из исследуемых сталей и установление закономерностей влияния химического состава и структурного состояния на показатели коррозионной стойкости.

4. Разработка рекомендаций по оптимальному химическому составу и технологическим режимам получения хромистых мартенситных и/или мартенситно-аустенитных сталей и ферритных сталей, легированных алюминием, с наиболее высоким и стабильным комплексом механических свойств и коррозионной стойкости.

Научная новизна работы. В результате выполненных теоретических и экспериментальных исследований получены следующие новые результаты:

1. Ключевыми условиями обеспечения высокого комплекса таких свойств, как прочность, пластичность и хладостойкость, а также коррозионная стойкость хромистых сталей, является формирование дисперсной (средний размер пакета мартенсита не более 10 мкм) двухфазной мартенситно-аустенитной структуры с содержанием аустенита 20–30% и субмикронными, а также наноразмерными выделениями комплексного карбонитрида титана, ниобия и ванадия оптимальных состава и морфологии.

2. Впервые показана различная роль в упрочнении по механизму дисперсионного твердения наноразмерных выделений двух типов и размерных групп. Выделения комплексного карбонитрида размерами 10–30 нм, обогащенного

ниобием, которые формируются в процессе нормализации в аустените, обеспечивают высокие значения временного сопротивления и практически не влияют на предел текучести. Повышение предела текучести достигается в процессе отпуска при 400–500 °С, что может быть связано с образованием на дислокациях в мартенсите сегрегаций или предвыделений избыточных фаз, которые при повышении температуры или продолжительности отпуска трансформируются в наноразмерные (толщиной не более 2–3 нм) выделения карбонитрида, обогащенного ванадием. При этом обеспечиваются наиболее высокие показатели не только прочности, но и коррозионной стойкости, а также пластичности.

3. Показано, что одним из механизмов повышения прочности сталей, легированных алюминием, является формирование в процессе горячей прокатки дислокационной ячеистой субструктуры, развитой тем в большей степени, чем выше содержание алюминия и ниже температура окончания прокатки. При этом размер ферритного зерна на прочностные характеристики не влияет.

4. Установлено, что подавление рекристаллизации при горячей прокатке сталей, легированных алюминием, в отличие от хромистых сталей, приводит к существенному снижению пластичности, что определяет нецелесообразность микролегирования таких сталей титаном и ниобием.

Практическая значимость работы состоит в следующем:

1. Разработаны рекомендации по оптимальному химическому составу и технологическим режимам получения хромистых коррозионностойких сталей мартенситно-аустенитного класса для обеспечения наиболее высоких показателей механических свойств и коррозионной стойкости.

2. Разработаны рекомендации по оптимальному химическому составу и технологическим режимам получения сталей с высокой удельной прочностью, легированных алюминием для обеспечения наиболее высоких показателей механических свойств и коррозионной стойкости.

3. Разработанные рекомендации могут быть использованы при освоении нержавеющей сталей качественно новых марок на металлургических предприятиях РФ.

На защиту выносятся следующие положения:

– Закономерности формирования структуры и свойств хромистых коррозионностойких сталей различного химического состава, в том числе легированных азотом, а также сталей, легированных алюминием.

– Обоснование механизмов достижения оптимальных характеристик микроструктуры хромистых сталей, обеспечивающих наиболее высокий комплекс свойств, в том числе ключевой роли оптимизации химического состава и технологических режимов с целью управления количеством и морфологией выделений основных и избыточных фаз в стали в горячекатаном состоянии и после термообработки.

– Обоснование механизмов влияния химического состава и режимов термообработки на уровень механических свойств и коррозионную стойкость сталей, легированных алюминием.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены: на VII конференции молодых специалистов «Перспективы развития металлургических технологий», Москва, 2016 г.; на III международном симпозиуме «Наноматериалы и окружающая среда», Москва, 2016 г.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано **шесть** печатных работ, в том числе **четыре** в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Достоверность результатов обеспечивается использованием аттестованного испытательного оборудования, применением современной исследовательской техники, сходимостью результатов теоретических и экспериментальных исследований.

Личный вклад автора. Автор лично выполнял лабораторные эксперименты, результаты которых изложены в диссертации, проводил испытания механических свойств и коррозионной стойкости, исследования структурного состояния металла, обрабатывал результаты экспериментов. Основные положения диссертационной работы изложены автором лично.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 161 странице машинописного текста, содержит 64 рисунка, 40 таблиц. Список использованной литературы включает 133 наименования работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава содержит аналитический обзор литературы по различным аспектам производства и потребления стального проката, предназначенного для оборудования и конструкций, эксплуатируемых в морских условиях Арктики и Антарктики, для других видов техники, в том числе для нагруженных деталей, используемых в авиации, машиностроении, других отраслях. Обосновано, что для повышения эксплуатационной надежности таких изделий, конструкций и оборудования стальной прокат должен иметь высокие показатели стойкости против различных видов коррозионного, коррозионно-механического разрушения, прочностных и пластических свойств, а также хладостойкости. По результатам анализа литературных данных для исследования выбраны наиболее перспективные классы коррозионностойких сталей для обеспечения высокого комплекса указанных характеристик: коррозионностойкие хромистые стали

мартенситного или мартенситно-аустенитного класса с низким содержанием углерода, дополнительно легированные никелем, молибденом, азотом, а также карбонитридообразующими элементами, и новые ферритные стали, легированные алюминием.

Такие стали отличаются высокой прочностью, износостойкостью, стойкостью против общей коррозии. Основными задачами при разработке оптимальных систем легирования и технологических условий получения таких сталей являются повышение стойкости против питтинговой коррозии, которая представляет особую опасность при эксплуатации в морских условиях, а также достижение высоких характеристик пластичности, вязкости и хладостойкости, обеспечение стабильной структуры и свойств в широком температурном интервале.

Показана также перспективность разработки новых ферритных сталей, легированных алюминием, с низкой плотностью, которые при использовании дополнительного легирования и специальных технологических приемов могут обеспечить высокую удельную прочность. Высокая коррозионная стойкость таких сталей обеспечивается повышенным содержанием алюминия, образующего стойкие защитные пленки на поверхности металла. Такая сталь будет иметь стабильную ферритную структуру при всех возможных температурах эксплуатации, а следовательно, и стабильный комплекс свойств.

Применительно к сталям рассматриваемых типов были определены перспективные направления исследований, сформулированы цели и задачи настоящей работы.

Вторая глава посвящена описанию материалов и методик исследований.

Исследования проводили на сталях лабораторной выплавки. С использованием математических методов планирования эксперимента было намечено получение восьми вариантов состава хромистых сталей, где при близком содержании хрома, углерода, марганца, серы и фосфора, варьировали содержание кремния, никеля, молибдена, титана, ванадия, ниобия и азота. Фактический химический состав полученных хромистых сталей приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав полученных хромистых сталей, мас. %

Номер плавки	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	V	Nb	N
1.1	0,034	0,22	0,63	<0,003	0,005	14,2	1,9	0,48	0,01	0,09	0,02	0,1
1.2	0,02	0,53	0,61	0,002	0,005	16,7	2,09	2,06	0,015	0,043	0,03	0,22
1.3	0,035	0,25	0,57	<0,003	0,005	14,7	5	2,15	0,01	0,037	0,03	0,08
1.4	0,02	0,47	0,63	0,003	0,006	15,2	4,85	0,53	0,006	0,105	0,035	0,17
1.5	0,02	0,21	0,61	<0,003	0,005	15,5	2	2,05	0,02	0,12	0,087	0,1
1.6	0,02	0,5	0,61	<0,003	0,005	15,4	2	0,56	0,037	0,04	0,087	0,07
1.7	0,02	0,25	0,64	0,003	0,006	15,05	5,1	0,56	0,03	0,05	0,095	0,18
1.8	0,026	0,25	0,61	0,003	0,005	15,25	5,05	2,1	0,03	0,098	0,091	0,15

Для сталей, легированных алюминием, химический состав выбирали, исходя из необходимости уточнения роли алюминия и хрома в обеспечении требуемой коррозионной стойкости и комплекса механических характеристик. При выборе содержания других элементов ориентировались на литературные сведения о положительном влиянии на коррозионную стойкость дополнительного легирования кремнием (0,1–2%), и на комплекс механических свойств микролегирования карбонитридообразующими элементами (ниобием, титаном и ванадием).

В таблице 2 приведен фактический химический состав выплавленных сталей, легированных алюминием.

Таблица 2. Химический состав ферритных сталей, легированных алюминием

Номер плавки	Содержание химических элементов, мас. %												
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Ti	V	Nb	N
2.1	0,04	0,55	0,54	0,003	0,005	1,02	0,016	1,09	4,85	0,023	0,056	0,057	0,005
2.2	0,04	0,59	0,59	0,003	0,006	5,11	0,020	1,09	5,20	0,072	0,077	0,063	0,015
2.3	0,04	0,59	0,63	0,003	0,005	4,81	0,005	1,15	5,31	0,024	0,067	0,056	0,0042
2.4	0,063	0,58	0,61	0,003	0,007	1,21	0,009	1,08	8,66	0,028	0,060	0,055	0,0054
2.5	0,07	0,75	0,72	0,004	0,008	4,9	0,010	1,11	8,49	0,080	0,081	0,060	0,0054
2.6	0,07	0,58	0,69	0,004	0,007	2,38	0,006	1,15	9,34	0,025	0,075	0,055	0,0014

Выплавку проводили на базе экспериментального комплекса ФГУП «ЦНИИчермет им. И. П. Бардина» в вакуумной индукционной печи Vascuim Industries с вместимостью тигля до 7 кг по жидкой стали в атмосфере азота. Послековки слитков на заготовки размерами 55×55×300 мм с предельным отклонением ±2 мм их прокатывали на полосы толщиной 4 мм на лабораторном стане дуо 300. Температура нагрева под прокатку составляла 1200 °С. Температура конца прокатки хромистых сталей находилась в диапазоне 900–930 °С, сталей, легированных алюминием – в диапазоне 820–900 °С. После прокатки полосы из хромистых сталей охлаждали на воздухе до 600 °С, затем помещали в печь периодического действия, с температурой 600 °С, и охлаждали с печью до комнатной температуры. Полосы сталей, легированных алюминием, охлаждали на воздухе. Далее охлажденные полосы маркировали в соответствии с номером плавки, заготовки и порядковым номером полосы и передавали на термическую обработку. После проведения горячей прокатки для каждой плавки имелось по три горячекатаных полосы одинакового размера. Термическая обработка проводилась по режимам «закалка с отпуском», «нормализация» и «нормализация с отпуском». Опробовали две температуры закалки 900 и

1050 °С и две температуры отпуска 400 и 600 °С. Температура нормализации составляла 900 °С.

Основными методами исследования являлись:

– микроструктурные исследования с использованием оптической (Axiovert 40MAT CarlZeiss) и электронной микроскопии (на просвечивающем JEM200CX и сканирующем JEOL JSM-6610LV электронных микроскопах);

– микрорентгеноспектральный анализ химического состава неметаллических включений

– рентгеноструктурный анализ фазового состава на дифрактометре ДРОН-3 на FeK α излучении;

– расчеты температурно-концентрационных областей существования основных и избыточных фаз в исследуемых сталях с помощью усовершенствованной версии термодинамической компьютерной модели фазового состава сталей, разработанной в ФГУП ЦНИИчермет им. И.П. Бардина. При заданных общих концентрациях компонентов, температуре и давлении модель позволяет определить, какие из возможных в рассматриваемой системе фаз находятся в равновесии, рассчитать их количество и химический состав. Для рассматриваемых в работе сталей в интервале температур 600–1300 °С анализировали «конкуренцию» структурных составляющих аустенита; феррита; карбонитридов, содержащих Nb, V, Ti; AlN; MnS и цементита;

– определение механических характеристик при испытаниях на растяжение по ГОСТ 11701–84 на испытательной машине INSTRON–1185. Испытания на ударный изгиб проводили по ГОСТ 9454-78 при температуре –100°С на маятниковом копре ПСВ-30;

– коррозионные испытания по электрохимическим и химическим методам, в том числе на стойкость против питтинговой коррозии по ГОСТ 9.912-89 с определением базиса питтингостойкости $\Delta E_{\text{по}} = E_{\text{по}} - E_{\text{кор}}$ ($E_{\text{по}}$ – потенциал питтингообразования, $E_{\text{кор}}$ – потенциал свободной коррозии). Для оценки коррозионной стойкости сталей, которые при испытаниях в рассмотренных средах не подвергаются пассивации, а корродируют в активном состоянии, проводили испытания по методике, заключающейся в потенциостатической выдержке образцов в модельной коррозионной среде при постоянном потенциале (–300 мВ). Критерием оценки служила плотность тока, установившегося после выдержки в течение 60 мин. Для оценки скорости общей коррозии в морской воде использовали методику испытаний в специальной установке, имитирующей непрерывную циркуляцию имитата морской воды, в которую были погружены экспериментальные образцы.

В третьей главе приведены результаты исследования закономерностей формирования структуры и механических свойств хромистых сталей. Первоначально проводили термодинамический анализ условий образования в них ос-

новных (аустенит и феррит) и избыточных (комплексный карбонитрид $MeCN$ и карбид хрома $Cr_{23}C_6$) фаз. Рассчитанные температурные зависимости равновесных долей основных фаз в сталях 1.7 (имеет вид, характерный также для сталей 1.1, 1.3, 1.4, и 1.8, разность эквивалентов для этих сталей $Cr_{экв} - Ni_{экв} \leq 10,64$) и 1.2 (имеет вид, характерный для сталей 1.5 и 1.6, разность эквивалентов для этих сталей $Cr_{экв} - Ni_{экв} \geq 12,02$) приведены на рисунке 1.

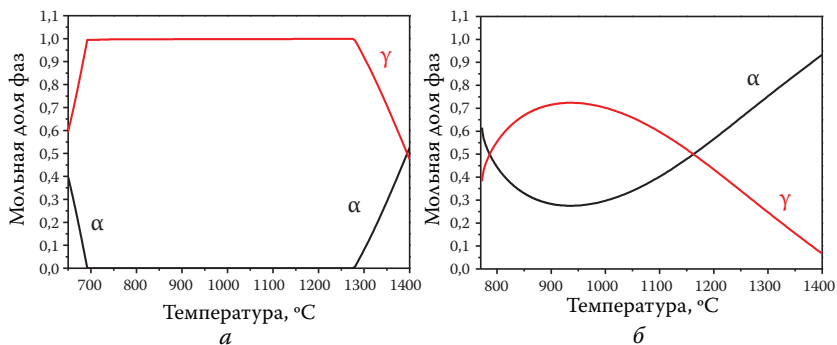


Рисунок 1. Температурные зависимости содержания феррита и аустенита в хромистых мартенситных сталях: *а* – сталь 1.7; *б* – сталь 1.2

Видно, что в сталях с высокой разностью между хромовым и никелевым эквивалентами (более 12%) при температурах нагрева под прокатку присутствует значительное количество α -фазы, что явилось причиной низкой технологической пластичности стали и привело к появлению дефектов при горячей прокатке в виде прикромочных трещин. В прокате стали остальных вариантов дефекты отсутствовали. После охлаждения в сталях с высокой разностью между хромовым и никелевым эквивалентами структура ферритно-мартенситная, что подтверждено металлографическим исследованием. Стали с такой структурой имеют более низкую прочность, по сравнению с остальными вариантами состава сталей, структура которых при горячей прокатке и при нагреве под закалку полностью аустенитная, что приводит к формированию после охлаждения мартенситной структуры с некоторым количеством остаточного аустенита, при отсутствии феррита. Поэтому при дальнейшем исследовании большее внимание было уделено сталям вариантов 1.1, 1.3, 1.4, 1.7, 1.8.

Микроструктурные исследования, проведенные на оптическом микроскопе после горячей прокатки и после термической обработки по различным режимам, показали, что вид микроструктуры для каждой стали после обработки по различным режимам отличается мало. На рисунке 2 показана микроструктура сталей 1.1, и 1.8 после закалки от 1050 °С, из которого видно, что основной

структурной составляющей является мартенсит разной степени дисперсности. Более дисперсная структура соответствует варианту стали 1.8 с повышенным содержанием азота, титана и ниобия.

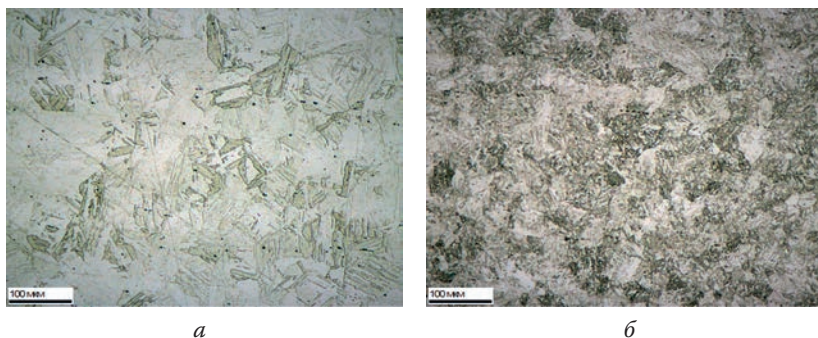


Рисунок 2 . Микроструктура сталей после закалки от 1050 °С, $\times 200$:
а– сталь 1.1, б–сталь 1.8

Для уточнения влияния химического состава на степень дисперсности микроструктуры указанных сталей определяли средний размер пакета мартенсита (D_m). Кроме того, при исследованиях на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 после нормализации 900 °С с отпуском 400 °С определяли содержание остаточного аустенита (A_{cp}). В таблице 3 приведены значения указанных характеристик, содержание элементов, которые могли повлиять на указанные характеристики, а также определенные методами термодинамического анализа значения мольной доли комплексного карбонитрида, который может выделяться в каждой стали.

Таблица 3. Мольная доля комплексного карбонитрида ($MeCN$) в стали исследованных плавков по результатам термодинамического анализа

Содержание	Номер плавки				
	1.1	1.3	1.4	1.7	1.8
Ti, мас.%	0,01	0,01	0,006	0,03	0,03
Nb, мас.%	0,02	0,03	0,035	0,095	0,091
V, мас.%	0,09	0,037	0,105	0,05	0,098
Мольная доля $MeCN$	0,0023	0,0013	0,0028	0,0028	0,0038
Ni, мас.%	1,9	5	4,85	5,1	5,05
Mo, мас.%	0,48	2,15	0,53	0,56	2,1
N, мас.%	0,1	0,08	0,17	0,18	0,15
D_m , мкм	47	51	33	11	9
A_{cp} , %	0	7	8	10	23

Наиболее мелкодисперсная мартенситная структура, которую можно характеризовать средним размером пакета соответствует вариантам плавов 1.7 и 1.8 с повышенным содержанием азота, титана и ниобия, в меньшей степени ванадия (для варианта 1.7) и, соответственно, с большей мольной долей комплексного карбонитрида. Формирование частиц карбонитрида, обогащенного титаном и ниобием, в процессе горячей прокатки приводит к торможению рекристаллизационных процессов и, соответственно, к измельчению аустенитного зерна, что наследуется в конечной структуре. Кроме того, такие выделения сдерживают рост зерна аустенита при нагреве под закалку, что также способствует формированию более дисперсной структуры мартенсита.

Таким образом, микролегирование титаном, ниобием и, в меньшей степени, ванадием приводит к измельчению аустенитного зерна и к формированию более дисперсной структуры.

Из таблицы 3 также видно, что в значительном количестве аустенит наблюдается в стали всех плавов кроме 1.1. Стали этих плавов отличаются повышенным содержанием никеля. Однако существенно более высокое содержание аустенита (23%) наблюдается в стали варианта 1.8, которая имеет повышенную концентрацию и других элементов, снижающих температуру мартенситного превращения – молибдена и азота. Более того, исследования образцов после охлаждения и выдержки при температуре -100°C показали, что количество аустенита в структуре остается практически неизменным, что говорит о его стабильности. Определение количества аустенита в данной стали после термообработки по другим режимам (см. таблицу 4) свидетельствует о том, что оно находится на близком уровне, несколько возрастающая с повышением температуры отпуска до 600°C .

Таблица 4. Количество аустенита в образцах проката стали 1.8 после термообработки по различным режимам

Режим термообработки	Среднее содержание аустенита в стали, %	
	При комнатной температуре	После охлаждения до -100°C
Закалка от 900°C , отпуск при 400°C	23	23
Закалка от 900°C , отпуск при 600°C	27	26
Закалка от 1050°C , отпуск при 400°C	25	25
Закалка от 1050°C , отпуск 600°C	27	26
Нормализация при 900°C	20	22
Нормализация при 900°C , отпуск при 400°C	23	21

Таким образом, комплексное легирование хромистых сталей указанными элементами приводит к получению мартенситно-аустенитной стали с содержанием аустенита около 20–25%.

Результаты механических испытаний после термической обработки проката по различным режимам показали, что наиболее высокий комплекс свойств (наиболее высокие значения ударной вязкости и относительного удлинения, при сравнительно высоких значениях прочностных характеристик) получен для стали 1.8 с мартенситно-аустенитной структурой, особенно после нормализации и нормализации с отпуском при 400 °С. В таблице 5 приведены значения свойств после термообработки по указанному режиму для стали плавков с преимущественно мартенситной структурой.

Таблица 5. Результаты испытаний механических свойств исследованных сталей после нормализации с отпуском 400 °С

Механические свойства	Номер плавки				
	1.1	1.3	1.4	1.7	1.8
Предел прочности σ_B , МПа	1288	1273	1428	1356	1290
Предел текучести σ_T , МПа	1176	1025	1226	1161	1069
Относительное удлинение δ , %	10,21	17,70	11,66	13,94	26,45
Ударная вязкость, КСУ _{-100°} МДж/м ²	0,28	0,97	0,31	0,32	1,71

Анализ результатов механических испытаний и представленных выше результатов микроструктурных исследований свидетельствует, что особенностями микроструктуры стали варианта 1.8, на которой был получен высокий комплекс свойств проката, являются невысокое содержание аустенита, а также большая дисперсность в результате формирования выделений избыточных фаз комплексного карбонитрида.

Для уточнения механизмов влияния химического состава на свойства использовали методы статистического анализа.

Для определения значений относительного удлинения образцов после нормализации с отпуском при 400 °С получена следующая регрессионная модель зависимости от химического состава стали с множественным коэффициентом корреляции $R = 0,949$:

$$\delta = 6,197 + 1,429\text{Mo} + 16,008\text{N} + 42,651(\text{Nb}+\text{Ti}). \quad (1)$$

Видно, что при обработке по указанному режиму на относительное удлинение можно положительно повлиять увеличением содержания молибдена, ниобия титана и азота. Очевидно, что положительное влияние увеличения концентрации титана, и ниобия и азота на относительное удлинение связано

с повышением дисперсности структуры. Положительное влияние молибдена связано с увеличением доли остаточного аустенита.

Для определения предела прочности после нормализации и отпуска 400 °С получена следующая регрессионная модель зависимости от химического состава стали с множественным коэффициентом корреляции $R = 0,972$:

$$\sigma_B = 913,804 + 80,746Ni - 120,867Mo + 2194,287V \quad (2)$$

Положительное влияние никеля связано с повышением устойчивости аустенита, что предупреждает появление в структуре феррита, снижающего прочность. Положительное влияние ванадия может быть связано с его участием в образовании наноразмерных выделений карбонитрида, приводящих к дисперсионному твердению.

Только молибден присутствует в обеих моделях и влияет на свойства в противоположных направлениях. Но в каждой модели остается еще по два фактора: N и Nb+Ti – для δ и Ni и V – для σ_B , позволяющих регулировать соответствующее свойство, не изменяя второе.

Анализ влияния режимов термической обработки на свойства выявил существенное влияние на повышение прочности использования в качестве заключительной операции отпуска при 400 °С, причем для стали всех исследованных плавок, что хорошо видно из рисунка 3 (режимы 1, 3 и 6).

Очевидно, что такое повышение прочности может быть связано с формированием сегрегаций, предвыделений или выделений избыточных фаз. По литературным данным и результатам термодинамического анализа, в процессе отпуска в таких сталях могут формироваться выделения карбида $Me_{23}C_6$ (с участием хрома, молибдена и ванадия), нитрида хрома, комплексного карбонитрида $Me(CN)$ (с участием титана, ниобия и ванадия), а также интерметаллидов (с участием никеля, титана, молибдена и т. д.). Для установления природы выделений (и/или предвыделений), образующихся при отпуске, проводили исследование на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ).

Исследование на ПЭМ стали варианта 1.8 после нормализации с отпуском при 400 °С показало, что структура матрицы представляет собой пакетный реечный мартенсит (рисунок 4, а). Типичная ширина реек $\sim 0,1-0,5$ мкм. Размеры пакетов колеблются в широких пределах; наиболее крупные превышают 10 мкм. Аустенит располагается как в виде относительно узких прослоек по границам мартенситных реек, так и в части самих реек (рисунок 4, б).

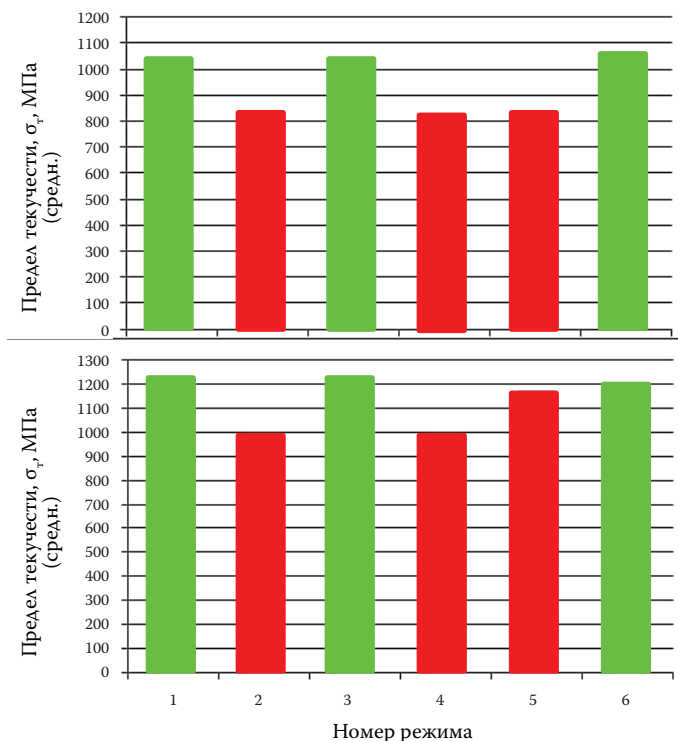


Рисунок 3. Средние для сталей (по восьми плавкам) значения прочностных характеристик в зависимости от режима термической обработки: 1 – закалка от 900 °С, отпуск при 400 °С; 2 – закалка от 900 °С, отпуск при 600 °С; 3 – закалка от 1050 °С, отпуск при 400 °С; 4 – закалка от 1050 °С, отпуск при 600 °С; 5 – нормализация при 900 °С; 6 – нормализация при 900 °С, отпуск при 400 °С

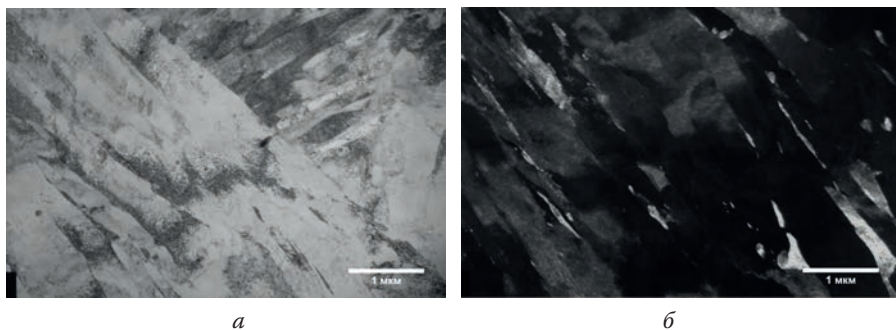


Рисунок 4. Структура проката плавки №1.8 после режима нормализация 900 °С + отпуск 400 °С:
a – речный мартенсит (светлое поле); *б* – аустенит (темное поле)

Наблюдается большое количество частиц карбонитрида $(Ti,Nb,V)(C,N)$ двух размерных групп ~ субмикронных 100–150 нм (рисунок 5, *a*) и наноразмерных 10–30 нм (рисунок 5, *б,з*). Мелкую фракцию в большей степени можно наблюдать на темнопольных изображениях. При этом следует учитывать, что общее количество частиц больше, чем их можно наблюдать при определённом положении апертурной диафрагмы.

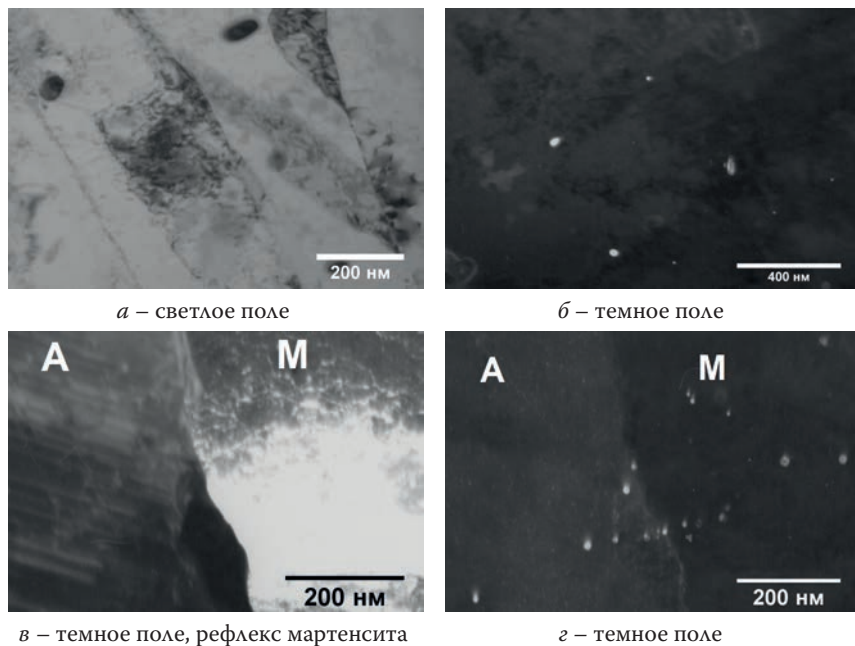


Рисунок 5. Частицы в прокате плавки №1.8:

a, б – после режима нормализация 900 °С + отпуск 400 °С;

б, в – после режима нормализация при 900 °С + отпуск при 500 °С в течение 6 ч

Можно предположить, что более крупные (субмикронные) выделения формируются при горячей прокатке, более мелкие – в процессе нормализации (например, при охлаждении). Они приводят к дисперсионному твердению, повышающему предел прочности уже после нормализации (см. рисунок 3, режим 5), но не влияют на предел текучести, так как не приводят к эффективной блокировке свободных дислокаций. Все указанные выделения формируются в аустените, о чем свидетельствует одна и та же ориентировка частицы как в зерне остаточного аустенита, так и в располагающихся рядом мартенситных блоках (см. рисунок 5, *з*). Более мелкие выделения (или сегрегации, или пред-выделения), формирующиеся на дислокациях при отпуске, которые приводят

к повышению прочностных свойств при сохранении или даже некотором повышении пластичности, после отпуска при 400 °С выявить и идентифицировать не удалось.

Для уточнения природы рассматриваемых сегрегаций или выделений было проведено исследование образца стали варианта 1.8 после нормализации и отпуска при несколько более высокой температуре 500 °С в течение более продолжительного времени – 6 ч.

После указанной термической обработки в мартенситных участках выявлено большое количество наночастиц, которые имеют форму, близкую к равноосной, либо в той или иной степени вытянутую (рисунок 6). Длина наночастиц в этом направлении не превышает ~10 нм, ширина ~2–3 нм. В целом, совокупность формы, размеров и вида отражений на дифракционных картинах (рисунок 6, в) типична для частиц VN; в данном случае, вероятно, они имеют комплексный состав с некоторым участием других микролегирующих элементов (Nb и Ti).

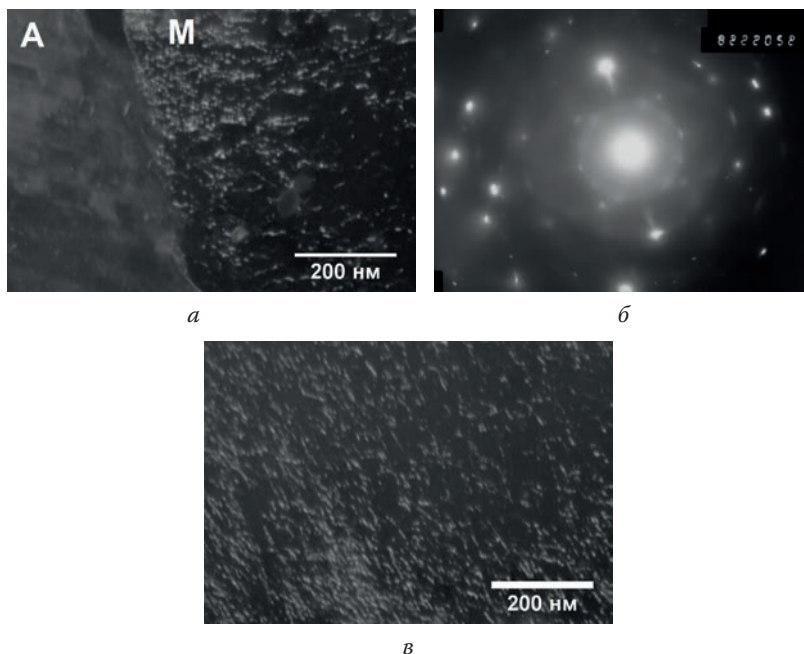


Рисунок 6. Нанокарбонитриды в зернах мартенсита в образце плавки № 1.8 после режима нормализация при 900 °С + отпуск при 500 °С (в течение 6 ч): *а* – темное поле, *б* – темное поле; *в* – дифракционная картина отражения от нанокарбонитрида

Таким образом, образующиеся при отпуске частицы и/или их предвыделения являются не интерметаллидами, а представляют собой выделения карбонитри-

да на основе ванадия. Такие частицы обеспечивают существенно более высокую пластичность и вязкость. Очевидно, что их формирование при отпуске возможно в сталях с повышенным содержанием азота, микролегированных ванадием.

В **главе 4** приведены результаты исследования закономерностей формирования структуры и механических свойств сталей, легированных алюминием.

Исследованные стали можно разделить на две группы: первая группа с содержанием алюминия от 4,85% до 5,3%, вторая – с содержанием алюминия от 8,5 до 9,3%. В стали варианта 2.5 (см.табл.2) с наиболее высоким суммарным содержанием хрома и алюминия и высоким содержанием титана после горячей прокатки было выявлено большое количество трещин. Поэтому образцы из этой стали при испытаниях на растяжение разрушались по трещинам, что не позволило провести адекватную оценку их механических свойств.

Микроструктура сталей, легированных алюминием, представляет собой крупнозернистый феррит с площадью зерна от 0,07 до 0,26 мм², деформированного в направлении прокатки (коэффициент вытянутости зерна 2,8–5,7 (см. рисунок 7, *a*).

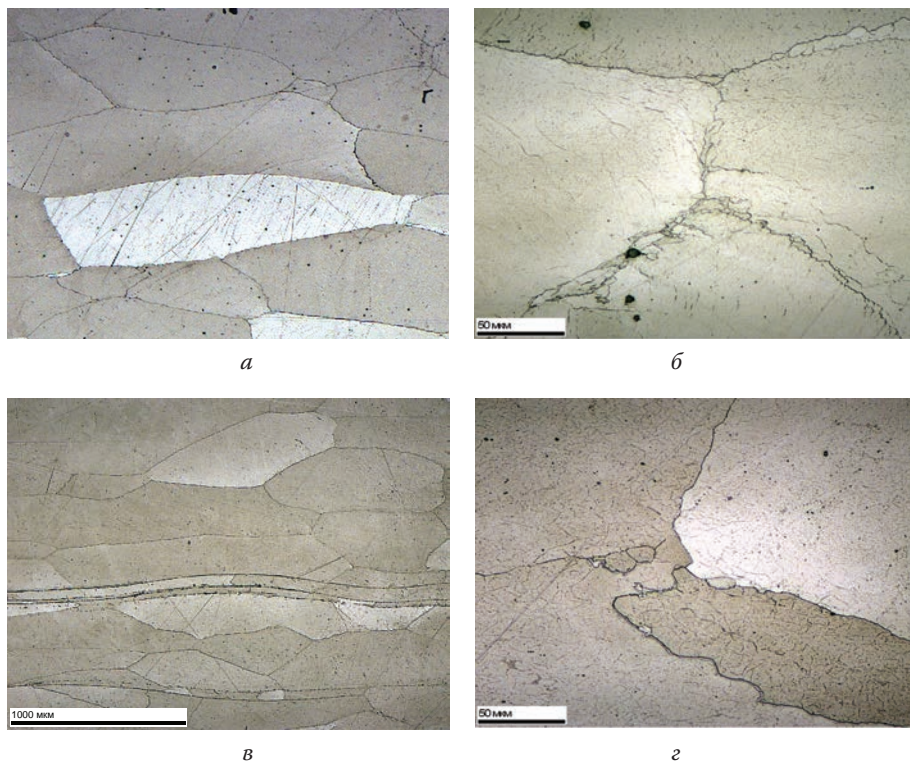


Рисунок 7. Микроструктура горячекатаного проката стали плавков 2.3 (*a*) и 2.6 (*б*) $\times 50$; субструктура стали 2.3 (*б*) и 2.6 (*г*). $\times 500$

В образцах всех сталей, кроме стали варианта 2.1 с наименьшим содержанием алюминия и с наиболее высокой температурой окончания прокатки, отмечена дислокационная ячеистая субструктура (см. рисунок 7, б), развитая тем в большей степени, чем выше содержание алюминия и ниже температура конца прокатки.

Из сталей группы плавка 2.2 отличается более мелким, и при этом более вытянутым зерном (коэффициент вытянутости 5,8). Это связано с наибольшим суммарным содержанием титана и ниобия, а также азота, формирующих карбонитридные выделения при горячей прокатке, что и послужило сдерживающим фактором для протекания рекристаллизационных процессов.

В таблице 7 приведены результаты испытаний на растяжение образцов горячекатаного проката.

Таблица 7. Механические свойства образцов горячекатаного проката

Группа сталей	Номер плавки	$T_{кп}$, °С	Предел текучести, σ_r , МПа	Предел прочности, σ_b , МПа	Относительное удлинение, δ_s , %
1	2.1	900	432/415	525/511	22/25
	2.2	880	460/462	547/549	17/16
	2.3	820	491/494	561/562	22/20
2	2.4	900	680/664	709/714	2/2
	2.6	820	712/708	794/788	0,5/0,7

Видно, что в первой группе сталей лучшее соотношение показателей прочности и пластичности, соответствующее прокату категории прочности К56, получено для стали плавки 2.3, температура окончания прокатки которой была более низкой. Из сталей второй группы более высокие значения прочностных характеристик свойственны стали 2.6 с максимальным содержанием алюминия, но значения пластичности при этом оказались очень низкими. Для стали плавки 2.4 прочность несколько ниже, зато выше относительное удлинение. Полученные результаты свидетельствуют, что прочностные характеристики возрастают с увеличением содержания алюминия. При близком содержании алюминия к повышению прочности приводит снижение температуры окончания прокатки.

Таким образом, повышение содержания алюминия и снижение температуры окончания прокатки приводят к формированию выраженной ячеистой субструктуры и к повышению прочностных характеристик горячекатаного проката, т.е. важным фактором, вызывающим упрочнение данных сталей, является формирование субструктуры, в то время как размер самого ферритного зерна на уровень прочностных характеристик практически не повлиял. Нельзя исключать и возможность твердорастворного упрочнения за счет алюминия. Однако повышение его содержания приводит к снижению пластичности.

Из сталей первой группы наименьшее значение относительного удлинения получено для стали 2.2, что коррелирует с максимальной вытянутостью зерен, свидетельствующей о недостаточном протекании рекристаллизационных процессов. Следовательно, повышенное содержание азота, титана и ниобия в сталях, легированных алюминием, является неблагоприятным фактором, приводящим к снижению пластичности из-за подавления рекристаллизации. Именно с этим может быть связана повышенная хрупкость горячекатаного проката стали 2.5, суммарное содержание титана и ниобия в которой наибольшее (0,14%).

Для оценки возможностей управления структурой и свойствами проката путем использования термической обработки горячекатаные образцы подвергали закалке от температуры 900 °С с последующим отпуском при температурах 400 и 600 °С. На рисунке 8 приведены значения предела прочности после термической обработки по различным режимам, а также после горячей прокатки.

Видно, что термическая обработка не привела к повышению прочности по сравнению с горячекатаным состоянием (г/к). После закалки из-за устранения ячеистой субструктуры наблюдается снижение прочности, особенно для стали варианта 2.4. Последующий отпуск приводит к повышению прочности по сравнению с закаленным состоянием, что связано с формированием наноразмерных выделений карбида ванадия, вызывающих дисперсионное твердение (см. рисунок 9). Наиболее высокий уровень прочности из сталей группы 1, как и после горячей прокатки получен на стали варианта 2.3

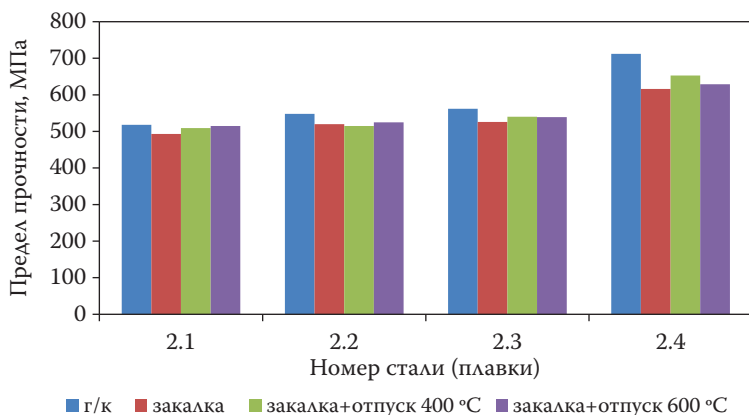


Рисунок 8. Изменение предела прочности сталей в зависимости от режима термообработки

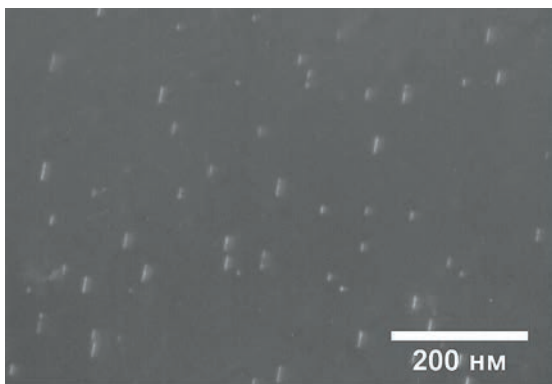


Рисунок 9. Частицы карбида в образце проката стали 2.4 после закалки от 1050 °С и отпуска при 600 °С (ПЭМ)

В стали 2.2. с повышенным содержанием титана и ниобия, а также азота, повышения прочности при отпуске не происходит, что связано с присутствием в стали большого количества субмикронных частиц, образовавшихся при горячей прокатке и/или нагреве под закалку. Такие частицы являются подложкой для осаждения на них в процессе отпуска наноразмерных выделений и, тем самым, препятствуют формированию обособленных наноразмерных частиц, вызывающих дисперсионное твердение. Очевидно, что повышенное содержание в таких сталях титана и ниобия, а также азота приводит не только к снижению пластичности горячекатаного проката, но и к снижению прочности сталей после термообработки.

Таким образом, наиболее высокий комплекс свойств стали может быть достигнут в состоянии после горячей прокатки. Из режимов термической обработки оптимальна закалка с высоким отпуском. Сталь варианта 2.3, содержащая около 5% алюминия и около 5% хрома, с низким содержанием титана (до 0,025%) и азота, продемонстрировала наиболее высокий комплекс механических свойств (сочетание прочности и пластичности) как после горячей прокатки, так и после закалки с высоким отпуском. Важным резервом повышения свойств такой стали путем дисперсионного твердения является снижение содержания микролегирующих элементов титана и ниобия и увеличение содержания ванадия.

В главе 5 приведены результаты исследования коррозионной стойкости хромистых сталей и сталей, легированных алюминием.

При предварительной оценке питтингостойкости хромистых сталей электрохимическим и химическим методами по ГОСТ 9.912-89 выявлена хорошая корреляция результатов определения базиса питтингостойкости ΔE по и

условной скорости питтинговой коррозии, определенной химическим методом. Учитывая меньшую трудоемкость электрохимического метода, за основной критерий стойкости против питтинговой коррозии был выбран базис питтингостойкости $\Delta E_{\text{по}}$.

На рисунке 11 для всех восьми исследованных хромистых сталей и различных режимов термической обработки приведены значения базиса питтингостойкости $\Delta E_{\text{по}}$.

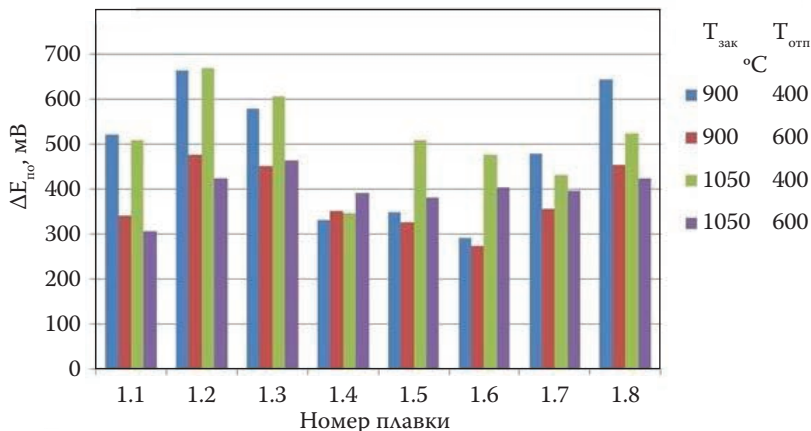


Рисунок 11. Значение базиса питтингостойкости исследованных сталей

Наиболее стойкими против локальной коррозии оказались образцы сталей плавки 1.2, 1.3 и 1.8 с повышенным содержанием молибдена, что подтверждает целесообразность легирования стали 2% молибдена, что способствует также повышению пластичности и ударной вязкости.

Видно также положительное влияние на коррозионную стойкость хромистых сталей отпуска при 400 °C по сравнению с отпуском при 600 °C. В процессе отпуска при 600 °C происходит распад мартенсита и интенсивное выделение карбидов хрома, что приводит к снижению коррозионной стойкости как из-за формирования гетерогенной структуры (мартенсит отпуска), так и из-за обеднения твердого раствора по хрому. В процессе отпуска при 400 °C распада мартенсита и образования карбидов хрома не происходит. После нормализации с отпуском при 400 (режима, обеспечившего наиболее высокий комплекс механических свойств стали 1.8) базис питтингостойкости $\Delta E_{\text{по}}$ оказался таким же высоким, как после закалки с отпуском при 400 °C – 628 мВ. Таким образом, нормализация с отпуском для стали 1.8 обеспечивает и наиболее высокий уровень механических свойств и стойкость против питтинговой коррозии.

На скорость против коррозии в морских условиях наибольшее влияние оказала температура отпуска. В отличие от отрицательного влияния повышения тем-

пературы отпуска на стойкость против питтинговой коррозии, в данном случае влияние данного фактора противоположное: с повышением температуры отпуска скорость коррозии уменьшается, т. е. коррозионная стойкость повышается.

В уравнении 5 представлена регрессионная модель, зависимости скорости общей коррозии в морской воде ($V_{\text{общ}}$) от химического состава и технологии термообработки, показатель качества предсказания которой $R = 0,811$:

$$V_{\text{общ}} = 26,493 - 0,055T_{\text{отп}} - 0,073\text{Cr} + 1,911\text{Ni} + 146,286T_{\text{закал}} \quad (5)$$

На повышение стойкости против морской коррозии кроме температуры отпуска значимо положительно влияет повышение содержания хрома и снижение содержания никеля. Вероятно, в данном случае коррозия происходит в активном состоянии и на ее скорость оказывает влияние уровень напряжений в металле, который снижается с увеличением температуры отпуска из-за коагуляции наноразмерных выделений, а также с увеличением содержания хрома и снижением содержания никеля, а также температуры закалки из-за уменьшения продуктов превращения аустенита, имеющих повышенную плотность дислокаций по сравнению со сталью с аустенито-ферритной структурой.

При оценке питтингостойкости сталей, легированных алюминием, установлено, что важным условием обеспечения стойкости против питтинговой коррозии является высокое содержание алюминия и/или высокое суммарное содержание алюминия и хрома – более 9% (все стали, кроме стали варианта 2.1). Такие стали во всех состояниях имеет положительный базис питтингостойкости – не менее 180 мВ, что свидетельствует об образовании пассивной пленки, как и на хромистых коррозионностойких сталях. Более высокую коррозионную стойкость продемонстрировала та же сталь 2.3 после горячей прокатки и после закалки с высоким отпуском 600 °С, т.е. после режимов, обеспечивших и более высокий уровень механических свойств (см. рисунок 12).

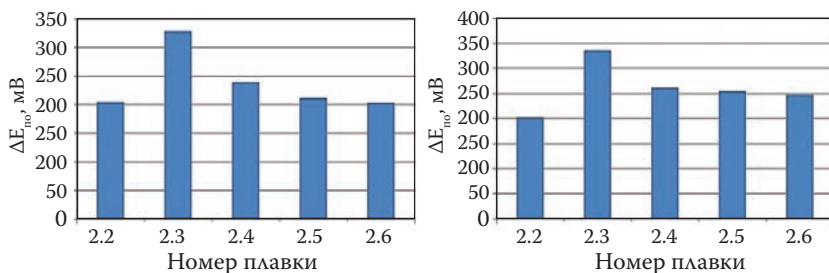


Рисунок 12. Базис питтингостойкости исследованных сталей, легированных алюминием:

а – после горячей прокатки; *б* – закалка от 900 °С + отпуск при 600 °С

На основе полученных результатов разработаны рекомендации по оптимальному химическому составу и технологическим режимам получения хромистых коррозионностойких сталей мартенситно-аустенитного классов и сталей, легированных алюминием, для обеспечения наиболее высоких показателей механических свойств и коррозионной стойкости.

ВЫВОДЫ

1. Установлены закономерности формирования структуры и свойств хромистых коррозионностойких сталей и сталей, легированных алюминием. Разработаны рекомендации по оптимальному химическому составу и технологическим режимам получения указанных сталей с наиболее высоким и стабильным комплексом механических свойств и коррозионной стойкости. Ключевыми условиями обеспечения высокого комплекса прочности, пластичности и хладостойкости, а также коррозионной стойкости хромистых сталей (14–16 % хрома) является формирование дисперсной двухфазной мартенситно-аустенитной структуры с содержанием аустенита 20–30% и выделениями комплексного карбонитрида титана, ниобия и ванадия оптимального состава и морфологии, в том числе субмикронными, а также наноразмерными. Стали со значением разности между хромовым и никелевым эквивалентами менее 11% не содержат в структуре феррита. Для формирования в структуре такой стали около 25% аустенита требуется повышенное содержание элементов, снижающих температурный интервал мартенситного превращения: никеля (около 5%), азота (около 0,2%) и молибдена (около 2%).

2. Дисперсность структуры хромистых сталей, не содержащих феррит, которая определяет уровень пластичности, повышается при увеличении мольной доли комплексного карбонитрида, в первую очередь, за счет повышения содержания в стали титана, ниобия и азота, а также при снижении температуры нагрева под закалку или нормализацию (900 °С). Наиболее высокие значения прочностных характеристик и коррозионной стойкости хромистых сталей получены после термической обработки по режимам, когда заключительной операцией является отпуск при 400 °С, как после закалки, так и после нормализации.

3. Электронномикроскопическое исследование выделений избыточных фаз подтвердило формирование в процессе горячей прокатки субмикронных выделений нитрида хрома (100–200 нм) и комплексного карбонитрида титана, ниобия и ванадия (100–150 нм), тормозящих рекристаллизационные процессы и приводящих к повышению дисперсности структуры и пластичности стали. Более мелкие частицы комплексного карбонитрида (10–30 нм), образовавшиеся при нормализации, вносят вклад в упрочнение путем дисперсионного твердения, обеспечивая высокие значения предела прочности.

4. Повышение прочности (в большей степени, предела текучести), пластичности и коррозионной стойкости стали при отпуске 400 °С связано с образованием сегрегаций различных атомов на дислокациях с последующим (при дальнейшем увеличении температуры и продолжительности отпуска) образованием частиц, когерентных с матрицей, а в дальнейшем теряющих когерентность, и представляющих собой выделения комплексного карбонитрида с повышенным содержанием ванадия. Это подтверждает необходимость легирования стали азотом и ванадием.

5. К повышению прочностных характеристик сталей, легированных алюминием, кроме твердорастворного упрочнения и дисперсионного твердения приводит формирование хорошо развитой дислокационной ячеистой субструктуры, в то время как размер самого ферритного зерна на уровень прочностных характеристик практически не влияет. Причиной повышения прочности и пластичности такой стали после отпуска при 600 °С является формирование при отпуске наноразмерных выделений на основе карбида ванадия благоприятной морфологии. Подавление рекристаллизации при горячей прокатке приводит к существенному снижению пластичности, что определяет нецелесообразность микролегирования таких сталей титаном и ниобием.

6. Стали с высоким содержанием алюминия и/или высоким суммарным содержанием алюминия и хрома (более 9%) имеют высокую стойкость против питтинговой коррозии. Из исследованных сталей несколько более высокую коррозионную стойкость продемонстрировала сталь, содержащая около 5 % алюминия и примерно столько же хрома, после горячей прокатки и после закалки с высоким отпуском 600 °С. Для этой стали после горячей прокатки и термообработки по указанному режиму получен и наиболее высокий комплекс механических характеристик.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Родионова И.Г., Бакланова О.Н., **Удод К.А.**, Чудаков И.Б., Эндель Н.И., Мельниченко А.С. Оценка влияния содержания алюминия на показатели коррозионной стойкости и удельной прочности сталей // *Металлург.* 2014. №12. С. 63–67.

2. Родионова И.Г., Бакланова О.Н., **Удод К.А.**, Шапошников Н.Г., Мельниченко А.С. Особенности формирования структуры и свойств хромистых коррозионностойких сталей, легированных азотом // *Металлург.* 2015. №10. С. 34–39.

3. **Удод К.А.**, Родионова И.Г., Князев А.В., Стукалин С.В. Исследование влияния химического состава и термической обработки на показатели коррозионной стойкости нержавеющей сталей мартенситного класса, легированных азотом // *Металлург.* 2015. №11. С. 93–96.

4. **Удод К.А.**, Родионова И.Г., Бакланова О.Н., Мельниченко А.С., Стукалин С.В. Факторы, определяющие уровень механических свойств хромистых коррозионностойких сталей, легированных азотом // *Металлург*. 2016. №5. С. 43–48.

5. **Удод К.А.** Особенности формирования структуры и свойств хромистых коррозионностойких сталей, легированных азотом: Сб. тез. VII Конф. молодых специалистов «Перспективы развития металлургических технологий» (Москва, 2016). С. 56.

6. **Udod K.**, Rodionova I., Baklanova O. Features of formation of structure and properties of chromium stainless steels alloyed with nitrogen: Proceedings of the 3rd Intern.Sympos. «Nanomaterials and the environment» (Moscow, 2016). P. 51.

Подписано в печать 22.08.2016. Формат 60×84 1/16
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 29
Отпечатано в ООО «Металлургиздат»
105005, Москва, ул. Радио, д. 23/9, стр. 2

