

ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЯ И МИКРОЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ

А.Н. Мазничевский^{1, 2}, Ю.Н. Гойхенберг², Р.В. Сприкут¹

¹ ООО «Ласмет», г. Челябинск, Россия,

² Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Изучено влияние концентрации кремния (в пределах 0,14–0,78 мас. %), добавок бора и редкоземельных металлов на коррозионную стойкость низкоуглеродистой аустенитной хромоникелевой стали типа X18Ni1. Показано, что увеличение концентрации кремния в стали с 0,14 до 0,78 мас. % увеличивает скорость межкристаллитной коррозии в сильно окислительной среде (азотная кислота): в закаленном состоянии только при испытании в растворе 27 % HNO₃ + 4 г/л Cr⁺⁶ и в сенсibilизированном состоянии. При этом повышение температуры нагрева под закалку до 1150 °С позволяет значительно снизить скорость коррозии у стали с 0,78 мас. % Si, мало влияя на скорость коррозии низкокремнистой стали. Установлен различный характер травления образцов при проведении испытаний. Низкокремнистая сталь при испытаниях в азотной кислоте корродирует преимущественно по границам двойников, а высококремнистая сталь – преимущественно по границам аустенитных зерен. Исследовано совместное влияние увеличения концентрации азотной кислоты (от 20 до 65 %) и температуры испытаний (от 100 до 130 °С). С поверхности образцов высококремнистой стали значительное выпадение зерен происходит в условиях испытаний в 56 и 65 % HNO₃ при 120 и 130 °С, что резко увеличивает коррозионные потери образцов этой стали, в то время как выпадения зерен у стали с низкой концентрацией кремния не наблюдали. При меньших температурах и концентрациях азотной кислоты коррозионные потери всех сталей сблизились. Показано, что микролегирование редкоземельными элементами не ухудшает коррозионную стойкость сенсibilизированной стали. В отличие от РЗМ, легирование хромоникелевой стали даже небольшой добавкой бора (0,0015 %) на порядок уменьшает коррозионную стойкость стали. Повышение температуры нагрева под закалку бористой стали привело к увеличению скорости коррозии.

Ключевые слова: кремний, бор, церий, РЗМ, аустенитная сталь, коррозионная стойкость, межкристаллитная коррозия, шестивалентный хром.

Введение

Одной из главных технологических характеристик аустенитных хромоникелевых нержавеющей сталей является их коррозионная стойкость. При воздействии агрессивной среды сталь подвержена таким локальным видам коррозии, как: межкристаллитная коррозия (МКК), коррозионное растрескивание (КР), точечно-язвенная (питтинговая) коррозия и щелевая коррозия [1, 2].

Хром в таких коррозионностойких сталях – это основной элемент, придающий им необходимый уровень коррозионной стойкости. Увеличение содержания хрома с 13 до 20 % сильно повышает коррозионную стойкость сталей в азотной кислоте из-за эффекта пассивации, когда в окислительных средах электрохимический потенциал металла изменяет-

ся с отрицательного на положительный. Никель также относится к коррозионностойким металлам. Он хорошо противостоит действию воды, растворов солей и щелочей. Присадка его к железу повышает коррозионную стойкость сталей в серной, соляной и в ряде органических кислот.

Известно [3–5], что МКК в хромоникелевых аустенитных сталях развивается за счёт выделения при температурах от 500 до 800 °С по границам зерен богатых хромом карбидов Cr₂₃C₆, обедняя хромом приграничные объемы металла. Это состояние получило название сенсibilизации. В связи с этим, очевидно, что чем ниже концентрация углерода в стали, тем меньше выделится карбидов хрома по границам зерен и, следовательно, тем меньше проявится МКК.

В то же время вопрос о механизме влияния сегрегации примесных элементов (таких как кремний) на МКК нержавеющей стали в сильно окислительных средах все еще остается дискуссионным. Кремний входит в состав большого числа аустенитных сталей в количестве от 0,2 до 1,0 мас. %.

Кремний, как и хром, является ферритообразующим элементом, но его действие в 2–3 раза сильнее. Введение кремния в хромо-никелевые нержавеющие стали в качестве легирующего элемента способствует повышению окислительной стойкости, уменьшению склонности к науглероживанию, сужению γ -области, ускорению выпадения σ -фазы, улучшению литейных свойств и при определенных условиях и состава агрессивной среды, улучшению коррозионной стойкости [6–9]. Вместе с тем повышение содержания кремния отрицательно сказывается на горячей обработке давлением, уменьшая пластичность сталей [10–12].

Следует отметить, что в технической и научной литературе прошлых лет развитие МКК в аустенитных нержавеющих сталях, содержащих примеси кремния, часто связывали с повышением под действием кремния относительной свободной энергии границ зерен. Однако влияние кремния зависит, с одной стороны, от его концентрации (примесь или легирующий элемент) и характера распределения в стали (твердый раствор, зернограничная сегрегация, составляющая избыточной фазы), а с другой – от состава и условий воздействия агрессивной среды.

Так, в работах [13, 14] отмечается, что в сталях X16N15M3 и X18N11, содержащих 0,03 % С, увеличение концентрации кремния ведет к повышению их склонности к МКК в окислительной среде после отпуска при температурах ниже 650 °С. В то же время легирование кремнием в количестве $\geq 3,29$ мас. % стали X20N20 с содержанием углерода не более 0,032 % подавляет её склонность к МКК независимо от продолжительности отпуска при 650 °С в пределах от 1 до 100 ч [15]. Однако увеличение содержания кремния до 5,4 % в той же стали (с 0,015 % С и 0,1 % Р) резко снижает её пассивирующую способность [16].

Таким образом, существует два принципиально разных подхода к обеспечению высокой коррозионной стойкости к межкристаллитной коррозии в сильно-окислительной среде:

- ограничить концентрацию кремния в аустенитной стали;

- легировать такую сталь кремнием в количествах порядка 3,0–4,0 мас. %.

Каждый из путей имеет свои преимущества и недостатки. Целью настоящей работы была оценка влияния концентрации кремния (в пределах 0,15–0,80 мас. %), бора и редкоземельных металлов на коррозионную стойкость к межкристаллитной коррозии низкоуглеродистых аустенитных сталей в сильно окислительной среде.

Материал и методика исследования

Одной из первых отечественных низкоуглеродистых коррозионностойких сталей аустенитного класса, отвечающей высоким требованиям к общей и межкристаллитной коррозии, была сталь 03X18N11, впервые освоенная на Челябинском металлургическом комбинате. Применение продувки кислородом при выплавке металла позволило получить достаточно низкую концентрацию углерода (менее 0,03 мас. %) в обычных дуговых электропечах. Некоторые резервы дальнейшего улучшения были заложены возможностью применения внепечной обработки стали и её дегазации (вакуум-кислородное обезуглероживание).

В настоящее время 03X18N11 является одной из основных сталей для отечественной химической промышленности. Вследствие этого значительный интерес представляет изучение возможности улучшения её коррозионной стойкости, механических и технологических свойств.

Для установления влияния содержания кремния в пределах марочного состава большинства аустенитных сталей было выплавлено три плавки с различной концентрацией кремния: менее 0,2 мас. %; 0,3–0,4 мас. % и 0,5–0,8 мас. %.

Влияние бора и РЗМ на коррозионную стойкость стали изучали после фракционной разливки плавки с концентрацией кремния 0,38 мас. %, в ходе которой в один слиток вводили бор из расчёта 0,0015 мас. %, а в другой – РЗМ из расчёта 0,04 мас. %.

Химический состав выплавленной стали приведен в табл. 1.

Выплавленные слитки были подвергнуты поверхностной зачистке и затем деформированы методом свободнойковки и прокатки до заготовок требуемого сечения по режимам, использующихся для деформации нержавеющей аустенитных марок стали с охлаждением металла на воздухе.

Химический состав исследуемых сталей

№	Марка	Химический состав, мас. %								
		C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	N ₂	Микролеги- рование
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									0,042 % P3M
5	02X18H11ГC0,78	0,020	0,78	1,05	0,011	0,012	17,85	11,22	0,05	–

Примечание. Знак «–» означает, что микролегирование не проводилось.

Подготовку образцов для коррозионных испытаний осуществляли в соответствии с ГОСТ 6032–2017 (метод ДУ).

Образцы исследуемых нержавеющей 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 проводили при температуре 650 °С в течение 1 ч.

Испытания коррозионной стойкости сталей с переменным содержанием кремния проводили в азотной кислоте различной концентрации: 20, 40, 56, 65 % и в растворе, содержащем 27 % HNO₃ + 4 г/л Cr⁺⁶, при температурах 100, 120, 130 °С, а также при температуре кипения.

Для испытаний использовали азотную кислоту концентрацией 65 % (ос.ч.) по ГОСТ 11125–84. Остальные растворы получали путем разбавления 65 % HNO₃ дистиллированной водой до нужной концентрации. Ионы Cr⁺⁶ вводили в раствор в виде добавки дихромата калия K₂Cr₂O₇ (ч.д.а.).

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

Для испытаний при других температурах использовали специальные колбы (пробирки), которые герметизировали и помещали в сушильный шкаф с контактным термометром. Образцы для испытаний в пробирках имели размеры 5×10×20 мм. Скорость коррозии определяли по потере массы двух образцов, испытывавшихся параллельно, независимо друг от друга.

При этом один из образцов был приготовлен в виде металлографического шлифа для последующего наблюдения под микроскопом за характером травления стали. После

испытаний коррозионной стойкости на одном из двух образцов делался поперечный срез, который затем шлифовался и полировался 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

Как отмечено выше, испытания коррозионной стойкости проводили в азотнокислых средах разной окислительной способности. В табл. 2 и 3 приведены результаты 5 циклов (по 48 ч каждый) испытаний образцов, закаленных с 1080 °С в воде, в 56 и 65 % растворах HNO₃ при кипении. Все испытания проводили с постоянным наблюдением за шлифами металла под микроскопом. Это позволило выявить различие в поведении границ зерен изучаемой стали в зависимости от содержания в ней кремния.

Так, при испытании стали 02X18H11ГC0,78 в кипящей 56 % HNO₃ границы зерен на шлифе появились уже после 2-часовой выдержки, а на шлифе стали с 02X18H11ГC0,14 – после 6-часовой. Причем характер травления границ зерен этих сталей также различен. Из рис. 1 видно, что травление стали с пониженным содержанием кремния (менее 0,20 мас. %), помимо зерен, происходит в основном по границам двойников. Границы зерен при этом протравлены слабо и неравномерно. С увеличением содержания кремния до 0,38 мас. % скорость травления границ зерен увеличивается и становится соизмеримой со скоростью травления границ двойников. А при содержании кремния 0,78 мас. % границы зерен начинают травиться более интенсивно, чем границы двойников.

Таблица 2

Результаты испытаний коррозионной стойкости нержавеющей сталей
в кипящем 56%-ном растворе азотной кислоты (т/о: закалка 1080 °С, 30 мин, вода)

Концентрация элемента		Скорость коррозии по циклам, мм/год (1 цикл = 48 ч)					Средняя скорость коррозии, мм/год
C, мас. %	Si, мас. %	I	II	III	IV	V	
0,022	0,14	0,264	0,177	0,143	0,132	0,179	0,188
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

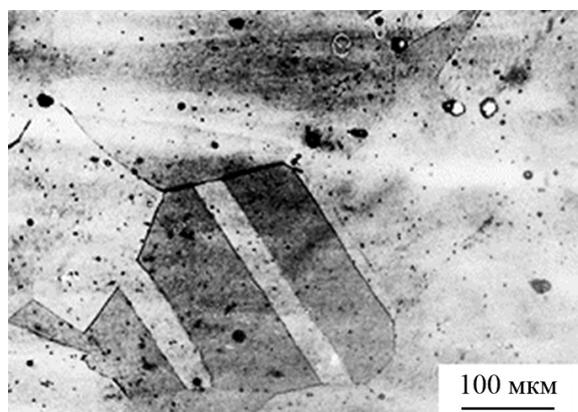
Примечание. Критическая скорость коррозии принята равной свыше 0,5 мм/год.

Таблица 3

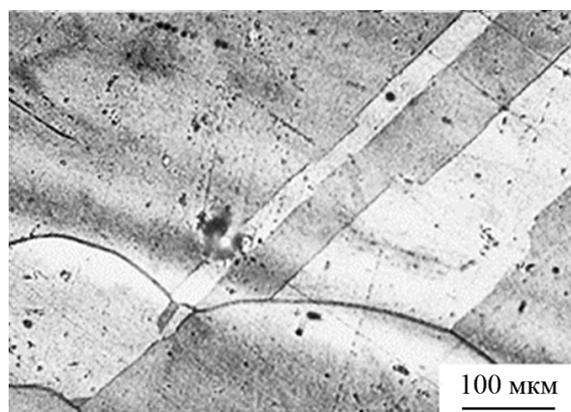
Результаты испытаний коррозионной стойкости нержавеющей сталей
в кипящем 65%-ном растворе азотной кислоты (т/о: закалка 1080 °С, 30 мин, вода)

Концентрация элемента			Скорость коррозии по циклам, мм/год (1 цикл = 48 ч)					Средняя скорость коррозии, мм/год
C, мас. %	Si, мас. %	Другое, мас. %	I	II	III	IV	V	
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
		0,042 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

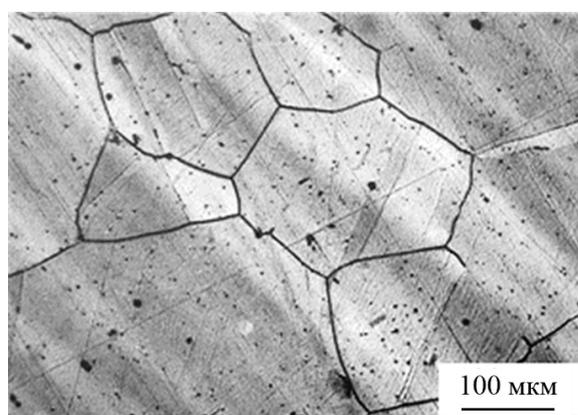
Примечание. Критическая скорость коррозии принята равной свыше 0,5 мм/год.



а)



б)



в)

Рис. 1. Вид металлографических шлифов после 35 ч испытаний в кипящей 56 % HNO₃ в зависимости от содержания кремния: а) 02X18H11GC0,14; б) 02X18H11GC0,38; в) 02X18H11GC0,78

Исходя из полученных результатов по поведению границ зерен закаленной нержавеющей стали, в зависимости от концентрации кремния, можно предположить, что увеличение длительности испытаний в данных условиях приведет к тому, что с поверхности 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 большее количество времени, так как распространение коррозии вглубь металла по границам двойников идет со значительно более низкой скоростью. Это обусловлено тем, что после вытравливания нестойкой плоскости двойника вероятность встретить двойник с точно такой же нестойкой плоскостью в глубине (под первым двойником) очень мала. В то же время МКК, идущая по границам зерен, распространяется вглубь с очень большой скоростью, так как при проникновении коррозионной среды вглубь металла она взаимодействует и разрушает новую нестойкую границу.

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

По результатам исследований видно (см. табл. 2 и 3), что сталь всех вариантов в закаленном состоянии имеет соизмеримые средние скорости коррозии, не превышающие 0,28 мм/год (скорость свыше 0,5 мм/год недопустима). Зависимость общих потерь массы от содержания кремния в данных условиях не обнаруживается.

Анализ потерь по массе, а также металлографическое изучение шлифов после каждого цикла выявили, что микролегированная бором сталь 02X18H11ГC0,38P наиболее подвержена МКК. Уже после первого цикла испытаний на шлифе стали четко выявлялись границы зерен (аналогично высококремнистой стали, см. рис. 1в), в то время как у образцов исходной стали 02X18H11ГC0,38 (без бора) границы зерен были обозначены слабее. Сталь 02X18H11ГC0,38Ч с добавкой P3M 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, см. рис. 1а). 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 P3M в сталь позволяет улучшить стойкость границ зерен.

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

Из табл. 4 следует, что в ужесточенных условиях испытаний все образцы показали высокую склонность к МКК, но видна явная зависимость коррозионного повреждения металла от содержания в нем кремния. Выпадение зерен с поверхности исследуемых образцов на высококремнистой стали 02X18H11ГC0,78 было отмечено уже на первом цикле испыта-

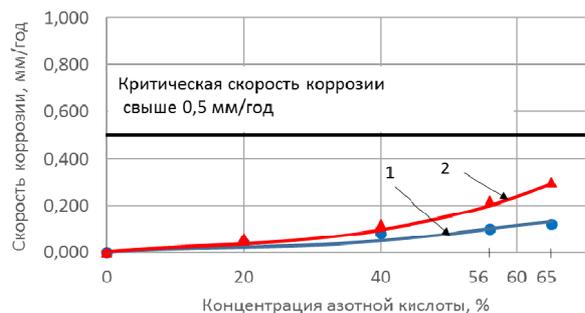
Таблица 4

Результаты испытаний коррозионной стойкости нержавеющей сталей в кипящем растворе 27 % HNO_3 + 4 г/л Cr^{+6} (т/о: закалка 1080 °С, 30 мин, вода)

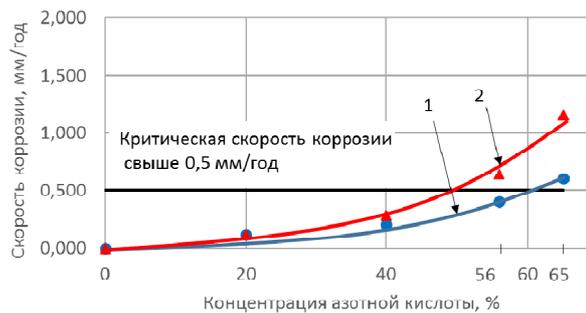
Концентрация элемента		Скорость коррозии по циклам, мм/год (1 цикл = 24 ч)					Средняя скорость коррозии, мм/год	Глубина проникновения МКК, мм
C, мас. %	Si, мас. %	I	II	III	IV	V		
0,022	0,14	1,651	1,472	1,080	1,402	1,337	1,370	0,025
0,021	0,38	1,962	2,354	3,401	4,033	4,883	3,325	0,137
0,020	0,78	2,550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

Примечания: 1. Критическая скорость коррозии принята равной свыше 0,5 мм/год.

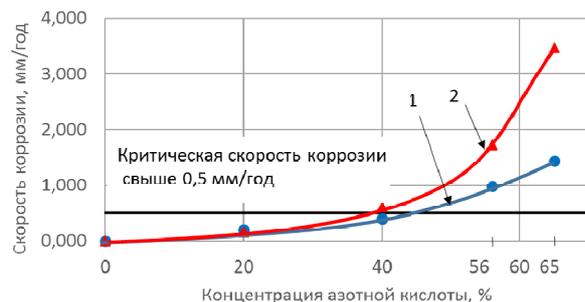
2. Полуожирным выделено неудовлетворительное сопротивление МКК.



а)



б)



в)

Рис. 2. Скорости коррозии закаленных нержавеющей сталей с различным содержанием кремния в зависимости от концентрации азотной кислоты и температуры: а) 100 °C; б) 120 °C; в) 130 °C; 1 – 02X18H11ГC0,14; 2 – 02X18H11ГC0,78

ний, в то время как на остальных образцах только на втором цикле испытаний.

Как видно из табл. 4, сталь с высокой концентрацией кремния также имеет самые высокие показатели скорости коррозии по циклам и средней скорости коррозии. По результатам испытаний однозначно видно уменьшение как потерь массы, так и глубины проникновения МКК с уменьшением содержания кремния в стали.

Для определения предельной температуры и концентрации азотной кислоты, при которых исследуемые стали остаются стойкими к МКК, провели испытания коррозионной стойкости в HNO_3 концентрацией 20, 40, 56 и 65 % при 100, 120 и 130 °C. Испытания показали, что увеличение как концентрации кислоты, так и её температуры приводит к возрастанию коррозионных потерь у всех испытанных сталей (рис. 2). С поверхности образцов высококремнистой стали 02X18H11ГC0,78 значительное выпадение зерен происходит в условиях 56 и 65 % HNO_3 при 120 и 130 °C, что резко увеличивает коррозионные потери образцов этой стали, в то время как выпадения зерен у стали с низкой концентрацией кремния не наблюдали. При меньших температурах и концентрациях азотной кислоты коррозионные потери всех сталей сблизились. Наблюдение за характером травления шлифов всех исследованных образцов позволяет про-

гнозировать более сильное межкристаллитное разрушение высококремнистых образцов по сравнению с низкокремнистыми при ужесточении условий испытаний (в данном случае 56 и 65 % HNO_3 при температурах 120 и 130 °C), так как из ранее сделанных наблюдений следует, что травление образцов низкокремнистой стали происходит преимущественно по двойникам, а в образцах стали с высоким содержанием кремния – по границам зерен.

Предварительные исследования показали, что коррозионная стойкость исследуемых аустенитных сталей в состоянии после закалки мало зависит от концентрации кремния в стали при испытаниях по ГОСТ 6032–2017 (метод ДУ). Однако практический интерес представляет исследование коррозионной стойкости этих сталей после провоцирующего нагрева, так как стали такого класса часто подвергаются сварке или работают при повышенных температурах.

В табл. 5 приведены результаты коррозионных испытаний образцов. Видно, что с возрастанием содержания кремния в стали повышаются коррозионные потери (например, после закалки с 1080 °C и отпуска при 650 °C: с 0,190 мм/год при содержании Si = 0,14 %, до 0,489 мм/год при содержании Si = 0,78 %). Из этих данных следует, что изменение содержания кремния от 0,14 мас. % до 0,78 мас. %

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

Концентрация			Скорость коррозии по циклам, мм/год (1 цикл = 48 ч)					Средняя скорость коррозии, мм/год
C, мас. %	Si, мас. %	Другое, мас. %	I	II	III	IV	V	
Вариант А: т/о: закалка 1080 °С, 30 мин, вода; отпуск 650 °С, 1 ч, воздух								
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
		0,042 РЗМ	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: т/о: закалка 1120 °С, 30 мин, вода; отпуск 650 °С, 1 ч, воздух								
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
		0,042 РЗМ	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: т/о: закалка 1150 °С, 30 мин, вода; отпуск 650 °С, 1 ч, воздух								
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
		0,042 РЗМ	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

Примечания: 1. Критическая скорость коррозии принята равной свыше 0,5 мм/год.
2. Полуожирным выделено неудовлетворительное сопротивление МКК.

может в 2,0–2,5 раза изменить коррозионную стойкость сенсibilизированной нержавеющей стали в условиях испытаний по методу ДУ.

Вместе с тем нельзя не отметить тот факт, что даже при повышенном содержании кремния (0,78 мас. %) средняя величина коррозионных потерь не превышала критической нормы, предъявляемой к подобным сталям требованиями ГОСТ 6032–2017. Последнее следует объяснять низким содержанием углерода (0,020 %) в стали этой плавки. В целях изучения этого обстоятельства была специально выплавлена еще одна плавка 03X18N11GC0,78 с повышенным содержанием углерода и кремния (C – 0,030 мас. %; Si – 0,78 мас. %). Согласно полученным данным, увеличение концентрации углерода всего на 0,01 мас. % привело к колоссальному росту скорости коррозии с 0,489 мм/год до 16,340 мм/год или более чем в 30 раз.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой чувствительности коррозионной стойкости аустенитных нержавеющей сталей к изменениям в её составе и режиму термической обработки (см. табл. 5 и рис. 3). С повышением содержания кремния коррозионная стойкость стали, отпущенной при 650 °С в течение 1 ч, отчетливо снижается, становясь катастрофически низкой при повышенном содержании углерода.

Также установлено, что микролегирование редкоземельными элементами не ухудшает коррозионную стойкость сенсibilизированной стали. В отличие от РЗМ, легирование стали даже небольшой добавкой бора (0,0015 мас. %) на порядок уменьшает коррозионную стойкость стали.

Следовательно, относительно простым способом борьбы с межкристаллитной коррозией является повышение температуры нагрева под закалку. Согласно полученным дан-

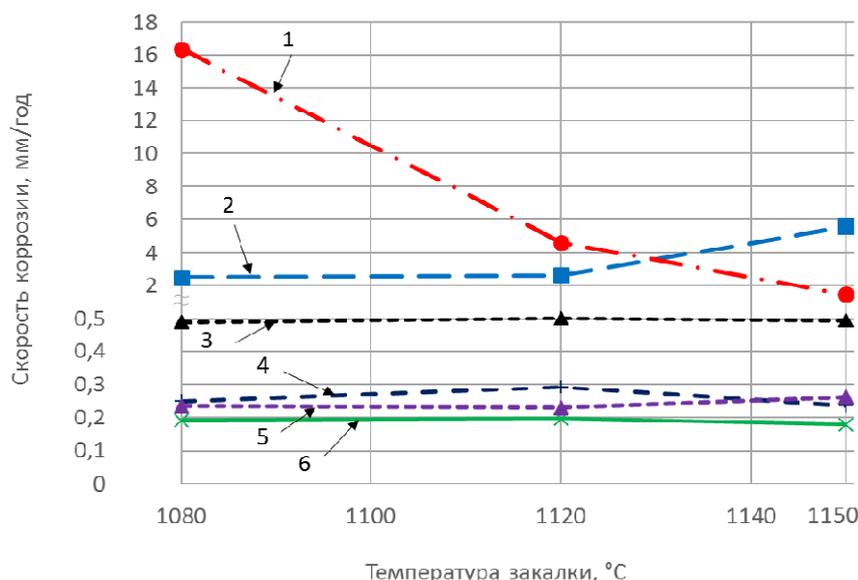


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии сенсibilизированной нержавеющей стали с различным содержанием кремния от температуры закалки (исследуемые стали расположены в порядке уменьшения склонности к МКК): 1 – 03X18H11GC0,78; 2 – 02X18H11GC0,38P; 3 – 02X18H11GC0,78; 4 – 02X18H11GC0,38; 5 – 02X18H11GC0,38Ч; 6 – 02X18H11GC0,14

ным, повышение температуры нагрева под закалку с 1080 до 1150 °C оказывает незначительное влияние на коррозионную стойкость стали с низкой концентрацией кремния ($Si = 0,14$ мас. %), но в то же время в значительной степени снижает (~ в 11 раз) коррозионные потери стали 03X18H11GC0,78 с повышенной концентрацией углерода и кремния. Однако даже после закалки с 1150 °C скорость коррозии такой стали остается очень высокой (1,443 мм/год).

Следует отметить, что для стали, микролегирующей бором, наблюдается обратная зависимость от температуры закалки. Так, с увеличением температуры нагрева под закалку скорость коррозии увеличивается с 2,506 мм/год после закалки с 1080 °C до 5,596 мм/год после закалки с 1150 °C. Последнее, по всей видимости, связано с увеличением величины зерна и, соответственно, усилением обогащения границ зерен и приграничных зон бором, как известно, горюфильным элементом и в то же время крайне ограниченно растворимым в железе.

Заключение

Полученные результаты исследований показывают, что коррозионная стойкость сенсibilизированной нержавеющей стали определяется влиянием – раздельным и совместным – углерода, кремния и микролегирующих

элементов, таких как PЗМ или бор, оказывающих влияние на состояние границ зерен стали.

Следовательно, ограничение концентрации углерода не более 0,020 мас. % и кремния не более 0,30 мас. % дает возможность в несколько раз повысить коррозионную стойкость нержавеющей хромоникелевой стали типа 03X18H11 без внесения существенных изменений в оборудование или технологию её производства. При этом в качестве дополнительных механизмов управления коррозионной стойкостью аустенитной стали можно отметить возможность её микролегирующей редкоземельными металлами или повышения температуры закалки металла.

Все эти возможности позволяют существенно продлить проектный срок службы оборудования, изготавливаемого из хромоникелевых коррозионностойких аустенитных сталей, работающего в условиях контакта с азотной кислотой.

Литература

1. Cowan, R.L. II. *Intergranular Corrosion of Iron-Nickel-Chromium Alloys* / R.L. Cowan II, C.S. Tedmon Jr. // *Advances in Corrosion Science and Technology* / M.G. Fontana, R.W. Staehle (Eds.). – New York: Plenum, 1973. – Vol. 3. – P. 293–400. DOI: 10.1007/978-1-4615-8258-8
2. Kain, V. *Controlling Corrosion in the Back*

End of Fuel Cycle Using Nitric Acid Grade Stainless Steels / V. Kain, P.K. De // *Int. J. Nucl. Energy Sci. Technol.* – 2005. – Vol. 1, no. 2/3. – P. 220. DOI: 10.1504/ijnest.2005.007146

3. Sahlaoui, H. *Prediction of Chromium Depleted-Zone Evolution during Aging of Ni–Cr–Fe Alloys* / H. Sahlaoui, H. Sidhom, J. Philibert // *Acta Mater.* – 2002. – Vol. 50, no. 6. – P. 1383–1392. DOI: 10.1016/s1359-6454(01)00444-x

4. Sourmail, T. *Sensitisation and Evolution of Chromium-Depleted Zones in Fe-Cr-Ni-C Systems* / T. Sourmail, C.H. Too, H.K.D.H. Bhadeshia // *ISIJ Int.* – 2003. – Vol. 43, no. 11. – P. 1814–1820. DOI: 10.2355/isijinternational.43.1814

5. *X-ray microtomographic Observation of Intergranular Stress Corrosion Cracking in Sensitised Austenitic Stainless Steel* / L. Babout, T.J. Marro, D. Engelberg, P.J. Withers // *Mater. Sci. Technol.* – 2006. – Vol. 22, no. 9. – P. 1068–1075. DOI: 10.1179/174328406x114090

6. Kajimura, H. *Dual layer corrosion protective film formed on Si bearing Austenitic Stainless Steel in highly oxidizing Nitric Acid* / H. Kajimura, N. Usuki, H. Nagano // *Proceedings of the Symposium on Passivity and Its Breakdown.* – 1998. – Vol. 97. – P. 332–343.

7. Armijo, J.S. *Influence of Si content on the Corrosion Resistance of Austenitic Fe-Cr-Ni Alloys in oxidizing Acids* / J.S. Armijo, B.E. Wilde // *Corros. Sci.* – 1968. – Vol. 8, no. 9. – P. 649–664. DOI: 10.1016/s0010-938x(68)80100-3

8. Wilde, B.E. *Influence of Silicon on the Intergranular Corrosion Behavior of 18Cr-8Ni Stainless Steels* / B.E. Wilde // *Corros. Sci.* – 1988. – Vol. 44., no. 10. – P. 699–704. DOI: 10.5006/1.3584932

9. Каспарова, О.В. *Особенности межкристаллитной коррозии кремнийсодержащих аустенитных нержавеющей сталей* /

О.В. Каспарова // *Защита металлов.* – 2004. – Т. 40, № 5. – С. 475–481. DOI: 10.1023/b:prom.0000043059.46578.f9

10. Бабаков, А.А. *Склонность аустенитных кислотостойких сталей к межкристаллитной коррозии* / А.А. Бабаков, Т.А. Жадан // *Защита металлов.* – 1968. – № 4. – С. 434–437.

11. Химушин, Ф.Ф. *Нержавеющие стали* / Ф.Ф. Химушин. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1967. – 800 с.

12. Жадан, Т.А. *Межкристаллитное разрушение нержавеющей высококремнистой стали* / Т.А. Жадан, А.А. Бабаков // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1972. – № 7. – С. 63–64.

13. Савкина, Л.Я. *Влияние легирования на склонность к межкристаллитной коррозии стали 000X16H15M3* / Л.Я. Савкина, Э.Г. Фельдгандлер // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1968. – № 11. – С. 10–13.

14. *Увеличение стойкости стали 03X18H11 против МКК путем корректировки ее химического состава* / Л.П. Лозовацкая, И.А. Левин, И.К. Бурцева и др. // *Защита металлов.* – 1984. – Т. 20, № 3. – С. 411–415.

15. Каспарова, О.В. *К вопросу о механизме влияния кремния на межкристаллитную коррозию отпущенных аустенитных нержавеющей сталей* / О.В. Каспарова, В.М. Мильман, С.В. Костромина // *Защита металлов.* – 1991. – Т. 27, № 1. – С. 55–63.

16. Каспарова, О.В. *Влияние кремния на электронную структуру и коррозионно-электрохимическое поведение фосфоросодержащей стали X20H20* // О.В. Каспарова, Ю.В. Балдохин // *Защита металлов.* – 2002. – Т. 38, № 5. – С. 463–469.

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

Поступила в редакцию 23 апреля 2019 г.

INFLUENCE OF SILICON AND MICROALLOYING ELEMENTS ON THE CORROSION RESISTANCE OF AUSTENITIC STEEL

A.N. Maznichenovsky^{1,2}, chieftch@lasmet.ru,
Yu.N. Goikhenberg², goikhenbergyn@susu.ru,
R.V. Sprikut¹, mail@lasmet.ru

¹ Lasmet Co, Chelyabinsk, Russian Federation,

² South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The effect of silicon concentration (in the range of 0.14–0.78 wt. %) and microalloying of boron and rare-earth metals (REM) on the corrosion resistance of low-carbon austenitic nickel-chromium steel type CH18N11 (AISI 304L) was studied. Increasing the concentration of silicon in the steel with 0.14 to 0.78 wt. % increases the rate of intergranular corrosion in a highly oxidizing environment (nitric acid): in the quenched state only when tested in a solution of 27 % HNO₃ + 4 g/l Cr⁺⁶ and in a sensitized state. At the same time, an increase the quenching temperature to 1150 °C can significantly reduce the corrosion rate of steel with 0.78 wt. % Si, little effect on the corrosion rate became in steel with 0.14 wt. % Si. Showed a different nature of etching samples during testing. When tested in nitric acid, low-silicon steel corrodes mainly along the boundaries of twins and high-silicon steel mainly along the boundaries of austenitic grains. The combined effect of increasing the concentration of nitric acid (from 20 to 65 %) and the test temperature (from 100 to 130 °C) was investigated. From the surface of high-silicon steel samples, significant grains loss occurs under test conditions of 56 and 65 % HNO₃ at 120 and 130 °C, which increases the corrosion loss of samples of this steel. At the same time, grains loss from steel with a low silicon concentration wasn't observed. At lower temperatures and the nitric acid concentrations of corrosive loss steels closer. It is shown, that microalloying with rare-earth elements does not impair the corrosion resistance of sensitized steel. Unlike REM, alloying of chromium-nickel steel even with a small addition of boron (0.0015 %) reduces the corrosion resistance of steel by an order of magnitude. Increasing the quenching temperature of boron steel has led to an increase in corrosion rate.

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

References

1. Cowan R.L. II, Tedmon C.S. Jr. Intergranular Corrosion of Iron-Nickel-Chromium Alloys. *Advances in Corrosion Science and Technology*. Fontana M.G., Staehle R.W. (Eds.). New York, Plenum, 1973, vol. 3, pp. 293–400. DOI: 10.1007/978-1-4615-8258-8
2. Kain V., De P.K. Controlling Corrosion in the Back End of Fuel Cycle Using Nitric Acid Grade Stainless Steels. *Int. J. Nucl. Energy Sci. Technol.*, 2005, vol. 1, no. 2/3, p. 220. DOI: 10.1504/ijnest.2005.007146
3. Sahlaoui H., Sidhom H., Philibert J. Prediction of Chromium Depleted-Zone Evolution during Aging of Ni–Cr–Fe Alloys. *Acta Mater.*, 2002, vol. 50, no. 6, pp. 1383–1392. DOI: 10.1016/s1359-6454(01)00444-x
4. Sourmail T., Too C.H., Bhadeshia H.K.D.H. Sensitisation and Evolution of Chromium-Depleted Zones in Fe–Cr–Ni–C Systems. *ISIJ Int.*, 2003, vol. 43, no. 11, pp. 1814–1820. DOI: 10.2355/isijinternational.43.1814
5. Babout L., Marro T.J., Engelberg D., Withers P.J. X-Ray Microtomographic Observation of Intergranular Stress Corrosion Cracking in Sensitised Austenitic Stainless Steel. *Mater. Sci. Technol.*, 2006, vol. 22, no. 9, pp. 1068–1075. DOI: 10.1179/174328406x114090
6. Kajimura H., Usuki N., Nagano H. Dual Layer Corrosion Protective Film Formed on Si Bearing Austenitic Stainless Steel in Highly Oxidizing Nitric Acid. *Proceedings of the Symposium on Passivity and Its Breakdown*, 1998, vol. 97, pp. 332–343.

7. Armijo J.S., Wilde B.E. Influence of Si Content on the Corrosion Resistance of Austenitic Fe-Cr-Ni Alloys in Oxidizing Acids. *Corros. Sci.*, 1968, vol. 8, no. 9, pp. 649–664. DOI: 10.1016/s0010-938x(68)80100-3
8. Wilde B.E. Influence of Silicon on the Intergranular Corrosion Behavior of 18Cr-8Ni Stainless Steels. *Corros. Sci.*, 1988, vol. 44, no. 10, pp. 699–704. DOI: 10.5006/1.3584932
9. Kasparova O.V. Peculiarities of Intergranular Corrosion of Silicon-Containing Austenitic Stainless Steels. *Protection of Metals*, 2004, vol. 40, no. 5, pp. 425–431. DOI: 10.1023/b:prom.0000043059.46578.f9
10. Babakov A.A. Zhadan T.A. [The Tendency of Austenitic Acid-Resistant Steels to Intergranular Corrosion]. *Protection of Metals*, 1968, no. 4, pp. 434–437. (in Russ.)
11. Khimushin F.F. *Nerzhaveyushchiye stali* [Stainless Steels]. 2nd ed., Moscow, Metallurgy, 1967. 800 p.
12. Zhadan T.A., Babakov A.A. [Intergranular Destruction of High-Silicon Stainless Steel]. *Metal Science and Heat Treatment*, 1972, no. 7, pp. 63–64. (in Russ.)
13. Savkina L.Ya., Feldgandler E.G. [The Effect of Alloying on the Tendency to Intergranular Corrosion of 000Cr16Ni15Mo]. *Metal Science and Heat Treatment*, 1968, no. 11, pp. 10–13. (in Russ.)
14. Lozovatskaya L.P., Levin I.A., Burtseva I.K. et al. [Increasing The Durability of 03Cr18Ni11 Against Intergranular Corrosion by Adjusting its Chemical Composition]. *Protection of Metals*, 1984, vol. 20, no. 3, pp. 411–415. (in Russ.)
15. Kasparova O.V., Milman V.M., Kostromina S.V. [Concerning Mechanism of Silicium Effect on Intercrystalline Corrosion of Tempered Austenite Stainless Steels]. *Protection of Metals*, 1991, vol. 27, no. 1, pp. 55–63. (in Russ.)
16. Kasparova O.V., Baldokhin Yu.V. [The Effect of Silicon on Electron Structure and Corrosion-Electrochemical Behavior of a Cr20Ni20 type Phosphorus-Containing Steel]. *Protection of Metals*, 2002, vol. 38, no. 5, pp. 408–414. (in Russ.)

Received 23 April 2019

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Мазничевский, А.Н. Влияние кремния и микролегирующих элементов на коррозионную стойкость аустенитной стали / А.Н. Мазничевский, Ю.Н. Гойхенберг, Р.В. Сприкут // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2019. – Т. 19, № 2. – С. 14–24. DOI: 10.14529/met190202

FOR CITATION

Maznischevsky 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
