

УДК 669.786 : 620.193 : 669.14.018.8

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ В РАЗНЫХ СРЕДАХ ВЫСОКОПРОЧНОЙ АУСТЕНИТНОЙ АЗОТИСТОЙ ХРОМОНИКЕЛЬМАРГАНЦЕВОЙ СТАЛИ*

*Капуткина Л.М., д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник кафедры
обработки металлов давлением (kaputkina@mail.ru)*

*Свяжгин А.Г., д.т.н., профессор, главный научный сотрудник кафедры
металлургии стали и ферросплавов*

Смарыгина И.В., к.т.н., доцент кафедры пластической деформации специальных сплавов

Бобков Т.В., аспирант

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

Аннотация. Экспериментально изучено сопротивление коррозии высокопрочных легированных азотом, а также дополнительно медью Cr–Ni–Mn аустенитных сталей в сравнении с хромоникелевыми сталями X18H9 и X18AH9 с помощью электрохимической станции Zive MP2. Получены поляризационные кривые и электрохимические показатели общей, питтинговой и межкристаллитной коррозии (МКК) в разных средах: водных растворах 3 % NaCl; (100 г/л) FeCl₃·6H₂O; 0,5M H₂SO₄; 0,5M H₂SO₄ + продувка H₂S; 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN. Рассчитаны условные скорости коррозии. По результатам исследований сделан вывод, что все стали являются коррозионно-стойкими с высокими показателями стойкости к МКК, питтинговой и общей коррозии в хлоридсодержащих средах. Хромоникель-марганцевые стали, легированные азотом, и особенно совместно азотом и медью, при сбалансированном по содержанию азота и другим легирующим элементом составе, даже при меньшем содержании никеля, не подвержены питтинговой коррозии в морской воде и обладают не только большой прочностью, но и большой коррозионной стойкостью, в том числе в кислой среде (0,5M H₂SO₄) по сравнению с традиционной сталью X18H9.

Ключевые слова: аустенитная высокопрочная азотистая сталь, коррозионная стойкость, общая коррозия, питтинговая коррозия.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-9-663-670

Применение сталей для сложных условий эксплуатации, в частности в арктической зоне, требует комплексного подхода к решению задач по выбору собственно материала и созданию новых конструкций. При этом существенно возрастают требования к различным свойствам материала, и в первую очередь к прочности, пластичности и вязкости, а также к сопротивлению различным видам коррозии, определяющим снижение метало- и материалоемкости, повышение надежности и прогнозируемости поведения в сложно изменяющихся условиях нагружения и агрессивного воздействия окружающей среды.

Применяемые в настоящее время базовые системы легирования коррозионностойких криогенных сталей – это Cr–Ni; Cr–Mn; Cr–Ni–Mn с дополнительным микролегированием Nb, V, Ti и другими элементами для получения мелкого зерна или добавкой других легирующих элементов (N, Mo, Cu, Co и др.) для достижения требуемых специальных свойств.

Недостатками хромоникелевых аустенитных сталей являются их низкая прочность и высокая стоимость из-за высокого содержания никеля.

Недостатками хромомарганцевых сталей являются их повышенная склонность к хрупким разрушениям, меньшая стабильность аустенита.

Стали системы легирования Cr–Ni–Mn разработаны как компромиссные по составу и потребительским свойствам.

Повышение прочности аустенитных Cr–Ni–Mn сталей достигается легированием азотом. Кроме того, азот повышает стабильность аустенита, что ведет к уменьшению вероятности появления δ-феррита при высоких температурах и мартенсита при низких температурах и деформации. Известно также, что азот повышает сопротивление коррозии в неорганических хлоридсодержащих средах и ряде биоактивных сред [1 – 13], компенсируя возможное отрицательное влияние марганца.

Однако сопротивление коррозии сильно зависит от структурного состояния и распределения азота между фазами. Азот в твердом растворе повышает и прочность, и коррозионную стойкость, а азот в нитридах или карбонитридах повышает прочность, но чаще снижает сопротивление коррозии, особенно при выделении их по границам зерен [14 – 16].

* Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России (RFMEFI57514X0071).

Отсюда общее содержание азота и режимы обработки азотосодержащих сталей должны строго регламентируются в зависимости от содержания других легирующих элементов [17]. Для обеспечения повышенного сопротивления коррозии желательны отсутствие крупных выделений избыточных фаз на каждом этапе производства и соответственно заключительная термическая обработка – закалка на твердый раствор.

Ранее [18, 19] были разработаны новые азотистые хромоникельмарганцевые стали и режимы их термической и термомеханической обработки, обеспечивающие достижение высокой прочности.

Целью настоящей работы было экспериментально изучить сопротивление коррозии высокопрочных легированных азотом, а также дополнительно медью хромоникельмарганцевых аустенитных сталей.

Исследования выполнены на образцах хромоникельмарганцевых сталей (1А–3А, ЧМЗ), а также для сравнения традиционной хромоникелевой стали типа X18Н9 (5А) и близкой к ней по базовому составу, но дополнительно легированной азотом (6А). Химический состав сталей приведен в табл. 1. Здесь же приведены полученные по предложенным в работе [20] формулам оценки температуры мартенситного превращения M_n .

Стали были выплавлены в лабораторной вакуумной индукционной печи на чистой шихте и отлиты в слитки диаметром 80 мм, высотой 170 мм, массой ~9,3 кг. После удаления прибыльной и донной частей слитки были подвергнуты горячей ковке до толщины 26 мм и далее прокатаны на стане ДУО-300 до толщины листов 4 мм со степенями обжатия в последних проходах 25 – 35 %, температурой конца прокатки в области чистого аустенита и заключительным резким охлаждением в воде.

Изучена стойкость исследуемых сталей к межкристаллитной коррозии (МКК), питтинговой коррозии и общей коррозии в разных средах. Испытания проведены с помощью электрохимической станции Zive MP2.

Испытания на стойкость против МКК проводили по ГОСТ 9.914-91 методом потенциодинамической реактивации, который заключается в получении поляризационных кривых прямого и обратного хода в растворе $0,5M H_2SO_4 + 0,01M KSCN$ со скоростью 3 мВ/с и вычислении соответствующих зарядов прямого и обратного хода. Сталь считается стойкой к МКК, если отношение зарядов прямого и обратного хода меньше 0,11.

Испытания на стойкость к питтинговой коррозии осуществляли по ГОСТ 9.912-89 химическим методом следующим образом. Предварительно взвешенные образцы помещали в водный раствор хлорида железа ($100 \text{ г/л } FeCl_3 \cdot 6H_2O$) и выдерживали в нем в течение 72 ч, после чего образцы повторно взвешивали. Далее по полученной суммарной потере массы параллельных (одновременно испытываемых) образцов вычисляли среднюю условную скорость питтинговой коррозии по формуле $V_m = \Delta m / (St)$ или через условную глубину слоя: $V = \Delta m / (\rho St)$, где Δm – суммарная потеря массы параллельных образцов; S – суммарная площадь поверхности параллельных образцов; t – продолжительность испытания; ρ – плотность стали. Поскольку не существует регламента на скорость питтинговой коррозии, стойкость к данному виду коррозии оценивали путем сравнения результатов для экспериментальных сталей и стали X18Н9 (5А).

Стойкость к общей коррозии оценивали испытаниями в кислой среде ($0,5M H_2SO_4$), в том числе с продувкой сероводородом, и синтетической морской воде (3 % NaCl) по полученному потенциостатическим методом потенциалу свободной коррозии (E_{cr}) и другим электрохимическим параметрам, определенным по поляризационным кривым.

Поляризационные кривые построены от отрицательных значений потенциала (катодной области) до области перепассивации для кислой среды, либо до потенциала образования устойчивых питтингов для морской воды при скорости развертки потенциала 1 мВ/с после

Таблица 1

Химический состав исследуемых сталей, % (по массе) и оценки по [20] температуры мартенситного превращения M_n

Table 1. Chemical composition of the investigated steels (wt. %) and estimates [20] at temperature of the martensitic transformation M_n

Обозначение стали	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al	N	M_n, K
1А	0,10	0,23	10,12	0,011	<0,005	18,72	1,68	6,13	0,01	<0,005	0,31	17
2А	0,09	0,20	10,10	0,014	<0,005	19,20	1,69	6,00	2,05	<0,005	0,35	<4
3А	0,08	0,21	10,05	0,014	<0,005	18,85	1,65	5,85	1,95	<0,005	0,36	<4
ЧМЗ	0,06	0,33	9,40	0,008	0,006	19,10	1,90	6,10	–	0,015	0,25	53
5А	0,04	0,20	1,24	0,014	0,015	18,54	0,05	8,63	<0,01	0,012	0,02	334
6А	0,04	0,22	1,32	0,014	0,015	18,43	0,05	8,88	0,01	0,017	0,18	285

предварительной катодной обработки. Использовали платиновый вспомогательный электрод и насыщенный хлорид-серебрянный – как электрод сравнения.

При испытаниях в кислой среде определены:

– критический потенциал пассивации ($E_{кр}$) как потенциал, отвечающий максимальной плотности тока в зоне активного растворения, и соответствующая ему критическая плотность тока пассивации $i_{кр}$;

– потенциал полной пассивности ($E_{п}$) как потенциал, после которого плотность тока при развертке уменьшалась не более, чем на 1 % от $i_{кр}$, либо как потенциал, при котором плотность тока была равна 3 % от $i_{кр}$, – при продувке сероводородом, а также соответствующая плотность тока в пассивной области $i_{п}$ как минимальная плотность тока в пассивной области.

Определена также обычно регламентируемая для коррозионностойких сталей скорость общей коррозии. Для этого образцы выдерживали в 3 %-ном водном растворе NaCl при комнатной температуре в течение 336 ч (длительность выдержки принимали такой, чтобы происходило значимое изменение массы образца) при перемешивании раствора. Перед испытаниями измеряли геометрические размеры образцов, до и после испытаний измеряли их массу. По потере массы образцов Δm , отнесенной к плотности, продолжительности выдержки t и площади поверхности образцов S рассчитывали скорость коррозии V в обычно принятых единицах мм/год.

О стойкости сталей 1А–3А, ЧМЗ к общей коррозии судили на основе сравнения полученных характеристик исследуемых сталей с таковыми для сталей X18N9 (5А) и X18АН10 (6А).

Все исследованные стали (см. табл. 1) после закалки с температуры конца горячей прокатки были полностью аустенитными, что соответствует их положению на диаграмме Шеффлера (рис. 1) и рассчитанным по формулам, приведенным в работе [20], температурам мартенситного превращения M_n , которые для всех сталей расположены ниже 0 °С. Стали с большим содержанием Mn, N, Cu: 1А, ЧМЗ, 2А, 3А отличаются большей стабильностью аустенита и могут применяться как высокопрочные криогенные коррозионностойкие.

На рис. 2 приведены поляризационные кривые, полученные при испытаниях образцов в кислой среде 0,5М H₂SO₄, pH = 0,44. Поляризационные кривые для всех исследованных сталей имеют плавный выход из катодной зоны в анодную. Пик активного растворения явно выражен у сталей 5А, менее выражен у 6А и слабо выражен у сталей 1А, 3А, ЧМЗ, 2А. Соответствующие электрохимические данные по результатам испытаний приведены в табл. 2.

Различия в сопротивлении коррозии разных сталей проявляются уже в изменении внешнего вида образцов. Поверхность образцов сталей 5А и 6А после испытаний становится матовой с небольшим растравом, образцы сталей ЧМЗ, 1А, 2А, 3А остаются гладкими со

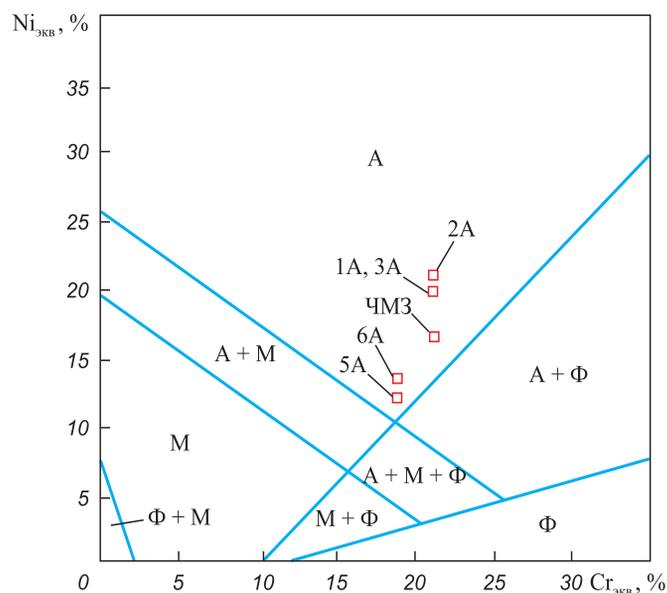


Рис. 1. Положение экспериментальных сталей на диаграмме Шеффлера (обозначение сталей по табл. 1)

Fig. 1. Position of the experimental steels on the Schaeffler diagram (designation of steels according to table. 1)

следами тонкой образующейся пленки (ЧМЗ) или слегка матовыми, практически зеркальными (1А, 3А, 2А).

В целом при сравнении результатов испытаний в кислой среде (0,5М H₂SO₄) можно выделить среди испытанных сталей две группы: первая – стали, обладающие повышенной стойкостью к коррозии в кислых средах (1А – 3А, ЧМЗ), и вторая – стали, стойкие в кислых средах (5А, 6А). Такое разделение следует из сравнения критических потенциалов (у сталей первой группы он расположен отрицательнее) и критических плотностей тока (для сталей первой группы данный показатель на 2 – 3 порядка меньше). Однако стали второй группы нельзя назвать нестойкими, так как ширина области активного растворения и области пассивности у них сопоставимы со сталями первой группы.

Наибольшей стойкостью в кислой среде обладает сталь 2А – у нее не обнаружено области активного растворения.

В случае сталей 1А – 3А, ЧМЗ имеется пик плотности тока в конце пассивной области, который относится к выделению кислорода [21]. Совместно с выделением кислорода происходит также реактивация поверхности, однако можно предположить, что данный процесс происходит плавно – об этом говорит само наличие пика: после прохождения области активного выделения кислорода идет падение плотности тока, что говорит о все еще невысокой скорости растворения сталей.

При испытаниях в растворе 0,5М H₂SO₄ с продувкой H₂S поляризационные кривые исследуемых сталей также имеют плавный выход из катодной зоны в анодную, для разных сталей они различаются положением и шириной, а также уровнем пиков плотности тока, от-

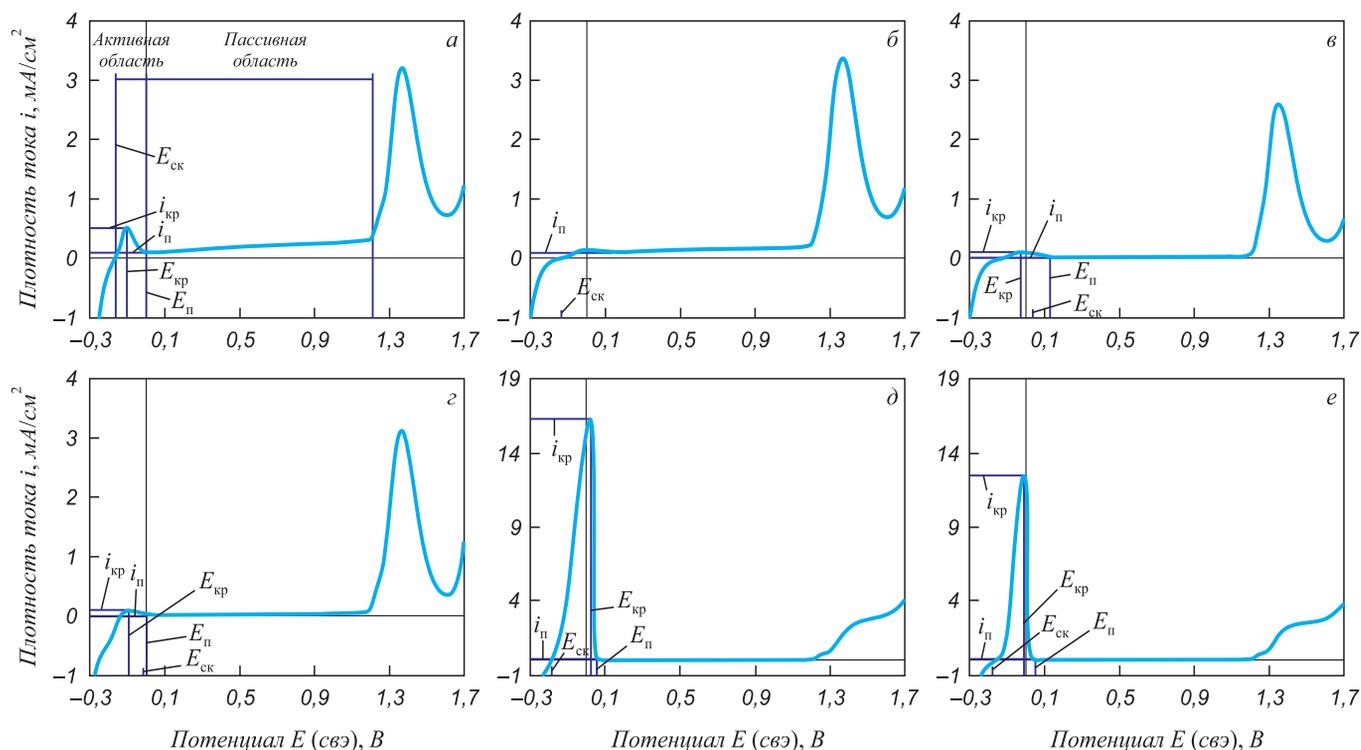


Рис. 2. Поляризационные кривые сталей 1А, 2А, 3А, ЧМ3, 5А, 6А (а – е соответственно), среда 0,5М Н₂SO₄, скорость развертки 1 мВ/с

Fig. 2. Polarization curves of the steels 1A, 2A, 3A, ChM3, 5A, 6A (a – e, respectively), the environment of 0.5M H₂SO₄, sweep rate 1 mV/s

Таблица 2

Электрохимические данные, полученные в результате испытаний коррозионной стойкости исследуемых сталей в кислой среде

Table 2. Electrochemical data obtained from the tests on corrosion resistance of investigated steels in acidic medium

Обозначение стали	$E_{ск}$, мВ	$E_{кр}$, мВ	$E_{п}$, мВ	$i_{кр}$, мкА/см ²	$i_{п}$, мкА/см ²
среда – 0,5М Н ₂ SO ₄					
1А	-144	-104	0	518	82,5
2А	-136	–	–	–	96,3
3А	36	-32	124	98	10,6
ЧМ3	-18	-95	0	93,5	16,8
5А	-188	18	70	16,3·10 ³	2,76
6А	-83	-13	49	12,5·10 ³	17,4
среда – 0,5М Н ₂ SO ₄ с продувкой Н ₂ S					
1А	-114	-108	-4	402,7	32,7
2А	-200	-66	43	927,7	90,1
3А	-218	16	51	13,1·10 ³	207,8
ЧМ3	-212	–	–	–	79,6
5А	-244	1051	1055	141,2·10 ³	469,5
6А	-247	595	599	109,9·10 ³	83,6

носящихся к разным процессам. Результаты испытаний исследуемых сталей на стойкость к общей коррозии в кислой среде 0,5М Н₂SO₄ с продувкой Н₂S приведены в табл. 2. Различия в поведении разных сталей более

явные, чем в случае испытания в среде 0,5М Н₂SO₄ без продувки сероводородом.

Стали 5А и 6А отличает наиболее резкий, скачкообразный переход к пассивации и большее повреждение

поверхности. Поверхность образцов после испытаний темная, сильно растравленная, шершавая. Образцы остальных сталей повреждаются существенно в меньшей степени: поверхность образцов после испытаний становится слегка матовой, но сохраняется гладкой на ощупь, зеркальной.

При анализе электрохимических показателей (см. табл. 2), характера поляризационных кривых и повреждений поверхности в результате испытаний можно выделить три группы сталей: первая группа – стойкие к коррозии в кислой среде с продувкой сероводородом (1А, 2А), вторая группа – среднестойкие (3А), третья группа – нестойкие (5А, 6А).

Первая группа обладает достаточно узкой областью активного растворения и широкой областью пассивности, на четыре порядка меньшей критической плотностью тока пассивации. Вторая группа обладает также узкой областью активного растворения, широкой областью пассивности, но значительно большей критической плотностью тока пассивации. Третья группа имеет очень широкую область активного растворения, узкую область пассивности, очень большую критическую плотность тока пассивации.

Сталь 3А выделяется из общего ряда сплавов тем, что покрывается темной несмываемой пленкой. При этом поверхность образца остается гладкой, т. е. растравка поверхности практически нет.

Сталь ЧМЗ не обладает областью активного растворения, т. е. в данной среде находится в пассивном состоянии, однако это пассивное состояние нестабильно и подвержено локальным нарушениям, что может привести к образованию локальных коррозионных повреждений в перспективе, например точек и язв.

Из сказанного выше можно сделать вывод, что стали 1А, 2А можно применять в кислых средах в при-

сутствии сероводорода, в том числе с использованием анодной электрохимической защиты. Сталь 3А с избыточным содержанием азота [18] можно использовать в кислых средах с периодическим воздействием сероводорода. Стали 5А, 6А и ЧМЗ не рекомендуется использовать в присутствии сероводорода.

По результатам испытаний на стойкость к общей и питтинговой коррозии в 3 %-ном растворе NaCl можно выделить две группы сталей: первая группа – стали 1А – 3А, не подверженные образованию питтингов в хлорсодержащей среде, вторая группа – стали 5А, 6А, подверженные питтинговой коррозии. На образцах сталей 1А – 3А питтинги не обнаружены (рис. 3, а).

Поляризационные кривые для образцов всех сталей, кроме 1А, не имеют зоны активного растворения, т. е. находятся в пассивном состоянии, поэтому определялись потенциалы свободной коррозии $E_{ск}$ сталей 1А – 3А (для всех образцов) и питтингообразования $E_{по}$ (если образец склонен к питтинговой коррозии). За потенциал питтингообразования принимался потенциал, соответствующий плотности тока 5 мА/см². Электрохимические данные образцов, полученные в 3 %-ном растворе NaCl, представлены в табл. 3.

Поляризационная кривая стали 1А имеет ярко выраженный таффелевский вид, что говорит о том, что данная сталь не пассивируется, и соответственно питтинговая коррозия на ней невозможна. Вероятно, что и остальные сплавы группы также не пассивируются, но при этом процессы общей коррозии на них выражены слабее, чем на стали 1А.

На образцах сталей группы 5А, 6А питтинги образуются (рис. 3, б), распределены равномерно, но при этом потенциал питтингообразования намного положительнее потенциала свободной коррозии, что говорит

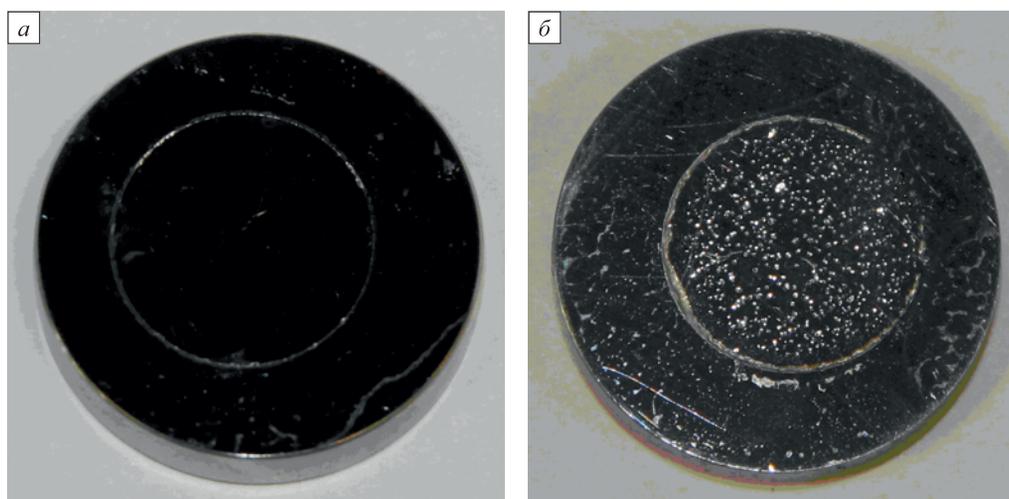


Рис. 3. Внешний вид образцов сталей 1А (а) и 5А (б) после испытаний в среде 3 % NaCl (внешний диаметр образцов 20 – 21 мм, диаметр рабочей зоны 11 мм, толщина образцов 3,0 – 4,0 мм)

Fig. 3. Appearance of the samples of the steels 1А (а) and 5А (б) after testing in the environment of 3 % NaCl (external diameter samples – 20 – 21 mm, diameter of working zone – 11 mm, thickness of the samples – 3.0 – 4.0 mm)

Таблица 3

Электрохимические данные и оценка скорости коррозии, полученные в результате испытаний коррозионной стойкости исследуемых сталей в морской воде (3% NaCl)

Table 3. Electrochemical data and estimation of the corrosion rate obtained as a result of testing the corrosion resistance of the investigated steels in seawater (3% NaCl)

Обозначение стали	$E_{ск}$, мВ	$E_{по}$, мВ	Скорость коррозии, мм/год
1А	-496	–	0,0026
2А	-507	–	0,0027
3А	-424	–	0,0088
5А	-535	702	0,0091
6А	-380	1099	0,0058

об их достаточно высокой стойкости к питтинговой коррозии.

На всех образцах по краям рабочей зоны, в месте соприкосновения гидроизоляционного уплотнителя с поверхностью металла, появились следы от щелевой коррозии – растрав поверхности в виде круга или его секторов (рис. 3).

Скорость общей коррозии в морской воде у всех сталей мала, менее 0,01 мм/год (см. табл. 3), при этом наименьшее значение получено на образцах сталей 1А, 2А.

Результаты оценки стойкости к межкристаллитной коррозии (табл. 4) показали, что все стали стойки к данному виду коррозии в стандартной среде 0,5М H₂SO₄ + 0,01М KSCN, поскольку отношение заряда обратного хода к заряду прямого хода Q_k/Q_a для всех сталей меньше 0,11.

Растрав в ходе испытаний всех образцов минимальный, сохраняется зеркальность поверхности. Но все же можно выделить как более стойкие чистые по примесям стали 5А и 6А.

Оценка стойкости к питтинговой коррозии в тестовом растворе хлорида железа подтвердила результаты

испытаний в 3 %-ном водном растворе NaCl. Процесс питтинговой коррозии образцов сталей 1А – 3А и ЧМЗ не протекает, их масса увеличилась из-за образования на поверхности сплава тонкой пленки продуктов общей коррозии, а величины средней условной скорости коррозии сталей 5А и 6А были близки.

Выводы. Таким образом, по результатам исследований можно заключить, что все стали являются коррозионностойкими с высокими показателями стойкости к МКК, питтинговой и общей коррозии в хлоридсодержащих средах.

Хромоникельмарганцевые стали, легированные азотом, и особенно совместно азотом и медью, при сбалансированном по содержанию азота и другим легирующим элементом составе, даже при меньшем содержании никеля, не подвержены питтинговой коррозии в морской воде и обладают не только большой прочностью, но и большой коррозионной стойкостью, в том числе в кислой среде (0,5М H₂SO₄) по сравнению с традиционной сталью Х18Н9.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Baba H., Kodama T., Katada Y. Role of nitrogen the corrosion behavior of austenitic stainless steels // Corrosion Science. 2002. Vol . 44. P. 2393–2407.
2. Mudali UK, Ningshen S., Raj B. Passive films and localized corrosion – role of nitrogen. In: Proceed. 10th Int. Conf. on High Nitrogen Steels. – Moscow: MISiS, 2009. P. 271 – 280.
3. Berns H., Riedner S., Gavriljuk V. High interstitial stainless austenitic steels. Part I: Constitution, heat treatment, properties, applications. In: Proceed. Of 10th Int. Conf. on High Nitrogen Steels. – Moscow: MISiS, 2009. P. 129 – 139.
4. Azuma S., Miyuki H., Kudo T. Effect of alloying by nitrogen on crevice corrosion of austenitic stainless steels // ISIJ International. 1996. Vol. 36 (7). P. 793 – 798.
5. Osazawa K., Okato N. Effect of alloying elements, especially nitrogen, on the initiation of pitting in stainless steel. In: Passivity and Its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys. eds. by R. Steahle, H. Okada, NACE, Houston, TX, 1976. P. 135.
6. Горынин И.В., Малышевский В.А., Калинин Г.Ю. и др. Коррозионно-стойкие высокопрочные азотистые стали // Вопросы материаловедения. 2009. № 3 (59). С. 7 – 16.

Таблица 4

Результаты испытаний на стойкость против межкристаллитной коррозии

Table 4. Results of tests on resistance against intergranular corrosion

Обозначение стали	Заряд при анодной развертке, Q_a , мКл	Заряд при катодной развертке, Q_k , мКл	Q_k/Q_a	Стойкость к МКК
1А	426,6	4,392	0,0102	Стойкий
2А	126,4	7,934	0,0628	Стойкий
3А	90,3	6,307	0,0698	Стойкий
ЧМЗ	346,3	4,018	0,0116	Стойкий
5А	9407	4,680	$4,97 \cdot 10^{-4}$	Стойкий
6А	6007	3,960	$6,59 \cdot 10^{-4}$	Стойкий

7. Svyazhin A.G., Siwka J., Kaputkina L.M. High-nitrogen steels – the current state and development trends. In: *Proceed. Int. Conf. Advanced Steels, China, Beijing*. Metallurgical Industry Press, 2010. P. 352 – 356.
8. Костина М.В., Банных О.А., Блинов В.М. и др. Легированные азотом хромистые коррозионно-стойкие стали нового поколения // *Материаловедение*. 2001. № 2. С. 35 – 44.
9. Мушников С.Ю., Легостаев Ю.Л., Харьков А.А. и др. Исследование влияния азота на стойкость к питтинговой коррозии аустенитных сталей // *Вопросы материаловедения*. 2004. № 2(38). С. 126 – 135.
10. Bannykh O. Progress in the research and application of nitrogen-alloyed steels. In: *Proceed. Of 10th Int. Conf. on High Nitrogen Steels*. – Moscow: MISiS, 2009. P. 24 – 27.
11. Li X., Guo L., Han D. etc. In situ observation of surface electrochemical activities of lean duplex stainless steel LDX 2101 // *Steel research int.* 2013. Vol. 84. No. 2. P. 155 – 162.
12. Pulkkinen H., Arajalahti H., Papula S. etc. Pitting corrosion resistance of Mn-alloyed austenitic stainless steels // *Steel research int.* 2014. Vol. 85. No. 3. P. 324 – 335.
13. Капуткина Л.М., Смарикина И.В., Капуткин Д.Е. и др. Влияние добавки азота на физико-химические свойства и сопротивление коррозии коррозионно-стойких сталей // *Материаловедение и термическая обработка металлов*. 2015. № 7 (721). С. 29 – 35.
14. Мушников С.Ю., Костина М.В., Андреев Ч.А. и др. Стойкость к питтинговой коррозии хромоазотистых сталей со сверхвысоким содержанием азота // *Металлы*. 2009. № 1. С. 36 – 41.
15. Suresh G., Nandakumar T., Mallika C. etc. Corrosion behavior of nitrogen containing hot rolled 304LN in nitric acid medium // *Transactions of the Indian Institute of metals*. 2014. Vol. 67. P. 367 – 374.
16. Березовская В.В., Боброва В.Е., Банных И.О., Костина М.В. Влияние термической обработки на структуру высокоазотистых аустенитных коррозионно-стойких сталей 04X22AG17H8M2Ф и 07X20AG9H8MФ // *Металлы*. 2009. № 2. С. 61 – 76.
17. Свяжин А.Г., Баженов В.Е., Капуткина Л.М. и др. Критическая концентрация азота в высокоазотистых сталях, обеспечивающая получение плотного слитка // *Металлург*. 2014. № 11. С. 41 – 46.
18. Пат. 2545856 РФ. МПК C22C33/04, C22C38/58, C22C38/60. Конструкционная криогенная аустенитная высокопрочная свариваемая сталь и способ ее получения / А.Г. Григорьянц, И.Н. Шиганов, Е.А. Старожук и др.; № 2013136360/02; заявл. 02.08.2013; опубл. 10.04.2015.
19. Пат. 2584315 РФ. МПК C22C38/58, C21D8/02. Конструкционная криогенная аустенитная высокопрочная коррозионно-стойкая, в том числе в биоактивных средах, свариваемая сталь и способ ее обработки / М.Р. Филонов, В.Е. Баженов, А.Г. Глебов и др.; № 2015121315/02; заявл. 04.06.2015; опубл. 20.05.2016.
20. Бирман С.Р. Экономнолегированные мартенситностареющие стали. – М.: *Металлургия*, 1974. – 208 с.
21. Григорьев В.П., Кравченко В.М., Гершанова И.М. Видимая энергия активации анодного растворения никеля в сернокислых растворах в присутствии Cl⁻ и CNS⁻-ионов // *Защита металлов*. 2004. Т. 40. № 3. С. 236 – 242.

Поступила 27 мая 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2016. VOL. 59. NO. 9, PP. 663–670.

CORROSION RESISTANCE IN DIFFERENT MEDIA OF HIGH-STRENGTH AUSTENITIC NITROGENOUS CHROMIUM-MANGANESE STEEL

L.M. Kaputkina, A.G. Svyazhin, I.V. Smarygina, T.V. Bobkov

National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS),
Moscow, Russia

Abstract. The corrosion resistance of high-strength austenitic Cr–Ni–Mn steels alloyed by nitrogen and optionally copper was experimentally studied in comparison with chromium-nickel steels Cr18Ni9 and Cr18Ni9N using electrochemical station Zive MP2. There were received polarization curves and electrochemical parameters of general, pitting and intercrystalline corrosion in different media: aqueous solutions of 3 % NaCl; (100 g/l) FeCl₃·6H₂O; 0.5M H₂SO₄; 0.5M H₂SO₄ + H₂S blowing; 0.5M H₂SO₄ + 0.01M KSCN. The conditional corrosion rate was calculated. According to the results of the research it was concluded that all steels are corrosion-resistant with high resistance to the general, pitting and intercrystalline corrosion in chloride media. Cr–Ni–Mn austenitic steels, alloyed by nitrogen, especially in conjunction with nitrogen and copper, with a balanced content of nitrogen and another alloying element in the composition, even at a lower content of nickel, aren't subject to pitting corrosion in sea water and have not only great strength but also great corrosion resistance, including acidic medium (0,5M H₂SO₄) compared to traditional steel Cr18Ni9.

Keywords: austenitic high-strength nitrogenous steel, corrosion resistance, pitting corrosion, general corrosion.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-9-663-670

REFERENCES

1. Baba H., Kodama T., Katada Y. Role of nitrogen in the corrosion behavior of austenitic stainless steels. *Corrosion Science*. 2002, vol. 44, pp. 2393–2407.
2. Mudali UK, Ningshen S., Raj B. Passive films and localized corrosion – role of nitrogen. In: *Proceed. 10th Int. Conf. on High Nitrogen Steels*. Moscow: MISiS, 2009, pp. 271–280.
3. Berns H., Riedner S., Gavriljuk V. High interstitial stainless austenitic steels, Part I: constitution, heat treatment, properties, applications. In: *Proceed. of 10th Int. Conf. on High Nitrogen Steels*. Moscow: MISiS, 2009, pp. 129–139.
4. Azuma S., Miyuki H., Kudo T. Effect of alloying by nitrogen on crevice corrosion of austenitic stainless steels. *ISIJ International*. 1996, vol. 36 (7), pp. 793–798.
5. Osazawa K., Okato N. Effect of alloying elements, especially nitrogen, on the initiation of pitting in stainless steel. In: *Passivity and Its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys*. eds. by R. Steahle, H. Okada, NACE, Houston, TX, 1976, p. 135.
6. Gorynin I.V., Malyshevskii V.A., Kalinin G.Yu., Blinov V.M., Bannykh O.A., Kostina M.V. Corrosion-resistant high-strength nitrogenous steels. *Voprosy materialovedeniya*. 2009, no. 3 (59), pp. 7–16. (In Russ.).
7. Svyazhin A.G., Siwka J., Kaputkina L.M. High-nitrogen steels – the current state and development trends. In: *Proceed. Int. Conf. Advanced Steels, China, Beijing*. Metallurgical Industry Press, 2010, pp. 352–356.
8. Kostina M.V., Bannykh O.A., Blinov V.M., Dymov A.A. Nitrogen-alloyed chromium corrosion resistant steels of new generation. *Materialovedenie*. 2001, no. 2, pp. 35–44. (In Russ.).
9. Mushnikova S.Yu., Legostaev Yu.L., Khar'kov A.A., Petrov S.N., Kalinin G.Yu. The study of nitrogen influence on the resistance to pitting corrosion of austenitic steels. *Voprosy materialovedeniya*. 2004, no. 2 (38), pp. 126–135. (In Russ.).
10. Bannykh O. Progress in the research and application of nitrogen-alloyed steels. In: *Proceed. of 10th Int. Conf. on High Nitrogen Steels*. Moscow: MISiS, 2009, pp. 24–27.

11. Li X., Guo L., Han D. etc. In situ observation of surface electrochemical activities of lean duplex stainless steel LDX 2101. *Steel research int.* 2013, vol. 84, no. 2, pp. 155–162.
12. Pulkkinen H., Apajalahti H., Papula S. etc. Pitting corrosion resistance of Mn-alloyed austenitic stainless steels. *Steel research int.* 2014, vol. 85, no. 3, pp. 324–335.
13. Kaputkina L.M., Smarygina I.V., Kaputkin D.E., Svyazhin A.G., Bobkov T.V. Effect of nitrogen addition on physicochemical properties and corrosion resistance of corrosion-resistant steels. *Metal Science and Heat Treatment.* 2015, vol. 57, no. 7–8, pp. 395–401.
14. Mushnikova S.Yu., Kostina M.V., Andreev Ch.A., Zhekova L.Ts. Pitting corrosion resistance of chromium-nitrogen steels with an verequilibrium nitrogen content. *Russian Metallurgy (Metally).* 2009, vol. 2009, no. 1, pp. 30–35.
15. Suresh G., Nandakumar T., Mallika C. etc. Corrosion behavior of nitrogen containing hot rolled 304LN in nitric acid medium. *Transactions of the Indian Institute of metals.* 2014, vol. 67, pp. 367–374.
16. Berezovskaya V.V., Bobrova V.E., Bannykh I.O., Kostina M.V. Effect of heat treatment on the structure of high-nitrogen austenitic corrosion-resistant 04Kh22AG17N8M2F and 07Kh20AG9N8MF steels. *Russian Metallurgy (Metally).* 2009, vol. 2009, no. 2, pp. 146–153.
17. Svyazhin A.G., Bazhenov V.E., Kaputkina L.M., Siwka E., Kindop V.E. Critical nitrogen concentration in high-nitrogen steels for the production of a dense ingot. *Metallurgist.* 2015, vol. 58, no. 11–12, pp. 959–966.
18. Grigor'yants A.G., Shiganov I.N., Starozhuk E.A. etc. *Konstruktsionnaya kriogennaya austenitnaya vysokoprochnaya svarivaemaya stal' i sposob ee polucheniya* [Constructural cryogenic austenitic welded high-strength steel and the method of its production]. Patent RF no. 2545856, MPK C22C33/04, C22C38/58, C22C38/60, publ. 10.04.2015. (In Russ.).
19. Filonov M.R., Bazhenov V.E., Glebov A.G. etc. *Konstruktsionnaya kriogennaya austenitnaya vysokoprochnaya korroziionno-stoikaya, v tom chisle v bioaktivnykh sredakh, svarivaemaya stal' i sposob ee obrabotki* [Constructural cryogenic austenitic corrosion resistant high strength, including bioactive media welded steel and the method of processing]. Patent RF no. 2584315, MPK C22C38/58, C21D8/02, publ. 20.05.2016. (In Russ.).
20. Birman S.R. *Ekonomnolegirovannye martensitnostareyushchie stali* [Economically alloyed martensite-aging steels]. Moscow: Metallurgiya, 1974, 208 p. (In Russ.).
21. Grigor'ev V.P., Kravchenko V.M., Gershanova I.M. Apparent activation energy of the anodic dissolution of nickel in sulfuric acid solutions in the presence of Cl⁻ and CNS⁻ ions. *Zashchita metallov.* 2004, vol. 40, no. 3, pp. 236–242. (In Russ.).

Acknowledgements. The results were obtained within the framework of the state task of the Russian Ministry of Education (RFMEFI57514X0071).

Information about the authors:

L.M. Kaputkina, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Chief Researcher of the Chair “Metal Forming” (kaputkina@mail.ru)
A.G. Svyazhin, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher of the Chair “Metallurgy of Steel and Ferrous Alloys”
I.V. Smarygina, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair of Plastic Deformation of Special Alloys
T.V. Bobkov, Postgraduate

Received May 27, 2016