

В.Г. Раздобрев, к.т.н., с.н.с., ORCID 0000-0001-7402-7992

Институт черной металлургии им. З.И. Некрасова НАН Украины

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ БОРОМ НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ В РАЗЛИЧНОМ СТРУКТУРНОМ СОСТОЯНИИ

Аннотация. Целью работы является исследование влияния бора, особенностей структурного состояния проката из низкоуглеродистой стали в горячекатаном и термически упрочненном состояниях на его коррозионную стойкость. Исследования коррозионной стойкости горячекатаной и термически упрочненной (закалка и отпуск при температурах 200–600 °С) низкоуглеродистой стали СтЗсп, содержащей 0,007 % В и не имеющей присадок бора проводили на шлифованных образцах при постоянном погружении в кислую среду комнатной температуры, обуславливающую протекание коррозии с водородной деполаризацией (1 Н раствор H_2SO_4), и при переменном погружении в агрессивные среды, вызывающие протекание коррозии с кислородной деполаризацией (в 3 %-ный раствор $NaCl$). Установлено, что скорость атмосферной коррозии горячекатаной низкоуглеродистой стали с бором и без бора практически одинакова. Экспериментально установлено, что образцы из борсодержащей стали (0,007 % В) при испытаниях в 1 Н растворе H_2SO_4 и при переменном погружении в 3 %-ный раствор $NaCl$ в термически упрочненном состоянии обладает более низкой сопротивляемостью коррозии, чем сталь без бора: максимальные коррозионные потери имели образцы, закаленные и отпущенные при температуре 300 °С. Как показали исследования микроструктур с помощью электронного микроскопа, при отпуске 300 °С закаленной борсодержащей стали выделяется много относительно мелких включений бора, способствующих так называемой структурной коррозии. Эти мелкодисперсные включения, большинство из которых идентифицировано как соединение Fe_2B , выделяются из пересыщенного твердого раствора при охлаждении и резко снижает стойкость стали против атмосферной коррозии. Таким образом, улучшая прокаливаемость низкоуглеродистой стали, бор существенно снижает ее коррозионную стойкость в агрессивных средах после закалки и отпуска.

Ключевые слова: низкоуглеродистая сталь, борсодержащая низкоуглеродистая сталь, атмосферная коррозия, коррозионные потери, микроструктура, включения бора, закалка, отпуск.

Ссылка для цитирования: Раздобрев В.Г. Исследование влияния микролегирования бором на коррозионное поведение низкоуглеродистой конструкционной стали в различном структурном состоянии. //«*Фундаментальні та прикладні проблеми чорної металургії*». – 2019. - Вып.33. – С.143-155. (In Russian). DOI 10.52150/2522-9117-2019-33-143-155

Вступление. В настоящее время и обозримом будущем, несмотря на активное развитие альтернативных неметаллических материалов, как-то: различного рода пластмасс повышенной и высокой прочности, пластиков, изделий и деталей на базе использования кремния и др., железо и сталь остаются главными конструкционными материалами в строительстве, энергетике, машиностроении и на транспорте.

Хорошее сочетание прочности, пластичности, вязкости, обрабатываемости резанием, износостойкости, возможность горячей пластической деформации прокаткой и ковкой в широком диапазоне температур и обжатий, возможность холодного формоизменения, штампуемость и сварка всеми ее видами делают эти материалы практически не заменимыми в различных областях современной техники и технологии. Поэтому ежегодное производство стали во всем мире непрерывно возрастает и в 2018 г. по данным *World Steel Association* (WSA) составило 1789,61 млн. т [1]. Особенно быстрыми темпами наращивается производство стали в Китае и в развивающихся странах [1, 2]. Хотя производство стали в Украине незначительно снизилось по сравнению с 2017 г. (21,42 млн. т), всего в 2018 г. оно составило 21,1 млн. т, т.е. примерно 12 % мирового количества стали [1].

В связи с боевыми действиями на юго-востоке Украины металлургическая отрасль страны потеряла ~ 30 % всех мощностей, находящихся на неподконтрольных Украине территориях. Тем не менее, в 2017-2018 г.г. наметилась тенденция к росту производства металлопроката, труб и железнодорожных колес на мощностях предприятий, которые находятся на подконтрольной Украине территории и экспорт которых обеспечивает главные валютные поступления в национальную экономику Украины.

Конструкционные стали используют как в горячекатаном, так и в термически упрочненном состоянии. Проведение операций термической обработки конструкционных сталей позволяет существенно повысить их прочностные свойства при удовлетворительных значениях пластических свойств. Легирование и микролегирование горячекатаных конструкционных сталей позволяет также повысить прочностные и пластические свойства готового металлопроката, но при этом существенно удорожает стоимость готового проката [3].

Конструкционная сталь массового производства и применения при всех ее преимуществах обладает и очень серьезным недостатком: она склонна к коррозионному разрушению в результате воздействия различных видов атмосферной, водной, морской, почвенной, щелевой, язвенной коррозии, коррозионного растрескивания под напряжением, водородного, солевого, щелочного охрупчивания и др.

Коррозионные процессы разрушения, усугубляются в последние десятилетия устойчивым ухудшением экологической обстановки практически во всех промышленно развитых странах, уничтожают за год до 20 % ежегодного мирового производства железа и стали и наносят ущерб, исчисляемый в 3,5-5 % годового национального дохода. По данным экспертных оценок в Украине ущерб от коррозии составляет 10-15 % всей продукции черных металлов. Стоимость противокоррозионной защиты в химической, нефтехимической, металлургической промышленности достигает 10-15 % общей стоимости строительных конструкций. Каждые три года необходимо перекрашивать 75 % металлоконструкций и 10-20 % заменять их из-за коррозионного износа [4].

Оптимальное микролегирование стали бором [5-7] улучшает прочностные характеристики стали после закалки с отпуском. О влиянии малых добавок бора на коррозионную стойкость низкоуглеродистых сталей достоверных сведений нет [8].

Цель работы. Исследование влияния бора, особенностей структурного состояния проката из низкоуглеродистой стали в горячекатаном и термически упрочненном состояниях на его коррозионную стойкость.

Современное состояние вопроса. Повышение прочности металлопроката и стальных изделий при сохранении необходимых потребительских и технологических свойств: пластичности, вязкости, свариваемости, штампуемости и др. является вместе с совершенствованием проектирования и методов расчета конструкций и сооружений основным условием снижения расхода металлов, поскольку позволяет уменьшить вес потребляемого в конструкциях стального проката за счет повышения его расчетных сопротивлений, в первую очередь, из-за возрастания предела текучести стали.

Наряду с традиционными методами термической обработки: нормализацией, которая, в основном, повышает вязкость стального проката [9-12], термическим улучшением (закалка с отдельного нагрева и высокий отпуск), что ведет к увеличению прочности в 1,5-2 раза и ударной вязкости, получают развитие различные виды и способы деформационно-термического упрочнения проката из низкоуглеродистых и низколегированных конструкционных сталей с использованием тепла прокатного нагрева [3, 7, 9-12].

Благодаря целенаправленному выбору и регулированию основных технологических параметров деформационно-термической обработки, как то: температура прокатки, степени и скорости деформации, скорости охлаждения металла после чистовой клетки стана, времени обработки и напряженного состояния удается в широких пределах изменять конечное

*«Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. – 2019. - Вып. 33
«Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy». – 2019. – Collection 33*

ISSN 2522-9117 *«Fundamental'nye i prikladnye problemy černoj metallurgii». – 2019. – Vypusk 33*

структурное состояние стали с получением мелкозернистой структуры различной прочности, хорошей пластичности и сопротивляемости хрупкому разрушению. Применение прогрессивных методов деформационно-термической обработки, в том числе с применением способа прерванной закалки с самоотпуском наряду с принципиальным улучшением качества готовой продукции позволяет экономить энергетические ресурсы за счет сокращения в ряде случаев технологических операций как у производителя, так и у потребителя [3, 7, 9-12].

Поэтому в последние годы деформационно-термическая обработка с прокатного нагрева приобретает все более устойчивое применение при производстве различных групп сталей, включающих термически улучшаемые, арматурные, аустенитно-твердеющие феррито-перлитные, цементуемые, пружинные и аустенитные [13].

Вместе с этим эффективность и объем использования термически упрочненного проката, как качественно нового прогрессивного вида материала с повышенными характеристиками прочности, пластичности, вязкости, в значительной степени будет определяться его работоспособностью и долговечностью в реальных условиях эксплуатации при воздействии окружающих коррозионно-активных сред, т.е. его сопротивляемости коррозии. Однако, такой прокат из-за повышенной его энергетической и структурной метастабильности, может оказаться более склонным к коррозии, чем горячекатаный [14]. Известно, что из всех видов коррозии наибольший ущерб причиняет атмосферная коррозия (особенно язвенная) в топливно-энергетическом комплексе (ТЭК) от воздействия на оборудование и трубопроводы нефти, нефтепродуктов, газов и угля [4].

Атмосферная коррозия происходит при воздействии пленок влаги, попадающей на поверхность изделия в результате атмосферных осадков, либо конденсации влаги на поверхности металла на воздухе. Эта влага содержит растворенные газы, соли, аэрозоли и поэтому является более или менее сильным электролитом, вызывающим электрохимическую коррозию. Как известно, электролит – это вещество, которое в растворенном виде или в расплавленном состоянии обладает ионной связью и проводит электрический ток [15]. Металл и раствор электролита являются системами электрически заряженных частиц и между ними возникает электрохимическое взаимодействие, вызывающее коррозию. Первопричиной этого процесса является термодинамическая неустойчивость металла, связанная как с его структурным и напряженным состоянием, так и с особенностями конкретных окружающих коррозионных условий. Процессы коррозии металлов в растворах электролитов являются результатом одновременно протекающих на поверхности металла двух независимых электродных реакций: анодного окисления атомов металла и катодного восстановления окислительного компонента раствора, которые обычно

представляют в виде редокс реакции [15]. При атмосферной коррозии, как и при других ее видах (почвенная, морская, язвенная, щелевая и др.) главным окислителем (деполяризатором) является кислород (O_2). Помимо кислорода активными окислителями могут быть диоксид серы (SO_2), HCl , NH_3 и другие вещества, находящиеся в воздухе индустриальных и жилых районов [16-19]. В последние десятилетия, из-за повышенных выбросов в атмосферу промышленных районов SO_2 , которая, взаимодействуя с влагой воздуха, образует H_2SO_4 , усиленно возрастает процесс атмосферной кислотной коррозии металлофона, обусловленной «кислотными дождями». При таком коррозионном процессе, наряду с кислородом, окислителем (акцептором электронов) выступают ионы водорода (H^+) и в этом случае говорят о коррозии с водородной деполяризацией. Поэтому изучение закономерностей коррозионного поведения термически упрочненного проката, как метастабильной металлической системы, имеет важное практическое значение для выбора технологии обработки материалов, которые бы обеспечили удовлетворительное сочетание прочности, пластичности и коррозионной стойкости термически упрочненного металлопроката.

Современное производство массового вида высокопрочного крепежа (болты, гайки, шпильки) основано на использовании нескольких операций термической обработки как на стадии подготовки подката и калиброванной заготовки (отжиг), так и готовой продукции (закалка и отпуск) из низкоуглеродистой стали [20]. К достижениям по совершенствованию данного производства можно отнести организацию производства борсодержащих сталей, которое позволило расширить сортамент продукции в сторону больших типоразмеров за счет повышения прокаливаемости этих сталей [21, 22]. Однако вопросы коррозионной стойкости высокопрочного крепежа в этих работах не рассматривались.

Материал и методика исследований. Материалом исследования служила низкоуглеродистая сталь СтЗсп производства ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» следующего химического состава: $C=0,21\%$; $Mn=0,51\%$; $Si=0,23\%$; $S=0,024\%$; $P=0,004\%$; $B=0,007\%$. Для сравнения исследовали сталь близкого химического состава ($C=0,2\%$; $Mn=0,54\%$; $Si=0,22\%$; $S=0,026\%$; $P=0,008\%$) такого же способа производства, но не содержащую присадок бора. Металл изучали в горячекатаном состоянии и после упрочняющей термической обработки: закалки с отпуском при температурах 200-600 °С. Исследования проводили с использованием электронно-микроскопического и коррозионного методов. Электронно-микроскопическое изучение структуры осуществляли с помощью угольных реплик на микроскопе EF-2. Ускоренные коррозионные испытания проводили в искусственно создаваемых и контролируемых коррозионно-активных средах и условиях, имитирующих воздействие коррозионных факторов при атмосферной коррозии [23]. Исследования коррозионной стойкости

горячекатаной и термически упрочненной низкоуглеродистой стали Ст3сп, содержащей 0,007 % В и не имеющей присадок бора проводили на шлифованных образцах при постоянном погружении в кислую среду комнатной температуры, обуславливающую протекание коррозии с водородной деполяризацией (1 Н раствор H_2SO_4), и при переменном погружении в агрессивные среды, вызывающие протекание коррозии с кислородной деполяризацией (в 3 %-ный раствор $NaCl$). Оценку коррозионной стойкости исследованных сталей при коррозии с кислородной и водородной деполяризациями производили по изменению массы образца в соответствии с ГОСТ 9.308-85 [23].

На каждую экспериментальную точку отбирали 3-5 образцов. Продукты коррозии после завершения коррозионных испытаний удаляли по ГОСТ 9.9076-83 [24] механическим способом мягкими абразивами (чернильная и карандашная резинки), а трудно удаляемые продукты – катодным травлением в 10 % растворе H_2SO_4 , ингибированным уротропином. После удаления продуктов коррозии образцы промывали проточной водой, обрабатывали спиртом и/или ацетоном, высушивали 24 ч в эксикаторе и взвешивали.

Результаты исследований. На рисунке 1 показано влияние бора на коррозионное поведение низкоуглеродистой стали Ст3сп в горячекатаном и термически упрочненном состоянии при испытании в 1 Н растворе H_2SO_4 в течение 72 ч при комнатной температуре (коррозия с водородной деполяризацией).

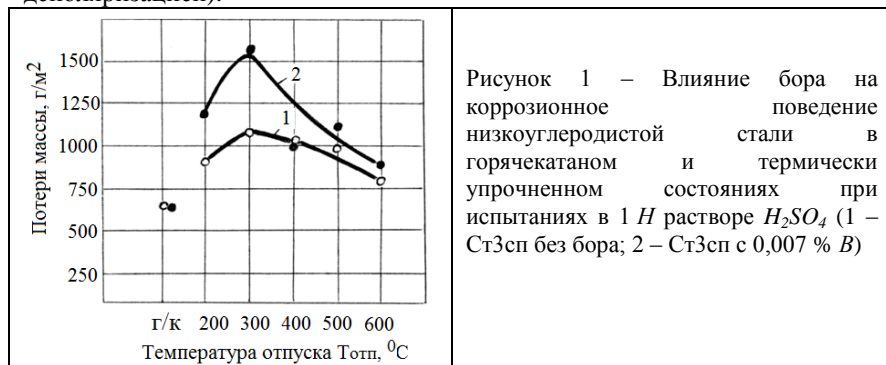
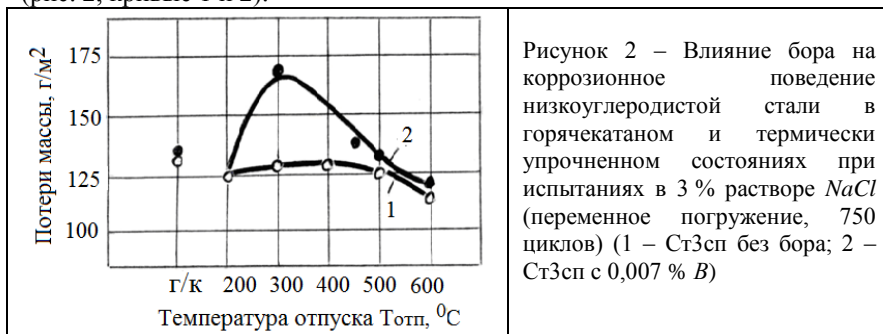


Рисунок 1 – Влияние бора на коррозионное поведение низкоуглеродистой стали в горячекатаном и термически упрочненном состоянии при испытаниях в 1 Н растворе H_2SO_4 (1 – Ст3сп без бора; 2 – Ст3сп с 0,007 % В)

Установлено, что при испытаниях в 1 Н растворе H_2SO_4 (коррозия с водородной деполяризацией) добавка бора в количестве 0,007 % существенно снижает коррозионную стойкость стали в термически упрочненном состоянии, особенно при температуре отпуска 300 °C (на 50 % по сравнению со сталью без бора и в 2 раза по сравнению с горячекатаным состоянием) (рис. 1, кривые 1 и 2). При более низких и высоких температурах отпуска коррозионные потери снижаются, т.е. в

стали с бором при отпуске от температуры 300 °С возникает четкий «коррозионный пик».

Качественно аналогичная картина наблюдается и при коррозии с кислородной деполяризацией (испытания в 3 % растворе $NaCl$, 750 циклов), но, естественно, при более низком уровне коррозионных потерь (рис. 2, кривые 1 и 2).



В отличие от термически упрочненного, в горячекатаном состоянии присадки бора практически не ускоряют коррозию с кислородной (3 % раствор $NaCl$) и водородной (1 Н раствор H_2SO_4) деполяризациями. Действительно, скорость коррозии, например, в 1 Н растворе H_2SO_4 сравнительно со сталью, имеющей в своем составе бор составляет соответственно 9,0 и 8,7 г/м²·ч. Такое различие находится в пределах ошибки измерения ($\pm 5\%$). В чем причина повышения коррозионной активности термически упрочненной стали с бором, особенно при температуре отпуска 300 °С?

Электронномикроскопические исследования показали, что при отпуске закаленной стали с бором выделяется много относительно мелких включений бора, способствующих структурной коррозии. На рис. 3 представлена электронномикроскопическая структура стали с содержанием в ней бора 0,007 %, отпущенной при температуре 300 °С. На границах и внутри зерен наблюдается большое число мелкодисперсных включений, большинство из которых идентифицировано, как соединение Fe_2B (вид по стрелкам на рис. 3).

Эти включения выделяются из пересыщенного твердого раствора при охлаждении и резко снижают стойкость стали против коррозии. Более высокая температура отпуска, облегчая коагуляцию карбидных частиц, способствует уменьшению протяженности межфазной поверхности и приближает сталь с бором по уровню коррозионной стойкости к стали без бора. При отпуске от температур ниже 300 °С количество выделяющихся боридов, по-видимому, еще не достаточно, чтобы вызвать значительное повышение коррозионной активности.

«Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии». – 2019. - Вып.33

«Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy». – 2019. – Collection 33

ISSN 2522-9117 «Fundamental'nye i prikladnye problemy černoj metallurgii». – 2019. – Vypusk 33

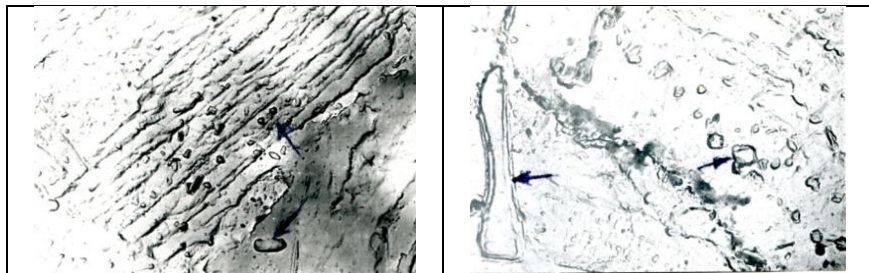


Рисунок 3 – Выделение включений бора в стали с содержанием в ней бора 0,007 % после закалки и отпуска при температуре 300 °С. $\times 12000$

Таким образом, улучшая прокаливаемость низкоуглеродистой стали, бор существенно снижает ее коррозионную стойкость в агрессивных средах после закалки и отпуска. Воспрепятствовать этому можно, по-видимому, путем воздействия на количество и распределение избыточной боридной фазы в закаленном и отпущенном металле. А при изготовлении металлопродукции, например метизного крепежа (болтов и шпилек), повышенной и высокой прочности путем термического упрочнения не следует проводить операции отпуска в интервале температур 250-350 °С во избежание резкого повышения коррозионной активности (ухудшения коррозионной стойкости) металла.

Выводы.

1. Установлено, что присадки бора (до 0,007 %) не оказывает влияния на коррозионное поведение горячекатаной конструкционной стали.

2. Установлено, что в термически упрочненных образцах из низкоуглеродистой стали, имеющей в химическом составе 0,007 % В скорость коррозии как с водородной, так и с кислородной деполаризациями возрастает по сравнению с термически упрочненными образцами из низкоуглеродистой стали, не содержащей бор.

3. Экспериментально определено, что образцы в термически упрочненном состоянии из стали, содержащей бор, имеют максимум коррозионных потерь после закалки и отпуска в районе температуры 300 °С, что связано с выделением частиц боридов.

4. Показано, что минимальные скорости коррозии наблюдаются в образцах из низкоуглеродистой борсодержащей стали, подвергнутых закалке и последующему отпуску при температурах ниже 250 °С и выше 350 °С. Причем значения коррозионных потерь (в пределах температур отпуска 400-600 °С) в этих образцах (сталь с 0,007 % В) незначительно отличаются от значений коррозионных потерь термически упрочненных образцов из стали, не содержащей бор.

5. Рекомендовано при изготовлении, например, крепежа повышенной и высокой прочности из борсодержащих конструкционных сталей с применением упрочняющей термической обработки не следует применять отпуск (самоотпуск) в районе 300 °С из-за существенного повышения коррозионной активности, а, следовательно, и снижения надежности крепежных узлов при эксплуатации конструкции в условиях воздействия окружающих коррозионно-активных сред.

Библиографический список

1. *Steel Statistical Yearbook 2018* / World Steel Association. – [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.worldsteel.org/media-centre/press-releases/2019/Global-crude-steel-output-increases-by-4.6--in-2018.html>
2. *Steel Statistical Yearbook 2017* / World Steel Association. – [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:3e275c73-6f11-4e7f-a5d8-23d9bc5c508f/Steel+Statistical+Yearbook+2017.pdf>.
3. *Одесский П.Д.* Современные стали для строительных металлических конструкций и вопросы экономической эффективности // *Сталь*. – 2018. – №12. – С. 57-61.
4. *Коновалов О.Ф., Риженков О.А., Корольов В.П.* Системний підхід до моніторингу корозії та захисту металевих конструкцій // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – 2004. – № 5. – С. 99-103.
5. *Гольдштейн Я.Е., Мизин В.Г.* Модифицирование и микролегирование чугуна и стали // М.: *Металлургия*, 1986. – 272 с.
6. *Гольдшмидт Х.Дж.* Сплавы внедрения. // М.: *Мир*. – 1971. – Т.1 – 115 с.
7. *Кугушин А.А., Узлов И.Г., Калмыков В.В. и др.* Высокопрочная арматурная сталь // М.: *Металлургия*. – 1986. – 272 с.
8. *Медовар Б.И., Чекотило Л.В.* Аустенитно-боридные стали и сплавы для сварных конструкций // К.: *Наукова думка*. – 1970. – 146 с.
9. *Узлов И.Г., Савенков В.Я., Поляков С.Н.* Термическая обработка проката // К.: *Техника*. – 1981. – 159 с.
10. *Новиков И.И.* Теория термической обработки металлов // М.: *Металлургия*. – 1986. – 480 с.
11. *Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И.* Превращения в железе и стали // М.: *Наука*. – 1977. – 238 с.
12. *Стародубов К.Ф., Узлов И.Г., Савенков В.Я. и др.* Термическое упрочнение проката // М.: *Металлургия*. – 1970. – 368 с.
13. *Бигус К., Эверц Т., Даль В.* Термомеханическая обработка конструкционных сталей // *Черные металлы*. – 1994. – № 1. – С. 29-35.
14. *Сокол И.Я., Ульянин Е.А., Фельдгандлер Э.Г. и др.* Структура и коррозия металлов и сплавов // М.: *Металлургия*. – 1989. – 400 с.
15. *Маттсон Э.* Электрохимическая коррозия: перв. со шведск. / Колотыркина Я.М. (ред.) // М.: *Металлургия*. – 1991. – 157 с.
16. *Беруитис Г.К., Кларк Г.Б.* Коррозионная устойчивость металлов и металлических покрытий в атмосферных условиях // М.: *Наука*. – 1971. – 159 с.

«Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии. – 2019. - Вып.33

«Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy». – 2019. – Collection 33

ISSN 2522-9117 «Fundamental'nye i prikladnye problemy černoj metallurgii». – 2019. – Vypusk 33

17. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы: пер. нем. // М.: Metallurgiya. – 1984. – 406 с.
18. Фишман Б.П., Фрисман И.А., Сержантов В.А., Монархов В.В. Защита от коррозии конструкций и оборудования металлургических цехов // К.: Техника. – 1983. – 216 с.
19. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов // М.: Metallurgiya. – 1969. – 448 с.
20. Ивченко А.В. Энергосберегающая ТМТО-технология изготовления высокопрочных крепежных резьбовых изделий // Сталь. – 2018. – №10. – С. 44-48. <https://doi.org/10.3103/S0967091218100030>
21. Парусов В.В. Сквозная технология производства высокопрочного крепежа из борсодержащих сталей // В.В. Парусов, Л.М. Катель, В.И. Биба [и др.] // Сталь. – 1996. – №1. – С. 51-53.
22. Бобылев М.В., Королева Е.Г., Штатников П.А. Перспективные экономнолегированные борсодержащие стали для производства высокопрочных крепежных деталей // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2001. – №6. – С. 5-55.
23. Покрытия металлические и неметаллические. Методы ускоренных коррозионных испытаний: ГОСТ 9.308-85. // М.: Изд-тво стандартов. – 1986. – 20 с.
24. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний : ГОСТ 9.907-2007 (ISO 8407:1991). – М.: СТАНДАРТИНФОРМ. – 2008. – 19 с.

References

1. *Steel Statistical Yearbook*. (2018). World Steel Association. Electronic resource, Access mode <https://www.worldsteel.org/media-centre/press-releases/2019/Global-crude-steel-output-increases-by-4.6--in-2018.html>
2. *Steel Statistical Yearbook*. (2017). World Steel Association. Available at: <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:3e275c73-6f11-4e7f-a5d8-23d9bc5c508f/Steel+Statistical+Yearbook+2017.pdf>.
3. Odesskiy P.D. (2018). Sovremennyye stali dlya stroitel'nykh metallicheskih konstruktсий i voprosy ekonomicheskoy effektivnosti [Modern steels for building metal structures and issues of economic efficiency]. *Stal' [Steel]*, 2018, 12, 57-61. (In Russian).
4. Kononov O.F., Ryzhenkov O.A. & Korolov V.P. (2004). Systemnyy pidkhd do monitorynhu koroziiyi ta zakhystu metalevykh konstruktсий [Systemic response to monitoring corrosion and protection of metal structures]. *Fizyko-khimichna mekhanika materialiv [Physicochemical mechanics of materials]*, 2004, 5, 99-103. (In Russian).
5. Gol'dshteyn Ya.Ye. & Mizin V.G. (1986). *Modifitsirovaniye i mikrolegirovaniye chuguna i stali [Modification and microalloying of cast iron and steel]*. Moskva: Metallurgiya, 1986, 272 p. (In Russian).
6. Gol'dshmidt Kh.Dzh. (1971). *Splavy vnedreniya [Implementation alloys]*. Moskva: Mir, 1971, Vol.1, 115 p. (In Russian).

7. Kugushin A.A., Uzlov I.G. & Kalmykov V.V. et al. (1986). *Vysokoprochnaya armaturnaya stal'* [High-strength reinforcing steel]. Moskva: Metallurgiya, 1986, 272 p. (In Russian).
8. Medovar B.I., Chekotilo L.V. (1970). *Austenitno-boridnyye stali i splavy dlya svarnykh konstruksiy* [Austenitic-boride steels and alloys for welded structures]. Kiev: Naukova dumka, 1970, 146 p. (In Russian).
9. Uzlov I.G., Savenkov V.Ya. & Polyakov S.N. (1981). *Termicheskaya obrabotka prokata* [Heat treatment of rolled products]. Kiev: Tekhnika, 1981, 159 p. (In Russian).
10. Novikov I.I. (1986). *Teoriya termicheskoy obrabotki metallov* [Theory of heat treatment of metals]. Moskva: Metallurgiya, 1986, 480 p. (In Russian).
11. Kurdyumov G.V., Utevskiy L.M. & Entin R.I. (1977). *Prevrashcheniya v zheleze i stali* [Transformations in iron and steel]. Moskva: Nauka, 1977, 238 p. (In Russian).
12. Starodubov K.F., Uzlov I.G. & Savenkov V.Ya. et al. (1970). *Termicheskoye uprochneniye prokata* [Thermal strengthening of rolled products]. Moskva: Metallurgiya, 1970, 368 p. (In Russian).
13. Bigus K., Everts T. & Dal' V. (1994). Termomekhanicheskaya obrabotka konstruksionnykh staley [Thermomechanical treatment of structural steels]. *Chernyye metally* [Ferrous metals], 1994, 1, 29-35. (In Russian).
14. Sokol I.Ya., Ul'yanin Ye.A. & Fel'dgandler E.G. et al. (1989). *Struktura i korroziya metallov i splavov* [Structure and corrosion of metals and alloys]. Moskva: Metallurgiya, 1989, 400 p. (In Russian).
15. Mattson E. (1991). *Elektrokhimicheskaya korroziya* [Electrochemical corrosion]: perv. so shvedsk [translation from Swedish]. Ya.M. Kolotyorkina (Ed.). Moskva: Metallurgiya, 1991, 157 p. (In Russian).
16. Berukshtis G.K. & Klark G.B. (1971). *Korrozionnaya ustoychivost' metallov i metallicheskih pokrytiy v atmosferykh usloviyakh* [Corrosion resistance of metals and metal coatings in atmospheric conditions]. Moskva: Nauka, 1971, 159 p. (In Russian).
17. Keshe G. (1984). *Korroziya metallov. Fiziko-khimicheskiye printsipy i aktual'nyye problemy: per. nem* [Physico-chemical principles and topical problems: translation from German]. Moskva: Metallurgiya, 1984, 406 p. (In Russian).
18. Fishman B.P., Frisman I.A., Serzhantov V.A. & Monarkhov V.V. (1983). *Zashchita ot korrozii konstruksiy i oborudovaniya metallurgicheskikh tsekhov* [Corrosion protection of structures and equipment of metallurgical workshops]. Kiev: Tekhnika, 1983, 216 p. (In Russian).
19. Rozenfel'd I.L. (1969). *Korroziya i zashchita metallov* [Corrosion and protection of metals]. Moskva: Metallurgiya, 1969, 448 p. (In Russian).
20. Ivchenko A.V. (2018). Energosberegayushchaya TMTO-tehnologiya izgotovleniya vysokoprochnykh krepzhnykh rez'bovykh izdeliy [Energy-saving TMTO-technology of manufacturing high-strength fasteners, threaded products]. *Stal'* [Steel], 2018, 10, 44-48. (In Russian). <https://doi.org/10.3103/S0967091218100030>
21. Parusov V.V., Katel' L.M. & Biba V.I. et al. (1996). Skvoznaya tekhnologiya proizvodstva vysokoprochnogo krepzha iz borsoderzhashchikh staley. [Through

- technology for the production of high-strength fasteners from boron-containing steels]. *Stal' [Steel]*, 1996, 1, 51-53. (In Russian).
22. Bobylev M.V., Koroleva Ye.G. & Shtatnikov P.A. (2001). Perspektivnyye ekonomnolegirovannyye borosoderzhashchiye stali dlya proizvodstva vysokoprochnykh krepzhenykh detaley [Promising economically alloyed boron-containing steels for the production of high-strength fasteners]. *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov [Metal Science and Heat Treatment]*, 2001, 6, 5-55. (In Russian).
 23. Pokrytiya metallicheskiye i nemetallicheskiye. Metody uskorennykh korroziyonnykh ispytaniy [Metal and non-metal coatings. Methods for accelerated corrosion tests]. (1986). GOST 9.308-85., 1986, 20 p. (In Russian).
 24. Yedinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya. Metally, splavy, pokrytiya metallicheskiye. Metody udaleniya produktov korrozii posle korroziyonnykh ispytaniy [Unified system of corrosion and ageing protection. Metals, alloys, metallic coatings. Methods for removal of corrosion products after corrosion tests]. (2008). GOST 9.907-2007 (ISO 8407:1991), 2008, 19 p. (In Russian).

В.Г. Раздобрцев, к.т.н., с.н.с., ORCID 0000-0001-7402-7992

Институт черной металлургии НАН Украины им. З.И. Некрасова

Дослідження впливу мікрولهгуванням бором на корозійну поведінку низьковуглецевих конструкційних сталей у різних структурних станах

Анотація. Метою роботи є дослідження впливу бору, особливостей структурного стану прокату з низьковуглецевої сталі в гарячекатаному і термічно зміцненому станах на його корозійну стійкість. Дослідження корозійної стійкості гарячекатаної і термічно зміцненої (гартування і відпустка при температурах 200-600 °С) низьковуглецевої сталі СтЗсп, що містить 0,007% В і не має присадок бору проводили на шліфованих зразках при постійному зануренні в кисле середовище кімнатної температури, що обумовлює протікання корозії з водневою деполяризацією (1 Н розчин H_2SO_4), і при змінному зануренні в агресивні середовища, що викликають протікання корозії з кисневою деполяризацією (в 3% -ний розчин NaCl). Встановлено, що швидкість атмосферної корозії гарячекатаної низьковуглецевої сталі з бором і без бору практично однакова. Експериментально встановлено, що в зразках зі сталі, яка містить бор (0,007% В) при випробуваннях в 1 Н розчині H_2SO_4 і при змінному зануренні в 3% -ний розчин NaCl в термічно зміцненому стані володіє більш низьким опором корозії, ніж сталь без бору: максимальні корозійні втрати мали зразки, які були загартовані і відпущені при температурі 300 °С. Як показали дослідження мікроструктур за допомогою електронного мікроскопу, при відпустці 300 °С в внутрішній будові загартованої борвмісної сталі виділяється багато дрібних включень бору, які сприяють так званій структурній корозії. Ці дрібнодисперсні включення, більшість з яких ідентифіковано як з'єднання Fe_2B , виділяються з пересиченого твердого розчину при охолодженні і різко знижують стійкість такої сталі проти атмосферної корозії. Таким чином, покращуючи прогартовуваність низьковуглецевої сталі, бор істотно знижує її корозійну стійкість в агресивних середовищах після гартування і відпустки.

Ключові слова: низьковуглецева сталь, борвмісна низьковуглецева сталь, атмосферна корозія, корозійні втрати, мікроструктура, включення бору, гартування, відпустка

V.G. Razdobreev, PhD (Engin.), Senior Researcher, ORCID 0000-0001-7402-7992

Iron and Steel Institute named after Z.I. Nekrasov of the NAS of Ukraine

Research of the influence of boron microallegation on the corrosion behavior of a low-carbon structural steel in various structural condition

Summary. The aim of the work is to study the effect of boron, structural features of the rolled steel of low-carbon steel in hot rolled and thermally hardened states on its corrosion resistance. Investigation of the corrosion resistance of hot-rolled and thermally hardened (quenching and tempering at temperatures of 200-600 °C) low-carbon steel St3sp containing 0.007% B and having no boron additives was carried out on polished samples with constant immersion in room temperature acidic medium, causing corrosion with hydrogen depolarization (1 N solution of H_2SO_4), and with variable immersion in aggressive media, causing corrosion with oxygen depolarization (in a 3 % NaCl solution). It was found that the atmospheric corrosion rate of hot-rolled low-carbon steel with and without boron is almost the same. It was experimentally established that samples of boron-containing steel (0.007 % B), when tested in a 1 N solution of H_2SO_4 and when immersed in a 3 % NaCl solution in a thermally hardened state, have a lower corrosion resistance than steel without boron: the maximum corrosion losses were samples hardened and tempered at a temperature of 300 °C. As shown by studies of microstructures using an electron microscope, when tempering 300 °C, hardened boron-containing steel is released, many relatively small inclusions of boron are released that contribute to the so-called structural corrosion. These finely divided inclusions, most of which are identified as Fe_2B , are released from the supersaturated solid solution upon cooling and sharply reduce the resistance of steel to atmospheric corrosion. Thus, improving the hardenability of low-carbon steel, boron significantly reduces its corrosion resistance in aggressive environments after quenching and tempering.

Keywords: low-carbon steel, low-carbon steel with boron, atmospheric corrosion, corrosion losses, microstructure, boron inclusions, hardening, tempering

For citation: *Razdobrev V.G. Issledovaniye vliyaniya mikrolegirovaniya borom na korrozionnoye povedeniye nizekouglerodistoy konstruktsionnoy stali v razlichnom strukturnom sostoyanii. [Study of the effect of microalloying with boron on the corrosion behavior of low-carbon structural steel in different structural states.]. «Fundamental'nye i prikladnye problemy černoj metallurgii».[Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy] 2020, 34. 143-155. (In Russian). DOI 10.52150/2522-9117-2019-33-143-155*

Статья поступила в редакцию сборника 11.09.2019 года, прошла внутреннее и внешнее рецензирование (Протокол заседания редакционной коллегии сборника №2 от 23 декабря 2019 года)