

УДК 669.017:669-175.2+620.193

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ
СТАЛИ 45 ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРЕВА ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОЙ
ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

С. И. Пинчук, д. т. н., проф., В. Ф. Балакин, д. т. н., проф., Д. Г. Тишкевич
Национальная металлургическая академия Украины

Введение

Использование методов интенсивной пластической деформации (ИПД) является перспективным в плане создания нано- и ультра- мелко зернистых структур, которые обеспечивают уникальные физико-механические свойства металлов. Большое количество работ посвящено исследованию влияния интенсивной пластической деформации на структуру и механические свойства конструкционных сталей, используемых в промышленности при производстве различных металлических изделий [1–3]. При этом во время хранения, транспортировки и эксплуатации этих изделий возможно развитие коррозионных процессов. Задачей противокоррозионной защиты металлических изделий является предотвращение коррозионной порчи, которая проявляется в потере металлом важных технологических и физико-механических свойств.

При взаимодействии с влажными агрессивными средами процесс формирования центров анодного растворения металла может облегчаться за счет неоднородности структуры и при наличии структурных дефектов [4; 5]. При этом скорость коррозии зависит от многих факторов, среди которых наличие границ зерен и цементитной фазы, ее количество, форма и дисперсность, степень дефектности структуры стали [6; 7].

Исследованиями [8–11] показано, что интенсивная пластическая деформация стали способствует повышению устойчивости к питтинговой коррозии. Это проявляется, прежде всего, в изменении электрохимических свойств – повышении значений питтингового потенциала и плотности коррозионного тока. Механизм питтингообразования может быть связан с формированием локальных микрогальванических элементов между металлической матрицей (анод) и Si-содержащими примесями (катод), которые могут содержаться на поверхности металла после ИПД. Размер этих примесей с увеличением циклов ИПД уменьшается и происходит более равномерное их распределение, в результате чего площадь катодов уменьшается, а устойчивость к питтинговой коррозии увеличивается. Повышение устойчивости к питтинговой коррозии наноструктурных и ультра-мелкозернистых металлов может быть объяснено также быстрым образованием относительно плотной пассивирующей пленки на поверхности кристаллических дефектов. Именно эта пленка, которая характеризуется значительной долей неравновесных границ зерен и остаточными напряжениями, может быть относительно стабильной в средах, содержащих Cl. Однако, более высокая плотность границ зерен в таких металлах может ускорить коррозию из-за высокой плотности активных центров анодного растворения.

Целью данной работы явилось исследование закономерностей коррозии стали 45 после интенсивной пластической деформации и последующего низкотемпературного нагрева.

Материал и методы исследования

Образцы стали 45 подвергали интенсивной пластической деформации методом равно канального углового прессования (РКУП). Прессование осуществляли при температуре 400 °С продавливанием заготовки через пресс-форму с каналами, которые пересекаются под углом 120 °. Деформированные образцы подвергали нагреву до температур 100, 200, 300, 400, 550 °С и выдерживали при указанных температурах в течение часа.

Микроструктурные исследования проводили с помощью световой микроскопии с использованием методов количественной металлографии, компьютерной программы Adobe Photoshop CS 6. Оценку коррозионных свойств стальных образцов до и после ИПД проводили гравиметрическим методом (по данным испытания в климатической камере Г-4 при температуре 40 °С и влажности воздуха до 98 %) и потенциостатическим методом с использованием потенциостата ПИ-50-1. Для анализа состояния поверхности образцов после коррозионных испытаний использовали оптический микроскоп Neophot 2.

Результаты исследований

Результаты исследований влияния интенсивной пластической деформации на структуру и механические свойства стали 45 представлены в работах [12; 13]. В данной работе с целью оценки влияния интенсивной пластической деформации на коррозионные свойства стали 45, а также зависимость скорости коррозии от температуры нагрева после ИПД, испытания проводили при различных условиях, а именно:

А – в климатической камере Г-4 при температуре 40 °С и влажности воздуха 98 % в течение 3-х суток;

Б – в климатической камере Г-4 при температуре 40 °С и влажности воздуха 98 % в течение 3-х часов;

В – в помещении при комнатных температуре и влажности воздуха в течение 60 суток с начальным смачиванием поверхности.

Анализ динамики изменения положительного показателя скорости коррозии (рис. 1) при испытаниях по варианту «А» показал, что нагрев деформированных образцов до температур 200...400 °С способствует уменьшению интенсивности коррозионных процессов по сравнению с образцами после ИПД. Нагрев до 550 °С, наоборот, увеличивает интенсивность коррозионных процессов в первые 30 часов испытаний, о чем свидетельствует угол наклона кривой δ в этот промежуток времени на рисунке 1 и увеличение максимального значения показателя K_m^+ в два раза. Нисходящий характер кривой δ после 30 часов испытаний, по-видимому, связан с образованием плотной плёнки продуктов коррозии на рабочей поверхности образцов.

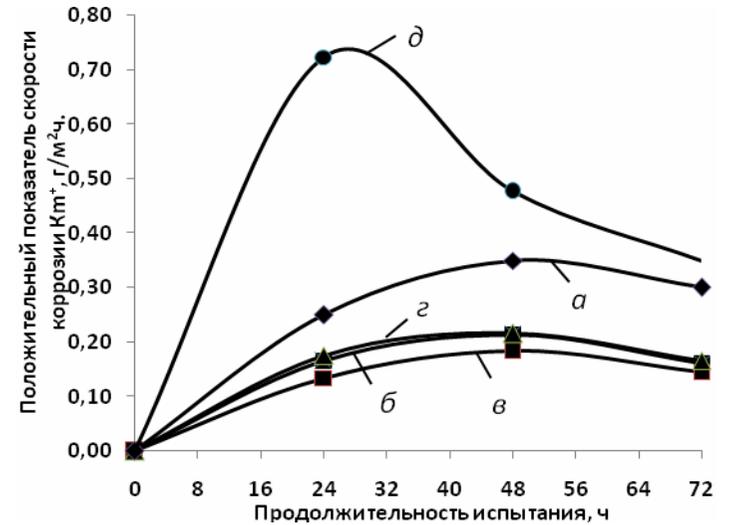


Рис. 1. Динамика изменения среднего значения положительного показателя скорости коррозии (K_m^+) стали после РКУП при 400°C (а) и последующего нагрева до температур, °C: 200 (б), 300 (в), 400 (г), 550 (д)

Судя по значениям отрицательного показателя скорости коррозии (рис. 2), который характеризует уменьшение массы образцов после 72 часов испытаний, нагрев стали 45 после ИПД до температур 200...400 °C снижает скорость атмосферной коррозии в три раза. Это связано с развитием процессов структурного возврата, которые характеризуются уменьшением дефектности структуры и ее переходом в более равновесное состояние. Хотя после равноканального углового прессования и нагрева до температуры 300 °C в структуре стали наряду с цементитными частицами присутствуют также некогерентные частицы ϵ -карбида, что увеличивает гетерогенность структуры, это не приводит к увеличению скорости коррозии.

Нагрев до 550 °C сопровождается увеличением показателя, что, вероятно, обусловлено восстановлением цементита и коагуляцией его частиц, вследствие чего происходит увеличение площади катодной составляющей в структуре стали и, следовательно, площади катодных участков поверхности образцов стали, что повышает скорость коррозии.

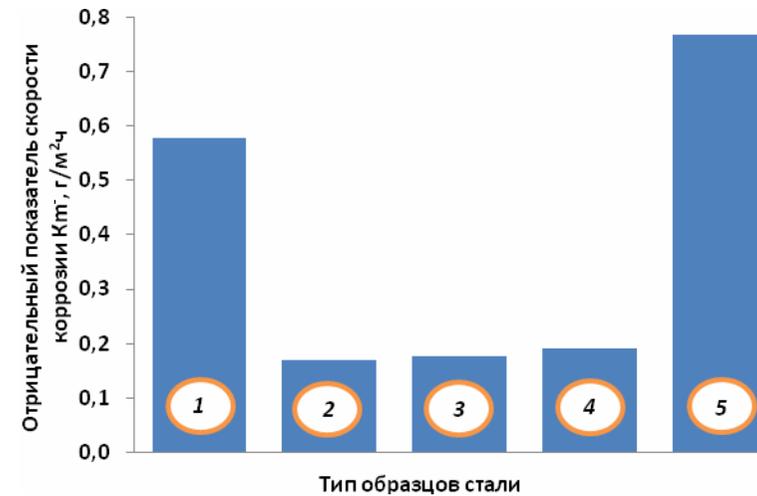


Рис. 2. Отрицательный показатель скорости коррозии K_t (г/м²ч) образцов стали после РКУП при 400 °С (1) и последующего нагрева до температур, °С: 200 (2), 300 (3), 400 (4), 550 (5)

Электрохимические исследования показали (рис. 3), что плотность анодного тока у образцов, нагретых до температур 300 °С во всем диапазоне потенциалов меньше, чем у остальных образцов, что свидетельствует о меньшей скорости протекания коррозионных процессов.

Во время электрохимических исследований установлено, что стандартный электродный потенциал ($E_{ст}$) стали 45 в результате РКУП смещается в сторону положительных значений по сравнению со значением $E_{ст}$ для исходных образцов стали 45 и составляет $-0,276$ В. Нагрев образцов после ИПД до температур 200...400 °С еще больше смещает $E_{ст}$ в сторону положительных значений (табл.).

Таблица

Значение стандартного электродного потенциала ($E_{ст}$, В) стали 45

В исходном состоянии	После равноканального углового прессования и нагрева до температур, °С				
	без нагрева	200	300	400	550
$-0,326$	$-0,276$	$-0,183$	$-0,180$	$-0,185$	$-0,270$

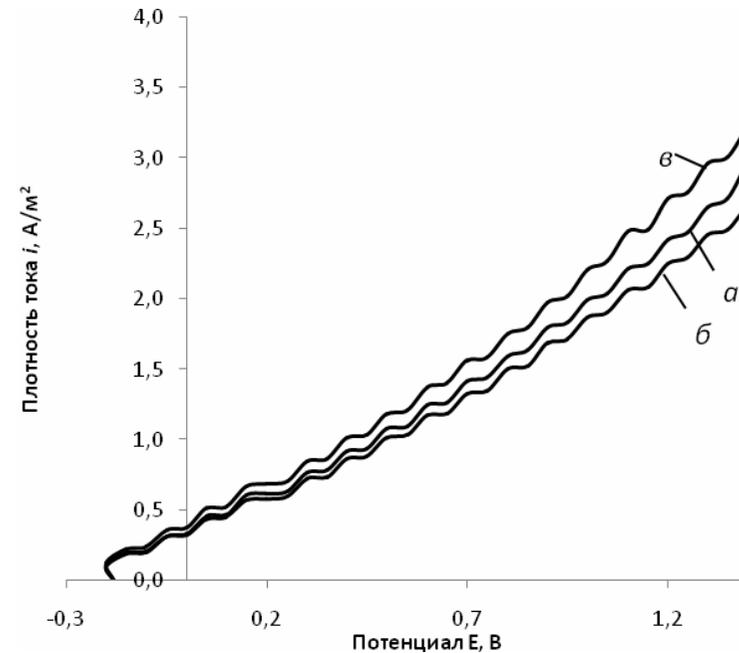


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые образцов стали 45 в 3 % водном растворе NaCl после РКУП и последующего нагрева до температур, °С : 200 (а), 300 (б), 400 (в)

Таким образом, наиболее эффективным с точки зрения влияния на скорость коррозии является нагрев стали после интенсивной пластической деформации до температуры 300 °С. Повышение температуры нагрева до 550 °С приводит к ухудшению коррозионных свойств стали после интенсивной пластической деформации.

Исследования по варианту «Б» проводили на образцах после ИПД и на образцах после ИПД с последующим нагревом до 550 °С, как наиболее подверженных коррозии. На рисунке 4 показано, что на общем однородном фоне резко выделяются растравы, большинство из которых имеют centrosymmetric очертания.

Форма отдельно стоящих образований близка к окружности. Можно предположить, что такие образования возникли в результате коррозионных процессов в присутствии каплевидных частиц воды. По-видимому, эти очаги коррозионного поражения возникают на поверхности образцов стали в результате электрохимической коррозии в присутствии микрокапель. Они развиваются по мере отложения оксидов железа на периферии каплевидных участков электролита.

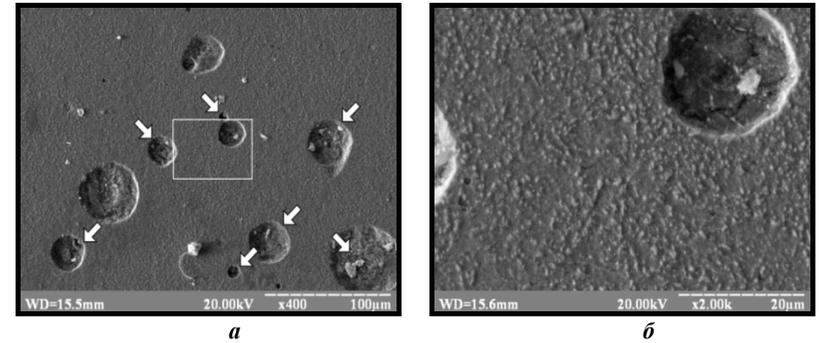


Рис. 4. Внешний вид коррозионных очагов при выдержке образцов стали 45 после ИПД во влажной атмосфере в течение 3-х часов: *a* – общий вид; *б* – фрагмент, выделенный рамкой на рисунке *a*

Для того, чтобы определить геометрическую конфигурацию ячеек коррозионного разрушения, изучали их размеры, как в плоскости шлифа, так и по глубине относительно поверхности шлифа. Для этого применили метод «фокусировки–дефокусировки», который позволяет измерить расстояние между отдельными объектами или слоями на разной глубине изображения (рис. 5 и 6).

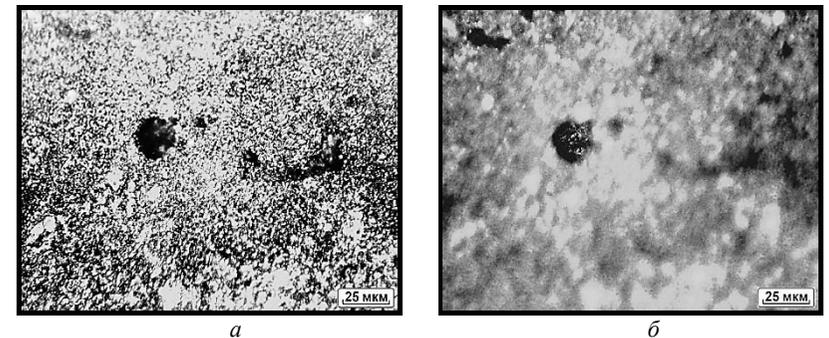


Рис. 5. Общий вид очагов коррозии на поверхности образцов стали 45 после ИПД при выдержке в климатической камере в течение трёх часов: *a* – фокусировка на шлиф; *б* – фокусировка на дно. Глубина кратера 4 мкм

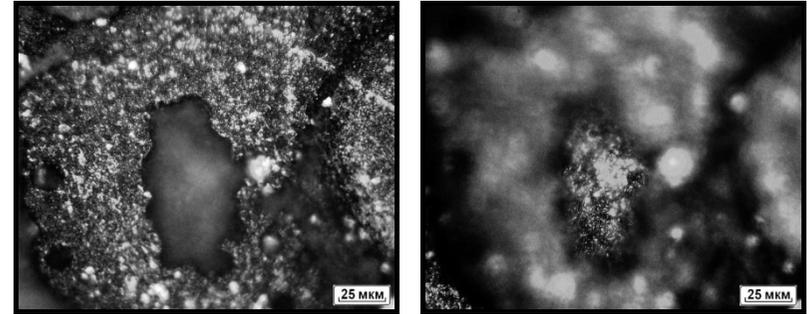


Рис. 6. Общий вид очагов коррозии на поверхности образцов стали 45 после ИПД и нагрева до температуры 550 °С при выдержке в климатической камере в течение трёх часов: *a* – фокусировка на шлиф; *б* – фокусировка на дно. Глубина кратера 18 мкм

Анализ результатов исследования по режиму «В» показывает, что наибольшему коррозионному разрушению подвержены образцы после ИПД и последующего нагрева до 550 °С. На некоторых шлифах образцов наблюдали точечные округлые очаги окисления, как начальной стадии коррозионного поражения (рис. 7). Это значит, что в начальный период испытания после смачивания поверхности на ней образовались коррозионные очаги в пределах капли воды и происходил процесс электрохимического растворения металла.

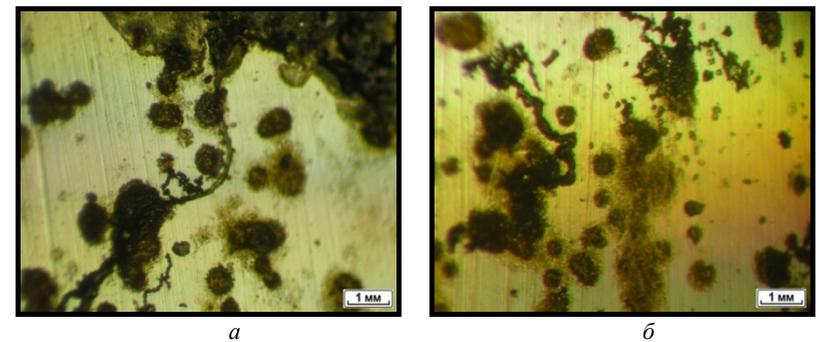


Рис. 7. Общий вид очагов коррозии на поверхности образцов стали после РКУП при выдержке на воздухе в течение 60 суток

После высыхания поверхности образцов данный процесс прекращался из-за отсутствия электролита, на поверхности остались следы растворенных участков с продуктами коррозии (ржавчиной). На поверхности образцов, нагретых до 550 °С, процесс окисления происходил более интенсивно (рис. 8).

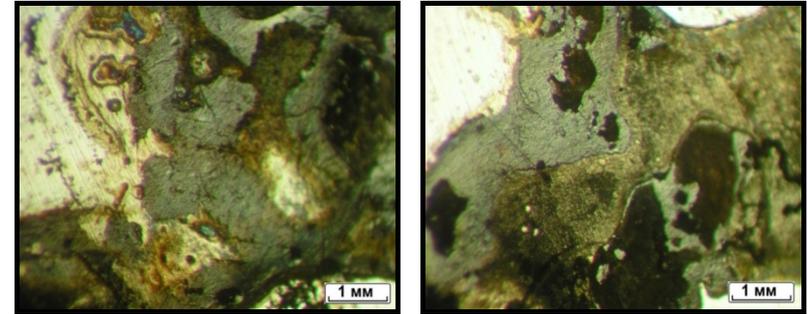


Рис. 8. Общий вид очагов коррозии на поверхности образцов стали после РКУП и последующего нагрева до температуры 550 °С при выдержке на воздухе в течение 60 суток

В результате проведенных исследований установлено, что процесс коррозионного растворения стали в начальный период локализуется в пределах капель влаги на поверхности, образуя кратеры, которые с течением времени увеличиваются как в плоскости поверхности, так и вглубь металла. Это происходит за счет «вырывания» атомов железа со дна кратера и транспортировки их к поверхности металла на периферию кратера. В результате могут образовываться коррозионные язвы, глубина которых может достигать нескольких десятков или даже сотен микрон, что зависит от структурных особенностей стали, количества и формы цементитной фазы, дефектности структуры.

ВЫВОДЫ

1. При атмосферной коррозии на поверхности образцов стали 45 с ультра-мелкозернистой структурой, сформированной при интенсивной пластической деформации, могут образовываться язвы, глубина и ширина которых на начальных стадиях коррозионных процессов могут достигать нескольких десятков микрон.

2. Нагрев стали 45 с ультра-мелкозернистой структурой, сформированной при интенсивной пластической деформации, до температур 200..400 °С уменьшает скорость коррозии в 3 раза. Наиболее эффективным, с этой точки зрения, является нагрев до 300 °С с выдержкой при данной температуре в течение одного часа. Повышение температуры нагрева до 550 °С ухудшает коррозионную стойкость стали 45 на 15 %.

Литература

1. Закирова А. А. Структура и механические свойства углеродистых сталей, подвергнутых интенсивной пластической деформации кручением / А. А. Закирова, Р. Г. Зарипова, В.И. Семенов // Вестник УГАТУ, 2008. – Т. 11. – № 2 (29). – С. 123–130.

2. Петров П. П. Исследование микроструктуры и фазового состояния низколегированной стали после интенсивной пластической деформации и

термической обработки / П. П. Петров, А. М. Иванов, А. А. Платонов, Н. Д. Петрова // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2010. – Т. 15. – № 3-1п. – С. 1066–1067.

3. Петрова Н. Д. Прочность и структурно-фазовое состояние сталей после интенсивной пластической деформации и термической обработки / Н. Д. Петрова, П. П. Петров, А. А. Платонов, А. М. Иванов // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2010. – № 2. – С. 28–36.

4. Сангвал К. Травление кристаллов: теория, эксперимент, применение / К. Сангвал. – М. : Мир, 1990. – 492 с.

5. Реформаторская И. И. Влияние структурно-фазовых неоднородностей углеродистых и низколегированных трубных сталей на развитие локальных коррозионных процессов / И. И. Реформаторская, В. В. Завьялов, А. А. Подобаев, И. И. Ашеулова, А. Н. Сульженко // Защита металлов. – 1999. – Т. 35. – № 5. – С. 472–480.

6. Реформаторская И. И. Роль фазовой гетерогенности углеродистых и низколегированных сталей в процессе их локальной коррозии / И. И. Реформаторская, Ю. А. Бейлин, Л.А. Нильсон // Сборник трудов всероссийской конференции по коррозии и электрохимии. – 2003. – С. 164–177.

7. Рааб Г. И. Влияние термомеханической обработки на структуру и коррозионные свойства углеродистых сталей / Г. И. Рааб, В. И. Семенов, Н. В. Савельева, Э. Ф. Мустафина // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка металлов давлением. – 2008. – № 12. – С. 34–37.

8. Yamasaki T. Stress corrosion cracking susceptibility of ultra-fine grain copper produced by equal-channel angular pressing / T. Yamasaki, H. Miyamoto, T. Mimaki, A. Vinogradov, S. Hashimoto // Materials Science and Engineering A. – 2001. – V. 318. – P. 122–128.

9. Balyanov A. Corrosion resistance of ultra fine-grained Ti / A. Balyanov, J. Kutnyakova, N. A. Amirkhanova, V. V. Stolyarov, R. Z. Valiev, X. Z. Liao, Y. H. Zhao, Y. B. Jiang, H. F. Xu, T. C. Lowe, Y. T. Zhu // Scripta Materialia. – 2004. – V. 51. – P. 225–229.

10. Song D. Corrosion behavior of ultra-fine grained industrial pure Al fabricated by ECAP / D. Song, A. Ma, J. Jiang, P. Lin, D. Yang // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2009. – V. 19. – P. 1065–1070.

11. Qin L. Effect of grain size on corrosion behavior of electrodeposited bulk nanocrystalline Ni / L. Qin, J. Lian, Q. Jiang // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2010. – V. 20. – P. 82–89.

12. Пинчук С. И. Влияние интенсивной пластической деформации на структурные превращения и свойства стали 45 / С. И. Пинчук, В. Ф. Балакин, Д. Г. Тишкевич // Металлургическая и горнорудная промышленность, 2014. – № 2. – С. 57–59.

13. Структура и свойства стали 45 после равноканального углового прессования при 400 °С [Электронный ресурс] / С. И. Пинчук, Г. И. Рааб, Д. Г. Тишкевич, В. Ф. Балакин, В. В. Лысак // Metallurgical and Mining Industry. – 2014. – Режим доступа до журналу: [http // www.metaljournal.com.ua](http://www.metaljournal.com.ua) / Steel-45-structure-and-properties-after-equal-channel-angular-pressing-at-40/.

УДК 669.017:669-175.2+620.193

Исследование зависимости коррозионных свойств стали 45 от температуры нагрева после интенсивной пластической деформации / С. И. Пинчук, В. Ф. Балакин, Д. Г. Тишкевич // Металлознание та термічна обробка металів: науков. та інформ. журнал. – Д. : ДВНЗ ПДАБА, 2014. – № 4. – С. – . – Табл. 1. – Рис. 8. – Бібліогр. : (13 назв.)

Исследованы закономерности коррозии стали 45 после интенсивной пластической деформации и последующего низкотемпературного нагрева.

Досліджені закономірності корозії сталі 45 після інтенсивної пластичної деформації та послідуєчого низькотемпературного нагріву.

The regularities of the corrosion of steel 45 after severe plastic deformation and subsequent low-temperature heating.