

# ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ, НЕ ЛЕГИРОВАННЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ И ХЛОРИДНОЙ СРЕДАХ

А.Н. Мазничевский<sup>1, 2</sup>, Ю.Н. Гойхенберг<sup>2</sup>, Р.В. Сприкут<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ООО «Ласмет», г. Челябинск, Россия,

<sup>2</sup> Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

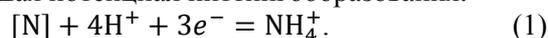
Изучена коррозионная стойкость разработанной аустенитной стали 03X20H9Г3А0,30, легированной азотом, в сравнении со сталью 03X18H11. Анализ коррозионной стойкости к межкристаллитной коррозии в азотной кислоте проводили по методу ДУ (ГОСТ 6032–2017), также оценивали сопротивляемость исследуемых сталей в 42%-ном кипящем растворе MgCl<sub>2</sub>. Установлено, что скорость коррозии в кипящей азотной кислоте (метод ДУ по ГОСТ 6032–2017) для стали, не легированной и легированной азотом, соизмерима и составляет порядка 0,2–0,4 мм/год. Однако показано, что инкубационный период для достижения состояния неудовлетворительной стойкости к межкристаллитной коррозии у предлагаемой стали 03X20H9Г3А0,30 оказывается примерно в 4 раза больше, чем у стали 03X18H11. Дополнительно определены условия стойкости исследуемых сталей к межкристаллитной коррозии в кипящей 65 % азотной кислоте после провоцирующего нагрева при температурах от 500 до 850 °С и выдержках от 1 до 100 ч. По результатам испытаний построена диаграмма Ролласона. Также исследовано влияние микролегирования бором и редкоземельными металлами на коррозионную стойкость (по методу ДУ ГОСТ 6032–2017) стали 03X20H9Г3А0,30. Определены допустимые концентрации микролегирующих элементов (бора до 0,0025 мас. %, а РЗМ до 0,04 мас. %), обеспечивающие высокую технологическую пластичность металла без снижения его коррозионной стойкости. При испытаниях по методу ДУ коррозионные потери металла в обоих указанных случаях составили не более 0,35 мм/год, однако при введении бора в количестве 0,01 мас. % скорость коррозии резко увеличивается до 1,328 мм/год при одновременном снижении технологической пластичности. В результате испытаний образцов сравниваемых сталей на коррозию под напряжением в 42%-ном кипящем растворе MgCl<sub>2</sub>, установлено превосходство стали 03X20H9Г3А0,30 над сталью 03X18H11 при напряжении 280 МПа более чем в 8 раз, а при напряжении 100 МПа почти в 10 раз. Следует отметить, что характер разрушения стали 03X20H9Г3А0,30 и 03X18H11 идентичный, но время, необходимое для зарождения и развития трещин, отличается почти на порядок.

*Ключевые слова:* азот, аустенитная сталь, коррозионная стойкость, межкристаллитная коррозия, азотная кислота, коррозия под напряжением, хлориды.

## Введение

Аустенитные нержавеющие стали являются одними из наиболее распространенных материалов, хорошо зарекомендовавших себя во многих отраслях современной промышленности, в том числе атомной и химической, за счёт их превосходной коррозионной стойкости, немагнитности, высокой пластичности и вязкости [1–4]. Следует отметить, что азот для современных коррозионностойких сталей является весьма важным легирующим элементом. Он может значительно улучшить механические свойства и коррозионную стойкость нержавеющих сталей [5–9]. Многими исследователями показано, что азот повышает коррозионную стойкость аустенитных [10–17] и дуплексных [18, 19] нержавеющих сталей.

Как правило, присутствие азота позволяет уменьшить плотность точечных дефектов [12, 14, 16], увеличить толщину [13] и обогащение пассивирующей пленки хромом [12, 15, 16] и нитридами [18]. Следовательно, азот может снизить восприимчивость к межкристаллитной и точечной коррозии [12], а также улучшить способность к повторной пассивации, особенно в хлоридных растворах. Кроме того, по данным работ [10, 11, 13, 16, 18], образование ионов аммония из растворенных в электролите ионов азота и водорода по реакции (1) повышает его основность, особенно вблизи образовавшихся питтингов, тем самым снижая склонность к их дальнейшему развитию, повышая потенциал питтингообразования.



Для получения максимальной растворимости азота при атмосферном давлении (т. е. без использования специального оборудования) предпочтительно использовать хромомарганцевую систему легирования с высокими концентрациями хрома и марганца (что пропорционально количеству усваиваемого азота металлом). Однако важно отметить, что, несмотря на то, что в системе легирования Fe–Cr–Mn можно получить максимальную растворимость азота в условиях открытой выплавки, из-за высокой токсичности марганца (марганец относится ко 2-му классу опасности по ГОСТ 12.1.005–76) и взрывоопасности дисперсной марганецсодержащей пыли необходимо обеспечить печное оборудование сложными системами пылеулавливания и очистки воздуха. Кроме того, множество дополнительных требований к обеспечению безопасности труда персонала металлургических комбинатов было установлено документом № 5806-91 от 31 июня 1991 г. «Санитарные правила для производств свинецсодержащих, селенсодержащих и марганецсодержащих сталей». Вследствие этого большое количество отечественных металлургических заводов отказывались от производства высокомарганцевистых сталей.

Также важно отметить, что при исследовании высокомарганцевых систем, авторы работ [20–23] отмечают отрицательную роль марганца в сопротивлении питтингообразованию, в результате чего была предложена [24] формула Pitting resistance equivalent + N (PREN):

$$PREN = \%Cr + 3,3 \cdot \%Mo + 16 \cdot \%N - 0,5 \cdot \%Mn. \quad (2)$$

Стойкость против точечной и щелевой коррозии, которая также зависит от химического состава сплава, авторы работы [25] предлагают определять в соответствии с кор-

реляционным уравнением MARC («Measure of Alloying for Resistance to Corrosion»):

$$MARC = \%Cr + 3,3 \cdot \%Mo + 20 \cdot \%N + 20 \cdot \%C - 0,5 \cdot \%Mn - 0,25 \cdot \%Ni. \quad (3)$$

Исходя из коэффициентов в уравнении (3), вредное влияние марганца на коррозионную стойкость стали в два раза превосходит вредное влияние никеля. Эти обстоятельства являются дополнительной предпосылкой к дальнейшим исследованиям Fe–Cr–Ni и Fe–Cr–Ni–Mn систем легирования с оптимально подобранными концентрациями никеля и марганца и их легирование азотом.

Цель настоящей работы заключалась в подборе оптимального химического состава азотистой стали в Fe–Cr–Ni–Mn системе легирования, оценке возможности получения в условиях открытой выплавки плотного слитка, а также исследовании структуры, механических, технологических свойств и коррозионной стойкости азотистой стали в сравнении с хромоникелевыми аустенитными сталями с невысоким содержанием азота. Настоящая работа является продолжением более ранних исследований [26, 27].

#### Материал и методика исследования

Сталь выплавляли в открытой индукционной печи без применения специального оборудования для создания повышенного давления азота над расплавом или слитком при его последующей кристаллизации после разливки.

Химический состав металла опытных плавов приведен в табл. 1 и 2.

Выплавленные слитки подвергали поверхностной зачистке, а затем деформировали методом свободнойковки и прокатки до заготовок требуемого сечения по режимам, используемым для деформации нержавеющей аустенитных марок стали с охлаждением металла на воздухе.

Химический состав исследуемых сталей

Таблица 1

Марка	Химический состав, мас. %								
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	N <sub>2</sub>	Ti
03X18H11	0,024	0,65	0,95	0,007	0,012	18,34	11,07	0,05	0,002
04X18H11Г1А0,16	0,037	0,56	1,35	0,008	0,013	18,30	11,11	0,16	0,002
03X18H11Г1А0,16	0,022								
05X19H9Г3А0,21	0,052	0,47	2,95	0,008	0,010	19,62 20,30	9,65	0,21	0,003
03X20H9Г3А0,27	0,025							0,27	
06X19H9Г3А0,23	0,060	0,41	3,02	0,014	0,008	19,63 20,26	9,60	0,23	0,003
03X20H9Г3А0,30	0,025	0,30						0,30	

Химический состав исследуемых сталей после микролегирования

Марка	Химический состав, мас. %								
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	N	Микролеги- рование
03X20H9Г3А0,30	0,025	0,30	3,02	0,014	0,008	20,26	9,60	0,30	–
03X20H9Г3А0,29P (с различным содержанием бора)	0,023	0,30	3,02	0,012	0,014	20,30	9,60	0,29	0,0015 % В
									0,0024 % В
									0,01 % В
03X20H9Г3А0,29Ч (с различным содержанием P3M)	0,025	0,29	3,05	0,015	0,013	20,23	9,61	0,29	0,02 % P3M
									0,016 % Y
									0,020 % Y
									0,037 % Y

Подготовку образцов для коррозионных испытаний проводили в соответствии с ГОСТ 6032–2017 (метод ДУ). Образцы исследуемых нержавеющих сталей подвергали закалке в воду с температур от 1050 до 1150 °С. Нагрев осуществляли в электропечах. Продолжительность нагрева во всех случаях составляла 30 мин. Провоцирующий нагрев закаленных образцов проводили при температурах от 550 до 850 °С с интервалом 50 °С и временем выдержки от 1 до 100 ч при каждой температуре.

Испытания проводили в кипящем 42%-ном растворе MgCl<sub>2</sub> при температуре раствора 150 °С. Базой испытания принимали величину выдержки в 1000 ч. Если через 1000 ч на образце трещины не обнаруживали, испытания прекращали.

Исследование структуры сталей проводили при помощи оптических световых инвертированных металлографических микроскопов Carl Zeiss AxioObserver и Neophot-32, оснащенных цифровой видеокамерой и системой ввода изображений. Для выявления микроструктуры использовали химическое травление реактивом Марбле: 20 г медного купороса + 100 мл соляной кислоты + 100 мл этилового спирта.

### Результаты исследования и их обсуждение

Результаты испытаний образцов в кипящей 65%-ной азотной кислоте (метод ДУ) представлены в табл. 3. Как видно из табл. 3, все образцы с низким содержанием углерода (менее 0,03 мас. %) и повышенным азотом (0,16–0,30 мас. %) показали вполне удовлетворительные и соизмеримые со сталью 03X18H11 результаты.

Наряду с этим образцы азотистой стали, отличавшиеся повышенным содержанием углерода (0,037; 0,052; 0,060), при той же системе легирования показали чрезвычайно низкую коррозионную стойкость (скорость коррозии 6–7 мм/год).

Важную информацию о коррозионной стойкости исследуемых сталей представляют данные о результатах испытаний образцов в кислоте различной концентрации и при повышенной температуре (табл. 4), т. е., очевидно, в более агрессивных условиях по сравнению с испытаниями по ГОСТ 6032–2017.

Как видно из приведенных данных (см. табл. 4), при температуре испытаний до 120 °С включительно, в подавляющем большинстве испытаний – при всех концентрациях азотной кислоты – сталь 03X20H9Г3А0,30 показала более высокую стойкость, чем сталь 03X18H11. Повышение температуры испытаний свыше 120 °С практически уравнивает коррозионную стойкость этих сталей.

Для установления температурно-временной области возникновения склонности исследуемых сталей к межкристаллитной коррозии (по метод ДУ ГОСТ 6032–2017) после различных температур провоцирующего отпуска строили диаграмму Ролласона (рис. 1). За критерий стойкости к межкристаллитной коррозии принимали скорость коррозии не более 0,5 мм/год (испытание в 65%-ном кипящем растворе HNO<sub>3</sub> – три цикла по 48 ч каждый).

В случае провоцирующего нагрева при температуре 650 °С в течение 1 ч глубина межкристаллитной коррозии у стали 03X20H9Г3А0,30 достигает 20 мкм, а скорость коррозии составляет 0,22 мм/год. При сравнении сталей

Таблица 3

Результаты испытаний коррозионной стойкости нержавеющей сталей  
в кипящем 65%-ном растворе азотной кислоты

Марка	Коррозия за цикл, мм/год			Средняя скорость коррозии за три цикла, мм/год	С, мас. %	N, мас. %
	I	II	III			
Вариант А: (т/о: закалка 1050 °С, 30 мин, вода; отпуск 650 °С, 1 ч, воздух)						
03X18H11	0,249	0,243	0,243	0,245	0,024	0,05
04X18H11Г1А0,16	0,319	0,739	2,011	<b>1,023</b>	<b>0,037</b>	0,16
03X18H11Г1А0,16	0,295	0,317	0,425	0,312	0,022	0,16
05X19H9Г3А0,21	0,480	3,626	17,500	<b>7,202</b>	<b>0,052</b>	0,21
03X20H9Г3А0,27	0,154	0,398	0,602	0,382	0,025	0,27
06X19H9Г3А0,23	0,515	1,820	17,783	<b>6,706</b>	<b>0,060</b>	0,23
03X20H9Г3А0,30	0,260	0,303	0,253	0,272	0,025	0,30
Вариант Б: (т/о: закалка 1100 °С, 30 мин, вода; отпуск 650 °С, 1 ч, воздух)						
03X18H11	0,352	0,313	0,291	0,319	0,024	0,05
04X18H11Г1А0,16	0,283	0,588	1,278	<b>0,716</b>	<b>0,037</b>	0,16
03X18H11Г1А0,16	0,180	0,279	0,350	0,270	0,022	0,16
05X19H9Г3А0,21	0,435	3,108	15,528	<b>6,357</b>	<b>0,052</b>	0,21
03X20H9Г3А0,27	0,159	0,217	0,237	0,204	0,025	0,27
06X19H9Г3А0,23	0,618	1,648	19,934	<b>7,400</b>	<b>0,060</b>	0,23
03X20H9Г3А0,30	0,184	0,219	0,249	0,217	0,025	0,30

Примечания:

1. **Полужирным** выделены неудовлетворительные результаты испытаний.
2. Критическая скорость коррозии принята равной свыше 0,5 мм/год.
3. Проводили три цикла испытаний по 48 ч каждый.

Таблица 4

Коррозионная стойкость сталей 03X18H11 и 03X20H9Г3А0,30  
в азотной кислоте различной концентрации и температуры

Марка стали	Концентрация HNO <sub>3</sub> , %	Температура HNO <sub>3</sub> , °С	Средняя скорость коррозии за пять циклов, мм/год	Примечание	
03X18H11 03X20H9Г3А0,30	65	Кипения	0,3–0,4 0,2	Отсутствие межкристаллитной коррозии	
03X18H11 03X20H9Г3А0,30	80	60	0,025 0,020		
03X18H11 03X20H9Г3А0,30		80	0,18 0,14		
03X18H11 03X20H9Г3А0,30	50	110	0,20 0,14		
03X18H11 03X20H9Г3А0,30		120	0,30 0,25		
03X18H11 03X20H9Г3А0,30	10	140	0,13 0,13		
03X18H11 03X20H9Г3А0,30	20		0,25 0,30		
03X18H11 03X20H9Г3А0,30	30		0,45 0,46		
03X18H11 03X20H9Г3А0,30	40		0,90 0,90		
					<b>Незначительная межкристаллитная коррозия</b>
				<b>Межкристаллитная коррозия</b>	

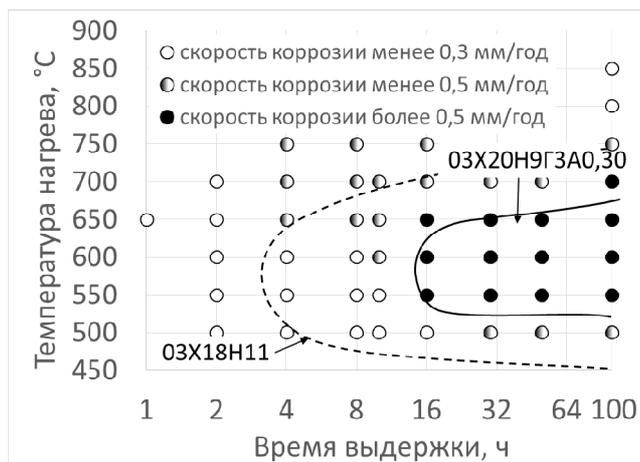


Рис. 1. Область склонности сталей 03X20N9Г3А0,30 и 03X18Н11 (пунктирная линия) к межкристаллитной коррозии после закалки при 1100 °С, 30 мин, вода + провоцирующий нагрев (точки обозначают экспериментальные данные для стали 03X20N9Г3А0,30)

03X20N9Г3А0,30 и 03X18Н11 (см. рис. 1) видно, что критическое время выдержки для стали с азотом на диаграмме Ролласона увеличивается (до 16 ч, вместо 4 ч для 03X18Н11 после провоцирующего нагрева при 650 °С), а положение области склонности стали к межкристаллитной коррозии смещается в область больших выдержек.

Провоцирующий нагрев при 600 и 650 °С в течение 100 ч вызывает сенсibilизацию, а скорость коррозии при этом достигает 1,0–1,5 мм/год и в структуре металла обнаруживаются избыточные фазы – карбиды и нитриды хрома.

Уменьшение температуры испытаний до 550 °С (выдержка 100 ч) приводит к выделению значительно больших количеств карбидов, чем нитридов. В результате чего глубина проникновения МКК превысила 70 мкм, а скорость коррозии увеличилась до 12 мм/год, в то время как после отпуска при 600 и 650 °С она составляла 1,0–1,5 мм/год.

Увеличение температуры провоцирующего нагрева металла до 750 °С привело преимущественному выделению нитридов хрома. Стехиометрически в карбиды типа  $Cr_{23}C_6$  хром входит в значительно большем количестве, чем в нитриды хрома  $Cr_2N$ , поэтому обеднение хромом приграничных участков происходит в значительно меньшей степени, в связи с чем сопротивление коррозии азотсодержащей стали значительно выше, а скорость коррозии после 100 ч выдержки при 750 °С составила всего 0,4 мм/год.

Не исключена возможность проявления

межкристаллитной коррозии, обусловленной нитридами хрома, в интервале температур 650–800 °С при более длительных выдержках. Однако этот вопрос носит скорее теоретический, чем практический характер, так как аустенитные стали почти не применяются в промышленности при температуре эксплуатации выше 600 °С.

Как отмечалось ранее [27], при высоких коррозионных свойствах сталь 03X20N9Г3А0,30 характеризуется недостаточно высокой горячей пластичностью. В связи с этим в настоящей работе были проведены лабораторные исследования по установлению влияния добавок бора и РЗМ на коррозионную стойкость стали 03X20N9Г3А0,30.

При коррозионных испытаниях стали, микролегированной бором или редкоземельными металлами, было установлено, что введение этих добавок в малых количествах (бора до 0,0025 мас. %, а РЗМ до 0,04 мас. %) не оказывает отрицательного влияния на служебные свойства исследуемой стали. При испытаниях по методу ДУ коррозионные потери в обоих случаях составили не более 0,35 мм/год, однако следует отметить, что при введении бора в количестве 0,01 мас. % скорость коррозии возросла до 1,328 мм/год (табл. 5).

Известно, что склонность аустенитных хромоникелевых сталей к коррозионному растрескиванию под напряжением в различных агрессивных средах существенно зависит от их химического состава. Так, на склонность к хлоридному растрескиванию значительное влияние оказывают хром, молибден, вольфрам, титан

Таблица 5

Влияние микролегирования бором и РЗМ на коррозионную стойкость стали

Марка	Концентрация элемента, мас. %			Средняя скорость коррозии за три цикла, мм/год
	С	N	Микролегирование	
03X20H9Г3А0,30	0,025	0,30	–	0,252
03X20H9Г3А0,29Р (с различным содержанием бора)	0,023	0,29	0,0015 % В	0,275
			0,0024 % В	0,332
			<b>0,01 % В</b>	<b>1,328</b>
03X20H9Г3А0,29Ч (с различным содержанием РЗМ)	0,025	0,29	0,02 % РЗМ	0,189
			0,016 % Y	0,220
			0,020 % Y	0,230
			0,037 % Y	0,220

Примечания:

1. **Полужирным** выделены неудовлетворительные результаты испытаний.
2. Критическая скорость коррозии принята равной свыше 0,5 мм/год.

ниобий, углерод и азот. Испытания в хлоридной среде показали, что разработанная азотсодержащая сталь 03X20H9Г3А0,30 превосходит сталь 03X18H11, не легированную азотом: при

напряжении в 280 МПа более чем в 8 раз, а при напряжении 100 МПа почти в 10 раз.

Результаты испытаний образцов приведены в табл. 6 и на графике (рис. 2). Для сравне-

Таблица 6

Результаты испытаний сталей 03X20H9Г3А0,30 и 03X18H11 на коррозию под напряжением в 42%-ном растворе MgCl<sub>2</sub> при 150 °С

Марка	Напряжение, МПа	Длительность испытаний до появления первых трещин, ч	Результаты испытаний
03X20H9Г3А0,30	85	1087	Трещин нет (образцы сняты)
	100	1087	
	140	1087	
	175	698	<b>Трещины</b>
	180	235	
	220	148	
	280	102	
03X18H11	50	432	<b>Трещины</b>
	100	112	
	280	12,5	

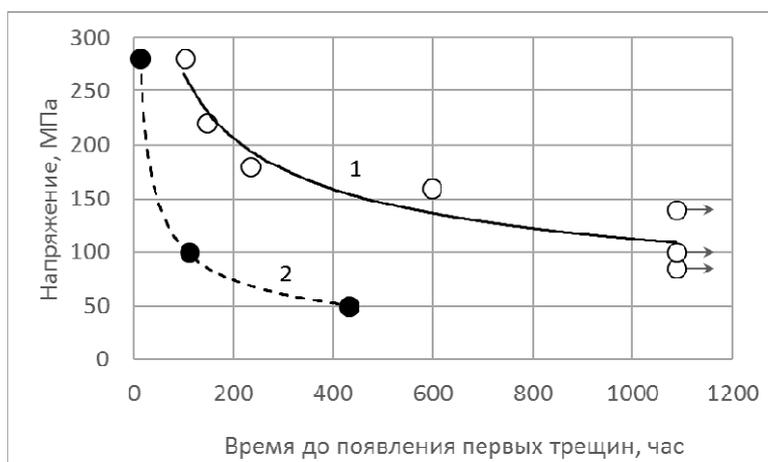


Рис. 2. Зависимость времени до появления первых трещин от напряжения при испытании на коррозионное растрескивание сталей: 1 – 03X20H9Г3А0,30; 2 – 03X18H11

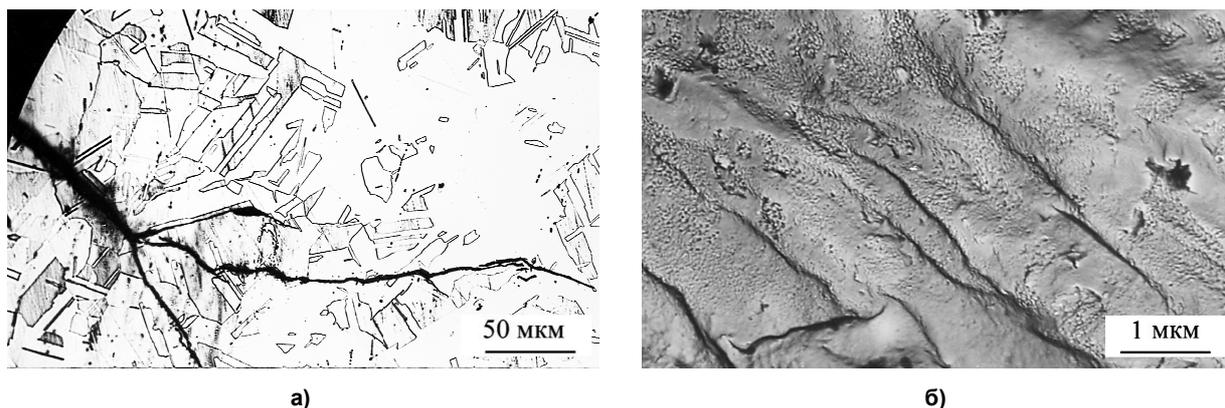


Рис. 3. Характерная микроструктура (а) и микрофрактографическое изображение излома (б) образца стали 03Х20Н9ГЗА0,30 после испытаний на коррозионное растрескивание

ния на график нанесены точки, полученные при испытании стали 03Х18Н11.

Растрескивание носит явный транскристаллитный характер (рис. 3а), присущий разрушению аустенитных сталей в хлоридах. Электронно-микрофрактографическим исследованием излома образцов после испытаний на коррозионное растрескивание обнаружены признаки хрупкого разрушения с характерным «ручьевым» узором (рис. 3б).

Как видно из приведенных данных, азотистая сталь 03Х20Н9ГЗА0,30 значительно превосходит сталь 03Х18Н11 по коррозионной стойкости. Представленные выше данные подтверждают положительное влияние азота на коррозионную стойкость стали и коррозионное растрескивание под напряжением.

### Заключение

Полученные результаты показывают, что при концентрациях азотной кислоты от 50 до 80 % и температуре испытаний до 120 °С включительно сталь 03Х20Н9ГЗА0,30 показывает более высокую стойкость, чем сталь 03Х18Н11. Повышение температуры испытаний свыше 120 °С практически уравнивает коррозионную стойкость этих сталей. Установлена температурно-временная область возникновения склонности исследуемых сталей к межкристаллитной коррозии после различных температур провоцирующего отпуска, известная как диаграмма Ролласона. Показано, что после провоцирующего нагрева при температуре 650 °С в течение 1 ч глубина межкристаллитной коррозии у азотистой стали достигает 20 мкм, а скорость коррозии составляет

0,22 мм/год. При этом критическое время выдержки при провоцирующем нагреве, вызывающее сенсбилизацию, увеличивается до 16 ч, вместо 4 ч у стали 03Х18Н11 (т. е. в 4 раза).

Сенсбилизация, как и в случае хромоникелевых аустенитных сталей, вызвана преимущественно карбидами хрома и обеднением приграничных объемов хромом.

Из полученных данных следует, что для азотистой стали 03Х20Н9ГЗА0,30 верхняя область опасных температур ограничивается температурой 750 °С (в исследованных пределах при выдержках до 100 ч), а нижняя (предельная) температура эксплуатации изделий из стали 03Х20Н9ГЗА0,30, не вызывающая значительных коррозионных потерь, соответствует температуре 500 °С, а не 450 °С, допустимой для 03Х18Н11.

Обосновано, что основную роль в возникновении МКК в данных условиях играют карбиды хрома, а не нитриды. Согласно полученным данным вклад нитридов хрома в снижение коррозионной стойкости оказывается значительно меньшим.

Сравнительное исследование стойкости аустенитных сталей к коррозионному растрескиванию под напряжением 280 МПа в кипящем (150 °С) 42%-ном растворе  $MgCl_2$  показало превосходство стали 03Х20Н9ГЗА0,30 над сталью 03Х18Н11 более чем в 8 раз, а при напряжении 100 МПа почти в 10 раз. Растрескивание носило явный транскристаллитный характер, присущий разрушению аустенитных сталей в хлоридах, а разрушение образцов происходило с характерным «ручьевым» узором.

### Литература/References

1. Singh V.B., Singh V.K. Corrosion behaviour of stainless steel (AISI 321) in alcoholic-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixtures. *Materials Transaction*, 1991, vol. 32, no. 3, pp. 251–256. DOI: 10.2320/matertrans1989.32.251
2. Finšgar M., Milošev I. Corrosion behaviour of stainless steels in aqueous solutions of methanesulfonic acid. *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, no. 37, pp. 2430–2438. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.04.001
3. Alekseev A.B. et al. Corrosion resistance of austenitic steels and alloys in high temperature water. *Journal of Nuclear Materials*, 1996, vol. 233, pp. 1367–1371. DOI: 10.1016/S0022-3115(96)00065-7
4. Shen Z. et al. SCC susceptibility of type 316Ti stainless steel in supercritical water. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, vol. 458, pp. 206–215. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2014.12.014
5. Gavriljuk V., Berns H. *High Nitrogen Steels*. Berlin, Springer, 1999, 378 p.
6. Li H.B. et al. Investigation of microbiologically influenced corrosion of high nitrogen nickel-free stainless steel by *Pseudomonas aeruginosa*. *Corrosion Science*, 2016, vol. 111, pp. 811–821. DOI: 10.1016/j.corsci.2016.06.017
7. Li H.B. et al. Microstructure, mechanical and corrosion properties of friction stir welded high nitrogen nickel-free austenitic stainless steel. *Materials and Design*, 2015, vol. 84, pp. 291–299. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.06.103
8. Matsunaga H. et al. Effect of nitrogen on corrosion of duplex stainless steel weld metal. *Science and Technology of Welding and Joining*, 1998, vol. 3, pp. 225–232. DOI: 10.1179/stw.1998.3.5.225
9. Li H. et al. Microstructure evolution and mechanical properties of friction stir welding super-austenitic stainless steel S32654. *Materials and Design*, 2017, vol. 118, pp. 207–217. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.01.034
10. Fu Y. et al. Effects of nitrogen on the passivation of nickel-free high nitrogen and manganese stainless steels in acidic chloride solutions. *Electrochimica Acta*, 2009, vol. 54, pp. 4005–4014. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.02.024
11. Jargelius-Pettersson R.F.A. Electrochemical investigation of the influence of nitrogen alloying on pitting corrosion of austenitic stainless steels. *Corrosion Science*, 1999, vol. 41, pp. 1639–1664. DOI: 10.1016/S0010-938X(99)00013-X
12. Lee J.B., Yoon S.I. Effect of nitrogen alloying on the semiconducting properties of passive films and metastable pitting susceptibility of 316L and 316LN stainless steels. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, vol. 122, pp. 194–199. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.02.033
13. Lei M.K., Zhu X.M. Role of nitrogen in pitting corrosion resistance of a high-nitrogen face-centered-cubic phase formed on austenitic stainless steel. *Journal of Electrochemical Society*, 2005, vol. 152, pp. B291–B295. DOI: 10.1149/1.1939245
14. Ningshen S. et al. Semiconducting and passive film properties of nitrogen-containing type 316LN stainless steels. *Corrosion Science*, 2007, vol. 49, pp. 481–496. DOI: 10.1016/j.corsci.2006.05.041
15. Ha H.Y., Lee T.H., Kim S.J. Role of nitrogen in the active-passive transition behavior of binary Fe-Cr alloy system. *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 80, pp. 432–439. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.07.056
16. Ha H.Y. et al. Effects of nitrogen on the passivity of Fe-20Cr alloy. *Corrosion Science*, 2009, vol. 51, pp. 48–53. DOI: 10.1016/j.corsci.2008.10.017
17. Li H.B. et al. Zhang Pitting corrosion and crevice corrosion behaviors of high nitrogen austenitic stainless steels. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2009, vol. 16, pp. 517–524. DOI: 10.1016/S1674-4799(09)60090-X
18. Lothongkum G. et al. Effect of nitrogen on corrosion behavior of 28Cr-7Ni duplex and microduplex stainless steels in air-saturated 3.5 wt% NaCl solution. *Corrosion Science*, 2006, vol. 48, pp. 137–153. DOI: 10.1016/j.corsci.2004.11.017
19. Olsson C.O.A. The influence of nitrogen and molybdenum on passive films formed on the austenoferritic stainless steel 2205 studied by AES and XPS. *Corrosion Science*, 1995, vol. 37, pp. 467–479. DOI: 10.1016/0010-938X(94)00148-Y
20. Oldfield, J.W. Crevice Corrosion Resistance of Commercial and High-Purity Experimental Stainless Steels in Marine Environments – The Influence of N, Mn, and S. *Corrosion*, 1990, 46 (7), pp. 574–581. DOI: 10.5006/1.3585151

21. Rondelli G., Vicentini B., Cigada A. Influence of nitrogen and manganese on localized Corrosion behaviour of stainless steels in chloride environments. *Materials and Corrosion*, 1995, vol. 46, p. 628. DOI: 10.1002/maco.19950461104.

22. Janik-Czachor M., Szummer A. Corrosion-Resistant Low Manganese Stainless Steels. *Corrosion Reviews*, 1993, vol. 11, no. 3-4, pp. 117–144.

23. Klapper H.S., Stevens J. Influence of Alloying Elements on the Pitting Corrosion Resistance of CrMn-Stainless Steels in Simulated Drilling Environments. *NACE – International Corrosion Conference Series*, 2015.

24. Speidel M.O. Nitrogen Containing Austenitic Stainless Steels. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech*, 2006, vol. 37, no. 10, pp. 875–880.

25. Шабалов И.П., Шлямнев А.П., Щукина Л.Е. Структура, механические свойства и коррозионная стойкость нержавеющей сталей с азотом. Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2016. № 1. С. 41–47. [Shabalov I.P., Shlyamnev A.P., Shchukina L.E. Structure, mechanical properties and corrosion resistance of stainless steels alloyed with nitrogen. *Problems of Ferrous Metallurgy and Materials Science*, 2016, no. 1, pp. 41–47. (in Russ.)]

26. Мазничевский А.Н., Гойхенберг Ю.Н., Сприкут Р.В. Влияние кремния и микролегирующих элементов на коррозионную стойкость аустенитной стали. Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2019. Т. 19, № 2. С. 14–24. [Maznichevsky A.N., Goikhenberg Yu.N., Sprikut R.V. Influence of Silicon and Microalloying Elements on the Corrosion Resistance of Austenitic Steel. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2019, vol. 19, no. 2, pp. 14–24. (in Russ.)] DOI: 10.14529/met190202

27. Мазничевский А.Н., Гойхенберг Ю.Н., Сприкут Р.В., Савушкина Е.С. Влияние азота на механические свойства и технологическую пластичность аустенитной стали. Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2019. Т. 19, № 2. С. 25–35. [Maznichevsky A.N., Goikhenberg Yu.N., Sprikut R.V., Savushkina E.S. Influence of Nitrogen on Mechanical Properties and Technological Plasticity of Austenitic Steel. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2019, vol. 19, no. 2, pp. 25–35. (in Russ.)] DOI: 10.14529/met190203

**Мазничевский Александр Николаевич**, ведущий научный сотрудник, Общество с ограниченной ответственностью «Лаборатория специальной металлургии» (ООО «Ласмет»); аспирант кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; chiefteh@lasmet.ru.

**Гойхенберг Юрий Нафтулович**, д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; goikhenbergyn@susu.ru.

**Сприкут Радий Вадимович**, директор, Общество с ограниченной ответственностью «Лаборатория специальной металлургии» (ООО «Ласмет»), г. Челябинск; mail@lasmet.ru.

*Поступила в редакцию 3 декабря 2019 г.*

## CORROSION RESISTANCE OF AUSTENITIC STAINLESS STEELS WITHOUT NITROGEN AND NITROGEN-ALLOYED IN OXIDIZING AND CHLORIDE ENVIRONMENT

A.N. Maznichenovsky<sup>1,2</sup>, [chiefteh@lasmet.ru](mailto:chiefteh@lasmet.ru),  
Yu.N. Goikhenberg<sup>2</sup>, [goikhenbergyn@susu.ru](mailto:goikhenbergyn@susu.ru),  
R.V. Sprikut<sup>1</sup>, [mail@lasmet.ru](mailto:mail@lasmet.ru)

<sup>1</sup> Lasmet Co, Chelyabinsk, Russian Federation,

<sup>2</sup> South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The corrosion resistance of the developed austenitic steel 03Cr20Ni9Mn3N0.30, alloyed with nitrogen in comparison with steel 03Cr18Ni11 (AISI 304L) was studied. The analysis of corrosion resistance to intergranular corrosion in 65 % boiling nitric acid was carried out according to the "DU method" of GOST 6032–2017. The studied steels resistance in 42% boiling MgCl<sub>2</sub> solution was also evaluated. It has been established, that the corrosion rate in 65 % boiling nitric acid for steel AISI 304L and nitrogen-alloyed is comparable and amounts to about 0.2-0.4 mm / year. However, it was shown that the incubation period to achieve a sensitization state in steel 03Cr20Ni9Mn3N0.30 is about 4 times longer than of steel AISI 304L. Additionally, the conditions for the studied steels resistance to intergranular corrosion in boiling 65 % nitric acid after heating at temperatures from 500 to 850 °C and holdings from 1 hour to 100 hours are determined. Based on the test results, a Rollason diagram was constructed. The microalloying effect with boron and rare-earth metals on 03Cr20Ni9Mn3N0.30 corrosion resistance (according to the DU method of GOST 6032-2017) was also investigated. The permissible concentrations of microalloying elements (boron up to 0.0025 wt. %, and rare-earth metals up to 0.04 wt. %) are determined, which provide high technological plasticity without reducing its corrosion resistance. When tested by the DU method, the corrosion metal loss in both of these cases was not more than 0.35 mm/year. However, with the boron introduction in an amount of 0.01 wt. %, the corrosion rate increases sharply to 1.328 mm/year, while reducing technological plasticity. As a result of compared steels testing samples for stress corrosion in a 42 % boiling MgCl<sub>2</sub> solution. The superiority of 03Cr20Ni9Mn3N0.30 steel over AISI 304L steel at a strain of 280 MPa was more than 8 times higher, and at a strain of 100 MPa almost 10 times higher. It should be noted that the failure nature of steel 03Cr20Ni9Mn3N0.30 and AISI 304L is identical, but the time required for cracks initiation by almost differs.

*Keywords: nitrogen, austenitic steel, corrosion resistance, intergranular corrosion, nitric acid, stress corrosion, chlorides.*

*Received 3 December 2019*

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Мазничевский, А.Н. Исследование коррозионной стойкости аустенитных сталей, не легированных и легированных азотом в окислительной и хлоридной средах / А.Н. Мазничевский, Ю.Н. Гойхенберг, Р.В. Сприкут // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2020. – Т. 20, № 3. – С. 42–51. DOI: 10.14529/met200305

### FOR CITATION

Maznichenovsky A.N., Goikhenberg Yu.N., Sprikut R.V. Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steels without Nitrogen and Nitrogen-Alloyed in Oxidizing and Chloride Environment. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2020, vol. 20, no. 3, pp. 42–51. (in Russ.) DOI: 10.14529/met200305