

УДК 669.15-194.56

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, МЕХАНИЧЕСКИХ И КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ РАЗРАБОТАННОЙ АЗОТИСТОЙ БЕЗНИКЕЛЕВОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 20X15AG10M2¹

©2024 г. Е.А. Меркушкин, К.А. Мамчиц

УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
E-mail: evgenmerk89@mail.ru

Поступила в редакцию 29 августа 2023 г.

После доработки 16 февраля 2024 г. принята к печати 29 февраля 2024 г.

Проведены исследования структуры, механических свойств, а также сопротивления питтинговой и межкристаллитной коррозии безникелевой азотистой (0,26 мас.% N) аустенитной стали 20X15AG10M2 после горячей деформации и закалки от 1100 °С. Показано, что сталь после данного режима обработки имеет аустенитную структуру, проявляет высокие механические свойства в испытаниях на растяжение. Характеристики относительного удлинения и относительного сужения составили 57 и 62% соответственно. При этом предел прочности $\sigma_b = 914$ МПа, а условный предел текучести $\sigma_{0,2} = 503$ МПа. По результатам электрохимических исследований стойкости против питтинговой коррозии в 3,5%-ном растворе NaCl исследованная сталь находилась в устойчиво пассивном состоянии и показала высокое сопротивление образованию питтингов вплоть до потенциала $E_b = 270$ мВ, значительно более высокого, чем у стали 08X18H10T. Исследование стойкости против межкристаллитной коррозии методом потенциодинамической реактивации показало, что отношение зарядов реактивации и пассивации стали составило 0,028.

Ключевые слова: безникелевая азотистая сталь; питтинговая коррозия; межкристаллитная коррозия; горячая деформация; аустенитная структура; механические свойства.

Экономическая ситуация в современном мире ориентирована на тотальную экономию ресурсов на фоне ограниченности рынка географическими и политическими факторами. Кроме того, явно проявляется тенденция к мировой конкуренции в технологиях, в оптимизации материалов, используемых для изделий, применяемых в машиностроении. При этом под оптимизацией подразумевается в первую очередь снижение стоимости конечного изделия без потери либо с улучшением его эксплуатационных характеристик. В подобных условиях актуальным является рациональное использование легирующих элементов (ЛЭ) в коррозионно-стойких сталях. Одним из наиболее дорогих ЛЭ для аустенитных коррозионно-стойких сталей является никель. Частичное замещение или полное исключение данного элемента из хи-

мического состава сталей данного типа позволяет существенно снизить их стоимость.

Как известно, никель в сплавах с железом стабилизирует аустенитную структуру и снижает температуру мартенситного превращения. Поэтому при исключении никеля из состава стали необходимо ввести элемент со схожим влиянием. К наиболее перспективным в этом отношении относится азот. К тому же проведенные ранее исследования аустенитных коррозионно-стойких сталей [1–3] позволили сделать предварительный вывод, согласно которому наибольшее влияние на стойкость против питтинговой коррозии при прочих равных оказывают азот и углерод. Азот при выплавке покидает металл в форме газа N_2 [4], что проявляется при большей растворимости азота, чем углерода, в аустените, но при гораздо меньшей его растворимости в расплаве и составляет основную проблему выплавки коррозионно-стойких сталей с высоким содержанием азота. Азот имеет большую раство-

¹Статья написана в память о докт. техн. наук, проф. Вере Владимировне Березовской, принимавшей участие в данном исследовании

римость в аустените и вследствие этого обеспечивает большую прочность твердого раствора, но для введения большого количества азота в сплав требуются специальные технологии производства. К таким технологиям относятся выплавка под давлением азота и азотирование стального порошка (порошковая металлургия) с последующим спеканием. По сравнению со стандартной технологией получения слитка при нормальном давлении в воздушной атмосфере при реализации методов плавки под давлением азота и порошковой металлургии значительно повышается стоимость стали.

Кроме того, известно [4], что для повышения содержания азота в слитке вместо специальных технологий можно использовать подходящую систему легирования. Одним из вариантов может являться добавление в состав стали марганца, который повышает растворимость азота.

Целью настоящей работы было исследование свойств разработанной высокопрочной аустенитной коррозионно-стойкой азотистой безникелевой стали 20X15AG10M2, полученной методом стандартной плавки в воздушной атмосфере, на основе изучения структуры и проведения механических и коррозионных испытаний. Исследование проводили в сравнении с хромникелевой сталью 08X18H10T, стабилизированной титаном.

Материалы и методика эксперимента. Химические составы разработанной стали 20X15AG10M2 и стали 08X18H10T приведены в табл. 1.

В работах [5, 6] предложено уравнение для расчета потенциала питтингообразования аустенитных коррозионно-стойких сталей с азотом по химическому составу и показано, что оптимальное отношение содержаний углерода и азота для получения высокой коррозионной стойкости составляет $C/N \leq 0,5$, $C + N \geq 0,5$, где C, N — содержание в стали соответственно углерода и азота, мас.%. Со-

держание этих элементов при соблюдении значений указанного отношения позволяет повысить прочностные характеристики исследуемой стали при сохранении высокой пластичности и приемлемой коррозионной стойкости. Кроме того, повышенное содержание азота в стали обеспечивает необходимую устойчивость аустенита, что позволяет оптимизировать содержание марганца. Введение в состав стали молибдена повышает коррозионную стойкость, так как он снижает подвижность атомов вдоль границ зерен и тем самым снижает вероятность образования сегрегаций [4].

При разработке стали авторы стремились к соблюдению указанных ограничений. В то же время одной из основных целей было осуществление выплавки без использования специальных производственных технологий по введению азота в расплав. В данных ограниченных условиях выплавлено несколько проб и из них отобран оптимальный по химическому составу образец. Полученные значения C + N и C/N для стали 1 составили соответственно 0,439 и 0,69.

После выплавки стали 1 в индукционной печи получали слитки массой 2 кг, из которых ковкой при 1200—1250 °С формировали прутки с размером сечения 20×20 мм. Полученный прутки подвергали закалке от 1100 °С в воде. Горячекатаный прутки диаметром 12 мм из стали 2 подвергали закалке от 1050 °С в воде. Затем из заготовок изготавливали образцы применительно к каждому типу испытаний.

Исследование микроструктуры сталей проводили на металлографическом цифровом комплексе Альтами MET 1 с применением программного обеспечения на базе Siams 800 в соответствии с ГОСТ Р ИСО 643—2015. Для выявления структуры сталей использовали раствор Марбле в концентрации: 20 г медного купороса, 100 см³ соляной кислоты, 100 см³ этилового спирта.

Таблица 1

Химический состав исследованных сталей

Сталь	Марка стали	Содержание легирующего элемента, мас.% (остальное железо)										
		C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Ti
1	20X15AG10M2	0,179	0,024	10,68	0,019	0,003	14,03	0,127	2,2	0,26	0,103	—
2	08X18H10T	0,064	0,422	0,901	0,005	0,038	17,04	9,15	0,193	—	0,382	0,505

Стандартные механические испытания на растяжение выполняли на испытательной машине Tinius Olsen H50K-S с программным обеспечением Horizon. Образцы для испытаний изготавливались в соответствии с ГОСТ 1497—84 (образец №4, тип VII). Скорость движения подвижного захвата составляла $0,025 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$. Испытания проводились при комнатной температуре. По кривой напряжение—деформация помимо стандартных характеристик определяли удельную работу изменения формы (W_s), совершаемую при деформации образца на испытательной машине:

$$W_s = \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=\delta} \sigma d\varepsilon,$$

где ε — степень деформации; δ — удлинение. Значение W_s определяли путем планиметрирования площади, ограниченной кривой напряжение σ —деформация ε .

Коррозионные испытания проводили на приборе VoltaLab 10-PGZ100 с программным обеспечением VoltaMaster 4. Насыщенный хлорсеребряный электрод Ag/AgCl использовался в качестве электрода сравнения, платиновый электрод применялся как вспомогательный. Для испытаний использовали образцы диаметром $5 \times 50 \text{ мм}$, изготовленные из прутка. Образец погружался в рабочий раствор так, чтобы площадь контакта с раствором была равна 1 см^2 . Все потенциалы определялись и фиксировались относительно электрода сравнения Ag/AgCl. Перед испытаниями все образцы механически обрабатывали до шероховатости поверхности $R_a = 3,2$. Испытания проводились при комнатной температуре.

Испытания на стойкость против питтинговой коррозии проводились в соответствии с ГОСТ 9.912—89. В качестве рабочего использовался 3,5%-ный раствор хлорида натрия. Перед испытанием образец выдерживался в рабочем растворе в течение 1 ч для определения потенциала свободной коррозии E_{cor} . Затем, начиная с потенциала на 10 мВ ниже E_{cor} , записывалась кривая плотность тока—потенциал. Скорость развертки потенциала при испытаниях составляла $0,42 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

Испытания на стойкость против межкристаллитной коррозии проводили методом потенциодинамической реактивации. В качестве рабочего использовали раствор 1 в соответствии с ГОСТ 9.914—91. Скорость анодной развертки составляла $3 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

На образец подавался потенциал -500 мВ и включалась анодная развертка до потенциала 300 мВ . Затем поляризация осуществлялась в обратном направлении до потенциала -500 мВ . Полные циклы прямой и обратной поляризации повторялись три раза для возможности усреднения результатов. Анодные заряды пассивации Q_p и реактивации Q_r определялись по площади под соответствующей потенциодинамической кривой. О стойкости стали против межкристаллитной коррозии судили по величине отношения заряда реактивации (обратная развертка) к заряду пассивации (прямая развертка). Для стали, стойкой против межкристаллитной коррозии, указанное отношение должно быть меньше 0,11, а для стали нестойкой — больше или равно этой величине.

Результаты исследований и их обсуждение. При металлографическом исследовании сталей 1 и 2 наблюдалась однородная аустенитная структура (фиг. 1). Средний размер зерна аустенита составил 49,5 и 11,1 мкм для сталей 1 и 2 соответственно (табл. 2). На фиг. 2 показано, что на модифицированной диаграмме Шеффлера [7] для коррозионно-стойких сталей с высоким содержанием азота обе исследованные стали располагаются в области А + М. Также был проведен расчет температур начала мартенситного превращения M_n , °С, для исследованных сталей с применением уравнения [8]:

$$M_n = 502 - 810[\% \text{C}] - 1230[\% \text{N}] - \\ - 13[\% \text{Mn}] - 30[\% \text{Ni}] - 12[\% \text{Cr}] - \\ - 54[\% \text{Cu}] - 46[\% \text{Mo}].$$

Для стали 1 получено значение $M_n = -381 \text{ °С}$, для стали 2 $M_n = -70 \text{ °С}$.

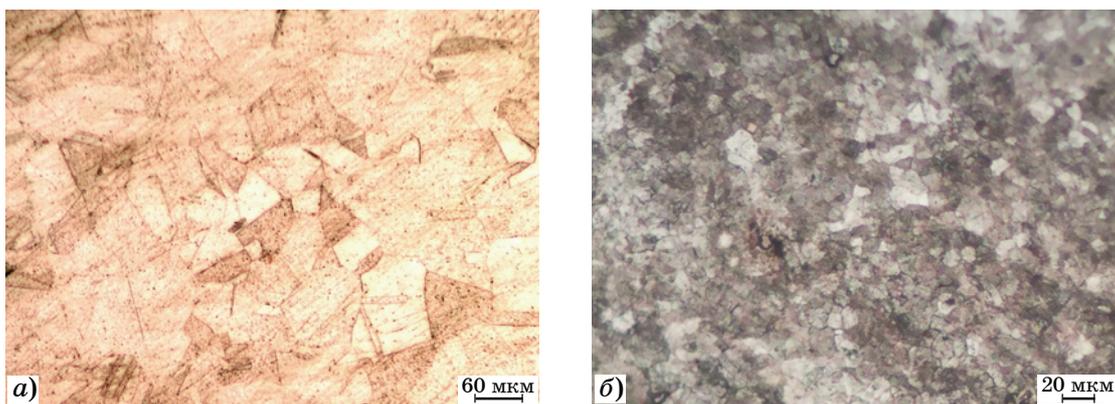
Для определения температуры M_{d30} , °С, при которой 50% мартенсита образуется в стали под воздействием деформации на 30%, использовалось уравнение [8]:

$$M_{d30} = 497 - 462[\% \text{C} + \% \text{N}] - 9,2[\% \text{Si}] - \\ - [8,1\% \text{Mn}] - 13,7[\% \text{Cr}] - 20[\% \text{Ni}] - \\ - 18,5[\% \text{Mo}].$$

В приведенных уравнениях в квадратных скобках — содержание соответствующих элементов в стали.

Полученные значения M_{d30} составили -28 и 36 °С для сталей 1 и 2 соответственно.

Проведены механические испытания исследуемых сталей (фиг. 3). Показано (табл. 3),

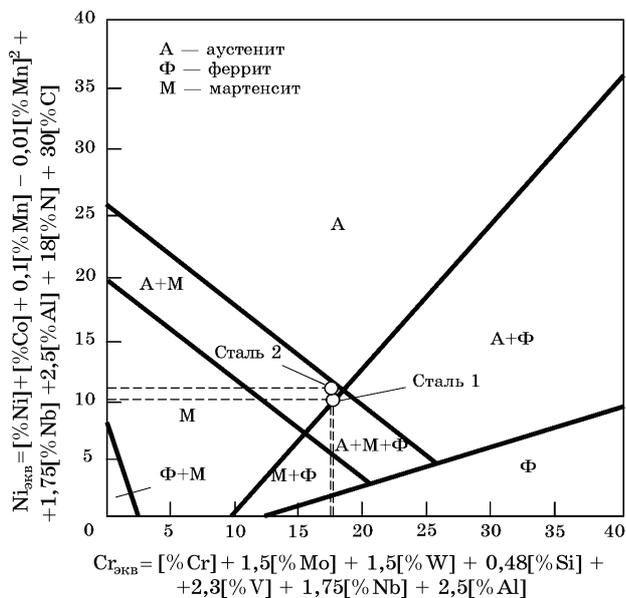


Фиг. 1. Микроструктуры сталей 1 (а) и 2 (б)

Таблица 2

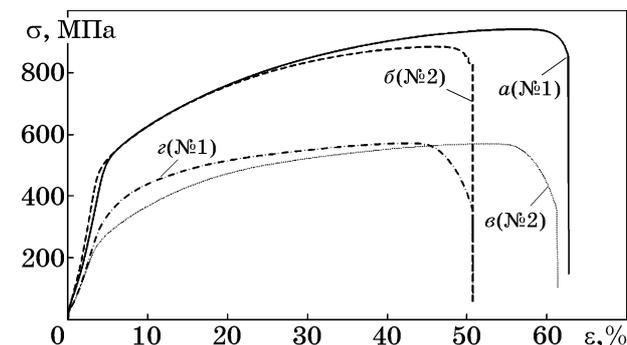
Размер зерна в исследованных сталях 1 и 2

Сталь	Размер зерна, мкм		
	max	min	средний
1	59,1	42	49,5
2	14,1	9,2	11,1



Фиг. 2. Упрощенная копия модифицированной диаграммы Шеффлера для коррозионно-стойких сталей с высоким содержанием азота с указанием расположения на ней исследованных сталей 1 и 2

что обе исследованные стали имеют сопоставимые высокие значения относительного удлинения δ . Однако прочностные характеристики стали 1 существенно выше, чем у стали 2. Так, усредненное значение предела прочности (σ_B) после испытания двух образцов стали 1 составило 914 МПа, в то время как у стали 2 оно было равным 570 МПа. Среднее значение условного предела текучести ($\sigma_{0,2}$) для стали 1 составило 503 МПа, для



Фиг. 3. Кривые растяжения сталей 1 (а, б) и 2 (в, г). В скобках указан номер образца

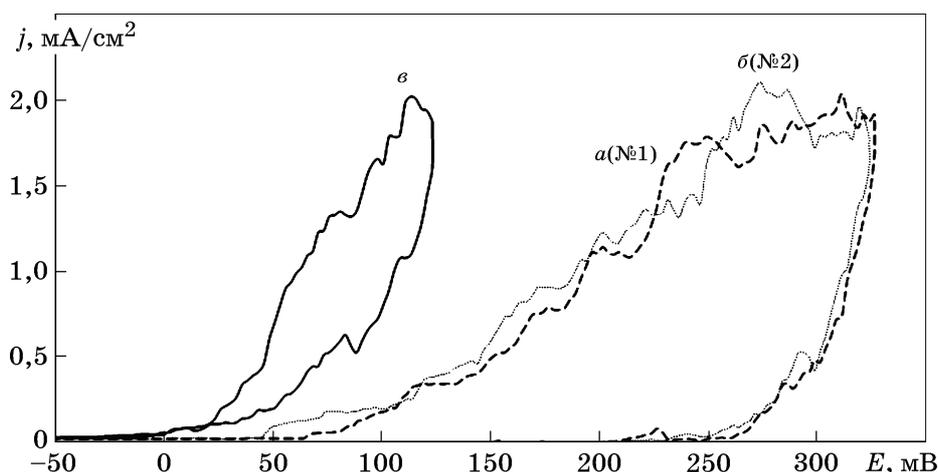
Таблица 3

Механические свойства сталей 1 и 2

Сталь	Образец	$\sigma_{0,2}$	σ_B	δ	ψ	W_s , Дж/см ³
		МПа		%		
1	№1	482	943	63	60	491
	№2	524	885	51	64	373
	Среднее	503	914	57	62	432
2	№1	328	571	57	80	243
	№2	262	569	61	81	287
	Среднее	295	570	59	81	265

стали 2 — 295 МПа. Также следует отметить, что среднее значение относительного сужения (ψ) для стали 2 составляет 81%, что несколько выше, чем у стали 1 (62%).

Полученная комбинация прочности и пластичности привела для стали 1 к среднему значению работы разрушения $W_s = 432$ Дж/см³, а для стали 2 получено соответственно 265 Дж/см³. Повышенная работа разрушения образцов стали 1 является следстви-



Фиг. 4. Анодные поляризационные кривые сталей 1 (а, б) и 2 (в). В скобках указан номер образца

ем высоких значений предела текучести и вязкости. Вероятно, что после превышения предела текучести при нагружении деформация сопровождается последовательностью структурных изменений. Скольжение сменяется двойникованием с высокой плотностью дислокаций, при этом задерживается образование шейки на образце и происходит однородное его удлинение [4].

Полученная комбинация механических свойств в предложенной системе легирования стали 1 в основном представляется следствием работы механизма твердорастворного упрочнения элементами внедрения — азотом и углеродом [9, 10], а также, в меньшей степени, элементом замещения — молибденом. По данным [4] подобное увеличение прочности в сочетании с умеренным снижением пластичности можно объяснить увеличением концентрации свободных электронов в аустените при совместном легировании углеродом и азотом по сравнению с легированием отдельно углеродом или азотом.

Полученные в результате электрохимических испытаний анодные поляризационные кривые приведены на фиг. 4.

Электрохимические исследования показали, что сталь 1 превосходит сталь 2 по стойкости против питтинговой коррозии в искусственной морской воде (табл. 4). Пассивное состояние стали 1 нарушается с образованием питтингов при усредненном потенциале $E_b = 270$ мВ, в то время как у хромоникелевой стали 2 питтинги образуются уже при потенциале 23 мВ. Для стали 1 среднее значение потенциала репассивации (E_{rp}) составило 71 мВ, для стали 2 — 21 мВ. При этом

Таблица 4

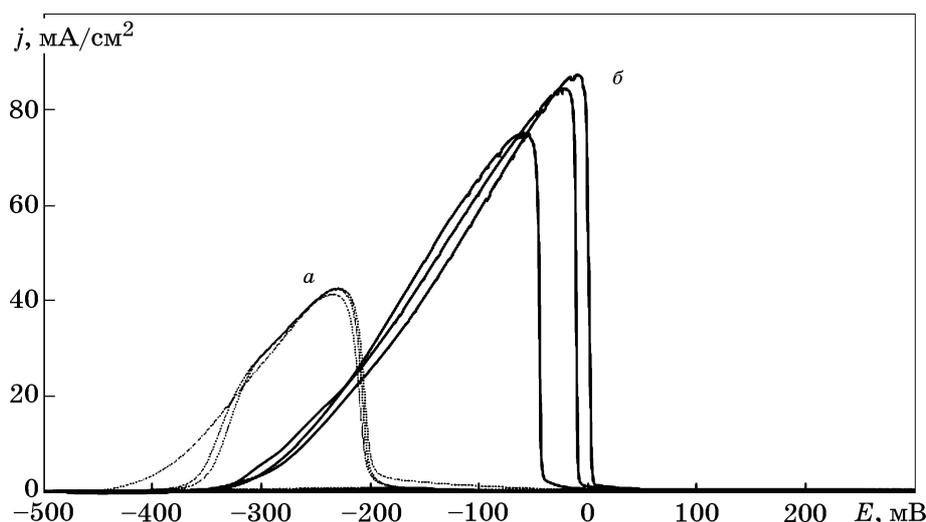
Результаты электрохимических испытаний стойкости сталей 1 и 2 против питтинговой коррозии

Сталь	Образец	E_{cor}	E_b	E_{rp}
		мВ		
1	№1	-87	272	89
	№2	-96	267	52
	Среднее	-92	270	71
2	№1	-329	23	21

сталь 1 показывает некоторую нестабильность процесса пассивации при обратной развертке потенциала, сопровождающуюся небольшими участками увеличения плотности тока на анодной кривой. Подобный эффект был также отмечен в работе [11].

По данным многих работ [1—6, 11—14] азот, находящийся в твердом растворе, повышает стойкость аустенитных нержавеющей сталей против коррозии. В работе [3] отмечено также положительное влияние на коррозионную стойкость углерода при совместном легировании с азотом и молибденом. Марганец обычно рассматривается как элемент, негативно влияющий на коррозионную стойкость [3], однако положительное влияние совместного легирования углерода и азота (C + N) компенсирует вероятное отрицательное влияние марганца в стали 1.

В результате испытаний методом потенциодинамической реактивации показано, что обе исследованные стали после аустенитизации имеют достаточно высокий уровень стойкости против межкристаллитной коррозии



Фиг. 5. Анодные потенциодинамические кривые пассивации и реактивации сталей 1 (а) и 2 (б)

Таблица 5

Результаты исследования стойкости сталей 1 и 2 против межкристаллитной коррозии

Сталь	Отношение зарядов Q_p/Q_n			
	номер цикла			среднее
	1	2	3	
1	0,03	0,025	0,03	0,028
2	0,023	0,016	0,015	0,018

(фиг. 5). Однако по величине отношения зарядов сталь 2 превосходит (имеет меньшее отношение) сталь 1 (табл. 5). Вероятно, подобные показатели обусловлены повышенным содержанием углерода в стали 1 при отсутствии стабилизации титаном или ниобием [15]. Очевидно, что требуется дополнительное исследование стали 1 на склонность к межкристаллитной коррозии после провоцирующего нагрева в температурном интервале интенсивного карбидообразования 450—800 °С. Учитывая полученные для сталей 1 и 2 результаты испытаний на склонность к межкристаллитной коррозии, до проведения дополнительных исследований сталь 1 не рекомендуется использовать как свариваемый материал, в динамически нагружаемых конструкциях, статически нагруженных деталях и узлах, а также при повышенных температурах.

Выводы. 1. Новая азотистая (0,26 мас.% N) безникелевая сталь 20X15AG10M2 имеет аустенитную структуру после исследованного режима обработки: горячая пластическая

деформация при 1200—1250 °С с последующей закалкой от 1100 °С (1 ч) в воде.

2. Сталь 20X15AG10M2 показала высокие механические свойства при испытаниях на растяжение. Характеристики относительно удлинения и относительного сужения составили 57 и 62% соответственно. При этом предел прочности был равен 914 МПа, а условный предел текучести 503 МПа.

3. Сталь 20X15AG10M2 существенно превосходит хромникелевую сталь 08X18H10T по стойкости против питтинговой коррозии. Значение потенциала питтингообразования для стали 20X15AG10M2 составило $E_b = 270$ мВ, тогда как у стали 08X18H10T этот показатель равен 23 мВ.

4. В результате испытаний на стойкость против межкристаллитной коррозии методом потенциодинамической реактивации показано, что отношение зарядов реактивации и пассивации для стали 20X15AG10M2 составило 0,028. При этом результат для стали 08X18H10T был лучше и составил 0,018.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. — (Berezovskaya, V.V. Structure and mechanical and corrosion properties of new high-nitrogen Cr-Mn steels containing molybdenum / V.V. Berezovskaya, R.A. Savrai, E.A. Merkushkin, and A.V. Makarov // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2012. Is.5. P.380—388.)
2. Березовская, В.В. Влияние деформации на структуру, механические и коррозионные свойства высокоазотистой аустенитной стали 07X16AG13M3 / В.В. Березовская, М.С. Хадыев, Е.А. Меркушкин, Ю.А.

- Соколовская // Металлы. 2013. №6. С.54—62. — (Berezovskaya, V.V. Influence of deformation on the structure and mechanical and corrosion properties of high-nitrogen austenitic 07Kh16AG13M3 steel / V.V. Berezovskaya, M.C. Khadyev, E.A. Merkushkin, Yu. A. Sokolovskaya // Russian Metallurgy (Metally). 2013. Is.11. P.855—862.
3. Шпайдель, М.О. Новые азотосодержащие аустенитные нержавеющие стали с высокими прочностью и пластичностью / М.О. Шпайдель // МитОМ. 2005. №11. С.9—14.
 4. Berns, H. Engineering materials, high interstitial stainless austenitic steels / H. Berns, V. Gavriljuk, S. Riedner. — Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2013. DOI : 10.1007/978-3-642-33701-7.
 5. Berezovskaya, V. Optimization of the composition of austenitic stainless nitrogen-containing steels with high corrosion and mechanical properties / V. Berezovskaya, E. Merkushkin, A. Ananyin // E3S Web of Conf. 121. 04002 (2019) Corrosion in the Oil & Gas Industry 2019.
 6. Merkushkin, E.A. Regularities of the influence of substitutional and interstitial alloying elements on the corrosion properties of austenitic stainless steels / E.A. Merkushkin, V.V. Berezovskaya, M.A. Serzhanin // Defect and Diffusion Forum. 2021. August. 410. P.336—341.
 7. J.Ki Leuk Lai. Stainless steels : An introduction and their recent developments / J. Ki Leuk Lai, Kin Ho Lo, Chan Hung Shek. — Bentham Science Publ., 2012. 168 p.
 8. Пикеринг, Ф.Б. Физическое металловедение и разработка сталей / Ф.Б. Пикеринг ; пер. с англ. — М. : Металлургия, 1982. 184 с.
 9. Svyazhin, A. Nitrogen steels and high-nitrogen steels : Industrial technologies and properties / A. Svyazhin, L. Kaputkina, I. Smarygina, D. Kaputkin // Steel Res. Intern. 2022. Art.2200160.
 10. Feng Shi. Effects of nitrogen content and strain rate on the tensile behavior of high-nitrogen and nickel-free austenitic stainless steel / Feng Shi, Xinyue Zhang, Tianzeng Li, Xianjun Guan, Xiaowu Li, Chunming Liu // Crystals. 2023. V.13. P.129.
 11. Fengyin Gao. Effect of nitrogen content on corrosion behavior of high-nitrogen austenitic stainless steel / Fengyin Gao, Yanxin Qiao, Jian Chen, Lanlan Yang, Huiling Zhou, Zhibin Zheng, Lianmin Zhang // Mater. Degradation. 2023. P.75.
 12. Hua-Bing Li. Pitting corrosion and crevice corrosion behaviors of high nitrogen austenitic stainless steels / Hua-Bing Li, Zhou-Hua Jiang, Yan Yang [et al.] // Intern. J. Miner., Met. Mater. 2009. V.16. №5. P.518—524.
 13. 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. Kamachi Mudali, Sudhansu Sekhar Singh // Corros. Sci. 2011. V.53. P.4178—4186.
 14. Heon Young Ya. Effects of Cr₂N on the pitting corrosion of high nitrogen stainless steels / Heon Young Ya, Hyuk Sang Kwon // Electrochimica Acta. 2007. V.52. P.2175—2180.
 15. Шлямнев, А. Нержавеющие стали с низким содержанием углерода / А. Шлямнев // Национальная металлургия. 2003. №6. С.73—75.