

669.018.294:620.19

ВПЛИВ ОБРОБЛЕННЯ ПОВЕРХНІ СТАЛЕЙ ЛАЗЕРОМ НА ЗАРОДЖЕННЯ КОРОЗІЙНИХ ПОШКОДЖЕНЬ БЛЯ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ

С. І. ГУБЕНКО^{1,2}

¹ Інститут чорної металургії Національної академії наук України, Дніпро;

² Придніпровська державна академія будівництва та архітектури, Дніпро

Досліджено вплив лазерної дії на зародження та розвиток корозійних пошкоджень у сталях поблизу неметалевих включень. Встановлено, що лазерна обробка сприяє підвищенню корозійної стійкості за малоциклової втоми сталей, які містять різні включення. Показано, що вплив лазерної обробки на утворення корозійних пошкоджень пов'язаний зі зміною стану міжфазних меж включення–матриця, що знижує їхню проникність для корозійно-активних елементів та підвищує когезійну міцність цих меж в активних середовищах.

Ключові слова: *сталь, неметалеві включення, лазерна обробка, корозія, межі включення–матриця, малоциклова довговічність.*

The effect of laser action on the initiation and propagation of corrosion damages in steels near non-metallic inclusions has been investigated. It has been established that laser treatment enhances the corrosion resistance in low-cycle fatigue of steels containing various inclusions. It is shown that the effect of laser treatment on increasing the resistance of steels against the formation of corrosion damages is associated with a change in the state of the inclusion–matrix interphase boundaries, which contributes to a decrease in their permeability for corrosive elements and an increase in the cohesive strength of these boundaries in active media.

Keywords: *steel, non-metallic inclusions, laser treatment, corrosion, boundaries of inclusion–matrix, low-cycle durability.*

Вступ. Багато виробів, вузлів та деталей машин експлуатують без будь-якого протикорозійного захисту. Дослідження різних виробів, зокрема деталей конструкцій, залізничних коліс тощо показало, що корозійне руйнування є серйозною проблемою та суттєво впливає на їх надійність та довговічність під час експлуатації [1–4]. Нерідко корозійні пошкодження виникають поблизу різних дефектів структури сталей, у т.ч. поблизу неметалевих включень [1–10]. Проаналізовано [1, 10] багато аспектів впливу неметалевих включень на корозійне розтріскування сталей, а також механічні властивості у корозивно-активних середовищах. Відомо, що лазерна дія сприяє підвищенню корозійної стійкості сталей і сплавів, проте не досліджено вплив неметалевих включень на це. Мета роботи – вивчити вплив лазерної обробки (ЛО) на зародження корозійних пошкоджень поблизу неметалевих включень за подальшої дії активних середовищ.

Матеріали та методики. Досліджували утворення корозійних пошкоджень поблизу неметалевих включень на спеціально отриманих виливках низьковуглецевої листової сталі 08 та колісної сталі R7, які програмно забруднили різними типами неметалевих включень: для сталі 08 та R7 відповідно вил. 1 і 5 – сульфід

(Fe, Mn)S, FeS–MnS; вил. 2 та 6 – корунд, шпінель Al_2O_3 , $MnO \cdot Al_2O_3$; вил. 3 та 7 – силікати SiO_2 , $MnO \cdot SiO_2$, $FeO \cdot SiO_2$; вил. 4 та 8 – TiCN. Отримання експериментальних матеріалів, а також вибір активних середовищ та методи випробувань на малоциклову втому в них описані раніше [1, 5, 10]. Випробовували за максимальних напружень $0,6 \cdot \sigma_B$ у таких середовищах: повітря, 5%-ий водний розчин NaCl, 1%-ий водний розчин H_2SO_4 . Частину зразків перед корозійними випробуваннями піддавали ЛО на установці “Квант-16” (енергія лазерного імпульсу 25 J, тривалість дії $3 \cdot 10^{-3}$ s). Використовували металографічний (Неофот-21) та петрографічний методи досліджень [1, 5].

Результати досліджень та їх обговорення. Встановлено [1, 5] вплив різних типів неметалевих включень на малоциклову втому сталей дослідних виливок без та зі застосуванням лазерної поверхневої обробки (див. таблицю). Корозивне середовище призвело до істотного зниження довговічності сталей за малоцикловою втоми за всіх типів неметалевих включень. Найнижча малоциклова довговічність N у сталей, забруднених сульфідами (вил. 1, 5), потім вона збільшується за присутності відповідно корунду та шпінелей (вил. 2, 6), силікатів (вил. 3, 7) і, зрештою, карбонітридів титану (вил. 4, 8). Крім того, визначені коефіцієнти впливу середовища β_c (співвідношення довговічності колісної сталі на повітрі до аналогічного показника у корозивному середовищі [10, 11]). Очевидно, що більший цей коефіцієнт, то сильніше знижують неметалеві включення малоциклову довговічність сталей.

Малоциклова довговічність N сталі 08 (чисельник) і колісної сталі R7 (знаменник) на повітрі та у корозивних середовищах, а також коефіцієнти впливу середовища β_c

Середовище	Виливка; включення	$N \cdot 10^4$, cycles		β_c	
		без ЛО	після ЛО	без ЛО	після ЛО
Повітря	вил. 1, 5; (Fe,Mn)S, FeS–MnS	1,2 / 1,2	1,6 / 1,57	–	–
	вил. 2, 6; Al_2O_3 , $MnO \cdot Al_2O_3$	1,7 / 1,8	2,2 / 2,3	–	–
	вил. 3, 7; SiO_2 , $MnO \cdot SiO_2$, $FeO \cdot SiO_2$	2,1 / 2,0	2,7 / 2,8	–	–
	вил. 4, 8; TiCN	2,3 / 2,2	3,1 / 3,0	–	–
5%-ий водний розчин NaCl	вил. 1, 5; (Fe,Mn)S, FeS–MnS	0,6 / 0,6	0,8 / 0,79	2,0 / 2,0	2,0 / 2,0
	вил. 2, 6; Al_2O_3 , $MnO \cdot Al_2O_3$	1,1 / 1,2	1,42 / 1,5	1,5 / 1,5	1,54 / 1,53
	вил. 3, 7; SiO_2 , $MnO \cdot SiO_2$, $FeO \cdot SiO_2$	1,4 / 1,4	1,9 / 1,9	1,5 / 1,43	1,42 / 1,47
	вил. 4, 8; TiCN	1,7 / 1,6	2,3 / 2,3	1,3 / 1,38	1,34 / 1,3
1%-ий водний розчин H_2SO_4	вил. 1, 5; (Fe,Mn)S, FeS–MnS	0,52 / 0,5	0,7 / 0,7	2,3 / 2,4	2,4 / 2,3
	вил. 2, 6; Al_2O_3 , $MnO \cdot Al_2O_3$	1,00 / 1,01	1,28 / 1,29	1,7 / 1,78	1,71 / 1,77
	вил. 3, 7; SiO_2 , $MnO \cdot SiO_2$, $FeO \cdot SiO_2$	1,1 / 1,2	1,61 / 1,66	1,75 / 1,67	1,68 / 1,69
	вил. 4, 8; TiCN	1,4 / 1,4	2,03 / 1,94	1,57 / 1,57	1,52 / 1,54

Відомо, що одним із основних чинників, які визначають корозійну поведінку сталі, є електрохімічна гетерогенність поверхні, яка працює в контакт з корозивним середовищем. Цілком очевидно, що неметалеві включення поблизу поверхні

виробу сприяють появі корозійних мікроелементів і посиленню її електрохімічної гетерогенності [10].

Порівняльний аналіз результатів випробувань показав, що попередня лазерна дія призвела до збільшення довговічності сталей за малоциклової втоми на повітрі та у середовищах на 25...42% (див. таблицю). Водночас і після ЛО зберігся вплив типу неметалевих включень: найнижча малоциклова втома N , отримана для сталей, забруднених сульфідами (вил. 1, 5), потім вона збільшується за присутності відповідно корунду та шпінелі (вил. 2, 6), силікатів (вил. 3, 7) і, зрештою, карбонітридів титану (вил. 4, 8). Крім того, коефіцієнт впливу середовища β_c залишився для різних типів включень приблизно на одному рівні як без ЛО, так і після неї.

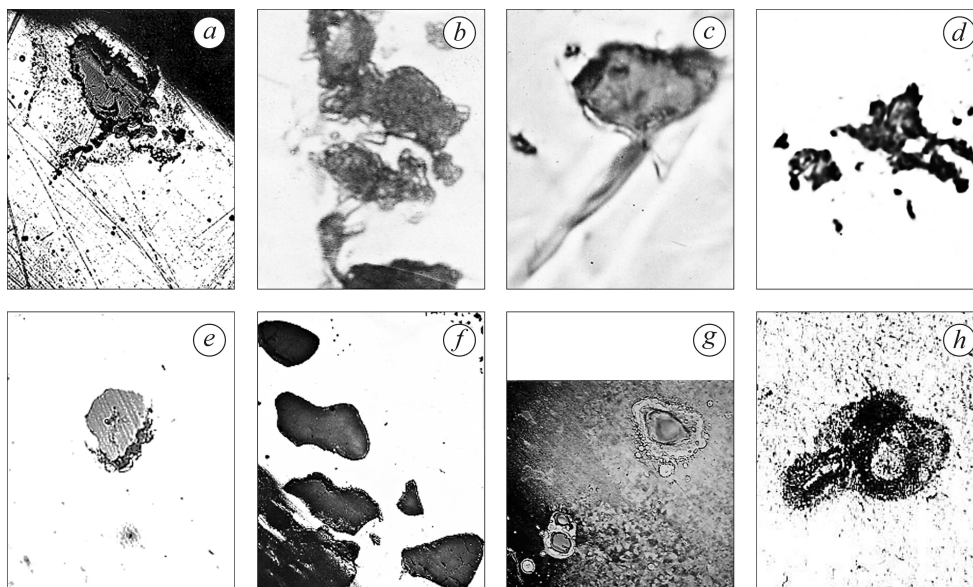
Металографічні дослідження сталей дослідних виливок після випробувань на малоциклову втому у різних середовищах показали, що корозійні пошкодження зароджувалися на неметалевих включеннях всіх типів без попереднього лазерного впливу (див. рисунок *a-c*). Практично завжди корозія починається на міжфазних межах включення–матриця, потім поширюється в сталеву матрицю і неметалеve включення. У разі ЛО також спостерігали зародження корозійних пошкоджень поблизу включень і вздовж меж включення–матриця (див. рисунок *d-f*), але за однакового часу корозійних випробувань ці пошкодження були суттєво менші.

Слід зазначити, що імпульсна лазерна обробка сприяє поверхневому зміцненню сталей внаслідок швидкісних нагріву та охолодження, а також дії ударних хвиль, що викликає появу мікронапружень, пластичних зсувів і локальну мікродеформацію. Локальний вплив неметалевих включень, які сприяють неоднорідності зміцнення поверхневого шару, пов'язаний з локальним розчиненням включень, масоперенесенням їх елементів у сталеву матрицю (див. рисунок *g, h*), насиченням і перенасиченням матриці, а також виникненням локальних термічних напружень [12]. Перераховані процеси сприяють формуванню нерівноважних структур металевих матеріалів у зоні лазерної дії. Утворення мікрокомпозитних зон різних типів поблизу включень (шаруватих з каскадним і “плямистим” розподілом елементів, а також “тунельних” і дисперсних [12]) впливає на фізико-хімічні та механічні процеси у цих зонах за зовнішніх дій, у т.ч. за втомних і втомно-корозійних випробувань.

Раніше наведено [1] результати досліджень впливу включень на характер мікроелектрохімічної гетерогенності, а також значення різниць електродних потенціалів колісної сталі для різних типів неметалевих включень. Під час дослідження мікроелектрохімічної гетерогенності дослідних виливок колісної сталі виміряно різницю електродних потенціалів ϕ поверхні поблизу різних включень. Встановлено, що включення є катодами стосовно сталевій матриці і розташовуються за значеннями ϕ у спадний ряд так: сульфіди (Fe, Mn)S, FeS–MnS, корунд і шпінель Al_2O_3 , $MnO \cdot Al_2O_3$, силікати SiO_2 , $MnO \cdot SiO_2$, $FeO \cdot SiO_2$, карбонітрид титану TiCN. Як зазначено раніше [10], у такому ж порядку розташовуються ці включення, але за зростанням значення питомого електроопору. Цілком очевидно, що поблизу сульфідних включень слід очікувати найбільшого корозійного пошкодження сталей, поблизу карбонітридів титану – найменшого.

Аналізуючи отримані результати, необхідно враховувати, що міжфазні межі включення–матриця є готовими каналами для проникнення атомів поверхнево-активної речовини з навколишнього середовища, що обумовлено дефектною структурою цих меж і міжфазними напруженнями [1, 5]. Корозія викликає додаткові напруження в межах включення–матриця через розклинювальну дію її продуктів, що сприяє розвитку втомних тріщин від неметалевих включень у сталеву матрицю. Підвищення довговічності сталей за малоциклової втоми та корозійної

стійкості сталей з включеннями після лазерної дії очевидно пов'язане з фазовими та структурними змінами, які відбуваються поблизу включень у момент ЛЮ, коли спостерігаємо їх швидкісне плавлення, пересичення сталеві матриці їх елементами, а також зміну стану міжфазних меж включення–матриця, що призводить до мікрозварювання включень і сталеві матриці [12]. Очевидно, локальне мікрозварювання вздовж міжфазних меж включення–матриця за лазерного впливу сприяло зниженню їх проникності для корозійно-активних елементів та підвищенню когезійної міцності в активних середовищах.



Корозійні пошкодження на неметалевих включеннях (Fe, Mn)S (a, d), MnO·Al₂O₃ (b, e), MnO·SiO₂ (c, f) в сталі 08 без (a–c) і в сталі R7 за ЛЮ (d–e) після випробувань у повітрі (a, e) і 5%-му водному розчині NaCl (b–d, f), а також зони насичення сталеві матриці поблизу включень Al₂O₃ (g, h). ×600.

Corrosion damages on non-metallic inclusions (Fe, Mn)S (a, d), MnO·Al₂O₃ (b, e), MnO·SiO₂ (c, f) in steel 08 without (a–c) and in steel R7 under preliminary laser action (d–e) after testing for low-cycle fatigue in air (a, e) and in 5% NaCl solution (g, h) and also the saturation zone of steel matrix near Al₂O₃ inclusions (g, h). ×600.

Аналіз результатів (див. таблицю) дав змогу умовно розділити неметалеві включення на дві групи, незалежно від застосування ЛЮ. До першої групи належать сульфідні включення (Fe, Mn)S, FeS–MnS, для яких коефіцієнт впливу середовища β_c у 5%-му водному розчині NaCl становить 2,0, в 1%-му водному розчині H₂SO₄ – 2,3...2,4. До другої – всі інші включення, а саме корунд і шпінелі Al₂O₃, MnO·Al₂O₃, силікати SiO₂, MnO·SiO₂, FeO·SiO₂, карбонітрид титану TiCN, для яких β_c у середовищі 5% NaCl становить 1,3...1,54, у 1% H₂SO₄ – 1,52...1,78. Така відмінність пов'язана зі знаком термічних напружень поблизу включень різних типів [5, 10]. Відомий вплив стискувальних напружень на пригнічення адсорбційного ефекту. Залишкові напруження, які є розтягувальними, посилюють адсорбційні і корозійні втомні процеси [11], тобто такі напруження поблизу неметалевих включень суттєво збільшують кількість “активних” ультрамікротріщин у сталі. Виконані раніше розрахунки та дослідження термічних напружень показали, що тільки поблизу сульфідів вони розтягувальні, поблизу інших включень – стискувальні [1]. Очевидно, найшкідливіший вплив сульфідів на зародження та

розвиток корозійних пошкоджень пов'язаний з розтягувальними термічними напруженнями незалежно від застосування лазерної обробки.

Відповідно до електрохімічної теорії корозійної втоми [11], поява на поверхні виробу “виразок” з вихідними неметалевими включеннями і продуктами корозії на міжфазних межах включення–матриця викликає додаткові концентрації напружень. Ці напруження сприяють неоднорідному розподілу потенціалу: на дні таких виразок виникає позитивніший потенціал, ніж біля стінок або зовнішньої поверхні виробу. Дно таких утворень стає анодною ділянкою, сприяючи подальшій корозії та поглибленню корозійних пошкоджень від неметалевих включень вглиб виробу. Водночас попередня лазерна обробка впливає на поведінку меж включення–матриця в активних середовищах, знижуючи їхню проникність.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що лазерна обробка сприяє підвищенню корозійної стійкості та довговічності за малоциклової втоми сталей, які містять включення, на 25...42%. Оскільки ЛО не впливає на знак термічних напружень поблизу різних типів неметалевих включень, її позитивна дія пов'язана зі зміною міжфазних меж включення–матриця. Очевидно, локальне мікрозварювання вздовж міжфазних меж включення–матриця сприяло зниженню їх проникності для корозійно-активних елементів та підвищенню когезійної міцності в активних середовищах.

1. Губенко С. И. Физика разрушения сталей вблизи неметаллических включений. – Днепропетровск: НМетАУ, ИЦ “Системные технологии”, 2014. – 301 с.
2. *Расчетная оценка коррозионной активности неметаллических включений в трубной стали* / Г. И. Котельников, Д. А. Мовенко, К. Л. Косырев, Р. С. Кулиш, С. А. Мотренко, А. В. Стонога // *Электрометаллургия*. – 2011. – № 2. – С. 36–39.
3. *Родионова И. Г., Бакланова О. Н., Зайцев А. И.* О роли неметаллических включений в ускорении процессов локальной коррозии нефтепромысловых трубопроводов из углеродистых и низколегированных сталей // *Металлы*. – 2004. – № 5. – С. 13–18.
4. *Родионова И. Г., Бакланова О. Н., Зайцев А. И.* К вопросу о составе и свойствах коррозионно-активных неметаллических включений в трубных сталях, механизмах влияния на коррозию // *Коррозионно-активные неметаллические включения в углеродистых и низколегированных сталях*. – М.: *Металлургиздат*, 2005. – С. 15–36.
5. *Corrosive damage close to nonmetallic inclusions in bearing steels* / S. I. Gubenko, A. B. Sychkov, E. V. Parusov, and A. I. Denisenko // *Steel in Translation*. – 2018. – **48**, № 3. – P. 197–201.
6. *Investigation on the correlation between inclusions and high temperature urea corrosion behavior in ferritic stainless steel* / X. Wang, Q. Lu, W. Zhang, Z. Xie, and C. Shang // *Metals*. – 2021. – № 11. – P. 1823–1831.
7. *The effects of morphology of ferrite and non-metallic inclusions on corrosion behaviour of as-cast 304 stainless steel* / D. Jia, L. Zhong, J. Yu, Z. Liu, Y. Zhou, C. Tian, and W. Dai // *Corrosion*. – 2021. – **77**, № 10. – P. 1060–1071.
8. *Correlation between active/inactive (Ca, Mg, Al)-Ox-Sy inclusions and localised marine corrosion of EH36 steel* / Y. Wang, X. Zhang, L. Cheng, J. Liu, T. Hou, and K. Wu. // *J. of Mat. Res. and Techn.* – 2021. – **13**, № 4. – P. 2419–2432.
9. *High-temperature heat-treatment at 1673 K: Improvement of pitting corrosion resistance at inclusions of type 304 stainless steel under applied stress* / S. Tokuda, I. Muto, Y. Sugawara, and N. Hara // *Mat. Transact.* – 2022. – **63**, № 2. – P. 265–268.
10. *Куслицкий А. Б.* Неметаллические включения и усталость стали. – К.: *Техника*, 1976. – 128 с.
11. *Лихтман В. И., Щукин Е. Д., Ребиндер П. А.* Физико-химическая механика материалов. – М.: *Изд-во Академии наук СССР*, 1962. – 303 с.
12. *Gubenko S. I.* Zones of contact interaction in steel matrix near inclusions under the laser action // *Materials Science*. – 2011. – **46**, № 4. – P. 448–452.

Одержано 22.11.2021