

УДК 669:620.19+669.15-194.56

ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЯ, БОРА И РЗМ НА КОРРОЗИОННУЮ
СТОЙКОСТЬ АУСТЕНИТНОЙ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ*Мазничевский А.Н.^{1,2}, ведущий научный сотрудник (chiefteh@lasmest.ru)**Гойхенберг Ю.Н.², д.т.н., профессор кафедры «Материаловедение**и физико-химия материалов» (goikhenbergyn@susu.ru)**Сприкут Р.В.¹, директор (mail@lasmest.ru)*¹ООО «Ласмет» (Лаборатория специальной металлургии)

(454047, Россия, Челябинск, ул. 2-я Павелецкая, 18)

²Южно-Уральский государственный университет

(454080, Россия, Челябинск, пр. Ленина, 76)

Аннотация. Изучено влияние кремния в пределах марочного состава (0,14 – 0,78 % (по массе)), бора и редкоземельных металлов на коррозионную стойкость низкоуглеродистой аустенитной хромоникелевой стали типа 03X18H11. Показано, что все стали в закаленном на аустенит состоянии при испытаниях в кипящих 56 и 65 %-ных растворах HNO_3 имеют соизмеримые скорости коррозии, не превышающие критическую по ГОСТ 6032 – 2017 норму. При ужесточении условий испытания в кипящем растворе 27 % HNO_3 + 4 г/л Cr^{+6} стали оказываются подверженными межкристаллитной коррозии, скорость которой и глубина проникновения увеличиваются с увеличением концентрации кремния с 0,14 до 0,78 %. Исследовано влияние концентрации азотной кислоты и температуры испытаний: только у стали, содержащей 0,78 % Si, при испытаниях в 56 и 65 %-ных растворах HNO_3 с температурой 120 и 130 °С наблюдаются существенные коррозионные потери, превышающие критические. При повышенном (0,78 %) содержании кремния, но низкой (0,020 – 0,022 %) концентрации углерода средняя скорость коррозии закаленной на аустенит от 1080 – 1150 °С и сенсibilизированной при 650 °С стали не превышает критической нормы, а увеличение концентрации углерода всего на 0,01 % приводит к значительному (более чем в 30 раз) росту скорости коррозии сенсibilизированной стали. Показано, что микролегирование редкоземельными элементами не ухудшает коррозионную стойкость сенсibilизированной стали. В отличие от РЗМ легирование хромоникелевой стали даже небольшой (0,0015 %) добавкой бора на порядок уменьшает коррозионную стойкость стали. При этом наблюдается обратная зависимость скорости коррозии от температуры закалки: с увеличением температуры скорость коррозии стали 02X18H11ГC0,38Р увеличивается.

Ключевые слова: кремний, бор, церий, редкоземельные металлы, аустенитная сталь, коррозионная стойкость, межкристаллитная коррозия.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-899-906

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени вопрос о механизме влияния сегрегации примесных элементов (таких как кремний), входящих в состав большого числа аустенитных сталей в количестве от 0,2 до 1,0 % (по массе), бора и редкоземельных металлов (РЗМ) на межкристаллитную коррозию (МКК) нержавеющей сталей в сильно окислительных средах все еще остается дискуссионным [1 – 10].

Кремний, как и хром, является ферритообразующим элементом, но его действие в два – три раза сильнее. Введение кремния в хромоникелевые нержавеющие стали в качестве легирующего элемента способствует повышению окислостойкости, уменьшению склонности к науглероживанию, сужению γ -области, ускорению выпадения σ -фазы, улучшению литейных свойств и при определенных условиях состава агрессивной среды, улучшению коррозионной стойкости [9 – 15]. Вместе с тем повышение содержания кремния отрицательно сказывается на горячей обработке давлением из-за уменьшения пластичности сталей [16 – 19]. В то же время малые добавки РЗМ и бора, как показано в ра-

ботах [20, 21], улучшают деформируемость в горячем состоянии аустенитных сплавов.

Цель настоящей работы – оценка влияния концентрации кремния (в пределах выплавляемых марочных составов 0,14 – 0,78 % (по массе)), бора и редкоземельных металлов на коррозионную стойкость к межкристаллитной коррозии в сильно окислительной среде.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Проведено три плавки на основе стали 02X18H11 с концентрацией кремния 0,14, 0,38 и 0,78 % (здесь и далее по массе) (1, 2 и 5 соответственно в табл. 1).

Влияние бора и РЗМ на коррозионную стойкость стали изучали после фракционной разливки плавки с концентрацией кремния 0,38 %, в ходе которой в один из слитков вводили бор из расчета 0,0015 %, а в другой РЗМ из расчета 0,042 % (3 и 4 соответственно в табл. 1).

Выплавленные слитки подвергали поверхностной зачистке и затем деформировали методом свободнойковки и прокатки до заготовок требуемого сечения по режимам, используемым для деформации нержавеющей

Химический состав исследуемых сталей

Table 1. Chemical composition of the studied steels

№	Марка	Содержание элемента, % (по массе)								Микролегирование
		C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	N	
1	02X18H11ГC0,14	0,022	0,14	1,01	0,011	0,012	17,82	11,21	0,05	–
2	02X18H11ГC0,38	0,021	0,38	1,00	0,012	0,012	17,80	11,20	0,04	–
3	02X18H11ГC0,38P									0,0015 % В
4	02X18H11ГC0,38Ч									0,0420 % PЗМ
5	02X18H11ГC0,78	0,020	0,78	1,05	0,011	0,012	17,85	11,22	0,05	–

щих аустенитных сталей с охлаждением металла на воздухе.

Заготовки исследуемых нержавеющей сталей подвергали закалке в воду на аустенит от 1050 до 1150 °С. Нагрев осуществляли в электропечах. Продолжительность нагрева во всех случаях составляла 30 мин. Провоцирующий нагрев проводили при температуре 650 °С в течение 1 ч.

Микроструктуру сталей изучали с применением оптических микроскопов Carl Zeiss Axio Observer и Neophot-32, оснащенных цифровой видеокамерой и системой ввода изображений.

Подготовку образцов для коррозионных испытаний осуществляли в соответствии с ГОСТ 6032 – 2017 (метод ДУ). Испытания коррозионной стойкости сталей с переменным содержанием кремния проводили в азотной кислоте концентрацией 20, 40, 56, 65 % и в растворе, содержащем 27 % HNO₃ и 4 г/л Cr⁺⁶, при температурах 100, 120 и 130 °С. Для испытаний использовали азотную кислоту с исходной концентрацией 65 % по ГОСТ 11125 – 84. Остальные растворы получали путем разбавления 65 %-ной кислоты HNO₃ дистиллированной водой до нужной концентрации. Ионы Cr⁺⁶ вводили в раствор в виде добавки дихромата калия K₂Cr₂O₇.

Для испытаний образцов размером (6 – 10)×20×80 мм в кипящих растворах использовали колбы с обратным холодильником и колбонагреватели закрытого типа.

Для испытаний при других температурах использовали специальные колбы (пробирки), которые герметизировали и помещали в сушильный шкаф с контактным термометром. Размеры образцов для испытаний в пробирках составляли 5×10×20 мм. Скорость коррозии определяли по потере массы двух образцов, испытывавшихся параллельно, независимо друг от друга. При этом один из образцов готовили в виде металлографического шлифа для последующего наблюдения под микроскопом за характером травления стали. После испытаний коррозионной стойкости на одном из двух образцов делали поперечный срез, который затем шлифовали и полировали для измерения глубины проникновения межкристаллитной коррозии.

За предельно допустимый (критический) уровень коррозионных потерь принимали скорость коррозии до 0,5 мм/год в соответствии с требованиями ГОСТ 6032 – 2017.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены результаты пяти циклов испытаний образцов, закаленных в воде с 1080 °С после выдержки в течение 30 мин в кипящих 56 и 65 %-ных растворах HNO₃.

Изученные стали в закаленном на аустенит состоянии имеют соизмеримые средние скорости коррозии, не превышающие 0,28 мм/год. Зависимость общих потерь массы от содержания кремния при данных испытаниях не обнаружена. Все испытания проводили при постоянном наблюдении за шлифами под микроскопом: это позволило выявить различие в поведении границ зерен изучаемых сталей в зависимости от содержания в них кремния (рис. 1).

Так, при испытании стали 02X18H11ГC0,78 в кипящей 56 %-ной HNO₃ границы зерен на шлифе появились уже после выдержки в течение 2 ч, а на шлифе стали 02X18H11ГC0,14 – после выдержки в течение 6 ч. При этом характер травления границ зерен этих сталей оказывается также различным. Травление стали с пониженным (менее 0,20 %) содержанием кремния происходит как по границам зерен, так и (в основном) по границам двойников (рис. 1, а). Травление границ зерен при этом осуществляется неравномерно и происходит слабее. С увеличением содержания кремния до 0,38 % скорость травления границ зерен увеличивается и становится соизмеримой со скоростью травления границ двойников (рис. 1, б). При содержании кремния 0,78 % границы зерен начинают травиться более интенсивно, чем границы двойников (рис. 1, в).

Исходя из полученных результатов по поведению границ зерен в зависимости от концентрации кремния в закаленной на аустенит нержавеющей стали можно предположить, что увеличение длительности испытаний в данных условиях приведет к тому, что с поверх-

Результаты испытаний коррозионной стойкости нержавеющей сталей в кипящем растворе азотной кислоты

Table 2. Corrosion resistance test results of stainless steels in boiling nitric acid solution

Концентрация элемента, % (по массе)			Скорость коррозии по циклам, мм/год (1 цикл = 48 ч)					Средняя скорость коррозии, мм/год
C	Si	Микролегирование	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	
56 % HNO ₃								
0,022	0,14	—	0,264	0,177	0,143	0,132	0,179	0,179
0,021	0,38	—	0,256	0,135	0,129	0,137	0,164	0,164
0,020	0,78	—	0,250	0,100	0,118	0,148	0,157	0,155
65 % HNO ₃								
0,022	0,14	—	0,296	0,192	0,199	0,177	0,126	0,198
0,021	0,38	—	0,256	0,262	0,250	0,238	0,216	0,244
		0,0015 В	0,329	0,279	0,248	0,262	0,253	0,274
		0,0420 РЗМ	0,270	0,255	0,231	0,244	0,202	0,240
0,020	0,78	—	0,358	0,171	0,166	0,156	0,154	0,200

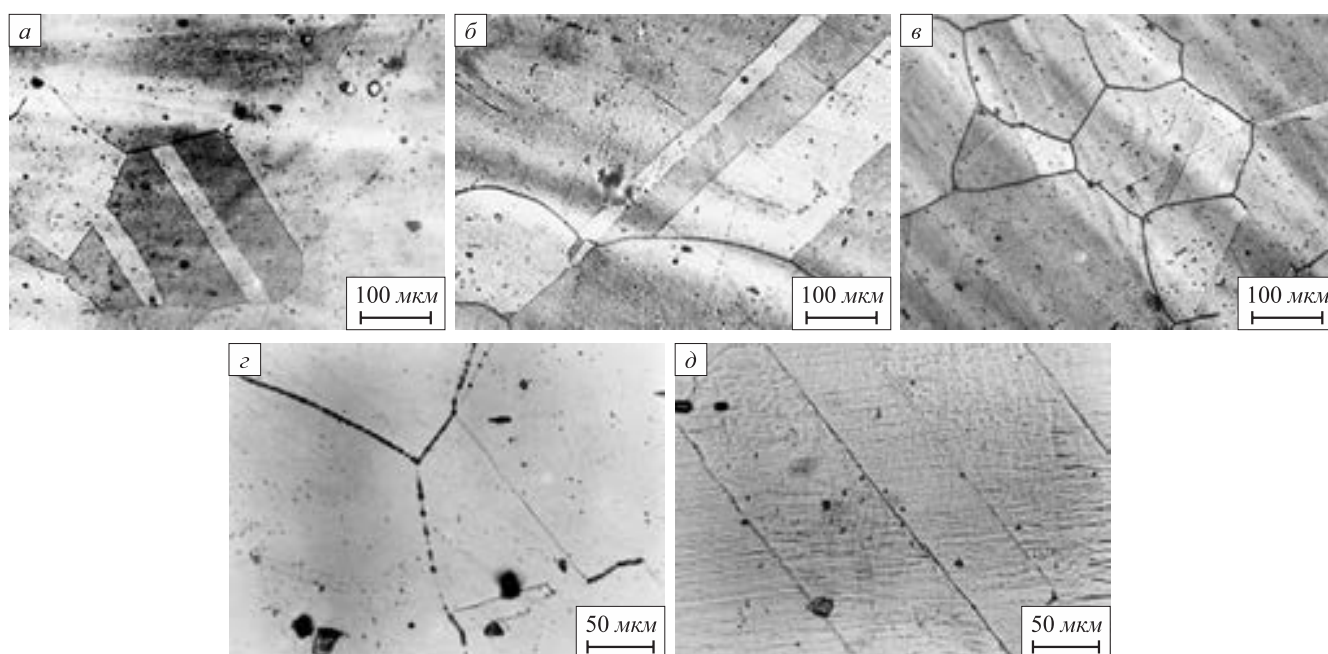


Рис. 1. Микроструктура нержавеющей сталей с разным содержанием кремния после 35 часов испытаний в кипящей 56 % HNO₃:
 а – сталь 02X18N11ГC0,14; б – сталь 02X18N11ГC0,38; в – сталь 02X18N11ГC0,78; г – сталь 02X18N11ГC0,38P;
 д – сталь 02X18N11ГC0,38Ч

Fig. 1. Microstructure of stainless steels with different silicon content after 35 hours of testing in boiling 56 % HNO₃:
 а – 02Kh18N11GS0.14; б – 02Kh18N11GS0.38; в – 02Kh18N11GS0.78; г – 02Kh18N11GS0.38R; д – 02Kh18N11GS0.38Ch

ности образцов с высоким содержанием кремния (где более интенсивно идет травление границ зерен) в определенный момент времени, когда глубина проникновения МКК превысит размер зерна, начнется выпадение целых зерен. При этом для стали с низкой концентрацией кремния этот процесс будет длиться гораздо дольше, так как распространение коррозии в глубь металла по границам двойников идет с меньшей скоростью. Это

обусловлено тем, что после вытравливания малостойкой к коррозии плоскости двойника вероятность встретить двойник с точно такой же плоскостью под первым двойником очень мала. В то же время МКК по границам зерен распространяется вглубь с очень большой скоростью, так как при проникновении коррозионной среды в глубь металла она взаимодействует и разрушает новую, подверженную коррозии, границу зерна.

Следовательно, с момента начала выпадения отдельных зерен из стали с высоким содержанием кремния должна резко возрасти потеря массы металла и разница в скоростях коррозии по сравнению со сталью с низкой концентрацией кремния.

Анализ потерь по массе, а также металлографическое изучение шлифов после каждого цикла выявили, что сталь 02X18N11GS0,38P после микролегирования бором наиболее подвержена МКК. Уже после первого цикла испытаний на шлифе стали четко выявляются границы зерен (аналогично высококремнистой стали) (рис. 1, з), в то время как у образцов исходной стали 02X18N11GS0,38 (без бора) границы зерен травились слабее.

Сталь 02X18N11GS0,38Ч с добавкой РЗМ показала более высокую стойкость к МКК. После первого цикла испытаний границы зерен протравливались слабо и неравномерно. Кроме того, травление также шло и по границам двойников (аналогично низкокремнистой стали) (рис. 1, д). Такой характер травления шлифов сохранился до конца испытаний.

На основании металлографических исследований можно заключить, что добавка бора даже в незначительных количествах отрицательно сказывается на стойкости нержавеющей стали к МКК, а введение РЗМ в сталь позволяет улучшить стойкость границ зерен.

Для определения предельной температуры и концентрации азотной кислоты, при которых стали 02X18N11GS0,14 и 02X18N11GS0,78 с низкой и высокой концентрацией кремния остаются стойкими к МКК, проведены испытания в азотной кислоте концентрацией 20, 40, 56, 65 % с температурой 100, 120, 130 °С. Испытания показали, что увеличение концентрации кислоты и ее температуры приводят к возрастанию коррозионных потерь у исследованных сталей (рис. 2). При этом у высококремнистой стали 02X18N11GS0,78 значительное выпадение зерен с поверхности образцов происходит при температурах испытания 120 и 130 °С и концентрациях кислоты 56 и 65 %, что резко увеличивает скорость коррозии и коррозионные потери. Выпадения зерен у стали с более низкой концентрацией кремния не наблюдали. При меньших температурах и концентрациях азотной кислоты коррозионные потери сталей соизмеримы.

Для более убедительного выявления влияния кремния в окислительных условиях на стойкость границ закаленной на аустенит стали испытания были ужесточены введением в раствор ионов Cr^{+6} , для этого был использован раствор, содержащий 27 % HNO_3 и 4 г/л Cr^{+6} .

В ужесточенных условиях испытаний (табл. 3) все образцы показали высокую склонность к МКК (превышается условие не более 0,5 мм/год), но при этом видна явная зависимость коррозионного повреждения металла от содержания в нем кремния. Выпадение зерен с поверхности исследуемых образцов на высококремнистой стали 02X18N11GS0,78 было отмечено уже на первом

цикле испытаний, что обуславливает сильную потерю массы образца, в то время как на остальных образцах только на втором цикле испытаний. Сталь с высокой концентрацией кремния также имеет самые высокие значения скорости коррозии по циклам, среднюю скорость коррозии и глубину проникновения МКК.

Большой практический интерес представляют исследования коррозионной стойкости после провоцирующего нагрева, так как стали такого класса часто подвергаются сварке или работают при повышенных температурах: т.е. испытания по методу ДУ в соответствии с ГОСТ 6032 – 2017. В табл. 4 и на рис. 3 приведены результаты коррозионных испытаний закаленных на аустенит от различных температур нержавеющей сталей, подвергнутых дополнительно отжигу в течение 1 ч при температуре 650 °С, который приводит к выделению карбидов. Видно, что с увеличением содержания кремния с 0,14 до 0,78 % (при низкой

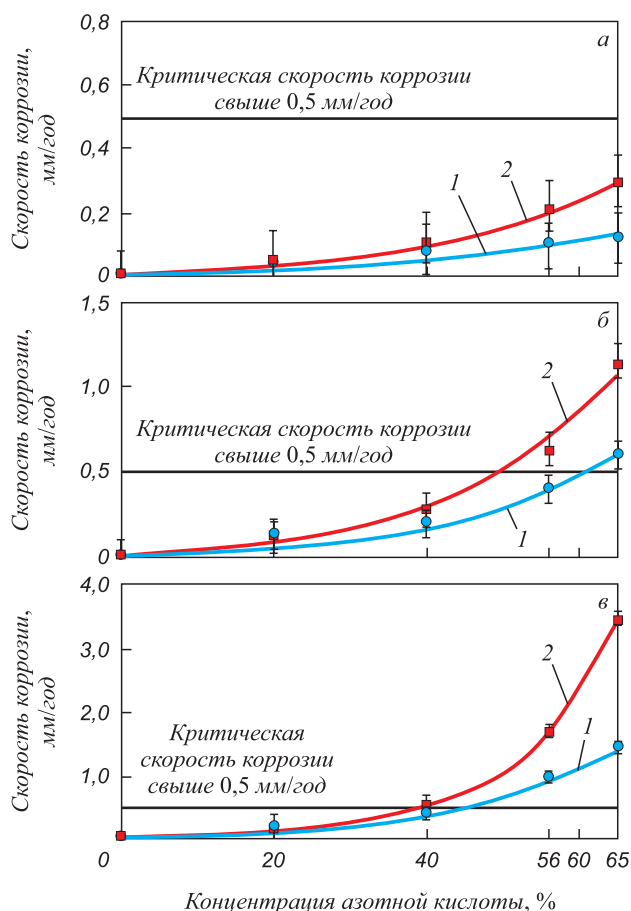


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии закаленных на аустенит нержавеющей сталей с различным содержанием кремния (1 – сталь 02X18N11GS0,14; 2 – сталь 02X18N11GS0,78) от концентрации азотной кислоты и температуры испытаний: а – 100 °С; б – 120 °С; в – 130 °С

Fig. 2. Dependence of corrosion rate of austenitic stainless steels with different silicon content (1 – 02Kh18N11GS0.14; 2 – 02Kh18N11GS0.78) on nitric acid concentration and test temperature: а – 100 °С; б – 120 °С; в – 130 °С

**Результаты испытаний коррозионной стойкости закаленных нержавеющей сталей
в кипящем растворе 27 % HNO_3 + 4 г/л Cr^{+6}**

*Table 3. Corrosion resistance test results of quenched stainless steels in boiling solution
of 27 % HNO_3 + 4 g/l Cr^{+6}*

Концентрация элемента, % (по массе)		Скорость коррозии по циклам, мм/год (1 цикл = 24 ч)					Средняя скорость коррозии, мм/год	Глубина проникновения МКК, мм
C	Si	I	II	III	IV	V		
0,022	0,14	1,651	1,472	1,080	1,402	1,337	1,370	0,025
0,021	0,38	1,962	2,354	3,401	4,033	4,883	3,325	0,137
0,020	0,78	2,550	3,117	7,456	7,783	8,393	5,864	0,192

П р и м е ч а н и е: полужирным выделены значения, характеризующие неудовлетворительное сопротивление МКК.

**Результаты испытаний коррозионной стойкости сенсibilизированных нержавеющей сталей
в кипящем 65 % растворе азотной кислоты (закалка 1080 °С (Вариант А), 1120 °С (Вариант Б),
1150 °С (Вариант В), 30 мин, вода и последующий провоцирующий нагрев 650 °С, 1 час, воздух)**

*Table 4. Corrosion resistance test results of sensitized stainless steels in boiling 65 % nitric acid solution
(quenching at 1080 °C (Option A), at 1120 °C (Option B), at 1150 °C (Option B), 30 min,
in water and sensitizing heat treatment 650 °C, 1 hour, on air)*

Концентрация, % (по массе)			Скорость коррозии по циклам, мм/год (1 цикл = 48 ч)					Средняя скорость коррозии, мм/год
C	Si	микролегирование	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	
Вариант А								
0,022	0,14	—	0,164	0,179	0,227	0,190	0,190	0,190
0,021	0,38	—	0,249	0,243	0,243	0,252	0,255	0,248
		0,0015 В	0,308	1,193	2,981	2,673	5,379	2,506
		0,0420 P3M	0,229	0,229	0,226	0,210	0,277	0,234
0,020	0,78	—	0,285	0,397	0,563	0,524	0,676	0,489
0,030		—	1,116	7,331	28,60	21,33	23,37	16,340
Вариант Б								
0,022	0,14	—	0,173	0,188	0,182	0,193	0,245	0,196
0,021	0,38	—	0,352	0,313	0,291	0,275	0,236	0,293
		0,0015 В	0,283	1,337	3,019	3,190	5,434	2,652
		0,0420 P3M	0,229	0,205	0,203	0,235	0,274	0,229
0,020	0,78	—	0,330	0,338	0,599	0,582	0,654	0,501
0,030		—	0,363	0,748	1,120	4,310	16,72	4,650
Вариант В								
0,022	0,14	—	0,171	0,177	0,183	0,184	0,171	0,177
0,021	0,38	—	0,240	0,224	0,234	0,251	0,230	0,235
		0,0015 В	0,505	2,750	6,154	6,935	11,64	5,596
		0,0420 P3M	0,242	0,231	0,234	0,289	0,313	0,261
0,020	0,78	—	0,288	0,364	0,503	0,685	0,635	0,495
0,030		—	0,271	0,448	0,693	3,350	2,557	1,443

П р и м е ч а н и е: полужирным выделены значения, характеризующие неудовлетворительное сопротивление МКК.

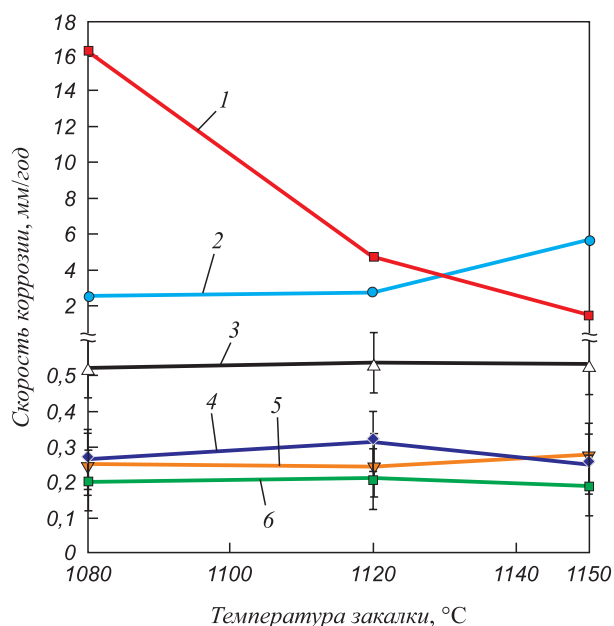


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии сенсibilизированной нержавеющей стали с различным содержанием кремния от температуры закалки (исследуемые стали расположены в порядке уменьшения склонности к МКК): 1 – 03X18H11ГC0,78; 2 – 02X18H11ГC0,38P; 3 – 02X18H11ГC0,78; 4 – 02X18H11ГC0,38; 5 – 02X18H11ГC0,38Ч; 6 – 02X18H11ГC0,14

Fig. 3. Dependence of corrosion rate of sensitized stainless steel with different silicon content on the quenching temperature (the studied steels are arranged in order of decreasing propensity for IGC): 1 – 03Kh18N11GS0.78; 2 – 02Kh18N11GS0.38P; 3 – 02Kh18N11GS0.78; 4 – 02Kh18N11GS0.38; 5 – 02Kh18N11GS0.38CH; 6 – 02Kh18N11GS0.14

(0,020 – 0,022 %) концентрации углерода) средняя скорость коррозии сенсibilизированной после закалки с 1080 °C стали увеличивается с 0,190 до 0,489 мм/год, то есть в 2,0 – 2,5 раза (табл. 4, вариант А), но не превышает критической по ГОСТ 6032 – 2017 нормы 0,5 мм/год. Увеличение концентрации углерода всего на 0,01 % приводит к колоссальному (от 0,489 до 16,340 мм/год) росту скорости коррозии сенсibilизированной стали, содержащей 0,78 % Si: более чем в 30 раз.

Повышение температуры нагрева под закалку с 1080 до 1150 °C (табл. 4, вариант В) оказывает незначительное влияние на коррозионную стойкость сенсibilизированной стали с низкой концентрацией углерода при изученных (0,14, 0,38 и 0,78 %) концентрациях кремния (рис. 3, кривые 3, 4, 6) и, в то же время, в значительной степени (примерно в 11 раз) снижает коррозионные потери стали 03X18H11ГC0,78, имеющей повышенную на 0,010 % концентрацию углерода (рис. 3, кривая 1). При этом даже после закалки с 1150 °C скорость коррозии стали с повышенной (0,030 %) концентрацией углерода остается очень высокой (1,443 мм/год).

Таким образом, при повышенном (0,78 %) содержании кремния, но низкой (0,020 %) концентрации

углерода средняя скорость коррозии закаленной от 1080 – 1150 °C и сенсibilизированной стали не превышает критической нормы, предъявляемой к подобным сталям, а увеличение концентрации углерода всего на 0,01 % приводит к значительному (более чем в 30 раз) росту скорости коррозии сенсibilизированной стали.

В работах [22, 23] отмечается, что в подобных аустенитных сталях AISI 304L (03X18H11), содержащих 0,03 % C, увеличение концентрации кремния также ведет к повышению их склонности к МКК в окислительной среде после выдержки при температурах ниже 650 °C. В то же время легирование кремнием в количестве более 3,29 % стали X20H20, содержащей не более 0,032 % углерода, подавляет склонность стали к МКК независимо от продолжительности выдержки в пределах от 1 до 100 ч [24]. Однако увеличение содержания кремния до 5,4 % в той же стали, содержащей 0,015 % C и 0,1 % P, резко снижает ее пассивирующую способность [25].

В настоящей работе также установлено, что микролегирование редкоземельными элементами не ухудшает коррозионную стойкость сенсibilизированной стали (табл. 4, рис. 3, кривые 4, 5). В отличие от РЗМ легирование даже небольшой (0,0015 %) добавкой бора на порядок уменьшает коррозионную стойкость. Для стали, микролегированной бором, наблюдается обратная зависимость скорости коррозии от температуры закалки (рис. 3, кривая 2): с увеличением температуры нагрева под закалку скорость коррозии стали 02X18H11ГC0,38P увеличивается с 2,506 мм/год после закалки от 1080 °C до 5,596 мм/год после закалки с 1150 °C.

Последнее, по-видимому, связано с увеличением величины зерна и, соответственно, с усилением обогащения границ зерен и приграничных зон бором, который, как известно, является горофильным элементом и в то же время крайне ограниченно растворим в железе.

Выводы

Установлено, что в хромоникелевых аустенитных сталях с переменной (в пределах марочного состава) концентрацией кремния (0,14 – 0,78 %) в закаленном на аустенит состоянии зависимость общих потерь массы от содержания кремния при испытаниях в 56 и 65 % кипящих водных растворах азотной кислоты не выявлена. Коррозионная стойкость сенсibilизированной нержавеющей стали определяется отдельным и совместным воздействием углерода, кремния, бора и РЗМ на интенсивность выделения по границам зерен карбидов хрома. Ограничение концентрации углерода не более 0,020 % и кремния до 0,20 % дает возможность в несколько раз повысить коррозионную стойкость нержавеющей хромоникелевой стали типа X18H11.

Одним из способов борьбы с межкристаллитной коррозией является повышение температуры нагрева под закалку на аустенит, что снижает коррозионные

потери стали. Это обусловлено тем, что с увеличением температуры нагрева под закалку удается достичь более полного растворения карбидной фазы, а также обеспечить более равномерное распределение примесных атомов углерода по телу зерна, уменьшив его сегрегации вблизи границ зерен.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Науменко В.В. Влияние азота и кремния на механические и коррозионные свойства низкоуглеродистой аустенитной стали для применения в сильноокислительных средах: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 2012. – 28 с.
2. Sahlou H., Sidhom H., Philibert J. Prediction of chromium depleted-zone evolution during aging of Ni–Cr–Fe alloys // *Acta Materialia*. 2002. Vol. 50. No. 6. P. 1383 – 1392.
3. Laurent B., Gruet N., Gwinner B., Miserque F., Soares-Teixeira V., Ogle K. Silicon enrichment of an austenitic stainless steel – Impact on electrochemical behavior in concentrated nitric acid with oxidizing ions // *Electrochimica Acta*. 2019. Vol. 322. No. 1. Article 134703.
4. Laurent B., Gruet N., Gwinner B., Miserque F., Rousseau K., Ogle K. The kinetics of transpassive dissolution chemistry of stainless steels in nitric acid: The impact of Si // *Electrochimica Acta*. 2017. Vol. 258. No. 20. P. 653 – 661.
5. Sourmail T., Too C.H., Bhadeshia H.K.D.H. Sensitisation and evolution of chromium-depleted zones in Fe–Cr–Ni–C systems // *ISIJ International*. 2003. Vol. 43. No. 11. P. 1814 – 1820.
6. Kain V., De P.K. Controlling corrosion in the back end of fuel cycle using nitric acid grade stainless steels // *Int. Journal of Nuclear Energy Science and Technology*. 2005. Vol. 1. No. 2/3. P. 220 – 231.
7. Robin R., Miserque F., Spagnol V. Correlation between composition of passive layer and corrosion behavior of high Si-containing austenitic stainless steels in nitric acid // *Journal of Nuclear Materials*. 2008. Vol. 375. No. 1. P. 65 – 71.
8. Perrin A.R., Aust K.T. Intergranular corrosion of high purity austenitic stainless steel containing silicon additions // *Materials Science and Engineering*. 1981. Vol. 51. No. 2. P. 165 – 174.
9. Armijo J.S., Wilde B.E. Influence of Si content on the corrosion resistance of austenitic Fe–Cr–Ni alloys in oxidizing acids // *Corrosion Science*. 1968. Vol. 8. No. 9. P. 649 – 664.
10. Wilde B.E. Influence of silicon on the intergranular corrosion behavior of 18Cr–8Ni stainless steels // *Corrosion Science*. 1988. Vol. 44. No. 10. P. 699 – 704.
11. Kajimura H., Usuki N., Nagano H. Dual layer corrosion protective film formed on Si bearing austenitic stainless steel in highly oxidizing nitric acid. – In: *Proceedings of the Symposium on Passivity and Its Breakdown*, 1998. P. 332 – 343.
12. Каспарова О.В. Особенности межкристаллитной коррозии кремнийсодержащих аустенитных нержавеющих сталей // *Защита металлов*. 2004. Т. 40. № 5. С. 475 – 481.
13. Ningshen S., Mudali U.K., Amarendra G., Ray B. Corrosion assessment of nitric acid grade austenitic stainless steels // *Corrosion Science*. 2009. Vol. 51. No. 2. P. 322 – 329.
14. Gwinner B., Auroy M., Balbaud-Célérier F., Fauvet P., Larabi-Gruet N., Laghoutaris P., Robin R. Towards a reliable determination of the intergranular corrosion rate of austenitic stainless steel in oxidizing media // *Corrosion Science*. 2016. Vol. 107. P. 60 – 75.
15. Ningshen S., Mudali U.K., Ramya S., Raj B. Corrosion behavior of AISI type 304L stainless steel in nitric acid media containing oxidizing species // *Corrosion Science*. 2011. Vol. 53. No. 1. P. 64 – 70.
16. Huang K., Logé R.E. Microstructure and flow stress evolution during hot deformation of 304L austenitic stainless steel in variable thermomechanical conditions // *Materials Science and Engineering: A*. 2018. Vol. 711. P. 600 – 610.
17. Stewart G.R., Jonas J.J., Montheillet F. Kinetics and critical conditions for the initiation of dynamic recrystallization in 304 stainless steel // *ISIJ International*. 2004. Vol. 44. No. 9. P. 1581 – 1589.
18. Mukherjee M., Pal T.K. Role of microstructural constituents on surface crack formation during hot rolling of standard and low nickel austenitic stainless steels // *Acta Metallurgica Sinica*. 2013. Vol. 26. No. 2. P. 206 – 216.
19. Nkhoma R.K.C., Siyasiya C.W., Stumpf W.E. Hot workability of AISI 321 and AISI 304 austenitic stainless steels // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 595. P. 103 – 112.
20. Блинов В.М. Структура и свойства жаропрочных аустенитных сталей для пароперегревательных труб // *Металлы*. 2009. № 6. С. 28 – 40.
21. Chen L., Zhang Y., Li F., Liu X., Guo B., Jin M. Modeling of dynamic recrystallization behavior of 21Cr–11Ni–N–RE lean austenitic heat-resistant steel during hot deformation // *Materials Science and Engineering: A*. 2016. Vol. 663. P. 141 – 150.
22. Солнцев Ю.П., Ермаков Б.С., Маликов С.О. О роли кремния в формировании коррозионной стойкости аустенитных материалов для криогенной техники // *Металлы*. 2008. № 2. С. 49 – 54.
23. Fauvet P., Balbaud F., Robin R., Tran Q.-T., Mugnier A., Espinoux D. Corrosion mechanisms of austenitic stainless steels in nitric media used in reprocessing plants // *Journal of Nuclear Materials*. 2008. Vol. 375. No. 1. P. 52 – 64.
24. Каспарова О.В., Мильман В.М., Костромина С.В. К вопросу о механизме влияния кремния на межкристаллитную коррозию отпущенных аустенитных нержавеющих сталей // *Защита металлов*. 1991. Т. 27. № 1. С. 55 – 63.
25. Каспарова О.В., Балдохин Ю.В. Влияние кремния на электронную структуру и коррозионно-электрохимическое поведение фосфорсодержащей стали X20H20 // *Защита металлов*. 2002. Т. 38. № 5. С. 463 – 469.

Поступила в редакцию 9 декабря 2019 г.

После доработки 12 апреля 2020 г.

Принята к публикации 13 апреля 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. VOL. 63. NO. 11-12, pp. 899–906.

INFLUENCE OF SILICON, BORON AND RARE-EARTH METALS ON CORROSION RESISTANCE OF AUSTENITIC CHROMIUM-NICKEL STEEL

A.N. Maznichenkovskii^{1,2}, Yu.N. Goikhenberg², R.V. Sprikut¹

¹ LLC Lasmet, Chelyabinsk, Russia

² South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract. The effect of silicon (in range 0.14 – 0.78 wt. %), boron, and rare-earth metals (REM) on the corrosion resistance of low-carbon austenitic chromium-nickel steel of 03Kh18N11 (AISI 304L) grade was studied. It is shown that all steels in quenched state when tested in

boiling 56 and 65 % HNO₃ solutions have comparable corrosion rates, which do not exceed the critical norm (0.5 mm/year) in accordance with GOST 6032 – 2017 (State Standard). Testing samples in boiling 27 % HNO₃ + 4 g/l Cr⁶⁺ solution are susceptible to intergranular corrosion (IGC). The corrosion rate and the penetration depth of IGC increase with increasing silicon concentration from 0.14 to 0.78 wt. %. Study of the effect of nitric acid concentration and test temperature has shown that steel with 0.78 wt. % Si has significant corrosion losses exceeding the critical ones when testing in 56 and 65 % HNO₃ solu-

tions with temperature of 120 and 130 °C. But steel with high silicon content (0.78 wt. %) and low carbon concentration (0.020 – 0.022 %) after quenching in a range of 1080 – 1150 °C and tempering at 650 °C does not exceed the critical norm on average corrosion rate. Only 0.01 wt. % increase in carbon concentration leads to a significant (more than 30 times) increase in corrosion rate of sensitized steel. It is shown that microalloying with REM does not impair corrosion resistance of sensitized steel. In contrast to REM, alloying chromium-nickel steel with even a small addition of boron (0.0015 %) reduces steel corrosion resistance by an order of magnitude. Corrosion rate inverse dependence on quenching temperature is observed when, with increasing temperature, corrosion rate of 02Kh18N11GS0.38R steel increases.

Keywords: silicon, boron, cerium, rare-earth metals, austenitic steel, corrosion resistance, intergranular corrosion, hexavalent chromium.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-11-12-899-906

REFERENCES

1. Naumenko V.V. *Vliyanie azota i kremniya na mekhanicheskie i korrozionnye svoystva nizkouglerodistoi austenitnoi stali dlya primeneniya v sil'nookislitel'nykh sredakh: Avtoref. diss.... kand. tekhn. nauk* [Nitrogen and silicon effect on mechanical and corrosion properties of low-carbon austenitic steel for use in highly oxidizing environments: Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.]. Moscow, 2012, 28 p. (In Russ.).
2. Sahlaoui H., Sidhom H., Philibert J. Prediction of chromium depleted-zone evolution during aging of Ni–Cr–Fe alloys. *Acta Materialia*. 2002, vol. 50, no. 6, pp. 1383–1392.
3. Laurent B., Gruet N., Gwinner B., Miserque F., Soares-Teixeira V., Ogle K. Silicon enrichment of an austenitic stainless steel – Impact on electrochemical behavior in concentrated nitric acid with oxidizing ions. *Electrochimica Acta*. 2019, vol. 322, no. 1, pp. 1–11, article 134703.
4. Laurent B., Gruet N., Gwinner B., Miserque F., Rousseau K., Ogle K. The kinetics of transpassive dissolution chemistry of stainless steels in nitric acid: The impact of Si. *Electrochimica Acta*. 2017, vol. 258, no. 20, pp. 653–661.
5. Sourmail T., Too C.H., Bhadeshia H.K.D.H. Sensitisation and evolution of chromium-depleted zones in Fe–Cr–Ni–C systems. *ISIJ International*. 2003, vol. 43, no. 11, pp. 1814–1820.
6. Kain V., De P.K. Controlling corrosion in the back end of fuel cycle using nitric acid grade stainless steels. *Int. Journal of Nuclear Energy Science and Technology*. 2005, vol. 1, no. 2/3, pp. 220–231.
7. Robin R., Miserque F., Spagnol V. Correlation between composition of passive layer and corrosion behavior of high Si-containing austenitic stainless steels in nitric acid. *Journal of Nuclear Materials*. 2008, vol. 375, no. 1, pp. 65–71.
8. Perrin A.R., Aust K.T. Intergranular corrosion of high purity austenitic stainless steel containing silicon additions. *Materials Science and Engineering*. 1981, vol. 51, no. 2, pp. 165–174.
9. Armijo J.S., Wilde B.E. Influence of Si content on the corrosion resistance of austenitic Fe–Cr–Ni alloys in oxidizing acids. *Corrosion Science*. 1968, vol. 8, no. 9, pp. 649–664.
10. Wilde B.E. Influence of Silicon on the intergranular corrosion behavior of 18Cr–8Ni stainless steels. *Corrosion Science*. 1988, vol. 44, no. 10, pp. 699–704.
11. Kajimura H., Usuki N., Nagano H. Dual layer corrosion protective film formed on Si bearing austenitic stainless steel in highly oxidizing nitric acid. In: *Proceedings of the Symposium on Passivity and Its Breakdown*, 1998, pp. 332–343.
12. Kasparova O.V. Peculiarities of intergranular corrosion of silicon-containing austenitic stainless steels. *Zashchita metallov*. 2004, vol. 40, no. 5, pp. 475–481. (In Russ.).
13. Ningshen S., Mudali U.K., Amarendra G., Ray B. Corrosion assessment of nitric acid grade austenitic stainless steels. *Corrosion Science*. 2009, vol. 51, no. 2, pp. 322–329.
14. Gwinner B., Auroy M., Balbaud-Célérier F., Fauvet P., Larabi-Gruet N., Laghoutaris P., Robin R. Towards a reliable determination of the intergranular corrosion rate of austenitic stainless steel in oxidizing media. *Corrosion Science*. 2016, vol. 107, pp. 60–75.
15. Ningshen S., Mudali U.K., Ramya S., Raj B. Corrosion behavior of AISI type 304L stainless steel in nitric acid media containing oxidizing species. *Corrosion Science*. 2011, vol. 53, no. 1, pp. 64–70.
16. Huang K., Logé R.E. Microstructure and flow stress evolution during hot deformation of 304L austenitic stainless steel in variable thermomechanical conditions. *Materials Science and Engineering: A*. 2018, vol. 711, pp. 600–610.
17. Stewart G.R., Jonas J.J., Montheillet F. Kinetics and critical conditions for the initiation of dynamic recrystallization in 304 stainless steel. *ISIJ International*. 2004, vol. 44, no. 9, pp. 1581–1589.
18. Mukherjee M., Pal T.K. Role of microstructural constituents on surface crack formation during hot rolling of standard and low nickel austenitic stainless steels. *Acta Metallurgica Sinica*. 2013, vol. 26, no. 2, pp. 206–216.
19. Nkhoma R.K.C., Siyasiya C.W., Stumpf W.E. Hot workability of AISI 321 and AISI 304 austenitic stainless steels. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, vol. 595, pp. 103–112.
20. Blinov V.M. Structure and properties of high-temperature austenitic steels for superheater tubes. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2009, no. 6, pp. 478–487.
21. Chen L., Zhang Y., Li F., Liu X., Guo B., Jin M. Modeling of dynamic recrystallization behavior of 21Cr–11Ni–N–RE lean austenitic heat-resistant steel during hot deformation. *Materials Science and Engineering: A*. 2016, vol. 663, pp. 141–150.
22. Solntsev Yu.P., Ermakov B.S., Malikov S.O. Role of silicon in the formation of the corrosion resistance of austenitic materials for cryogenic engineering. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2008, no. 2, pp. 133–137.
23. Fauvet P., Balbaud F., Robin R., Tran Q.-T., Mugnier A., Espinoux D. Corrosion mechanisms of austenitic stainless steels in nitric media used in reprocessing plants. *Journal of Nuclear Materials*. 2008, vol. 375, no. 1, pp. 52–64.
24. Kasparova O.V., Milman V.M., Kostromina S.V. Mechanism of silicon effect on intergranular corrosion of tempered austenitic stainless steels. *Zashchita metallov*. 1991, vol. 27, no. 1, pp. 55–63. (In Russ.).
25. Kasparova O.V., Baldokhin Yu.V. Effect of silicon on electron structure and corrosion-electrochemical behavior of Kh20N20 type phosphorus-containing steel. *Zashchita metallov*. 2002, vol. 38, no. 5, pp. 463–469. (In Russ.).

Information about the authors:

A.N. Maznichenkovskii, Leading Researcher (chiefteh@lasmest.ru)
Yu.N. Goikhenberg, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials (goikhenbergyn@susu.ru)
R.V. Sprikut, Director (mail@lasmest.ru)

Received December 9, 2019

Revised April 12, 2020

Accepted April 13, 2020