

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОАЗОТИСТЫХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ**

Первоначальный стимул к разработке азотсодержащих сталей имел экономическую основу, связанную с заменой азотом дорогостоящего никеля. Однако по мере развития этого направления выявились принципиальные преимущества азотсодержащих сталей, которые невозможно получить за счет традиционных систем легирования [1]. Одним из таких преимуществ является то, что азот, находящийся в твердом растворе, повышает стойкость сталей к общей и локальным видам коррозии, в частности, к питтинговой коррозии (ПК) [2–4].

Явление питтинга – один из наиболее важных факторов, препятствующих широкому использованию коррозионно-стойких аустенитных сталей, в том числе высокоазотистых сталей (ВАС). ПК наблюдается в средах, содержащих активные ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ , причем наиболее агрессивен ион хлора, являющийся основным компонентом большинства природных растворов, например, морской воды. Показано, что с повышением содержания азота в Cr-N- [5], Cr-Ni-[6] и Cr-Ni-Mn-сталях [2] наблюдается значительное повышение потенциала питтингообразования. Хотя механизм влияния азота еще не вполне ясен, считается, что в присутствии азота на поверхности стали образуются ионы  $\text{NO}_3^-$ , препятствующие воздействию ионов  $\text{Cl}^-$  [3; 7; 8].

В настоящее время стали с высоким содержанием азота (около 1 мас.% N) уже применяют для изготовления некоторых видов изделий, которые производят в промышленных масштабах [9], используя при этом металл, выплавленный под давлением азота.

Целью работы была оптимизация режимов термической обработки новых высокоазотистых сталей с содержанием азота около 0,8 % на основе изучения параметров ПК. Химический состав двух исследованных коррозионно-стойких Cr-Mn-сталей с одинаково высоким содержанием азота и разным содержанием марганца приведен в табл. 1. Стали выплавляли в Германии на предприятии «Energietechnik Essen GmbH» методом электрошлакового переплава металла под давлением азота [10; 11] и исследовали в состоянии после следующих обработок:

ТО-1) горячей пластической деформация при 1200-1150 °С и смягчающего отжига при ~600 °С (ГД);

ТО-2) последующего отжига – аустенитизации в течение 1 часа при температурах 1050, 1100 и 1150 °С и заделки в воде (ГД+3);

ТО-3) старения при температурах 300 и 500 °С в течение 2 часов (ГД+3+С).

Таблица 1

Химический состав исследованных сталей

№ п/п	Марка стали	Содержание элементов, мас.%												
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	N	V	Ti	Cu
1	06X18AG19M2	0,06	0,65	19,13	0,018	0,001	17,51	2,20	0,13	0,008	0,81	0,08	0,002	0,03
2	07X16AG13M3	0,07	0,71	12,76	0,015	0,007	16,16	3,24	0,11	–	0,82	0,05	–	–

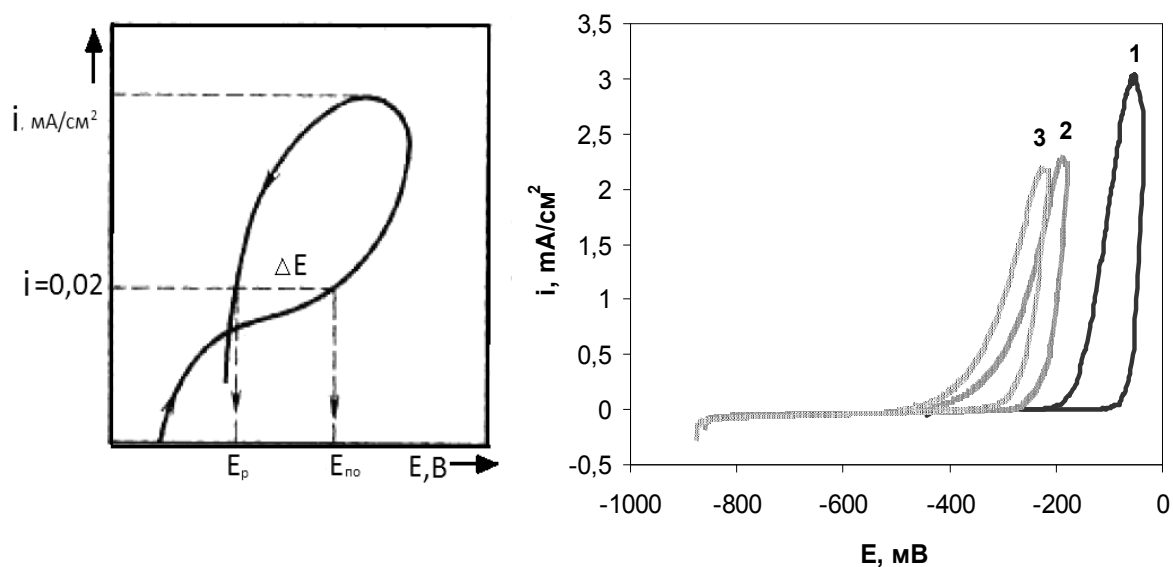


Рис. 1. Общий вид кривой питтинговой коррозии; кривые питтинговой коррозии стали 1 после ТО-1: 1 – от 1050 °С; 2 – 1100 °С; 3 – 1150 °С

Испытания питтинговой коррозии сталей проводили с помощью электрохимической лаборатории VoltaLab 10-PGZ100 в 3,5%-м растворе хлорида натрия комнатной температуры в соответствии с ГОСТ 9.912-89 [12]. ПК наблюдается у металлов и сплавов в пассивном состоянии, когда коррозии с высокой скоростью подвержены только отдельные

микроскопические участки поверхности, в результате чего образуются локальные глубокие поражения – питтинги. В результате поляризационных испытаний питтинговой коррозии снимается кривая коррозии (рис. 1а), по которой определяют основные параметры ПК:  $E_{по}$  – потенциал питтингообразования;  $E_p$  – потенциал репассивации, при котором происходит восстановление пассивной пленки на поверхности металла при реверсивной поляризации, и  $\Delta E = E_{по} - E_p$  – разность потенциалов. Высокий потенциал  $E_{по}$  и малая разность потенциалов  $E_{по}$  свидетельствуют о стойкости стали к ПК [13].

Кривые питтинговой коррозии стали 1 (рис. 1) с повышением температуры отжига перед закалкой сдвигаются в сторону уменьшения потенциалов, (рис. 2а, кривая 1), что свидетельствует о снижении сопротивления ПК, причем наиболее сильно при переходе от температуры отжига 1050 °С к 1100 °С, что, соответствует завершению процесса первичной рекристаллизации. Кроме того, отрицательный эффект старения при 300 и 500 °С в рекристаллизованном состоянии (после отжига при 1100 и 1150 °С) был менее выражен, чем после закалки от 1050 °С (рис. 2а, кривые 2 и 3). Согласно зависимости (рис. 2б) восстановление пассивности в закаленном состоянии было наиболее затруднено (максимальная  $\Delta E$ ), и легче протекало после закалки от 1150 °С и старения при 500 °С.

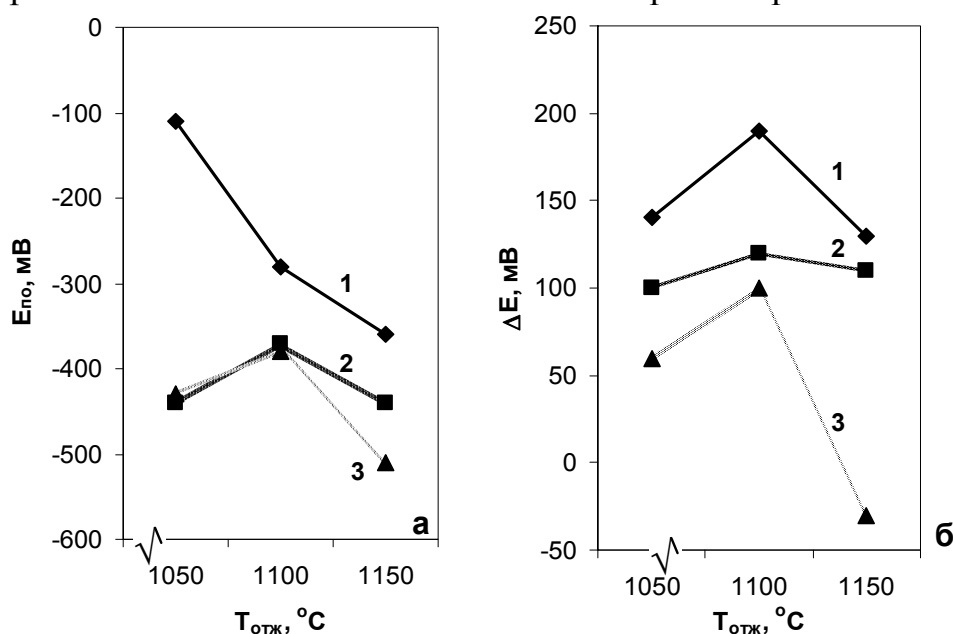


Рис. 2. Зависимость  $E_{по}$  (а) и  $\Delta E$  (б) в стали 1 от температуры отжига:  
1 – после ТО-2; 2 – ТО-3 при 300 °С; 3 – ТО-3 при 500 °С

Вид и положение кривых питтинговой коррозии стали 1 после отпуска изменился незначительно, при этом с повышением температуры отпуска потенциал  $E_{по}$  понижался, особенно резко в закаленном от 1050 °С

состоянии (рис. 5а, кривая 1). Старение стали после отжига при всех исследованных температурах сопровождалось снижением потенциала  $E_{\text{по}}$ , а также уменьшением разности потенциалов  $\Delta E$  (рис. 5). Первый отрицательный фактор обусловлен процессами расслоения  $\gamma$ -твердого раствора по хрому [14] и распадом исходно (после закалки) уже распавшегося аустенита. Второй положительный фактор связан с процессами возврата.

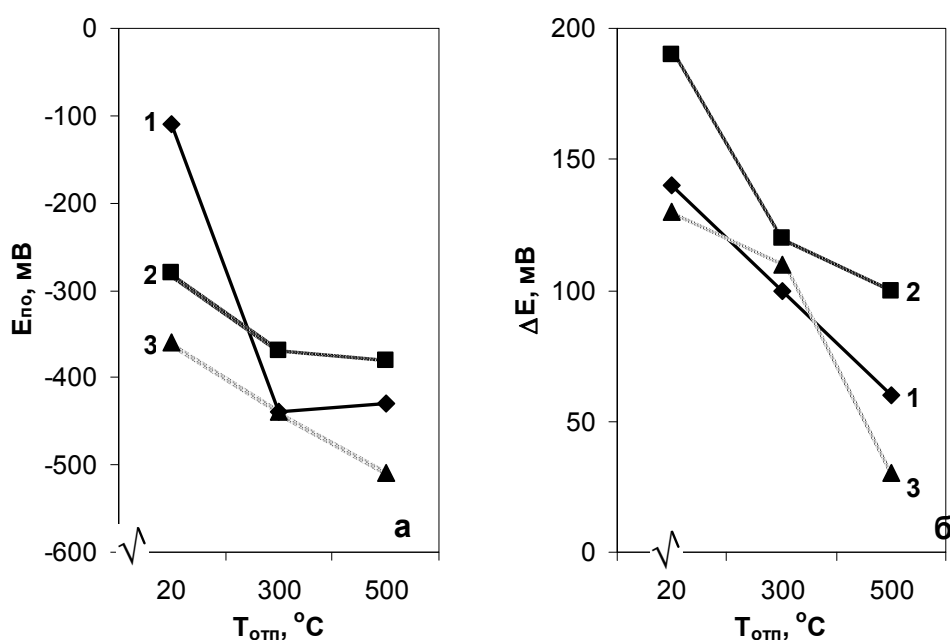


Рис. 3. Зависимость  $E_{\text{по}}$  (а) и  $\Delta E$  (б) в стали 1 от температуры отпуска после ТО-2: 1 – от 1050 °C; 2 – 1100 °C; 3 – 1150 °C

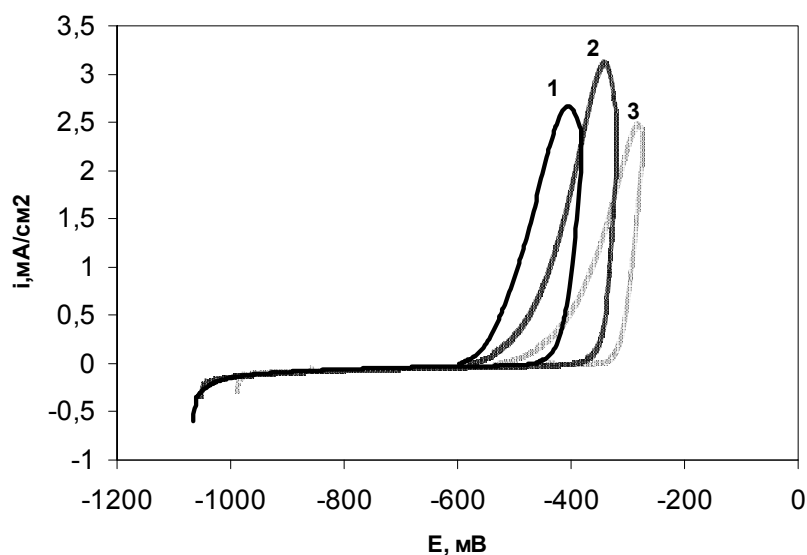


Рис. 4. Кривые питтинговой коррозии стали 2 после ТО-2: а) от 1050 °C; б) 1100 °C; в) 1150 °C

Существенное отличие зависимости кривых питтинговой коррозии от режима отжига наблюдалось у закаленной стали 2 (рис. 4): выявлено

положительное влияние повышения его температуры на сопротивление питтинговой коррозии ( $E_{по}$  повышается – рис. 5а, кривая 1), в то время как в состаренном состоянии существенного отличия потенциалов после отжига при 1100 °С и 1150 °С, после завершения первичной рекристаллизации, не наблюдалось. Способность стали восстанавливать пассивную пленку (рис. 5б) резко повышалась после старения при 500 °С, при этом оптимальным (высокое значение  $E_{по}$  и низкое  $\Delta E$  – рис. 5б) можно считать режим закалки от 1150 °С, при котором в стали прошли процессы первичной рекристаллизации, с последующим старением при 500 °С.

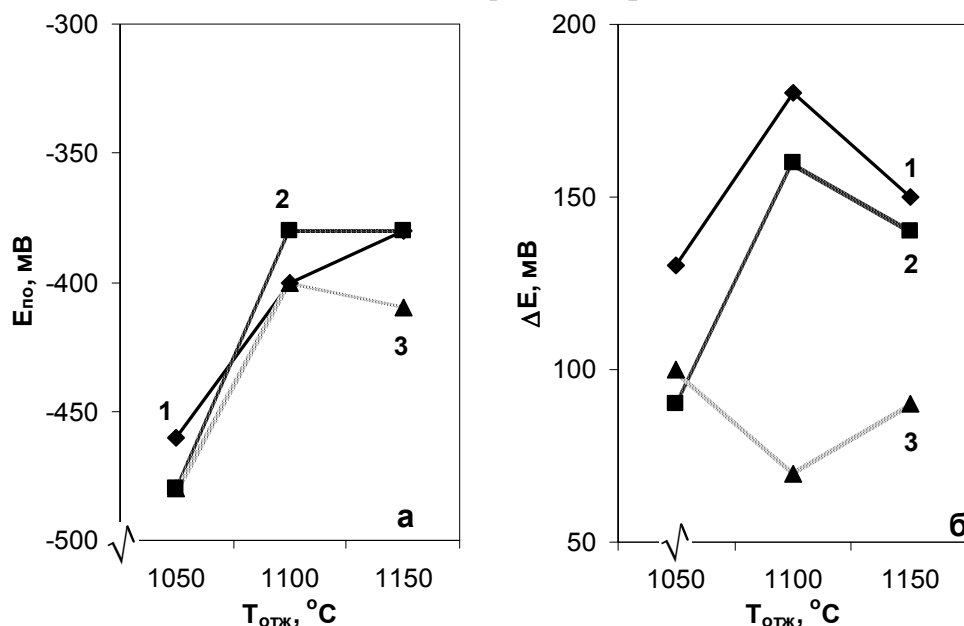


Рис. 5. Зависимость  $E_{по}$  (а) и  $\Delta E$  (б) в стали 2 от температуры отжига: 1 – после ТО-2; 2 – ТО-3 при 300 °С; 3 – ТО-3 при 500 °С

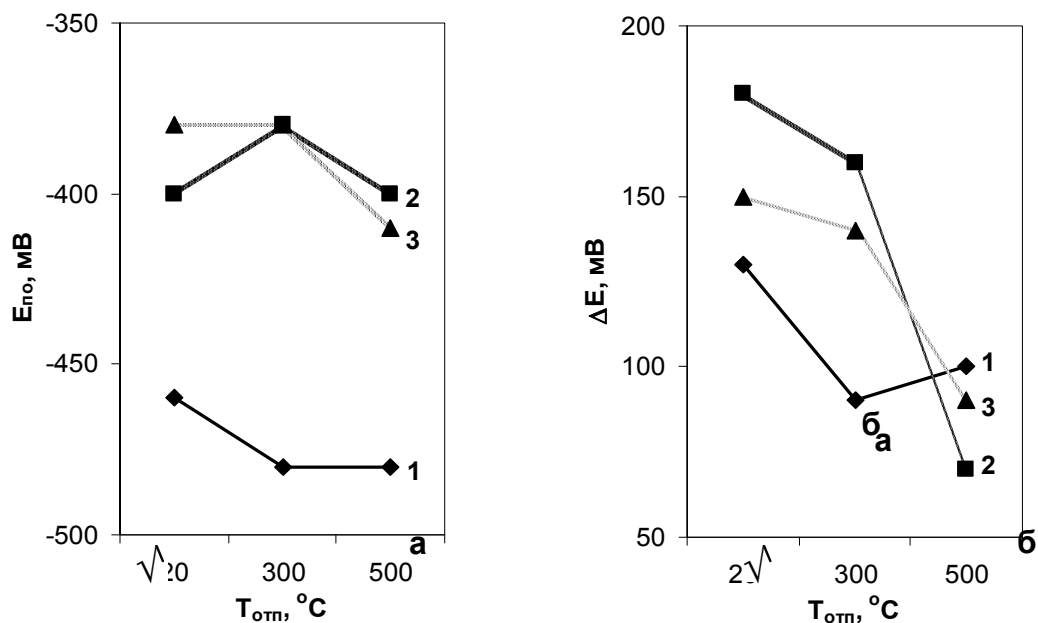


Рис. 6. Зависимость  $E_{по}$  (а) и  $\Delta E$  (б) в стали 2 от температуры отпуска после ТО-2: 1 – от 1050 °С; 2 – 1100 °С; 3 – 1150 °С

Было показано, что отпуск приводит к смещению кривых питтинговой коррозии в область положительных потенциалов и сужению их петли. С точки зрения способности образования питтингов закаленное состояние является наиболее нежелательным (минимальные значения  $E_{по}$  – рис. 6а, кривая 1), при этом восстановление пассивности легче протекает после закалки от 1100 °С и старения при 500 °С (минимальное  $\Delta E$ ).

Сопоставляя результаты исследования ПК двух сталей, можно сказать, что если рекристаллизация сопровождается распадом пересыщенного  $\gamma$ -твердого раствора, то при повышении температуры отжига наблюдалось снижение потенциала  $E_{по}$ ; при отсутствии распада – обратная зависимость.

Таким образом, на потенциал питтингообразования  $E_{по}$  в основном оказывает влияние степень гомогенности  $\gamma$ -твердого раствора, чем она выше, тем выше потенциал, а на репассивацию питтингов – уровень упругих напряжений в кристаллической решетке матрицы, обусловленный, в частности, и процессами упорядочения атомов азота, железа и легирующих элементов в сталях данной системы [15; 16].

### **Выводы**

1. Исследовано влияние режимов термической обработки сталей 06X18AG19M2 и 07X16AG13M3 на параметры питтинговой коррозии: способность к образованию питтингов ( $E_{по}$ ) и возможность их репассивации ( $\Delta E$ ). Показано, что основное влияние на  $E_{по}$  оказывает химическая неоднородность  $\gamma$ -твердого раствора, а на  $\Delta E$  – уровень напряжений в кристаллической решетке аустенита.

2. На основании проведенных исследований с целью получения высоких коррозионных свойств может быть рекомендован следующий режим обработки исследованных сталей при заданном режиме горячей пластической деформации (ГД при 1200–1150 °С со смягчающим отжигом при 600 °С): отжиг при 1100–1150 °С (1 ч) с закалкой в воде и старением при 500 °С (2 ч).

### **Список использованных источников**

1. Влияние химического состава и термической обработки на износостойкость сталей системы железо-хром-азот / Банных О.А., Блинов Н.М., Костина М.В. [и др.] // Металлы. 2000. № 2. С. 57–64.
2. Janick-Czachor M., Lunarska E., Szklarska-Smialowska Z. Effect of Nitrogen content in a 18Cr-5Ni-10Mn Stainless Steel on the Pitting Susceptibility in Chloride Solution // Corrosion. 1975. V.3 1, N 11. P. 394–398.
3. Galvele J.R. Pitting Corrosion. Treatise Materials Science and Technology. Academic Press, London. 1983. V. 23. P. 1–57.

4. *Kamachi Mudali U., Ningshen S., Tyagi A.K., Dayal R.K.* Influence of metallurgical and chemical variables on the pitting corrosion behaviour of nitrogen-bearing austenitic stainless steels. High Nitrogen Steels. Abstr. 5<sup>th</sup> Intern. Conf. Espoo-Stockholm, 44 p. (1998).
5. *Mushnikova S.J., Kostina M.V., Andreev Ch.A., Zhekova L.Ts.* Effect of the structure and phase composition on the pitting corrosion resistance of the Cr-N steels with overequilibrium nitrogen content // Proceedings of 10-th International Conference on High Nitrogen Steels. HNS 2009. 6-8 July 2009, Moscow, Russia. MISIS, 2009. P. 300–305.
6. *Kamachi Mudali U., Ningshen S., Baldev R.* Passive Films and Localized Corrosion – Role of Nitrogen // Proceedings of 10-th International Conference on High Nitrogen Steels. HNS 2009. 6-8 July 2009, Moscow, Russia. MISIS, 2009. P. 271–280.
7. *Misawa T., Tanabe H.* (In situ) Observation of Dinamic Reacting Speicies at Pit Precursors of Nitrogen-bearing Austenitic Stainless Steels. ISIJ International, 1996, 36 (7). P. 787–792.
8. *Tanabe H., Togashi K., Misawa T.* (In situ) pZH Measurements during Localized Corrosion of Type 316LN Stainless Steel Using scanning Electrochemical Microscopy. J. Mater. Sci. Lett, 1998, 17 (7). P. 551–553.
9. *Шнайдель М.О.* Новые азотосодержащие аустенитные нержавеющие стали с высокими прочностью и пластичностью // МиТОМ. 2005. № 11. С. 9–14.
10. *Stein G., Hucklenbroich I.* Manufacturing and Applications of High Nitrogen Steels. HNS 2003. High Nitrogen Steels / Edited by M.O. Markus, C. Kowanda, M. Diener. – Zürich : Institute of Metallurgy Swiss Federal Institute of Technology, ETH, 2003. P. 21–30.
11. *Ritzenhoff R.* Manufacturing of HNS alloys at Energietechnik Essen GmbH – a process overview // Proceedings of 10-th International Conference on High Nitrogen Steels. HNS 2009. 6-8 July 2009. Moscow, Russia. MISIS, 2009. P. 243–248.
12. ГОСТ 9.912-89 Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии. М. : ГК СССР по управлению качеством продукции и стандартам.
13. *Жук Н.П.* Курс теории коррозии и защиты металлов : учеб. пособие. 2-е изд-е, стереотип. / перепечатка с издания 1976 г. М. : ООО ТИД «Альянс», 2006. 472 с.
14. *Устиновицков Ю.И., Пушкарев Б.Е.* Сплавы системы Fe-Cr: соотношение между фазовыми переходами порядок-беспорядок и упорядочение-расслоение // Металлы. 2005. № 4. С. 32–39.
15. *Гаврилюк В.Г.* Физические основы азотистых сталей // Перспективные материалы: Структура и методы исследования. Тольятти: ТГУ, МИСиС, 2007. С. 5–74.

16. *Bottger A.J., Nanu D.E., Marashdeh A.* Order-Disorder Transitions in High-Nitrogen Steels: From Ab Initio to Statistical Thermodynamics // Proceedings of 10-th International Conference on High Nitrogen Steels. HNS 2009. 6-8 July 2009. Moscow, Russia. MISIS, 2009. P. 31–34.