

На правах рукописи



МУРАДЯН Саркис Ованесович

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЛИТЕЙНОЙ
КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ,
ЛЕГИРОВАННОЙ АЗОТОМ**

Специальность: 05.16.01 – Металловедение и термическая
обработка металлов и сплавов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Научный руководитель:

Костина Мария Владимировна

Доктор технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник, ИМЕТ РАН

Официальные оппоненты:

Глезер Александр Маркович

Доктор физико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник кафедры физического материаловедения, Национальный исследовательский технологический университет "Московский институт сталей и сплавов"

Березовская Вера Владимировна

Доктор технических наук, профессор кафедры металловедения, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов».

Защита диссертации состоится *“03” марта 2016 г. в 14:00* на заседании Диссертационного Совета Д 002.060.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института (ИМЕТ РАН) и на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru>. Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru> и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат разослан « _____ » 2016 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор:



В.М. Блинов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Во многих отраслях промышленности используются металлические фасонные отливки, основными требованиями к которым являются высокая коррозионная стойкость и прочность. Для литой арматуры в нефтегазодобыче необходима также износостойкость. Большинство сталей и сплавов, применяющихся в настоящее время для изготовления таких отливок, имеют относительно низкую прочность и, зачастую, высокую стоимость. Одним из эффективных решений проблемы одновременного обеспечения прочности и коррозионной стойкости металлических отливок является использование для их изготовления высокоазотистых ($\%N \geq 0,4$) высокопрочных аустенитных сталей. За рубежом лишь одна марка литейной аустенитной стали содержит до 0,4% азота. Максимальный достигнутый для зарубежных азотсодержащих литейных сталей предел текучести составляет 240-290 МПа. В РФ только три литейные марки сталей содержат до 0,2% азота, но все они – аустенитно-ферритного класса. Разработка для нужд Российской промышленности литейной высокоазотистой аустенитной высокопрочной коррозионно-стойкой стали с содержанием азота более 0,4% N представляется весьма актуальной.

С учётом проведенного анализа был выбран подход к проведению работ: использовать для разработки новой литейной высокопрочной коррозионно-стойкой аустенитной стали систему легирования Cr-Ni-Mn-Mo-N, как позволяющую обеспечить равновесную концентрацию азота свыше 0,4%, выбрать соответствующую деформируемую сталь-прототип, обладающую комплексом высоких характеристик прочности, пластичности, коррозионной и износостойкости.

Цель работы. Разработать легированную азотом ($\geq 0,4\%N$) литейную коррозионно-стойкую аустенитную сталь, превосходящую по прочности, коррозионной и износостойкости применяющиеся коррозионно-стойкие литейные стали аустенитного класса.

Для достижения указанной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Выбор деформируемой Cr-Ni-Mn-Mo-0,5%N стали-прототипа, исследование структуры, фазового состава и механических свойств модельной отливки стали на основе стали-прототипа

2. Моделирование фазового состава вариантов композиций выбранной стали на основе расчётов содержания азота в твердом металле, с целью выбора пределов легирования, обеспечивающих наличие высокоазотистого аустенитного твердого раствора (без δ -феррита, либо с минимальным его количеством), с высоким эквивалентом стойкости к питтинговой коррозии (ЭСП).

3. Модифицирование на этой основе химического состава стали и исследование структуры и свойств соответствующих модельных отливок.

4. Исследование влияния термической обработки на фазовый состав, структуру и физико-механические свойства литого металла.

5. Исследование эксплуатационных характеристик литой стали: усталостной долговечности, коррозионной стойкости, износостойкости, механических свойств при повышенных и пониженных температурах.

Научная новизна.

1. Впервые проведено систематическое исследование, с использованием расчетных и экспериментальных данных, литейной аустенитной коррозионностойкой стали 21-22Cr-7-8%Ni-14-16Mn-Mo-V с содержанием азота ~0,5%, значением ЭСП 31-35.

2. Впервые изучены особенности кристаллизации указанной литейной аустенитной стали с ~0,5% N (определены температурно-временные параметры процесса кристаллизации, температуры ликвидус и солидус), структура, особенности её морфологии в сечениях различной толщины. Показано, что фазовый состав литой стали характеризуется наличием в аустените наноразмерных нитридов типа CrN и образующейся (в количестве 8-17%) как междендритный металл (МДМ) σ -фазы, содержащей ~28,5 % Cr, ~2,4 % Mo, ~12% Mn, ~ 3,5% Ni, высокотвердой, негативно влияющей на пластичность и ударную вязкость.

3. Для литой стали 05X22AG15H8M2ФЛ (на основе деформируемого прототипа) впервые изучена степень позитивного влияния увеличения концентрации азота на снижение объемной доли σ -фазы. Расчетная (ThermoCalc) объемная доля σ -фазы для термодинамически равновесного состояния ($V_{об.расч.}^{\sigma}$) сопоставлена с объемной долей σ -фазы, присутствующей в структуре модельных отливок с 0,47 и 0,62%N ($V_{об.эксп.}^{\sigma}$) и показано, что $V_{об.эксп.}^{\sigma}$ на ~20% меньше, чем $V_{об.расч.}^{\sigma}$.

4. Впервые проведено систематическое исследование влияния температуры и длительности гомогенизирующих отжигов (при 1100, 1150 и 1200°C, в течение 3...480 мин) с последующим охлаждением в воде на структуру, фазовый состав и механические свойства литой стали. Показано, что они способствуют развитию превращения $\sigma \rightarrow \delta \rightarrow \gamma$, полнота которого определяется температурой и длительностью отжига. Устранение σ -фазы (термической обработкой и за счет легирования азотом) позволяет реализовать присущую аустениту высокую ударную вязкость и пластичность и, соответственно, повысить предел прочности литой стали.

5. Предложен состав новой литейной высокоазотистой стали, которой дано обозначение 05X21AG15H8MФЛ (патент РФ № 2445397, 20.03.2012 г.), для которой проведено комплексное исследование свойств. Показано, что впервые для литейной аустенитной стали получено сочетание высокой статической прочности (при 20°C $\sigma_{0,2} = 370-430$ МПа; $\sigma_B = 670-700$ МПа), циклической прочности (предел усталости ~225МПа при $N=10^7$) с высокой пластичностью и вязкостью ($\delta=34-40\%$, $\psi = 50-52\%$, $KCU = 2,0-2,4$ МДж/м²), нечувствительностью к надразам, износостойкостью на уровне стали Гадфильда (110Г13Л), критической температурой питтингообразования ~43°C (на 28° выше, чем у стали AISI 316). Сталь превосходит применяющиеся в РФ литейные аустенитные стали по пределу текучести в ~2 раза, по ударной вязкости в ~4,5 раза, по твёрдости – на ~25%, по износостойкости – более чем в 10 раз, по критической температуре питтингообразования – в 2,8 раза.

6. Показано, что высокая прочность изученной литой стали обусловлена твердорастворным упрочнением азотом, а также дисперсионным твердением за счёт выделения при охлаждении стали наноразмерных частиц типа CrN, когерентных кристаллической решетке аустенита. Высокая коррозионная стойкость стали обусловлена величиной эквивалента стойкости к питтинговой коррозии ЭСП= 31÷35 и отсутствием в структуре стали карбидов хрома типа $Me_{23}C_6$.

7. Впервые изучены механические свойства новой литейной стали при повышенных и пониженных температурах. Показано, что отожжённая сталь: - является хладо-

стойкой ($KCU^{-70} = 2,3 \text{ МДж/м}^2$); - при температурах вплоть до $+350^\circ\text{C}$ превосходит по прочности и пластичности в 1,7-1,9 раза применяющиеся аустенитные стали, и литейные (типа 12Х18Н9ТЛ), и деформируемые (типа AISI 316), сохраняя при испытаниях аустенитную структуру без признаков распада.

8. В рамках предварительной оценки температурного интервала эксплуатации стали показано, что пребывание отожжённой литой стали при 600°C более 9 ч нежелательно, ввиду распада аустенита (по схеме: $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow (\gamma') + \sigma$) и снижения ударной вязкости ниже 1 МДж/м^2 . Вместе с тетрагональной σ -фазой микронного размера, равномерно распределенной в аустените состаренной стали, обнаружены выделения ОЦК χ -фазы $\text{Fe}_{18}\text{Cr}_6\text{Mo}_5$, возможно - промежуточной фазы при превращении $\delta \rightarrow (\gamma') + \sigma$. Данным экспериментом также показано, что кратковременное пребывание стали при температурах сварочного цикла не может привести к деградации аустенита, ухудшающей его механические свойства.

Практическая значимость

1. Предложен состав новой литейной высокоазотистой стали 05Х21АГ15Н8МФЛ (патент РФ № 2445397) и режимы её термической обработки, обеспечивающие при $-70 \div +350^\circ\text{C}$ высокую механическую прочность, пластичность и вязкость (в т.ч. при -70°C $KCU^{-70} = 2,31 \text{ МДж/м}^2$), нечувствительностью к надразам. При 20°C сталь имеет $\sigma_{0,2} = 400-430 \text{ МПа}$; $\sigma_B = 670-700 \text{ МПа}$, $\delta = 34-40\%$, $\psi = 50-52\%$, $KCU = 2,0-2,4 \text{ МДж/м}^2$, предел усталости $\sim 225 \text{ МПа}$ при $N=10^7$, обладает износостойкостью на уровне стали Гадфильда (110Г13Л). Сталь имеет критическую температуру питтингообразования $\sim 43^\circ\text{C}$. Сталь превосходит применяющиеся в РФ литейные аустенитные стали по пределу текучести в ~ 2 раза, по ударной вязкости в $\sim 4,5$ раза, по твёрдости – на $\sim 25\%$, по износостойкости – более чем в 10 раз, по критической температуре питтингообразования – в 2,8 раза. Перспективна для изготовления литой арматуры в нефтегазовой отрасли, судостроении. Планируется выпуск из неё литейных заготовок для специальной арматуры на новом литейном заводе в г. Воронеж. Из стали изготовлены опытные отливки; она успешно прошла натурные испытания в ООО «Сургутнефтегаз».

2. Для литых сталей изученного типа предложен комплексный подход предварительной расчётной оценки их фазового состава. Получен массив более чем 1260 вариантов сочетания легирующих элементов (мас.%, 0,02...0,08 С, 6...8 Ni, 18...22 Cr, 13...18 Mn, 0,5...2,0 Mo, от 0,1 до 0,5 V и Nb) для которого рассчитаны значения содержания азота [N] и построены зависимости [N] от содержания Cr при различных уровнях и сочетаниях концентраций Ni, Mn, Mo, V, Nb.

3. На основании исследований сделаны рекомендации для деформируемых сталей по термической обработке и оптимизации химического состава (стали-прототипа и стали 04Х20Н6Г11М2АФБ. Рекомендации, успешно проверенные экспериментально, позволяют избежать в горячеканном и горячекованом металле появления частиц строчечного дельта-феррита, приводящего к растрескиванию при деформации.

4. Теоретические и экспериментальные данные, полученные в настоящей работе, включены в курс лекций по дисциплинам «Новые металлические материалы», «Новые металлические материалы со спецсвойствами» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «МАТИ - Российский государственный технологический университет имени К.Э.Циолковского».

Основные положения, выносимые на защиту

1. Обоснование выбора химического состава новой литейной стали 05X21АГ15Н8МФЛ на основе комплексного подхода, включающего следующие этапы:

- выбор деформируемой стали-прототипа 05X22АГ15Н8М2Ф;
- расчеты растворимости азота при варьировании содержания основных ЛЭ в пределах (мас.%): - 18-22 Cr, 6-8 Ni, 13-18 Mn, 0,5-2 Mo, 0,02-0,08 C, 0,1-0,3 V;
- отбор оптимальных композиций из расчетного массива данных с расчетным содержанием азота с использованием следующих критериев:
 - наличие аустенитной структуры стали (с применением модифицированной диаграммы Шеффлера и критерия $\Delta = 1.17 * Cr_{экв} - Ni_{экв} \leq 11,16$);
 - отсутствие карбидов хрома типа $Cr_{23}C_6$ (критерий $[C]/[N] \leq 0,15$);
 - обеспечение высокой коррозионной стойкости: $PREN = ЭСП = \%Cr + 3.3 \cdot \%Mo + 16 \cdot \%N \geq 31$;
 - максимально возможное содержание азота.

- расчеты термодинамически равновесного фазового состава (методом Thermo-Calc);

2. Закономерности структуро- и фазообразования при кристаллизации литой стали на основе 05X22АГ15Н8М2ФЛ, в том числе – температурно-временные параметры процесса кристаллизации, температуры ликвидус и солидус, структура, особенности её морфологии в сечениях различной толщины, фазовый состав литой стали, характеризующийся отсутствием в аустените карбидов $Me_{23}C_6$ и δ -феррита (1 - 0%), наличием наноразмерных нитридов типа CrN и образующейся как междендритный металл, в количестве 8-17 об.%, высокотвердой σ -фазы химического состава $\sim 28,5 \%Cr$, $\sim 2,4 \%Mo$, $\sim 12\% Mn$, $\sim 3,5\% Ni$, негативно влияющей на пластичность и ударную вязкость.

3. Закономерности изменения структуры и фазового состава литейной стали предложенной марки 05X21АГ15Н8МФЛ при варьировании в пределах марочного состава феррито- и аустенитообразующих элементов, в том числе - степень позитивного влияния азота на снижение объемной доли σ -фазы. Увеличение его содержания в стали на 0,15%, с 0,47 до 0,62 %N снижает содержание σ -фазы в стали \sim в 10 раз, с 10-12 до $\sim 1\%$. При этом объемная доля σ -фазы в металле экспериментальных плавок на $\approx 20\%$ меньше, чем рассчитанная для этих композиций методом ThermoCalc.

4. Закономерности эволюции литой структуры при высокотемпературной гомогенизирующей термической обработке стали: протекание фазовых превращений $\sigma \rightarrow \delta \rightarrow \gamma$ в результате отжигов при 1100-1200°C с последующим охлаждением в воде, зависимость их полноты от температуры и длительности отжига. Зависимость механических свойств стали от структурно-фазового состояния стали, формируемого гомогенизирующей термообработкой, в том числе – повышение ударной вязкости в ~ 20 раз за счет устранения σ -фазы.

5. Закономерности изменения структуры и фазового состава при старении предварительно гомогенизированной новой литейной стали 05X21АГ15Н8МФЛ. В том числе – распад аустенита по схеме: $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow (\gamma') + \sigma$ и снижения ударной вязкости ниже 1 МДж/м² в случае, если длительность пребывания стали при 600°C превышает 9 ч; выявление наряду с выделениями тетрагональной σ -фазы, равномерно распределенными в аустените состаренной стали, выделений ОЦК χ -фазы $Fe_{18}Cr_6Mo_5$, возможно - промежуточной фазы при превращении $\delta \rightarrow (\gamma') + \sigma$.

6. Предложена новая литейная сталь 05X21AG15N8MФЛ с экспериментально подтвержденными свойствами. Наличие у стали высоких литейных свойств (высокой жидкотекучести, отсутствие склонности к трещинообразованию и пленообразованию). Наличие у термически обработанной стали высоких физико-механических свойств и коррозионной стойкости, хладостойкости (до -70°C) и прочности при испытаниях на растяжение в интервале температур от 20 до 350°C . Сталь превосходит применяющиеся в РФ литейные аустенитные стали по пределу текучести в ~ 2 раза, по ударной вязкости в $\sim 4,5$ раза, по твердости – на $\sim 25\%$, по износостойкости – более чем в 10 раз, по критической температуре питтингообразования – в 2,8 раза.

Достоверность и надежность полученных результатов, обоснованность сделанных выводов обусловлены: использованием взаимодополняющих прямых и косвенных методов исследований, современного научного оборудования; большим объемом проведенных экспериментов, испытаний в соответствии с принятыми стандартами, соотношением результатов и литературными данными.

Личный вклад соискателя. Соискатель принимал участие в постановке задач и экспериментов, самостоятельно анализировал их результаты. Эксперименты и испытания выполнены им лично, либо с его непосредственным участием. Публикации подготовлены при участии соавторов.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертация соответствует пунктам 2,3,4,6,8 паспорта специальности 05.16.01 «Металловедение и термическая обработка металлов».

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на следующих конференциях и семинарах: 10-th, 12 International Conference on High Nitrogen Steels, HNS-2009, -2012, Moscow, МИСиС, 2009, Hamburg, Germany, 2014; VI, VII, VIII, IX, X Российские ежегодные конф. молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов", Москва, ИМЕТ РАН, 2009-2014 гг.; X, XI Уральская школа-семинар металлургов-молодых ученых, Екатеринбург, 2009, 2010; XVI международная научно-техническая конф. «Проблемы ресурса и безопасной эксплуатации материалов и конструкций», г. Санкт-Петербург, 2011 г; международн. конф. «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии», Москва, ВИАМ, 2011 г; XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Волгоград, 2011 г; «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», М., МИСиС, 2011 г; IV, V междунар. конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» DFMN-2011, -2013, Москва, ИМЕТ, 2011, 2013 г; «III Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы», Москва, ИМЕТ РАН, 2012 г; Международная научно-техническая конф. "Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России", Москва, 2012 г; Вторая Всероссийская молодежная научно-техн. конф. с междунар. участием "Инновации в материаловедении", Москва, ИМЕТ РАН, 2015; Научно-практическая конф. «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР», 2015, г. Екатеринбург, ИМЕТ УрО РАН.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 7 статьях в рецензируемых журналах и в 18 сборниках трудов и тезисов россий-

ских и международных конференций, а также в 1 патенте. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав и выводов по главам, общих выводов и списка литературы. Объем диссертации составляет 132 страницы, включая 59 рисунков, 34 таблицы и список литературы из 131 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложены проблемы, на решение которых направлена диссертационная работа, и заложенная в её основу идеология (разработки школы акад. РАН О.А. Банных и проф. В.М. Блинова), обоснована актуальность работы, указаны цели и задачи работы, а также изложены научная новизна, практическая значимость полученных в работе результатов и приведены положения, выносимые на защиту.

Первая глава – обзор литературы по применяющимся литейным коррозионно-стойким аустенитным сталям и возможным способам повышения их прочности и других эксплуатационных свойств.

Для производящихся в РФ и в мире литейных коррозионно-стойких сталей, особенно – аустенитных, в т.ч. – азотсодержащих, проведен (в т.ч. с использованием баз данных по стандартам и номенклатуре) анализ достигнутого для них в настоящее время уровня прочности, пластичности и коррозионной стойкости. Показано, что за рубежом эффективно используется легирование литейных Cr-Mn-Ni, Cr-Mn-Ni-Mo, Cr-Ni-Mo сталей, в том числе – аустенитных – азотом для повышения их прочности и коррозионной стойкости. В России литейные аустенитные азотсодержащие стали отсутствуют¹. За рубежом насчитывается около 20 марок азотсодержащих литейных сталей, из них 5 марок сталей с содержанием азота до 0,26% имеют аустенитную структуру, в которой может содержаться до 20% феррита; лишь одна сталь содержит до 0,4% азота. Большинство (85-90%) литейных коррозионно-стойких сталей представляет собой Cr-Ni-(Mo)-Si стали, иногда стабилизированные титаном (если речь идет об аустенитных сталях), которые не содержат в своем составе более 1-2% марганца, повышающего растворимость азота в аустените, в отличие от кремния. Все литейные стали аустенитного класса, не легированные азотом, имеют предел текучести не выше ~200 МПа; для литейных азотсодержащих преимущественно аустенитных сталей $\sigma_{0,2} \leq 290$ МПа. Повышение прочности этих сталей обеспечивается повышением доли феррита в структуре стали. Величина ЭСП отечественных литейных коррозионно-стойких (не входящих в категорию высоконикелевых жаропрочных) сталей не превышает 30, у зарубежных Cr-Ni преимущественно аустенитных сталей, с содержанием до 15% Ni, ЭСП достигает 30-34. Ранее в России была показана возможность получения аустенитной литой Cr-Mn-Ni стали с пределом текучести более ≥ 345 МПа, высокой ударной вязкостью и ЭСП=26-27, которая упрочнялась за счёт легирования азотом (0,36-0,46%)². Однако литейных сталей аустенитного класса, легированных азотом, по стандартам или ОСТам на отливки в нашей стране не выпускают.

В обзоре рассмотрены также:- фазовый состав коррозионно-стойких аустенитных сталей (особенно – фазы, чаще всего встречающиеся в аустенитных сталях

¹ Согласно ГОСТ 977-88 «Отливки стальные. Общие технические условия»

² М.В. Приданцев, Н.П. Талов, Ф.Л. Левин. Высокопрочные аустенитные стали. - М.: Металлургия, 1969. - 248 с.

содержащих азот, и оказывающие влияние на их свойства); положительное влияние азота на коррозионную стойкость нержавеющей сталей.

Отдельный раздел обзора литературы посвящен выбору деформируемой стали-прототипа. Комплекс механических и коррозионных свойств (в т.ч. наличие ЭСП свыше 30), а также износостойкость и стабильность аустенита к образованию мартенсита охлаждения, которыми обладает разработанная ранее в ИМЕТ РАН^{3,4} деформируемая сталь 05X22АГ15Н8М2Ф с ~0,5% N, делает её перспективной в качестве стали-прототипа для разработки литейной высокоазотистой стали аустенитного класса для коррозионностойких отливок сложной конфигурации.

Во второй главе описаны материалы и методы исследования, использованные для решения поставленных задач.

С целью уточнения пределов легирования разрабатываемой на базе деформируемой стали 05X22АГ15Н8М2Ф аустенитной высокоазотистой коррозионностойкой высокопрочной литой Cr-Ni-Mn-N-Mo-ЛЭ стали осуществляли:

1) термодинамические расчёты предельной растворимости азота в жидкой фазе [N] при варьировании содержания основных ЛЭ (мас.%, 18-22 Cr, 6-8 Ni, 13-18 Mn, 0,5-2 Mo, 0,02-0,08 C, 0-0,5 V, Nb), по формуле: $\lg [N] = -560/T - 1,06 - (2600/T - 0,39) \cdot \{-0,048([Cr]+0,5[Mn]-2,45[C] - 0,9[Si] - 0,23[Ni]+0,27[Mo]+2,04[V]-0,12[Cu]-0,15[S] - [P]+0,41[W])+3,5 \times 10^{-4}([Cr]+0,5[Mn]-2,45[C]-0,9[Si]-0,23[Ni]+0,27[Mo]+2,04[V] - 0,12[Cu] - 0,15[S] - [P]+0,41[W])^2\} + (700/T - 0,37)^5$;

2) отбор оптимальных композиций из расчетного массива данных с расчетным [N] с использованием критериев:

- Получение аустенитной структуры стали: $\Delta = 1,17 \cdot Cr'_{\text{эКВ}} - Ni'_{\text{эКВ}} \leq 11,16$ при оценке фазового состава по фазовой диаграмме Шеффлера

- Отсутствие карбидов хрома типа Cr₂₃C₆: $[C]/[N] \leq 0,15$

- Обеспечение высокой коррозионной стойкости: ЭСП = $\%Cr + 3,3 \cdot \%Mo + 16 \cdot \%N \geq 31$

- Обеспечение высокой прочности: за счет max [N]

На основании сделанных расчётов [N] в твердом металле и оценки фазового состава для 1260 вариантов сочетания легирующих элементов в системе Fe-Cr-Ni-Mn-N-Mo-ЛЭ, был сделан выбор пределов легирования для получения высокопрочной и коррозионностойкой аустенитной литой стали, для дальнейшего исследования (масс.%): Fe – (19÷23)% Cr – (14÷16)% Mn – (6÷9)% Ni – (0,5÷1,5)% Mo – (0,1÷0,2)% V – (0,0÷0,30)% Nb – (0,45÷0,7)% N – (0,02÷0,06)% C. Затем были получены и исследованы модельные отливки: на основе стали-прототипа и новой литейной стали, модифицированный состав которой был обозначен маркой 05X21АГ15Н8МФЛ. Химический состав исследованных в работе экспериментальных литых азотистых сталей представлен в таблице 1.

³ Е.В. Блинов. Разработка высокопрочного коррозионно-стойкого высокоазотистого немагнитного сплава для высоконагруженных деталей. Дисс. на соискание уч. степени к.т.н.. М., ИМЕТ РАН, 2008 г., 156 стр.

⁴ Высокопрочная и высоковязкая немагнитная свариваемая сталь. В.М. Блинов, О.А. Банных, А.А. Ильин, О.Г. Соколов, М.В. Костина, Е.В. Блинов, Л.Г. Ригина, Т.Н. Зверева. Пат. РФ №2303648, 21.11.2005 г.

⁵ предложенной в работе Л.Г. Ригиной, Я.М. Васильева, В.С. Дуба и др. «Легирование стали азотом», М., Электromеталлургия, 2005, №2, с.14-21

Таблица 1 – Химический состав экспериментальных литых азотистых сталей

Пл.	Химический состав, % масс											
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	S	P	N	B	Nb
1	0,04	14,4	0,24	22	7,6	1,12	0,22	0,01	0,011	0,47	0,004	-
2	0,02	15,5	0,23	20,3	7,1	0,9	0,17	0,008	0,01	0,47	-	0,12
3	0,03	14,8	0,2	20	7,8	0,83	0,2	0,008	0,01	0,62	-	0,01

Стали выплавляли в ОАО НПО «ЦНИИТМАШ», в открытой индукционной печи методом сплавления чистых шихтовых компонентов. Азот вводили в металл с помощью азотированного феррохрома с содержанием азота ~10%. Заливку проводили в формы из холодно-твердеющей смеси. Из стали №1 (68 кг) была получена отливка в виде многоступенчатой плиты с толщиной ступеней от 50 до 1 мм, длиной 725 мм, шириной 286 мм (см. сечение отливки на рис.1). Это позволило смоделировать процесс затвердевания литых заготовок толщиной 1...50 мм и Ø до 120 мм. Ступени толщиной 1 и 2 мм позволили оценить жидкотекучесть стали, ее способность заполнять тонкие сечения отливки. Стали составов №№2 и 3 заливали в формы размерами 650x220x40 мм; для плавки 2 с питателем, для плавки 3 без питателя. Кинетику кристаллизации стали пл. 1 изучали по данным замеров температуры термopарами, размещенными в центре стенок формы отливки (ступень 50 мм, с момента заливки металла, в течение времени затвердевания и охлаждения отливки.

Микроструктуру сталей исследовали на световом микроскопе Olympus, применяя методы количественной металлографии для определения объемных долей структурных составляющих (программа ATLAS). Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (в железном излучении). Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) тонких фольг проводили на электронных микроскопах ЭМВ-100Л и Теснаі G²30ST. Для исследования образцов на микроскопе Теснаі G²30ST фольги изготавливали с помощью сфокусированного ионного пучка на установке Quanta 200 3D. Растровую электронную микроскопию (РЭМ) осуществляли с использованием электронного микроскопа LEO 1420 с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) Oxford Instruments model 7424.

Содержание феррита измеряли магнитометрическим методом прибором МВП-2М (диапазон измерения 0 - 25%; предел допускаемой основной погрешности определения ферритной фазы, % $0,05 \cdot (1 + X_{\text{фи}})$, где $X_{\text{фи}}$ - измеренное количество ферритной фазы, %).

Испытания на растяжение проводили по ГОСТ 1497-84 на 10 тонной установке Instron 3382, на ударный изгиб – по ГОСТ 9454-78 на установке Amsler RKP 450 Zwick/Roell. Испытания на усталость проводили по ГОСТ 25.502-79 на плоских образцах типа IV на 10 тонной сервогидравлической машине Instron 8801 с частотой 40 Гц в условиях повторного растяжения при асимметрии цикла $R = 0,1$ при комнатной температуре. База - 10^7 циклов. (В плоских образцах напряжение распределяется равномерно по сечению рабочей части; кромки образцов – дополнительный концентратор напряжений, на них чаще всего происходит зарождение трещин). Микротвердость определяли по ГОСТ 9450-76 на твердомере Volpert 402MVD при нагрузке 10 и 50 г и выдержке под нагрузкой 10 с.

Износостойкость экспериментальных сталей определяли по отношению к износу эталона из стали Гадфильда 110Г13Л в условиях сухого трения по абразиву:

$\varepsilon = \Delta M_{\varepsilon} / \Delta M_0$, где ε – относительная износостойкость, ΔM_{ε} – потеря массы ст. 110Г13Л, ΔM_0 – потеря массы испытуемого образца.

Испытания на межкристаллитную коррозию (**МКК**) проводили по ГОСТ 6032-2003 методом АМУ на плоских образцах. Испытания на стойкость к питтинговой коррозии (**ПК**) проводили, оценивая потерю массы в 10% растворе $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, по ГОСТ 9.912-89 и ГОСТ 9.908-85, на образцах $20 \times 30 \times (1-5)$ мм, с отверстием $\varnothing 3$ мм на расстоянии 5 мм от верхней кромки образца с зеркально отполированными поверхностями.

Термодинамическое моделирование фазового состава сталей было произведено с использованием программы Thermo Calc. Расчеты проводили для давления 1 атм и интервала температур от 600°C до 1200°C с шагом итерации равным 8°C .

В третьей главе описано исследование структуры, фазового состава и физико-механических свойств новой литейной аустенитной Cr-Ni-Mn-Mo-V-N в исходном литом состоянии.

Полученный литой металл отливки состава №1 – плотный, без газовых пор, что свидетельствует об усвоении металлом растворенного в расплаве азота. На литой поверхности нет признаков пригара, плен и заворотов металла. Сталь обладает высокой жидкотекучестью, превосходящей таковую у принятой за эталон Ст 35Л. Она не склонна к трещинообразованию. Сталь имеет крупнокристаллическую макроструктуру. В центральной зоне отливки наблюдается зона равноосных кристаллов; далее имеется выраженная транскристаллизационная зона ориентированных столбчатых кристаллов (вплоть до ступени толщиной 20 мм), рис. 1.



Рис. 1 – Макроструктура тела опытной модельной отливки

С использованием программного комплекса Thermo-Calc была рассчитана фазовая диаграмма данной стали (рис.2 а). Согласно этой диаграмме, первые выделяющиеся в расплаве при его охлаждении до $\sim 1380^\circ\text{C}$ кристаллы твердой фазы представляют собой δ -феррит, затем кристаллизация идет в интервале $1330-1355^\circ\text{C}$ в области Ж+феррит+аустенит. Количество первых порций феррита, в соответствии с расчетом равновесной объемной доли фаз должно быть $\sim 16\%$ (рис.2 б). В неравновесных условиях кристаллизации металла в литейной форме количество этого высокотемпературного феррита может быть иным.

Экспериментальные данные по кинетике кристаллизации стальной отливки хорошо согласуются с результатами расчета фазового состава. Литая микроструктура стали пл.1 представляет собой крупные дендриты аустенита и междендритный металл (МДМ), рис. 3. Размер дендритов зависит от толщины ступени и, соответственно, скорости кристаллизации. МДМ представляет собой σ -фазу: РФА МДМ в виде электрохимически выделенного анодного осадка показал, что набор межплоскостных расстояний для него близок набору линий σ -фазы системы FeCr. По данным РЭМ + МРСА однородных участков МДМ, указанных стрелками на рис.4 (б, в), σ -фаза обогащена хромом и молибденом, ($\sim 28,57\% \text{Cr}$, $\sim 2,8\% \text{Mo}$, $\sim 12\% \text{Mn}$, $\sim 3,5\% \text{Ni}$). Микротвердость кристаллов σ -фазы $\approx 900 \text{ Н}_{\text{ц}}$, средняя твердость аустенита $\approx 400 \text{ Н}_{\text{ц}}$.

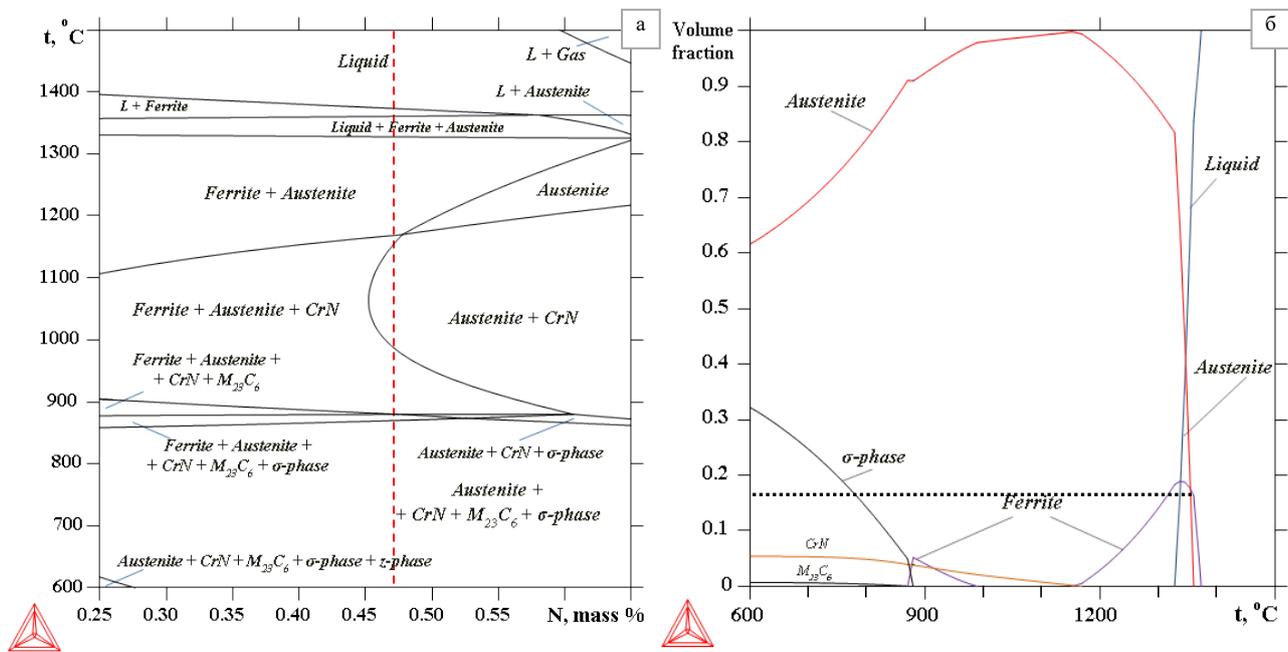


Рис.2 – Расчёты термодинамически равновесного фазового состава для стали пл. 1: а - фазовая диаграмма при содержании азота от 0,25 до 0,65 масс.%; ----- содержание азота в исследованной стали; б - объемная доля фаз в стали в интервале температур 600 – 1500°С;..... - количество δ -феррита, образовавшегося в жидкой фазе до начала образования кристаллов аустенита

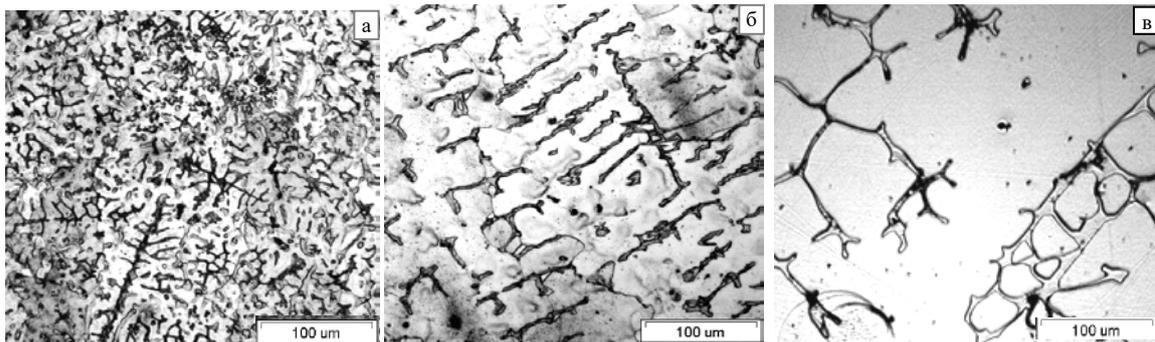


Рис. 3 – Микроструктура ст. пл.1 в сечениях толщиной: 1-2 мм (а), 5-10 мм (б) и 40 мм (в).

Исследования методом ПЭМ подтвердили наличие в структуре литой стали 05X22AG15H8M2ФЛ наноразмерных (~ 4 нм) частиц нитридов CrN и значительного содержания σ -фазы, а также показали, что перлитоподобный вид некоторых выделений МДМ (как на рис. 4 б-в), обусловлен прослойками в σ -фазе аустенита толщиной около 0,5 мкм (рис. 5 а-в). Определенная металлографическим методом объемная доля МДМ в аустенитной матрице составляла от 7 до 17% (в ступени 40 мм $\sim 12\%$). С учетом того, что часть МДМ – двухфазная смесь $\sigma+\gamma$, истинное содержание σ -фазы меньше определенного металлографически. Локальным методом ПЭМ кристаллов карбидов Cr_{23}C_6 , а также δ -феррита, в исследованных участках тонкой фольги литой стали обнаружено не было. Ферритометрия показала, что в разных участках ступеней исследованной модельной отливки плавки №1 количество феррита составляет от 0 до 0,25%.

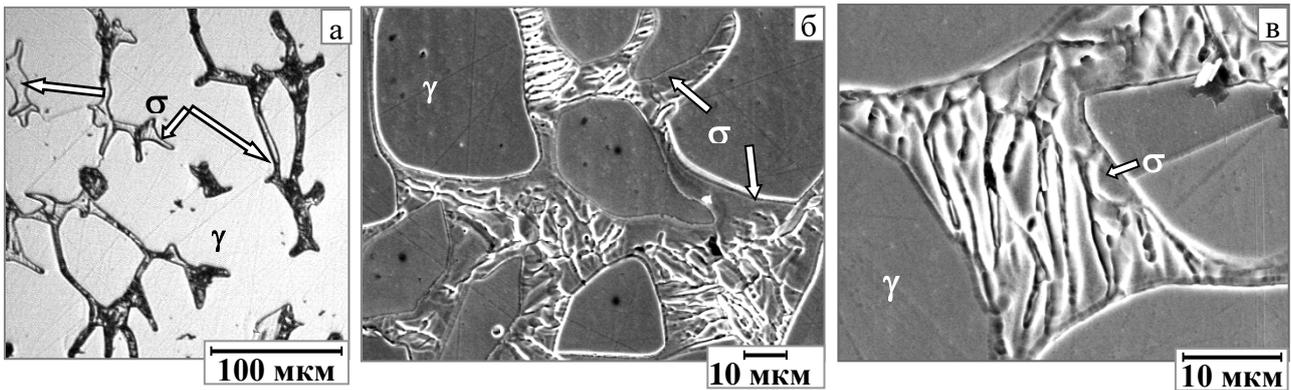


Рис. 4 – Структура литой стали 05X22AG15H8M2ФЛ, участки МДМ, однородные и неоднородные по структуре: а – $\times 100$; б, в – РЭМ, $\times 1500$ и $\times 5000$

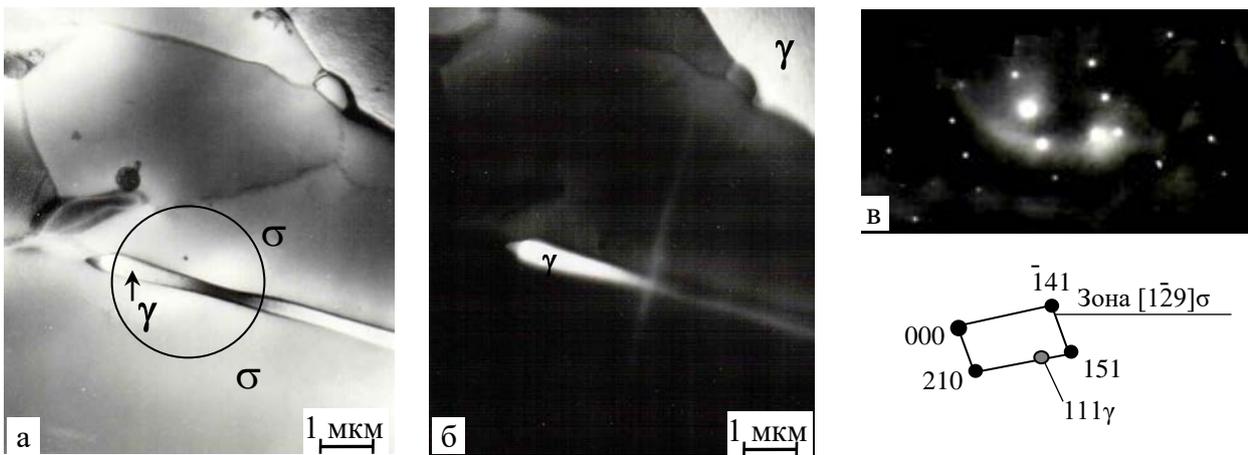


Рис. 5 – Тонкая структура литой стали 05X22AG15H8M2ФЛ: а – σ -фаза с прослойками аустенита; б – темнопольное изображение участка на рис. а в «свете» рефлекса 111γ ; в – микродифракция с участка на рис. а и схема её расшифровки.

Литая, термически не обработанная сталь 05X22AG15H8M2ФЛ при 20°C имеет $\sigma_{0,2} = 390\text{--}400$ МПа, вдвое выше, чем у сталей типа 12X18H9ТЛ, однако является хрупкой ($\delta \leq 3\%$, КСУ $\leq 0,1\text{--}0,15$ МДж/м²). Её высокий предел текучести обусловлен твердорастворным упрочнением аустенита азотом и эффектом дисперсионного твердения, за счёт частиц CrN. Низкая пластичность и ударная вязкость связаны с тем, что на границе раздела «МДМ (σ -фаза) / аустенит» при деформации легко зарождаются и распространяются трещины, тем более что размер зерен в литом металле $\gg 500$ мкм и межзеренные границы не вносят вклада в его упрочнение.

С учетом проведенных предварительных расчетов вариаций составов стали, для оценки возможности снижения доли σ -фазы в литой стали за счет варьирования концентрации Cr, Mo, N, были изготовлены и исследованы отливки из сталей плавков №2 и №3 модифицированного химического состава, с более низким содержанием Cr и Mo, а также с повышенным содержанием N, см. табл. 1.

Для сталей пл. 2 и 3 методом Thermo-Calc были также проведены расчеты объемной доли фаз для термодинамически равновесного состояния (рис.6). При снижении концентрации Cr и Mo и повышении содержания в стали N с 0,47 до 0,62 % верхняя граница температурного интервала существования σ -фазы снижается с 875°C до $\sim 805^\circ\text{C}$, а объемная доля σ -фазы снижается на треть (пл. 1 и 3, рис.6 а и в). При этом сталь пл.2 и 3 в равновесном состоянии не должна содержать феррита. Содержание нитридов CrN в ст. пл.3 повышено, по сравнению со сталями пл.№1 и №2.

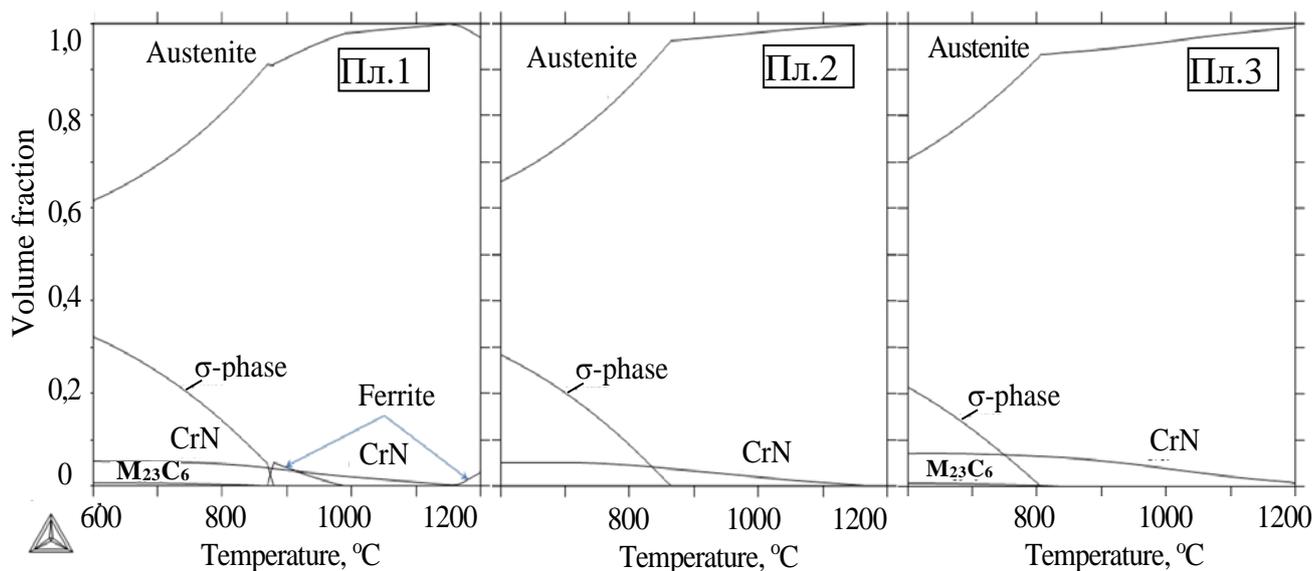


Рис. 6 – Результаты расчета объемной доли фаз в сталях пл. 1-3 в условиях термодинамического равновесия при 600-1200°C

Для сталей пл. 1 и 2 верхний температурный предел существования нитридов CrN – температура ~1150°C, в стали пл.3 эти нитриды не растворяются полностью вплоть до 1200°C. По данным ферритометрии литых сталей феррит в их составе практически отсутствует (пл. 1 - 0,25%; пл.2 – 0,15%; пл.3 – 0,21%). Микроструктура литой стали пл. 2 подобна микроструктуре плавки 1 (рис. 7 а), что соответствует и расчетным фазовым диаграммам. По данным РЭМ+МРСА включения σ-фазы в литой стали пл. 2 и 3, подобно пл. 1, обогащены Cr на 8-9 % и Mo на 1-1,5 %, а также обеднены Mn на 2-3 % и Ni ~4 % по сравнению с аустенитом. По данным РФА σ-фаза имеет параметры кристаллической решетки $a=8,52 \text{ \AA}$, $c=4,43 \text{ \AA}$

Проведенные исследования позволили установить наличие корреляции между расчётными данными равновесного количественного фазового состава исследованных сталей и экспериментальными данными: для пл.1, 2, 3 % $\sigma_{\text{расч}}=32, 29$ и 21 об.%, соответственно, тогда как % $\sigma_{\text{эксп.}} = \% \sigma_{\text{расч}} - 20$, т.е., соответственно $12, 9$ и 1 об.%. Увеличение содержания азота в стали с $0,47$ до $0,62$ % снижает содержание σ-фазы в стали ~ в 10 раз, с ~12% в ст.пл.1 (рис.2), до ~ 1 % σ-фазы в стали пл.3 (рис.7 б).

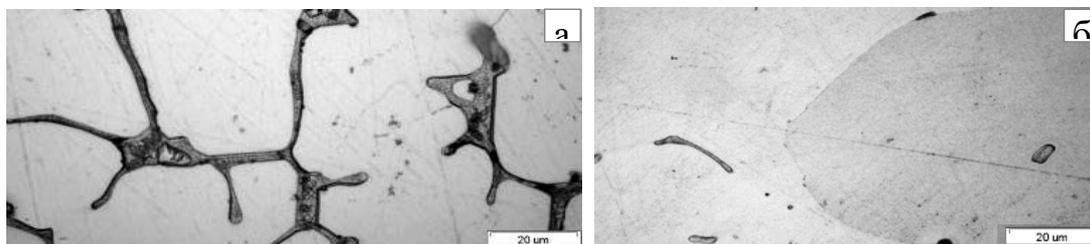


Рис. 7 – Микроструктуры стали плавки 2 (а) и 3 (б)

Полученные результаты хорошо согласуются с известными данными о подавлении азотом образования σ-фазы. Средняя длина включений σ-фазы в стали пл.3 100-200 мкм, средняя ширина 5-10 мкм. Они в 2-5 раз меньше включений в стали пл.1. Уменьшение объемной доли σ-фазы до ~1% (по сравнению со сталью пл.1) повысило более чем в 10 раз пластичность (до $\delta = 34\%$), в 5-7 раз ударную вязкость ($KCU=0,55 \text{ МДж/м}^2$), в 1,5 раза предел прочности ($\sigma_B = 681 \text{ МПа}$).

С учетом результатов расчетов и экспериментальных данных о положительном влиянии азота на микроструктуру и свойства литой стали её химический состав был откорректирован и обозначен маркой 05X21АГ15Н8МФЛ, в отличие от деформируемой стали-прототипа, обозначаемой маркой 05X22АГ15Н8М2Ф.

В четвертой главе описаны структура и свойства новой литейной аустенитной Cr-Ni-Mn-Mo-V-N стали после высокотемпературных тепловых выдержек (гомогенизирующих отжигов).

Точка Кюри для сигма-фаз различного химического состава находится существенно ниже 20°C, поэтому при 20°C σ -фаза в стали 05X22АГ15Н8М2ФЛ немагнитна. Результаты ферритометрии образцов этой стали после отжига при 1200°C (от 3 до 60 мин), с последующей закалкой в воде, свидетельствуют о превращении присутствующей в структуре сигма-фазы в δ -феррит (табл. 2).

Таблица 2 – Результаты определения количества ферромагнитной фазы в литой стали 05X22АГ15Н8М2ФЛ и после отжига при 1200°C 1-60 мин, вода

№	Длительность выдержки при 1200 °С, мин	% ферромагнитной фазы				№	Длительность выдержки при 1200 °С, мин	% ферромагнитной фазы			
			мин	макс	±				мин	макс	±
1	0	0,093	0,06	0,13	0,035	4	5	5,234	4,14	6,52	1,19
2	1	0,1	0,09	0,12	0,015	5	20	4,307	3,85	4,61	0,38
3	3	4,28	3,89	4,94	0,525	6	60	4,753	4,13	5,46	0,665

После превращения $\sigma \rightarrow \delta$ морфология литой структуры остается почти неизменной, контуры бывших областей σ -фазы сохраняют свою форму и утолщаются (рис.8).

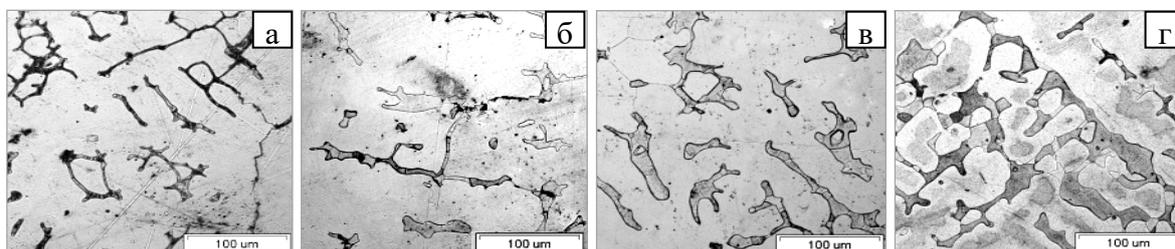


Рис. 8 – Микроструктуры стали пл.1 после выдержек в печи, нагретой до 1200°C (мин): а – 1, б – 3, в – 5, г - 20, с последующей закалкой в воде.

Превращение $\sigma \rightarrow \delta$ протекает с большой скоростью, что видно из нижеприведенного описания эксперимента. Обр. №2, выгруженный из печи через 1 мин, прогрелся до 780°C (замер оптическим пирометром) и его микроструктура и результат ферритометрии были такие же, как у исходного литого образца. Обр. №3, выгруженный из печи через 3 мин, имел перед закалкой температуру 1170°C; образцы после остальных выдержек в момент перед закалкой имели температуру 1195°C. Начиная с обр. №3 включительно, все образцы содержали от 4,3 до 5,7% феррита (в среднем ~ 5%). Таким образом, после достижения температуры, превышающей температуру фазового перехода $\sigma \rightarrow \delta$ в стали сразу же появлялось не менее $5 \pm 1,19\%$ феррита.

Были проведены эксперименты по оценке влияния температуры и длительности отжига на эволюцию исходной литой структуры. Исследовали микроструктуру и проводили магнитометрический анализ литых образцов стали пл.1, закаленных после отжига в течение 0,5;1; 4; 6 и 8 ч при 1100, 1150 и 1200°C. С увеличением температуры и длительности отжига количество феррита, образовавшегося из σ -

фазы, снижается (рис. 9, рис.10 а), наблюдается процесс превращения $\delta \rightarrow \gamma$. Это подтверждается данными ферритометрии; после выдержки в течение 8 ч при 1200°C количество феррита в стали пл.1 не превышает 0,5% (рис. 10 б). В структуре и фазовом составе стали плавок 2 и 3, с меньшей исходной объемной долей σ -фазы, в результате гомогенизирующего отжига 1, 4, 8 ч при 1100 и 1200°C также происходит превращение $\sigma \rightarrow \delta \rightarrow \gamma$ (см. рис.11 и табл.3).

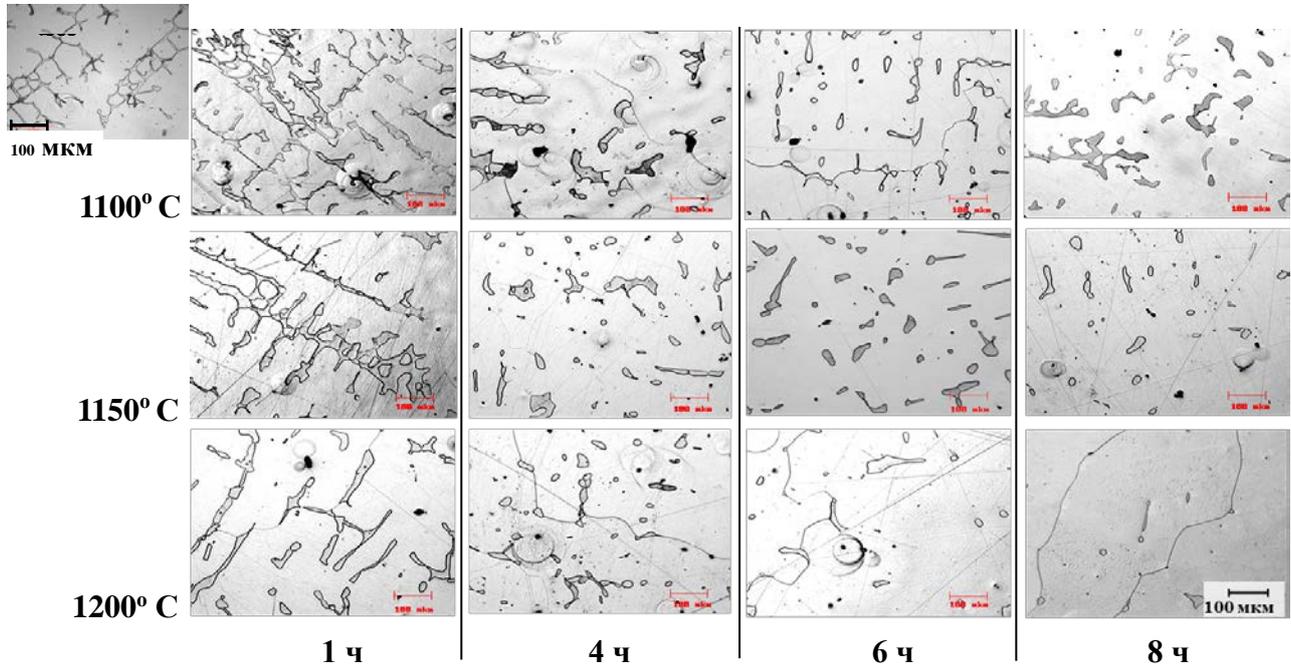


Рис. 9 – Эволюция микроструктуры литой стали пл.1 в результате отжига при 1100, 1150 и 1200°C в течение 1, 4, 6 и 8 ч, с последующей закалкой в воде.

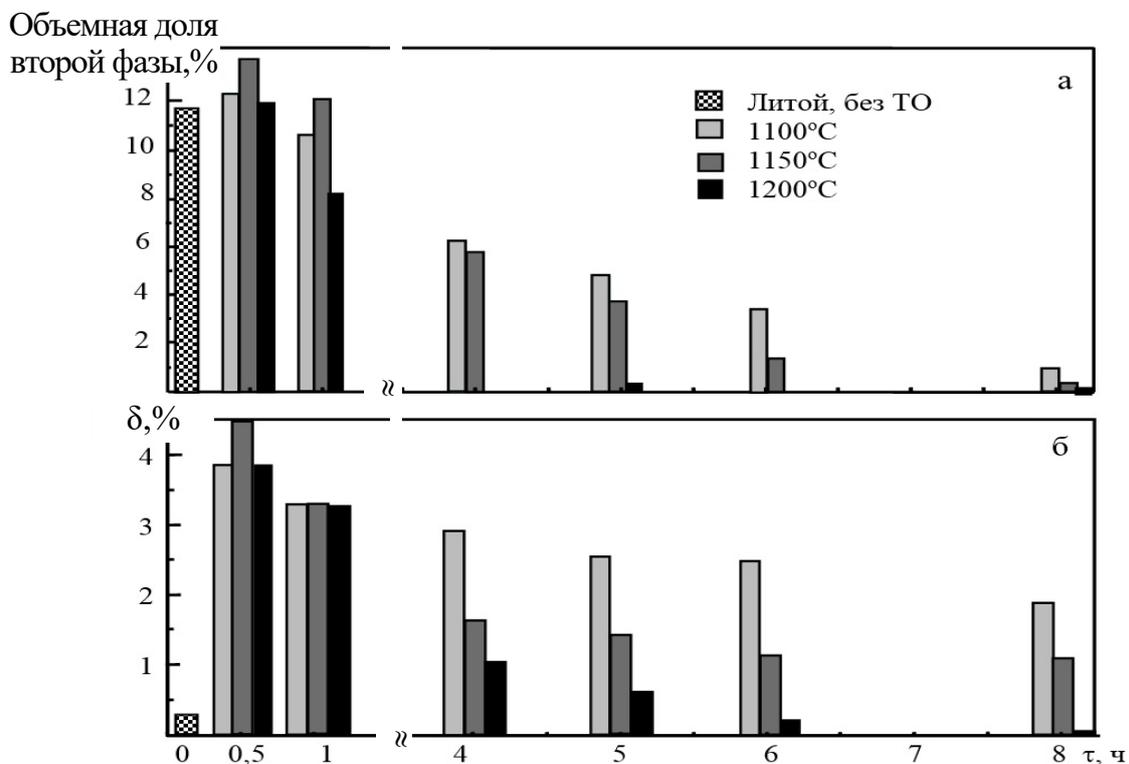


Рис. 10 – Влияние температуры (1100, 1150 и 1200°C) и длительности выдержки (от 0,5 до 8 ч) стали пл.1 на количество: а - «второй фазы», наблюдаемой металлографически; б - ферромагнитной фазы, регистрируемой ферритометром (б)

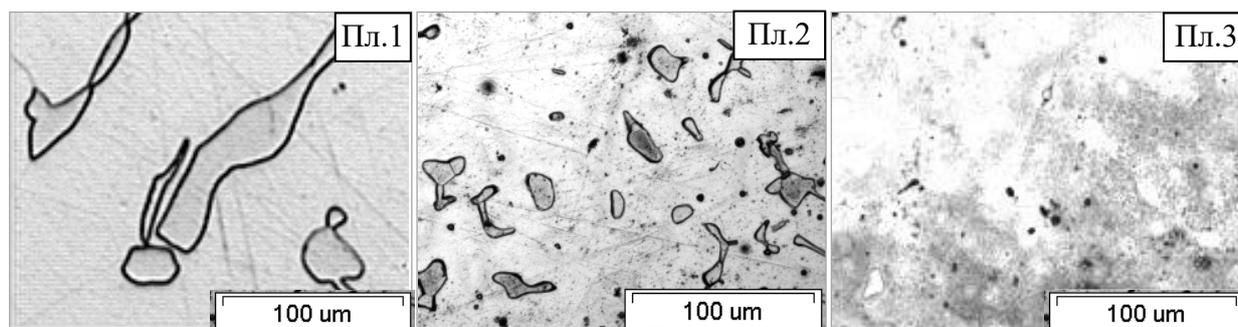


Рис. 11 – Влияние отжига 1 ч при 1200°С на микроструктуру сталей пл.1, 2, 3.

Таблица 3 – Содержание феррита в стали плавки 1, 2 и 3 после тепловых выдержек 0, 1, 4 и 8 ч при 1100 и 1200°С

№	Термообработка	Содержание феррита, %		
		Плавка 1	Плавка 2	Плавка 3
1	Без ТО	0,23	0,153	0,211
3	1100°С, 1ч, вода	3,26	3,416	0,215
5	1100°С, 4ч, вода	2,9	2,7374	0,102
7	1100°С, 8ч, вода	1,84	1,472	0,046
9	1200°С, 1ч, вода	3,2	3,539	0,099
11	1200°С, 4ч, вода	1,01	2,146	0,113
13	1200°С, 8ч, вода	0,035	0,572	0,12

Исследования термически обработанной стали методом ПЭМ позволили получить дополнительную информацию о структуре и фазовом составе изучаемой стали. В аустените стали пл.1 после отжига при 1100 °С, 1 ч и закалки в воде имеются многочисленные участки δ -феррита (рис 12, а). Анализ микродифракционных картин показывает, что они являются δ -ферритом, см. рис.12, б. На рис. 12 в представлен участок структуры, где на границе γ / δ -феррит имеются частицы σ -фазы. Линии межфазных границ δ / σ выгнуты в сторону частиц σ фазы и аустенита. Очевидно, наблюдаются незавершённое в процессе отжига при 1100 °С $\sigma \rightarrow \delta$ превращение и тенденция к росту частиц δ -фазы, хорошо заметная из рис.8, а и г. На рис. 12 д представлен участок аустенита, претерпевшего распад с выделением когерентных кристаллической решетки аустенита наноразмерных нитридов CrN.

Появившийся на месте σ -фазы феррит очень близок по составу к σ -фазе (см. табл.4). Очевидно, сразу после превращения $\sigma \rightarrow \delta$, аустенит на межфазной границе « γ/δ » в результате диффузии Cr обогащается хромом до концентрации, при которой он становится неравновесным и превращается в феррит. Фронт феррита продвигается вглубь зерен аустенита, чем и объясняется увеличенный в объеме вид феррита (рис. 8). При длительном гомогенизирующем отжиге в результате диффузионного перераспределения Cr его концентрация в феррите снижается, происходит растворение феррита в аустените. Полнота превращения $\delta \rightarrow \gamma$ тем больше, чем выше температура и больше длительность гомогенизирующего отжига.

Устранение σ -фазы за счет корректировки химического состава и термической обработки позволило при испытаниях на растяжение и ударный изгиб реализовать присущую аустениту данной стали пластичность, вязкость и склонность к деформационному упрочнению (см. табл.5).

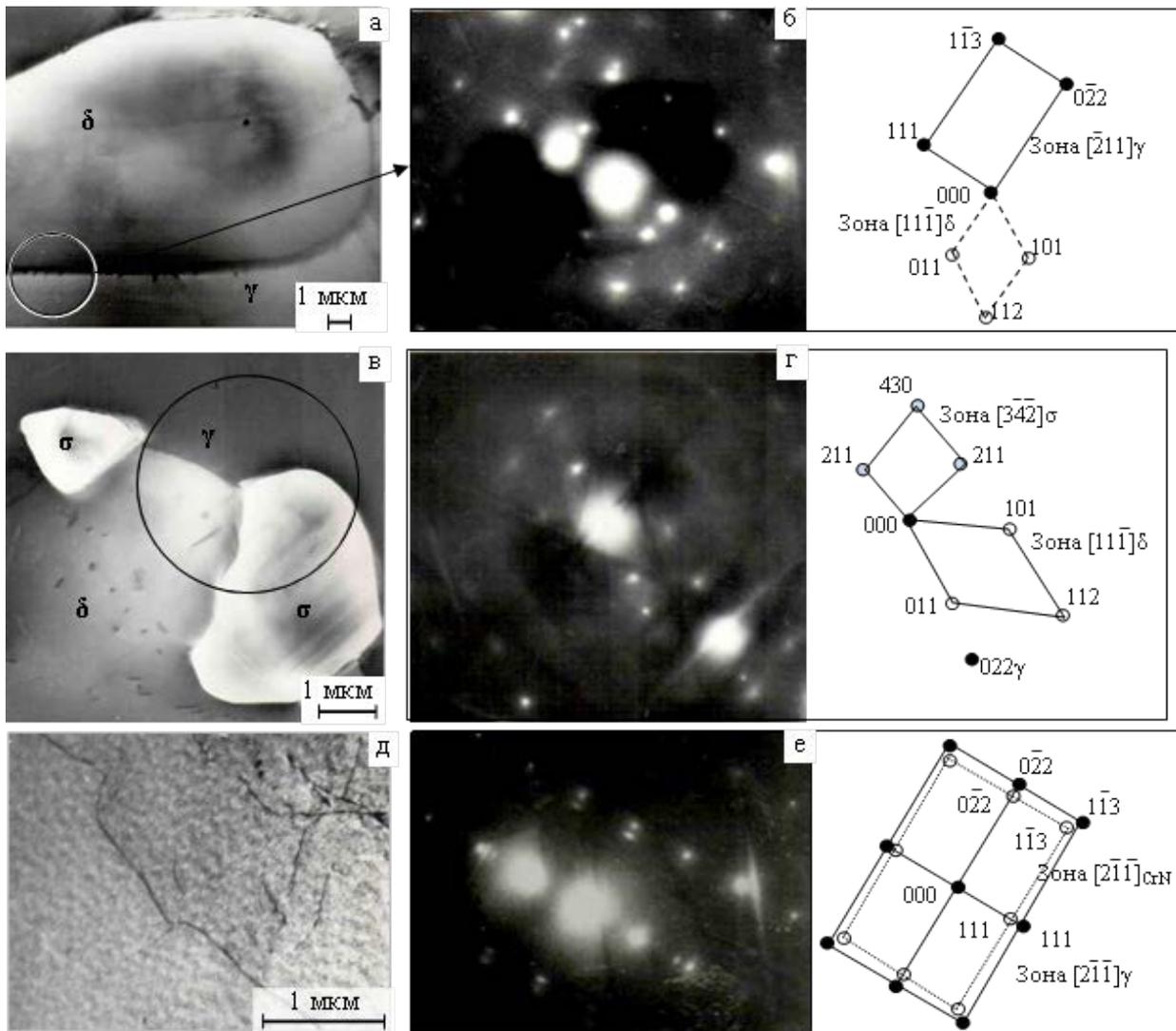


Рис.12 – Сталь 05X22AG15N8M2ФЛ после отжига 1100 °С, 1 ч: а–участок микро-структуры с δ-ферритом, б – микродифракция с участка на рис.«а» и а её расшифровка; в– частицы σ-фазы на границе γ/δ, г – микродифракция от участков структуры на рис. «в» и её расшифровки; д – субструктура аустенита, е – микродифракция с участка на рис. «д» и схема её расшифровки $[2\bar{1}\bar{1}]_{\gamma} // [2\bar{1}\bar{1}]_{CrN}$;

Таблица 4 – Среднее содержание Cr, Mn, Ni, Mo в МДМ литой и термообработанной ст. пл.1 (по данным 5-7 результатов МРСА шлифов).

Фаза	Обработка	%Cr	%Mn	%Ni	%Mo
σ-фаза	Исходный, литой	28,40	12,03	3,62	2,14
δ-феррит	ТО (1200°С, 1 ч, вода)	26,03	13,9	5,07	1,72
δ-феррит	ТО (1200°С, 8 ч, вода)	25,97	13,98	5,40	1,47

Из таблицы 5 видно, что в термически обработанном состоянии для стали пл.1 минимальное значение $\sigma_{0,2}$ составляло 378 МПа, для пл.2 и 3 – 391-394 МПа. Максимальное значение $\sigma_{0,2}$ у сталей с 0,47%N составило 489 МПа, а у стали с 0,62%N – 503 МПа. Для обеспечения высокого уровня механических свойств отливок достаточно даже отжига в течение 1 ч при 1100°С.

Таблица 5 – Механические свойства литой и термически обработанной по различным режимам стали пл. 1, 2, 3 при испытаниях на растяжение и ударную вязкость при 20°C (пл.1 - ступень отливки толщиной 20 мм, пл.2, 3 – 40 мм).

№	Термическая обработка	0,47% N (пл.1)					0,47% N (пл.2)					0,62% N (пл.3)				
		$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	Ψ , %	KCU, МДж/м ²	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	Ψ , %	KCU, МДж/м ²	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	δ , %	Ψ , %	KCU, МДж/м ²
1	исходное	396	451	2,5	1,0	0,10	388	471	5	10	0,15	306	632	38	-	0,7
2	литое	392	447	2,9	1,0	0,11	414	448	2	3	0,2	380	681	34	-	0,55
3	1100, 1ч, вода	404	712	33	47	2,00	413	689	45	61	2,175	395	702	35	-	2,15
4		383	671	36	51	1,98	423	695	42	62	1,8	460	760	47	-	2,275
5	1100, 4ч, вода	378	679	36	52	2,83	484	683	23	51	1,625	422	709	41	43	1,625
6		378	695	38	51	2,33	489	693	30	48		420	709	35	52	1,675
7	1100, 8ч, вода	381	645	41	68	1,88	467	679	27	48	2,475	408	655	39	52	2,25
8		395	687	44	62		405	651	38	49	2,125	423	712	45	47	2,375
	1150, 1ч, вода	397	712	50	35	2,585	-	-	-	-	-	503	709	30	-	-
		384	709	49	59		-	-	-	-	-	-	397	706	42	-
9	1200, 1ч, вода	431	750	37	59	2,73	423	702	35	53	2,2	420	750	44	-	1,625
10		423	729	34	48	2,45	436	675	27	52	2,125	391	723	45	-	2,025
13	1200, 4ч, вода	378	692	46	54	2,36	408	656	32	47	2	407	691	48	53	1,925
14		398	636	27	30		394	681	43	53	2,125	407	657	38	49	2,275
15	1200, 8ч, вода	410	719	56	63	2,36	-	-	-	-	-	432	694	39	48	2,1
16		370	682	48	64		-	-	-	-	-	-	482	728	34	41

Вклад размера литого зерна в упрочнение стали, в соответствии с законом Холла-Петча весьма мал, т.к. размер зерен в литом металле значительно превышает 500 мкм. При нагреве, по данным⁶, диссоциация нитридов CrN начинается при 925 °С. Согласно расчетной фазовой диаграмме для стали пл.1 (рис.6) при 1100°C нитриды растворяются в аустените на ~80%; при ~1150°C процесс их растворения завершается. Закалка от 1100 и 1200 °С в воде должна фиксировать пересыщенное азотом состояние аустенитного твердого раствора, тогда как литая сталь, медленно охлаждавшаяся в форме из ХТС, может содержать азот и как элемент внедрения, так и в виде выделившихся при охлаждении частиц CrN. По данным ПЭМ наноразмерные частицы нитридов CrN присутствуют в структуре не только литой стали, но и закаленной после гомогенизирующих отжигов (1 ч при 1100 и 1200 °С), (рис.13). Поэтому можно полагать, что прочность аустенита исследованной стали и в литом состоянии, и, особенно - в термически обработанном определяется действием как твердорастворного упрочнения азотом, так и дисперсионным твердением за счёт наноразмерных частиц CrN. Т.к. в химическом составе стали присутствует ванадий, вполне возможно, что в структуре образуются нитриды (Cr,V)N.

Испытания на растяжение и ударный изгиб термически обработанных образцов, вырезанных из ступеней модельной отливки пл.1 различной толщины (20-50 мм), показали, что механические свойства стали не зависят от толщины литого металла, влияющей на морфологию исходной литой структуры через условия теплоотвода.

⁶ K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai. Recent developments in stainless steels // Materials Science and Engineering R 65 (2009) 39–104

Термически обработанная литая сталь не проявляет чувствительности к острому надрезу: разница в значениях КСU и КСV не превышает разброса значений, характерного для литой структуры.

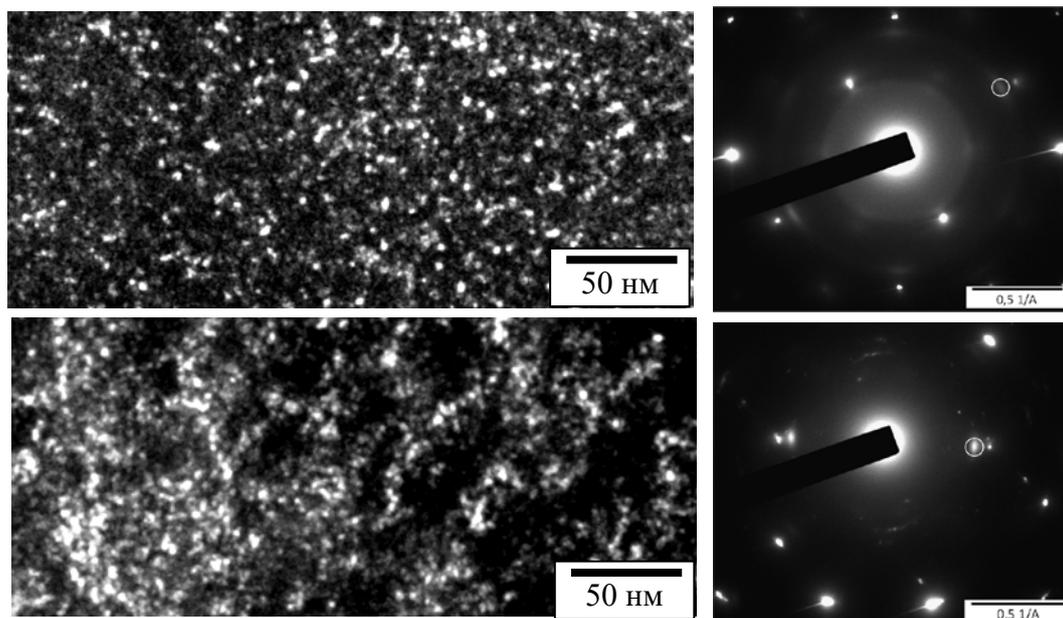


Рис.13 –Аустенит литой стали 05X22AG15H8M2ФЛ с наноразмерными частицами CrN: после закалки от 1100°C (а,б) и 1200°C (в,г); б, г – микродифракция с рефлексами аустенита и нитридов CrN. (ПЭМ JEM 2100, $\times 800\ 000$)

Для учета различных температурных условий эксплуатации литых изделий, от низких климатических температур до температур перегретого пара, в перечень испытаний стали были включены испытания на ударный изгиб при температурах -40 и -70°C, а также испытания на растяжение при температурах от 20 до 350°C. Показано, что новая литейная сталь не подвержена хладноломкости и при -70°C (табл. 6). Благодаря легированию азотом сталь не только при комнатной, но и при повышенных температурах превосходит применяющиеся аустенитные литейные стали по прочности и по пластичности (табл. 6).

Таблица 6 – Механические свойства стали 05X21AG15H8MФЛ (1200°C, 1 ч, вода) и традиционных литейных коррозионно-стойких аустенитных сталей при -70 ÷ 350°C

Сталь	Свойства	Температура испытания, °C						
		-70	-40	20	100	200	300	350
05X21AG15H8MФЛ	$\sigma_{0,2}$, МПа	558	506	427	-	229	214	211
	σ_B , МПа	841	851	739	-	575	547	542
	δ , %	24	47	36	-	55	45	47
	ψ , %	25	50	53	-	57	39	52
	КСU, МДж/м ²	2,31	2,46	2,59	-	-	-	-
12X18H9ТЛ, 10X18H11БЛ 12X18H12M3ТЛ*	$\sigma_{0,2}$, МПа			200- 220	160- 170	140- 160	130- 150	125- 140
	σ_B , МПа			450	450	400	360	340
	δ , %			25	27	23	18	16
	ψ , %			30-35	-	-	-	-

В рамках предварительной оценки температурного интервала эксплуатации стали показано, что выдержка отожжённой литой стали при 600°C длительностью свыше 9 ч нежелательна, ввиду распада аустенита (по схеме: $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow (\gamma') + \sigma$) и снижения ударной вязкости ниже 1 МДж/м². Вместе с тетрагональной σ -фазой микронного размера, равномерно распределенной в аустените состаренной стали, в её структуре присутствуют выделения ОЦК χ -фазы Fe₁₈Cr₆Mo₅, возможно - промежуточной фазы при превращении $\delta \rightarrow (\gamma') + \sigma$. Данным экспериментом также показано, что кратковременное пребывание стали при температурах сварочного цикла не может привести к деградации аустенита, ухудшающей его механические свойства.

В пятой главе описано исследование эксплуатационных свойств литейной стали: усталостной прочности, износостойкости и коррозионной стойкости.

Была изучена относительная износостойкость при абразивном изнашивании сталей пл.1(0,47% N) и 3 (0,62% N) в литом, частично и полностью гомогенизованном состоянии, в сравнении с износостойкостью стали Гадфильда (110Г13Л). Относительная износостойкость сталей пл.1 и 3 находится на одном уровне со сталью 110Г13Л (табл. 7). Максимальную износостойкость ($\epsilon = 1,09$) имеет сталь пл.1 в литом состоянии, за счёт наличия в структуре высокотвёрдых частиц σ -фазы. Азотистый аустенит сталей пл. 1 и 2 с низкой исходной твёрдостью не претерпевает мартенситного превращения при изнашивании, но он обладает относительно высокой способностью к фрикционному упрочнению вследствие низкой энергии дефектов упаковки и на рабочей поверхности формируется вторичная структура с достаточно высокой микротвёрдостью. Снижение количества σ -фазы до ~0,5% (пл.3, 0,62 % N) понижает относительную износостойкость с 1,09 до 0,97% (табл. 7). Образование, в результате термообработки, δ -феррита на месте σ -фазы немного снижает относительную износостойкость металла. В целом относительная износостойкость стали пл.3 с повышенным содержанием азота немного выше, по-видимому, за счет большего упрочнения поверхностного слоя аустенита.

Таблица 7 – Результаты испытаний на абразивное изнашивание стали пл.1 и 3 с различным содержанием азота в сравнении со сталью Гадфильда (110Г13Л).

Сталь	Режим обработки	Потеря массы, ΔM , г	Отн. износостойкость, ϵ	Микротвёрдость контактной поверхности после испытаний, H_{50} изн.	Фазовый состав
Пл.1 (с 0,47% N)	Литой, без т/о	0,4977	1,09	4800	~92% γ + ~8% σ
	1200°C, 1 ч, вода	0,5725	0,94	4100	~95% γ + ~5% δ
	1200°C, 8 ч, вода	0,5583	0,97	4170	~100% γ
Пл.3 (с 0,62% N)	Литой, без т/о	0,5611	0,97	4110	~99% γ + ~1% σ
	1100°C, 1 ч, вода	0,5000	1,08	5130	~100% γ
	1150°C, 1 ч, вода	0,5407	1,0	4780	~100% γ
110Г13Л	1100 °C, вода	0,5407	1,0	5200	100% γ

Изучена циклическая прочность литой коррозионностойкой стали в условиях повторного растяжения. Кривая усталости стали пл.2 построена на основании испытаний плоских образцов в диапазоне напряжений от 225 до 600 МПа, на базе 10⁷ циклов нагружения (рис. 14). В условиях малоциклового усталости (до ~N=6*10⁴ циклов) литая термообработанная сталь 05X21АГ15Н8МФЛ не уступает горячедеформированному прототипу, а до ~ N=5*10⁵ циклов превосходит классические

аустенитные деформируемые стали SUS 304N и SUS 304.В интервале напряжений до $N=10^7$ кривая усталости не имеет выхода на горизонтальный участок. С понижением прикладываемого напряжения долговечность возрастает. При напряжении 225 МПа сталь способна выдержать около 10^7 циклов нагружения по вышеуказанной схеме. Плавная кривая усталости свидетельствует о достаточно однородной структуре литого металла и отсутствии в ней крупных дефектов.

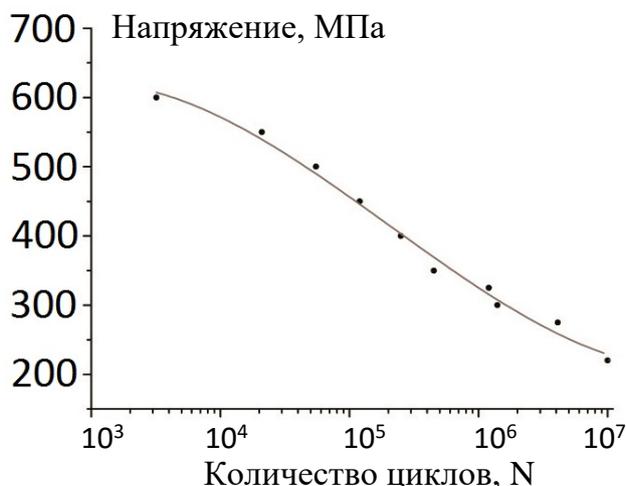


Рис. 14 – Кривая усталости плоских литых образцов литой стали 05X21AG15H8MФЛ (1200 °С, 1 ч, охлаждение в воде).

Были проведены исследования коррозионной стойкости стали. При осмотре испытанных на МКК образцов даже в литом, наиболее неоднородном структурном состоянии, загиб на угол 90° показал отсутствие трещин не только на образце, не экспонированном в коррозионной среде, но и на испытанных образцах. Сталь в состоянии после отжига при 1200°С тем более не проявляла признаков МКК.

Результаты осмотра поверхности испытанных образцов на предмет наличия и интенсивности поражения ПК в зависимости от длительности выдержки в растворе FeCl₃ и температуры испытания приведены, соответственно, в таблицах 8 и 9 и на рис.15. При 25 °С, с увеличением длительности выдержки от одного до 10 ч, практически не прослеживается разница в стойкости против ПК литого металла в закаленном состоянии и металла после закалки и дополнительного старения (нагрев при 750°С), провоцирующего выделение избыточных фаз (табл. 8).

Таблица 8 – Стойкость против ПК при 25 °С в течение 1-10 ч стали пл.1 после двух видов термической обработки (ТО): закалки (З), закалки и старения (З+С)

ТО	Длительность выдержки в растворе, час			
	1	2	5	10
З	Очагов ПК не обнаружено	Очагов ПК практически нет	Очагов ПК практически нет. Микроучастки ратрава поверхности	Единичные неравномерно распределенные очаги ПК
З+С				

Таблица 9 – Стойкость стали пл.1 против ПК при 35-50°С после З и З+С

t, °С	τ, ч	ТО	Внешний вид поверхности образца	СПП*, % /балл стойкости
35	5	З	Мельчайшие очаги ПК	0,3 / 8
		З+С	Питтинги, как у закаленной структуры	
	10	З, З+С	Множественные мельчайшие очаги ПК	1,0 / 6
45	5	З, З+С	Неравномерно распределенные очаги ПК разного размера	16 / 3
50	5	З, З+С	Множественные очаги ПК	33 / 2

* СПП – степень поражения поверхности по шкале ASTM DIN 610

Согласно шкалам стандарта ASTM DIN 610 стойкость к ПК оценивают по 10-бальной шкале размеров площади поражений поверхности (в %). Оценка ~8 баллов дается при площади поражения 0,1%. На поверхности в этом случае инициируются отдельные линейные очаги ПК. Такую картину наблюдали при испытании 10 ч. Внешний вид закаленных и состаренных образцов стали 05X22AG15H8M2ФЛ после испытаний одинаков, низкая степень поражения свидетельствует о стойкости литой стали к ПК при данных условиях испытаний. С ростом температуры раствора до 35-50°C интенсивность ПК возрастает. Разница в коррозионном поведении и виде поверхности между сталью в закаленном и состаренном состоянии отсутствует (табл. 9). Очаги поражения при 35°C в течение 5 ч были мелкими. С увеличением времени выдержки в среде при 35°C интенсивность ПК возросла до 1% (~6 баллов). При испытании при 45°C 5 ч иммунитет к ПК резко снизился (до балла 3), на поверхности наряду с мельчайшими микроочагами инициируются очаги ПК. Выдержки при 70-80°C приводят к интенсивному общему растворению поверхности образцов, потенциал питтингообразования снижается (т.к. скорость общей коррозии превалирует над скоростью роста питтингов). Для литой стали пл.1, имеющей ЭСП = 33,2, в закаленном, а также и состаренном состоянии выявлена величина $t_{\text{крит. П}} = 43^\circ\text{C}$ (рис.15).

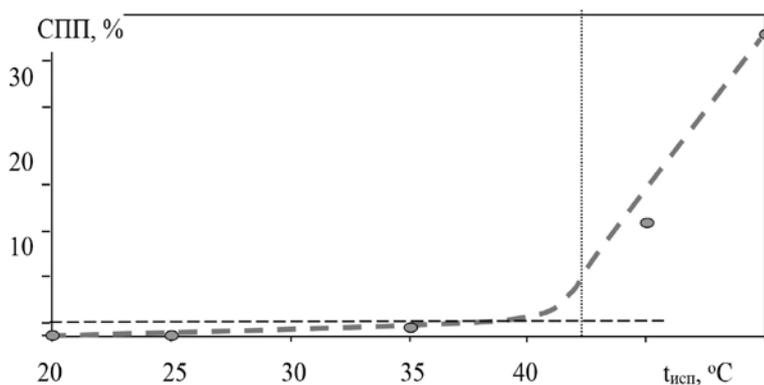


Рис. 15 – Влияние температуры испытаний в 10% FeCl₃ (5 ч) на интенсивность поражения питтинговой коррозией образцов стали 05X22AG15H8M2ФЛ, пл.1 после 3 и 3+С)

Основные выводы по работе

1. Предел текучести применяющихся литейных аустенитных сталей не превышает 290 МПа. Для повышения прочности, коррозионной- и износостойкости литого Cr-Ni-Mn-Mo аустенита предложено его легирование азотом в количестве ~0,5%, выбрана базовая композиция 05X22AG15H8M2Ф для разработки высокопрочной литейной стали. С использованием расчётов содержания азота в твердом металле и выбранных эмпирических критериев наличия/отсутствия феррита и карбидов хрома, проведена предварительная оценка возможности получения у стали (при варьировании содержания ЛЭ) аустенитной, без феррита и карбидов Cr₂₃C₆, структуры, при наличии у стали ЭСП = %Cr+3.3·%Mo+16·%N ≥ 31.

2. Впервые проведено систематическое исследование литой макро- и микро-структуры, фазового состава, особенностей кристаллизации в форме из ХТС, эволюции литой структуры при термической обработке стали 05X22AG15H8M2ФЛ и её модификаций с 0,47-0,62%N. Показано, что литом аустените этих сталей присутствует от 17 до 1 об.% σ-фазы (Fe – 29 Cr- 2,4 Mo - 12 Mn- 3,5 Ni, мас.%) и наноразмерные нитриды типа CrN, отсутствуют карбиды Cr₂₃C₆. Количество образовавшейся σ-фазы коррелирует с определенным для равновесного состояния с использованием программы Thermo Calc. Подтверждено, что используя выбран-

ные в работе критерии наличия/отсутствия феррита и карбидов, можно обеспечить отсутствие в структуре литой стали карбидов $Me_{23}C_6$, δ -феррита.

3. Наличие в аустените литой стали высокотвердых кристаллов σ - фазы снижает вязкость и пластичность стали. Для сталей 05X(21-22)АГ15Н8М(1-2)ФЛ установлена степень влияния азота на подавление образования σ -фазы, что позволяет повысить ударную вязкость стали – в 5-7 раз, пластичность более чем в 10 раз; соответственно, реализуется более высокий (на 230 МПа) уровень предела прочности стали в литом состоянии.

4. При нагреве литой стали выше 800-870°C происходят превращения $\sigma \rightarrow \delta \rightarrow \gamma$; полнота превращения $\delta \rightarrow \gamma$ зависит от температуры и длительности термической обработки. После ТО сталь 05X21АГ15Н8МФЛ обладает при $-70 \div +350^\circ\text{C}$ высокой механической прочностью, пластичностью и вязкостью, нечувствительностью к надрезам. При 20°C сталь превосходит применяющиеся в РФ литейные аустенитные стали: по пределу текучести в ~ 2 раза, по ударной вязкости в $\sim 4,5$ раза, по твёрдости – на $\sim 25\%$. Высокая статическая и усталостная прочность стали после ТО обусловлена твердорастворным упрочнением аустенита азотом и дисперсионным твердением наноразмерными (1 - 5 нм) частицами нитридов CrN, ((Cr,V)N), когерентными кристаллической решетке аустенита.

5. Аустенит стали 05X21АГ15Н8МФЛ с относительно низкой исходной твёрдостью не претерпевает мартенситного превращения при изнашивании. Вследствие низкой ЭДУ марганцовистого высокоазотистого аустенита его фрикционное упрочнение обеспечивает износостойкость на уровне стали Гадфильда 110Г13Л.

6. Сталь 05X21АГ15Н8МФЛ 0,47% N и в литом состоянии, и после отжига при 1200°C с закалкой в воду не склонна к МКК. Провоцирующий нагрев аустенита (старение 8 ч при 600 и 650°C) вызывает его распад по схеме: $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \gamma' + \sigma$, с выделением субмикронных и микронных частицы σ -фазы. Однако даже после старения 100 ч при 700°C сталь не склонна к ПК при испытаниях в 10% растворе $FeCl_3$ (35°C, 5 ч). Установлена критическая температура питтингообразования: КТП=43°C.

7. На основе расчетов и экспериментальных исследований разработана для промышленного использования марка 05X21АГ15Н8МФЛ с $\sim 0,5\%$ N (патент РФ № 2445397, 20.03.2012 г.), обоснованы режимы её выплавки и термической обработки. Проводится подготовка к внедрению стали.

Основные публикации по теме работы

Статьи:

1. В.В. Назаратин. Исследование возможности применения новой высокоазотистой стали для производства литых заготовок// В.В. Назаратин, Л.Г. Ригина, М.В. Костина, С.О. Мурадян и др. // Литейное производство. - № 6. – 2009. – М. – с. 24-30.

2. М.В. Костина. Разработка новой литейной высококоррозионностойкой и высокопрочной аустенитной стали, легированной азотом. Часть 1. Анализ свойств известных коррозионностойких литейных сталей // М.В. Костина, О.А. Банных, С.О. Мурадян // Заготовительные производства в машиностроении. - №3. – 2011. – Москва. - с.31-38

3. Костина М.В. Разработка новой литейной высококоррозионностойкой и высокопрочной аустенитной стали, легированной азотом. Часть 2. Исследование влияния легирования на композиционно-устойчивое содержание азота и фазовый состав после кристаллизации коррозионностойких сплавов Fe-Cr-Mn-Ni-Mo-V-Nb // Костина М.В., Ригина

Л.Г., Банных О.А., Блинов В.М., Мурадян С.О. // Заготовительные производства в машиностроении. - №4. – 2011. – М. – с. 30-38

4. М.В. Костина. Разработка новой литейной высококоррозионностойкой и высокопрочной аустенитной стали, легированной азотом. Часть 3. Структура и механические свойства новой литейной высокоазотистой коррозионностойкой Cr-Mn-Ni-Mo-N стали // М.В. Костина, О.А. Банных, В.М. Блинов, С.О. Мурадян, М.С. Хадыев // Заготовительные производства в машиностроении. - №9. – 2011. - М. - с. 39-45

5. М.В. Костина. Исследование влияния термической обработки на структуру, фазовый состав и механические свойства новой литейной высокоазотистой коррозионностойкой Cr-Mn-Ni-Mo-N стали // М.В. Костина, С.О. Мурадян, А.А. Корнеев, В.В. Немов // Металлы. - №9. – 2011. - М. - с. 33-48

6. А. С. Крапошин. Кооперативный механизм превращения σ -фаза \rightarrow феррит в нержавеющей стали 05X22AG15H8M2Ф и прокаливаемость сталей // А. С. Крапошин, А. И. Плохих, А. Л. Талис, М. В. Костина, С. О. Мурадян // МИТОМ. - №12. – 2013. - М. - с.3-6

7. О.А. Банных. О возможности применения в российском арматуростроении аустенитных азотистых сталей // О.А. Банных, В.М. Блинов, М.В. Костина, Е.В. Блинов, С.О. Мурадян // Арматуростроение. - №89. – 2014. - М. - с. 67-76

8. М.В. Костина. Статическая и циклическая прочность аустенитной коррозионностойкой литейной Cr-Ni-Mn-Mo-N стали // М.В. Костина, В.Ф. Терентьев, С.О. Мурадян, Д.В. Просвирнин // Металлы. - №3. – 2015. - М. - с. 34-44

Труды конференций и тезисы докладов

1. V.V. Nazaratn. Study of the solidification kinetics and casting-technological of new high-nitrogen nonmagnetic Cr-Ni-Mn-Mo-N steel for casting production // V.V. Nazaratn, M.V. Kostina, L.G. Riggins, S.O. Muradjan a.o. // 10-th International Conference on High Nitrogen Steels. - HNS-2009. – Moscow. – МИСиС. – 2009. - p. 256-262

2. С.О. Мурадян. Исследование микроструктуры и механических свойств отливки из новой высокоазотистой коррозионностойкой Cr-Ni-Mn-Mo-N стали // В сб. тр. VI Российской ежегодн. конф. молодых научных сотрудников и аспирантов. - 17-19 ноября 2009. – Москва. - с.55-58

3. С.О. Мурадян. Исследование структуры, фазового состава и физико-механических свойств новой литой высокоазотистой коррозионностойкой Cr-Ni-Mn-Mo-N стали // В сб.тр. X Уральской школы-семинара металлургов-молодых ученых 7-11 декабря 2009. – Екатеринбург. - с. 324-327

4. С.О. Мурадян. Исследование фазового, химического и структурного состава новой литой Cr-Ni-Mn-Mo-N стали // В сб. статей VII Российской ежегодн. конф. молодых научных сотрудников и аспирантов. - 8-11 ноября 2010. – Москва - с.45-47

5. С.О. Мурадян. Исследование структурного и фазового состава новой литой Cr-Ni-Mn-Mo-N стали // В сб. статей XI Уральской школы-семинара металлургов – молодых ученых. - 8-12 ноября 2010. – Екатеринбург. - с.254-256

6. М.В. Костина. Исследование влияния термической обработки на структуру и фазовый состав новой литейной высокоазотистой коррозионностойкой Cr-Mn-Ni-Mo-N стали. // М.В. Костина, С.О. Мурадян, А.А. Корнеев и др. // В сб. тр. XVI междунар. научно-техн. конф. «Проблемы ресурса и безопасной эксплуатации материалов и конструкций». - 15-16 марта 2011. - С.-Пб. - с. 34-41.

7. М.В. Костина. Исследование физико-механических свойств новой литейной высокоазотистой Cr-Mn-Ni-Mo-N стали // М.В. Костина, С.О. Мурадян, В.В. Немов и др. // В сб.тр. XVI междунар. научно-техн. конф. «Проблемы ресурса и безопасной эксплуатации материалов и конструкций». - 15-16 марта 2011. - С.-Пб. - с. 133-137

8. М.В. Костина. Исследование стойкости новой литейной высокоазотистой Cr-Mn-Ni-Mo-N стали к межкристаллитной, питтинговой и щелевой коррозии // М.В. Костина, И.Л. Харина, С.О. Мурадян, В.В. Немов. // В сб.тр. XVI междунар. научно-техн. конф. «Проблемы ресурса и безопасной эксплуатации материалов и конструкций». - 15-16 марта 2011. - С.-Пб. - с.229-233

9. М.В. Костина. Стойкость к локальной коррозии новой литейной высокоазотистой высокопрочной аустенитной стали // М.В. Костина, И.Л. Харина, С.О. Мурадян, В.В. Немов // В сб. тр. междунар. конф. «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии». - 18-20 мая 2011. – Москва. – ВИАМ. - с. 144-145.

10. М.В. Костина. Структурные и фазовые превращения при термической обработке литой Cr-Ni-Mn-Mo азотсодержащей стали // М.В. Костина, С.О. Мурадян, М.С. Хадыев и др. // В сб. тр. конф. «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов». - 26-28 октября 2011. - М., МИСиС. - с. 116

11. М.В. Костина, С.О. Мурадян, М.С. Хадыев, М.А. Самсонова. Структура и физико-механические свойства новой литейной высокоазотистой аустенитной стали // М.В. Костина, С.О. Мурадян, М.С. Хадыев, М.А. Самсонова // В сб. тр. конф. «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». - DFMN-2011. - 25-28 октября 2011. – Москва. - с. 333-335

12. С.О. Мурадян. Исследование механических свойств и фазового состава новой литейной высокоазотистой коррозионностойкой стали 05X22AG15N8M2ФЛ // В сб. тр. VIII Российской ежегодной конф. молодых научн. сотрудников и аспирантов. - 15-18 ноября 2011. - с. 84-86

13. С.О. Мурадян. Высокоазотистая коррозионностойкая литейная сталь, упрочняемая наноразмерными частицами нитридов // Мурадян С.О., Костина М.В. // В сб. тр. III Всероссийской молодежн. конф. с элементами научн. школы. – 29 мая–1 июня 2012 г. – с. 426-427

14. С.О. Мурадян. Исследование структурного и фазового состава литейной высокоазотистой коррозионностойкой стали // В сб. тр. «IX Российской ежегодной конф. молодых научных сотрудников и аспирантов». - 23-26 октября 2012 г. - с. 70-71

15. С.О. Мурадян. Исследование износостойкости литейной высокоазотистой коррозионностойкой стали после различных режимов термической обработки // В сб. мат. X Российской ежегодной конф. молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов". – Москва. - 22-25 октября 2013 г. - с. 52-53

16. С.О. Мурадян. Статическая и циклическая прочность аустенитной коррозионностойкой Cr-Ni-Mn-Mo-N стали // С.О. Мурадян, М.В. Костина, В.Ф. Терентьев и др. // В сб. мат. V междунар. конф. «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». - DFMN-2013. - 26-29 ноября 2013 г. – Москва. - ИМЕТ РАН. - с. 333-335

17. M. V. Kostina. Fatigue strength of new corrosion-resistant austenitic 0,5% N-containing cast steel // M. V. Kostina; S. O. Muradjan; L. G. Rigina; V. F. Terentev // 12 Международная конференция HNS-2014. - 16-19 сентября 2014 г. – Hamburg - Germany

18. С.О. Мурадян. Механические свойства при повышенных и пониженных температурах новой высокоазотистой аустенитной стали в деформируемом и литейном варианте // С.О. Мурадян, М.В. Костина // В сб. мат. Научно-практич. конф. «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР» - 2015. – Екатеринбург. - ИМЕТ УрО РАН. - с. 28-30

Патенты

1. Патент № RU 2445397 от 23.06.2010 на изобретение «Высокопрочная литейная немагнитная коррозионно-стойкая сталь и изделие, выполненное из нее», патентообладатель ИМЕТ РАН, авторы О.А. Банных, В.М. Блинов, Е.В. Блинов, М.В. Костина, С.О. Мурадян, Л.Г. Ригина и др.