

*На правах рукописи*



**ШАХМАТОВ Алексей Валерьевич**

**ВЫБОР СОСТАВА И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ВЫСОКОПРОЧНЫХ  
АЗОТСОДЕРЖАЩИХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ ДЛЯ  
НЕМАГНИТНЫХ БУРИЛЬНЫХ ТРУБ**

Специальность: 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка  
металлов и сплавов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном  
учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический  
университет Петра Великого»

**Научный руководитель:**

доктор технических наук, профессор

**Колпишон Эдуард Юльевич**, главный научный сотрудник ГНЦ РФ АО «НПО  
«Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения» (г.  
Москва)

**Официальные оппоненты:**

доктор технических наук, профессор **Свяжин Анатолий Григорьевич**,

главный научный сотрудник кафедры металлургии стали, новых производственных  
технологий и защиты металлов ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский  
технологический университет «МИСиС»» (г. Москва)

кандидат технических наук **Мушникова Светлана Юрьевна**,

начальник сектора 372 ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» им. И.В. Горынина НИЦ  
«Курчатовский институт» (г. Санкт-Петербург)

**Ведущая организация:**

**ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН»**  
(г. Москва)

Защита состоится «07» декабря 2017г. в 16<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного  
совета Д 212.229.03 при Федеральном государственном автономном образовательном  
учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический  
университет Петра Великого» по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул.  
Политехническая, 29, главный корпус, ауд. 118.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО  
«СПбПУ» и на сайте [www.spbstu.ru](http://www.spbstu.ru).

Автореферат разослан "        " октября 2017г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.229.03  
кандидат технических наук



Климова О.Г.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Высокохромистые аустенитные стали являются незаменимыми материалами для многих отраслей современной техники, благодаря сочетанию ряда ценных свойств: немагнитность, коррозионная стойкость, высокая пластичность, вязкость. Одним из существенных недостатков традиционных Cr-Ni аустенитных сталей как конструкционных материалов, является относительно низкая величина предела текучести, затрудняющая или даже препятствующая использованию их для изготовления высоконагруженных деталей и конструкций.

Разработка высокоазотистых сталей (ВАС) аустенитного класса повышенной прочности с пределом текучести до 1000 МПа для производства немагнитных утяжеленных бурильных труб, телеметрических систем с электромагнитным каналом связи и других изделий является актуальной проблемой, в частности, с целью импортозамещения.

Наиболее выгодными для этого, с технической и экономической точек зрения являются стали на основе железо – хром – марганец. Легирование данной системы элементами внедрения – азотом и углеродом и элементами замещения – никелем и молибденом, позволило создать группу аустенитных сталей повышенной и высокой прочности для изделий различного назначения. Такие стали, обладая в сочетании ценными для практики физическими, механическими и коррозионными свойствами, могут использоваться для ряда изделий специального назначения. Из перечисленных элементов, использующихся в данной системе, наиболее эффективным является азот, который положительно влияет на все рассматриваемые свойства.

В настоящее время широко известны следующие преимущества ВАС по сравнению с традиционными аустенитными сталями на основе железо – хром – никель: (1) способность к деформационному упрочнению с сохранением удовлетворительной пластичности, (2) высокая стойкость против локальных видов коррозии, благодаря наличию азота в твердом растворе, что описывается уравнением расчета эквивалента сопротивления питтингообразованию (Pitting Resistance Equivalent Number,  $PREN_{mod} = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N - 0,5\%Mn$ ), (3) обеспечение стабильности аустенитной структуры, в том числе, к мартенситным превращениям, (4) возможность замены азотом дорогостоящих никеля и молибдена.

Актуальными и перспективными направлениями совершенствования ВАС являются: (1) комплексное упрочнение путем легирования твердого раствора, реализации механизма дисперсионного твердения и измельчения зерна для изделий, не подлежащих деформационному упрочнению; (2) повышение коррозионной стойкости за счёт структурных факторов; (3) прогнозирование структуры с использованием диаграммы Шеффлера-Шпайделя и учётом металлургической природы аустенита, связанной с последовательностью фазообразования в процессе кристаллизации; (4) разработка технологии экономного легирования стали азотом и нитридообразующими элементами.

Изучение перечисленных преимуществ и их совершенствование необходимы для решения важной задачи – локализации производства немагнитных утяжеленных буровых труб в России.

**Целью работы** является обоснование и выбор состава немагнитных высокопрочных азотсодержащих коррозионностойких сталей, а также прогнозирование свойств в зависимости от композиции стали, параметров пластической деформации и термической обработки на основе исследования

механизмов влияния легирующих элементов на структуру и эксплуатационные характеристики.

Для достижения сформулированной цели были решены следующие **задачи**:

1. Разработка способа выплавки и разливки ВАС с использованием открытой индукционной печи, обеспечивающего относительно высокое равновесное содержание азота в литом металле.
2. Разработка методики использования, проведения и интерпретации термодинамических расчётов с целью определения последовательности фазообразования при кристаллизации и затвердевании ВАС и температурных границ областей существования фаз при аустенитизации и в процессе охлаждения исследуемых ВАС.
3. Исследование влияния механизма кристаллизации и фазовых превращений при термической обработке на структуру ВАС.
4. Исследование зависимости структуры и свойств (механических, коррозионных, магнитных) от состава, режимов пластической и термической обработки ВАС в широком интервале легирования; анализ найденных закономерностей.
5. Разработка рекомендаций по назначению режимов пластической и термической обработки, обеспечивающих требуемые свойства ВАС.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в следующем:

1. Показано сохранение дендритной неоднородности (дендритного рисунка при травлении после аустенитизации) при кристаллизации через аустенит, тогда как кристаллизация через  $\delta$ -феррит приводит к уменьшению дендритной неоднородности (размыванию дендритного рисунка после аустенитизации) за счет различной растворимости примесей в  $\delta$ -феррите и аустените при затвердевании, увеличения градиентов концентраций элементов и, как результат, интенсификации диффузионных процессов при аустенитизации.
2. Уточнена диаграмма Шеффлера-Шпайделя, в аустенитной области которой методом термодинамического моделирования и экспериментально определены границы составов с различным механизмом кристаллизации (через аустенит или через  $\delta$ -феррит), а также границы составов аустенитных и дуплексных структур при аустенитизации.
3. Получено корреляционное уравнение, связывающее отношение  $Cr_{эқв}/Ni_{эқв}$  и содержание  $\delta$ -феррита после аустенитизации при  $1170^{\circ}C$ , согласно которому, составы с  $Cr_{эқв}/Ni_{эқв} \geq 0,99$  в литой стали склонны к образованию  $\delta$ -феррита для данной термической обработки.
4. Установлена возможность измельчения зерна аустенита в ВАС за счет термической обработки, состоящей из диффузионной выдержки в области образования азотистого псевдоперлита с последующей аустенитизацией.
5. Экспериментально установлены целесообразные пределы легирования ВАС ванадием и ниобием, образующими карбонитриды. Определены возможности дополнительного повышения прочности стали состава за счёт наклёпа и дисперсионного твердения.

**Практическая ценность** работы:

1. Показана принципиальная возможность получения ВАС в открытой индукционной печи с высокой степенью усвоения азота без использования высокого давления при плавке и разливке.

2. Разработана методика фракционной разливки, которая позволила получить немагнитные составы ВАС и выявить композиции, предназначенные для эффективного дисперсионного твердения литой и деформированной стали.
3. Показана возможность повышения уровня прочности исследованных ВАС, соответствующего требованиям потребителя, за счёт увеличения содержания азота в стали до 1,20% и холодной деформации до 30%.
4. Получены линейно-регрессионные модели зависимости предела текучести, предела прочности и их соотношения от твёрдости, позволяющие использовать их как для неразрушающего контроля изделий в процессе производства, так и прогнозирования свойств экспериментальных составов ВАС.

**Достоверность положений, выводов и рекомендаций диссертации** обеспечиваются корректностью постановки задач исследования; большим объемом экспериментов; использованием современных методов испытаний и аналитического оборудования; привлечением статистических методов обработки результатов.

**Личный вклад** автора заключается в непосредственном участии при постановке задач и выборе методов исследования; выборе систем легирования; выполнении работ по выплавке, разливке, термообработке и исследованию экспериментальных составов; организации работ по ковке и термообработке, изготовлению и испытанию образцов в промышленных условиях; анализе и обобщении результатов; формулировании выводов и разработке практических рекомендаций; в подготовке к публикации полученных результатов.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Методика получения высокого равновесного содержания азота в ВАС при открытой индукционной выплавке.
2. Способ получения гомогенных структур составов ВАС, обладающих повышенной коррозионной стойкостью, за счет управления последовательностью фазообразования при кристаллизации.
3. План численного термодинамического эксперимента для уточнения диаграммы Шеффлера-Шпайделя
4. Результаты экспериментального исследования структуры опытных слитков и поковок в сопоставлении с результатами термодинамического моделирования.
5. Результаты исследования структурных, механических и коррозионных свойств ВАС в зависимости от химического состава, пластической деформации и термической обработки.

**Апробация результатов работы.** Основные результаты работы докладывались на российских и международных конференциях: на 10-ой Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии» (СММТ'2013) (Санкт-Петербург, 2013 г.); на Российской научно-технической конференции «Актуальные проблемы машиностроения» (Москва, 2014 г.); на международном научно-техническом конгрессе «EUROCORR 2015» (Austria, Graz, 2015 г.);

**Публикации.** Основные положения диссертации опубликованы в 7 работах, включая 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК России, и одну статью в международном журнале, входящем в Scopus.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, библиографического списка. Работа изложена на 150 страницах, содержит: 29 таблиц, 96 рисунков. Библиографический список включает 143 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования; сформулированы цель и задачи диссертационной работы, раскрыта научная новизна и сформулирована практическая ценность полученных результатов работы, выносимых на защиту.

**В первой главе** на основании литературных данных проведен анализ современного состояния и проблем получения ВАС и использования азота для повышения эксплуатационных свойств стали. Показано, что ВАС обладают уникальным сочетанием свойств и рядом преимуществ перед сталями традиционного легирования:

- Относительно высокой прочностью ( $\sigma_{0,2} \sim 1000$  МПа) при высокой пластичности и вязкости разрушения;
- Высокой коррозионной стойкостью, при условии получения однофазной аустенитной структуры без азотсодержащих выделений
- Регулируемой магнитной проницаемостью, которая определяется наличием магнитных фаз в аустените ( $\delta$ -феррит, мартенсит и др);
- Относительной дешевизной основных легирующих элементов (хром, марганец) при частичной замене дорогостоящих никеля и молибдена азотом.

В связи со сложностью композиции легирования и возможностью замены компонентов, особое внимание уделяется методам прогнозирования структуры и свойств ВАС. С точки зрения прогнозирования структуры, представляется необходимым уточнить существующие диаграммы Шеффлера, используя собственные экспериментальные данные и результаты термодинамических расчётов на основе имеющихся баз данных и программ. Неоднозначной является роль  $\delta$ -феррита в ВАС, образование которого может привести к пористости слитков, но, при этом, к сталям с высоким содержанием азота применимы те же предостережения, что и к традиционным аустенитным сталям. Управление процессами кристаллизации и затвердевания, а также количеством  $\delta$ -феррита является важным условием предотвращения кристаллизационных трещин при сварке. Известные из литературы данные по влиянию  $\delta$ -феррита на эксплуатационные и технологические свойства аустенитных ВАС указывают на необходимость более глубокого исследования особенностей его образования и твердофазного превращения при охлаждении и нагреве. На диаграммах Шеффлера никак не отражается металлургическая наследственность аустенитной области. Между тем, в зависимости от состава стали при ее кристаллизации и затвердевании реализуется различные варианты фазообразования, что влияет в структуру в дальнейших переделах.

Уточнение диаграммы Шеффлера может быть полезным для решения практической задачи – выбора состава стали для немагнитных бурильных труб, а также для изучения более общего вопроса – выяснения влияния механизма кристаллизации сталей пограничных составов на их структуру и свойства.

Технология термической обработки (аустенитизация, старение) должна обеспечивать получение на каждом этапе производства требуемых структурных составляющих: аустенита, аустенита с  $\delta$ -ферритом, азотистого перлита, аустенита с выделениями дисперсных карбонитридных фаз, для чего необходимо исследовать термодинамические условия соответствующих твердофазных превращений.

Как известно, механические свойства ВАС определяются составом, пластической деформацией и термической обработкой. С точки зрения прогнозирования свойств, представляется необходимым уточнить существующие уравнения взаимосвязи твердости, прочности, запаса пластичности, что является

условием для создания методических основ замены дорогостоящих и металлоемких испытаний механических свойств на неразрушающий тест по определению твердости.

**Во второй главе** описана методика получения экспериментальных составов литых сталей и поковок опытной ВАС, которая заключалась в проведении открытой индукционной выплавки и фракционной разливки слитков массы 0,7 кг заданных составов. Исследуемая композиция выбиралась на основе метода планирования эксперимента с учетом заданных пределов и шага варьирования легирующих добавок. Был получен 71 состав слитков массой 0,7 кг с содержанием [C] 0,06-0,12, [Mn] от 18 до 27%, [Cr] от 15 до 26%, [Ni] от 1,50 до 3,73%, [Mo] от 0,33 до 1,23%, [Cu] от 0,10 до 2,25%, [Nb] от 0,05 до 0,56%, [V] от 0,05 до 1,30% и [N] от 0,79 до 1,64%. Полученные химические составы были пересчитаны в Cr- и Ni-эквиваленты и нанесены на диаграмму Шеффлера-Шпайделя (рис. 1,а). Таким образом, химические составы, выраженные в отношении  $Cr_{экв}/Ni_{экв}$  варьировались от 0,90 до 1,54.

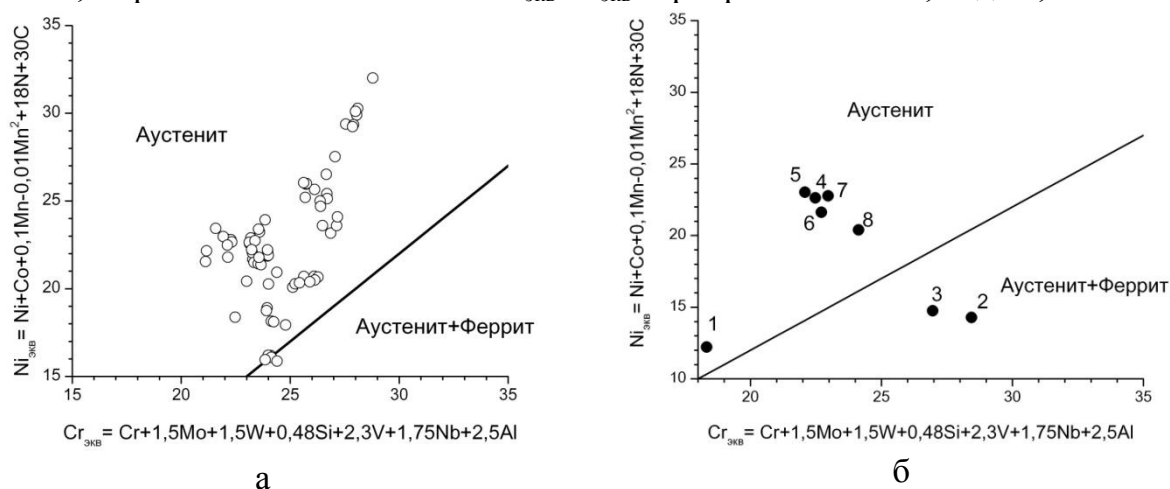


Рис. 1. Составы экспериментальных слитков развесом а) 0,7 кг, б) 14 кг в пересчете на Cr- и Ni- эквиваленты диаграммы Шеффлера-Шпайделя

Слитки развесом 0,7 кг и диаметром ~ 40 мм разделявали на шайбы, затем на четверти. Каждую четверть шайбы подвергали аустенитизации 1000 и 1170°C, 1ч с охлаждением в воду с целью исследования влияния температур аустенитизации на фазовый состав экспериментальных сталей и поиска составов обладающих стабильной аустенитной структурой. Несколько отобранных литых образцов подвергали аустенитизации 1060°C, 1ч с охлаждением в воду с целью исследования особенностей фазообразования и твердофазных превращений в сравнении с уточненной диаграммой Шеффлера-Шпайделя.

Принимая во внимание отсутствие в исследуемых сталях полиморфного мартенситного превращения, здесь и далее, высокотемпературную термическую обработку, заключающуюся в выдержке в интервале температур 1000-1170°C с последующим охлаждением в воде, будем называть аустенитизацией, вне зависимости от получаемой структуры (аустенит, аустенит+δ-феррит и др.)

Для исследования комплекса механических свойств после горячей пластической деформации были выплавлены и разлиты в изложницы 8 слитков массой 14 кг (табл. 1, рис. 1,б).

Слитки развесом 14 кг и подвергались ковке, термической обработке, разделке и дальнейшему исследованию физико-механических свойств.

Химические составы слитков развесом 14кг, % масс.

Плавка	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb	V	N	Cr <sub>экв</sub> /Ni <sub>экв</sub>
1	0,06	0,69	21,18	14,86	1,99	1,87	0,19	0,06	0,10	0,60	1,50
2	0,07	0,59	19,14	24,65	2,24	2,13	0,13	0,06	0,09	0,65	1,99
3	0,07	0,64	22,63	22,98	2,19	2,21	0,13	0,06	0,11	0,74	1,83
4	0,06	0,36	20,45	19,96	2,27	1,00	0,11	0,21	0,21	1,15	0,99
5	0,05	0,41	21,30	19,90	2,34	0,82	0,82	0,26	0,13	1,20	0,96
6	0,06	0,39	19,90	20,20	2,00	0,85	0,82	0,43	0,13	1,10	1,05
7	0,06	0,50	20,10	21,10	2,26	0,85	0,10	0,22	0,49	1,02	1,01
8	0,05	0,51	21,62	19,80	2,18	1,08	0,48	0,35	0,30	1,20	1,18

Имитацию холодного наклепа проводили растяжением стандартных цилиндрических образцов на испытательной машине и осадкой цилиндрических головок этих же образцов на прессе. Данный способ позволяет сопоставлять измеренные величины твердости, пределы текучести и прочности деформированного металла после растяжения с результатами измерения твердости металла, деформированного сжатием.

Для выявления микроструктуры литого и деформированного металла ВАС использовали пленочное и электрохимическое травление. Цветное, пленочное травление при последующем анализе в поляризованном свете позволяет выделить структурно-изолированные фрагменты дендритных веток, обладающие одинаковой кристаллографической направленностью.

Уточнение диаграммы Шеффлера-Шпайделя, а также расчеты равновесия исследуемых систем были выполнены методами термодинамического моделирования процессов фазообразования при затвердевании, последующем охлаждении и термической обработке стали.

***В третьей главе*** приведены результаты исследования влияния химического состава на образование и твердофазные превращения литой структуры ВАС. Исследования проводили на литых образцах из слитков массой 0,7 кг после различной термической обработки. Результаты исследования микроструктуры сравнивали с результатами термодинамического моделирования и уточнения диаграммы Шеффлера-Шпайделя.

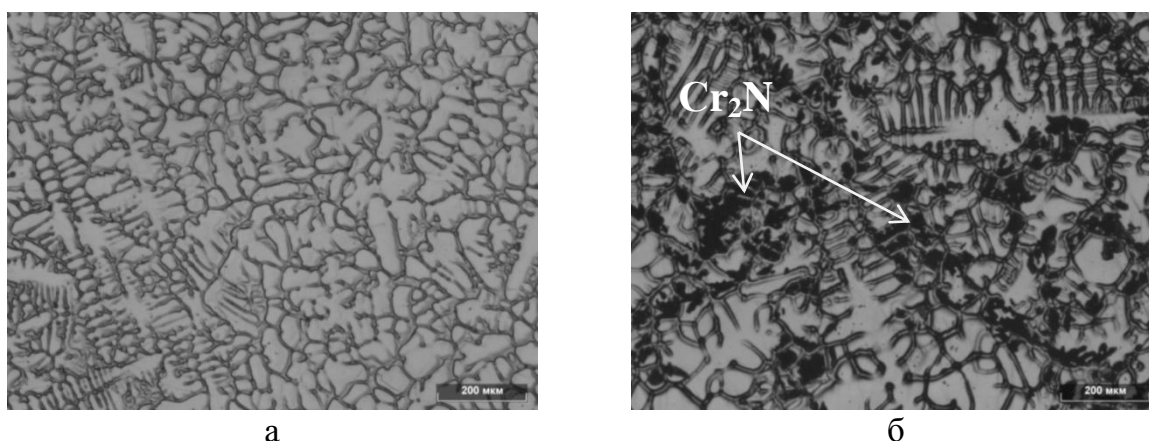


Рис. 2. Структуры литой стали с Cr<sub>экв</sub>/Ni<sub>экв</sub> = 1,00 после аустенитизации а) 1170°C, б) 1000°C, электролитическое травление, ×100

Относительно низкие температуры аустенитизации не всегда подходят для высокоазотистых высокохромистых сталей. Особенно это касается сталей с повышенным содержанием азота и хрома (Cr<sub>экв</sub>/Ni<sub>экв</sub> = 1,00) где термодинамическая температура образования фазы типа Cr<sub>2</sub>N выше 1000°C. Исследования структуры



стали с содержанием азота 1,34% и хрома 23,89% после выдержки 1000°C показало наличие второй фазы Cr<sub>2</sub>N (рис. 2, б). Повышение температуры аустенитизации до 1170°C приводит к растворению данной фазы (рис. 2, а, рис. 3).

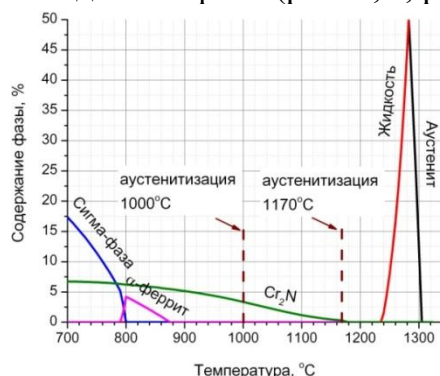


Рис. 3. Температуры образования и интервалы существования фаз для состава Cr<sub>ЭКВ</sub>/Ni<sub>ЭКВ</sub>= 1,00

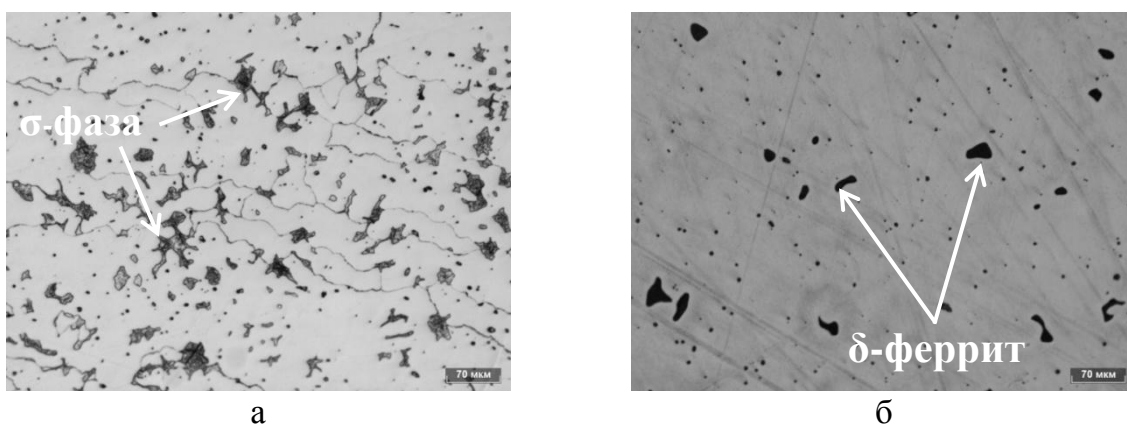


Рис. 4. Структуры литой стали с Cr<sub>ЭКВ</sub>/Ni<sub>ЭКВ</sub>= 1,25 в различном состоянии  
а) литое охлажденное на воздухе, б) аустенитизация 1170°C с закалкой в воду, пленочное травление ×200

При исследовании травленных шлифов образцов стали с Cr<sub>ЭКВ</sub>/Ni<sub>ЭКВ</sub> = 1,25 (рис. 4) в литом состоянии и после аустенитизации 1170°C было обнаружено, что они не совпадали с показаниями ферритометра. Для объяснения данного различия был проведен рентгеноструктурный анализ, который показал, что в литом металле присутствует немагнитная сигма-фаза в количестве 23,12%, которая образуется при медленном охлаждении в интервале температур ~820-840°C (рис. 5)., например, при охлаждении на воздухе

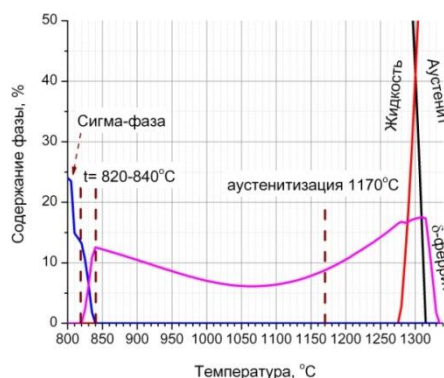


Рис. 5. Температуры образования и интервалы существования фаз для состава Cr<sub>ЭКВ</sub>/Ni<sub>ЭКВ</sub>= 1,25

Данная фаза является нежелательной в аустенитных марках стали, так как приводит к охрупчиванию, потере прочностных и пластических свойств. Поэтому

высокотемпературная обработка с последующей закалкой необходима для исследованных сталей. Было обнаружено отсутствие  $\sigma$ -фазы в литом образце охлажденном на воздухе с содержанием азота 1,34% и хрома 23,89%,  $Cr_{эКВ}/Ni_{эКВ} = 1,00$ . Это связано с положительным влиянием азота на стабилизацию аустенитной структуры, подавлением образования  $\delta$ -феррита при кристаллизации и выделения  $\sigma$ -фазы при охлаждении.

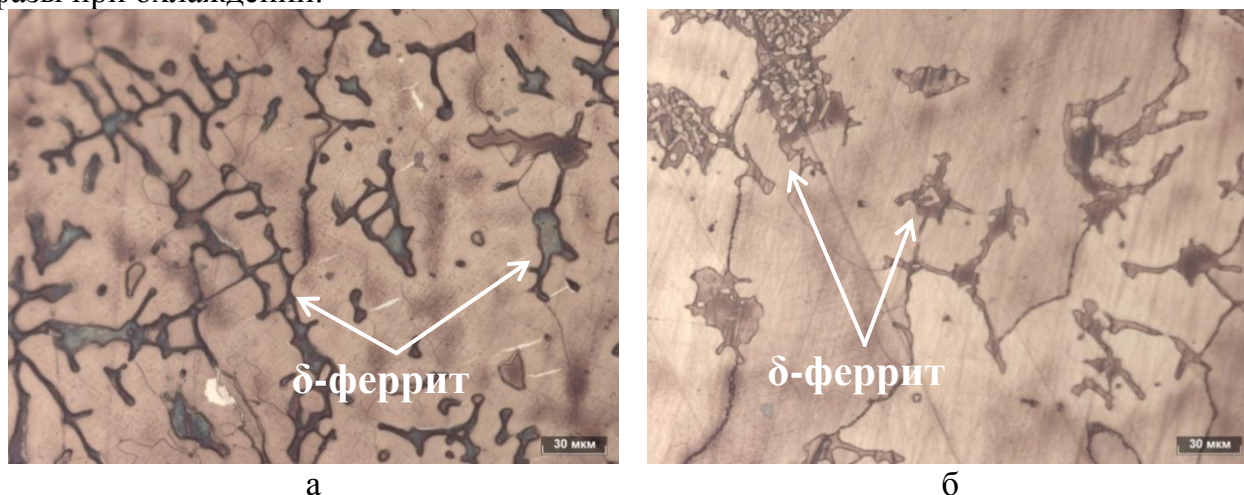


Рис. 6. Структуры литой стали с  $Cr_{эКВ}/Ni_{эКВ} = 1,47$  с различной морфологией  $\delta$ -феррита а) дендритная, вермикулярная, б) кружевная, пленочное травление  $\times 500$

По сечению слитка стали с  $Cr_{эКВ}/Ni_{эКВ} = 1,47$  (рис. 6) наблюдали различную морфологию ферритной фазы, полученную в результате твердофазного превращения  $\delta$ -феррита в аустенит при аустенитизации  $1060^{\circ}\text{C}$ , 1ч. Феррит, расположенный у края слитка, имеет дендритную (вермикулярную) морфологию, тогда как ближе к центру феррит приобретает кружевную форму. Термодинамическое моделирование данного состава указывает на наличие стабильного равновесного  $\delta$ -феррита в количестве  $\sim 6,3\%$  при температуре  $1060^{\circ}\text{C}$  (рис. 7).

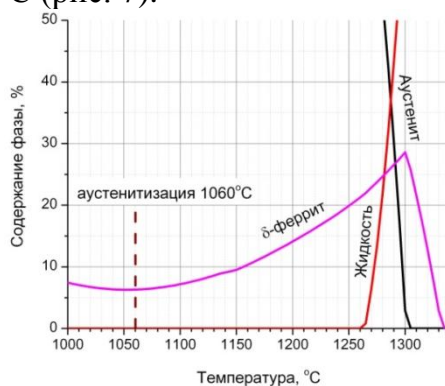


Рис. 7. Температуры образования и интервалы существования  $\delta$ -феррита для состава  $Cr_{эКВ}/Ni_{эКВ} = 1,47$

Вышеперечисленные особенности структуры составов, находящихся внутри аустенитной области Шеффлера, а также возможность интерпретации структур с помощью методов термодинамического моделирования, позволяют предположить, что данные методы частично применимы для прогнозирования фазообразования внутри этой области, что позволит по-новому взглянуть на применимость и использование указанной диаграммы.

В результате моделирования, внутри аустенитной области диаграммы были получены новые линии (рис. 8):

- разделяющие аустенитную и дуплексную структуры для температур аустенитизаций 1000°C (линия 1) и 1170°C (линия 2),
- разделяющая составы с различным механизмом кристаллизации, определяющим металлургическую природу аустенита (линия 3), через аустенит (Ж→А) и через δ-феррит (Ж→Ф+А).

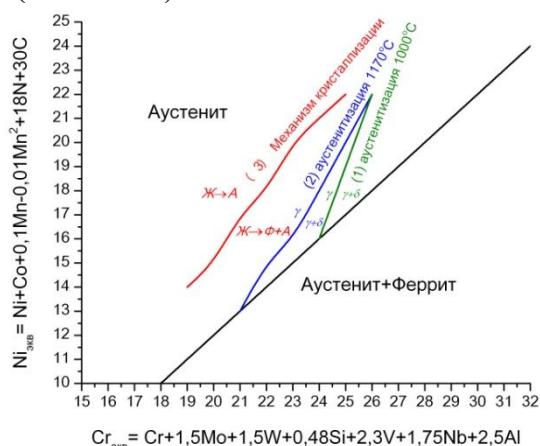


Рис. 8. Линии границ фазового состава при температурах аустенитизации и фазообразования при кристаллизации внутри аустенитной области диаграммы Шеффлера-Шпайделя

Результаты измерения количества δ-феррита показали, что содержание δ-феррита в образцах после аустенитизации 1170°C изменялось от полного отсутствия до 8,8%, при 1000°C – до 1,5%, а в литом – до 5,9%. Влияние химического состава, выраженного соотношением  $Cr_{экв}/Ni_{экв}$ , на содержание δ-феррита в исследованных сталях в различных состояниях показано на рис. 9.

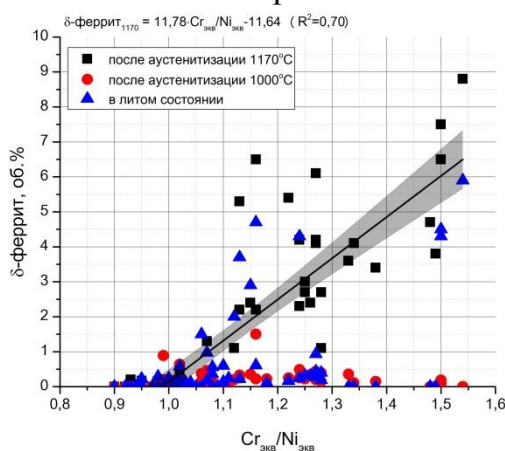


Рис. 9. Влияние отношения  $Cr_{экв}/Ni_{экв}$  на количество δ-феррита в различном состоянии

Анализ полученных результатов показал корреляцию между  $Cr_{экв}/Ni_{экв}$  и δ-ферритом только после аустенитизации 1170°C, 1ч ( $R^2=0,70$ ):

$$\delta - \text{феррит} = -11,64 + 11,78 \cdot \frac{Cr_{экв}}{Ni_{экв}}$$

Увеличение отношения  $Cr_{экв}/Ni_{экв}$  закономерно приводит к увеличению содержания δ-феррита, который выделяется из аустенита, поскольку при этой температуре δ-феррит находится в равновесии с аустенитом. Высокие температуры аустенитизации ( $\geq 1170^\circ\text{C}$ ) для составов с  $Cr_{экв}/Ni_{экв} \geq 0,99$  приводят к образованию δ-феррита и появлению намагниченности.

Образцы в литом состоянии имеют меньшее содержание δ-феррита, слабо зависящее от  $Cr_{экв}/Ni_{экв}$ , и определяющееся, в основном, скоростями затвердевания и

последующего охлаждения на воздухе, а также полнотой протекания твердофазного превращения  $\delta$ -феррита в немагнитную  $\sigma$ -фазу.

После выдержки при 1000°C содержание  $\delta$ -феррита не превышает 1,5% и не зависит от  $Cr_{эқв}/Ni_{эқв}$ . Для полноты протекания процесса превращения  $\delta$ -феррита в аустенит и получения гомогенной аустенитной структуры необходимо увеличивать температуру и выдержку, не превышая, однако, температуру образования равновесного  $\delta$ -феррита.

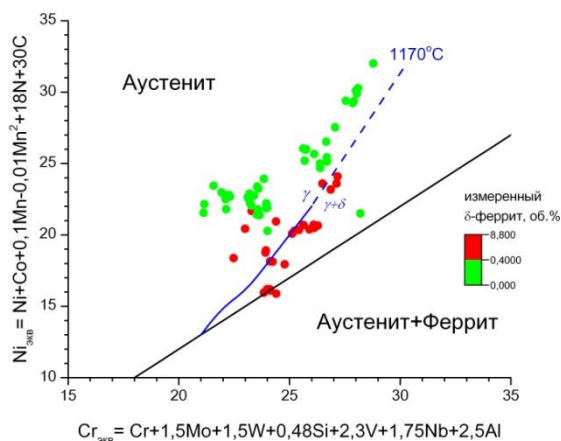


Рис. 10. Сравнение дополненной диаграммы Шеффлера-Шпайделя с измерением количества  $\delta$ -феррита для температуры аустенитизации 1170°C

Сравнение экспериментальных точек с дополненной диаграммой Шеффлера-Шпайделя для температуры 1170°C показывает близкое соответствие (рис. 10). Так, все точки, которые лежат ниже прямой 1170°C имеют дулексную структуру. Данный факт говорит о достижении равновесия в изучаемых системах.

Для проверки адекватности результатов моделирования механизма затвердевания и уточнения диаграммы Шеффлера-Шпайделя была исследована микроструктура опытных сталей, составы которых расположены во всех характерных областях исследуемой диаграммы (табл. 2, рис. 11). Здесь представлены три состава.

Таблица 2

Химический составы в % масс., Cr- и Ni-эквиваленты и  $PREN_{mod}$  исследуемых сталей

Состав	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	V	Nb	N	$Cr_{эқв}$	$Ni_{эқв}$	$Cr_{эқв}/Ni_{эқв}$	$PREN_{mod}$
1	0,06	0,48	24,32	20,56	1,50	1,23	0,18	0,19	0,26	1,20	23,53	21,42	1,10	31.66
2	0,06	0,44	23,94	20,59	2,19	1,11	0,18	0,45	0,25	1,09	23,94	20,27	1,18	29.73
3	0,06	0,36	25,98	22,78	2,65	0,35	0,09	0,27	0,08	0,99	24,24	18,12	1,34	26.80

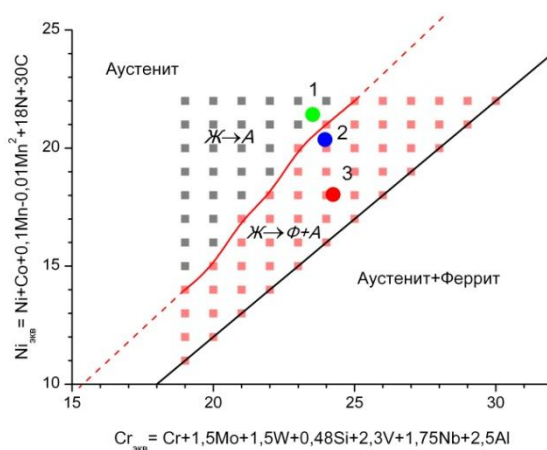


Рис. 11. Результаты моделирования фазообразования внутри аустенитной области диаграммы Шеффлера-Шпайделя и составы исследованных сталей



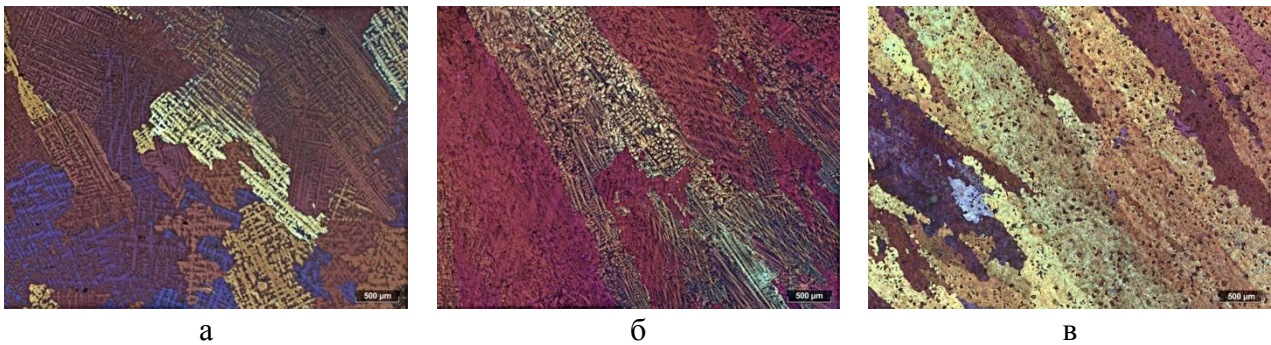


Рис. 12. Структуры исследованных сталей а) состав № 1, б) состав № 2, в) состав № 3, пленочное травление и поляризованный свет,  $\times 50$

На рис. 12, а показана структура стали, где все аустенитные зерна образованы четко выраженными дендритными ветвями первого и второго порядков с одинаковой кристаллографической ориентацией. На рис. 12, б аустенитная структура не содержит  $\delta$ -феррита, а наряду с зернами аустенита с четко выраженными дендритными ветвями появились зерна с «размытым дендритным рисунком». На рис 12, в показаны стали с аустенитно-ферритной структурой с содержанием  $\delta$ -феррита  $\sim 7\%$ , при этом, четких ветвей дендритов в зернах аустенита не наблюдается.

Сравнивая структуры (рис. 12) с положением соответствующих им точек на диаграмме (рис. 11) и результатами моделирования образования  $\delta$ -феррита в реальных составах (рис. 13), можно отметить следующее:

- Сталь состава №1, имеющая аустенитную структуру с ярко выраженными дендритными ветвями, лежит в области кристаллизации через аустенит без образования  $\delta$ -феррита. При этом моделирование реальных составов показывает полное отсутствие  $\delta$ -феррита, как в процессе кристаллизации и затвердевания, так и при температуре аустенитизации  $1060^\circ\text{C}$ ;
- Структура стали состава №2 после аустенитизации представляет собой зерна аустенита с размытым дендритным рисунком. Его состав на диаграмме отражается точкой лежащей вблизи границы, разделяющей области с различным механизмом кристаллизации ( $\text{Ж} \rightarrow \text{А}$  и  $\text{Ж} \rightarrow \text{Ф} + \text{А}$ ). Моделирование фазообразования показало, что затвердевание начинается с  $\delta$ -феррита при  $1325^\circ\text{C}$ , однако уже при  $1250^\circ\text{C}$  превращение феррита в аустенит завершается;
- Сталь состава №3 имеет аустенитно-ферритную структуру без дендритных ветвей внутри аустенитных зерен, что является признаком кристаллизации через  $\delta$ -феррит. Результаты моделирования показывают, что кристаллизация в составах 2 и 3 начиналась с выделения  $\delta$ -феррита с дальнейшим образованием аустенита. При температуре аустенитизации  $1060^\circ\text{C}$   $\delta$ -феррит все еще существует в составе 3.

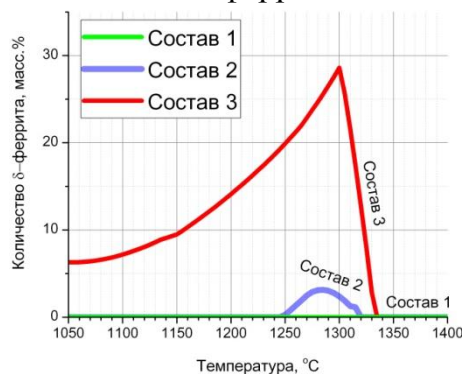


Рис. 13. Результаты термодинамического моделирования образования  $\delta$ -феррита в исследованных сталях

Из вышеизложенного можно заключить, что  $\delta$ -феррит, образовавшийся в начале кристаллизации, при дальнейшем затвердевании и охлаждении претерпевает полиморфное превращение в аустенит, приводящее к выравниванию концентраций легирующих и примесных элементов из-за их различной растворимости в  $\delta$ -феррите и аустените, при этом происходит «размывание» дендритного рисунка на структуре. Напротив, при кристаллизации только через аустенит химическая неоднородность литого металла, сформированная при неравновесной кристаллизации, сохраняется, и в структуре наблюдаем четкий дендритный рисунок.

**В четвертой главе** приведены результаты исследования влияния состава, термической обработки на структуру, механические и коррозионные свойства литой высокоазотистой стали. Для анализа всех 71 составов литых 0,7 кг слитков был проведен линейный регрессионный анализ одиночных выборок, который подразумевает собой объединение экспериментальных данных по какому-либо признаку, в нашем случае, по относительному изменению содержания легирующего элемента при постоянстве других.

Макротвердость измеряли на образцах после аустенитизации 1170°C, 1ч с охлаждением в воду и старения 450, 550, 650°C, 4ч. В результате измерений твердости после закалки без полиморфного превращения были получены следующие закономерности: повышение содержания азота в литых составах реализует твердорастворное упрочнение (рис. 14, а) связанное с искажением кристаллической решетки аустенита соответствующими атомами внедрения, а повышение содержания меди, имеющей наименьший атомный радиус среди элементов замещения, уменьшает искажения, вносимые в решетку аустенита, что приводит к разупрочнению (рис. 14, б).

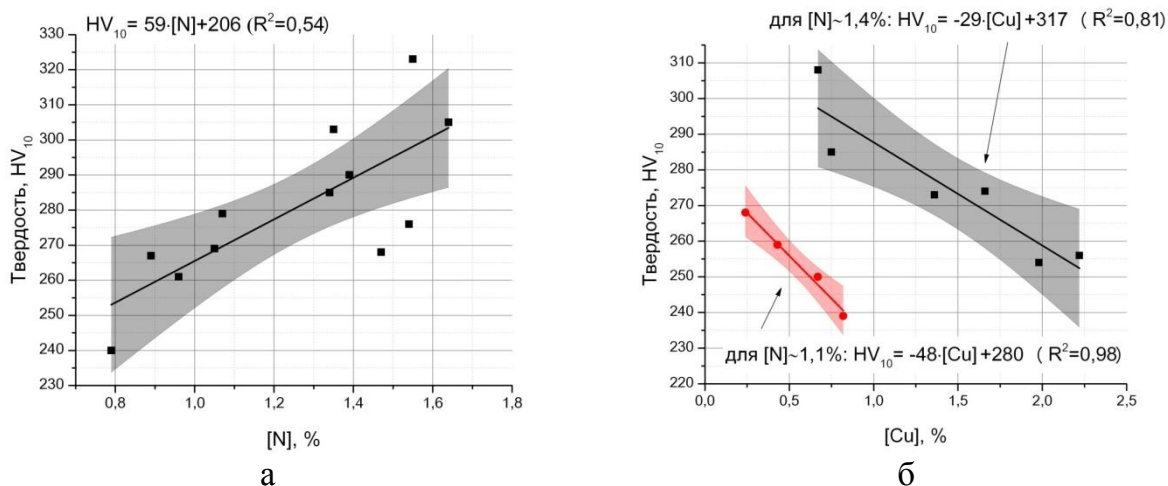


Рис. 14. Влияние азота (а) и меди (б) на твердость литой стали после аустенитизации 1170°C

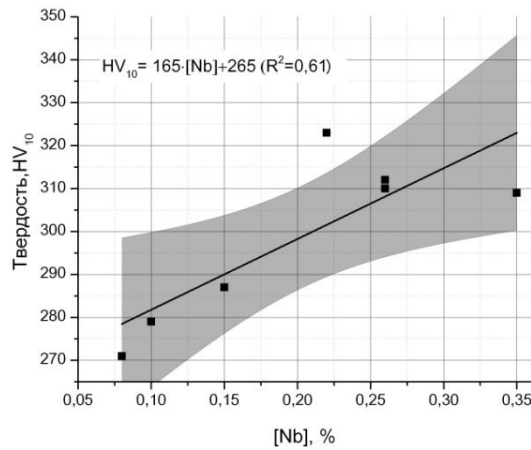


Рис. 15. Влияние ниобия на твердость литой стали после аустенитизации 1170°C

При легировании ниобием от 0,08 до 0,35% реализуется дисперсионное твердение, увеличивая твердость от 271 до 323 HV<sub>10</sub> (рис. 15), что связано с наличием высокотемпературных карбонитридов в интервале температур аустенитизации (рис. 16).

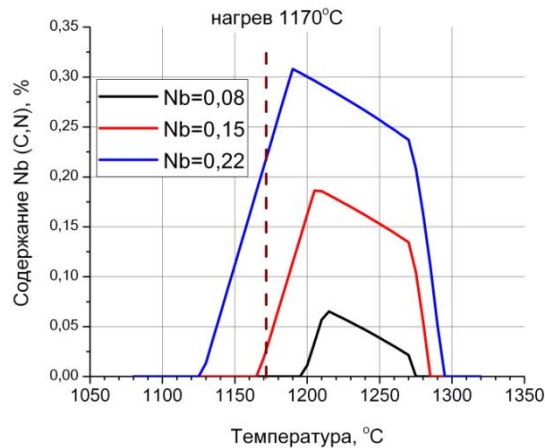


Рис. 16. Влияние ниобия на температуру образования, содержание и интервал существования карбонитридов

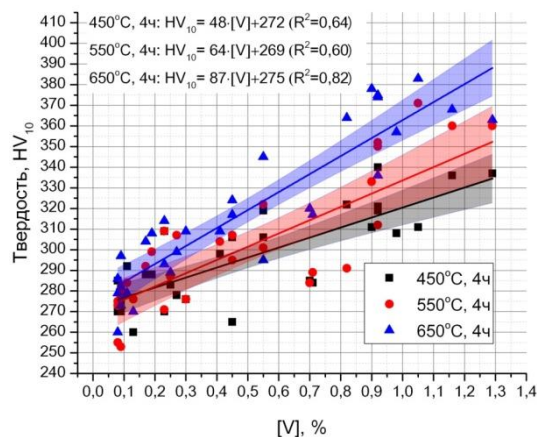


Рис. 17. Влияние ванадия на твердость после различных температур старения

Дисперсионное твердение при старении возможно в сталях, содержащих ванадий (рис. 17), при температурах образования карбонитридов, лежащих в соответствующих интервалах (рис. 18). При увеличении ванадия от 0,08 до 1,30 % твердость состаренных образцов возрастает от 253 до 380 HV<sub>10</sub>. Повышение температуры старения от 450°C до 650°C (рис. 17) ведет к повышению твердости, что связано с интенсификацией диффузионных процессов. Наиболее значимо эффект

дисперсионного твердения при старении по сравнению с твердостью в закаленном состоянии проявляется при температуре 650°C.

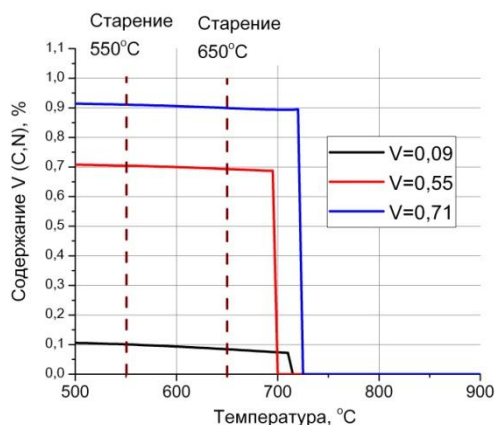


Рис. 18. Влияние ванадия на температуру образования, содержание и интервал существования карбонитридов

Различная последовательность фазообразования при кристаллизации и затвердевании, и получаемая при этом структура (рис. 12), должны влиять на такое структурно-чувствительное свойство как коррозионная стойкость. Оценку коррозионной стойкости исследуемых сталей (табл. 2) проводили электрохимическим методом. В результате были получены анодные поляризационные кривые (рис. 19), с помощью которых измеряли потенциалы питтингообразования, соответствующие плотности тока  $100 \text{ мкА/см}^2$ . Коррозионная стойкость тем выше, чем выше потенциал питтингообразования, при котором начинается резкое увеличение плотности тока.

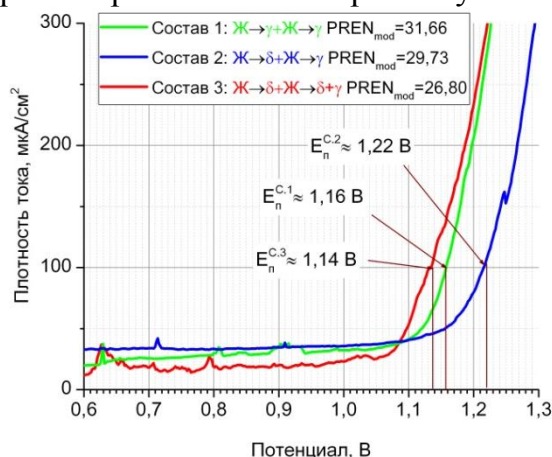


Рис. 19. Анодные поляризационные кривые сталей составов № 1, 2, 3 (табл. 2)

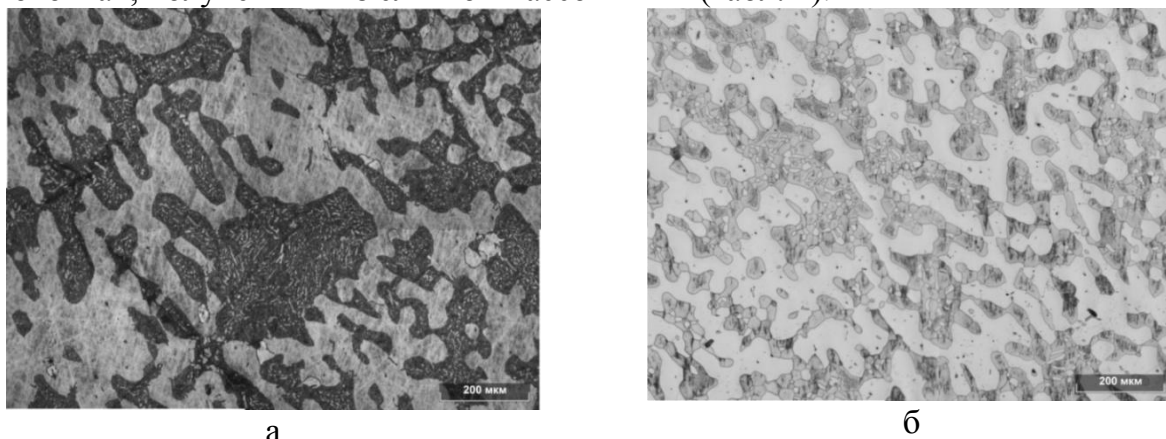
Согласно полученным результатам (рис. 19), стали составов № 1 и № 3 имеют практически равный потенциал питтингообразования ( $\sim 1,16 \pm 0,03 \text{ В}$  и  $\sim 1,14 \pm 0,03 \text{ В}$  соответственно, разность  $0,02 \text{ В}$  меньше ошибки измерения  $0,03 \text{ В}$ ). Однако, сталь состава № 3, кристаллизующаяся с образованием  $\delta$ -феррита, имеет, при этом, меньшее содержание легирующих элементов и более низкий  $\text{PREN}_{\text{mod}}$  по сравнению со сталью № 1, кристаллизующейся через аустенит. Наибольший потенциал питтингообразования  $\sim 1,22 \pm 0,03 \text{ В}$  (рис. 20) показала сталь состава № 2, кристаллизовавшаяся через  $\delta$ -феррит, но имеющая полностью аустенитную структуру после аустенитизации  $1060^\circ\text{C}$ , 1ч. Полученные результаты оценки коррозионной стойкости показывают, что выравнивание химического состава аустенита при первичном затвердевании через  $\delta$ -феррит позволяет обеспечить более высокую или равную коррозионную стойкость при меньшем легировании стали.



Показано, что наличие второй фазы ( $\text{Cr}_2\text{N}$ , Сигма-фаза) снижает коррозионные свойства (потенциал питтингообразования) исследованной стали, что связано с локальным обеднением твердого раствора хромом и азотом.

В результате исследования магнитных свойств выборки литых образцов после аустенитизации  $1000^\circ\text{C}$ , 1ч были получены пределы легирования составов для изготовления немагнитных сталей с относительной магнитной проницаемостью до 1,005. Легирование составов в исследованных пределах с обеспечением отношения  $\text{Cr}_{\text{экв}}/\text{Ni}_{\text{экв}} \sim 1,03$  позволяет получать сталь, удовлетворяющую требованиям немагнитных буровых труб. Значимой корреляции между магнитной проницаемостью и количеством ферритной фазы не обнаружено, что может быть связано с химической и структурной неоднородностью, различием объема зон локального контроля и токов возбуждения приборов.

**В пятой главе** приведены результаты исследования структуры и свойств ВАС после пластической деформации и термической обработки. Описаны и проанализированы методы упрочнения ВАС, обеспечивающие необходимый уровень прочности. Исследование свойств ВАС после пластической деформации проводили на поковках, полученных из слитков массой 14 кг (табл. 1).



а б  
Рис. 20. Дуплексные структуры поковок: а) №2, б) №3  
пленочное травление,  $\times 100$

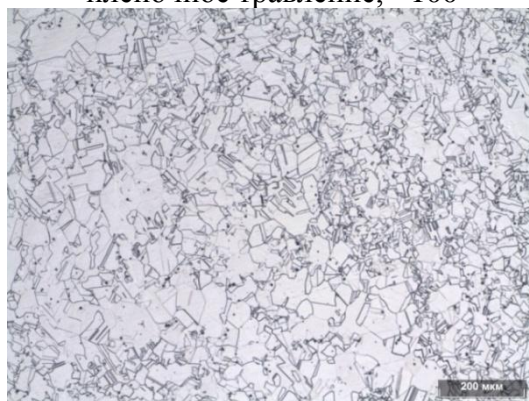


Рис. 21. Аустенитная структура поковки №4,  
электролитическое травление 10% уксусной кислотой,  $\times 100$

Исследованные микроструктуры поковок 2 и 3 (табл. 1) имеют дуплексную аустенито-ферритную структуру (рис. 20), что соответствует положению их составов на диаграмме Шеффлера-Шпайделя (рис. 1, б). Одной из причин получения дуплексной структуры является низкое, недостаточное содержание азота для данных содержаний хрома, марганца и никеля (табл. 1). Для дальнейших исследований было отобрано 6 слитков ВАС, с различным содержанием карбидо- и нитридообразующих элементов (табл. 1), микроструктура которых представляет собой деформированный

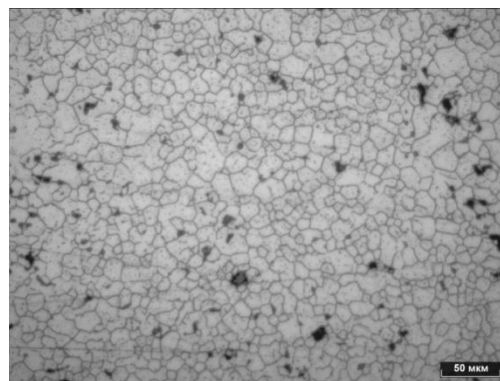
аустенит без  $\delta$ -феррита с большим количеством двойников внутри аустенитных зерен (рис. 21). Для исследованных аустенитных микроструктур характерно наличие разности зерен с распределением размеров зерен в пределах от 8 до 500 мкм что, вероятно, связано со схемой деформации, недостаточной степенью укова и режимами термической обработок.

Была исследована возможность измельчения деформированного зерна аустенита за счет обратимого псевдоперлитного превращения, где каждая граница раздела пластин псевдоперлита потенциально является очагом зарождения новых зерен. На рис. 22 приведены микроструктуры, размер зерна и значения твердости до и после перлитизации.



а

Твердость  $300 \pm 5 \text{ HV}_{10}$   
Зерно 21..123 мкм



б

Твердость  $231 \pm 4 \text{ HV}_{10}$   
Зерно 13..45 мкм

Рис. 22. Микроструктуры и твердости поковки № 7 а) до и б) после обратимого псевдоперлитного превращения, электролитическое травление,  $\times 200$

В результате обратимого псевдоперлитного превращения удалось получить равноосную сфероидизированную структуру без двойников деформации (рис. 23, б). Данная структура обладает меньшей твердостью по сравнению со структурой до превращения, что связано с рекристаллизационными процессами и релаксацией напряжений в ходе повторной аустенитизации при  $1150^\circ\text{C}$ . Для достижения более высоких прочностных и вязких свойств имеет смысл проводить операции наклепа после данного вида обработки, реализуя эффект измельчения зерна.

В таблицах 3 и 4 приведены результаты механических испытаний поковок слитков после аустенитизации. Температуру аустенитизации назначали с учётом содержания ниобия и ванадия.

Таблица 3

Механические свойства горячекованных сталей после аустенитизации, 2 ч

Поковка	Температура аустенитизации, $^\circ\text{C}$	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\delta_5$ , %	$\Psi$ , %	Твердость, $\text{HV}_{10}$
1	1100	543	850	60	75	246
		544	867	58	73	248
4	1150	760	1040	40	55	311
		750	1010	36	55	288
5	1150	800	1050	39	52	320
		800	1070	34	46	311
6	1150	720	1020	35	47	299
		750	1050	28	36	304
7	1150	720	1030	39	56	283
		770	1040	34	46	300
8	1150	780	1070	30	35	307
		800	1080	30	43	318

Таблица 4

## Ударная вязкость горячекованных сталей после аустенитизации, 2 ч

Поковка	Температура аустенитизации, °С	Работа удара, Дж	Ударная вязкость, Дж/см <sup>2</sup>	Среднее значение ударной вязкости, Дж/см <sup>2</sup>	% Волокна
1	1100	264,0	328,0	324,0	95
		254,0	319,0		97
4	1150	46,8	58,0	51,0	0
		35,4	44,0		0
5	1150	25,2	31,0	27,0	0
		18,6	23,0		0
6	1150	25,2	31,0	34,5	0
		30,6	38,0		0
7	1150	49,2	61,0	69,0	0
		62,4	77,0		0
8	1150	23,4	29,0	25,5	0
		17,4	22,0		0

Результаты механических испытаний показывают, что металл является пластичным, относительное удлинение образцов при испытании на растяжении составило не менее 28% (табл. 3). Образцы поковок № 4-8 с карбонитридным упрочнением имеют повышенные значения предела текучести ~765 МПа, прочности ~1045 МПа и твердости ~320 НВ<sub>10</sub> по сравнению с поковкой № 1 без карбонитридного упрочнения. Ударная вязкость при комнатной температуре поковки №1 без карбонитридов составляет ~ 324 Дж/см<sup>2</sup>. Относительно высокие значения ударной вязкости и доли вязкой составляющей говорят о имеющемся запасе пластичности у стали состава №1 и позволяют предполагать, что при степени наклепа в 10% и выше данный состав с содержанием Nb=0,06% (табл. 1) может быть использован для изготовления немагнитных бурильных труб с пределом текучести с 800-1100 МПа (рис. 24, а)

С другой стороны, испытания на ударный изгиб выявили относительно низкий уровень вязких свойств экспериментальных поковок №№ 4-8 (табл. 4) с содержанием Nb от 0,21 до 0,43% (масс.) (табл.1) по сравнению с поковкой №1. Немагнитные стали с низкой ударной вязкостью и отсутствием вязкого излома не могут быть использованы при изготовлении бурильных труб, но исследованные составы могут быть рекомендованы в качестве сварочных материалов для обеспечения равнопрочности сварных соединений без дополнительного наклепа. Низкая ударная вязкость может быть связана с наличием карбонитридов по границам литых и деформированных зерен, которые были обнаружены в изломах ударных образцов, изготовленных из поковок 14-кг слитков (рис. 23). Характерно, что в слитках массой 0,7 кг и содержанием ниобия до 0,35 % (масс.) таких включений обнаружено не было. Отсутствие третичных карбонитридов может быть обеспечено подбором содержания ниобия и повышением скорости затвердевания.

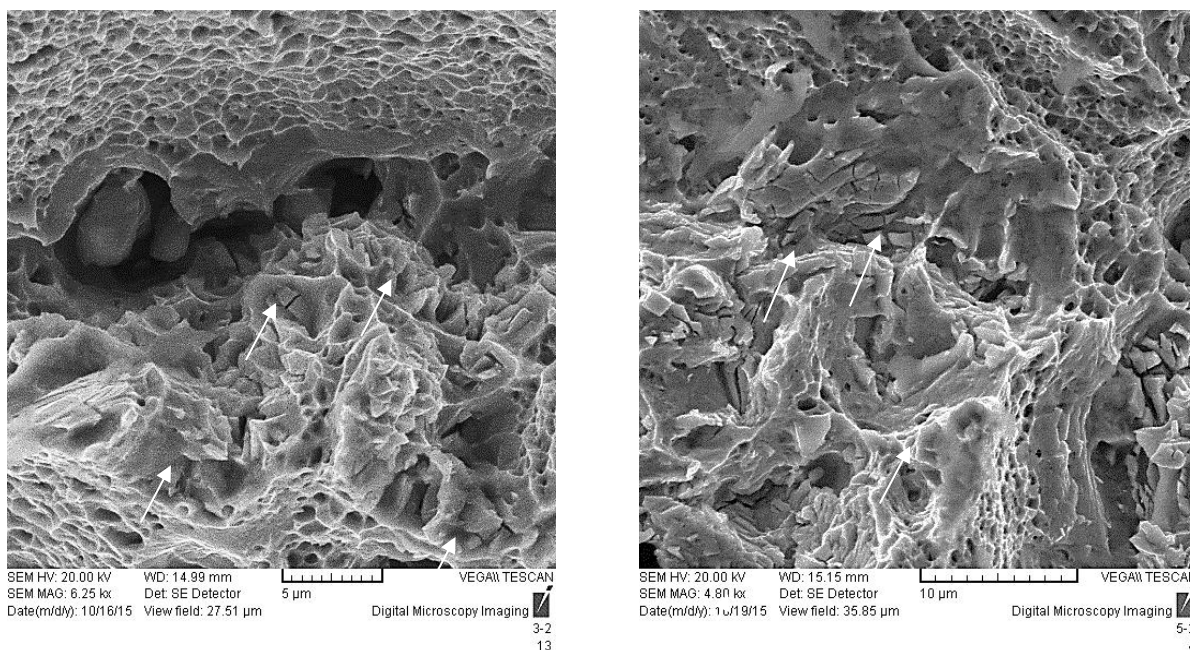


Рис. 23. Микрофрактограммы поверхностей разрушения ударных образцов

Таким образом, следует избегать образования третичных карбонитридов на границах дендритов. Выделение мелких четвертичных карбонитридов при температурах ниже солидуса является желательным, поскольку обеспечивает торможение роста зерна при рекристаллизации и препятствует образованию нитридов хрома и других нежелательных фаз. Таким образом, для минимизации негативного влияния Nb и V на ударную вязкость необходимо подбирать технологии и режимы разливки, кристаллизации, горячей деформации и термической обработки.

Таблица 5

Механические свойства горячекованных сталей после аустенитизации и старения 580°C, 10 ч

Поковка	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta_5$ , %	$\Psi$ , %	Твердость, HV <sub>10</sub>
4	820	1070	47	48	317
	780	1050	35	46	316
5	850	1110	39	43	333
	850	1090	38	50	338
6	790	1060	33	40	316
	780	1070	35	46	312
7	750	1040	35	47	313
	820	1100	35	43	337
8	870	1130	32	47	346
	880	1130	33	48	351

Сравнение результатов испытаний на растяжения сталей после аустенитизации (табл. 3) и после аустенитизации+старения (табл. 5) показали прирост предела текучести  $\sigma_{0,2}$ , на 30-90 МПа, предела прочности  $\sigma_B$  на 20-60 МПа, тем больший, чем выше содержание ванадия, при сохранении достаточно высокого уровня пластических свойств.

Таблица 6

Твердость образцов слитков после аустенитизации 1150°C и различных режимов старения

Режим старения		Параметр H <sub>p</sub> *	Слитки				
τ <sub>стар</sub> , ч	t <sub>стар</sub> , °C		4	5	6	7	8
5	450	14,97	265	272	260	244	280
5	480	15,59	281	272	249	241	311
5	540	16,83	254	254	250	296	329
5	550	17,04	288	292	289	313	315
5	580	17,66	299	311	304	299	340
10	550	17,28	-	-	-	292	-
10	580	17,91	-	311	303	292	360
5	600	18,07	-	268	299	-	289
5	620	18,48	-	269	291	-	-
16	580	18,09	-	-	-	-	335

\*-  $H_p = T_{стар} \cdot (20 + \tau_{стар})$ , где  $T_{стар}$  – температура старения в кельвинах,  $\tau_{стар}$  – продолжительность старения в часах

Режим старения 580°C, 10 ч был выбран в результате предварительного исследования зависимости твердости металла технологических проб данных плавков от температурно-временных параметров старения/отпуска, обобщённых параметром Холломона H<sub>p</sub> (табл. 6). Для исследованных сталей превышение значения H<sub>p</sub>=18,07 приводит к перестариванию, снижению твёрдости. Наибольший относительный прирост твердости удалось получить в образцах с повышенным суммарным содержанием азота, ванадия и ниобия (стали 7 и 8). Максимум твердости при H<sub>p</sub>=17,91 был достигнут на стали № 8, содержащей Nb= 0,35%, V= 0,30% и N= 1,20% (табл. 1, 6), как и максимум прочности образцов ковального металла (табл. 5).

Влияние степени наклепа на прочность экспериментальной стали исследовали методами предварительного растяжения стандартных цилиндрических образцов и сжатия образцов, изготовленных из головок этих же образцов.

Испытания на растяжение предварительно наклепанных образцов, показали способность стали к деформационному упрочнению. После холодной деформации на 30% достигается предел текучести не ниже 1000 МПа и предел прочности не менее 1100 МПа, что соответствует требованиям для современных промышленных высокопрочных немагнитных сталей NMS -140 и P580 (рис. 24).

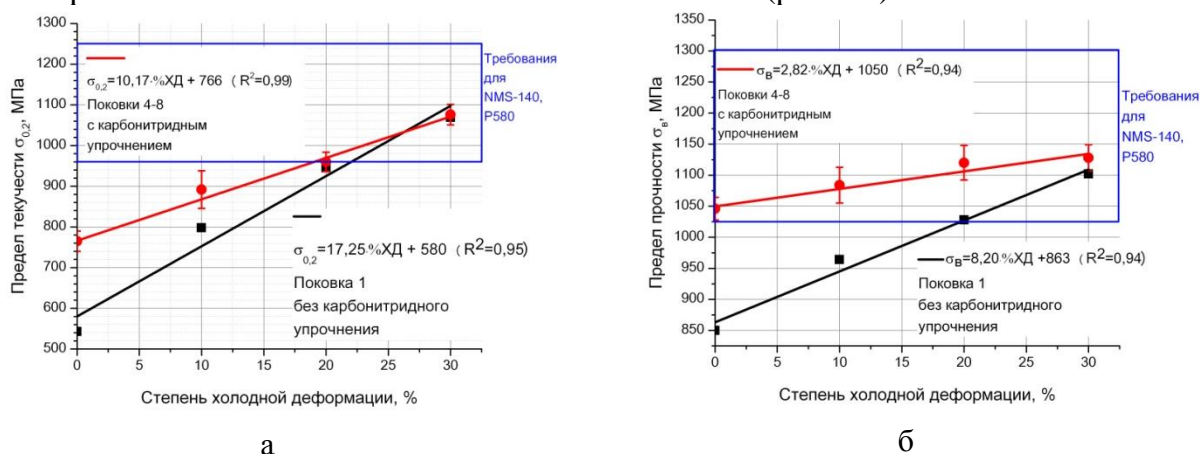


Рис. 24. Влияние степени холодной деформации на а) предел текучести и б) предел прочности

Если сравнить результаты исследования влияния степени холодной деформации на прочностные свойства при растяжении образцов слитка №1 и слитков № 4-8, можно заметить, что после деформации в 30% все слитки достигают схожих высоких значений пределов текучести и прочности (рис. 24). При этом, степень упрочнения



поковки №1, состав которого отличается самым низким содержанием азота, ванадия и ниобия, вызывающими дисперсионное твердение, выше, чем у поковки № 4-8 с карбонитридным упрочнением. Исходные прочностные характеристики при отсутствии наклёпа выше у слитков с карбонитридным упрочнением, что указывает на применимость дисперсионного твердения в изделиях, деформационное упрочнение которых трудно реализуемо.

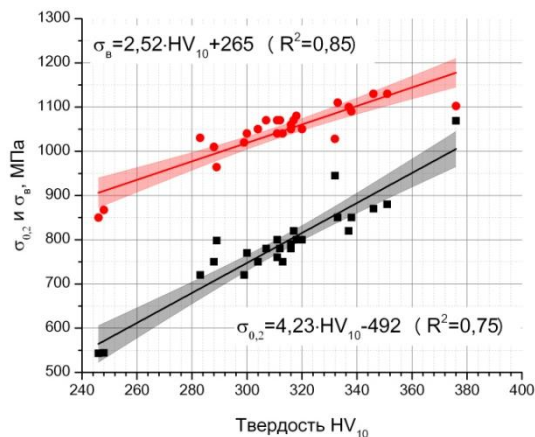


Рис. 25. Зависимость предела текучести и предела прочности от твердости ВАС

Обобщающее сопоставление прочностных характеристик и твердости (рис. 25) позволило получить зависимости, которые могут быть использованы не только при поиске удовлетворительных композиций и режимов термообработки, но и являющиеся методической основой неразрушающего контроля механических свойств ВАС в процессе производства.

### ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Разработан способ выплавки ВАС с содержанием азота до 1,64% (масс.) в открытой индукционной печи. На материале лабораторных плавок выполнено комплексное исследование влияния химического состава на структуру, механические и коррозионные свойства ВАС в литом и деформированном состояниях. Предложены составы и способы обработки аустенитных ВАС, обеспечивающие свойства, соответствующие требованиям для немагнитных бурильных труб.
2. Исследованы особенности литых структур и твердофазных превращений ВАС, химические составы которых расположены внутри аустенитной области диаграммы Шеффлера-Шпайделя, металлографическими и физическими методами с последующей интерпретацией с помощью термодинамического моделирования.
3. Получено корреляционное уравнение, связывающие композицию литых ВАС, выраженную соотношением  $Cr_{эқв}/Ni_{эқв}$ , с содержанием  $\delta$ -феррита после аустенитизации 1170°C, согласно которому к ферритообразованию склонны составы с  $Cr_{эқв}/Ni_{эқв} > 0,99$ . Показано, что равновесная дуплексная аустенито-ферритная структура этих сталей сохраняется после аустенитизации 1170°C, тогда как более низкая температура приводит к уменьшению количества  $\delta$ -феррита.
4. Использованный комплекс методов исследования позволил построить диаграмму Шеффлера-Шпайделя, где в аустенитной области установлены границы составов с механизмами кристаллизации, определяющими металлургическую природу аустенита и свойства ВАС. Затвердевание через  $\delta$ -феррит позволяет обеспечить большую химическую однородность и коррозионную стойкость.

5. Установлены корреляционные зависимости твёрдости, пределов текучести и прочности исследованных сталей в широком диапазоне составов, в литом, ковном и холодно-деформированном состоянии, что позволяет использовать неразрушающий контроль прочности по твёрдости для производственных и экспериментальных целей
6. Исследование влияния композиции легирования на твёрдость литой ВАС показало, что повышение содержания азота в пределах 0,79–1,64% повышает прочность стали вне зависимости от термообработки, что связано с твёрдорастворным упрочнением; ниобий – в пределах 0,08 до 0,35% повышает прочность после аустенитизации 1170°C, что связано с образованием высокотемпературных карбонитридов; ванадий – в пределах 0,08-1,30% повышает прочность после закалки и старения при 550-650°C, что связано с образованием низкотемпературных карбонитридов.
7. Легирование ВАС сильными карбонитридообразующими элементами Nb, V повышает исходный уровень прочностных свойств, что позволяет обеспечить высокий уровень прочностных и пластических свойств без использования эффекта наклёпа. Все изученные составы горячекованных ВАС могут эффективно быть упрочнены за счет холодной пластической деформации до 30%.

**Основные положения диссертации отражены в следующих работах:**

1. Э.Ю. Колпишон, А.В. Шахматов, А.А. Казаков, Поиск оптимальных составов высокопрочных коррозионностойких сталей в зависимости от требований заказчиков, Тяжелое машиностроение, 2014, № 2-3, с. 3-6
2. A.A. Kazakov, E.U. Kulpishon, A.V. Shakhmatov, R.P. Badrak, As-Cast Structure and Metallurgical Inheritance of High Nitrogen Austenitic Stainless Steel, Microscopy and Microanalysis, Vol. 21, 2015, pp. 1753-1754
3. А.А. Казаков, Э.Ю. Колпишон, А.В. Шахматов, Литая структура и наследственность высокохромистой стали с азотом, Тяжелое машиностроение, № 1-2, 2015, с. 19-24
4. А.В. Шахматов, Э.Ю. Колпишон, А.А. Казаков, Исследование морфологии δ-феррита по сечению слитка литой высокоазотистой стали, Тяжелое машиностроение, № 7-8, 2016, с. 9-11
5. Kazakov A.A., Shakhmatov A., Badrak R. and Kulpishon E., Metallurgical Nature of the As-Cast Microstructure of High-Nitrogen, High-Manganese Stainless Steels, Materials Performance and Characterization, Vol. 6, № 3, p. 272-280
6. A.V. Shakhmatov, R.P. Badrak, S.S. Kolesov, Influence of structure on the corrosion properties of high manganese high nitrogen stainless steel, Труды Европейского Конгресса по Коррозии и защите Материалов, Eurocorr conference, 2015, Graz, Austria, 2015. ml 731.pdf
7. А.В. Шахматов, Э.Ю. Колпишон, А.А. Казаков, Разработка методики прогнозирования состава немагнитных азотсодержащих нержавеющей сталей для утяжеленных бурильных труб, Материалы XLI Недели науки СПбГПУ, 2013, с.3-5