

МЕХАНИЗМИ НА ВЛИЯНИЕ НА ЛЕГИРАЩИТЕ ЕЛЕМЕНТИ ВЪРХУ СТРУКТУРАТА И СВОЙСТВАТА НА НЕРЪЖДАЕМИТЕ СТОМАНИ

Инж. Апостол Учърджиев
Технически университет - Варна

Резюме: Настоящата обзорно-аналитична статия систематизира механизмите, чрез които основните легиращи елементи определят микроструктурата, механичните характеристики и корозионната устойчивост на неръждаемите стомани. Анализът е структуриран по взаимосвързаните нива „химичен състав – фазова стабилност – вторични фази и включения – пасивен слой – експлоатационни свойства“. Критичният преглед показва, че Cr, Ni и Mo формират основния баланс между пасивация, стабилност на ферита и аустенита и устойчивост към локална корозия, докато Mn, Si, S и P модифицират енергията на дефекта на подреждането, включенията, граничните отделяния и кинетиката на окисление. Особено внимание е отделено на конкуренцията между положителния ефект на легирането и риска от образуване на σ - и χ -фази, Cr-обеднени зони и електрохимично активни MnS включения.

Ключови думи: неръждаеми стомани, легиращи елементи, пасивация, фазова стабилност, питингова и междукристална корозия, енергията на дефекта в подреждането.

MECHANISMS GOVERNING THE EFFECTS OF ALLOYING ELEMENTS ON THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF STAINLESS STEELS

Apostol Ucherdzhiev
Technical University – Varna

Abstract: This review article provides a systematic analysis of the mechanisms through which the principal alloying elements govern the microstructure, mechanical properties, and corrosion resistance of stainless steels. The analysis is structured according to the interrelated levels of “chemical composition–phase stability–secondary phases and inclusions–passive film–service properties.” The critical assessment indicates that Cr, Ni, and Mo establish the principal balance among passivation, ferritic and austenitic phase stability, and resistance to localized corrosion, whereas Mn, Si, S, and P modify the stacking-fault energy, inclusion characteristics, grain-boundary precipitates, and oxidation kinetics. Particular attention is given to the competition between the beneficial effects of alloying and the risks associated with the precipitation of σ and χ phases, the formation of Cr-depleted zones, and the presence of electrochemically active MnS inclusions.

Keywords: *stainless steels, alloying elements, passivation, phase stability, pitting and intergranular corrosion, stacking-fault energy*

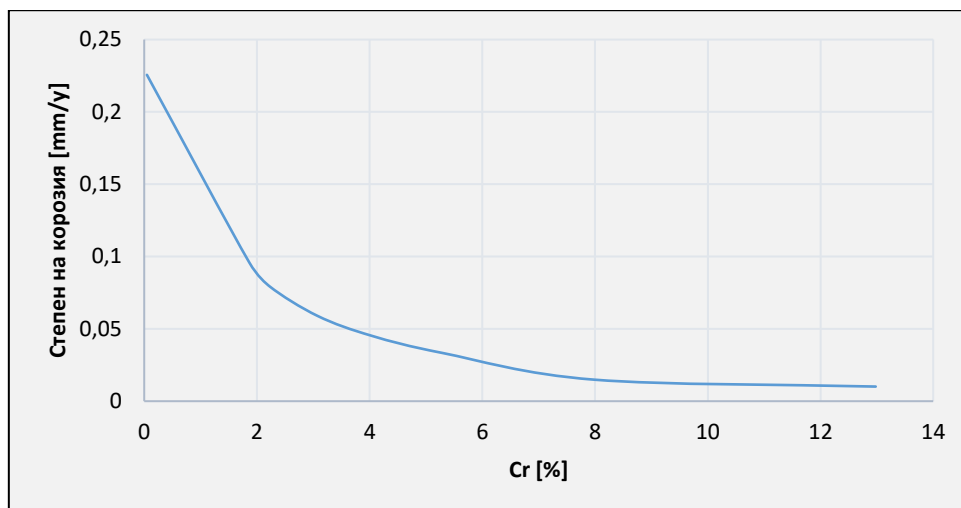
1. Въведение

За целите на настоящото проучване са анализирани повече от 19 литературни източника, подбрани от международни научни бази данни. Функционалните характеристики на неръждаемите стомани се определят от съвместното действие на химичния състав, кинетиката на кристализация, микросегрегацията и последващата термична история. Легиращите елементи не действат като независими добавки, а изменят термодинамичната стабилност на α/δ -ферита и γ -аустенита, активността на въглерода и азота, склонността към образуване на карбиди, нитриди, σ -, χ - и други междуметални фази, както и химичния състав и дефектната структура на пасивния слой. Следователно експлоатационното поведение е резултат от многопараметрично взаимодействие, а не от еднозначна зависимост спрямо отделен легиращ елемент.

За систематична интерпретация на тези взаимодействия е целесъобразно да се разграничат четири равнища на въздействие: атомно разтваряне и уякчаване чрез твърд разтвор; стабилизиране на основните фази; образуване на вторични фази и неметални включвания; и електрохимично модифициране на пасивацията и репасивацията. Целта на настоящата статия е, въз основа на критичен анализ на публикуваните зависимости, да изведе причинно-следствена връзка между тези равнища и инженерно значимите свойства. Подобна рамка обяснява защо даден елемент може едновременно да подобрява корозионната устойчивост и да стеснява допустимия технологичен прозорец.

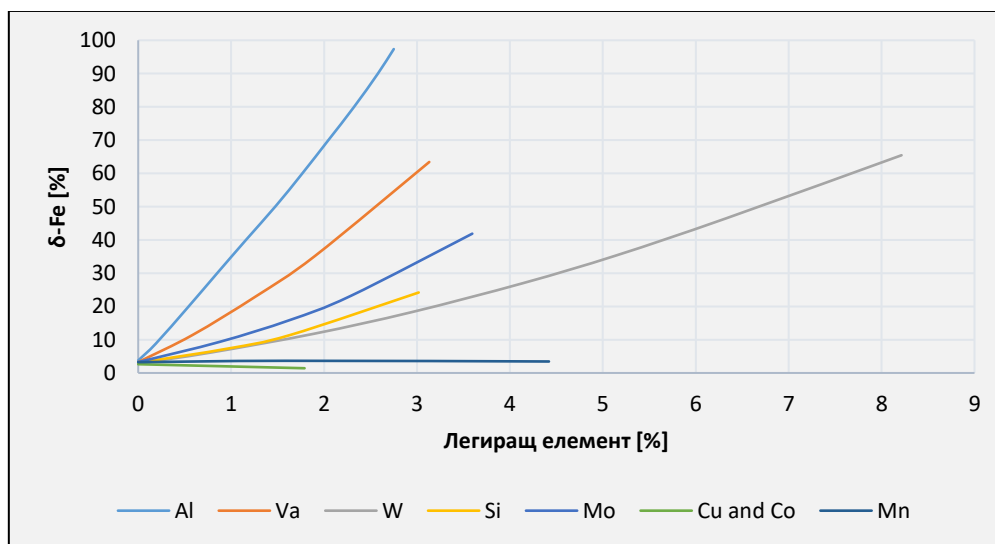
2. Особенности на легираните корозионноустойчиви стомани

Хромът представлява функционалната основа на пасивността на неръждаемите стомани. При достатъчна концентрация в повърхностния слой той участва във формирането на тънък и плътен оксидно-хидроксиден слой, обогатен със съединения на тривалентния хром - Cr(III), главно Cr_2O_3 и $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Ниската разтворимост и високата химична стабилност на тези съединения ограничават преноса на йони през пасивния слой и определят неговите защитни свойства. Защитната функция на този слой не се изчерпва с геометричен бариерен ефект, а се определя от ниската скорост на пренос на йони, химичната стабилност и способността за бърза репасивация след локално нарушаване [4–6]. Поради това зависимостта на фигура 1 следва да се интерпретира като концептуален преход от активно разтваряне към пасивно поведение, а не като универсална количествена функция, валидна за всяка електрохимична среда.



Фигура 1. Схематичен ефект на съдържанието на хром върху прехода към пасивно корозионно поведение. [4–6]

Паралелно с електрохимичното въздействие легиращите елементи изменят фазовия баланс и режима на кристализация. За инженерно прогнозиране на тези ефекти се използват Cr- и Ni-еквиваленти, заложиени в диаграмите на Schaeffler, DeLong и WRC-1992 [1–3]. Cr, Mo, Si, W, V и Al по правило повишават феритната стабилност, докато Ni, C, N, Mn и Cu разширяват областта на аустенита. Представената на фигура 2 зависимост характеризира относителната сила и посоката на въздействие в конкретна базова система Fe–17Cr–4Ni и не трябва да се отъждествява с точна термодинамична фазова граница.



Фигура 2. Сравнително влияние на легиращите елементи върху количеството на δ-ферит в сплави с 17% Cr и 4% Ni.[1–3]

Приложимостта на еквивалентните зависимости е ограничена от техния емпиричен характер. Те предоставят първична оценка на кристализационната структура, но не описват изчерпателно микросегрегацията, скоростта на охлаждане, последващите дифузионни процеси и локалното преразпределение на елементите. Поради това

прогнозата трябва да се валидира чрез химичен анализ, металографско изследване и, когато е приложимо, количествено фазово определяне.

3. Влияние на основните легиращи и примесни елементи

Таблица 1 обобщава основното влияние на разглежданите легиращи и примесни елементи в неръждаемите стомани, независимо от конкретния структурен клас. Класифицирането като „феритообразуващ“ или „аустенитообразуващ“ е само първо приближение; определящи са разпределението между фазите, кинетиката на зародишообразуване, отделяне и нарастване на вторичните фази, съставът и морфологията на включванията и въздействието върху пасивния слой.

Таблица 1. Обобщено влияние на легиращите елементи в неръждаемите стомани [1–19]

Легиращ или примесен елемент	Основно влияние	Металургичен и експлоатационен ефект в неръждаемите стомани
Хром (Cr)	Стабилизира ферита; осигурява пасивация	Основен елемент за формиране на Cr-богат пасивен слой. Повишава устойчивостта към обща корозия и окисляване; високото съдържание в съчетание с неблагоприятен термичен цикъл може да благоприятства образуването на σ -фаза.
Никел (Ni)	Стабилизира аустенита	Повишава пластичността, жилавостта и устойчивостта при ниски температури. Разширява областта на аустенита и подобрява корозионното поведение в определени редуциращи среди.
Молибден (Mo)	Стабилизира ферита; подпомага репасивацията	Повишава устойчивостта към питингова и процепна корозия в хлоридни среди. Прекомерното съдържание и продължителното термично задържане могат да ускорят образуването на σ - и χ -фази.
Азот (N)	Стабилизира аустенита; уякчава твърдия разтвор	Повишава якостта и устойчивостта към питингова корозия. При неподходящ състав или термичен режим може да се отделят Cr_2N -нитриди.
Въглерод (C)	Стабилизира аустенита; повишава якостта	Осигурява твърдоразтворно и карбидно уякчаване. Образуването на Cr_7C_3 по границите на зърната може да предизвика сензибилизация и междукристална корозия.
Манган (Mn)	Стабилизира аустенита; повишава разтворимостта на N	Подпомага твърдоразтворното уякчаване и влияе върху ЕДП и механизмите TRIP/TWIP. MnS включванията са предпочитани места за инициране на питинг.
Силиций (Si)	Стабилизира ферита; действа като дезоксидатор	Подобрява устойчивостта към високотемпературно окисляване и адхезията на оксидната скала. Прекомерното съдържание може да понижи жилавостта и да благоприятства крехки фази.
Мед (Cu)	Стабилизира аустенита	Подобрява устойчивостта в редуциращи киселини и може да подпомогне формуемостта. Високото съдържание увеличава риска от сегрегация и затруднена гореща обработка.
Волфрам (W)	Стабилизира ферита	Подобрява устойчивостта към локална корозия и високотемпературната якост. При високи съдържания е необходим контрол на междуметалните фази.
Титан и ниобий (Ti/Nb)	Образуват стабилни карбиди и нитриди	Свързват C и N и ограничават образуването на Cr_7C_3 , с което намаляват риска от междукристална корозия. Излишъкът може да увеличи количеството на грубите включвания.

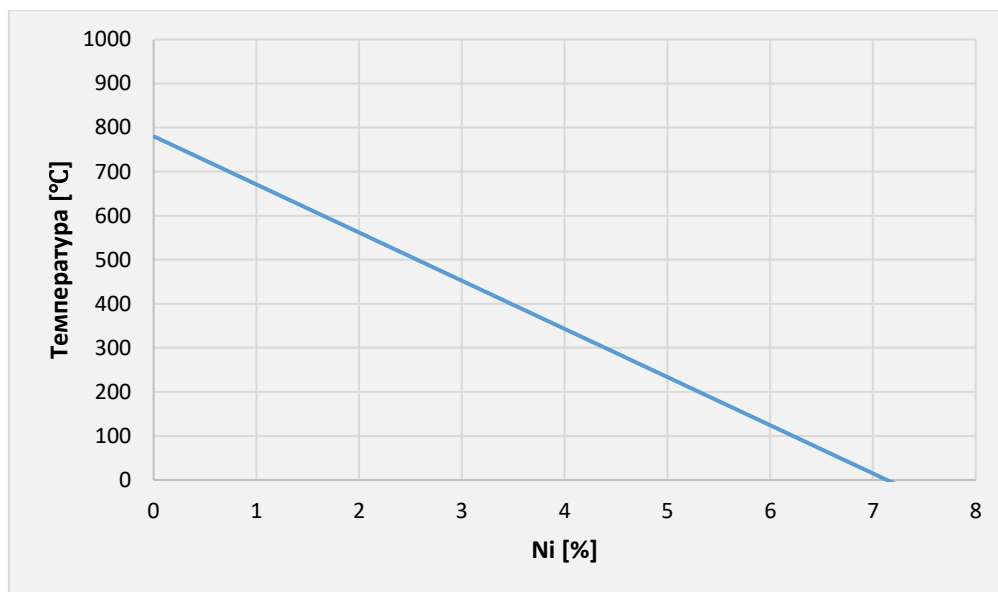
Легиращ или примесен елемент	Основно влияние	Металургичен и експлоатационен ефект в неръждаемите стомани
Кобалт (Co)	Състав-зависимо влияние върху фазовата стабилност	Изменя температурите на фазовите превръщания, кинетиката на преципитация и деформационното уякчаване. В специализирани стомани може да подобри якостта и термичната стабилност.
Сяра (S)	Контролирана примес	Подобрява обработваемостта чрез MnS, но понижава питинговата устойчивост, горещата пластичност и надеждността на заваръчните съединения.
Фосфор (P)	Контролирана примес; гранична сегрегация	Може да осигури ограничено твърдоразтворно уякчаване, но сегрегацията по границите на зърната понижава кохезията, жилавостта и устойчивостта към междукристално разрушаване.

3.1. Влияние на хрома и никела (фигура 3)

Хромът изпълнява три взаимосвързани функции: стабилизира феритната фаза, участва в изграждането на пасивния слой и проявява висок афинитет към въглерода. При нисковъглеродните корозионноустойчиви стомани доминира положителният му ефект върху пасивацията. При по-високо въглеродно съдържание карбидите Cr_7C_3 и Cr_{23}C_6 могат да повишат твърдостта и износоустойчивостта; отделянето на Cr_{23}C_6 по границите на зърната обаче формира локални Cr-обеднени области и увеличава чувствителността към междукристална корозия.

Високото съдържание на Cr в Mo-легираните дуплексни стомани трябва да бъде съгласувано с температурно-времевия режим на производство и заваряване. В интервалите на отделяне на σ - и χ -фаза Cr и Mo се извличат от матрицата и се концентрират в интерметалните фази. Последиците са едновременно понижаване на жилавостта и локално обедняване на матрицата на елементите, отговорни за питинговата устойчивост, независимо от високия номинален еквивалентен показател за устойчивост към питингова корозия (ЕПУПК; PREN) [13, 14]. Поради това химичният състав е необходим, но не и достатъчен критерий за оценяване на дуплексните класове.

Никелът е основен стабилизатор на γ -аустенита, понижава температурите на мартензитните превръщания и разширява температурната област на аустенитната фаза. Това обуславя повишена пластичност, нискотемпературна жилавост и устойчивост при термична цикличност. В системите Fe–Cr–Mn–N частичното заместване на Ni с Mn и N променя стабилността на аустенита и енергията на дефекта на подреждането, вследствие на което могат да се активират механизмите на пластичност, индуцирана от деформационно фазово превръщане (ПДФП; TRIP), и пластичност, индуцирана от деформационно двойникуване (ПДД; TWIP), като се постига благоприятно съчетание между якост и равномерно удължение [8]. Фигура 3 представя общата тенденция на понижаване на температурата на фазовото превръщане с увеличаване на съдържанието на Ni. Реалната стойност обаче зависи едновременно от концентрациите на C, N и Mn, скоростта на охлаждане, размера на зърното и предшестващото деформационно състояние. Емпиричните зависимости за температурите на превръщане потвърждават многопараметричния характер на процеса [18]. Следователно оптимизирането на Ni трябва да се извършва спрямо целевата микроструктура, температурния режим и корозионната среда, а не единствено спрямо икономически критерий.



Фигура 3. Схематично влияние на никела върху температурата на фазовите превръщания в системата Fe–Cr. [1–3]

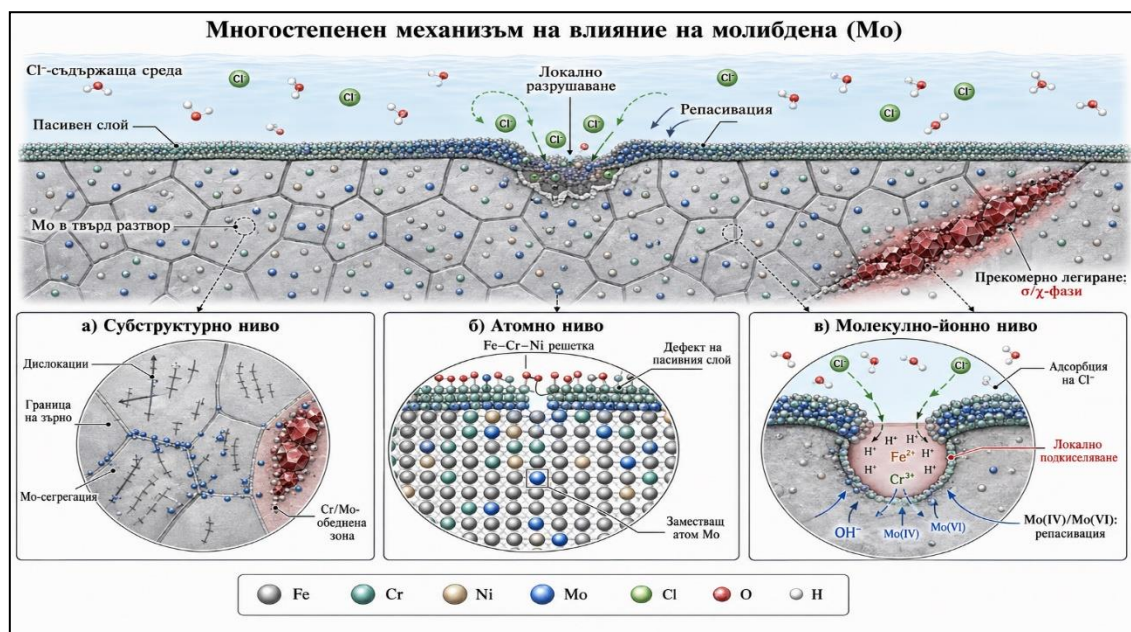
3.2. Влияние на молибдена и кобалта (фигура 4)

Молибденът е феритообразуващ елемент и един от най-ефективните модификатори на устойчивостта към питингова и корозия в процепи. Съвременната интерпретация на действието му не се свежда до увеличаване на дебелината на оксидния слой. Във външната част на пасивния слой и в локално активираните участъци могат да се натрупват съединения на молибдена със степен на окисление +6 [Mo(VI)], например MoO_3 и молибдатни аниони MoO_4^{2-} , както и със степен на окисление +4 [Mo(IV)], например MoO_2 . Тези химични форми ограничават анодното разтваряне и подпомагат репасивацията [5–7]. Синергичният ефект е най-изразен при достатъчно съдържание на Cr и, при дуплексните стомани, при подходящо легиране с N.

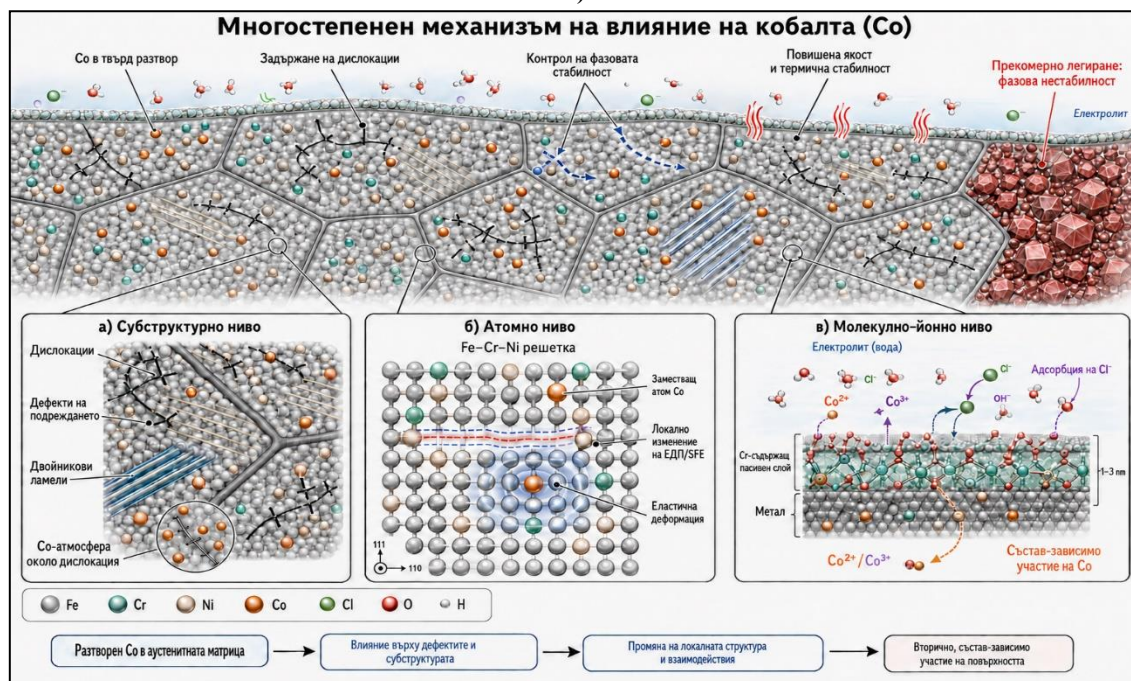
Металургично ограничение при високото Mo-съдържание е ускорената кинетика на образуване на σ - и χ -фази в критични температурни интервали. Тези твърди и крехки интерметални фази, обогатени на Cr и Mo, понижават жилавостта и водят до обедняване на съседните области на матрицата откъм елементите, необходими за поддържане на локалната пасивност [13, 14]. Следователно съдържанието на Mo трябва да се оптимизира съвместно с температурно-времевия режим на отгряване за разтваряне на нежеланите вторични фази, скоростта на последващото охлаждане и термичния цикъл при заваряване

Кобалтът има по-специализирано и силно състав-зависимо легиращо действие. В системите Fe–Cr–Ni–Co–Mo той изменя стабилността на аустенита, температурите на фазовите превръщания и кинетиката на отделянето на фази. Данните за Co-легиран аустенитни неръждаеми стомани показват, че влиянието върху деформационно индуцирания мартензит и уякчаването зависи съществено от химичния състав и температурата [19]. При високотемпературни и дисперсионно уякчавани системи Co може да повиши якостта и термичната стабилност, но прекомерното деформационно уякчаване създава риск от понижаване на ударната жилавост. Поради това ефектът му

следва да се потвърждава чрез количествен фазов анализ и механични изпитвания, а не само чрез номиналния състав.



а)



б)

Фигура 4. Схематично представяне на механизмите, чрез които молибденът (а) и кобалтът (б) влияят върху корозионната устойчивост, фазовата стабилност и якостните характеристики.

Схематичен модел, изготвен с помощта на AI по данни от източници [5–7, 13, 14, 19]

Разпределението на Co между твърдия разтвор и вторичните фази може да изменя дифузионните процеси и кинетиката на структурните промени при термично стареене [19]. Това влияние се проявява чрез промяна на плътността, размера и морфологията на уякчаващите вторични фази и на устойчивостта към стареене. За разлика от Cr и Mo,

кобалтът няма пряко изразена пасивираща функция; въздействието му върху корозионното поведение е предимно косвено - чрез фазовия баланс, микросегрегацията и електрохимичната нееднородност. Оптималното съдържание трябва да осигурява баланс между якост, пластичност, термична стабилност, заваряемост и устойчивост при циклично топлинно натоварване. Основните механизми, чрез които Мо и Со влияят върху корозионната устойчивост, фазовата стабилност и якостните характеристики на разглежданите сплави, са обобщени схематично на фигура 4. От гледна точка на проектирането на сплавите съвместното присъствие на Мо и Со изисква прецизен контрол върху фазовата стабилност, така че подобряването на локалната корозионна устойчивост да не се постига за сметка на структурната якост. Оценяването на този баланс предполага съчетаване на термодинамично моделиране и кинетични симулации с количествен фазов анализ, микроструктурна характеристика и електрохимични изпитвания. Особено значение има проследяването на локалните концентрационни градиенти в зоните на отделяне около вторичните фази, където могат да възникнат предпочитани места за инициране на корозионни и механични повреди. Поради това оптимизирането на легиращата концепция следва да се основава на интегриран подход, обвързващ химичния състав, технологичния маршрут, фазовата еволюция и реалните експлоатационни условия.

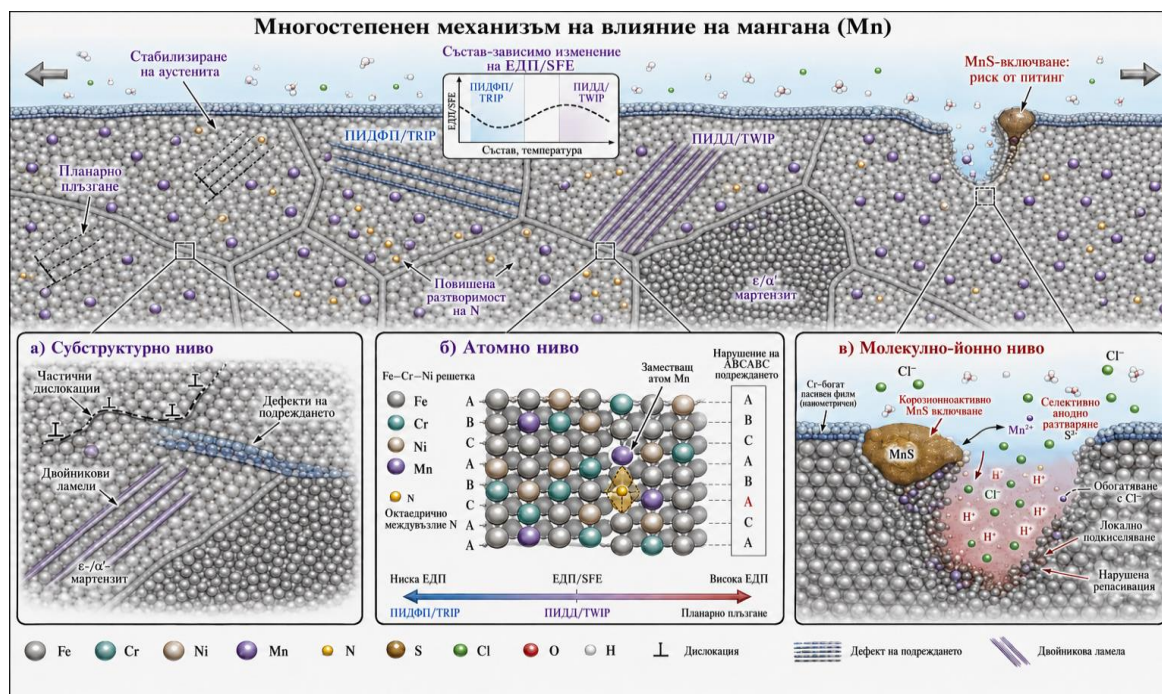
3.3. Влияние на мангана и силиция

Манганът стабилизира аустенита по-слабо от никела, но има съществено технологично значение, тъй като повишава разтворимостта на азота и уякчава аустенитния твърд разтвор. В Cr-Mn-Ni-N стоманите това действие позволява частично заместване на Ni и контролиране на стабилността на аустенита и деформационните механизми [8, 15–17]. Влиянието на Mn върху енергията на дефекта на подреждането не е монотонно и универсално, тъй като се определя от съвместното действие на C, N, Ni, Cr, Si и Al, както и от температурата и размера на зърното [17].

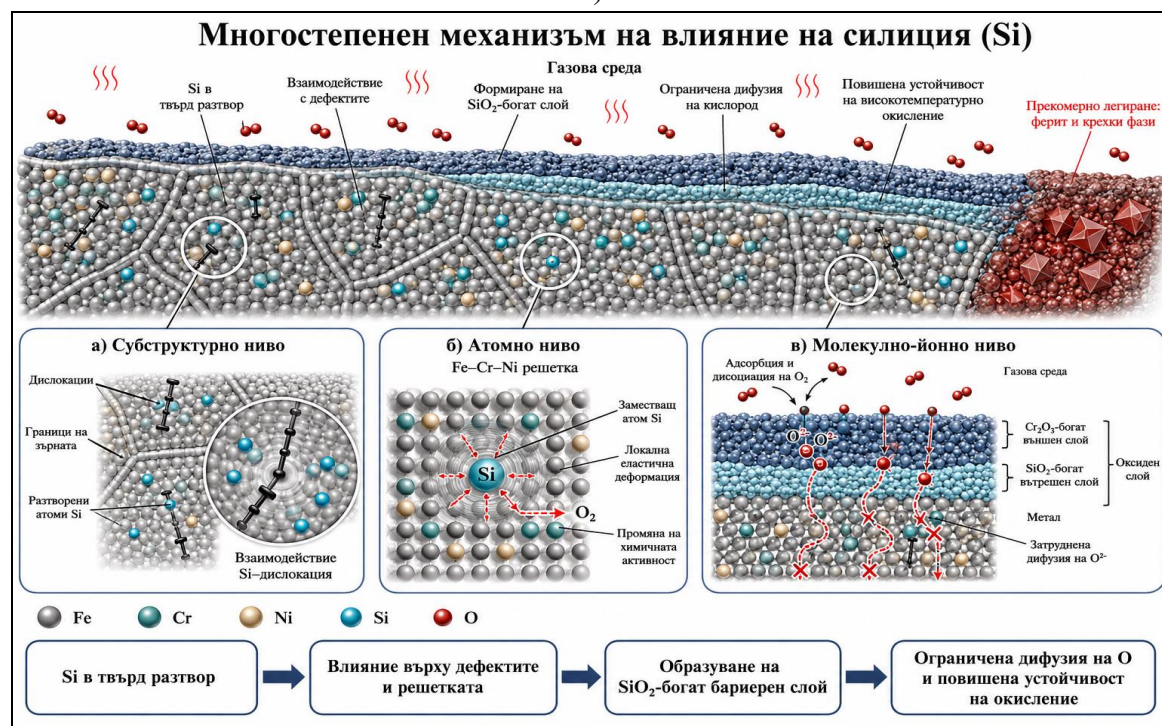
Основното корозионно ограничение при легирането с Mn е свързано с образуването на неметални включвания. При наличие на S се формира MnS, който подобрява обработваемостта, но е химично и електрохимично нестабилен в хлоридни среди. Предпочитаното разтваряне и композиционната нехомогенност в близост до включването създават условия за локално подкиселяване, нарушена пасивация и инициране на питинг [10, 11]. Следователно аустенитостабилизиращият ефект на Mn не може да бъде разглеждан като пряк индикатор за повишена локална корозионна устойчивост.

Силицият е дезоксидиращ и феритообразуващ елемент с отчетливо влияние върху високотемпературното окисление. Контролираното легиране със Si подпомага образуването на непрекъснати вътрешни слоеве, обогатени на SiO₂, и подобрява адхезията на защитния Cr-съдържащ оксиден слой. [9]. От гледна точка на механичните свойства Si уякчава твърдия разтвор и влияе върху енергията на дефекта на подреждането. При прекомерно съдържание обаче засиленото стабилизиране на феритната фаза и повишената склонност към образуване на крехки фази могат да доведат до понижаване на жилавостта и влошаване на технологичните свойства. Основните

механизми, чрез които Mn и Si влияят върху фазовата стабилност, деформационното поведение, локалната корозионна устойчивост и високотемпературното окисление, са обобщени схематично на фигура 5.



а)



б)

Фигура 5. Схематично представяне на механизмите, чрез които манганът (а) и силицият (б) влияят върху фазовата стабилност, деформационното поведение и устойчивостта към високотемпературно окисляване. Схематичен модел, изготвен с помощта на AI по данни от източници [7–11, 15–17]

Лентите с дефекти на подреждането (stacking-fault bands) представляват локализирани области в стенноцентрираната кубична решетка на аустенита, в които е нарушена последователността на плътно опакованите равнини. Те възникват при дисоциация на пълни дислокации в частични дислокации на Шокли. Енергията на дефекта на подреждането (ЕДП; stacking-fault energy, SFE) определя енергията, необходима за образуването на такъв дефект. При ниска ЕДП напречното плъзгане и динамичното възстановяване се затрудняват, а деформацията се локализира в планарни ленти, които ограничават последващото движение на дислокациите [15–17]. В зависимост от ЕДП и стабилността на аустенита могат да се активират различни деформационни механизми. Пластичността, индуцирана от деформационно фазово превръщане (ПИДФП/TRIP), е характерна предимно за ниска ЕДП и метастабилен аустенит, при което γ -фазата се трансформира в ϵ - и/или α' -мартензит. При междинни стойности на ЕДП преобладава пластичността, индуцирана от деформационно двойникуване (ПИДД/TWIP). Получените мартензитни фазови граници и двойникови ламели възпрепятстват движението на дислокациите и поддържат висока скорост на деформационно уякчаване. Подразделянето на аустенитните зърна от двойниците се разглежда като динамичен аналог на уякчаването по Хол–Печ, който забавя локализацията на деформацията и образуването на шийка [8, 15, 16].

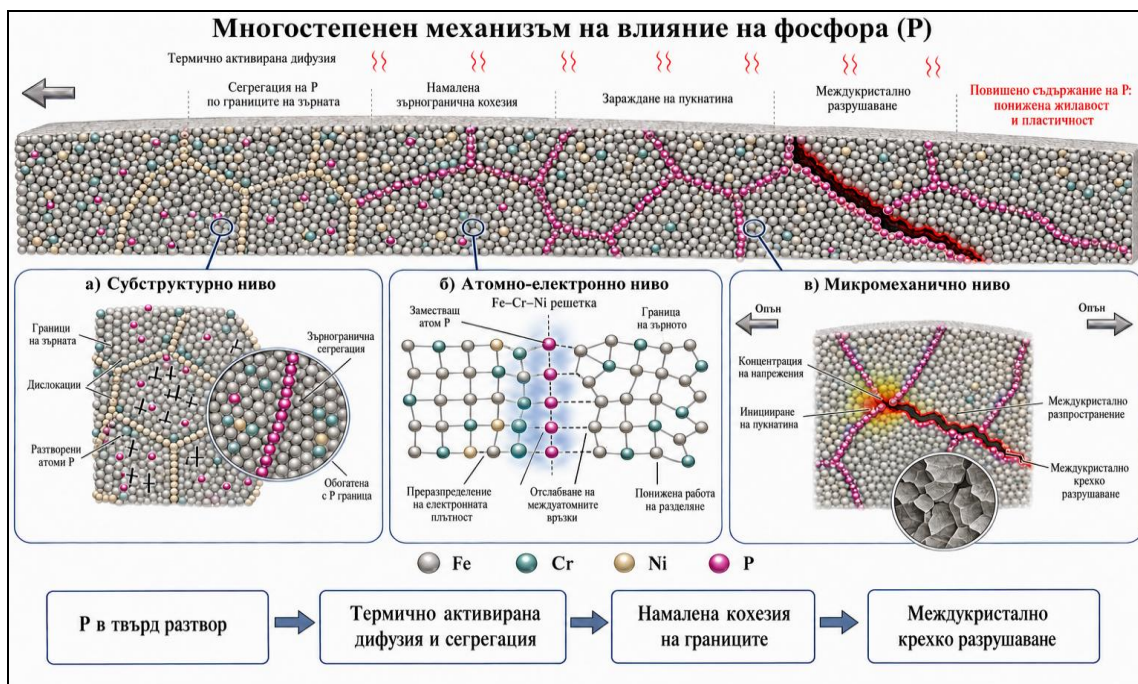
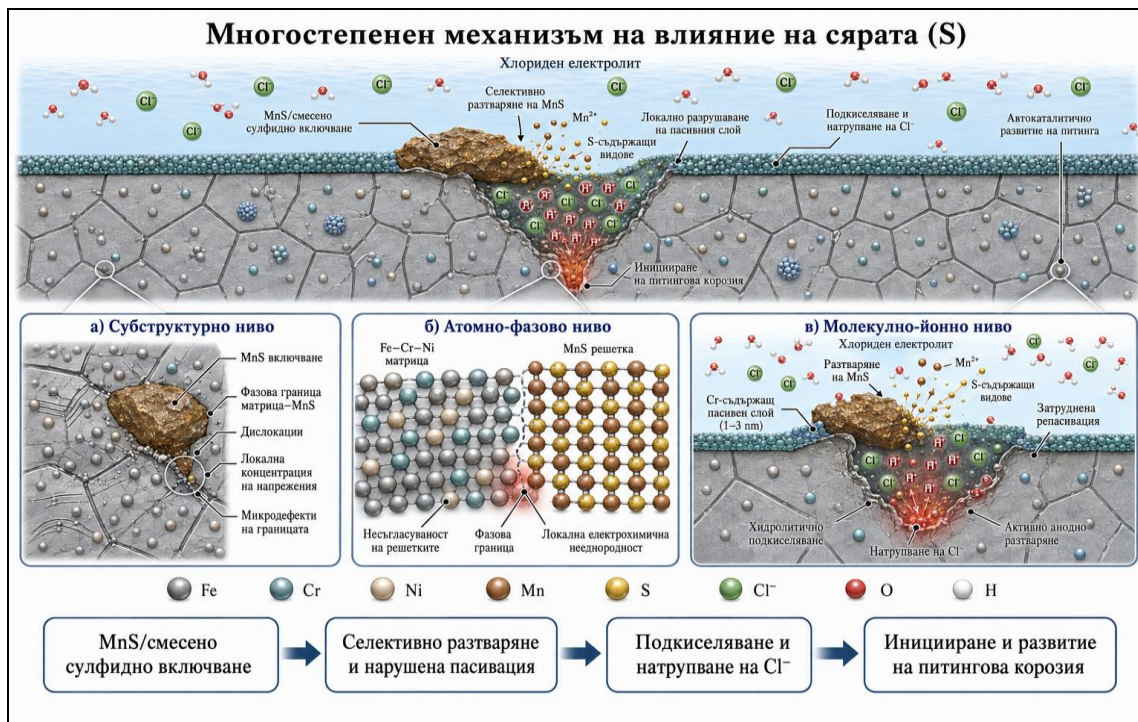
Границите между режимите ПИДФП/TRIP, ПИДД/TWIP и дислокационно плъзгане не са универсални, тъй като зависят от температурата, скоростта на деформация, размера на зърната и химичния състав. Mn и Si, във взаимодействие с C, N, Ni и Cr, изменят както ЕДП, така и термодинамичната стабилност на γ -фазата. Поради това изчислените стойности на ЕДП следва да се приемат като ориентировъчни, а активният деформационен механизъм да се установява чрез механични изпитвания, количествен фазов анализ и микроструктурно характеризиране посредством XRD, EBSD и TEM [8, 15, 16].

3.4. Влияние на сярата и фосфора(фигура 6)

Сярата и фосфорът обикновено се разглеждат като остатъчни примеси в неръждаемите стомани, тъй като дори при сравнително ниско съдържание могат да повлияят неблагоприятно върху корозионната устойчивост, пластичността и заваряемостта. Изключение представлява контролираното добавяне на S в неръждаемите автоматни стомани, при които образуването на включения от MnS подобрява обработваемостта. Това технологично предимство обаче е съпроводено с понижена устойчивост на локална корозия. В хлоридни среди включенията от MnS се разтварят селективно поради химичната и електрохимичната им нееднородност спрямо основната матрица. Разтварянето им освобождава сяросъдържащи химични форми и предизвиква локално подкиселяване, което благоприятства натрупването на Cl^- и затруднява репасивацията. По този начин границата между включването и матрицата се превръща в предпочитано място за възникване и стабилизиране на зародиши на питингова корозия [10, 11]. Степента на въздействие зависи не само от общото съдържание на S, но и от състава, размера, морфологията и пространственото разпределение на сулфидните

включвания. Удължените включвания и техните струпвания могат допълнително да концентрират напрежения и да улеснят иницирането на корозионно-механично увреждане. Повишеното съдържание на S влошава и поведението на неръждаемите стомани при гореща обработка и заваряване. Сегрегацията на сяра в междузърнестите и междудендритните области може да доведе до образуване на нискотопими, обогатени с FeS евтектични състави, които отслабват междуфазните граници и увеличават склонността към горещи пукнатини. Това влияние е особено съществено в заваръчния метал и зоната на термично влияние, където локалните температурни цикли изменят разпределението на примесите и неметалните включвания. Дори при ниско съдържание фосфорът може да сегрегира по границите на зърната, като температурно-времените цикли, благоприятстващи този процес, понижават тяхната кохезионна якост и повишават склонността към междукристално разрушаване [12]. В неръждаемите стомани този ефект може да се съчетае с локално обедняване на Cr и да повиши чувствителността към междукристална корозия, крехко разрушаване и влошаване на заваряемостта. Поради това влиянието на P зависи не само от номиналното му съдържание, но и от степента на отлагане по границата на зърната и приложената термична обработка. Фосфорът не следва да се определя като универсален пряк причинител на σ -фаза. Той може да изменя местата на зародишообразуване и кинетиката на някои процеси на фазово отделяне, докато образуването и стабилността на σ -фазата се контролират преимуществено от съдържанието на Cr, Mo и Si, наличието на δ -ферит и температурно-времения цикъл [13, 14]. Едновременното присъствие на S и P може да има комплексен принос към увреждането: сулфидните включвания улесняват локалната корозия и концентрират напрежения, а фосфорната сегрегация отслабва границите на зърната.

Поради това оценката на тяхното влияние трябва да включва не само определяне на химичния състав, но и количествено характеризиране на включванията и отделянето по границите на зърната чрез сканираща електронна микроскопия (SEM; *scanning electron microscopy*, SEM), съчетана с енергодисперсионна рентгенова спектроскопия (ЕДРС; *energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDS), Оже-електронна спектроскопия (ОЕС; *Auger electron spectroscopy*, AES) или атомно-сондова томография (АСТ; *atom probe tomography*, APT), както и провеждане на корозионни и механични изпитвания след представителни термични цикли [10–14].



Фигура 6. Схематично представяне на механизмите, чрез които сярата (а) и фосфорът (б) влияят върху склонността към локална корозия, кохезионната якост на границите на зърната и технологичната надеждност. Схематичен модел, изготвен с помощта на AI по данни от източници [10-14].

4. Инженерен синтез на легиращото въздействие

Оптимизирането на състава на неръждаемите стомани не може да се основава на механично сумиране на максималните положителни ефекти на отделните елементи. Необходим е многокритериален компромис между пасивност, фазова стабилност, кинетична устойчивост към вредни преципитати, механични свойства, заваряемост и икономическа ефективност. Например увеличаването на Cr и Mo повишава устойчивостта към локална корозия в хлоридни среди при разтворено състояние, но едновременно може да съкрати допустимия температурно-времеви интервал без образуване на σ -фаза.

Инженерната валидация следва да проследява причинно-следствената последователност „състав $\rightarrow$ фазово разпределение $\rightarrow$ включвания и отделения $\rightarrow$ пасивен слой $\rightarrow$ свойства“. Експерименталното потвърждение изисква съчетаване на оптична и електронна микроскопия, количествен фазов анализ, характеризиране на включванията, електрохимични поляризационни изпитвания и механични изпитвания след представителен термичен цикъл. Само чрез такъв комплексен подход емпиричните индекси ЕПУПК/PREN, $Cr_{екв}$ и $Ni_{екв}$ могат да бъдат корелирани с действителното експлоатационно поведение.

5. Заключение

Критичният анализ потвърждава, че влиянието на легиращите елементи в неръждаемите стомани трябва да се оценява като взаимодействаща термодинамична, кинетична и електрохимична система. Cr осигурява основата на пасивацията и стабилизира ферита; Ni стабилизира аустенита и подобрява пластичността и жилавостта; Mo улеснява репасивацията и повишава устойчивостта към локална корозия. Положителните ефекти обаче са ограничени от конкурентни механизми: прекомерното Cr–Mo легиране ускорява образуването на σ/χ -фази; Mn и N могат да стабилизират и уякчат аустенита, но MnS включванията създават активни центрове за питинг; Si подобрява високотемпературната окислителна устойчивост, но излишъкът му може да понижи жилавостта; S и P изискват контрол не само по концентрация, но и по морфология на включванията и степента на отделяне по границата на зърната. Надеждното проектиране следователно предполага едновременно управление на химичния състав, кристализационния процес, термичната история, заваръчния цикъл и работната среда.

Литература

1. Schaeffler, A. L. Constitution Diagram for Stainless Steel Weld Metal. Metal Progress, 56 (1949), 680–680B.
2. DeLong, W. T. Ferrite in Austenitic Stainless Steel Weld Metal. Welding Journal, 53(7) (1974), 273s–286s.
3. Kotecki, D. J.; Siewert, T. A. WRC-1992 Constitution Diagram for Stainless Steel Weld Metals: a Modification of the WRC-1988 Diagram. Welding Journal, 71(5) (1992), 171s–178s.

4. Olefjord, I.; Brox, B.; Jelvestam, U. Surface Composition of Stainless Steels during Anodic Dissolution and Passivation Studied by ESCA. *Journal of The Electrochemical Society*, 132(12) (1985), 2854–2861.
5. Kocijan, A.; Milošev, I.; Pihlar, B. Electrochemical and XPS Studies of the Passive Film Formed on Stainless Steels AISI 316L and 254SMO in Chloride Media. *Corrosion Science*, 49 (2007), 2083–2098.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.11.001>.
6. Hashimoto, K.; Asami, K.; Teramoto, K. An X-ray Photo-electron Spectroscopic Study on the Role of Alloying Elements in the Passivity of Stainless Steels. *Corrosion Science*, 19 (1979), 3–14.
7. Pardo, A.; Merino, M. C.; Coy, A. E.; Viejo, F.; Arrabal, R.; Matykina, E. Pitting Corrosion Behaviour of Austenitic Stainless Steels – Combining Effects of Mn and Mo Additions. *Corrosion Science*, 50 (2008), 1796–1806.
8. Pozuelo, M.; Wittig, J. E.; Jiménez, J. A.; Frommeyer, G. Enhanced Mechanical Properties of a Novel High-Nitrogen Cr–Mn–Ni–Si Austenitic Stainless Steel via TWIP/TRIP Effects. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 40 (2009), 1826–1834. <https://doi.org/10.1007/s11661-009-9863-8>.
9. Paúl, A.; Ghosh, A.; Mallik, A. K. The Role of Silicon in the Reactive-Elements Effect on the Oxidation of Conventional Austenitic Stainless Steel. *Oxidation of Metals*, 67 (2007), 87–105. <https://doi.org/10.1007/s11085-006-9046-6>.
10. Ryan, M. P.; Williams, D. E.; Chater, R. J.; Hutton, B. M.; McPhail, D. S. Why Stainless Steel Corrodes. *Nature*, 415 (2002), 770–774.
<https://doi.org/10.1038/415770a>.
11. Chiba, A.; Muto, I.; Sugawara, Y.; Hara, N. Pit Initiation Mechanism at MnS Inclusions in Stainless Steel: Synergistic Effect of Elemental Sulfur and Chloride Ions. *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (2013), C511–C520.
<https://doi.org/10.1149/2.081310jes>.
12. Erhart, H.; Grabke, H. J. Equilibrium Segregation of Phosphorus at Grain Boundaries of Fe–P, Fe–C–P, Fe–Cr–P and Fe–Cr–C–P Alloys. *Metal Science*, 15 (1981), 401–408.
13. Villanueva, D. M. E.; Junior, F. C. P.; Plaut, R. L.; Padilha, A. F. Comparative Study on Sigma Phase Precipitation of Three Types of Stainless Steels: Austenitic, Superferritic and Duplex. *Materials Science and Technology*, 22 (2006), 1098–1104.
<https://doi.org/10.1179/174328406X109230>.
14. Yamada, K.; Oikawa, T.; Sato, Y. S.; Kokawa, H. Effects of Mo and Cu Contents on Sigma Phase Precipitation in 25Cr–5Ni–Mo–Cu–1Mn–0.18N Duplex Stainless Steel. *ISIJ International*, 63 (2023), 741–750.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2022-361>.
15. Grässel, O.; Krüger, L.; Frommeyer, G.; Meyer, L. W. High Strength Fe–Mn–(Al, Si) TRIP/TWIP Steels — Development, Properties, Application. *International Journal of Plasticity*, 16 (2000), 1391–1409.
[https://doi.org/10.1016/S0749-6419\(00\)00015-2](https://doi.org/10.1016/S0749-6419(00)00015-2).

16. Allain, S.; Chateau, J.-P.; Bouaziz, O. A Physical Model of the Twinning-Induced Plasticity Effect in a High-Manganese Austenitic Steel. *Materials Science and Engineering A*, 387–389 (2004), 143–147.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.01.060>.
17. Dumay, A.; Chateau, J.-P.; Allain, S.; Migot, S.; Bouaziz, O. Influence of Addition Elements on the Stacking-Fault Energy and Mechanical Properties of an Austenitic Fe–Mn–C Steel. *Materials Science and Engineering A*, 483–484 (2008), 184–187.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.12.170>.
18. Andrews, K. W. Empirical Formulae for the Calculation of Some Transformation Temperatures. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 203 (1965), 721–727.
19. Chen, G.; Xu, G.; Biermann, H.; Mola, J. Microstructure and Mechanical Properties of Co-Added and Al-Added Austenitic Stainless Steels. *Materials Science and Engineering A*, 854 (2022), 143832. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143832>.