

УДК 620.193.4:544.6

Н. А. АМИРХАНОВА, Р. З. ВАЛИЕВ, А. Ф. РАЗЯПОВА, Г. И. РААБ

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ И ВЫСОКОСКОРОСТНОГО РАСТВОРЕНИЯ СТАЛЕЙ Ст3, Ст45 И 12Х18Н10Т В КРУПНОЗЕРНИСТОМ И УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОМ СОСТОЯНИЯХ

Представлены исследования коррозионных свойств и высокоскоростного растворения углеродистых и нержавеющей сталей с крупнозернистой (КЗ) и ультрамелкозернистой (УМЗ) структурами. Установлено, что стали в УМЗ состоянии более коррозионноактивны, чем их КЗ аналоги. Выявлено, что стали с УМЗ структурой в 5% растворе NaCl ионизируются с большими плотностями тока, чем с КЗ структурой. При поляризации сталей в 5%, 8%, 15% растворах NaNO<sub>3</sub> ионизация сталей с КЗ структурой происходит с большими плотностями тока и при более отрицательных потенциалах, чем сталей с УМЗ структурой. *Крупнозернистая структура; ультрамелкозернистая структура; углеродистая сталь; коррозионностойкая сталь; скорость коррозии; электродный потенциал; поляризация*

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время современным конструкционным материалом, используемым при строительстве трубопроводов различного назначения, остается обычная углеродистая или низколегированная трубная сталь, однако, изменяется и подход к оценке ее коррозионной стойкости в конкретных условиях эксплуатации, в частности, в водных средах с повышенным содержанием ионов хлора [1].

Изделия и конструкции из углеродистых и низколегированных сталей достаточно часто корродируют в средах с рН, близким к семи. Морская, атмосферная и подземная коррозия, коррозия теплотрасс, водопроводов и водоводов — далеко не полный перечень случаев коррозии в таких средах. Вместе с тем, именно в нейтральных растворах электрохимическое поведение железа наименее изучено, в результате чего имеющиеся в литературе сведения малочисленны и противоречивы [2].

В последние десятилетия созданы материалы с УМЗ структурой, имеющие размер зерен 0,1–0,3 микрон, которые обладают уникальными структурой и свойствами, у них изменяются фундаментальные характеристики, такие как температура Дебая и Кюри, намагниченность насыщения и др. [3].

В связи с наличием высокой прочности на сжатие и изгиб, а также определенной пластичности, весьма перспективно использование высокоскоростной сверхпластично-

сти сплавов в автомобильной промышленности и машиностроении [4].

В настоящее время преимущественно изучаются структурные модели данных материалов, эволюции при отжиге, исследуются фундаментальные характеристики, а именно — физические свойства материалов с УМЗ структурой (магнитные свойства, упругость, внутреннее трение, зернограничная диффузия и т.д.), деформационное поведение. Однако сведений по коррозионному поведению и высокоскоростному растворению сталей с УМЗ структурой недостаточно.

В данной работе исследовались коррозионные свойства углеродистых и коррозионно-стойкой сталей с УМЗ структурой в сравнении с КЗ структурой, а также высокоскоростное растворение для разработки технологии электрохимической размерной обработки.

Целью данной работы является исследование влияния УМЗ структуры сталей на их коррозионное поведение и высокоскоростное растворение в сравнении с их КЗ аналогами.

### ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны две группы материалов, резко отличающиеся по своим коррозионным свойствам. Первая группа — углеродистые стали Ст3 и Ст45 с низкой коррозионной устойчивостью. Ко второй группе относится нержавеющая сталь марки 12Х18Н10Т.

Методом равноканальной угловой деформации получены образцы малоуглеродистой стали Ст3, Ст45 и высоколегированной стали 12Х18Н10Т в УМЗ состоянии, которым присущи высокая плотность дислокации, а величина зерна составляет 0,3–0,5 микрон, т. е. меньше, чем в крупнозернистом состоянии в 167 раз.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При определении потенциалов без тока исследуемые образцы зачищались до блеска, промывались дистиллированной водой и спиртом и помещались в электрохимическую ячейку с установочными окнами для электрода сравнения и капилляра Луггина-Габера. В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод ( $\varphi = 0,222$  В). Изменение потенциала прослеживалось на потенциостате ПИ-50-1.1. Определение проводили до установления постоянного потенциала, то есть пока значение не изменялось в пределах 10 мВ в течение 5 минут.

Коррозионная стойкость сталей Ст3, Ст45 и 12Х18Н10Т исследовалась в 3% растворе NaCl и 1М растворе HCl, скорости коррозии определяли гравиметрическим методом.

Микроструктура поверхности образцов сталей в КЗ и УМЗ состояниях после коррозионных испытаний изучалась с помощью металлографического микроскопа.

Высокоскоростное анодное растворение сталей в КЗ и УМЗ состояниях изучалось путем снятия потенциодинамических поляризационных кривых на вращающемся электроде. Потенциодинамические поляризационные кривые сталей Ст3 и 12Х18Н10Т снимались в 5% растворе NaCl и в 5%, 8%, 15% растворах NaNO<sub>3</sub> при скорости вращения  $V_{\text{вращ}} = 1000$  об/мин и скорости развертки  $V_p = 5 \cdot 10^{-2}$  В/с.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–4 представлены потенциалы без тока для сталей с КЗ и УМЗ структурами.

Из рис. 1–4 видно, что стали с УМЗ структурой характеризуются более отрицательными значениями потенциалов в сравнении с КЗ структурой. Данная тенденция прослеживается как в 3% растворе NaCl, так и в 1М растворе HCl.

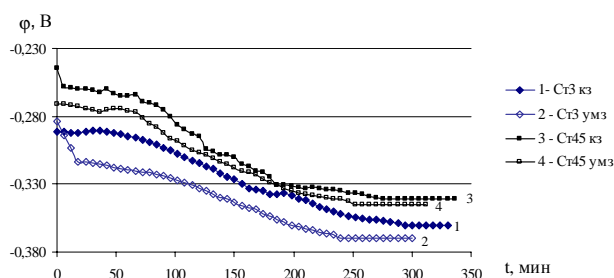


Рис. 1. Потенциалы без тока Ст3 и Ст45 с КЗ и УМЗ структурами в 3% растворе NaCl

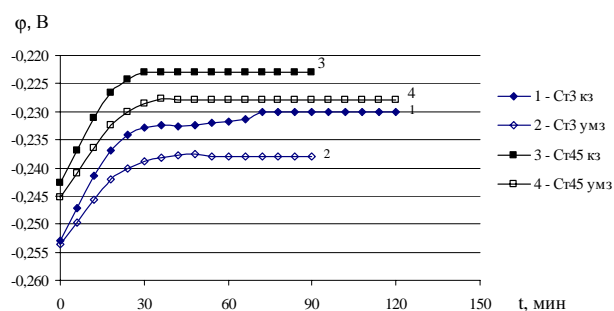


Рис. 2. Потенциалы без тока Ст3 и Ст45 с КЗ и УМЗ структурами в 1М растворе HCl

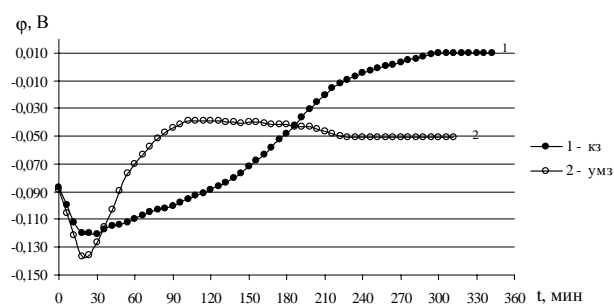


Рис. 3. Потенциалы без тока стали 12Х18Н10Т с КЗ и УМЗ структурами в 3% растворе NaCl

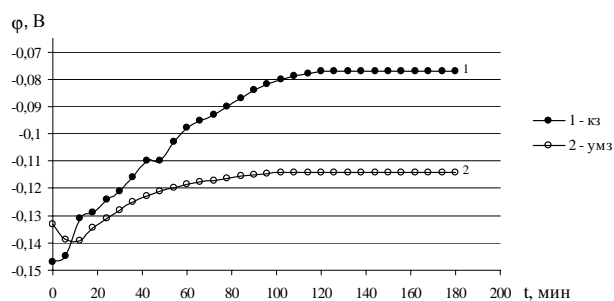


Рис. 4. Потенциалы без тока стали 12Х18Н10Т с КЗ и УМЗ структурами в 1М растворе HCl

В табл. 1 приведены скорости коррозии сталей Ст3, Ст45 и 12Х18Н10Т.

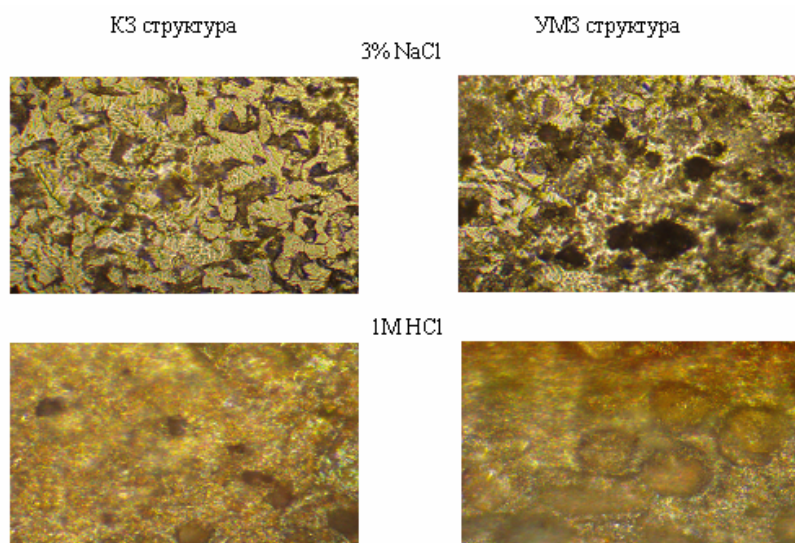


Рис. 5. Фотографии поверхности стали Ст3 после коррозионных испытаний (x150)

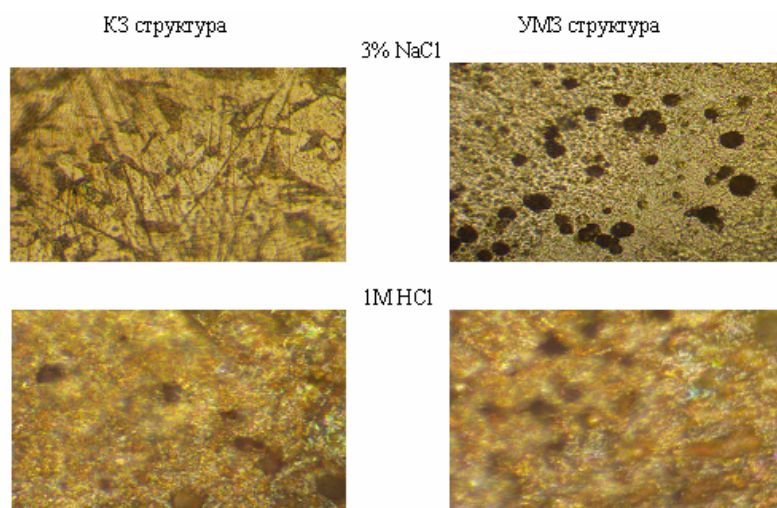


Рис. 6. Фотографии поверхности стали Ст45 после коррозионных испытаний (x150)

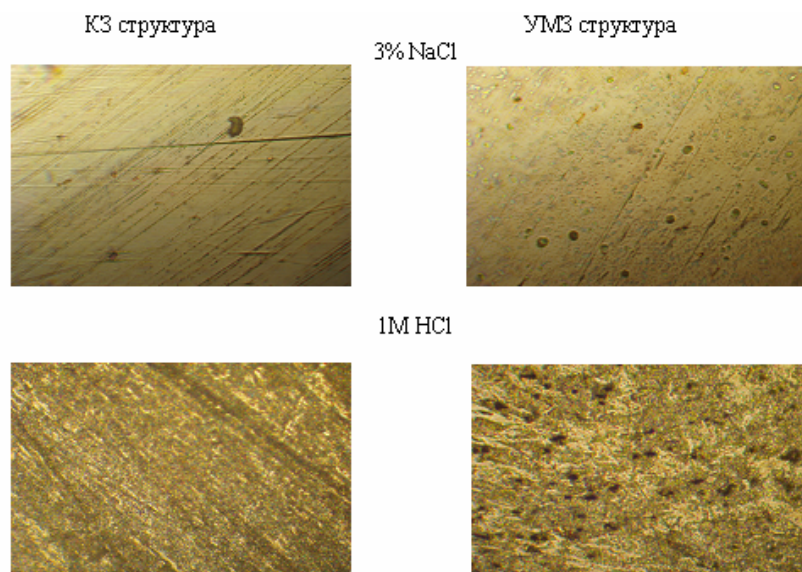


Рис. 7. Фотографии поверхности стали 12X18H10T после коррозионных испытаний (x150)



Таблица 1

Электролит	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> ·час					
	Ст3		Ст45		12X18H10T	
	КЗ	УМЗ	КЗ	УМЗ	КЗ	УМЗ
1М НСl	55,07	67,41	31,48	50,90	0,59	1,72
3% NaCl	7,10	10,70	6,20	9,30	0,20	0,53

Как видно из табл.1, скорости коррозии сталей в 1М растворе НСl значительно выше, чем в 3% растворе NaCl как для КЗ, так и для УМЗ состояний. Выявлена следующая закономерность: углеродистые и нержавеющая стали в УМЗ состоянии корродируют с большей скоростью, чем в КЗ состоянии. В 1М растворе НСl скорости коррозии Ст3 и Ст45 в УМЗ состоянии в 1,2 и 1,6 раза выше, в 3% растворе NaCl – в 1,5 раза выше, чем в КЗ состоянии. В 1М растворе НСl скорость коррозии стали 12X18H10T в УМЗ состоянии в 2,9 раза, а в 3% растворе NaCl – в 2,7 раза выше, чем в КЗ состоянии. Более высокие скорости коррозии для сталей с УМЗ структурой по сравнению с образцами стали с КЗ структурой обусловлены значительным количеством дефектов и наличием большей протяженности границ зерен, которые являются активными центрами коррозионных разрушений. Вследствие того, что 1М раствор НСl является более агрессивной средой по сравнению с 3% раствором NaCl, скорости коррозии в 1М растворе НСl значительно выше как для образцов в КЗ, так и в УМЗ состояниях. Таким образом, стали Ст3, Ст45 и 12X18H10T с УМЗ структурой более коррозионноактивны, чем с КЗ структурой.

На рис. 5–7 представлены фотографии микроструктур поверхности образцов сталей в КЗ и УМЗ состояниях после коррозионных испытаний.

Выявлено, что после выдерживания образцов в 1М растворе НСl количество питтингов на поверхности сталей больше, чем после выдерживания в 3% растворе NaCl. На поверхности сталей Ст3, Ст45 и 12X18H10T с УМЗ структурой образуется большее количество питтингов, чем для сталей с КЗ структурой как в 1М растворе НСl, так и в 3% растворе NaCl.

На рис. 8, 9 приведены поляризационные потенциодинамические кривые сталей Ст3 и 12X18H10T в различных электролитах.

Выявлено, что сталь Ст3 как в КЗ, так и в УМЗ состояниях в 5% растворе NaCl ионизируется в активной области.

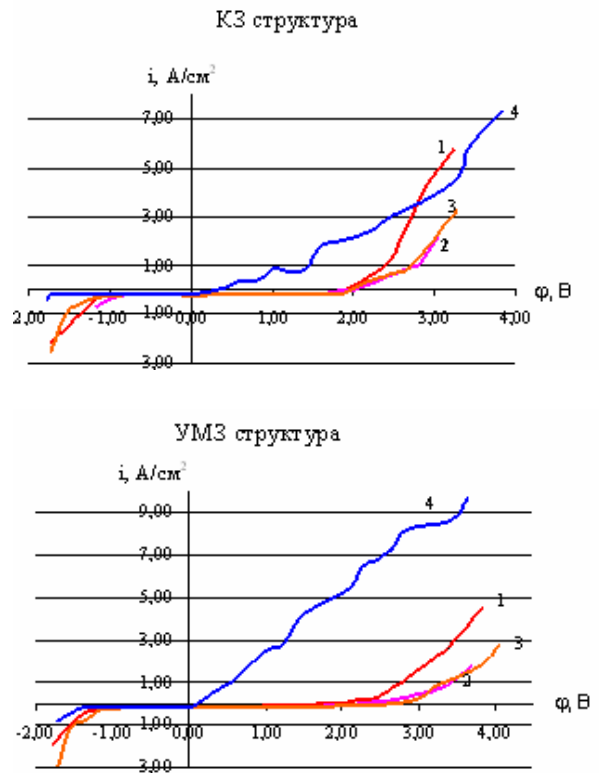


Рис. 8. Поляризационные потенциодинамические кривые стали Ст3 в 5 (1), 8 (2), 15% (3) растворах NaNO<sub>3</sub> и 5% (4) растворе NaCl при  $V_{\text{вращ}} = 1000$  об/мин

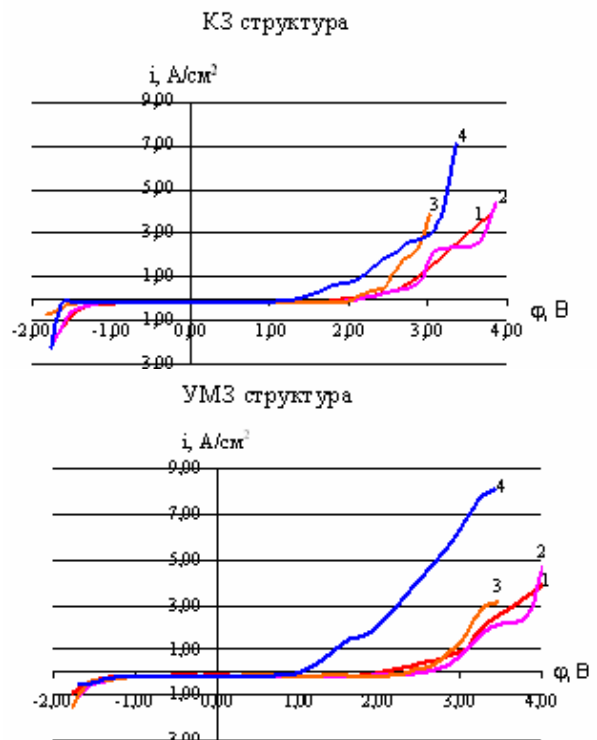


Рис. 9. Поляризационные потенциодинамические кривые стали 12X18H10T в 5 (1), 8 (2), 15% (3) растворах NaNO<sub>3</sub> и 5% (4) растворе NaCl при  $V_{\text{вращ}} = 1000$  об/мин

Сталь Ст3 с УМЗ структурой в активной области ионизируется с большей скоростью и при более отрицательных значениях потенциала, чем образец стали с КЗ структурой (рис. 8). Сталь 12Х18Н10Т анодно поляризуется лишь в анодно-анионной области, как в КЗ, так и в УМЗ состояниях. При потенциале более 1 В образец стали в УМЗ состоянии, как и в случае стали Ст3, ионизируется с большими плотностями тока, чем образец стали в КЗ состоянии (рис. 9).

При поляризации сталей Ст3 и 12Х18Н10Т в 5%, 8%, 15% растворах  $\text{NaNO}_3$  выявлена общая закономерность: потенциалы начала анодно-анионной активации положительнее 2 В, при этом ионизация сталей с КЗ структурой происходит с большими плотностями тока и при более отрицательных потенциалах, чем для сталей с УМЗ структурой (рис. 8, 9). При анодной поляризации в растворах  $\text{NaNO}_3$  (5%, 8%, 15%), возможно, происходит формирование более плотной пассивирующей пленки, которая сдерживает процесс анодно-анионной активации, как в КЗ, так и особенно в УМЗ состояниях.

#### ВЫВОДЫ

Углеродистые и нержавеющая стали с УМЗ структурой характеризуются более отрицательными значениями потенциалов в сравнении с их КЗ аналогами. Данная тенденция прослеживается как в 3% растворе  $\text{NaCl}$ , так и в 1М растворе  $\text{HCl}$ .

Скорости коррозии углеродистых и нержавеющей сталей в УМЗ состоянии выше, чем в КЗ состоянии. Выявленная закономерность обусловлена значительным количеством дефектов и наличием большей протяженности границ зерен, которые являются активными центрами коррозионных разрушений, у образцов с УМЗ структурой по сравнению с образцами с КЗ структурой.

Стали с УМЗ структурой в 5% растворе  $\text{NaCl}$  ионизируются с большими плотностями тока, чем с КЗ структурой. При поляризации сталей в 5%, 8%, 15% растворах  $\text{NaNO}_3$  ионизация сталей с КЗ структурой происходит с большими плотностями тока и при более отрицательных потенциалах, чем сталей с УМЗ структурой. Выявленная тенденция, вероятно, связана с формированием более плотной пассивирующей пленки, сдерживающей процесс анодно-анионной активации, как в КЗ, так и особенно УМЗ состояниях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Филиппов, Г. А.** Коррозионная стойкость стальных трубопроводов / Г. А. Филиппов [и др.] // Технология металлов. 2004. № 2. С. 24–27.
2. **Александрян, А. Ю.** Стационарное анодное растворение железа в нейтральных и близких к нейтральным средах / А. Ю. Александрян, А. Н. Подобаев, И. И. Реформатская // Защита металлов. 2007. Т. 43, № 1. С. 71–74.
3. **Валиев, Р. З.** Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р. З. Валиев, И. В. Александров. М.: Логос, 2000. 272 с.
4. **Андриевский, Р. А.** Наноструктурные материалы: учеб. пособие для вузов / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. М.: Издат. Центр «Академия», 2005. 192 с.

#### ОБ АВТОРАХ



**Амирханова Наиля Анваровна**, проф., зав. каф. общ. химии. Дипл. химик (КГУ, 1962), канд. хим. наук, д-р техн. наук по технол. электрохим. производств (М., ВИАМ, 1985). Иссл. в обл. электрохим. обработки.



**Валиев Руслан Zufarovich**, проф., зав. каф. общ. физики, науч. рук. ИФПМ НИЧ. Дипл. инж.-металлург (УПИ, 1971). Д-р физ.-мат. наук (ИМ АН СССР, 1984). Иссл. в обл. объемных наноструктурных материалов.



**Разяпова Альбина Фаритовна**, асп. каф. общ. химии. Дипл. маг. техн. и технол. по защ. окр. среды (УГАТУ, 2006). Работает над дис. о корроз. поведении и высокоскор. растворении углерод. и нерж. сталей.



**Рааб Георгий Иосифович**, зав. лаб. НИЧ ИФПМ при УГАТУ. Дипл. инж.-мех. (УАИ, 1977). Канд. техн. наук по обр. металлов давл. (Челябинск, 2000). Иссл. в обл. ультрамелкозерн. и нанострукт. матер.